

# Priprava i konformacijska analiza tert-alkilnih diamantoidnih etera

---

**Bakija, Marija**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2019**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:761348>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-25**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Marija Bakija

**PRIPRAVA I KONFORMACIJSKA  
ANALIZA *TERT*-ALKILNIH  
DIAMANTOIDNIH ETERA**

**Diplomski rad**

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre kemije

Zagreb, 2019.



Ovaj diplomski rad izrađen je u Laboratoriju za sintetsku organsku kemiju Instituta Ruđer Bošković pod mentorstvom dr. sc. Marine Šekutor, zn. sur. Nastavnica imenovana od strane Kemijskog odsjeka je izv. prof. dr. sc. Ines Primožič.



## Zahvale

*Najprije, želim zahvaliti svojoj mentorici, Marini Šekutor, za detaljno podučavanje, strpljenje, bezbroj odgovorenih pitanja, objašnjenja i savjeta, te za opuštenu i motivirajuću radnu atmosferu prilikom izrade ovog diplomskog rada.*

*Također želim zahvaliti zaposlenicima Laboratorija za sintetsku organsku kemiju Instituta Ruđer Bošković za mogućnost izrade ovog diplomskog rada u njihovom laboratoriju, za pruženu pomoć i prijateljsku atmosferu, i Centru za NMR Instituta Ruđer Bošković za snimanje spektara mojih uzoraka, a posebno želim zahvaliti voditelju Laboratorija za sintetsku organsku kemiju, Nikoli Basariću, koji mi je pružio mogućnost izrade ovog rada u svom laboratoriju i povezo me s mentoricom.*

*Želim zahvaliti svim profesorima, docentima i asistentima Prirodoslovno-matematičkog fakulteta koji su mi predavali i primili me na konzultacije tijekom cijelog mog studija, čija su podučavanja potpirila moju želju za daljnjim učenjem i istraživanjem u svijetu kemije, i dodatno želim zahvaliti profesorici Ines Primožič za komentorstvo.*

*Želim zahvaliti kolegama (i prijateljima) Mariji Cvetnić, s kojom sam uvijek mogla podijeliti svoju fascinaciju nad novonaučenim stvarima, te za svu pruženu pomoć; Filipu Kličeku za druženje dok nas diplomski nije rastavio; Ani Mikelić za zajednički rad; Ana-Mariji Lulić, Pauli Ruklin, Valentinama Ević, Starešinčić, Martinez i Badurina, Karli Gotić, Martini Jandrlić, Antoniju Donlagiću, Katarini Kopljar, Ozani Mišura i drugima za sve kave, kolače, fore u prolazu i druženja koja su moj studij učinila nezaboravnim.*

*Želim zahvaliti na potpori i savjetima svojim dugogodišnjim prijateljima Dorotei Škornjak, koja uvijek zna reći što trebam čuti na pravi način; Sonji Vojvodić za sve nove i potpuno drugačije perspektive doslovno bilo čega; Miji Pejinović za brigu i konstantne podsjetnike da pazim na sebe; Nikoli Karni koji mi je kao još jedan brat; kohai Barneyu i kyudo ekipi za sve priče, pogotovo o kvantnoj fizici uz kavu.*

*Posebno želim zahvaliti majci Vesni i ocu Sandu, bratu blizancu Jagoru, sestri Ivani, njenom mužu Grgi i njihovom sinu (mom malom najslađem nećaku) Nathanielu, koji su poduprli sve moje ambicije, pružili potporu tijekom svih i sretnih i stresnih trenutaka na bezbroj svojih direktnih i indirektnih načina, zahvalna sam za njih sve.*

*Konačno, želim zahvaliti svom partneru Stjepanu Stopiću koji me svojom „divovskom“ potporom uvijek motivira da ne odustajem od svojih ciljeva i želja, i koji mi je brojnim predivnim trenucima i razumijevanjem dao odmor potreban da se nastavim truditi postati bolja verzija sebe.*

*Kore kara mo yoroshiku ne!*



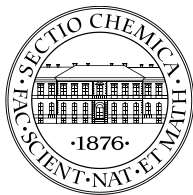
# Sadržaj

<b>SAŽETAK .....</b>	<b>IX</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XI</b>
<b>§ 1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>2</b>
<b>2.1. Diamantoidi.....</b>	<b>2</b>
2.1.1. <i>Uvođenje funkcionalnih skupina u diamantoide.....</i>	<i>6</i>
2.1.2. <i>Priprava diamantoidnih etera .....</i>	<i>11</i>
<b>2.2. Konformacijska analiza .....</b>	<b>14</b>
2.2.1. <i>Teorija funkcionala gustoće (engl. Density Functional Theory; DFT).....</i>	<i>14</i>
2.2.2. <i>Teorija spregnutih grozdova (engl. Coupled-Cluster; CC).....</i>	<i>16</i>
2.2.3. <i>Osnovni skup .....</i>	<i>17</i>
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO.....</b>	<b>19</b>
<b>3.1. Teorijska analiza konformera i prijelaznih struktura di(adamant-1-il)-etera (1) i adamant-1-il-diamant-1-il-etera (2) računalnim metodama .....</b>	<b>19</b>
<b>3.2. Opće napomene .....</b>	<b>19</b>
3.2.1. <i>Materijali i metode.....</i>	<i>19</i>
<b>3.3. Priprava di(adamant-1-il)-etera (1).....</b>	<b>20</b>
<b>3.4. Pokušaj priprave adamant-1-il-diamant-1-il-etera (2) .....</b>	<b>20</b>
<b>3.5. Priprava adamant-1-il-metansulfonata (3).....</b>	<b>20</b>
<b>3.6. Priprava 1-bromdiamantana (4).....</b>	<b>21</b>
<b>3.7. Priprava diamantan-1-ola (5) .....</b>	<b>21</b>
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA.....</b>	<b>23</b>
<b>4.1. Uvod .....</b>	<b>23</b>
<b>4.2. Konformacijska analiza di(adamant-1-il)-etera (1) i adamant-1-il-diamant-1-il-etera (2) .</b>	<b>24</b>
4.2.1. <i>Di(adamant-1-il)-eter (1).....</i>	<i>24</i>
4.2.2. <i>Adamant-1-il-diamant-1-il-eter (2).....</i>	<i>28</i>
<b>4.3. Priprava di(adamant-1-il)-etera (1) i adamant-1-il-diamant-1-il-etera (2) .....</b>	<b>36</b>
4.3.1. <i>Priprava di(adamant-1-il)-etera (1) .....</i>	<i>36</i>
4.3.2. <i>Pokušaj priprave adamant-1-il-diamant-1-il-etera (2).....</i>	<i>37</i>
4.3.3. <i>Priprava adamant-1-il-metansulfonata (3) .....</i>	<i>37</i>
4.3.4. <i>Priprava 1-bromdiamantana (4) .....</i>	<i>37</i>
4.3.5. <i>Priprava diamantan-1-ola (5) .....</i>	<i>38</i>



---

§ 5. ZAKLJUČAK.....	39
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA .....	40
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	XV
§ 8. DODATAK .....	XV
§ 9. ŽIVOTOPIS .....	XXXVI



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Diplomski rad

## SAŽETAK

### PRIPRAVA I KONFORMACIJSKA ANALIZA *TERT*-ALKILNIH DIAMANTOIDNIH ETERA

Marija Bakija

Diamantoidi su policikličke alkanske molekule sa strogo definiranim, kavezastim strukturama zbog čega njihovi derivati imaju svojstva koja se mogu iskoristiti u razvoju različitih materijala s potencijalnom primjenom u medicini, elektrotehnici, nanotehnologiji, itd. U tu svrhu su pripremljeni i analizirani do sada slabo istraženi diamantoidni eteri koji se sastoje od kombinacije adamantanske i diamantanske podjedinice. U sklopu ovog rada cilj je bio pripremiti di(adamant-1-il)-eter i adamant-1-il-diamant-1-il-eter kondenzacijom odgovarajućih alkohola i metansulfonata kao polaznih reaktanta. Također je provedena konformacijska analiza ciljnih etera kako bi se utvrdila mogućnost rotacije eterske veze u ovisnosti o prisutnom diamantoidnom supstituentu. Di(adamant-1-il)-eter je uspješno sintetiziran reakcijom adamantan-1-ola i adamant-1-il-metansulfonata, dok eter koji se sastoji od adamantanske i diamantanske podjedinice nije izoliran iz analogne reakcije kondenzacije adamantan-1-ola i adamant-1-il-metansulfonata, najvjerojatnije zbog steričkih razloga.

(40 stranica, 23 slike, 2 tablice, 77 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatorac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: diamantoidi, kavezasti eteri, konformacijska analiza, nekovalentne interakcije

Mentor: dr. sc. Marina Šekutor, zn. sur.

Nastavnik (imenovan od strane Kemijskog odsjeka): izv. prof. dr. sc. Ines Primožič

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Ines Primožič
  2. izv. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
  3. doc. dr. sc. Gordan Horvat
- Zamjena: doc. dr. sc. Ivan Kodrin

Datum diplomskog ispita: 29.01.2019.





University of Zagreb  
Faculty of Science  
**Department of Chemistry**

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### PREPARATION AND CONFORMATIONAL ANALYSIS OF *TERT*-ALKYL DIAMONDOID ETHERS

Marija Bakija

Diamondoids are polycyclic alkane molecules with strictly defined cage structures and their derivatives possess properties useful in the development of different materials applicable in medicine, electronics, nanotechnology, etc. Therefore diamondoid ethers, unexplored compounds consisting of a combination of adamantane and diamantane subunits, were prepared and analyzed. The goal of this study was to prepare di(adamant-1-yl) ether and adamant-1-yl-diamant-1-yl ether by means of condensing the corresponding alcohol and mesylate precursors. A conformational analysis of the target ethers was also performed in order to determine the possibility of rotation of the ether bond in dependence of the present diamondoid substituent. Di(adamant-1-yl) ether was successfully synthesized in a reaction between adamantan-1-ol and adamant-1-yl methanesulfonate, while the ether composed from the adamantane and diamantane subunit could not be isolated from the analogous condensation reaction between diamantan-1-ol and adamant-1-yl methanesulfonate, probably due to sterical reasons.

(40 pages, 23 figures, 2 tables, 77 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: cage ethers, conformational analysis, diamondoids, non-covalent interactions

Mentor: Dr. Marina Šekutor, Research Associate

Supervisor (appointed by the Department of Chemistry): Dr. Ines Primožič, Associate Professor

Reviewers:

1. Dr. Ines Primožič, Associate Professor
2. Dr. Iva Juranović Cindrić, Associate Professor
3. Dr. Gordan Horvat, Assistant Professor

Substitute: Dr. Ivan Kodrin, Assistant Professor

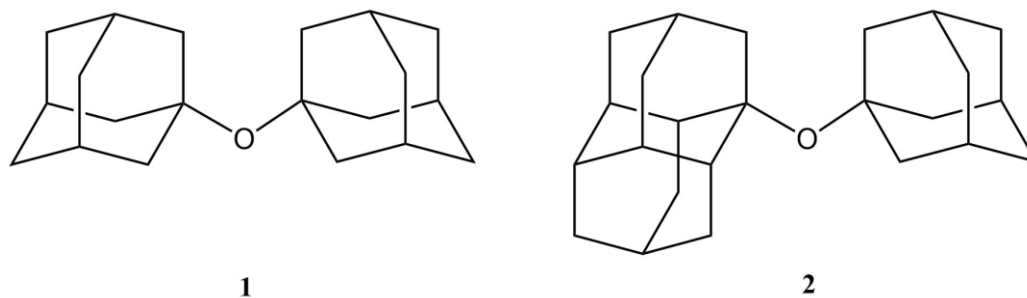
Date of exam: 29.01.2019



## § 1. UVOD

Diamantoidi su stabilne kavezaste molekule u kojima svi ugljikovi atomi tvore po četiri jednostruke veze te imaju karakterističnu strukturu koja je usporediva s kristalnom rešetkom dijamanta. Ove molekule se ističu svojom stabilnošću, voluminoznošću, rigidnom građom, hidrofobnošću i mogućnošću selektivnog funkcionaliziranja pojedinih ugljikovih atoma. Posebna zanimljivost ovih kavezastih spojeva je nemogućnost odvijanja  $S_N2$  reakcija na *tert*-alkilnim mjestima funkcionalizacije, jer bi nukleofil morao prići atomu ugljika s unutrašnje strane kaveza, te nemogućnost eliminacije, koja je inače česta neželjena reakcija kod lančanih *tert*-alkilnih derivata (npr. *tert*-butilni) jer bi eliminacijom kod diamantoida nastali energetski izrazito nepovoljni anti-Bredtovi olefini. Zbog navedenih svojstava, različiti derivati diamantoida našli su svoju primjenu u medicini (u lijekovima i tzv. „drug delivery“ sustavima), elektrotehnici, nanotehnologiji, u razvoju polimernih materijala i katalizatora, itd. Unatoč većem broju radova objavljenih u području diamantoidne kemije, svojstva diamantoidnih etera su do sada slabo istražena. Kako je samo simetrični adamantil-eter izoliran kao nusprodukt brojnih sintetskih reakcija, cilj ovog rada bio je pripraviti di(adamant-1-il)-eter (**1**) u većem iskorištenju kao i do sada neopisani adamant-1-il-diamant-1-il-eter (**2**), te istražiti njihov konformacijski prostor računalnim metodama (slika 1).

U sklopu ovog diplomskog rada provedena je konformacijska analiza di(adamant-1-il)-etera i adamant-1-il-diamant-1-il-etera DFT i CC metodom, a potom je i sintetiziran di(adamant-1-il)-eter iz adamantan-1-ola i adamant-1-il-metansulfonata. Analognom reakcijom pokušalo se pripraviti adamant-1-il-diamant-1-il-eter, no produkt nije uspješno izoliran.

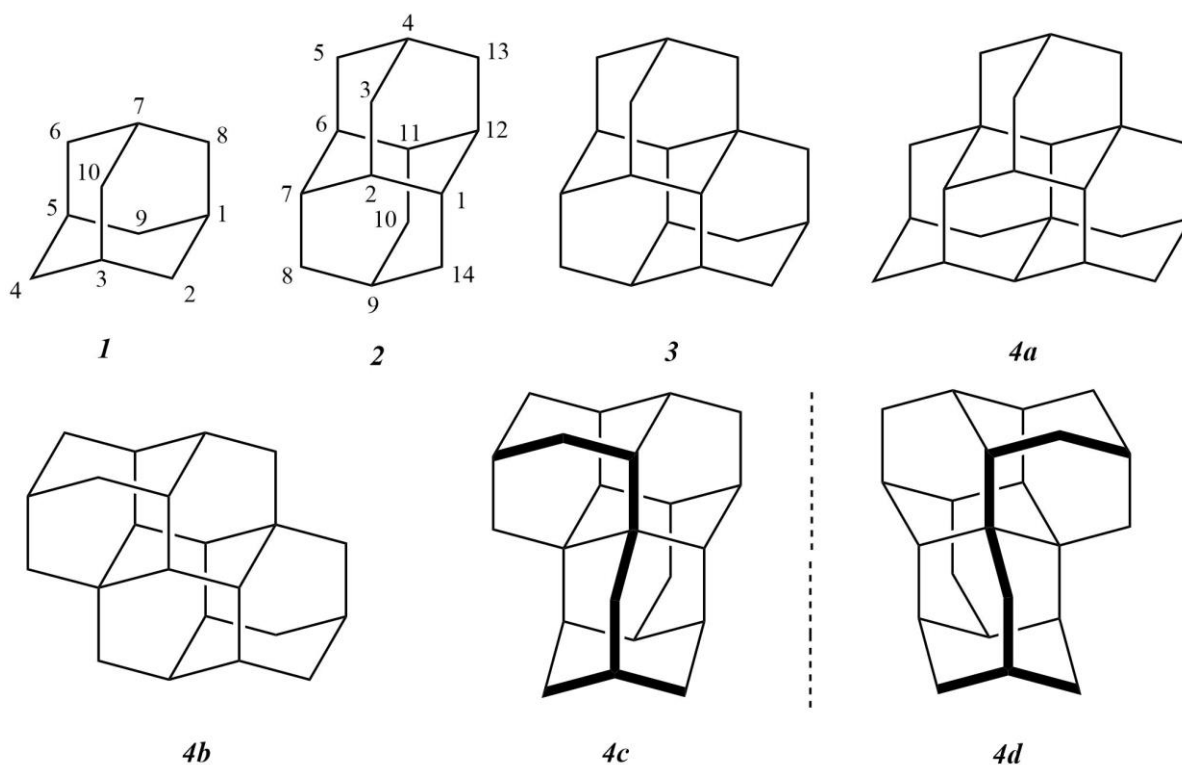


Slika 1. Strukture di(adamant-1-il)-etera (**1**) i adamant-1-il-diamant-1-il-etera (**2**).

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Diamantoidi

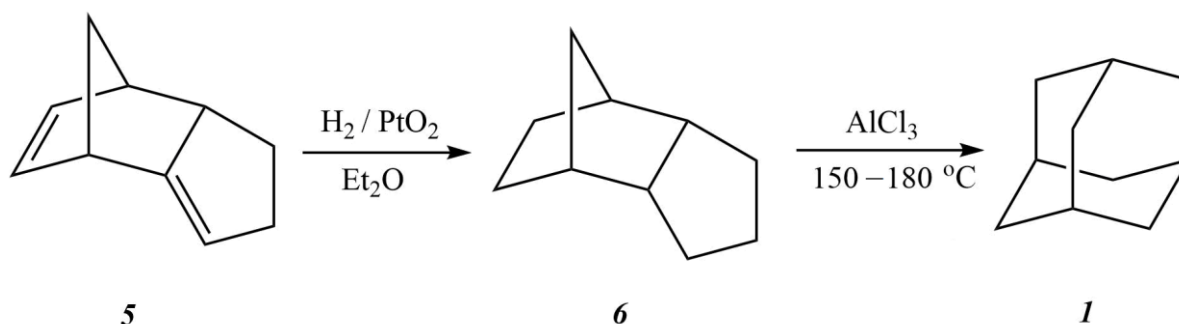
Diamantoidi su ugljikovodici kavezaste strukture čiji je raspored ugljikovih atoma usporediv s kristalnom rešetkom dijamanta.<sup>1</sup> Dakle, u diamantoidima su svi ugljikovi atomi tetraedarskog rasporeda kao u dijamantu dok su na „površini“ kaveza prisutni odgovarajući terminalni vodikovi atomi. Prvi i najjednostavniji homolog u seriji diamantoida je adamantan (**1**),<sup>2</sup> C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> (slika 2). Dodatkom isobutilnog fragmenta na adamantan (**1**) dobivamo diamantan (**2**),<sup>3</sup> a daljnjim sraštanjem s isobutilnim fragmentima triamantan (**3**), tetramantan (**4a–d**), itd. Strukture spomenutih diamantoida prikazane su na slici 2. U okviru ovog rada proučavane su molekule koje sadrže adamantansku i diamantansku jedinicu, pa je na slici 2 prikazan način numeriranja ugljikovih atoma samo diamantoida **1** i **2** te će daljnji tekst uglavnom samo njih razmatrati.



Slika 2. Strukture adamantana (**1**), diamantana (**2**), triamantana (**3**), [1(2)3]tetramantana (*iso*-tetramantan) (**4a**), [121]tetramantana (*anti*-tetramantan) (**4b**), (*M*)-[123]tetramantana (**4c**) i (*P*)-[123]tetramantana (**4d**).

Naziv ovoj klasi molekula dao je Decker 1924. godine,<sup>4</sup> a njihovu klasifikaciju i nomenklaturu su osmislili Balaban i Schleyer.<sup>1</sup> Adamantan je najjednostavniji diamantoid te je i prvi izoliran odnosno identificiran. Izolirao ga je Stanislav Landa iz nafte 1933. godine,<sup>5</sup> a prvi sintetizirao Vladimir Prelog 1941. godine.<sup>6</sup> Diamantan su također izolirali Landa i suradnici iz nafte 1966. godine,<sup>7</sup> dok su ga po prvi put sintetizirali Schleyer i suradnici 1965. godine.<sup>8</sup>

Kemija diamantoida je relativno dugo bila neistražena jer njihove više homologe nije jednostavno sintetizirati, a glavni problemi bili su nedostupnost odgovarajućih početnih materijala, velik broj stabilnijih međuprodukata koji mogu nastati disproporcioniranjem ili raspadom iz polaznih spojeva prilikom reakcije te mogućnost izomerije kod viših homologa. Međutim, Schleyer je 1957. godine otkrio efikasan način za dobivanje adamantana (**1**) izomerizacijom iz *endo*-tetrahidro diciklopentadiena (**6**) u jednom koraku, uz Lewisovu kiselinu kao katalizator.<sup>9</sup>

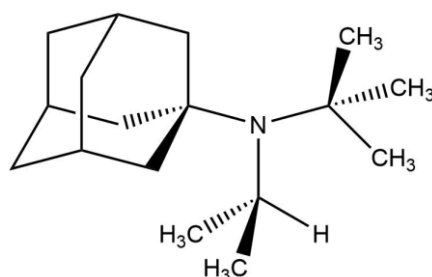


Slika 3. Shema dobivanja adamantana (**1**) pregradnjom iz *endo*-tetrahidro diciklopentadiena (**6**).

Navedena metoda je uspješno primjenjena za dobivanje nižih homologa diamantoida ( $n = 1, 2, 3$ ) s dovoljno visokim iskorištenjima za daljnja ispitivanja njihovih svojstava i reaktivnosti, što je ujedno označilo početak diamantoidne kemije. Za više homologe se pokazalo problematičnim pronaći izomerne prekursore koji bi zaista dali željeni produkt ovim pristupom te su mnogobrojni pokušaji uglavnom davali tragove produkata.<sup>10</sup> Najvažnije otkriće za razvoj kemije diamantoida bilo je kada je Mobil Oil 1990. godine otkrio i izolirao velike količine diamantoida u nafti, uključujući i više homologe.<sup>11,12</sup> Dostupnost većih količina diamantoida je drastično povećala interes za istraživanje njihovih svojstava i moguće primjene sve do danas.



Diamantoidi posjeduju mnoga svojstva karakteristična za dijamant, poput slabije kemijske reaktivnosti, niske toksičnosti, visoke tvrdoće, ali za razliku od dijamanta mogu se pripremiti odgovarajući derivati s različitim dodanim funkcionalnim skupinama.<sup>13</sup> Druga svojstva koja je važno spomenuti su njihova termička stabilnost, rigidnost, lipofilnost, negativni elektronski afinitet<sup>14</sup> te prisutnost ugljikovih atoma koji su različite reaktivnosti zbog različitog kemijskog okruženja. Diamantoidi imaju visoku temperaturu taljenja, no adamantan sublimira pri sobnoj temperaturi i normalnom tlaku.<sup>15</sup> Bitna značajka njihove strukture jest nemogućnost odvijanja  $S_N2$  reakcija na „bridgehead“ položajima jer bi nukleofil morao prići odgovarajućem atomu ugljika s unutrašnje strane kaveza. Zbog njihove strukture također je otežana i reakcija eliminacije, budući da bi se eliminacijom kod diamantoida prekršilo Bredtovo pravilo. Bredtovo pravilo glasi da dvostruka veza ne može nastati na vezi koja premošćuje ugljikove atome u prstenu osim ako je prsten dovoljno velik, tj. osim ako ima dovoljno ugljikovih atoma u cikličkoj strukturi.<sup>16</sup> Razlog tome je nemogućnost ugljikovih atoma s takvom dvostrukom vezom da poprime  $sp^2$  raspored. Premda anti-Bredtovi olefini mogu nastati,<sup>17</sup> njihovo nastajanje je znatno otežano pa su diamantoidi dobar izbor u sintezi kada želimo izbjeći eliminaciju. Dobar primjer je rad Klausa Banerta i suradnika koji su pokušali na različite načine sintetizirati sterički smetajuće trialkil-supstituirane amine, s *tert*-alkilnim aminima kao konačnim ciljem.<sup>18</sup> Jedan od glavnih problema bilo je nastajanje produkata eliminacije nalik Hoffmanovoj pri čemu su nastajali odgovarajući olefin i sekundarni amin. Zato su odlučili koristiti adamant-1-il kao supstituent u sintezi *N*-adamant-1-il-*N*-izobutil-*N*-izopropilamina (7), kojeg su i uspješno izolirali s dobrim iskorištenjem u odnosu na druge sintetske pokušaje bez adamantilnog supstituenta.

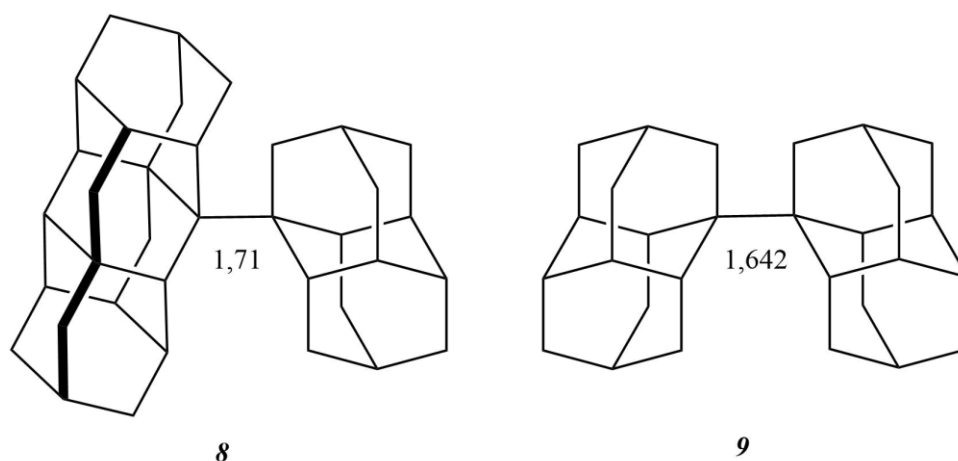


7

Slika 4. Struktura *N*-adamant-1-il-*N*-izobutil-*N*-izopropilamina (7).

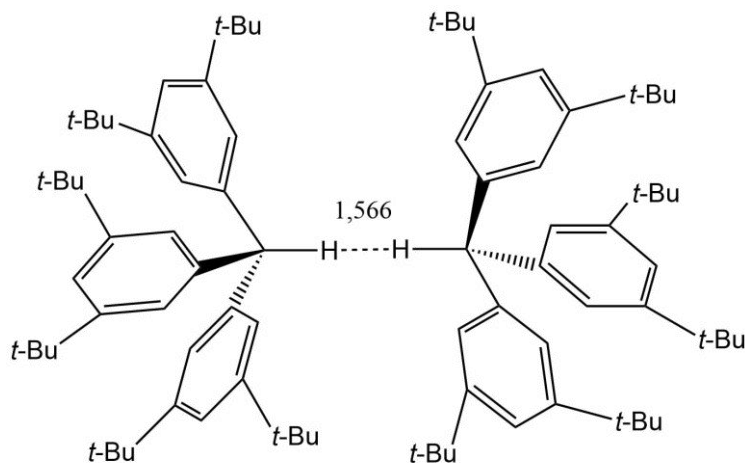
Veličina diamantoidnih molekula je u području nanometarske skale pa su zbog toga (i prethodno navedenih svojstava) ovi spojevi pogodni za razmatranje kao strukturne i funkcionalne građevne jedinice u dizajnu različitih sustava, primjerice, molekula koje se dijelom mogu uklopiti u druge kavezaste molekule (npr. kukurbiturili,<sup>19-22</sup> ciklodekstrini),<sup>23,24</sup> molekula koje sadrže diamantoidne jedinice kao neutralne razmaknice između funkcionalnih skupina,<sup>25</sup> katalizatora,<sup>26</sup> polimera,<sup>27</sup> nano materijala,<sup>28</sup> farmakoloških tvari,<sup>29</sup> itd.

U posljednje vrijeme dosta se istražuje i utjecaj Londonovih disperzijskih sila na svojstva diamantoidnih sustava.<sup>30</sup> Iako ova vrsta interakcija spada u najslabije nekovalentne interakcije, ona je prisutna između svih atoma koji su dovoljno blizu da međusobno induciraju dipol, pogotovo kod jako polarizabilnih skupina. Upravo zbog stabilizacije intramolekulskim disperzijskim interakcijama između bližih voluminoznih ugljikovodičnih dijelova molekula, neki diamantoidi su mnogo stabilniji nego što bi se moglo zaključiti promatrajući isključivo njihove steričke odnose i/ili zakočenost prstenova. Tako je uspješno pripremljen 2-(diamant-1-il)[121]tetramantan (**8**) s C–C vezom između dva diamantoida od 1,71 Å<sup>31</sup> što čini do sad najdulju opaženu C–C vezu u stabilnoj molekuli. S obzirom da se radi o ugljikovodičnoj molekuli bez drugih heteroatoma, za njenu izrazitu stabilnost su zaslužne upravo Londonove disperzijske sile između brojnih bliskih vodikovih atoma diamantanskog i tetramantanskog dijela. Pripremljen je i 1-(diamant-1-il)diamantan (**9**) s C–C vezom koja povezuje dvije diamantilne podjedinice, a čija je duljina 1,642 Å.<sup>32</sup>



Slika 5. Strukture 2-(diamant-1-il)[121]tetramantana (**8**) i 1-(diamant-1-il)diamantana (**9**) s naznačenom duljinom veze između kaveza u Å.

Uspješno je sintetiziran i tri(3,5-*tert*-butilfenil)metan (**10**) u kojem je neutronsom difrakcijom kristala nađena veoma kratka udaljenost H–H kontakta od svega 1,566 Å između odgovarajućih metanskih vodikovih atoma.<sup>33</sup>



**10**

Slika 6. Shematski prikaz H–H kontakta u kristalu tri(3,5-*tert*-butilfenil)metana (**10**).

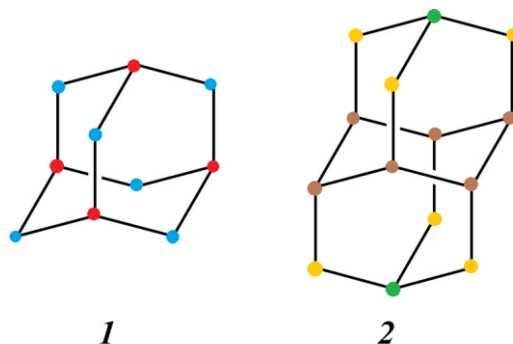
Također su uspješno sintetizirane molekule supstituirane s velikim brojem voluminoznih supstituenata poput di(adamant-1-il)amina,<sup>34</sup> *N,N*-di(adamant-1-il)nitroksida,<sup>35</sup> tri(adamant-1-il)fosfina<sup>36</sup> te di(4-diamantil)fosfina.<sup>37</sup> Opisane interakcije također omogućavaju već spomenutu inkluziju adamantana u ciklodekstrine<sup>23,24</sup> i kukurbiturile,<sup>19-22</sup> gdje disperzijske sile između lipofilne unutrašnjosti kaveza i adamantana stabiliziraju inkluzijski kompleks koji bi inače bio nestabilan zbog steričkog odbijanja. Nađeno je i da ove interakcije uzrokuju samoinducirano uređeno slaganje molekula diamantoida u molekulske slojeve na površini bakra ili zlata.<sup>38</sup> Navedeni primjeri su samo neke od mnoštva molekula koje pokazuju koliko disperzijske interakcije zaista doprinose stabilnosti i svojstvima tvari te ukazuju na važnost njihovog uzimanja u obzir prilikom razmatranja kemije diamantoida.

### 2.1.1. Uvođenje funkcionalnih skupina u diamantoide

Nesupstituirani diamantoidi su ugljikovodične molekule s geometrijskom strukturom visokih simetrija, što uzrokuje pojavu kemijski ekvivalentnih ugljikovih i vodikovih atoma. Tako razlikujemo dvije vrste ugljikovih atoma u adamantanu: C atome koji imaju vezan jedan

vodikov atom (slika 7, crvena boja) i C atome koji imaju vezana dva vodika (slika 7, plava boja).

U diamantanu razlikujemo tri vrste ugljikovih atoma: dvije vrste C atoma koji imaju vezan jedan vodikov atom te C atome koji imaju vezana dva vodikova atoma. Medijalne pozicije se odnose na ugljikove atome koji sačinjavaju „središnji pojas“, tj. središnji šesteročlani prsten diamantana (slika 7, svijetlo smeđa boja), a ističu se po tome što uvijek imaju vodikov atom koji je *aksijalan* s obzirom na barem jedan šesteročlani prsten kojeg pripadni ugljikov atom sačinjava. Apikalni ugljikovi atomi su pak dva preostala ugljikova atoma s jednim vezanim vodikovim atomom (slika 7, zelena boja), a za razliku od medijalnih, vodikovi atomi na apikalnim ugljikovim atomima su *ekvatorijalni* s obzirom na sve šesteročlane prstenove koje oni grade.

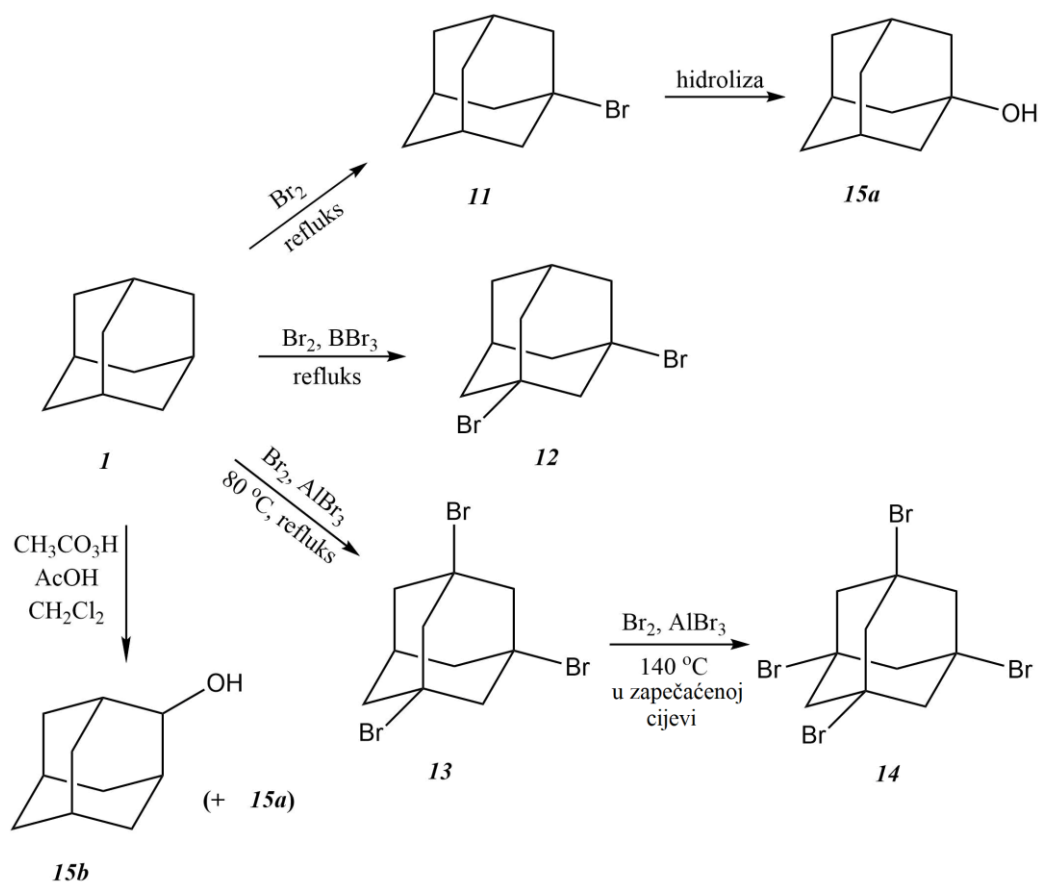


Slika 7. Strukture diamantoida **1** i **2** s kemijski ekvivalentnim ugljikovim atomima označenim istom bojom. Medijalne pozicije diamantana (**2**) su označene svijetlo smeđe, apikalne zeleno, a ostale žuto.

Iz navedenog bi se moglo zaključiti da bi apikalni karbokation bio najstabilniji, i premda on ima povoljniji entalpijski doprinos od medijalnog, medijalni karbokation je stabilniji jer ima znatno povoljniji entropijski doprinos zbog svoje niže simetrije u usporedbi s apikalnim.<sup>39,40</sup> Navedena svojstva se očituju u reaktivnosti pojedinih pozicija adamantana i diamantana u ionskim reakcijama. Tako je brojnim eksperimentima i ispitivanjima nađeno da kod adamantana pretežno nastaju 1-monosupstituirani derivati, a kod diamantana 1-monosupstituirani derivati, a tek onda 4-monosupstituirani derivati.<sup>40-43</sup> Metilenski ugljikovi atomi najteže se supstituiraju kod oba diamantoida.<sup>42</sup> Nije iznenađujuće da stabilnost kationa određuje produkte s obzirom da su ionske reakcije adamantana i diamantana isključivo S<sub>N</sub>1

tipa kao što je već bilo navedeno na početku ovog poglavlja. Preferiranost 1-monosupstituiranih kationa je tolika da je nađeno da ionizacijom 2-adamantil, te 4-diamantil i 3-diamantil derivata i potom njihovom pregradnjom nastaju adamant-1-il odnosno diamant-1-il kationi.<sup>43</sup> Postoji veliki broj radova koji opisuju dobivanje derivata ova dva diamantoida, no njihov detaljniji opis prelazi okvire ovog rada te će u nastavku potpoglavlja biti razmatrane samo reakcije relevantne za ovaj rad.<sup>44-47</sup>

Bromiranje adamantana je ionska reakcija koju kataliziraju Lewisove kiseline te je moguće dobivanje mono-, di-, tri- i tetra-supstituiranog adamantana kontroliranjem količine katalizatora i intenziteta reakcijskih uvjeta (slika 8).<sup>15</sup> Može se uočiti da adamantan tretiran bromom uz refluks bez katalizatora daje 1-bromadamantan, dok je za tetra-supstituirani adamantan potreban katalizator i povišena temperatura. Odgovarajuće alkoholne derivate moguće je dobiti hidrolizom njihovih bromida. Ovdje dolazi do izražaja veća reaktivnost položaja 1 adamantana naspram položaja 2, jer je za dobivanje adamantan-2-ola (**15b**) potrebno korištenje drugačije metode i posebnih reakcijskih uvjeta te je iskorištenje znatno niže (nastaje smjesa **15a** i **15b**).

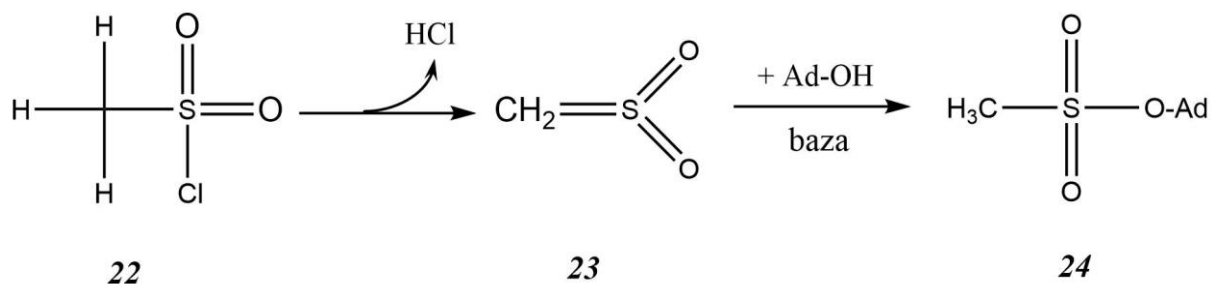


Slika 8. Priprava različitih bromadamantana i monosupstituiranih adamantanola.

Bromiranje diamantana je također ionska reakcija koju kataliziraju Lewisove kiseline, no selektivno dobivanje određenih bromida diamantana je mnogo kompliciranije. Schleyer i suradnici su 1970. godine opisali metode za dobivanje monosupstituiranog diamantana.<sup>41</sup> Diamantan su tretirali pri sobnoj temperaturi s bromom i dobili 1-bromdiamantan (**16a**) u dobrom iskorištenju (slika 9). Zatim su u daljnjim radovima detaljnije istražili bromiranje i polibromiranje diamantana uz kontrolu temperature i količine katalizatora, aluminijevog(III) bromida, te pokazali da s višom temperaturom i većom količinom katalizatora nastaju smjese različitih polibromiranih derivata diamantana (slika 9).<sup>48</sup> Slično adamantanu, 1-bromdiamantan nastaje u najblažim reakcijskim uvjetima (sobna temperatura, bez katalizatora), a zatim se postupnim povećanjem temperature i količine katalizatora ( $\text{AlBr}_3$ ) dobiva smjesa monobromida, pa smjesa dibromida, tribromida, te se naposljetku tetrabromid dobiva u najintenzivnijim reakcijskim uvjetima (povišena temperatura, suvišak katalizatora). Hidrolizom bromida diamantana nastaju odgovarajući diamantanoli (slika 9).<sup>46</sup> Nadalje, i kod diamantana je teže supstituirati metilenske vodikove atome te je za pripremu diamantan-3-ola potrebna drugačija metoda. Naime, diamantan se mora oksidirati sumpornom kiselinom u diamantan-3-on, a zatim je nastalu karbonilnu skupinu nužno reducirati pomoću  $\text{LiAlH}_4$ .



Ronald K. Crossland i Kenneth L. Servis su u svom radu opisali efikasno, brzo i jednostavno dobivanje adamant-1-il-metansulfonata iz odgovarajućeg alkohola uz visoko iskorištenje (slika 10). Prvo E2 eliminacijom klorovodika iz mezil klorida nastaje sulfen, a zatim adicijom adamantan-1-ola na sulfen nastaje adamant-1-il-metansulfonat (**24**).<sup>49</sup>



Slika 10. Reakcija nastajanja **24**.

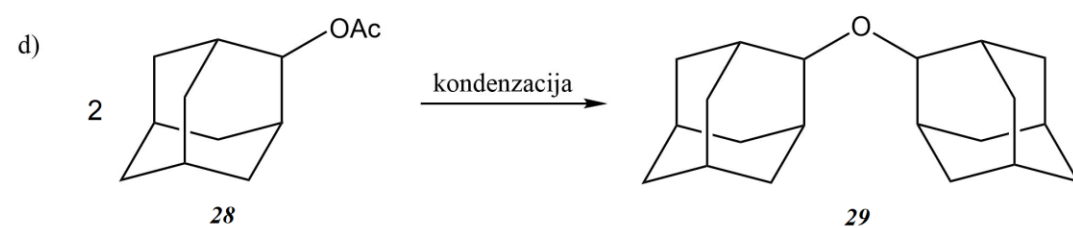
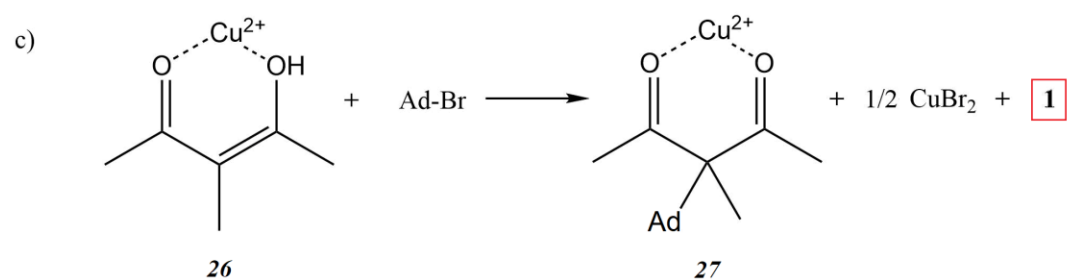
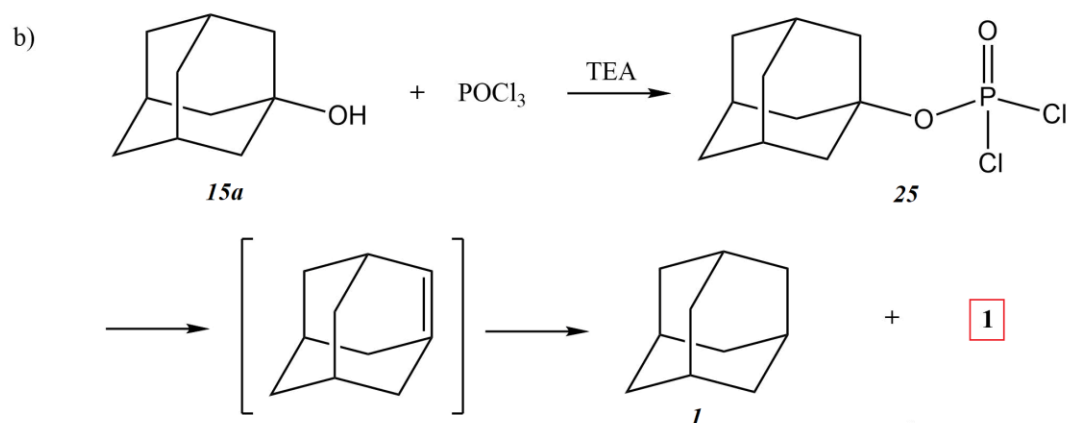
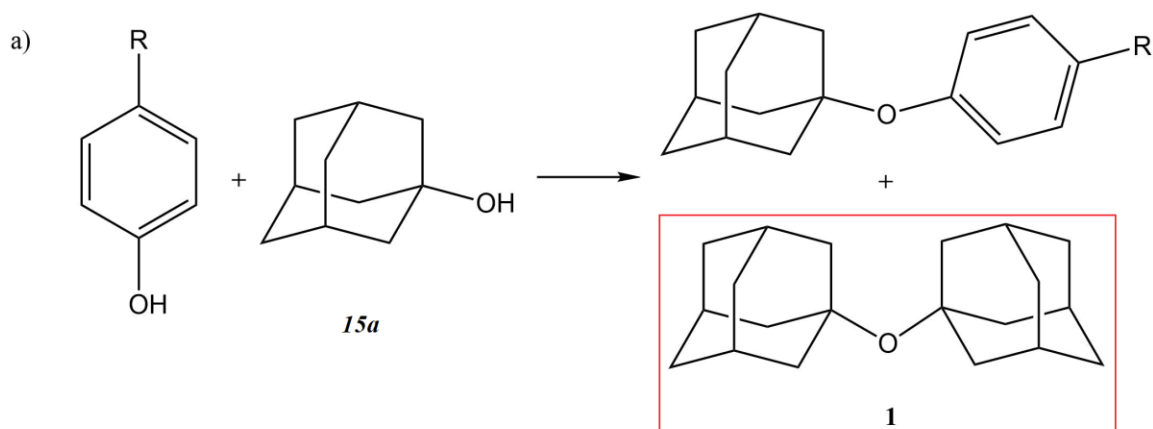
Drugi znanstvenici su pokušali pripremiti i adamant-1-il-tozilata, no produkt je nastajao samo djelomično i pokušaj pročišćavanja smjese je rezultirao djelomičnim raspadom tog nestabilnog adamantanskog tozilata.<sup>50</sup>

### 2.1.2. Priprava diamantoidnih etera

Najjednostavniji bis-diamantoidni eter, di(adamant-1-il)-eter (**1**), dobiven je slučajno kao nusprodukt u raznim drugim sintezama. Udo Kraatz je 1973. godine dobio eter **1** kao nusprodukt u iskorištenjima od 10 do 27% prilikom pripreme adamant-1-il-aril-etera (slika 11a).<sup>51</sup> Richard J. Cremlyn i suradnici su zatim 1979. godine fosforilirali adamantanole i 1-aminoadamantan te su u reakciji adamantan-1-ola i fosforovog oksiklorida dobili di(adamant-1-il)-eter (slika 11b).<sup>52</sup> Nadalje, Marcia Moreno-Mañas i suradnici su 1990. godine proučavali reakciju alkiliranja bakrovog(II) kompleksa 3-metilpentan-2,4-diona s raznim alkilbromidima (slika 11c).<sup>53,54</sup> Kada je alkilbromid u reakciji bio 1-bromadamantan nakon pročišćavanja smjese autori su dobili 25% očekivanog produkta i 20% adamantil-etera kao nusprodukta. Eter **1** je dobiven i prilikom ispitivanja nastajanja karbokationa u ionskim tekućinama, reakcijom adamant-1-il-metansulfonata i adamantan-1-ola u 1-butil-3-metilimidazolijevom bis(trifluormetansulfonil)imidu u 10%-tnom iskorištenju (nije naznačeno na slici 11).<sup>55</sup> Tracy L. Lohr i suradnici su 2015. godine kondenzacijom adamant-2-il-acetata dobili tragove di(adamant-2-il)-etera (**29**) (slika 11d).<sup>56</sup> Kod reakcija a–c zajednička je prisutnost adamant-1-



il kationa i adamantan-1-ola (**15a**) (kao polazni spoj ili nastaje zbog prisutnosti vode, a adamantan-1-ol je očito dobar nukleofil).



Slika 11. Sheme reakcija nastajanja adamantanskih etera kao nusprodukata.

Svim ovdje opisanim reakcijama zajedničko je da diamantoidni bis-eteri nastaju u vrlo niskom iskorištenju ili u tragovima te zapravo nisu ciljne molekule već reakcijski nusprodukti. Stoga u literaturi postoji potreba za razradom sintetskih metoda koje bi omogućile pripravu ovakvih voluminoznih etera u većim količinama.

## 2.2. Konformacijska analiza

Konformacijska analiza predstavlja pretraživanje plohe potencijalne energije, pri čemu potencijalna energija ovisi o svim mogućim prostornim rasporedima kovalentno vezanih atoma, tj. konformacijama molekule s obzirom na njene interne koordinate.<sup>57</sup> Cilj je pronaći sve strukture koje daju informaciju o svojstvima i reaktivnosti promatrane molekule, što su najčešće konformeri i prijelazne strukture. Konformeri su one konformacije molekule koje se nalaze u minimumu plohe potencijalne energije, a prijelazne strukture nalazimo u sedlastim točkama 1. reda plohe potencijalne energije. Vibracijskom frekvencijskom analizom ispituje se da li je struktura molekule konformer ili prijelazna struktura, pri čemu konformeri imaju sve vibracijske frekvencije pozitivne, a prijelazne strukture imaju sve vibracijske frekvencije pozitivne osim *jedne* koja je negativna, tj. imaginarna.<sup>58</sup> Metode konformacijske pretrage dijele se na algoritme sistematskog pretraživanja, metode izgradnje modela, nasumične pristupe, metode geometrije udaljenosti i molekularnu dinamiku.<sup>59</sup> Ove metode se razlikuju prema načinu generiranja struktura, na primjer metoda sistematskog pretraživanja uvodi pravilne i predvidive promjene u početnoj strukturi molekule, dok nasumične metode uvode nasumično generirane promjene u početnoj strukturi koje se onda prihvaćaju ili odbacuju po unaprijed određenom kriteriju.

U sklopu ovog rada nije provedena konformacijska analiza tradicionalnim pristupom s obzirom da su diamantoidni kavezi ciljnih molekula **1** i **2** veoma zakočeni u prostoru te je rotacija moguća praktički samo oko eterskih C–O veza, a sve ostale rotacije bi rezultirale pucanjem drugih veza što nije vjerojatno. Stoga je pretraga ploha potencijalne energije ciljnih molekula **1** i **2** provedena optimizacijom rotamera dobivenih rotacijom oko C–O veza.

### 2.2.1. Teorija funkcionala gustoće (engl. *Density Functional Theory; DFT*)<sup>60</sup>

Glavna značajka DFT metoda je da se svojstva molekule računaju pomoću funkcionala elektronske gustoće, za razliku od MO metoda koje koriste valnu funkciju. Prva metoda koja je iskoristila ovaj pristup je Thomas-Fermijeva metoda (1927.)<sup>61</sup> koja je interakciju između elektrona i jezgara, te između pojedinih elektrona tretirala na klasični način, a energije izmjene i korelacija nisu bile uključene. Energija je bila u potpunosti zadana pomoću elektronske gustoće, čiji se minimum (energije) postizao varijacijskim principom. Glavni nedostatak ove metode je njeno predviđanje da su molekule manje stabilne od svojih potpuno disociranih formi.

Hohenberg i Kohn su dalje doradili Thomas-Fermijevu metodu, postavljanjem dva teorema: energija je funkcional elektronske gustoće  $E = E[\rho(r)]$ , i korektna elektronska gustoća osnovnog stanja sustava jest ona koja minimizira ukupnu energiju.<sup>62</sup> Temeljem ta dva teorema pokazali su da postoji univerzalni funkcional neovisan o potencijalu koji predstavlja konkretan sustav, a čije poznavanje bi omogućilo dobivanje prave elektronske gustoće i energije. No, problem je bio da je i dalje bilo potrebno računati Hamiltonijan, valnu funkciju i, posredno preko Schrödingerove jednadžbe, energiju sustava, čime nije postignuto pojednostavljenje računa.

Ključnu doradu teoriji postavili su Kohn i Sham 1965. godine.<sup>63</sup> Primijetili su da bi rješenje bilo puno jednostavnije kada bi Hamiltonijanov operator odgovarao sistemu neinteragirajućih elektrona. Takav Hamiltonijan bi se mogao izraziti kao suma jednoelektronskih operatora, pri čemu bi se vlastiti vektori i vlastite vrijednosti pojedinih operatora odnosile na pojedini elektron. Sljedeći bitan korak je bio pretpostaviti da sustav neinteragirajućih elektrona u osnovnom stanju ima elektronsku gustoću *jednaku* stvarnom sustavu od interesa gdje elektroni interagiraju. Funkcional je zatim dan s:

$$E[\rho(r)] = T_{ni}[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + \Delta T[\rho(r)] + \Delta V_{ee}[\rho(r)],$$

gdje je  $T_{ni}$  kinetička energija neinteragirajućih elektrona,  $V_{ne}$  interakcija jezgre i elektrona,  $V_{ee}$  klasično elektronsko odbijanje, te  $\Delta T$  i  $\Delta V_{ee}$  neklasične korekcije za kinetičku energiju i elektronsko odbijanje. Funkcionali se razlikuju po tome kako računaju neklasične korekcije.

Posebno zanimljivim su se pokazali tzv. *hibridni* funkcionali koji neklasičnim korekcijama dodaju točnu Hartee-Fock energiju izmjene. Veoma popularan primjer je B3LYP funkcional,<sup>64</sup> koji se pokazao kao dobar izbor za generiranje početnih geometrija molekule od interesa, zbog omjera preciznosti i utrošenog vremena naspram drugih teorija i funkcionala.

Prednosti DFT metoda su ovisnost elektronske gustoće o tri prostorne varijable koja se može vizualizirati, naspram valne funkcije koja ovisi o  $4N$  ( $N$ =broj elektrona) i ne može se vizualizirati, brzina DFT metoda (skalira se s  $N^3$ ), te ne zahtjeva korištenje velikih baznih skupova. S druge strane, neki nedostaci su da ne daje uvijek dobre energije, izračunate barijere su često preniske, griješi u ionizacijskim energijama, ima probleme s nekovalentnim interakcijama, itd. U novije vrijeme, Stefan Grimme je izradio korekciju koja dodaje član za disperzne interakcije starijim funkcionalima (D2, D3, D3(BJ)), tako da se DFT metode mogu

koristiti i u sustavima sa značajnim disperzijskim interakcijama.<sup>65,66</sup> BJ je oznaka za Becke-Johnsonovu funkciju prigušenja (engl. *damping*).<sup>67</sup> Već je prethodno spomenuta važnost razmatranja disperzijskih interakcija u brojnim primjerima, a u nekolicini radova (među kojima su uključeni i radovi povezani s diamantoidima) je pokazano da je prilikom izračuna energija molekula i geometrijske optimizacije utjecaj disperzijskih interakcija nezanemariv.<sup>30,68</sup> Također se pokazalo da korištenje BJ funkcije uz D3 korekciju daje nešto bolje rezultate kod molekula sa značajnim disperzijskim interakcijama.<sup>69</sup>

### 2.2.2. Teorija spregnutih grozdova (engl. *Coupled-Cluster; CC*)<sup>70</sup>

Teoriju spregnutih grozdova osmislio je Cizek 1966. godine.<sup>71</sup> Okosnica ove metode jest da se potpuna CI funkcija može opisati kao:

$$\Psi = e^{\mathbf{T}} \Psi_{\text{HF}}$$

„Cluster“ operator  $\mathbf{T}$  je definiran kao:

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_3 + \dots + \mathbf{T}_n,$$

gdje je  $n$  ukupni broj elektrona i različiti  $\mathbf{T}_i$  operatori generiraju sve moguće determinante i-tog pobuđenja. Npr.

$$\mathbf{T}_2 = \sum_{i < j}^{\text{occ.}} \sum_{a < b}^{\text{vir.}} t_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab}$$

gdje se amplitude  $t$  određuju tako da gornja jednadžba za valnu funkciju vrijedi. Ekspanzija  $\mathbf{T}$  staje na  $n$  jer on određuje maksimalni mogući broj pobuđenja.  $\mathbf{T}$  primijenjen na HF valnu funkciju je esencijalno potpuni CI, no razlog zašto je korištenje ove teorije bolje od CI jest da korištenje eksponenta od  $\mathbf{T}$  osigurava veličinsku konzistenciju, što se pokazalo manje uspješnim kod CI teorije. Korištenje CCSD modela, koji uključuje jednostruka i dvostruka pobuđenja, pokazalo se isplativim za preciznost koju se dobije, a CCSD se skalira s  $N^6$ . Ako bi se uključila i trostruka pobuđenja, CCSDT, dobivamo skaliranje s  $N^8$ , što je korisno jedino za veoma male molekule. Stoga su razvijeni različiti pristupi za procjenjivanje utjecaja trostrukih pobuđenja perturbacijskim principom, od kojih je CCSD(T) najrobusnija i najčešće korištena te se CCSD(T) smatra „zlatnim standardom“ zbog svoje točnosti. Problem s CC metodama je što su veoma ovisne o odabranom baznom skupu i računalno zahtjevne za veće molekule. To je dovelo do razvoja DLPNO („*Domain-based Local Pair Natural Orbital*“) CC metode koja je dostupna u Orca programskom paketu,<sup>72</sup> a temelji se na LPNO metodologiji. DLPNO CC za razliku od klasičnih CC metoda koristi aproksimacije koje

drastično smanjuju vrijeme računa, a da je pritom standardna devijacija rezultata manja od  $0,25 \text{ kcal mol}^{-1}$ .<sup>73</sup> Time je omogućen CC izračun energija i za velike sustave, što je ujedno i omogućilo izračun energija ciljnih molekula **1** i **2** CC metodom.

### 2.2.3. Osnovni skup<sup>74</sup>

Za računanje energije potrebno je imati matematičke funkcije koje opisuju molekulske orbitale. Jedan način za njihovu konstrukciju jest korištenje linearne kombinacije atomskih orbitala (koje su rješenja Schrödingerove jednadžbe) čime dobijemo minimalni broj funkcija potreban za opis molekulskih orbitala, odnosno *minimalni osnovni skup*, gdje su osnovne funkcije oblika *eksponencijalnih* funkcija kao funkcije atomskih orbitala (orbitale Slaterovog tipa,  $\text{STO} = e^{-\alpha r}$ ). Problem ovog pristupa je visoka računalna cijena zbog velikog broja dvoelektronskih integrala koje treba izračunati te nepostojeće analitičko rješenje integrala umnoška dviju eksponencijalnih funkcija. Zato se uglavnom koristi veći broj Gaussianovih funkcija (oblika  $\text{GTO} = e^{-\beta r^2}$ ), pri čemu se jedna STO funkcija aproksimira linearnom kombinacijom određenog broja GTO funkcija. Većina energije molekule je određena unutrašnjim elektronima, ali elektroni koji utječu na kemijsku reaktivnost su valentni elektroni pa se oni opisuju s mnogo većim brojem funkcija. Uglavnom se koriste Popleovi i Dunningovi osnovni skupovi. Jedan primjer Popleovog osnovnog skupa je **3-21G**, koji označava da su unutrašnje orbitale opisane jednom kontrakcijom triju primitivnih GTO funkcija, dok je svaka valentna orbitala u ljusci (uključujući i prazne) opisana s po dvije funkcije od kojih je jedna kontrakcija dvije primitivne GTO, a druga je „kontrakcija“ jedne primitivne GTO. Kontrakcija osnovnog skupa je kombinacija osnovnih funkcija potpunog skupa, tzv. primitivnih GTO funkcija (pGTO), u manji skup na način da se formiraju linearne kombinacije pGTO. Kontrakcija osnovnog skupa se vrši kako bi se smanjila računalna zahtjevnost i izbjegao račun koji ne daje kemijski relevantne rezultate.

Općenito, što više GTO funkcija osnovni skup ima, to će aproksimacija biti bliža realnom sustavu i dobivena energija će težiti točnom iznosu. No, beskonačno povećavanje osnovnog skupa *ne rezultira* beskonačnim približavanjem točnoj energiji. Razlog tome je što se u nekim sustavima dodavanjem GTO funkcija ne može dobro opisati gustoća elektronskog oblaka pomaknutog od centra atoma u bilo kojem smjeru, npr. polarizabilnost veza u molekulama s atomima različitih elektronegativnosti, difuznost elektronskog oblaka u anionima ili promjene uzrokovane van der Waalsovima interakcijama. Kako bi se doskočilo

tim problemima moguće je uz osnovni skup dodatno koristiti određen broj polarizacijskih ili/i difuznih funkcija. Orbitalama nižeg angularnog momenta može se dodati orbitala višeg angularnog momenta (tj. polarizacijska funkcija) s malim koeficijentom u eksponentu čime se postiže promjena oblika orbitale (npr. može se dodati  $p$ -orbitala  $s$ -orbitali vodikovog atoma kako bi se bolje opisao oblak elektronske gustoće oko kemijske veze koju taj atom tvori u molekuli). Korištenje polarizacijskih funkcija je ključno u računima koji uključuju elektronsku korelaciju. S druge strane, da bi se opisao difuzniji elektronski oblak orbitalama nekog angularnog momenta od interesa s velikim koeficijentom u eksponentu dodaju se orbitale istog angularnog momenta s malim koeficijentom. Difuzne funkcije su bitne kada je važan točan opis elektronskog oblaka na površini molekule, pogotovo ako postoji utjecaj van der Waalsovih sila na molekulu. Primjer Popleovog osnovnog skupa s polariziranim i difuznim funkcijama je **3-21++G(d,p)**, gdje brojevi označavaju isto što i u prethodnom primjeru, **d** označava dodatak (polarizacijske)  $d$ -funkcije na sve teške atome, **p** označava dodatak (polarizacijske)  $p$ -funkcije na sve vodikove atome, prvi + označava dodatak jedne  $s$ - i tri  $p$ - difuzne funkcija na sve teške atome, te drugi + označava dodatak jedne  $s$ - difuzne funkcije na svaki vodikov atom. Jedan primjer Dunningovog skupa je **aug-cc-pVDZ**, u kojem je **aug** kratica za „augmented with diffuse functions“, tj. proširenje osnovnog skupa s difuznim funkcijama, **cc** je oznaka da je osnovni skup parametriziran za korelacijske valne funkcije, a **pVDZ** je kratica za „polarized valence double split zeta“, što označava dodatak polarizacijskih funkcija i da se valentne orbitale opisuju s po dvije funkcije koje su linearne kombinacije GTO funkcija. Popleov osnovni skup **3-21++G(d,p)** je približno iste kvalitete kao opisani Dunningov skup.

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Teorijska analiza konformera i prijelaznih struktura di(adamant-1-il)-etera (1) i adamant-1-il-diamant-1-il-etera (2) računalnim metodama

Provedena je optimizacija geometrija mogućih konformera i prijelaznih struktura di(adamant-1-il)-etera (1) i adamant-1-il-diamant-1-il-etera (2) DFT metodom primjenom programa Gaussian 09.<sup>75</sup> Geometrijska optimizacija svih struktura provedena je na B3LYP-D3/6-31G(d,p) razini teorije. Vibracijskom analizom potvrđeno je da su dobivene geometrije zaista minimumi, a prijelazne strukture zaista sedlaste točke na plohi potencijalne energije. Zatim je proveden izračun energija optimiziranih struktura DFT metodom („single point“ računi) na B3LYP-D3(BJ)/6-311+G(d,p) i B3LYP-D3(BJ)/aug-cc-pVDZ razinama teorije. Dodatno je napravljen izračun energija dobivenih struktura CC metodom u programu Orca 4.0.0<sup>72</sup> na CCSD(T)/cc-pVDZ razini teorije uz DLPNO implementaciju.

### 3.2. Opće napomene

#### 3.2.1. Materijali i metode

Sve korištene kemikalije i otapala bili su analitičke čistoće. Adamantan-1-ol, metansulfonil-klorid i brom te ostala korištena otapala i reagensi (diklormetan, kloroform, *n*-heksan, metanol, dimetilformamid, trietilamin, sumporna kiselina, natrijev karbonat, natrijev sulfat, klorovodična kiselina, natrijev hidrogenkarbonat, natrijev sulfit i magnezijev sulfat) su komercijalno dostupne kemikalije (Sigma-Aldrich, Kemika).

Za kontrolu tijeka reakcija, sastava frakcija, čistoće spojeva i preliminarnu identifikaciju produkata korištena je tankoslojna kromatografija (TLC pločice silikagela), a detekcija komponenata na pločicama vršila se reverzibilnom adsorpcijom joda. Pripravljene spojevi identificirani su spektroskopskim metodama (<sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR, IR). <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR spektri snimljeni su na instrumentima Bruker Avance 300 ili 600 MHz u CDCl<sub>3</sub>, uz TMS ili otapalo kao unutarnji standard. IR spektri snimljeni su na FT-IR ABB Bonem MB 102 spektrofotometru uz korištenje KBr pastila. Tališta su određena na Original Kofler Mikroheitz Tisch aparatu. MALDI-TOF MS spektri su snimljeni u „reflectron“ modu na Applied Biosystems Voyager DE STR instrumentu.



### 3.3. Priprava di(adamant-1-il)-etera (1)

Adamant-1-il-metansulfonat (**3**) (1,152 g, 5 mmol), adamantan-1-ol (0,761 g, 5 mmol) i TEA (0,7 mL, 5 mmol) su grijani u zapečaćenoj staklenoj cijevi pri 80 °C u trajanju od 4 sata. Reakcijska smjesa je zatim otopljena u diklormetanu, ekstrahirana s vodom, isprana s 10% HCl (aq.) i NaHCO<sub>3</sub> (sat., aq.). Organski sloj je osušen na Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ofiltriran i otapalo upareno. Sirova reakcijska smjesa je pročišćena kromatografijom na stupcu silikagela uz diklormetan kao eluens, pri čemu je izoliran produkt **1** u obliku bijele krutine (1,016 g,  $\eta$  = 71 %).

Di(adamant-1-il)-eter (**1**): 1,016 g, 71 %; t.t. 186–187 °C (u literaturi nađeno 179–182 °C);<sup>51</sup> IR(KBr)  $\tilde{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3423 (br), 2902 (s), 28461 (m), 1450 (w) 1350 (m), 1297 (w), 1171 (m), 1101 (w), 1086 (s), 990 (w), 819 (w); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  = 1,55-1,64 (m, 12H), 1,83-1,95 (m, 12H), 2,08 (br s, 6H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$  = 31,1 (CH, 6C), 36,5 (CH<sub>2</sub>, 6C), 45,9 (CH<sub>2</sub>, 6C), 74,2 (C, 2C, C-O) ppm; HRMS:  $m/z$  [C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>ONa]<sup>+</sup> izračunato 309,2195, nađeno 309,2200.

### 3.4. Pokušaj priprave adamant-1-il-diamant-1-il-etera (2)

Adamant-1-il-metansulfonat (**3**) (1,152 g, 5 mmol), diamantan-1-ol (**5**) (0,761 g, 5 mmol) i TEA (0,7 mL, 5 mmol) su grijani u zapečaćenoj cijevi pri 80 °C u trajanju od 4 sata. Reakcijska smjesa je otopljena u diklormetanu, ekstrahirana s vodom, isprana s 10% HCl (aq.) i NaHCO<sub>3</sub> (sat., aq.). Organski sloj je osušen na Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ofiltriran i otapalo upareno, pri čemu je zaostala žuta krutina. Čišćenjem nastale krutine kromatografijom na stupcu silikagela uz 5% MeOH u diklormetanu kao eluens izolirani su polazni reagensi, a ciljani eter **2** nije detektiran.

### 3.5. Priprava adamant-1-il-metansulfonata (3)

Adamantan-1-ol (761 mg, 5 mmol) je otopljen u 25 mL diklormetana te se reakcijska smjesa ohladila u ledenoj kupelji. U smjesu je dodan TEA (1 mL, 7,5 mmol), a zatim uz dokapavanje metansulfonil-klorid (0,43 mL, 5,5 mmol). Nakon miješanja 15 minuta, reakcijska smjesa ekstrahirana je vodom, isprana s 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (aq.) i Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (sat., aq.). Organski sloj je osušen na Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ofiltriran i otapalo upareno, pri čemu je izoliran produkt **3** u obliku bijele krutine (1,126 g,  $\eta$  = 98 %)

Adamant-1-il-metansulfonat (**3**): 1,126 g, 98 %; IR(KBr)  $\tilde{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3426 (br), 2914 (s), 2851 (m), 1455 (w) 1335 (m), 1323 (s), 1173 (s), 1044 (m), 904 (s), 833 (m), 761 (w), 528 (m);  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 1,66$  (br s, 6H), 2,23 (br s, 9H), 2,98 (s, 3H, Me) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta = 31,5$  (CH, 3C), 35,6 ( $\text{CH}_2$ , 3C), 41,0 ( $\text{CH}_3$ , 1C), 43,0 ( $\text{CH}_2$ , 3C), 91,8 (C, 1C, C-O) ppm; HRMS:  $m/z$   $[\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{SNa}]^+$  izračunato 253,0875, nađeno 253,0876. Dobiveni eksperimentalni podaci odgovaraju podacima nađenim u literaturi.<sup>49</sup>

### 3.6. Priprava 1-bromdiamantana (**4**)

Brom (10 mL) je dokapan na kruti diamantan (2,000 g, 10,6 mmol) uz miješanje i hlađenje u ledenoj kupelji, a nakon toga je reakcijska smjesa miješana 2 sata pri sobnoj temperaturi. Zatim je reakcijska smjesa izlivena na led i u smjesu dodavan kloroform i otopina natrijevog sulfita dok smjesa nije postala bezbojna ili žućkaste boje. Slojevi su odvojeni, vodeni sloj ekstrahiran kloroformom, a organski slojevi spojeni i osušeni na  $\text{MgSO}_4$ . Nakon filtriranja otapalo je upareno, a dobiveni sirovi produkt prekrizaliziran iz *n*-heksana, pri čemu je izoliran 1-bromdiamantana (**4**) u obliku bijele krutine (2,782 g,  $\eta = 98$  %).

1-Bromdiamantan (**4**): 2,782 g, 98 %;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 1,56$ -1,63 (m, 2H), 1,67-1,81 (m, 8H), 1,92-1,96 (m, 1H), 2,06 (br. s, 2H), 2,19 (br. s, 2H), 2,42 (br. s, 1H), 2,44-2,48 (m, 3H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta = 25,3$  (CH, 1C), 31,5 (CH, 1C), 34,9 ( $\text{CH}_2$ , 2C), 36,6 (CH, 1C), 37,3 ( $\text{CH}_2$ , 2C), 38,7 ( $\text{CH}_2$ , 1C), 41,6 (CH, 2C), 46,2 ( $\text{CH}_2$ , 2C), 51,7 ( $\text{CH}_2$ , 1C), 79,6 (C-Br, 1C) ppm; MS:  $m/z$   $[\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{Br}]^+$  187. Dobiveni eksperimentalni podaci odgovaraju podacima nađenim u literaturi.<sup>43</sup>

### 3.7. Priprava diamantan-1-ola (**5**)

1-Bromdiamantan (**4**) (1,336 g, 5 mmol), 0,7 M HCl (4 mL) i DMF (3 mL) su refluksirani 1 sat, potom izliveni u vodu i nastala bijela krutina ofiltrirana. Sirovi produkt je ispran vodom i osušen na zraku te je izoliran alkohol **5** u obliku bijele krutine (1,009 g,  $\eta = 99$  %).

Diamantan-1-ol (**5**): 1,009 g, 99 %;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):  $\delta = 1,40$  (br. s, 1H, OH) 1,45 (d,  $J=13,0$  Hz, 2H) 1,58-1,67 (m, 11H), 1,72-1,76 (m, 1H), 1,96 (br. s, 2H), 2,03-2,08 (m, 1H), 2,16 (d,  $J=13,0$  Hz, 2H) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz):  $\delta = 25,3$  (CH, 1C), 30,4 (CH, 1C), 32,5 ( $\text{CH}_2$ , 2C), 36,7 (CH, 1C), 37,5 ( $\text{CH}_2$ , 2C), 37,9 ( $\text{CH}_2$ , 1C), 39,9 (CH, 2C),

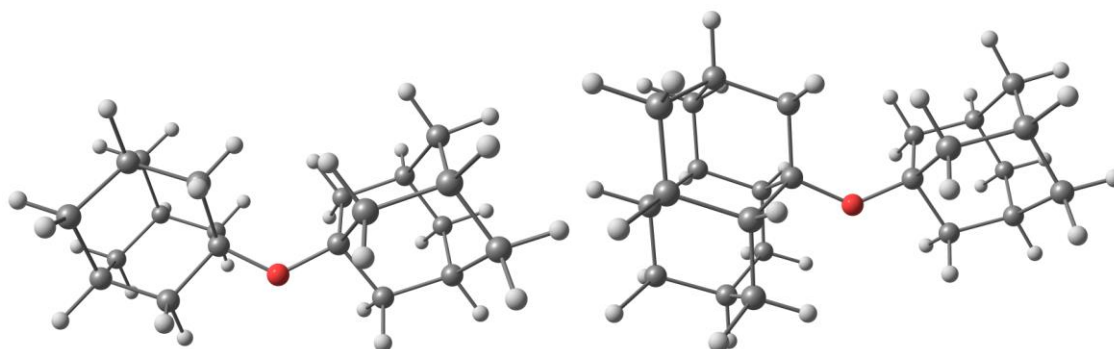
43,4 (CH, 2C), 46,4 (CH<sub>2</sub>, 1C), 70,8 (C-OH, 1C) ppm; MS: *m/z* 186. Dobiveni eksperimentalni podaci odgovaraju podacima nađenim u literaturi.<sup>40</sup>

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Uvod

Cilj ovoga rada bio je provesti konformacijsku analizu di(adamant-1-il)-etera (**1**) i adamant-1-il-diamant-1-il-etera (**2**) (slika 12), a zatim navedene etere i sintetizirati.

Provedena je optimizacija geometrije rotamera etera **1** i **2** u plinskoj fazi te su svi dobiveni minimumi potvrđeni vibracijskom analizom, a optimizirane su i odgovarajuće prijelazne strukture. Zatim je proveden izračun energija na višim razinama teorije za dobivene geometrije („single point“ računi), a u svrhu određivanja barijere za rotaciju oko središnje C–O veze u eterima **1** i **2**. Zatim je uspješno provedena sinteza etera **1** reakcijom adamantan-1-ola i adamant-1-il-metansulfonata (**3**). Na isti način pokušana je i priprava etera **2** uz diamantan-1-ol (**5**) kao nukleofil.



Slika 12. Strukture di(adamant-1-il)-etera (**1**) i adamant-1-il-diamant-1-il-etera (**2**) dobivene optimizacijom na B3LYP-D3/6-31G(d,p) razini teorije.

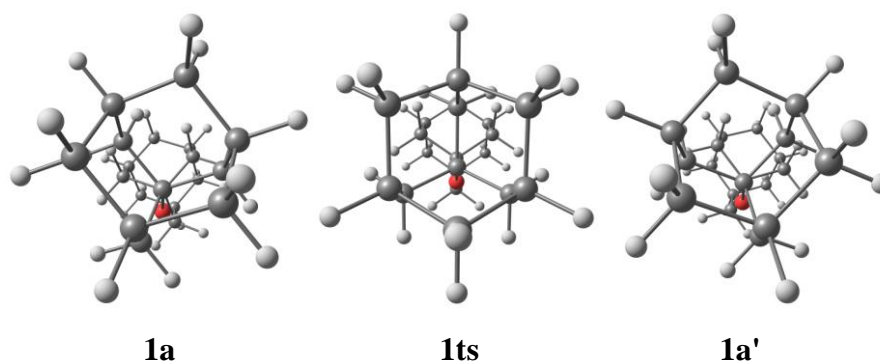
Ciljni eteri **1** i **2** sadrže relativno velik broj atoma (51 odnosno 59) te su za optimizaciju i izračun energija odabrane metoda i osnovni skup kojima je bilo potrebno racionalno vrijeme računa uz dobivanje rezultata prihvatljive točnosti. Kao što je već spomenuto, DFT koristi funkcional ovisan o tri prostorne varijable, čime se drastično smanjuje vrijeme trajanja računa naspram drugih metoda. Odabran je B3LYP hibridni funkcional za optimizaciju struktura ciljnih molekula jer se pokazalo da daje dobre rezultate u prihvatljivom vremenu. S obzirom da trajanje računa jako raste s veličinom osnovnog skupa i brojem atoma, za optimizaciju geometrije korišten je 6-31G(d,p) osnovni skup, a za izračun preciznih energija dobivenih geometrija su onda korišteni veći osnovni skupovi. Dodatak polarizacijskih i

difuznih funkcija bio je bitan s obzirom da je u ciljnim eterima prisutan velik broj potencijalno polarizabilnih veza, tj. bilo je važno u izračun uključiti mogućnost stvaranja mnogobrojnih disperzijskih interakcija koje bi sudjelovale u stabilizaciji ovakvih rigidnih, voluminoznih struktura. Radi što točnijeg opisa disperzijskih interakcija dodatno su korištene Grimmeove D3(BJ) korekcije DFT funkcionala za disperziju, kako je prethodno opisano. Zbog usporedbe i dodatne provjere dobivenih rezultata, korištene su sukcesivno više razine teorije za izračun energija struktura. Također su uspješno izračunate i „single point“ energije CCSD(T) metodom uz korištenje DLPNO implementacije dostupne u Orca programskom paketu, a što bi bez navedene implementacije bilo računalno prezahtjevno za ovako velike sustave.

## 4.2. Konformacijska analiza di(adamant-1-il)-etera (1) i adamant-1-il-diamant-1-il-etera (2)

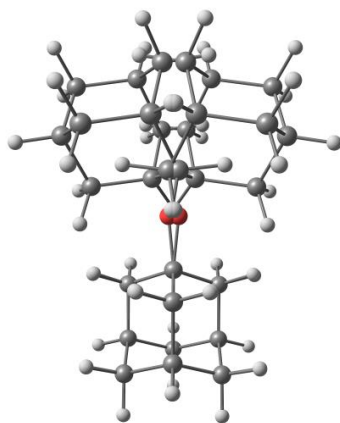
### 4.2.1. Di(adamant-1-il)-eter (1)

Provedena je optimizacija geometrija di(adamant-1-il)-etera (1) korištenjem B3LYP-D3/6-31G(d,p) razine teorije, pri čemu su nađena dva konformera (**1a**, **1a'**) te jedna prijelazna struktura (**1ts**). Navedene strukture prikazane su na slici 13, a vibracijskom analizom je potvrđeno da su te strukture zaista stacionarne točke. Za minimume su sve izračunate frekvencije bile pozitivne, a za prijelaznu strukturu su sve frekvencije osim jedne bile pozitivne (Dodatak). Ta negativna frekvencija, odnosno imaginarna frekvencija, odgovarala je onoj vibraciji prijelazne strukture koja dovodi do transformacije **1ts** u **1a** odnosno u **1a'**, što se može potvrditi i njenom vizualizacijom u korištenom programskom paketu.



Slika 13. Strukture di(adamant-1-il)-etera **1a**, **1ts** i **1a'** u ravnini C–O veze optimizirane korištenjem B3LYP-D3/6-31G(d,p) razine teorije.

Vizualizacijom imaginarne vibracije prijelazne strukture može se uočiti da *istodobno* dolazi to rotacije obje eterske C–O veze. Sama prijelazna struktura ima  $C_s$  simetriju, a ravnina prolazi kroz C–O–C vezu. Pomak u smjeru vektora imaginarne vibracije prijelazne strukture na plohi potencijalne energije, bilo u pozitivnom, bilo u negativnom smjeru, dovodi molekulu u dva ekvivalentna minimuma. Gledajući isključivo statičku sliku, dva minimuma formalno čine enantiomerni par koji se ne može preklopiti. Njihove strukture s jednim preklopljenim adamantilom kao izvorištem prikazane su na slici 14. Naravno, zbog simetrijskih razloga eter **1** u stvarnosti nije kemijski enantiomerna molekula, no izračunate strukture prikazane na slici 14 čine takav par. Ravnina koja presijeca preklopljenu strukturu jasno indicira da su odgovarajući minimumi zrcalni te simetrijski ekvivalentni, što upućuje da su i njihove energetske vrijednosti jednake (tablica 1).



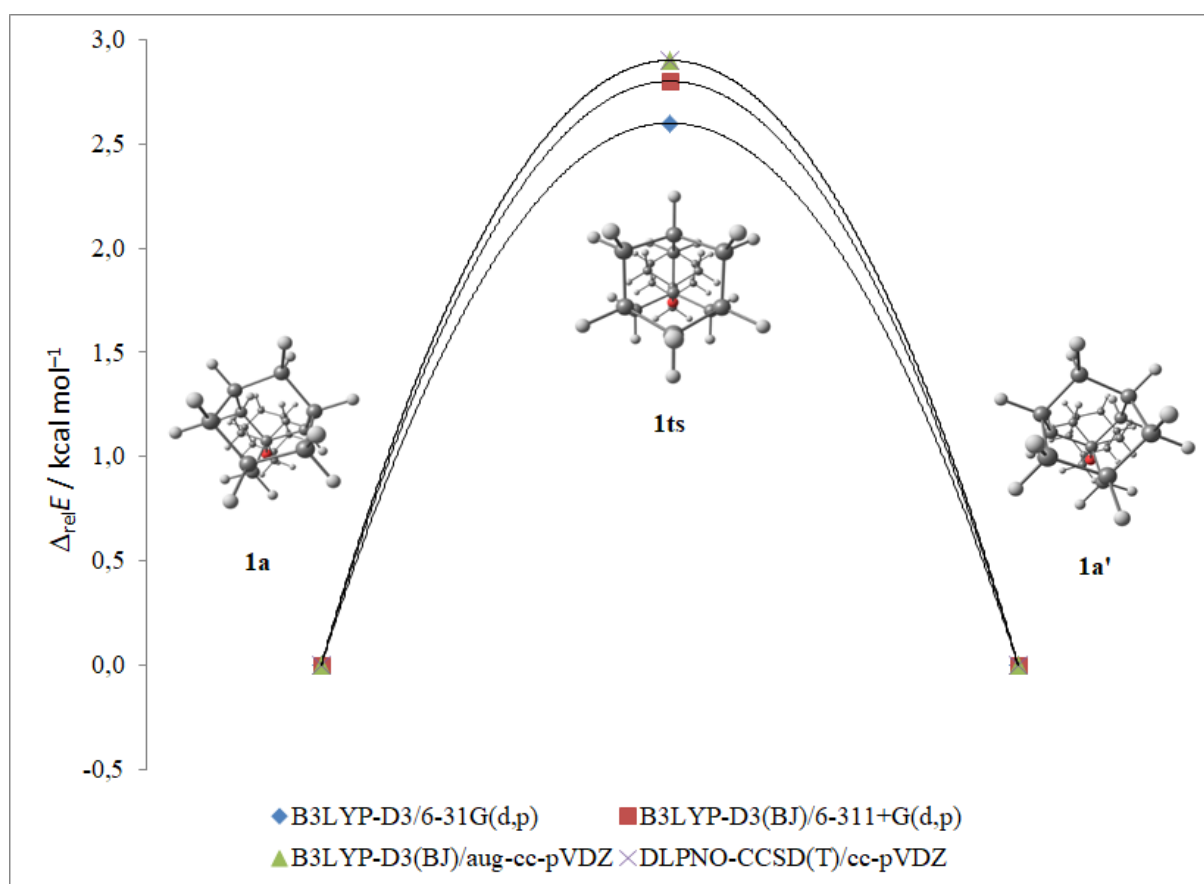
Slika 14. Preklopljene strukture **1a** i **1a'** s jednim adamantilom kao izvorištem.

Elektronske energije **1a**, **1ts** i **1a'** u hartree-jima odnosno a.u. te njihove međusobne relativne energije u  $\text{kcal mol}^{-1}$  prikazane su u tablici 1, a njihov odnos na grafičkom prikazu na slici 15.

Tablica 1. Elektronske i relativne energije struktura **1a**, **1ts** i **1a'** za odgovarajuće razine teorije.

Br.	B3LYP-D3/6-31G(d,p)		B3LYP-D3(BJ)/6-311+G(d,p)		B3LYP-D3(BJ)/aug-cc-pVDZ		DLPNO-CCSD(T)/cc-pVDZ	
	$E / \text{a.u.}$	$\Delta_{rel}E / \text{kcal mol}^{-1}$	$E / \text{a.u.}$	$\Delta_{rel}E / \text{kcal mol}^{-1}$	$E / \text{a.u.}$	$\Delta_{rel}E / \text{kcal mol}^{-1}$	$E / \text{a.u.}$	$\Delta_{rel}E / \text{kcal mol}^{-1}$
<b>1a</b>	-855,5635	0,0 <sup>a</sup>	-855,7874	0,0 <sup>a</sup>	-855,6592	0,0 <sup>a</sup>	-853,0704	0,0 <sup>a</sup>
<b>1ts</b>	-855,5594	2,6	-855,7830	2,8	-855,6546	2,9	-853,0658	2,9
<b>1a'</b>	-855,5635	0,0	-855,7874	0,0	-855,6592	0,0	-853,0704	0,0

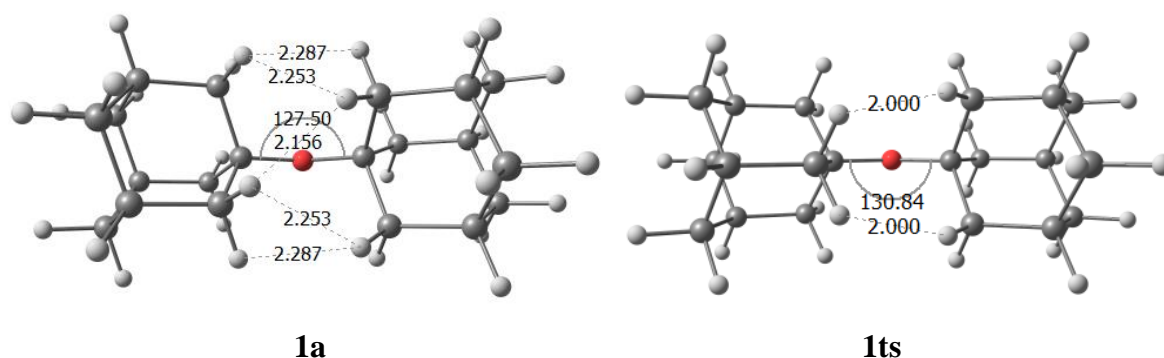
<sup>a</sup> Za prikazivanje relativnog odnosa energija dobivenih struktura je za svaku razinu teorije odabrana struktura **1a** kao referentna vrijednost energije te je uspoređivana samo s energijama struktura dobivenim na istoj razini teorije (uspoređivane su energije samo unutar istog stupca).



Slika 15. Odnos relativnih energija struktura **1a**, **1ts** i **1a'** s obzirom na **1a**; prikazano za sve izračunate razine teorije zasebno.

Iz tablice 1 može se vidjeti da su rezultati dobiveni DFT metodama na visokoj razini teorije veoma bliski rezultatima dobivenim korištenjem CC metode, a čak ni rezultati dobiveni DFT metodom na najnižoj računatoj razini teorije ne odstupaju previše (svega  $0,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).

Na slici 16 može se opaziti odnos prostorno najbližih H–H udaljenosti vodikovih atoma iz dva različita adamantila između konformera **1a** i prijelazne strukture **1ts** te razlika u C–O–C kutovima. Ekvivalentna struktura **1a'** posjeduje naravno jednake udaljenosti i kuteve kao struktura **1a**.

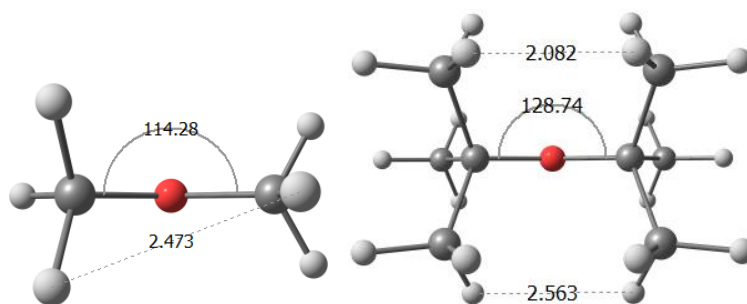


Slika 16. Strukture **1a** i **1ts** s C–O–C vezom okomitom s obzirom na ravninu papira, s naznačenim udaljenostima u Å između najbližih vodikovih atoma dvaju adamantila i C–O–C kutovima u stupnjevim.

Odmah se može primijetiti da su C–O–C kutovi u obje prikazane strukture mnogo veći naspram standardnog kuta H–O–H u molekuli vode ( $104,45^\circ$ ). Također, ako se uzme u obzir da je van der Waalsov radijus dvaju vodikova atoma  $2,02 \text{ Å}$ ,<sup>77</sup> moglo bi se na prvi pogled zaključiti da postoji određeno odbijanje vodikovih atoma dvaju adamantila koje smeta pri rotaciji. Sve navedene činjenice ukazivale bi na postojanje znatnije energetske barijere za rotaciju oko C–O veza, a za koju je nađeno da iznosi samo  $2,9 \text{ kcal mol}^{-1}$  (tablica 1). Za dodatno razjašnjavanje i usporedbu navedenoga proveden je izračun energija minimuma i prijelazne strukture dimetil-etera i di-*tert*-butil-etera na B3LYP-D3/6-31G(d,p) razini teorije te su nađene odgovarajuće rotacijske barijere:  $2,7 \text{ kcal mol}^{-1}$  za dimetil-eter odnosno  $1,3 \text{ kcal mol}^{-1}$  za di-*tert*-butil-eter. Njihove prijelazne strukture prikazane su na slici 17. Ako usporedimo vrijednost rotacijske barijere dimetil-etera, koji je najjednostavniji eter i očekivano ima slobodnu rotaciju oko C–O–C pri sobnoj temperaturi, s dobivenom energijom barijere di(adamant-1-il)-etera na istoj razini teorije, možemo zaključiti da eter **1** relativno



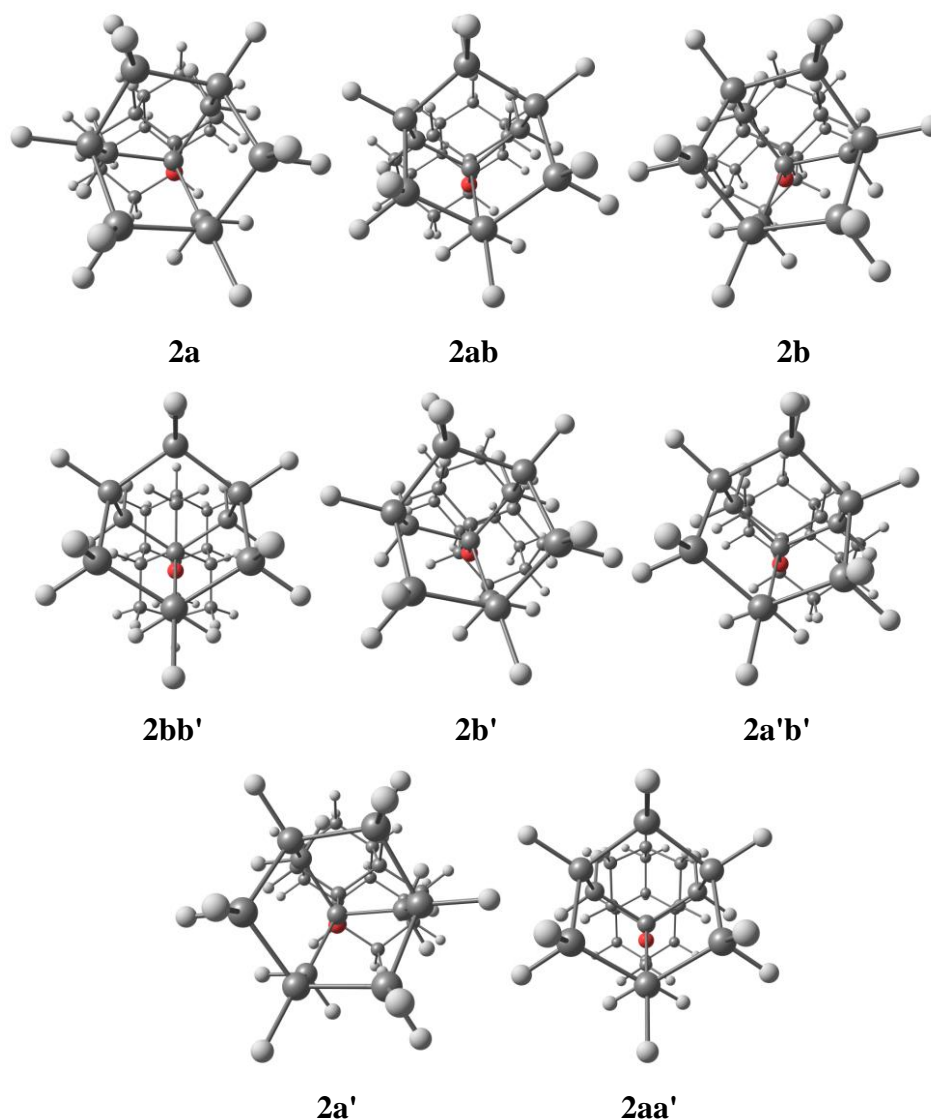
slobodno rotira unatoč prisutnosti velikih supstituenta na eterskoj skupini. Čini se da bliski H–H kontakti nimalo ne narušavaju steričku stabilnost strukture već, upravo suprotno, Londonovim disperzijskim interakcijama pospješuju stabilizaciju **1a** te energetski pridonose još lakšem savladavanju postojeće rotacijske barijere za **1ts**. Pomalo iznenađujuće niska barijera za di-*tert*-butil-eter od svega 1,3 kcal mol<sup>-1</sup> ukazuje na zanimljiv 3D raspored skupina ovog etera koji je, čini se, slobodan maksimalno rasporediti postojeće *tert*-butile u prostoru dok istovremeno također uživa u povoljnom utjecaju Londonovih disperzijskih interakcija između njih. Navedenu slobodu prostornog rasporeda ipak nije moguće u potpunosti ostvariti u slučaju etera **1** jer su adamantanske podjedinice prevoluminozne za daljnje odmicanje od eterskog centra.



Slika 17. Prijelazne strukture dimetil-etera i di-*tert*-butil-eter s C–O–C vezom okomitom s obzirom na ravninu papira, s naznačenim udaljenostima u Å između najbližih vodikovih atoma dvaju supstituenata i C–O–C kutovima u stupnjevima.

#### 4.2.2. Adamant-1-il-diamant-1-il-eter (**2**)

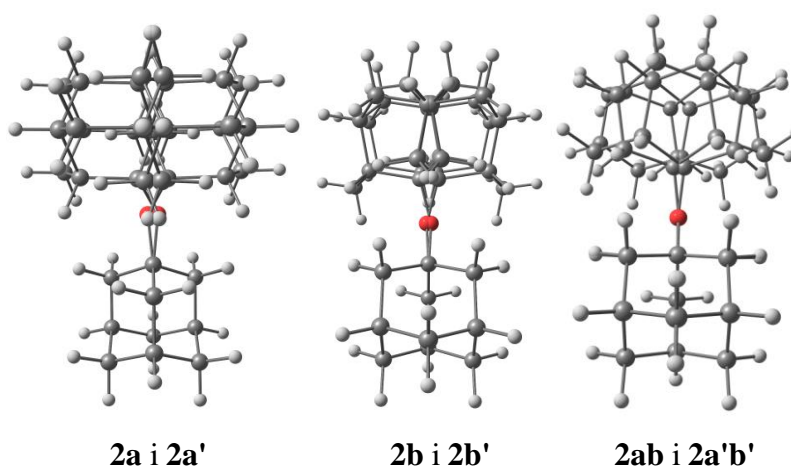
Provedena je optimizacija geometrija adamant-1-il-diamant-1-il-etera korištenjem B3LYP-D3/6-31G(d,p) razine teorije, pri čemu su nađena četiri konformera (**2a**, **2b**, **2b'** i **2a'**) te četiri prijelazne strukture (**2aa'**, **2ab**, **2bb'** i **2a'b'**). Pripadne strukture prikazane su na slici 18, a vibracijska analiza je uspješno potvrdila da su te strukture zaista stacionarne točke. Za minimume su sve izračunate frekvencije bile pozitivne, a za prijelazne strukture su sve frekvencije osim jedne bile pozitivne (Dodatak). Negativne (imaginarne) frekvencije odgovaraju onim vibracijama prijelaznih struktura koje dovode do transformacije prijelazne strukture u konformere koje ta prijelazna struktura povezuje.



Slika 18. Strukture etera **2a**, **2ab**, **2b**, **2bb'**, **2b'**, **2a'b'**, **2a'** i **2aa'** u ravnini C–O veza optimizirane korištenjem B3LYP-D3/6-31G(d,p) razine teorije.

Razmatranjem struktura na slici 18 može se uočiti da je i ovdje prisutno istodobno zakretanje dviju C–O veza u suprotnim smjerovima kao i kod etera **1**, no zbog niže simetrije etera **2** postoji više različitih rotamera. Imamo istodobnu rotaciju dviju C–O veza u suprotnim smjerovima pri prijelazu iz strukture **2a** u **2b**, pri čemu je **2ab** odgovarajuća prijelazna struktura. Pri prijelazu iz **2b** u **2b'** dvije C–O veze se zarotiraju tako da u prijelaznoj strukturi **2bb'** molekula ima ravninu simetrije kroz C–O–C vezu. Prateći daljnju rotaciju iz te prijelazne strukture dolazimo u minimum **2b'**, koji je ekvivalentan minimumu **2b** i zajedno s njim čini formalno enantiomerni par u statičkom načinu promatranja, slično kao kod etera **1**. Promjena od **2b'** do **2a'** je zrcalno ekvivalentna promjeni **2b** u **2a**. Konačno, prijelaz iz **2a'** u

**2a** je takav da C–O veza s diamantom napravi rotaciju pri većem vanjskom kutu (manji kut rotacije obuhvaća prolaz kroz **2ab**, **2b**, **2bb'**, **2b'** i **2a'b'** strukture po plohi potencijalne energije), pri čemu odgovarajuća prijelazna struktura **2aa'** ima ravninu simetrije kroz C–O–C veze i pripada  $C_s$  točkinoj grupi kao i **2bb'**, no za razliku od **2bb'** ima diamantil rotiran za  $180^\circ$ . Odgovarajuće preklopljene strukture etera **2a** i **2a'**, **2b** i **2b'** te **2ab** i **2a'b'** prikazane su na slici 19. Ravnina simetrije koja presjeca svaku od preklopljenih struktura jasno indicira da su navedene strukture u parovima zrcalne.



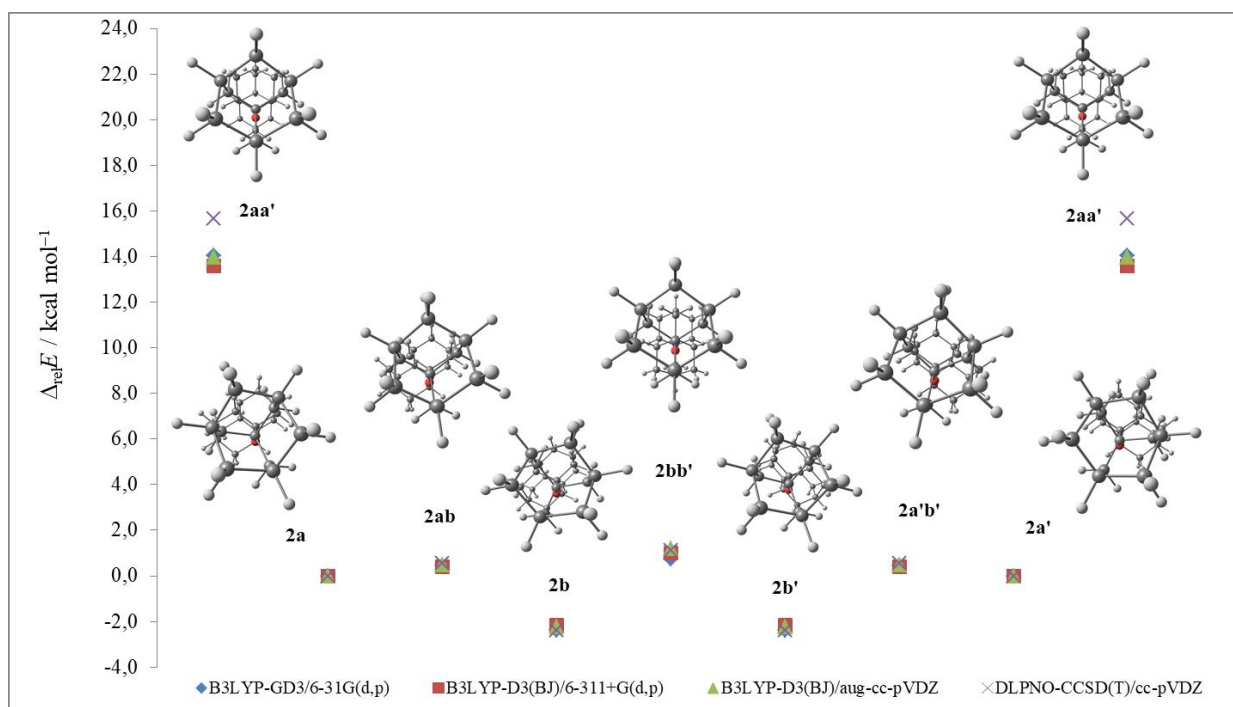
Slika 19. Strukture **2a** i **2a'**, **2b** i **2b'** te **2ab** i **2a'b'** preklopljene preko adamantila.

Elektronske energije **2a**, **2ab**, **2b**, **2bb'**, **2b'**, **2a'b'**, **2a'** i **2aa'** u hartree-jima odnosno a.u. te njihove međusobne relativne energije u  $\text{kcal mol}^{-1}$  prikazane su u tablici 2, a njihov odnos na grafičkom prikazu na slici 20.

Tablica 2. Elektronske i relativne energije struktura **2a**, **2ab**, **2b**, **2bb'**, **2b'**, **2a'b'**, **2a'** i **2aa'** za odgovarajuće razine teorije.

Br.	B3LYP-D3/6-31G(d,p)		B3LYP-D3(BJ)/6-311+G(d,p)		B3LYP-D3(BJ)/aug-cc-pVDZ		DLPNO-CCSD(T)/cc-pVDZ	
	$E / \text{a.u.}$	$\Delta_{rel}E / \text{kcal mol}^{-1}$	$E / \text{a.u.}$	$\Delta_{rel}E / \text{kcal mol}^{-1}$	$E / \text{a.u.}$	$\Delta_{rel}E / \text{kcal mol}^{-1}$	$E / \text{a.u.}$	$\Delta_{rel}E / \text{kcal mol}^{-1}$
<b>2a</b>	-1010,4300	0,0 <sup>a</sup>	-1010,6943	0,0 <sup>a</sup>	-1010,5475	0,0 <sup>a</sup>	-1007,4936	0,0 <sup>a</sup>
<b>2ab</b>	-1010,4293	0,4	-1010,6937	0,4	-1010,5468	0,4	-1007,4927	0,5
<b>2b</b>	-1010,4338	-2,4	-1010,6978	-2,2	-1010,5511	-2,2	-1007,4974	-2,4
<b>2bb'</b>	-1010,4288	0,7	-1010,6927	1,0	-1010,5456	1,2	-1007,4919	1,1
<b>2b'</b>	-1010,4338	-2,4	-1010,6978	-2,2	-1010,5511	-2,2	-1007,4974	-2,4
<b>2a'b'</b>	-1010,4293	0,4	-1010,6937	0,4	-1010,5468	0,4	-1007,4927	0,5
<b>2a'</b>	-1010,4300	0,0	-1010,6943	0,0	-1010,5475	0,0	-1007,4936	0,0
<b>2aa'</b>	-1010,4076	14,0	-1010,6726	13,6	-1010,5253	13,5	-1007,4687	15,7

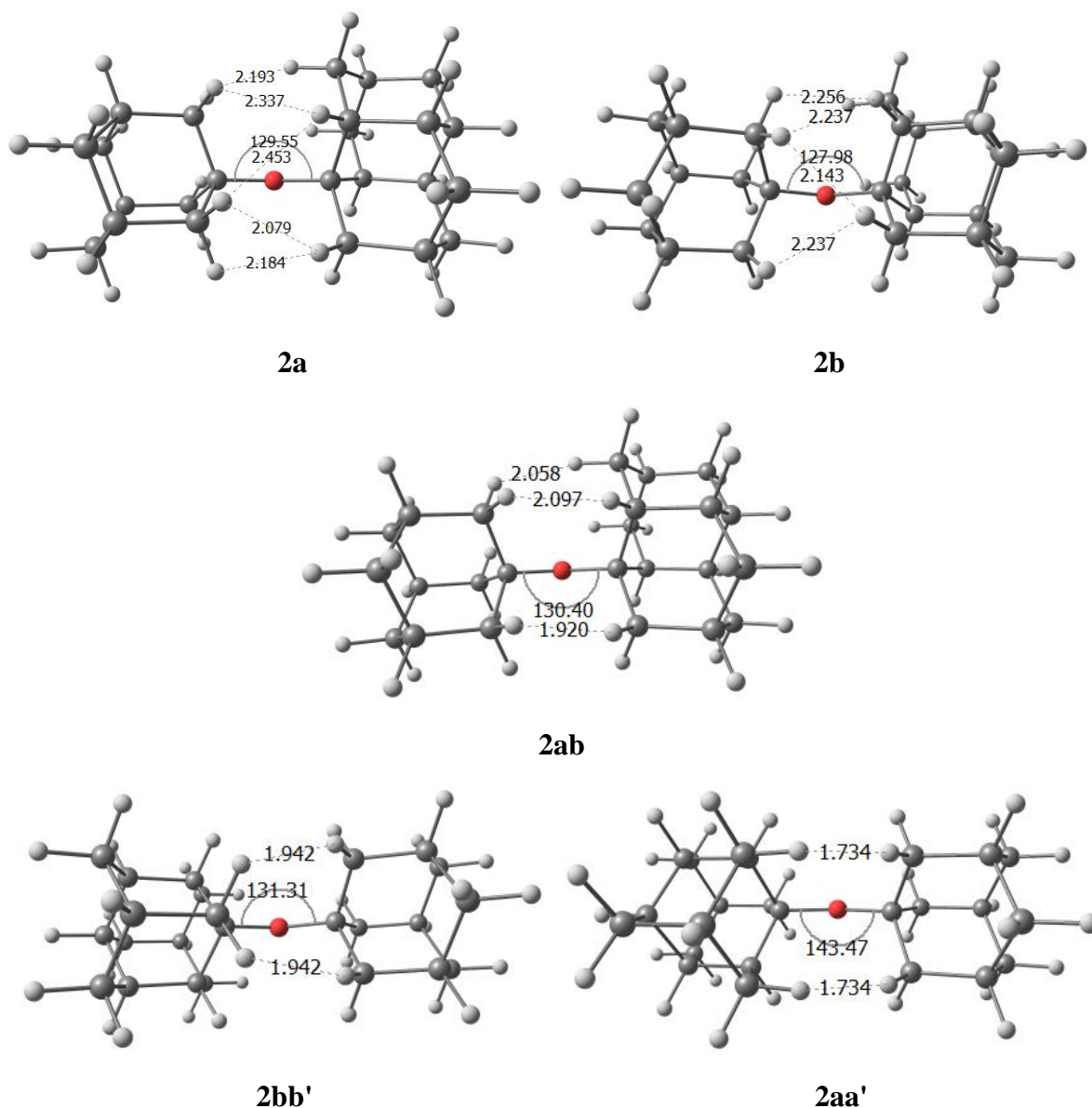
<sup>a</sup> Za prikazivanje relativnog odnosa energija dobivenih struktura je za svaku razinu teorije odabrana struktura **2a** kao referentna vrijednost energije te je uspoređivana samo s energijama struktura dobivenim na istoj razini teorije (uspoređivane su energije samo unutar istog stupca).



Slika 20. Odnos relativnih energija struktura **2a**, **2ab**, **2b**, **2bb'**, **2b'**, **2a'b'**, **2a'** i **2aa'** s obzirom na **2a**; prikazano za sve izračunate razine teorije zasebno. Prijelazna struktura **2aa'** je dva puta prikazana kako bi se naznačila potpuna rotacija C–O veza.

Iz tablice 2 vidljivo je da je konformer **2b** najniže energije. Barijera za rotaciju iz strukture **2a** u **2b** odnosno iz **2a'** u **2b'** je veoma niska ( $0,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), niža od barijera za rotaciju dimetil-etera, di(adamant-1-il)-etera i di-*tert*-butil-etera ( $2,7$ ,  $2,6$  odnosno  $1,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) pri B3LYP-D3/6-31G(d,p) razini teorije. Slično vrijedi i za barijeru rotacije iz **2b** u **2b'** koja iznosi svega  $0,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Naprotiv, barijera za rotaciju iz **2a** u **2a'** ( $14,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) je znatno veća od barijera za rotaciju u di(adamant-1-il)-eteru i dimetil-eteru. Relativne energije na različitim razinama teorije se uglavnom neznatno razlikuju, dodatno potvrđujući opravdanost odabranog pristupa.

Na slici 16 može se promotriti odnos prostorno najbližih H–H udaljenosti vodikovih atoma iz diamantila i adamantila kod konformera **2a** i **2b** te prijelaznih struktura **2aa'**, **2ab** i **2bb'** kao i razlika u C–O–C kutovima s gornje strane molekule.

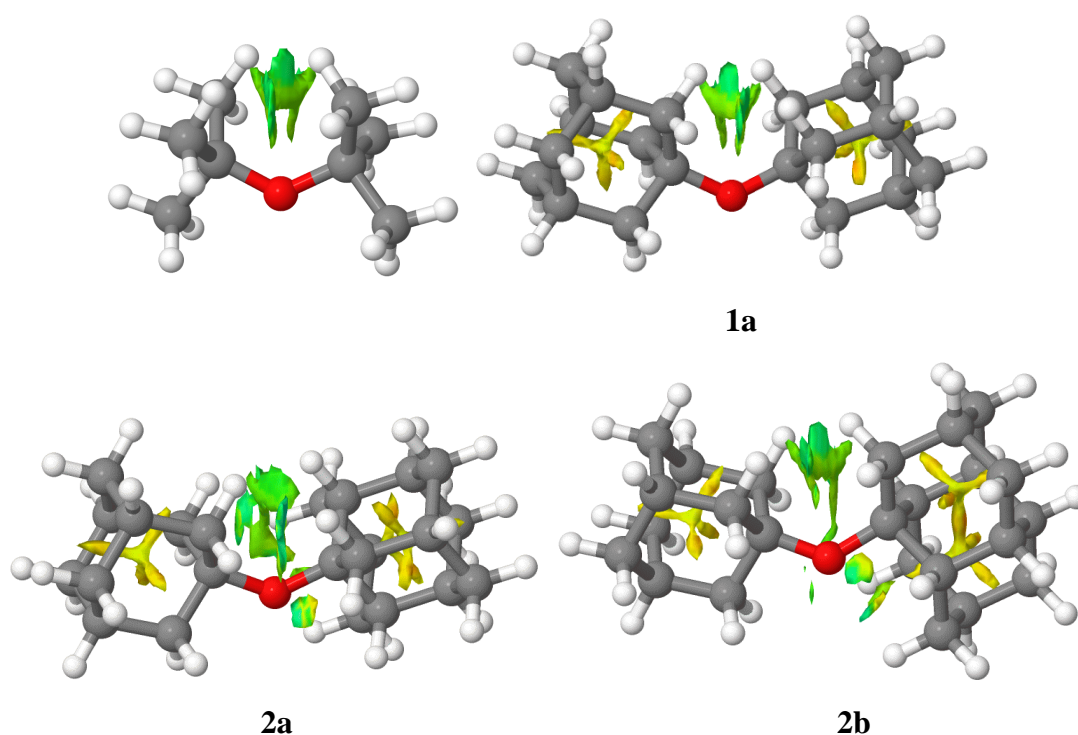


Slika 21. Strukture **2a**, **2b**, **2ab**, **2bb'** i **2aa'** s naznačenim udaljenostima u Å između dva najbliža vodikova atoma dviju skupina i C–O–C kutovima u stupnjevima.

Sve prikazane strukture imaju H–H kontakte bliske van der Waalsovom radijusu za dva atoma vodika i mnogo veće C–O–C kutove od vode. Usporedbom podataka za strukture **2a** i **2b** može se pretpostaviti zašto je **2b** struktura nešto stabilnija. Naime, za strukturu **2a** najkraća H–H udaljenost je 2,08 Å i C–O–C kut je 129,6°, a za strukturu **2b** 2,14 Å i 128,0°. Pritom prijelazna struktura **2ab** između njih ima prošireni kut (130,4°) i najkraću H–H udaljenost od 1,92 Å što objašnjava postojanje barijere za prijelaz iz strukture **2a** u **2b**. Prijelazne strukture **2bb'** i **2aa'** imaju pak po dva H–H kontakta na udaljenostima *manjim* od 2 Å (1,94 za **2bb'**, a

čak 1,73 za **2aa'**) te su njihovi C–O–C kutovi 131,3° odnosno 143,5°. Dok je kut od 131,3° za samo par stupnjeva viši od kutova minimuma, 143,5° odstupa za desetak stupnjeva. Struktura **2aa'** ima puno bliskije H–H kontakte i puno veći kut, stoga činjenica da je njena relativna energija najviša nije začuđujuća; ovdje se očito prelazi granica iz povoljne disperzijske interakcije u nepovoljnu steričku repulziju. Iz svih navedenih podataka, može se zaključiti da molekula **2** zasigurno teže rotira oko C–O veza od etera **1** te da je određena H–H odbijanja djelomično destabiliziraju.

Kako bi se dodatno razmotrio intramolekulski utjecaj Londonovih privlačnih sila, također se vizualizirao doprinos nekovalentnih interakcija u strukturama istraživanih etera korištenjem programa NCIPLOT (slika 22).<sup>77</sup> NCI (engl. *Non-Covalent Interactions*) je često korišteni vizualizacijski indeks koji omogućava identifikaciju relevantnih nekovalentnih interakcija putem elektronske gustoće koja se može dobiti iz provedenih DFT računa.



Slika 22. NCI dijagrami struktura di-*tert*-butil-etera, **1a**, **2a** i **2b**; povoljne intramolekulske Londonove interakcije prikazane su zelenom bojom.

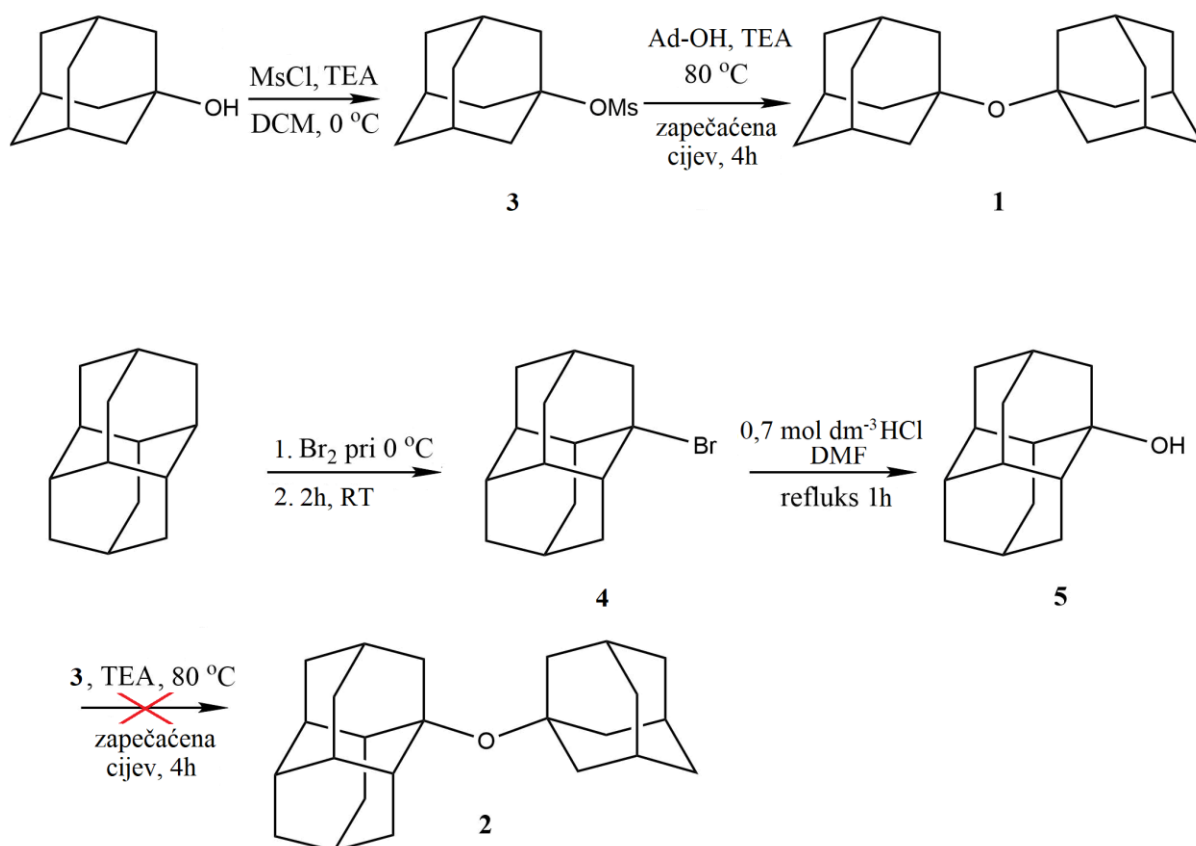
Usporedbom NCI dijagrama dobivenih na temelju elektronske gustoće iz računa provedenih na B3LYP-D3(BJ)/6-311+G(d,p) razini teorije može se uočiti da di-*tert*-butil-eter te diamantoidni eteri **1** i **2** posjeduju sličnu strukturnu regiju u kojoj do izražaja dolaze privlačne

intramolekulske interakcije (područje obojeno zeleno na slici 22). Valja napomenuti da kod dimetil-etera vizualizacija istom metodom ne rezultira nikakvim područjem bliskih kontakata između metila. NCI dijagrami strukturnih minimuma **2a** i **2b** su međusobno usporedivi što nije iznenađujuće s obzirom da je njihova energetska razlika  $2,2 \text{ kcal mol}^{-1}$  prema navedenoj razini teorije te ide u prilog tvrdnji da su prijelazna stanja odgovorna za otežaniju rotaciju etera **2**, a ne sama energetika dvaju konformera. Dobiveni rezultati još jednom potvrđuju da su Londonove sile važan faktor u ovakvim voluminoznim sustavima te u promatranj seriji najviše stabiliziraju sterički relativno slobodan di-*tert*-butil-eter nakon čega slijedi adamantanski eter **1**, a najviše destabilizacije je prisutno kod etera **2** gdje do izražaja dolaze i odbojne sile između daljnjih strukturnih fragmenata diamantoidnih kaveza.

Nakon detaljne teorijske analize strukturnih svojstava etera **1** i **2** slijedila je njihova sintetska priprava. Također je bilo u planu poboljšati iskorištenje reakcije za poznati spoj **1**, što je opisano u narednom poglavlju.



### 4.3. Priprava di(adamant-1-il)-etera (**1**) i adamant-1-il-diamant-1-il-etera (**2**)



Slika 23. Shema sinteze diamantoidnih etera.

#### 4.3.1. Priprava di(adamant-1-il)-etera (**1**)

U reakciji priprave etera **1** potrebno je zapečatiti reakcijsku smjesu kako ne bi došlo do isparavanja TEA prilikom zagrijavanja na temperaturi od 80 °C ( $t_v(\text{TEA}) = 89 \text{ °C}$ ). TEA služi kao baza koja deprotonira adamantan-1-ol, čineći ga nukleofilnijim. Mezilat je dobra izlazna skupina te reakcijom mezilata **3** nastaje relativno stabilan adamant-1-il kation koji potom reagira s deprotoniranim adamantan-1-olom dajući produkt **1**. Adamantanski eter **1** nastaje S<sub>N</sub>1 reakcijom zbog nemogućnosti nukleofilnog napada sa suprotne strane ugljikovog atoma u odnosu na izlaznu skupinu, kao što je već bilo detaljno opisano u literaturnom pregledu. Zbog inertne prirode eterske skupine nema bojazni od raspada spoja **1** prilikom njegovog pročišćavanja. Eter **1** je uspješno pripremljen uz iskorištenje od 71 %, što predstavlja znatno poboljšanje u usporedbi s do sada poznatim literaturnim podacima.<sup>51-55</sup>

#### 4.3.2. Pokušaj pripreve adamant-1-il-diamant-1-il-etera (2)

Analognom reakcijom kakvom je dobiven eter **1** pokušana je priprava željenog etera **2** te su u tu svrhu pripremljeni metansulfonat (**3**) i diamantanski alkohol (**5**). Razlozi korištenja zapečaćene cijevi i TEA su identični kao i prilikom sinteze etera **1**. Nakon pročišćavanja sirove reakcijske smjese na stupcu silikagela, TLC i NMR analizom pojedinih frakcija nađeni su početni spojevi, a ciljani eter **2** nije detektiran.

Veći potencijal za stabilizaciju disperzijom zbog većeg diamantanskog kaveza u eteru **2** nije efektivno ostvaren jer u reakciji očito prevladavaju odbojne sile zbog previše bliskih kontakata vodika. Prevladavajući sterički efekt se očituje i u teorijskim rezultatima: nađena povišena barijera za rotaciju oko C–O veze i veličina C–O–C kuta. Napad diamantan-1-ola na adamantilni kation u reakciji kondenzacije je stoga vjerojatno veoma otežan zbog steričkih razloga. Alternativna metoda za pripravu etera **2** potencijalno bi uključivala pripravu mezilata na diamantanskom fragmentu nakon čega bi došlo do nastanka diamantanskog karbokationa te bi u prisutnosti TEA slijedio nukleofilni napad adamantanskog alkohola.

#### 4.3.3. Priprava adamant-1-il-metansulfonata (3)

Za sintezu adamantanskog etera **1** bilo je potrebno prethodno pripremiti adamantanski metansulfonat **3**. Mehanizam reakcije je prikazan na slici 10. Prilikom pripreve spoja **3** reakcijsku smjesu je potrebno hladiti kako ne bi dolazilo do njegovog raspada. TEA ima ulogu nenukleofilne baze, tj. služi za deprotoniranje adamantan-1-ola kako bi on postao bolji nukleofil, a da pritom ne dođe do nukleofilnog napada baze. TEA također veže kloridne ione koji se oslobađaju u otopinu iz mezil-klorida, pri čemu nastaje sol koja se taloži kao bijela krutina u smjesi. Tako se sprečava nastajanje 1-kloradamantana, nusprodukta reakcije, i pomiče ravnoteža reakcije u smjeru nastajanja produkta **3**. Upravo zbog opasnosti od nastajanja 1-kloradamantana važno je da se reakcijska smjesa prilikom izolacije produkta ispire s razrijeđenom vodenom otopinom sumporne kiseline, a ne primjerice vodenom otopinom klorovodične kiseline. Mezilat **3** je uspješno pripremljen uz iskorištenje od 98 %.

#### 4.3.4. Priprava 1-bromdiamantana (4)

Za pripravu bromida **4** prilikom dokapavanja broma na diamantan potrebno je hladiti reakcijsku smjesu jer je reakcija egzotermna te bi povišenje temperature moglo dovesti do neželjene disupstitucije diamantana.<sup>48</sup> Nakon dodatka broma reakcijska smjesa se miješa na

sobnoj temperaturi te nastaje 1-supstituirani diamantan, kako je opisano u literaturnom pregledu (slika 9). Reakcija je  $S_N1$  tipa; brom deprotonira diamantan na položaju 1, pri čemu nastaju diamantil kation, plinoviti bromovodik i bromid. Bromid reagira s diamant-1-il kationom i daje produkt **4**. Po završetku reakcije se u smjesu dodaje diklormetan te natrijev sulfid kako bi se uklonio višak neizreagiranog broma. Sirovi produkt dobiven nakon uparavanja otapala prekrizaliziran je iz *n*-heksana kako bi se uklonile zaostale nečistoće te se dobio čisti bromdiamantan **4**, a iskorištenje reakcije je iznosilo 98 %.

#### 4.3.5. Priprava diamantan-1-ola (**5**)

Reakcija priprave **5** je  $S_N1$  tipa; bromid **4** ionizira uz pomoć katalizatora (protoni iz razrijeđene vodene otopine klorovodične kiseline) te zatim voda nukleofilno napada nastali diamant-1-il kation čime se dobiva alkohol **5**. Bromid je bolja izlazna skupina od hidroksida što objašnjava visoko iskorištenje reakcije od 99 %. DMF u reakcijskoj smjesi služi za povećanje topljivosti početnog bromida **4** te alkohola **5** koji su slabo topljivi u vodi. Zbog toga se po završetku reakcije reakcijska smjesa izlije u vodu kako bi došlo do taloženja nastalog diamantan-1-ola (**5**).

## § 5. ZAKLJUČAK

U sklopu ovog diplomskog rada provedena je konformacijska analiza etera **1** i **2** te je također uspješno sintetiziran eter **1** u izvrsnom iskorištenju, dok eter **2** nije pripremljen na analogan način. Eter **1** pripremljen je reakcijom adamant-1-il-metansulfonata i adamantan-1-ola uz TEA kao bazu, pri čemu je adamant-1-il-metansulfonat prethodno sintetiziran iz adamantan-1-ola i mezil-klorida.

Za eter **1** korištenjem B3LYP-D3/6-31G(d,p) razine teorije pronađena su dva konformera, koji čine konformacijski par, i jedna prijelazna struktura. Na istoj razini teorije su za eter **2** pronađena četiri stabilna konformera (dva konformacijska para) i četiri prijelazne strukture (dvije strukture su činile konformacijski par). Svim nađenim strukturama također je izračunata elektronska energija na B3LYP-D3(BJ)/6-311+G(d,p), B3LYP-D3(BJ)/aug-cc-pVDZ i DLPNO-CCSD(T)/cc-pVDZ razinama teorije te je određena njihova relativna energija. Na temelju izračunatih podataka može se zaključiti da je odabrana razina teorije pogodna za provedena istraživanja te je nađeno da je eter **2** nešto nestabilniji od bis-adamantanskog etera **1** i posjeduje nešto otežaniju rotaciju oko središnje C–O veze. Za razliku od adamantanskog etera **1** gdje dolazi energetski povoljna Londonova intramolekulska interakcija, kod etera **2** u određenim izračunatim strukturama dolazi do pojave steričkih repulzija zbog prebliskih H–H kontakata. Navedeno je i vjerojatni razlog zašto eter **2** nije uspješno sintetski pripremljen, za razliku od etera **1** koji je dobiven u dobrom iskorištenju od 71 %. Moguća metoda sinteze etera **2** koja bi se još mogla pokušati provesti uključuje pripremu diamantanskog mezilata i njegovu kondenzaciju s adamantan-1-olom.

## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

a.u. – *arbitrary unit*

B3LYP – Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr

CC – *coupled-cluster*

DFT – *density functional theory*

DMF – dimetilformamid

MeOH – metanol

NMR – nuklearna magnetna rezonancija

TEA – trietilamin

TMS – trimetilsilan

## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. A. T. Balaban, P. v. R. Schleyer, *Tetrahedron* **34** (1978) 3599–3609.
2. P. v. R. Schleyer, M. M. Donaldson, R. D. Nicholas, C. Cupas, *Org. Synth.* **5** (1973) 16; **42** (1962) 8.
3. T. M. Gund, W. Thielecke, P. v. R. Schleyer, *Org. Synth.* **6** (1988) 375; **53** (1973) 30.
4. H. Decker, *Angew. Chem.* **37** (1924) 795–822.
5. S. Landa, V. Machacek, *Collection Czech. Chem. Commun.* **5** (1933) 1–5.
6. V. Prelog, R. Seiwerth, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **74** (1941) 1644–1648.
7. S. Hala, S. Landa, V. Hanus, *Angew. Chem.* **78** (1966) 1060.
8. C. Cupas, P. v. R. Schleyer, D. J. Trecker, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 917–918.
9. P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 3292.
10. M. A. McKervery, *Tetrahedron* **36** (1979) 971–992.
11. R. A. Alexander, C. E. Knight, D. D. Whitehurst, USA 4952749, 1990.
12. R. A. Alexander, C. E. Knight, D. D. Whitehurst, USA 4952747, 1990; A. S. Cullick, R. E. Roach, USA 5016712, 1991; R. D. Partridge, D. D. Whitehurst, USA 5080776, 1992; A. S. Cullick, USA 5245104, 1993.
13. E. I. Bagrii, R. E. Safir, Yu. A. Arinicheva, *Pet. Chem.* **50** (2010) 1–16.
14. W. L. Yang, J. D. Fabbri, T. M. Willey, J. R. I. Lee, J. E. Dahl, R. M. K. Carlson, P. R. Schreiner, A. A. Fokin, B. A. Tkachenko, N. A. Fokina, W. Meevasana, N. Mannella, K. Tanaka, X. J. Zhou, T. van Buuren, M. A. Kelly, Z. Hussain, N. A. Melosh, Z.-X. Shen, *Science* **316** (2007) 1460–1462.
15. R. C. Fort, P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **64** (1964) 277–300.
16. J. Brecht, J. Houben, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **35** (1902) 1286–1292.
17. K. J. Shea, *Tetrahedron* **36** (1980) 1683–1715.
18. K. Banert, M. Heck, A. Ihle, J. Kronawitt, T. Pester, T. Shoker, *J. Org. Chem.* **83** (2018) 5138–5148.
19. L. Cao, M. Šekutor, P. Y. Zavalij, K. Mlinarić-Majerski, R. Glaser, L. Isaacs, *Angew. Chem. Int.* **53** (2014) 988–993.

20. J. Hostaš, D. Sigwalt, M. Šekutor, H. Ajani, M. Dubecký, J. Řezáč, P. Y. Zavalij, L. Cao, C. Wohlschlager, K. Mlinarić-Majerski, L. Isaacs, R. Glaser, P. Hobza, *Chem. Eur. J.* **22** (2016) 17226–17238.
21. M. Šekutor, K. Molčanov, L. Cao, L. Isaacs, R. Glaser, K. Mlinarić-Majerski, *Eur. J. Org. Chem.* (2014) 2533–2542.
22. D. Sigwalt, M. Šekutor, L. Cao, P. Y. Zavalij, J. Hostaš, H. Ajani, P. Hobza, K. Mlinarić-Majerski, R. Glaser, L. Isaacs, *J. Am. Chem. Soc.* **139** (2017) 3249–3258.
23. F. Schibilla, J. Voskuhl, N. A. Fokina, J. E. P. Dahl, P. R. Schreiner, B. J. Ravoo, *Chem. Eur. J.* **23** (2017) 16059–16065.
24. J. Voskuhl, M. Waller, S. Bandaru, B. A. Tkachenko, C. Fregonese, B. Wibbeling, P. R. Schreiner, B. J. Ravoo, *Org. Biomol. Chem.* **10** (2012) 4524–4530.
25. S. D. Karlen, R. Ortiz, O. L. Chapman, M. A. Carcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 6554–6555.
26. K. A. Agnew-Francis, C. M. Williams, *Adv. Synth. Catal.* **358** (2016) 675–700.
27. M. S. Balakrishna, S. Teipel, A. A. Pinkerton, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.* **40** (2001) 1802–1808.
28. H. Yan, J. N. Hohman, F. H. Li, C. Jia, D. Solis-Ibarra, B. Wu, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, B. A. Tkachenko, A. A. Fokin, P. R. Schreiner, A. Vailionis, T. R. Kim, T. P. Devereaux, Z.X. Shen, N. A. Melosh, *Nat. Mater.* **16** (2017) 349–357.
29. L. Wanka, K. Iqbal, P. R. Schreiner, *Chem. Rev.* **113** (2013) 3516–3604.
30. J. P. Wagner, P. R. Schreiner, *Angew. Chem. Int.* **54** (2015) 12274–12296.
31. A. A. Fokin, L. V. Chernish, P. A. Gunchenko, E. Yu. Tikhonchuk, H. Hausmann, M. Serafin, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, P. R. Schreiner, *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 13641–13650.
32. A. A. Fokin, T. S. Zhuk, S. Blomeyer, C. Pérez, L. V. Chernish, A. E. Pashenko, J. Antony, Y. V. Vishnevskiy, R. J. F. Berger, S. Grimme, C. Logemann, M. Schnell, N. W. Mitzel, P. R. Schreiner, *J. Am. Chem. Soc.* **139** (2017) 16696–16707.
33. S. Rösel, H. Quanz, C. Logemann, J. Becker, E. Mossou, L. Cañadillas-Delgado, E. Caldeweyher, S. Grimme, P. R. Schreiner, *J. Am. Chem. Soc.* **139** (2017) 7428–7431.
34. H. Sarker, M. L. Greer, S. C. Blackstock, *J. Org. Chem.* **61** (1996) 3177–3182.
35. A. Debuigne, D. Chan-Seng, L. Li, G. K. Hamer, M. K. Georges, *Macromolecules* **40** (2007) 6224–6232.

36. L. Chen, P. Ren, B. P. Carrow, *J. Am. Chem. Soc.* **138** (2016) 6392–6395.
37. O. Moncea, M. A. Gunawan, D. Poinot, H. Cattey, J. Becker, R. I. Yurchenko, E. D. Butova, H. Hausmann, M. Šekutor, A. A. Fokin, J.-C. Hierso, P. R. Schreiner, *J. Org. Chem.* **81** (2016) 8759–8769.
38. D. Ebeling, M. Šekutor, M. Stieffermann, J. Tschakert, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, A. Schirmeisen, P. R. Schreiner, *ACS Nano* **11** (2017) 9459–9466.
39. G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. G. Shih, V. V. Krishnamurthy, G. D. Mateescu, G. Liang, G. Sipos, V. Buss, T. M. Gund, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2764–2772.
40. T. M. Gund, M. Nomura, P. v. R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **39** (1973) 2987–2994.
41. T. M. Gund, M. Nomura, V. Z. Williams, Jr., P. v. R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* **56** (1970) 4875–4878.
42. D. Faulkner, R. A. Glendinning, D. E. Johnston, M. A. McKervey, *Tetrahedron Lett.* **20** (1971) 1671–1674.
43. T. Courtney, D. E. Johnston, M. A. McKervey, J. J. Rooney, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1** (1972) 2691–2696.
44. F. Blaney, D. E. Johnston, M. A. McKervey, J. J. Rooney, *Tetrahedron Lett.* **2** (1975) 99–100.
45. K. Mlinarić-Majerski, M. Šekutor, I. Škorić, *Kem. Ind.* **60** (2011) 619–631.
46. M. A. Gunawan, J.-C. Hierso, D. Poinot, A. A. Fokin, N. A. Fokina, B. A. Tkachenko, P. R. Schreiner, *New J. Chem.* **38** (2014) 28–41.
47. H. Schwertfeger, A. A. Fokin, P. R. Schreiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 1022–1036.
48. T. M. Gund, P. v. R. Schleyer, G. D. Unruh, G. J. Gleicher, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 2995–3003.
49. R. K. Crossland, K. L. Servis, *J. Org. Chem.* **36** (1970) 3195–3196.
50. P. v. R. Schleyer, R. D. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 2700–2707.
51. U. Kraatz, *Chem. Ber.* **106** (1973) 3095–3096.
52. R. J. Cremllyn, R. M. Ellam, N. Akhtar, *Phosphorus and Sulfur* **7** (1979) 251–264.
53. M. E. Lloris, J. Marquet, M. Moreno-Manas, *Tetrahedron Lett.* **31** (1990) 7489–7492.
54. M. E. Lloris, N. Gálvez, J. Marquet, M. Moreno-Manas, *Tetrahedron Lett.* **47** (1991) 8031–8042.



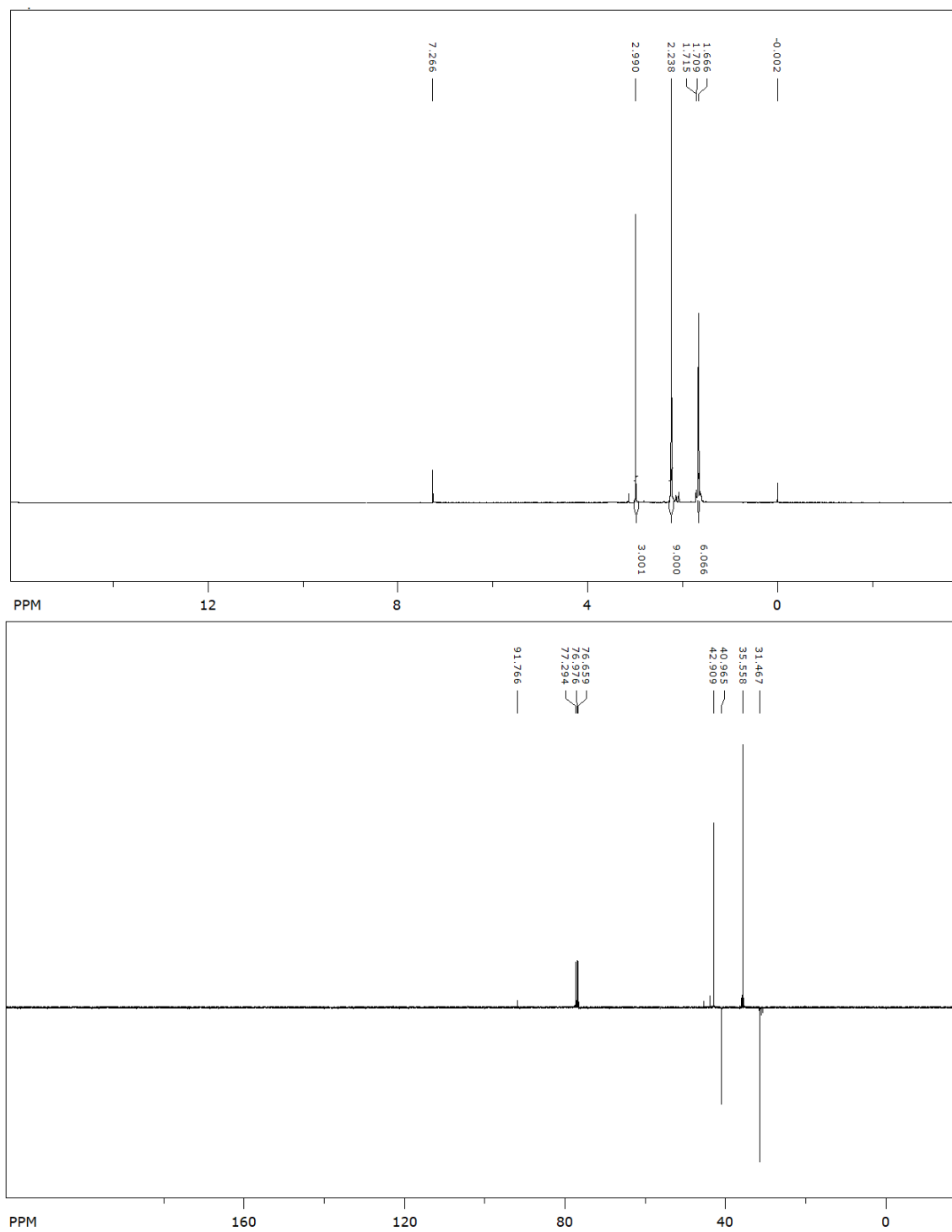
55. X. Creary, E. D. Willis, M. Gagnon, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 18114–18120.
56. T. L. Lohr, Z. Li, R. S. Assary, L. A. Curtiss, T. J. Marks, *ACS Catal.* **5** (2015) 3675–3679.
57. A.W. Leach, *Molecular modelling: Principles and Applications*, Second edition (2001), Pearson Education Limited, UK, str. 457.
58. C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, Second edition (2002) Wiley, New York, 1961, str. 40–46.
59. A.W. Leach, *Molecular modelling: Principles and Applications*, Second edition (2001), Pearson Education Limited, UK, str. 458.
60. C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, Second edition (2002) Wiley, New York, str. 249–304.
61. L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23** (1927) 542–548.
62. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136** (1964) B864–B871.
63. W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140** (1965) A1113–A1138.
64. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648–5652; C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev.* **37** (1988) 785–789; S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58** (1980) 1200–1211.
65. S. Grimme, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **1** (2011) 211–228.
66. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **132** (2010) 154104.
67. A. D. Becke, E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **122** (2005) 154101; A. D. Becke, E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **123** (2005) 024101; A. D. Becke, E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **124** (2006) 174104.
68. A. A. Fokin, B. A. Tkachenko, P. A. Gunchenko, D. V. Gusev, P. R. Schreiner, *Chem. Eur. J.* **11** (2005) 7091–7101.
69. S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **32** (2011) 1456–1465.
70. C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, Second edition (2002) Wiley, New York, 1961, str. 224–227.
71. J. Čížek, *J. Phys. Chem.* **45** (1966) 4256.
72. F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2** (2012) 73–78.
73. E. Paulechka, A. Kazakov, *J. Phys. Chem. A* **121** (2017) 4379–4387.
74. C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, Second edition (2002) Wiley, New York, str. 166–180.

75. Gaussian 09, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
76. A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 441–451.
77. E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A. J. Cohen, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 6498–6506; J. Contreras-García, E. R. Johnson, S. Keinan, R. Chaudret, J.-P. Piquemal, D. N. Beratan, W. Yang, *J. Chem. Theory Comput.* **7** (2011) 625–632.

## § 8. DODATAK

### Prilog 1.

$^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR spektri adamant-1-il-metansulfonata (**3**) u  $\text{CDCl}_3$  pri  $25^\circ\text{C}$ .



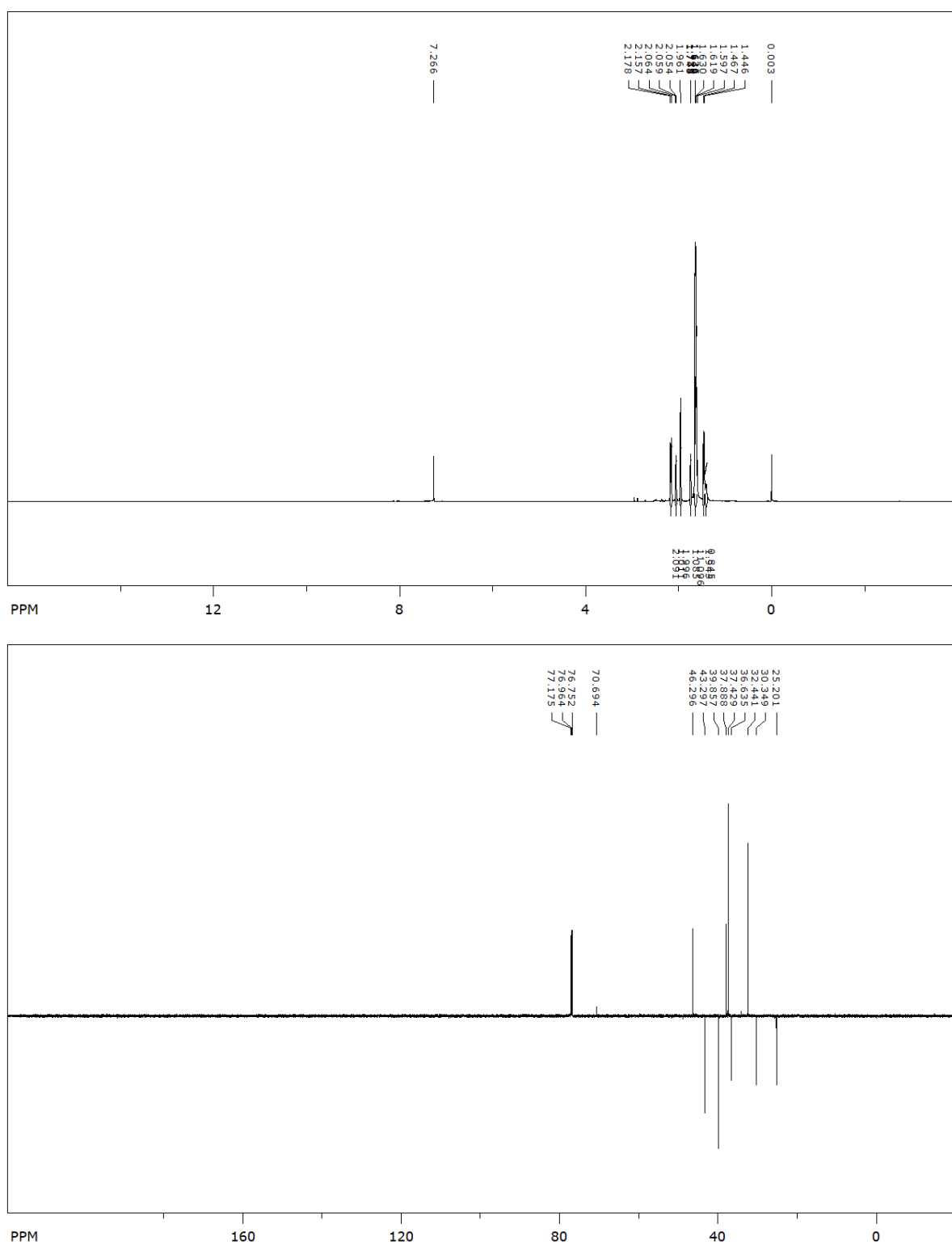
**Prilog 2.**

$^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR spektri di(adamant-1-il)-etera (**1**) u  $\text{CDCl}_3$  pri  $25^\circ\text{C}$ .





## Prilog 4.

 $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR spektri diamantan-1-ola (**5**) u  $\text{CDCl}_3$  pri  $25^\circ\text{C}$ .

**Prilog 5.**Kartezijeve koordinate atoma konformera di(adamant-1-il)-etera (**1a**) u Å.

Redni broj atoma	Atomski broj	Atomski tip	Koordinate /Å		
			X	Y	Z
1	6	0	3.698619	1.112449	0.435513
2	6	0	2.230528	1.576186	0.430690
3	6	0	1.286835	0.433116	-0.001860
4	1	0	2.088028	2.418251	-0.256217
5	1	0	1.924165	1.917774	1.426222
6	6	0	1.700406	-0.029387	-1.418302
7	6	0	4.091969	0.652345	-0.982458
8	6	0	3.170048	-0.502834	-1.419277
9	1	0	1.556501	0.808097	-2.110976
10	1	0	1.057924	-0.846243	-1.757014
11	6	0	3.853938	-0.064096	1.419568
12	6	0	1.459621	-0.737417	0.989266
13	6	0	3.318211	-1.680578	-0.434017
14	1	0	3.442618	-0.831060	-2.430066
15	6	0	2.929140	-1.218255	0.985033
16	1	0	4.352035	-2.048920	-0.437810
17	1	0	2.677883	-2.515736	-0.746917
18	1	0	0.804548	-1.571643	0.717535
19	1	0	1.173335	-0.406386	1.993855
20	1	0	3.599209	0.259456	2.436954
21	1	0	4.896709	-0.405948	1.441122
22	1	0	3.030310	-2.055971	1.686209
23	1	0	4.342129	1.944270	0.747568
24	1	0	5.139604	0.324977	-0.997091
25	1	0	4.005218	1.489181	-1.687158
26	6	0	-1.286835	0.433116	0.001861
27	6	0	-1.700406	-0.029388	1.418302

---

28	6	0	-3.170048	-0.502834	1.419276
29	6	0	-4.091969	0.652344	0.982458
30	6	0	-3.698619	1.112449	-0.435512
31	1	0	-4.005218	1.489181	1.687159
32	1	0	-5.139604	0.324977	0.997091
33	6	0	-2.230528	1.576186	-0.430690
34	1	0	-1.556501	0.808096	2.110976
35	1	0	-1.057924	-0.846243	1.757014
36	1	0	-2.088028	2.418251	0.256218
37	1	0	-1.924165	1.917774	-1.426222
38	6	0	-3.853938	-0.064096	-1.419568
39	1	0	-4.342129	1.944270	-0.747568
40	6	0	-3.318211	-1.680579	0.434016
41	1	0	-3.442618	-0.831060	2.430065
42	6	0	-1.459621	-0.737417	-0.989266
43	6	0	-2.929140	-1.218255	-0.985033
44	1	0	-0.804548	-1.571643	-0.717535
45	1	0	-1.173335	-0.406386	-1.993855
46	1	0	-3.599209	0.259457	-2.436954
47	1	0	-4.896709	-0.405948	-1.441122
48	1	0	-3.030310	-2.055970	-1.686209
49	1	0	-2.677883	-2.515736	0.746916
50	1	0	-4.352035	-2.048920	0.437809
51	8	0	0.000000	1.067683	0.000000



**Prilog 6.**Kartezijeve koordinate atoma prijelazne strukture di(adamant-1-il)-etera (**1ts**) u Å.

Imaginarna vibracija: -47,8671

Redni broj atoma	Atomski broj	Atomski tip	Koordinate /Å		
			X	Y	Z
1	6	0	3.717902	-1.210995	0.000001
2	6	0	2.233455	-1.619953	0.000001
3	6	0	1.308411	-0.379573	-0.000001
4	1	0	1.995797	-2.227632	0.880851
5	1	0	1.995797	-2.227634	-0.880847
6	6	0	1.624802	0.453115	1.263713
7	6	0	4.013637	-0.372623	1.259416
8	6	0	3.112127	0.877677	1.261267
9	1	0	1.395038	-0.147845	2.152203
10	1	0	0.998230	1.348891	1.305150
11	6	0	4.013637	-0.372625	-1.259416
12	6	0	1.624803	0.453113	-1.263714
13	6	0	3.400049	1.719019	-0.000000
14	1	0	3.314054	1.477402	2.157858
15	6	0	3.112128	0.877676	-1.261267
16	1	0	4.446373	2.051004	-0.000000
17	1	0	2.778871	2.624488	-0.000001
18	1	0	0.998231	1.348890	-1.305154
19	1	0	1.395040	-0.147847	-2.152204
20	1	0	3.832021	-0.970235	-2.162090
21	1	0	5.070462	-0.075892	-1.279414
22	1	0	3.314056	1.477401	-2.157858
23	1	0	4.342518	-2.113222	0.000001
24	1	0	5.070461	-0.075890	1.279415
25	1	0	3.832020	-0.970233	2.162092
26	6	0	-1.308824	-0.377418	-0.000000

---

27	6	0	-2.023874	-0.923542	-1.256183
28	6	0	-3.512590	-0.521113	-1.260529
29	6	0	-4.200675	-1.085248	-0.000001
30	6	0	-3.512590	-0.521115	1.260528
31	1	0	-4.146200	-2.181524	-0.000002
32	1	0	-5.265593	-0.818261	-0.000001
33	6	0	-2.023874	-0.923544	1.256182
34	1	0	-1.914422	-2.014065	-1.267482
35	1	0	-1.517443	-0.541240	-2.151541
36	1	0	-1.914422	-2.014067	1.267480
37	1	0	-1.517443	-0.541242	2.151540
38	6	0	-3.617741	1.016794	1.258531
39	1	0	-3.997232	-0.925297	2.158316
40	6	0	-3.617741	1.016796	-1.258529
41	1	0	-3.997232	-0.925294	-2.158318
42	6	0	-1.427837	1.162629	0.000001
43	6	0	-2.922231	1.572352	0.000001
44	1	0	-0.942419	1.588191	-0.883446
45	1	0	-0.942420	1.588189	0.883450
46	1	0	-3.150074	1.428715	2.162428
47	1	0	-4.670518	1.327432	1.273865
48	1	0	-2.981276	2.668150	0.000002
49	1	0	-3.150073	1.428718	-2.162426
50	1	0	-4.670517	1.327435	-1.273864
51	8	0	0.005060	-0.977002	-0.000000

**Prilog 7.**Kartezijeve koordinate atoma konformera adamant-1-il-diamant-1-il-etera (**2a**) u Å.

Redni broj atoma	Atomski broj	Atomski tip	Koordinate /Å		
			X	Y	Z
1	6	0	4.047920	-0.137317	-1.240355
2	6	0	2.551302	-0.181022	-1.599714
3	6	0	1.669574	-0.033969	-0.340846
4	1	0	2.294296	-1.126928	-2.090167
5	1	0	2.291824	0.623579	-2.297469
6	6	0	2.020475	-1.176913	0.637754
7	6	0	4.372419	-1.288800	-0.267746
8	6	0	3.519060	-1.138005	1.006975
9	1	0	1.769949	-2.132088	0.162624
10	1	0	1.417160	-1.090285	1.547199
11	6	0	4.365684	1.211226	-0.564527
12	6	0	2.008789	1.311468	0.335681
13	6	0	3.836568	0.209900	1.683361
14	1	0	3.739420	-1.960580	1.698663
15	6	0	3.509017	1.357242	0.708174
16	1	0	4.894913	0.250405	1.970842
17	1	0	3.248165	0.317574	2.603931
18	1	0	1.408779	1.441034	1.243132
19	1	0	1.771767	2.135892	-0.344359
20	1	0	4.156643	2.037591	-1.255964
21	1	0	5.431467	1.266412	-0.308340
22	1	0	3.721800	2.320998	1.187240
23	1	0	4.644797	-0.244342	-2.154477
24	1	0	5.439273	-1.277512	-0.010039
25	1	0	4.166046	-2.254742	-0.746128
26	6	0	-0.914810	0.297600	-0.344944
27	6	0	-0.993165	1.840326	-0.351586

---

28	6	0	-2.404924	2.330147	0.012414
29	6	0	-3.416625	1.788890	-1.009127
30	6	0	-3.369733	0.254626	-0.996358
31	1	0	-3.176747	2.165857	-2.011760
32	1	0	-4.429154	2.137012	-0.766306
33	6	0	-1.954967	-0.263172	-1.361327
34	1	0	-0.695629	2.192804	-1.346539
35	1	0	-0.289344	2.259806	0.367477
36	6	0	-3.740680	-0.282627	0.407543
37	1	0	-4.083228	-0.142984	-1.731202
38	6	0	-2.749568	1.809442	1.420345
39	1	0	-2.419025	3.427251	0.008311
40	6	0	-1.294928	-0.262255	1.054605
41	6	0	-2.710674	0.272521	1.424579
42	1	0	-2.963879	-0.098832	2.427175
43	1	0	-2.034755	2.206909	2.153059
44	1	0	-3.746006	2.157358	1.721946
45	8	0	0.338282	-0.175719	-0.872507
46	6	0	-1.945223	-1.802880	-1.361232
47	1	0	-1.670382	0.108036	-2.353885
48	6	0	-3.738923	-1.819275	0.406930
49	1	0	-4.739423	0.086154	0.679898
50	6	0	-1.318578	-1.804004	1.064209
51	1	0	-0.574330	0.107936	1.796245
52	6	0	-2.335567	-2.327084	0.034123
53	1	0	-4.483105	-2.192641	-0.308947
54	1	0	-4.026980	-2.196392	1.397273
55	1	0	-1.585669	-2.153162	2.070645
56	1	0	-0.331758	-2.206078	0.835465
57	1	0	-0.949585	-2.160891	-1.637932
58	1	0	-2.653210	-2.171550	-2.115049
59	1	0	-2.325002	-3.424250	0.033910

**Prilog 8.**Kartezijeve koordinate atoma konformera adamant-1-il-diamant-1-il-etera (**2b**) u Å.

Redni broj atoma	Atomski broj	Atomski tip	Koordinate /Å		
			X	Y	Z
1	6	0	3.929919	-1.293308	-0.371960
2	6	0	2.428836	-1.421147	-0.689918
3	6	0	1.664748	-0.138498	-0.295938
4	1	0	1.987001	-2.267189	-0.150241
5	1	0	2.268483	-1.602278	-1.758899
6	6	0	1.856961	0.092071	1.217864
7	6	0	4.106571	-1.050264	1.140168
8	6	0	3.362187	0.238905	1.539900
9	1	0	1.435289	-0.754165	1.771525
10	1	0	1.327830	0.994352	1.540545
11	6	0	4.517299	-0.103092	-1.156432
12	6	0	2.272747	1.049209	-1.077344
13	6	0	3.946048	1.432236	0.756546
14	1	0	3.478076	0.412920	2.616852
15	6	0	3.776602	1.188078	-0.757108
16	1	0	5.008034	1.558430	1.002860
17	1	0	3.435707	2.359741	1.047439
18	1	0	1.759521	1.979118	-0.818806
19	1	0	2.112969	0.875226	-2.147846
20	1	0	4.415291	-0.276346	-2.235298
21	1	0	5.589802	-0.003416	-0.945147
22	1	0	4.187577	2.037810	-1.316290
23	1	0	4.443404	-2.218434	-0.661485
24	1	0	5.171947	-0.961379	1.388464
25	1	0	3.712913	-1.903351	1.707580
26	6	0	-0.892344	0.213500	-0.299872
27	6	0	-0.835548	1.752129	-0.323634

---

28	6	0	-2.219649	2.350863	-0.004639
29	6	0	-3.234304	1.879738	-1.061135
30	6	0	-3.313636	0.345233	-1.042491
31	1	0	-2.930822	2.227929	-2.056948
32	1	0	-4.222450	2.311499	-0.855440
33	6	0	-1.929916	-0.277681	-1.352150
34	1	0	-0.497711	2.078390	-1.313929
35	1	0	-0.106049	2.114444	0.408129
36	6	0	-3.777695	-0.157377	0.346651
37	1	0	-4.027150	0.003211	-1.804745
38	6	0	-2.670134	1.872323	1.387650
39	1	0	-2.149688	3.445651	-0.017376
40	6	0	-1.373058	-0.290523	1.093942
41	6	0	-2.759048	0.337432	1.400712
42	1	0	-3.079517	-0.003777	2.394914
43	1	0	-1.959646	2.213581	2.152223
44	1	0	-3.646124	2.307565	1.638494
45	8	0	0.324521	-0.421448	-0.724749
46	6	0	-2.026285	-1.814774	-1.342250
47	1	0	-1.582215	0.064144	-2.335409
48	6	0	-3.864004	-1.693629	0.366041
49	1	0	-4.764013	0.271616	0.572349
50	6	0	-1.464868	-1.826310	1.106318
51	1	0	-0.671775	0.045561	1.863235
52	6	0	-2.482204	-2.296722	0.048051
53	1	0	-4.603324	-2.035376	-0.370358
54	1	0	-4.209831	-2.034891	1.350935
55	1	0	-1.771414	-2.167343	2.103903
56	1	0	-0.479951	-2.256480	0.898302
57	1	0	-1.054035	-2.244792	-1.596638
58	1	0	-2.744417	-2.138732	-2.107148
59	1	0	-2.545233	-3.392014	0.058416

**Prilog 9.**

Kartezijevе koordinate atoma prijelazne strukture adamant-1-il-diamant-1-il-etera (**2ab**) u Å.

Imaginarna vibracija: -35,2909

Redni broj atoma	Atomski broj	Atomski tip	Koordinate /Å		
			X	Y	Z
1	6	0	4.019481	-0.632262	-1.111527
2	6	0	2.515518	-0.684505	-1.432816
3	6	0	1.675297	-0.049781	-0.301958
4	1	0	2.180189	-1.719275	-1.567978
5	1	0	2.295234	-0.150857	-2.364359
6	6	0	1.967724	-0.817430	1.006631
7	6	0	4.287007	-1.395737	0.200927
8	6	0	3.475405	-0.750878	1.342044
9	1	0	1.661735	-1.861371	0.884749
10	1	0	1.386187	-0.397649	1.833707
11	6	0	4.447281	0.839369	-0.949639
12	6	0	2.125649	1.417148	-0.122870
13	6	0	3.906035	0.719933	1.506678
14	1	0	3.656047	-1.295794	2.276948
15	6	0	3.637082	1.480705	0.192721
16	1	0	4.971563	0.774048	1.763832
17	1	0	3.351614	1.185743	2.331865
18	1	0	1.582380	1.881282	0.704900
19	1	0	1.891666	1.982371	-1.031862
20	1	0	4.276313	1.386062	-1.885824
21	1	0	5.520903	0.902041	-0.730277
22	1	0	3.929755	2.531710	0.308346
23	1	0	4.582575	-1.095115	-1.931323
24	1	0	5.357696	-1.372943	0.441343
25	1	0	4.004252	-2.450109	0.087198

---

26	6	0	-0.916774	0.286417	-0.311057
27	6	0	-0.972998	1.827690	-0.317608
28	6	0	-2.390753	2.333014	0.005260
29	6	0	-3.380490	1.801086	-1.043281
30	6	0	-3.354552	0.265933	-1.026960
31	1	0	-3.108417	2.171720	-2.040064
32	1	0	-4.394157	2.164158	-0.828907
33	6	0	-1.936285	-0.265306	-1.353764
34	1	0	-0.641064	2.184712	-1.299557
35	1	0	-0.285112	2.232123	0.427333
36	6	0	-3.768276	-0.267475	0.366428
37	1	0	-4.052310	-0.123476	-1.781041
38	6	0	-2.786187	1.819925	1.402295
39	1	0	-2.392057	3.430151	-0.002039
40	6	0	-1.343364	-0.260398	1.080527
41	6	0	-2.764355	0.282838	1.409577
42	1	0	-3.047474	-0.084352	2.405746
43	1	0	-2.090973	2.210509	2.157197
44	1	0	-3.787695	2.180470	1.670397
45	8	0	0.336627	-0.228737	-0.798891
46	6	0	-1.939355	-1.805287	-1.350653
47	1	0	-1.622163	0.101680	-2.338995
48	6	0	-3.771087	-1.804789	0.373526
49	1	0	-4.772937	0.105701	0.609536
50	6	0	-1.364467	-1.800540	1.090928
51	1	0	-0.647316	0.113748	1.841283
52	6	0	-2.360719	-2.321955	0.038326
53	1	0	-4.497737	-2.180142	-0.359111
54	1	0	-4.086459	-2.174483	1.358346
55	1	0	-1.649819	-2.153494	2.090744
56	1	0	-0.368857	-2.193939	0.879259
57	1	0	-0.942782	-2.173364	-1.608903



---

58	1	0	-2.637541	-2.169117	-2.115976
59	1	0	-2.357144	-3.419145	0.042211

**Prilog 10.**

Kartezijevе koordinate atoma prijelazne strukture adamant-1-il-diamant-1-il-etera (**2bb'**) u Å.

Imaginarna vibracija: -49,6304

Redni broj atoma	Atomski broj	Atomski tip	Koordinate /Å		
			X	Y	Z
1	6	0	-3.962028	-1.378003	-0.000002
2	6	0	-2.435098	-1.568831	-0.000004
3	6	0	-1.698141	-0.209504	-0.000001
4	1	0	-2.111920	-2.134193	-0.881674
5	1	0	-2.111919	-2.134197	0.881663
6	6	0	-2.126645	0.568169	-1.263698
7	6	0	-4.372846	-0.590132	-1.259650
8	6	0	-3.658415	0.775088	-1.262010
9	1	0	-1.807200	0.004916	-2.148756
10	1	0	-1.635896	1.543880	-1.301605
11	6	0	-4.372844	-0.590138	1.259649
12	6	0	-2.126644	0.568164	1.263700
13	6	0	-4.061450	1.566914	0.000004
14	1	0	-3.944236	1.340120	-2.157894
15	6	0	-3.658414	0.775083	1.262015
16	1	0	-5.144033	1.747015	0.000005
17	1	0	-3.571977	2.549614	0.000006
18	1	0	-1.635896	1.543875	1.301610
19	1	0	-1.807197	0.004908	2.148755
20	1	0	-4.106035	-1.156042	2.161343
21	1	0	-5.460760	-0.445851	1.278777
22	1	0	-3.944234	1.340110	2.157901
23	1	0	-4.451232	-2.359868	-0.000004
24	1	0	-5.460761	-0.445845	-1.278776
25	1	0	-4.106038	-1.156033	-2.161347

---

26	6	0	0.893334	0.151669	-0.000001
27	6	0	0.756245	1.685467	-0.000002
28	6	0	2.146010	2.354374	0.000000
29	6	0	2.919926	1.923208	1.257611
30	6	0	3.079515	0.395339	1.255991
31	1	0	2.382996	2.244699	2.159722
32	1	0	3.905296	2.406507	1.279433
33	6	0	1.693765	-0.300266	1.256018
34	1	0	0.201554	2.013345	0.883099
35	1	0	0.201557	2.013344	-0.883106
36	6	0	3.862518	-0.063600	0.000002
37	1	0	3.628338	0.079939	2.154087
38	6	0	2.919929	1.923209	-1.257609
39	1	0	2.012754	3.443389	0.000000
40	6	0	1.693768	-0.300265	-1.256019
41	6	0	3.079518	0.395339	-1.255989
42	1	0	3.628342	0.079939	-2.154085
43	1	0	2.383001	2.244699	-2.159721
44	1	0	3.905299	2.406507	-1.279428
45	8	0	-0.327271	-0.616109	-0.000003
46	6	0	1.871216	-1.830249	1.258251
47	1	0	1.125936	0.009154	2.144093
48	6	0	4.032643	-1.592414	0.000002
49	1	0	4.850056	0.418656	0.000003
50	6	0	1.871219	-1.830249	-1.258252
51	1	0	1.125940	0.009154	-2.144095
52	6	0	2.647918	-2.266557	0.000000
53	1	0	4.606526	-1.903868	0.882948
54	1	0	4.606528	-1.903867	-0.882943
55	1	0	2.417938	-2.132284	-2.161329
56	1	0	0.890350	-2.312095	-1.286662
57	1	0	0.890347	-2.312095	1.286658

---

58	1	0	2.417933	-2.132284	2.161329
59	1	0	2.766811	-3.357262	0.000000

**Prilog 11.**

Kartezijevе koordinate atoma prijelazne strukture adamant-1-il-diamant-1-il-etera (2aa') u Å.

Imaginarna vibracija: -60,1253

Redni broj atoma	Atomski broj	Atomski tip	Koordinate /Å		
			X	Y	Z
1	6	0	1.355867	4.069050	0.000000
2	6	0	1.664113	2.562841	0.000000
3	6	0	0.368779	1.709476	0.000000
4	1	0	2.252545	2.283395	0.880966
5	1	0	2.252545	2.283395	-0.880966
6	6	0	-0.442536	2.079286	1.256890
7	6	0	0.539957	4.414027	1.260667
8	6	0	-0.763009	3.592556	1.260533
9	1	0	0.127058	1.792937	2.148782
10	6	0	0.539957	4.414027	-1.260667
11	6	0	-0.442536	2.079286	-1.256890
12	6	0	-1.583804	3.936578	0.000000
13	1	0	-1.349224	3.828386	2.157400
14	6	0	-0.763009	3.592556	-1.260533
15	1	0	-1.843968	5.002717	0.000000
16	1	0	-2.527477	3.375393	0.000000
17	1	0	0.127058	1.792937	-2.148782
18	1	0	1.126410	4.190516	-2.160996
19	1	0	0.308132	5.486658	-1.283680
20	1	0	-1.349224	3.828386	-2.157400
21	1	0	2.296973	4.632935	0.000000
22	1	0	0.308132	5.486658	1.283680
23	1	0	1.126410	4.190516	2.160996
24	6	0	0.599362	-1.021509	0.000000
25	6	0	2.057296	-1.555728	0.000000

---

26	6	0	2.141455	-3.080680	0.000000
27	6	0	1.437272	-3.595248	1.265771
28	6	0	-0.023986	-3.123922	1.255301
29	1	0	1.952842	-3.218468	2.158559
30	1	0	1.471007	-4.691567	1.311658
31	6	0	-0.152865	-1.564900	1.249393
32	1	0	2.556539	-1.135568	0.879798
33	1	0	2.556539	-1.135568	-0.879798
34	6	0	-0.735540	-3.691886	0.000000
35	1	0	-0.534647	-3.497466	2.153595
36	6	0	1.437272	-3.595248	-1.265771
37	1	0	3.193087	-3.393329	0.000000
38	6	0	-0.152865	-1.564900	-1.249393
39	6	0	-0.023986	-3.123922	-1.255301
40	1	0	-0.534647	-3.497466	-2.153595
41	1	0	1.952842	-3.218468	-2.158559
42	1	0	1.471007	-4.691567	-1.311658
43	8	0	0.934124	0.389681	0.000000
44	6	0	-1.657311	-1.225110	1.253697
45	1	0	0.330650	-1.153817	2.144708
46	6	0	-2.223565	-3.321823	0.000000
47	1	0	-0.628449	-4.785464	0.000000
48	6	0	-1.657311	-1.225110	-1.253697
49	1	0	0.330650	-1.153817	-2.144708
50	6	0	-2.347463	-1.792364	0.000000
51	1	0	-2.718482	-3.746265	0.883477
52	1	0	-2.718482	-3.746265	-0.883477
53	1	0	-2.116145	-1.647388	-2.157520
54	1	0	-2.116145	-1.647388	2.157520
55	1	0	-3.405299	-1.500968	0.000000
56	1	0	-1.813827	-0.148784	1.302205
57	1	0	-1.386419	1.531063	1.277584

---

58	1	0	-1.386419	1.531063	-1.277584
59	1	0	-1.813827	-0.148784	-1.302205

## § 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Marija Bakija

Datum rođenja: 05. ožujka 1994.

Mjesto rođenja: Grad Zagreb

### Obrazovanje

2001.–2009. Osnovna škola Većeslava Holjevcica, Zagreb

2009.–2013. Srednja škola II opća gimnazija, Zagreb

2010. Međunarodna srednjoškolska razmjena učenika u trajanju 3 mjeseca, „Sendai Ikuei Gakuen“ srednja škola, grad Sendai, Japan

2013.–2016. Preddiplomski studij kemije, istraživački smjer, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

### Nagrade i priznanja

2018. Medalja Kemijskog odsjeka PMF-a za izvrstan uspjeh

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2014. 7. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka PMF-a

2015. 8. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka PMF-a

2016. 9. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka PMF-a

### Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. K. Leko, K. Pičuljan, M. Bakija, R. Ribić, J. Požar, *The complexation of lipophilic mannosides with  $\beta$ -cyclodextrin*, Winter School of Physical Organic Chemistry, Bressanone, 2017.



2. M. Bakija, A. Mikelić, K. Sović, T. Hrenar, *Grid search conformational analysis of carnitine and acetylcarnitine*, Computational Chemistry Day, Zagreb, 2018, Zbornik radova str. 36.
3. Članica lokalnog organizacijskog odbora na znanstvenom skupu „Computational Chemistry Day“, Zagreb, 12.5.2018.
4. M. Bakija, A. Mikelić, K. Sović, T. Hrenar, *Utjecaj solvatacijskih efekata na potpuni konformacijski prostor L-karnitina*, 5. Simpozij Studenata Kemičara, Zagreb, 2018, Zbornik radova str. 56.