

# Anizotropija elektronske gustoće kao temelj međumolekulskih interakcija

---

**Liović, Marin**

**Undergraduate thesis / Završni 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:217:940046>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-14**



*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Kemijski odsjek

Marin Liović

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

**ANIZOTROPIJA ELEKTRONSKE  
GUSTOĆE KAO TEMELJ  
MEĐUMOLEKULSKIH INTERAKCIJA**

**Završni rad**

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: doc. dr. sc. Vladimir Stilinović

Zagreb, 2019. godina.



Datum predaje prve verzije Završnog rada:

11. srpnja 2018.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

20. rujna 2019.

Mentor rada: doc. dr. sc. Vladimir Stilinović

Potpis:



## Sadržaj

|  |     |
|--|-----|
| § SAŽETAK.....   | VII |
| § 1. UVOD.....   | 1   |
| § 2. KRATKI PREGLED POVIJESTI MODELA ATOMA .....               | 5   |
| § 3. MOLEKULE I ELEKTRONSKA GUSTOĆA.....                       | 8   |
| 3.1. Modeli, prikazi i interpretacija elektronske gustoće..... | 10  |
| 3.2. Elektrostatski potencijal molekule .....                  | 17  |
| § 4. MEĐUMOLEKULSKE INTERAKCIJE.....                           | 24  |
| 4.1. Istaknute međumolekulske interakcije .....                | 31  |
| 4.1.1. Interakcije $\sigma$ -šupljine .....                    | 31  |
| 4.1.2. $\pi$ -interakcije .....                                | 49  |
| 4.1.3. Interakcije $\pi$ -šupljine .....                       | 53  |
| § 5. ZAKLJUČAK .....   | 58  |
| § 6. LITERATURNI IZVORI.....                                   | LIX |



## § Sažetak

Tvari su sačinjene od molekula, koje su pak sačinjene od jezgara (protona, neutrona) različitih naboja i masa te elektrona *u obliku* elektronskog oblaka. Unutrašnji „izgled“ molekule – broj, položaj i naboj jezgara te raspored i ukupni naboj elektronskog oblaka – diktira „komunikaciju“ s drugim molekulama. Ovisno o jačini „komunikacije“ između istih ili različitih molekula, dobivaju se tvari različite strukture, u različitim agregacijskim stanjima i različitih svojstava. Utjecaj unutrašnjeg „izgleda“ molekule na međumolekulske „komunikacije“ bit će razmatran u ovome radu.

U *Uvodu* će se istaknuti osnove elektrostatskih interakcija točkastih naboja. Nadalje, u kratkim će se crtama proći kroz modele atoma i molekula. S danas prihvaćenim modelom molekule, uvodi se pojam funkcije elektronske gustoće uz čije će se prikaze objasniti njezina anizotropija u molekulama. Povezujući sve navedeno, objasnit će se *priroda* međumolekulskih interakcija s podjelom na elektrostatski i disperzijski doprinos. Na kraju samoga rada istaknut će se primjeri, u kristalnim strukturama često susretanih, interakcija  $\sigma$ - i  $\pi$ -šupljine te  $\pi$ -interakcija općenito.





## § 1. UVOD

Postoji svojstvo čestica koje se naziva **naboj**. Razlikuju se dvije vrste naboja. Naboji međudjeluju privlačno ili odbojno s obzirom na to jesu li iste vrste ili različite pa su im za razlikovanje dodjeljeni predznaci – **pozitivni** i **negativni naboj**. Tek nešto prije kraja 18. stoljeća, fizičar Charles-Augustin de Coulomb opisao je to njihovo međudjelovanje. Pokazao je da sila, tj. međudjelovanje između dva nabijena tijela opada s kvadratom njihove udaljenosti. Sila je dobila ime po spomenutom fizičaru, a opisuje interakcije naboja u mirovanju. Ukoliko su naboji raznoimeni sila je privlačna, a odbojna je za naboje istoga predznaka. Ukoliko je ukupni naboj sustava nula, kaže se da je sustav električki neutralan.

Može se, dakle, zamisliti sustav kojeg čine samo dva točkasta naboja,  $q_0$  i  $q_i$ , u vakuumu. Neka je naboj  $q_0$  u ishodištu, a neka je naboj  $q_i$  udaljen od njega za  $r = |\mathbf{r}|$ . Ta dva naboja međudjeluju, tj. jedan naboj na drugog djeluje **Coulombovom** ili **elektrostatskom silom**. Sila kojom naboj  $q_0$  djeluje na  $q_i$  može se označiti s  $\mathbf{F}_i$  i iznosi  $F_i$ . Ona je vektor i po iznosu je jednaka, a po predznaku suprotna sili kojom  $q_i$  djeluje na  $q_0$ ,  $\mathbf{F}_0$  (Treći Newtonov zakon). Smjer sile je definiran jediničnim vektorom  $\mathbf{r}/r$ . Tenzor sile je dan izrazom:

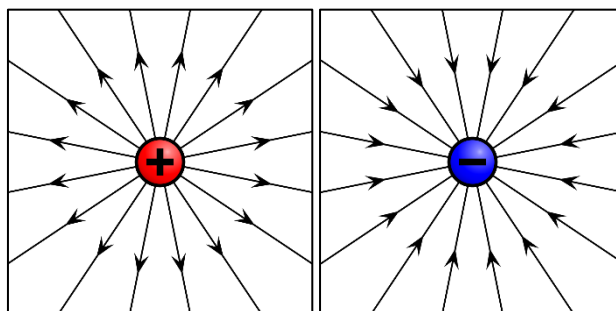
$$\mathbf{F}_i(\mathbf{r}) = -\mathbf{F}_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_0 q_i}{r^2} \frac{\mathbf{r}}{r} \quad (1)$$

Ako bi se izolirao samo jedan naboj u vakuumu bez vanjskog polja, na taj naboj ne djeluje nikakva sila. Ako bi se do tog naboja doveo drugi naboj iz beskonačnosti na neku udaljenost, oni bi međudjelovali. Međudjelovanje bi bilo to značajnije što su naboji bliže jedan drugome. Nadalje, kada bi se, uz ovaj jedan, još jedan naboj iz beskonačnosti krenuo približavati, onda bi tri naboja međudjelovala – svaki sa svakim. Sila koja djeluje na taj treći naboj bila bi jednaka vektorskom zbroju svih pojedinačnih sila između tog promatranog naboja i svakog preostalog, a isto vrijedi i za ostale. Sila na svaki slijedeći nadolazeći naboj definira se analogno ovome, a ovisi o međusobnom položaju i iznosu svih naboja.

Ako bi se htjelo razmatrati kolikom silom jedan, dva ili čitav sustav naboja djeluje na *novi* naboj koji se dovede iz beskonačnosti na neki položaj u prostoru, može se definirati veličina koja se naziva **električno polje**,  $\mathbf{E}$ . Ona je vektorsko polje i u nekoj točki u prostoru predstavlja silu koja bi djelovala na nadolazeći naboj podjeljena s iznosom nadolazećeg naboja.

$$\mathbf{F}_i(\mathbf{r}) = q_i \mathbf{E}_i(\mathbf{r}) \quad (2)$$

Iako u prvu ruku možda trivijalno, ali ovime električno polje postaje svojstvo prostora u koji novi naboj dolazi jer ovisi samo o iznosu naboja i njihovom specifičnom rasporedu, a ne o iznosu nadolazećeg naboja. Električno se polje prikazuje zamišljenim linijama – **silnicama** (slika 1).



Slika 1. Prikaz silnica električnog polja izoliranog pozitivnog (lijevo) i negativnog naboja (desno). Preuzeto s ref. 1.

U slučaju samo dva točkasta naboja,  $q_0$  i  $q_i$ , ako bi se htjela povećati ili smanjiti udaljenost,  $r$ , među njima, mora se obaviti **rad** (djelovanje sile po putu),  $W$ . Obavljanjem rada mijenja se ukupna potencijalna energija sustava. Obavljeni je rad jednak po iznosu, ali suprotan po predznaku promjeni **potencijalne energije** u tom sustavu,  $W = -\Delta E_p$ , što slijedi iz zakona o očuvanju energije. Iznos sile ovisi radijalno o udaljenosti između naboja, a skalarni produkt vektora sile i položaja jednak je umnošku njihovih iznosa ( $\mathbf{F} \, d\mathbf{r} = F \, dr$ ). Ako je neka početna međusobna udaljenost naboja  $r_{\text{poč}}$ , a konačna  $r_{\text{kon}}$ , onda slijedi da je obavljeni rad jednak:

$$W = \int_{r_{\text{poč}}}^{r_{\text{kon}}} F_i(\mathbf{r}) \, dr = \frac{q_0 q_i}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_{\text{poč}}} - \frac{1}{r_{\text{kon}}} \right) = -\Delta E_p \quad (3)$$

Kako nema međudjelovanja dva beskonačno udaljena naboja, najjednostavnije je opisivati njihovo međudjelovanje tako da se iz beskonačnosti dovode na neku međusobnu udaljenost čime recipročni član početne udaljenosti iščezava,  $r_{\text{poč}}^{-1} \rightarrow 0$ . Iz toga se definira potencijalna energija,  $E_p$ , sustava dva naboja,  $q_0$  i  $q_i$ , kao energija koju je potrebno uložiti ili je oslobođena prilikom dovođenja naboja na međusobnu udaljenost  $r$  iz beskonačnosti.

$$E_p(r) = \frac{q_0 q_i}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (4)$$

Energija interakcije dva naboja isključivo ovisi o njihovoj relativnoj udaljenosti što je jasno iz prethodne jednadžbe. Ukoliko se povećava broj naboja koji se dovode, **ukupna energija** je jednaka zbroju energija interakcija svih naboja međusobno. Za dva naboja postoji jedan član, za tri naboja tri člana, četiri naboja šest članova, itd. Kako na beskonačnoj udaljenosti svih točkastih naboja nema interakcije, kaže se da je energija tog sustava (dva ili više beskonačno udaljenih naboja) jednaka ničiti.

Analogno sili s električnim poljem, za energiju interakcije sustava s nadolazećim nabojem može se definirati svojstvo prostora koje se naziva električni ili **elektrostatski potencijal**,  $V$ . Ono je skalarno polje koje u svakoj točki prostora odgovara energiji koja se treba uložiti ili se oslobađa prilikom dovođenja novog točkastog naboja iz beskonačnosti na neki položaj. Elektrostatski se potencijal prikazuje sa zamišljenim linijama ili plohama jednakog iznosa. Linije se nazivaju izolinijama ili izoplohama i uvijek su okomite na silnice električnog polja. Između dvije točke u prostoru s različitim iznosom potencijala kaže se da postoji **razlika potencijala**,  $\Delta V$ .

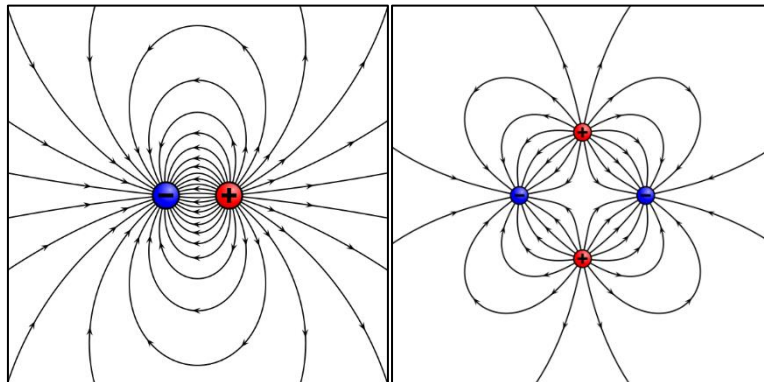
$$E_p(\mathbf{r}) = q_i V(\mathbf{r}) \quad (5)$$

Međuodnos polja i potencijala dan je slijedećom jednadžbom:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\vec{\nabla}V(\mathbf{r}) \quad (6)$$

Do sada je, dakle, spomenuto kako su električno polje i potencijal svojstva nekog sustava naboja. Mogu se, dakle, razmatrati specifični sustavi. Ukoliko dva raznoimena točkasta naboja jednakog iznosa na konstantnoj međusobnoj udaljenost čine taj sustav naboja, onda je taj sustav naboja jedan od primjera **dipola** i može se razmatrati električno polje (slika 2, lijevo) i potencijal tog dipola. Veličina koja opisuje razdiobu tih naboja se naziva **dipolni moment**,  $\mu$ , i jednak je umnošku apsolutne vrijednosti iznosa naboja i razlike vektora položaja pozitivnog i negativnog naboja. Posljedično, vektor dipolnog momenta usmjeren je od negativnog prema pozitivnom naboju. Ukoliko bi umjesto dva to bila četiri točkasta naboja istog iznosa s alternirajućim predznacima u vrhovima kvadrata, onda se može govoriti o primjeru **kvadrupola** (slika 2, desno). Primjer **oktupola** bio bi u slučaju pozicioniranja naboja u vrhove

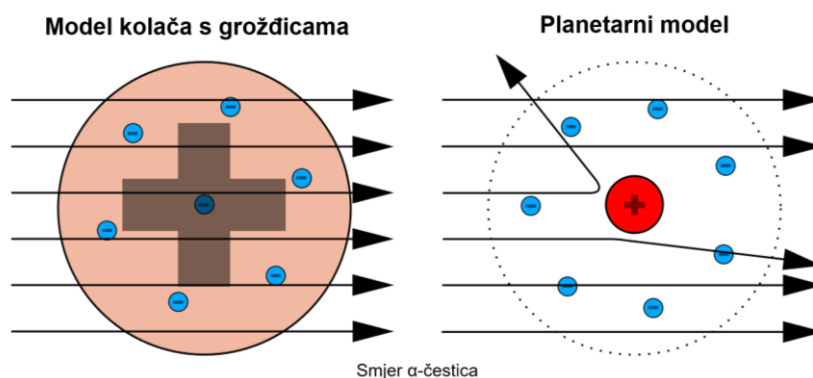
kočke. Ono što specifično ovim sustavima jest električka neutralnost i simetrija. No, o tome će kasnije biti govora.



Slika 2. Prikaz silnica električnog polja primjera električnog dipola (lijevo) i kvadrupola (desno). Preuzeto s ref. 1.

## § 2. KRATKI PREGLED POVIJESTI MODELA ATOMA

Tek nakon što je početkom 19. stoljeća Dalton u kemiju uveo ideju o postojanju najmanjih, nedjeljivih jedinica – **atoma** – čitav niz ideja predložen je o tome što je uistinu atom i kako on „izgleda“. Znal se da je atom neutralan pa je nakon otkrića **elektrona** – negativno nabijene „sastavnice“ atoma male mase – zaključeno da mora postojati pozitivan naboj velike mase koji ovaj negativan naboj neutralizira. Tako je koju godinu kasnije, Sir Joseph John Thomson predložio **model kolača s grožđicama** (engl. *plum pudding model*) gdje pozitivan naboj sačinjava kuglu, a negativni su naboji, kao šljive u pudingu, raspoređeni unutar te kugle. Naime, eksperiment Ernesta Rutherforda, Hansa Geigera i Ernesta Marsdena promijenio je pogled na atom. Ozračivanjem listića zlata  $\alpha$ -česticama (koji su pozitivnog naboja) primjećeni su, prethodnim modelom neobjašnjivo veliki kutevi raspršenja. Iz tog se pokusa i dotadašnjih otkrića dalo pretpostaviti da je pozitivan naboj velike mase te da je puno manji od samoga atoma u čijem se središtu nalazi. Spomenuto je otkriće dovelo do osnutka ideje o **planetarnom modelu atoma** (slika 3).



Slika 3. Usporedba modela pudinga sa šljivama (lijevo) i planetarnog modela (desno) u snopu  $\alpha$ -čestica. Preuzeto s ref. 2.

U tom je modelu sav pozitivan naboj smješten u središte atoma kao pozitivna točka i nazvan je **jezgra**. Elektroni su tretirani kao točkasti nositelji negativnog naboja te je rečeno da kruže po točno definiranim putanjama (orbitama ili razinama) oko jezgre kao što planete Sunčevog sustava kruže oko svoje zvijezde. Kao što planete drži u orbiti gravitacijska sila, tako i elektrone

drži Coulombova. Elektron je, naime, nabijena čestica i kao takva prilikom nelinearnog gibanja ili gibanja promjenjivom brzinom mora emitirati elektromagnetsko zračenje – „gubiti energiju“ – te se postepeno približavati jezgri, što se očito ne događa. Niels Bohr je prihvatio taj model, ali je postulirao da do emisije ili apsorpcije elektromagnetskog zračenja može samo doći prilikom prijelaza iz jedne razine u drugu. Njegov je opis modela gotovo savršeno opisivao jednoelektronske jednojezgrene sustave. Tako je spektralne linije i energijske razine atoma vodika opisao svojim modelom, no, intenziteti prijelaza su ostali neopisani. Znalo se, dakle, da je ovaj model nepotpun.

Desetak godina nakon objave Bohrovog modela atoma, Louis de Broglie postavio je intrigantnu analogiju svjetlosti i elektrona. Za čestice je rekao da bi mogle imati nekada **valnu**, a nekada **čestičnu prirodu** kao i svjetlost. Eksperimentalnu su potvrdu dali Clinton Davisson i Lester Germer raspršenjem elektrona na površini nikla. Dobiveni su se rezultati slagali s Braggovim zakonom, koji se do tada koristio samo za difrakciju rentgenskih zraka.

Uzimajući u obzir valnu prirodu elektrona, Erwin Schrödinger predložio je matematički model atoma u kojemu je točkastu jezgru, umjesto elektronima na orbitama, okružio elektronskim oblakom. O tom sustavu jedna kompleksna funkcija, zvana **valna funkcija**, sadrži sve informacije i potpuno ga opisuje. Valna funkcija, dakle, nije opservabla. Max Born je, naime, statistički pristupio u interpretaciji valne funkcije iznoseći da je kvadrat modula valne funkcije proporcionalan gustoći vjerojatnosti pronalaska čestice u prostoru. Dakle, integral kvadrata normirane valne funkcije po dijelu prostora odgovara **vjerojatnosti pronalaska čestice** u istom dijelu prostora. Isti integral, ali po cijelom prostoru, jednak je jedinici ili 100 %-tnoj vjerojatnosti pronalaska čestice u prostoru. S ovim je pravilom Born povezo eksperiment s teorijom. Djelovanjem operatora energije (suma svih operatora kinetičkih i potencijalnih energija u sustavu), tzv. **hamiltonijana**,  $\hat{H}$ , (ili bilo kojeg drugog operatora opservable) na tu funkciju, dobiva se **iznos energije** (opservable; vlastite vrijednosti) koji je pomnožen s istom (vlastitom) funkcijom. Spomenuta funkcija, tzv. ukupna valna funkcija,  $\Psi_{\text{tot}}(\mathbf{r}, t)$ , nema fizičku interpretaciju i nije opservabla. Uz rastav ukupne valne funkcije na umnožak funkcije koja je vremenski ovisna,  $\varphi(t)$ , i koja je prostorno ovisna,  $\Psi(\mathbf{r})$ , dobiva se vremenski neovisna Schrödingerova jednadžba koja je temelj svih kvatno-kemijskih računa:

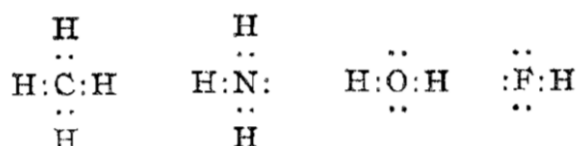
$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (7)$$

Iako su protoni otkriveni prije objave Schrödingerove jednadžbe, tek nakon što je James Chadwick otkrio neutron, po naboju neutralnog stanara jezgre približno jednake mase pozitivnog mu sustanara, napokon se mogao predložiti adekvatan model atoma pa i elementa – pozitivna jezgra koja je sačinjena od neutrona i protona koja je okružena elektronskim oblakom. Time je dogovoreno, broj protona određuje **element**, ukoliko broj elektrona nije jednak broju protona onda se govori o **ionima** tog elementa, dok razni brojevi neutrona određuju **izotop** tog elementa. Atom, dakle, nije kugla definiranog radijusa.



## § 3. MOLEKULE I ELEKTRONSKA GUSTOĆA

Od povezivanja *kukicama* pa preko govora o kemijskim afinitetima i silama među njima, tek nakon što je Dalton uveo atomsku teoriju u kemiju, teorije su se sve više počele približavati današnjim pogledima na molekule. Teorija radikala i valencije prve govore o povezanosti i omjeru atoma unutar molekula. Spominje se tzv. „povezujuća moć“ (engl. *combining power*) – koji odgovara današnjem pojmu valencije. Nakon otkrića elektrona i predloženih prvih modela atoma, pretpostavilo se da elektroni imaju glavnu ulogu u povezivanju atoma. Gilbert N. Lewis je razvio koncept **kovalentne veze** kao para vezanih elektrona,<sup>3</sup> gdje je maksimalan broj ostvarenih veza između dva atoma tri (slika 4). Po Lewisu, za elektrone koji čine vezu ne može se reći da pripadaju jednom ili drugom atomu, dok Walther Kossel iste godine pretpostavlja baš suprotno, čime modelira nastanak ionske veze. Par elektrona koji čini vezu kaže se da je podjeljen, dok onaj koji ne čini je nepodjeljeni elektronski par.



Slika 4. Prikaz molekula metana, amonijaka, vode i fluorovodika Lewisovim strukturnim formulama.<sup>3</sup>

Godinu dana nakon objave Schrödingerove jednadžbe, Øyvind Burrau dao je prvi matematički potpun kvantni opis jednostavne jednoelektronske dvocentrične kemijske veze u molekulskom ionu vodika,  $\text{H}_2^+$ , čime je pokazao da je kvantni pristup kemijskim vezama fundamentalno točan, ali je za višeelektronske sustave analitički neizvediv. Iste su godine Walter Heitler i Fritz London predložili jednostavan, manje kvantitativan, pristup rješavanju Schrödingerove jednadžbe za višeelektronske sustave koji je temelj današnjoj „teoriji valentne veze“ (engl. *valence bond theory*). Nešto kasnije, Friedrich Hund i Robert S. Mulliken predložili su koncept molekulskih orbitala, nakon čega je Sir John Lennard-Jones dao aproksimaciju iste kao linearne kombinacije atomskih orbitala (engl. *linear combination of atomic orbitals*, LCAO). Iako nije mogla biti riješena analitički, uz dodatne aproksimacije, rješenja dobivena za višeelektronske sustave davala su dobre pretpostavke i rezultate.

Danas se, dakle, može reći da u širem značenju molekula nije ništa drugo nego nakupina jezgara okruženih oblakom elektrona. Taj je pojam jako opširan i može uključivati različiti broj elektrona, neutrona i protona. U to se ubrajaju razni ioni, molekule, izotopi, itd. Ovisno od čega su jezgre sastavljene (broj protona), može se govoriti o tome od kojeg elementa ta jezgra potječe. Ako se za molekulu kaže da je spoj atoma, nailazi se na problem, jer se spajanjem atoma gube pojedinačna svojstva onoga što se nazivalo atomom. Također, kako se zna da elektron ima i valnu prirodu, postavlja se pitanje *gdje u molekuli staviti granicu između dva atoma*. To su, naime, više pitanja filozofskog karaktera.

Uzimajući u obzir veliku razliku u masama jezgara i elektrona, Max Born i J. Robert Oppenheimer predložili su aproksimaciju gdje se gibanja jezgre i elektrona odvajaju. Jezgra se tretira kao nepomična točka pozitivnog naboja s elektronskim oblakom koji ju okružuje. Time je izdvojen operator kinetičke energije jezgara i potencijalne energije odbijanja jezgara iz hamiltonijana dajući elektronski hamiltonijan,  $\hat{H}_{el}$ , i omogućen je daljnji rastav prostorne valne funkcije na umnožak nuklearne,  $\psi_n(\mathbf{r}_n)$ , i elektronske valne funkcije,  $\psi_{el}(\mathbf{r}_{el}, \mathbf{r}_n)$ . Konačan oblik vremenski neovisne elektronske Schrödingerove jednačbe glasi:

$$\hat{H}_{el}\psi_{el}(\mathbf{r}_{el}, \mathbf{r}_n) = E_{el}\psi_{el}(\mathbf{r}_{el}, \mathbf{r}_n) \quad (8)$$

Rješavanjem prethodno spomenute jednačbe dobivaju se parovi valnih funkcija,  $\psi_{el}(\mathbf{r}_{el}, \mathbf{r}_n)$ , i odgovarajućih vrijednosti elektronskih energija,  $E_{el}$ .

Born-Oppenheimerovom aproksimacijom, trajanje komputacijskih računa se uvelike skratilo i omogućilo jednostavnije rješavanje i proučavanje većih sustava. Za različite se **geometrije molekula** (položaja jezgara) dobivaju novi parovi valnih funkcija i energija za tu geometriju.

Kako se elektroni ne mogu međusobno razlikovati, gledanje elektrona eksperimentom (elektronska ili rentgenska difrakcija na kristalnom uzorku) daje prosječnu sliku njihova „rasporeda“ u danom prostoru i vremenu, tj. elektronsku gustoću. **Elektronska gustoća** je skalarno polje čiji iznos u nekoj točki predstavlja prosječan broj elektrona po jedinici volumena. Osim broja elektrona po jedinici volumena, redovito se za opis istoga koristi i naboj elektrona po jedinici volumena gdje je elementarni naboj,  $e$ , koeficijent proporcionalnosti između spomenutih veličina. Iznos elektronske gustoće najčešće se izražava u  $a_0^{-3}$  ili  $\text{Å}^{-3}$ , odnosno  $e a_0^{-3}$  ili  $e \text{Å}^{-3}$ , gdje  $a_0$  predstavlja Bohrov radijus, a  $1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$ . Iz definicije elektronske

gustoće slijedi da je integral elektronske gustoće po cijelom prostoru za neki sustav s  $N$  elektrona jednak ukupnom broju elektrona u tom sustavu,  $N$ . Hohenberg-Kohnovim teoremom pokazano je da je elektronska gustoća fundamentalna veličina koja karakterizira osnovno stanje sustava. Kada je poznata elektronska gustoća, energija sustava je jedinstveno definirana što omogućuje izvod mnogih molekulskih svojstava.<sup>4</sup> S tim su Walter Kohn i Pierre Hohenberg utemeljili komputacijsku kvantno-mehaničku metodu modeliranja molekula – teoriju funkcionala gustoće (engl. *density functional theory*, DFT) – koja je, danas, jedna od najpopularnijih metoda. Korisna je, dakle, poveznica između funkcije elektronske gustoće i valne funkcije. Ukoliko se pomnoži ukupan broj elektrona u sustavu s kvadratom normirane elektronske valne funkcije na nekom položaju  $\mathbf{r}$ ,  $|\psi_{\text{el}}(\mathbf{r})|^2$ , dobije se funkcija elektronske gustoće,  $\rho_{\text{el}}(\mathbf{r})$ . Iz spomenutoga slijedi:

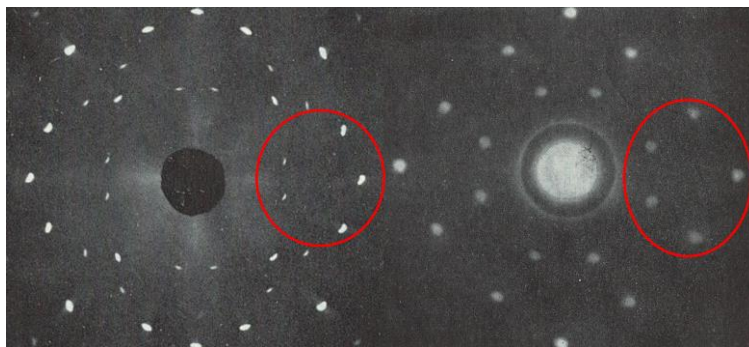
$$\rho_{\text{el}}(\mathbf{r}) = N|\psi_{\text{el}}(\mathbf{r})|^2 \quad (9)$$

S tako dobivenom elektronskom gustoćom mogu se davati pretpostavke o nekom sustavu, a valjanost pretpostavke se dobije usporedbom s eksperimentalno dobivenom elektronskom gustoćom.

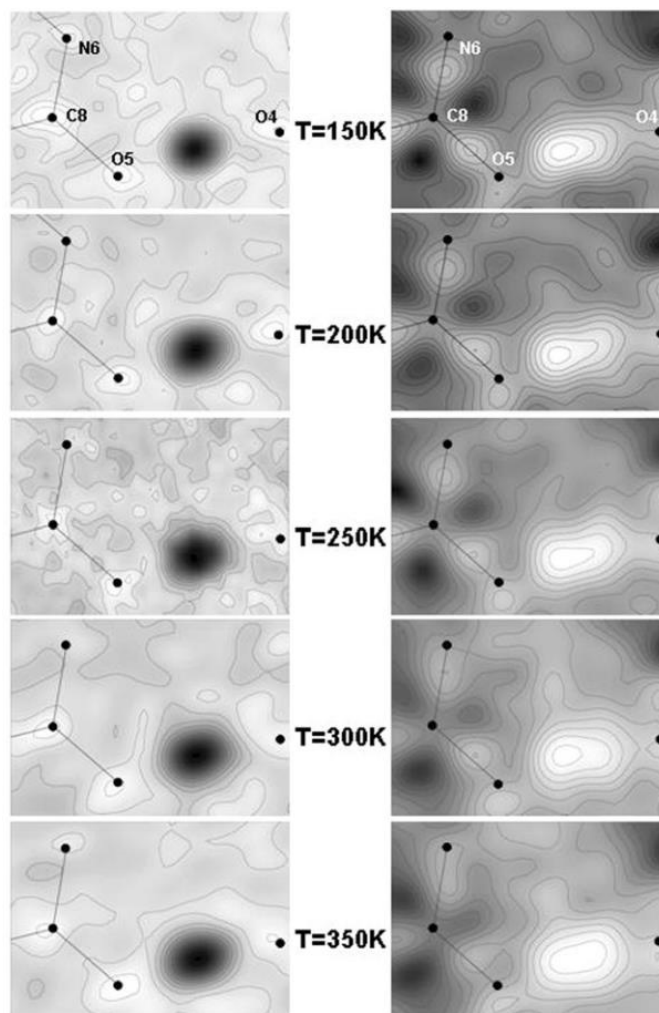
U idealnim uvjetima, točna elektronska gustoća sustava se može izračunati inverznom Fourierovom transformacijom strukturnih faktora dobivenih iz eksperimentalno određenih intenziteta i kuteva difraktiranih rentgenskih zraka na jediničnom kristalu. U realnim uvjetima, nailazi se na mnoge probleme: informacije o fazi difraktiranih elektromagnetskih valova se gube, bilo koji oblik eksperimentalne pogreške ili defekta u kristalu značajno utječu na strukturne faktore, dolazi do pojave pogrešaka kod Fourierove transformacije zbog konačnog broja refleksa, itd. Kako se ti „problemi“ ne mogu izbjeći, koristi se parametrizirani model elektronske gustoće.

### 3.1. Modeli, prikazi i interpretacija elektronske gustoće

Položaji jezgara bitno su ishodište kod modeliranja elektronske gustoće jer je za očekivati da će elektronska gustoća oko njih biti najveća. Usporedbom podataka dobivenih neutronsom (pozicije jezgara) i rentgenskom difrakcijom (elektronska gustoća), točno to se i potvrđuje (slika 5). Maksimumi elektronske gustoće se gotovo uvijek pojavljuju na jezgri, osim u slučaju atoma vodika (slika 6).



Slika 5. Usporedba difrakcijskih slika natrijevog klorida dobivene rentgenskom (lijevo) i neutronskom (desno) difrakcijom. Preklapanje refleksa (označeni crvenom kružnicom) odgovara preklapanju maksimuma elektronske gustoće s položajima jezgara. Preuzeto s ref. 5.

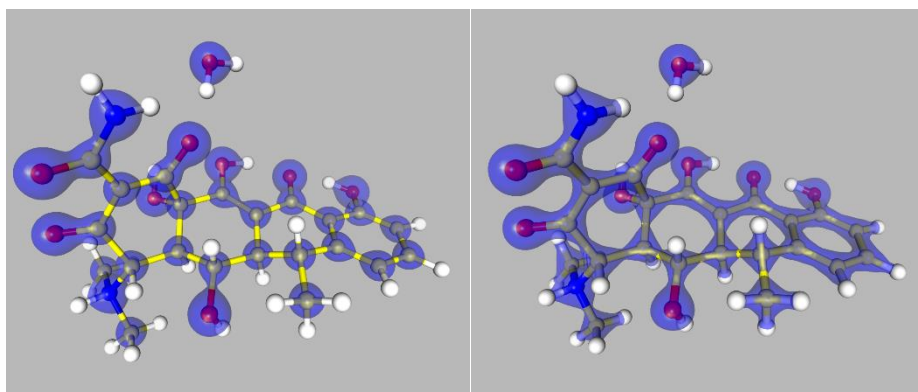


Slika 6. Prikaz rezidualne gustoće u kokristalu uree i fosforne kiseline dobivene pri različitim temperaturama iz neutronskih (lijevo) i rentgenskih (desno) podataka. Neutronski podaci daju točan položaj protona između atoma kisika O4 i O5 koji se ovdje očito ne poklapa s položajem maksimuma elektronske gustoće.<sup>6</sup>

Dakle, ukoliko nije potreban izuzetno precizan položaj jezgara, podatci se mogu prikupiti rentgenskom difrakcijom koja je značajno jednostavnija za izvođenje od neutronske. Već i s relativno malo podataka mogu se vrlo dobro odrediti položaji jezgara. Za što bolje modeliranje elektronske gustoće treba se prikupiti dovoljno velik broj podataka, a koristeći srebro ili molibden kao anodu za difrakcijske eksperimente, može se postići i visoka rezolucija. Strukturni faktori izračunati iz parametriziranog modela uspoređuju se s eksperimentalno određenim čime se dobiva uvid o tome koliko model dobro opisuje realni sustav pa se on može modificirati do što boljeg slaganja.<sup>7</sup> Modeli su u početku, naime, uključivali opis elektronske gustoće samo sfernosimetričnom raspodjelom elektronske gustoće oko svake jezgre pojedinačno, što je davalo velika odstupanja od eksperimenta. U **modelu neovisnih atoma** (engl. *Independent Atom Model*, IAM), kao najjednostavnijem modelu, radi se točno to (slika 7, lijevo). Model je relativno dobar za opis gustoće unutrašnjih elektrona, tj. uz samu jezgru. Za razliku od njega,  **$\kappa$ -model** daje i finiji opis gustoće nešto dalje od jezgre – za valente elektrone. Taj je model koristan u razmatranju vrsta kao što su, primjerice, fluoridni anion, neon i natrijev kation koji imaju jednak broj elektrona, a različitog su radijusa.<sup>8</sup> Iako korisna, spomenuta su dva modela „nezgodna“ zbog korištenja izotropne raspodjele elektronske gustoće svakog atoma u molekuli. Time se zanemaruje deformacija elektronske gustoće atoma uslijed interakcije s ostalim atomima, bilo zbog ostvarivanja veza (postojanje podjeljenih i nepodjeljenih elektronskih parova) ili međumolekulskih interakcija, što su podatci od izuzetne važnosti. Niels K. Hansen i Philip Coppens su 1978. predložili model koji se danas često koristi.<sup>9</sup> Osim članova koji izotropno opisuju elektronsku gustoću, model sadrži red dobiven razvojem funkcije u realnim sfernim harmonicima. Pazeći na odabir članova reda i dobrom parametrizacijom, anizotropija elektronske gustoće može se vrlo dobro opisati. Njihov se model zbog toga naziva multipolni ili **Hansen-Coppensov model** (MM ili HCM; slika 7, desno).

Dvo- i trodimenzijski **prikazi**, ne samo elektronske gustoće ( $\rho_{el}$ ), nego i njezinog **gradijenta** ( $\nabla\rho_{el}$ ; slika 8, gore lijevo) i **laplacijana** ( $\nabla^2\rho_{el}$ ,  $\Delta\rho_{el}$ ; slika 8, gore desno), sadrže mnogo informacija o raspodjeli elektrona u nekom sustavu. **Deformacijska** elektronska gustoća pokazuje kako se odabrani model razlikuje od sfernosimetričnog ( $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ ) čime se ističu dijelovi u kojima je došlo do porasta, odnosno smanjenja elektronske gustoće oko atoma u molekuli u usporedbi sa slobodnim atomima (slika 8, dolje lijevo). **Rezidualna** gustoća upućuje na „kvalitetu“ odabranog modela, a dobiva se inverznom Fourierovom transformacijom razlike eksperimentalno određenih strukturnih faktora s onima dobivenih

modelom ( $F_{\text{eksp}} - F_{\text{model}}$ ). Model se poboljšava iteracijom promjene modela i usporedbe rezidualne gustoće s prethodnim korakom iteracije (slika 8, dolje desno; ref. 7).



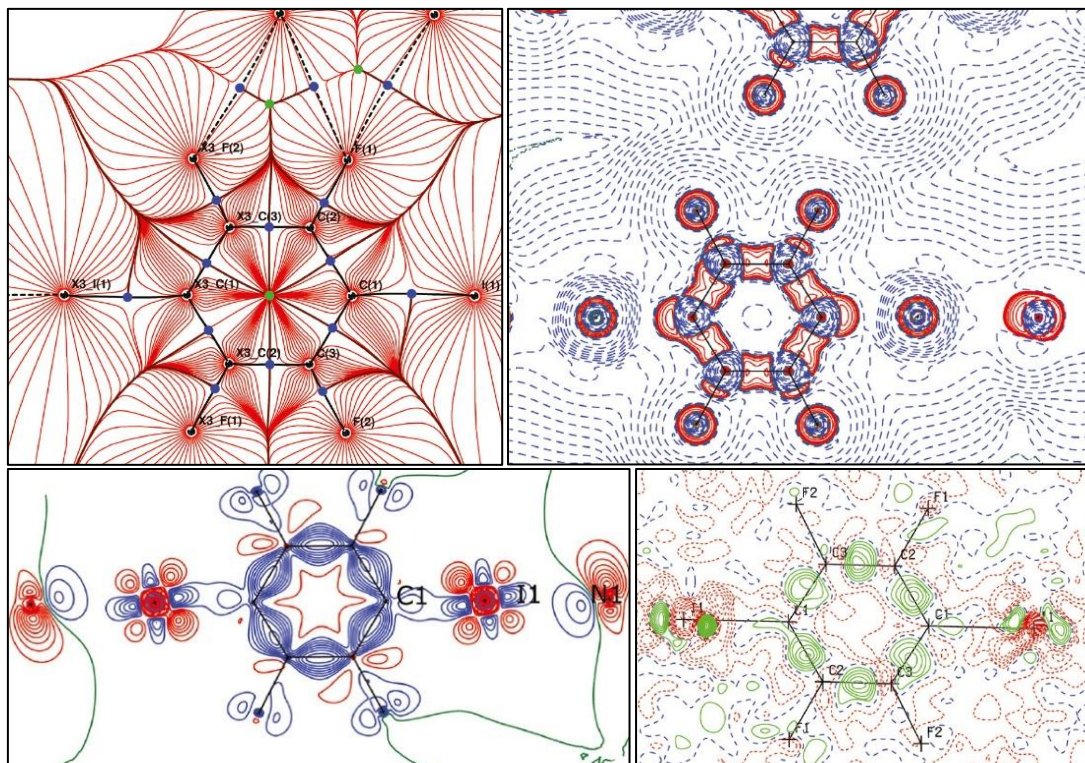
Slika 7. Prikazi izoploha elektronske gustoće doksiciklina koristeći model neovisnih atoma (lijevo) i multipolni model (desno). Može se primjetiti razlika u elektronskoj gustoći između jezgara. Preuzeto s ref. 10.

Kako se već zaključilo, **maksimumi** elektronske gustoće se nalaze na jezgrama (osim atoma vodika). Poznavanjem položaja jezgara mogu se odrediti udaljenosti među istima. Ukoliko se prikupljaju podatci difrakcijom rentgenskih zraka na jediničnom kristalu problem stvara vodik koji ima samo jedan elektron kojeg je *podijelio* s atomom s kojim je ostvario kovalentnu vezu i maksimum se ne opaža na jezgri vodika kao na ostalim težim elementima. Tom problemu pristupa se izravno neutronsom difrakcijom iz koje se mogu dobiti položaji jezgara. Osim izravnog pristupa, ovome se problemu, u vrlo dobroj aproksimaciji, može pristupiti tako da se jezgra atoma vodika postavi tako da odgovara uprosječenim podacima koji su prikupljeni, također, neutronsom difrakcijom. U prikupljenim podacima radi se distinkcija između atoma vodika vezanih na različite atome iz različitih skupina kao što su atomi dušika (amin, imin...), kisika (hidroksilna, fenolna...), ugljika (aromatski, koji ostvaruje jednostruku ili dvostruku vezu s drugim atomima...) itd.

Razmatranjem udaljenosti između jezgara bliskih atoma (dobivene mjerenjem u krutini ili plinu) mogu se primjetiti pravilnosti iz kojih se mogu dobiti aproksimativne veličine kao što su kovalentni, metalni, ionski i van der Waalsov radijus aproksimirajući atome kuglama definiranog radijusa. Ukoliko se atom može povezati kovalentnom vezom s istoimenim atomom, prva aproksimacija kovalentnog radijusa je polovina duljine spomenute veze. Duljina

kovalentne veze dva različita atoma se može aproksimirati zbrojem njihovih kovalentnih radijusa. Time se mogu izvesti kovalentni radijusi ostalih elemenata ukoliko se atomi mogu povezati kovalentnom vezom i njena duljina izmjeriti. Metalni se radijus može dobiti određivanjem polovine najkraće udaljenosti među jezgrama u kristalnoj strukturi metala. Ionski se radijus može dobiti koristeći izmjerene udaljenosti među jezgrama nabijenih iona u kristalnoj strukturi soli koju tvore. Ukoliko se ioni jako razlikuju u veličini, manji ioni su okruženi većim ionima suprotnog naboja koji su posljedično međusobno u bližem kontaktu. Polovina njihove udaljenosti je prva aproksimacija ionskog radijusa tog iona te se iz toga mogu dobiti ionski radijusi iona s kojima on može činiti sol i kristalizirati. Mogu se koristiti i grublje aproksimacije kao što su metalni radijus za radijus kationa metala. Treba imati na umu da se radijusi iona mogu značajno razlikovati ukoliko su okruženi drugačijim ionima u drugačijim kristalnim sustavima. Van der Waalsov bi radijus odgovarao polovini najkraće udaljenosti između istoimenih atoma koji nisu povezani kovalentnom vezom.<sup>11,12</sup> Svi spomenuti radijusi su, dakle, nezgodno definirane veličine i izuzetno ovise o ostalim atomima u istoj ili susjednoj molekuli te njihovom međusobnom prostornom rasporedu. Ipak, spomenuti radijusi su se pokazali kao korisne veličine u mnogim granama kemije gdje je aproksimacija atoma kao kugle sasvim dovoljna.

Neki elementi koji sačinjavaju molekulu mogu imati veći ili manji utjecaj doniranja ili izvlačenja elektrona, tj. elektronske gustoće. Ugrubo, elementi koji su manjeg radijusa unutar periode ili skupine Periodnog sustava elemenata imat će veći učinak izvlačenja elektronske gustoće. Za takve se elemente kaže da su elektronegativniji. S obzirom da ti elementi izvlače elektronsku gustoću iz molekule, oni će imati više elektronske gustoće. To bi, primjerice, bili halogeni elementi, atomi kisika, dušika, sumpora i fosfora. U suprotnom, elementi koji su većeg radijusa unutar periode ili skupine Periodnog sustava elemenata bit će bolji donori elektronske gustoće i posljedično će imati manje elektronske gustoće. To mogu biti npr. metali u organometalnim spojevima.



Slika 8. Prikaz gradijenta (gore lijevo), laplacijana (gore desno) elektronske gustoće te deformacijske ( $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ ; dolje lijevo) i rezidualne (dolje desno) elektronske gustoće molekule tetrafluor-1,4-dijodbenzena u kokristalu s 4-(dimetilamino)piridinom u omjeru 1:2. Gradijentne linije prikazane su crvenom bojom dok su one za veze prikazane crnom; kritične točke veze, odnosno prstena su prikazane plavom bojom, odnosno zelenom bojom. Pozitivne vrijednosti laplacijana su obojane plavom, a negativne crvenom bojom. U prikazu deformacijske gustoće ( $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ ), plavom i crvenom linijom su označene njezine pozitivne i negativne vrijednosti, dok je zelenom bojom prikazana vrijednost koja je jednaka nuli. U prikazu rezidualne gustoće, zelenom i crvenom su označene pozitivne i negativne vrijednosti, dok je plavom bojom vrijednost jednaka nuli.<sup>13</sup>

Iz gradijenta i laplacijana elektronske gustoće bolje do izražaja dolaze kritične točke funkcije. Tako, između jezgara, gdje bi se očekivale kemijske veze ili nekovalentne interakcije, postoje **sedlaste točke 1. reda**. **Sedlaste točke 2. reda** pojavljuju se u središtu prstena (npr. benzenskog prstena), a **minimumi** elektronske gustoće u središtu kaveza (npr. molekule P<sub>4</sub> ili adamantana). Dakle, jasno je da postoji uska poveznica između položaja jezgara i stacionarnih točaka funkcije elektronske gustoće. Kod prikaza gradijenta elektronske gustoće prikazuju se



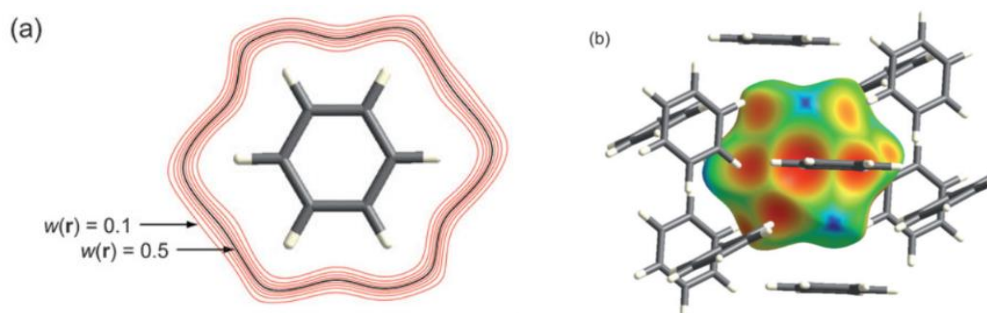
linije najvećeg uspona/pada funkcije gustoće koji izvire iz jezgre (maksimuma). Za molekulu u plinovitoj fazi, te će linije ići u beskonačnost. One linije koje završavaju u drugoj jezgri odgovaraju linijama koje opisuju (ne)kovalentnu vezu (gradijentna linija veze, engl. *bond path*), a na njima se označava kritična točka (sedlasta točka 1. reda). Familija linija koje prolaze kroz istu tu kritičnu točku, a ne diraju jezgru nego trnu u beskonačnosti, definiraju plohu koja tvori „granicu između atoma“ u molekuli. Tu interpretaciju daje Richard F. W. Bader u **kvantnoj teoriji atoma u molekulama** (engl. *Quantum theory of atoms in molecules*, QTAIM; slika 8, gore lijevo). Teorija je korisna jer se takvim odvajanjem atoma mogu mnoge fizičke veličine odrediti i pripisati pojedinim atomima, a temelji se na funkciji elektronske gustoće. Iako je precizno definirana ploha koja odvaja atome u molekuli, njezino korištenje u numeričkoj integraciji je problematično.<sup>14,15</sup>

Pored Badera, F. L. Hirshfeld predlaže tzv. **metodu „podjele dioničara“** (engl. *Stockholder partitioning*) kod odvajanja atoma u molekuli koristeći IAM na već određene položaje jezgara. Gledano na nekom položaju  $\mathbf{r}$ , omjer sfernosimetrične elektronske gustoće nekog promatranog atoma,  $a$ , i sume sfernosimetričnih elektronskih gustoća svih atoma u željenoj molekuli,  $A$ , na istoj toj poziciji daje **težinsku funkciju** tog promatranog atoma,  $w_a(\mathbf{r})$ . Nazivnik u težinskoj funkciji atoma je ništa drugo nego molekulska elektronska gustoća dobivena IAM-om. Ukoliko bi se taj pristup proširio na gledanje molekule u kristalu za koji se znaju položaji jezgara u jediničnoj ćeliji, razmatra se **težinska funkcija molekule**,  $w_A(\mathbf{r})$  (slika 9, a). Ona je definirana analogno onoj za atom – molekulska elektronska gustoća dobivena IAM-om je podjeljena sa sumom sfernosimetričnih elektronskih gustoća atoma u jediničnoj ćeliji. Tako idealno modelirane molekula i jedinična ćelija nazivaju se promolekulom i prokristalom.

$$w_a(\mathbf{r}) = \frac{\rho_a(\mathbf{r})}{\sum_{i \in A} \rho_i(\mathbf{r})} \rightarrow w_A(\mathbf{r}) = \frac{\sum_{i \in A} \rho_i(\mathbf{r})}{\sum_{i \in \text{jedinična ćelija}} \rho_i(\mathbf{r})} = \frac{\rho_{\text{promolekula}}(\mathbf{r})}{\rho_{\text{prokristal}}(\mathbf{r})} \quad (10)$$

Iz spomenutoga slijeda da težinska funkcija može poprimati vrijednosti od 0 do 1. Trodimenzijskim prikazom izoplohe težinske funkcije neke molekule iznosa 0,5, tzv. Hirshfeldove plohe, odvaja se promolekulu – dio prostora gdje je dominantna elektronska gustoća te promolekule tj.  $w_A > 0,5$  – od ostatka jedinične ćelije – prokristala. Bitno je za naglasiti da tako dobivena ploha obuhvaća izoplohu eksperimentalno određene elektronske gustoće iznosa  $0,002 e a_0^{-3}$ . Ova je metoda, kod numeričkih izračuna, značajno jednostavnija

od QTAIM, a daje usporedivo dobre rezultate pa je često korištena. Na Hirshfeldovoj plohi mogu se prikazati razne funkcije: udaljenost najbliža jezgri van,  $d_e$ , (slika 9, b) ili unutar plohe,  $d_i$ , indeks oblika (konveksnost ili konkavnost),  $S$ , zakrivljenost,  $C$ , te normalizirana kontaktna udaljenost koja uključuje  $d_e$ ,  $d_i$  i van der Waalsove radijuse elemenata promatranih jezgara. Svi ti prikazi govore nešto o tome kako je promatrana molekula unutar plohe orijentirana prema molekulama oko plohe što se pak može povezati s interakcijama među molekulama.<sup>16–19</sup>



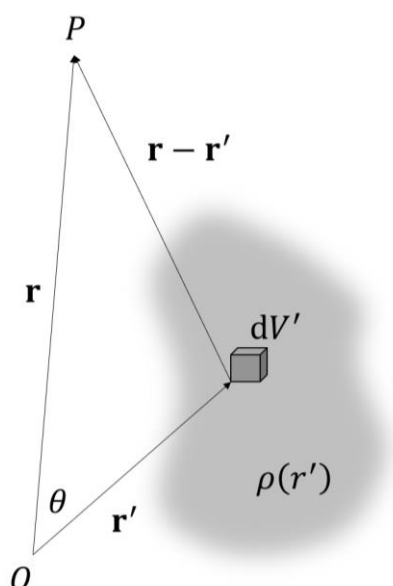
Slika 9. (a) Prikaza kontura težinske gustoće,  $w_A(\mathbf{r})$ , molekule benzena u kristalu (b) Hirshfeldova ploha benzena s ucrtanom funkcijom  $d_e$ , jednake veličine i orijentacije kao prikaz konture iznosa 0,5 (crne boje) u (a). Preuzeto s ref. 18.

Dakle, promatranjem prikaza elektronske gustoće može se zaključiti i poopćiti: svaka molekula koja sadrži barem dvije jezgre (višeatomna molekula) ima **anizotropnu raspodjelu elektronske gustoće**. Ova snažna izjava daje fenomenalnu raznolikost međumolekulskih interakcija s obzirom na veliki broj sustava (povezanost različitih elemenata na različite načine), ali i sličnost s obzirom na samo prirodu interakcija.

### 3.2. Elektrostatski potencijal molekule

Poznavanje funkcije elektronske gustoće, analogno poznavanju položaja i iznosa točkastih naboja, može se dobiti uvid o energiji tog sustava. Naravno, treba se uzeti u obzir da je eksperimentalno dobivena elektronska gustoća uprosječna slika elektronskog oblaka dinamičnog sustava kristala. Za razmatranje energije sustava kontinuirane raspodjele naboja, može se raspisati elektrostatski potencijal. To se može postići modificiranjem ranije spomenutog izraza za elektrostatski potencijal sustava točkastih naboja korištenjem ili općenito

gustoće naboja ili elektronske gustoće na koju će se nadodati jezgre kao pozitivne točkaste naboje (slika 10).



Slika 10. Prikaz gustoće naboja i vektora položaja točke  $P$  u kojoj se želi odrediti elektrostatski potencijal s obzirom na proizvoljno ishodište  $O$ .

Potencijal takvog sustava je dan sljedećom jednačbom:

$$V(\mathbf{r}) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_{\text{tot}}(\mathbf{r}') dV'}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \left( \sum_i \frac{Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}|} - \int \frac{\rho_{\text{el}}(\mathbf{r}') dV'}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \right) \quad (11)$$

Vektor položaja točke u kojoj traži se iznos elektrostatskog potencijala je označen s  $\mathbf{r}$ .  $Z_i e$  predstavlja naboj  $i$ -te jezgre s vektorom položaja  $\mathbf{R}_i$ , a  $\rho_{\text{el}}(\mathbf{r}')$  elektronsku gustoću i  $\rho_{\text{tot}}(\mathbf{r}')$  gustoću naboja na nekom položaju  $\mathbf{r}'$  (ref. 20).

Pribrojnici na desnoj stani jednačbe (11) predstavljaju pozitivan doprinos jezgara i negativan doprinos elektrona. S obzirom na njihov odnos, elektrostatski potencijal u prostoru može biti pozitivan, negativan ili nula. Velika količina prikupljenih podataka rentgenske difrakcije visoke rezolucije koriste se za modeliranje funkcije elektronske gustoće i određivanje položaja jezgara što se može koristiti za izračun potencijala po prethodno danoj jednačbi.

Ukoliko se iz jednadžbe (11) gdje je potencijal zapisan preko gustoće naboja, preuredi recipročni iznos udaljenosti kako je dano u jednadžbi (12), dobije se izraz čiji se drugi faktor može razviti u red (13):

$$\frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} = \frac{1}{r} \left[ 1 + \left( \left( \frac{r'}{r} \right)^2 - 2 \left( \frac{r'}{r} \right) \cos(\theta) \right) \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (12)$$

$$1 - \cos(\theta) \left( \frac{r'}{r} \right) + \frac{3\cos^2(\theta) - 1}{4} \left( \frac{r'}{r} \right)^2 - \dots \quad (13)$$

Uvrštavanjem reda u jednadžbu (11) dobiva se izraz za elektrostatski potencijal:

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{K_0}{r} - \frac{K_1}{r^2} + \frac{K_2}{r^3} - \dots \right] \quad (14)$$

pri čemu su koeficijenti  $K_n$ :

$$K_0 = e \int \rho_{\text{tot}}(\mathbf{r}') dV' = q_{\text{tot}} \quad (15)$$

$$K_1 = e \int r' \cos(\theta) \rho_{\text{tot}}(\mathbf{r}') dV' = \frac{e\mathbf{r}}{r} \int \mathbf{r}' \rho_{\text{tot}}(\mathbf{r}') dV' = \frac{\boldsymbol{\mu}\mathbf{r}}{r} \quad (16)$$

$$K_2 = e \int r'^2 \left( \frac{3\cos^2(\theta) - 1}{4} \right) \rho_{\text{tot}}(\mathbf{r}') dV' \quad (17)$$

...

Prvi član izraza za elektrostatski potencijal odgovara doprinosu električnog monopola, drugi doprinosu električnog dipola, treći doprinosu električnog kvadrupola i tako dalje prema višim multipolima. Koeficijent  $K_0$  odgovara ukupnom naboju promatranog sustava,  $q_{\text{tot}}$ , dok  $K_1$  odgovara skalarnom produktu vektora dipolnog momenta,  $\boldsymbol{\mu}$ , i jediničnog vektora vektora položaja,  $\mathbf{r}/r$ , itd. Svaki će viši član reda poprimati sve manje vrijednosti s obzirom da opada s većom potencijom  $r$ . Ukoliko se razmatra neka molekula, ovisno o njezinoj simetriji, neki će članovi imati značajniji utjecaj na ukupni potencijal, a neki mogu biti jednaki nuli. S obzirom na preostale, tj. nezanemarive članove, može se govoriti o nabijenim česticama ili monopolima te dipolima, kvadrupolima. Primjerice, kod fluoridnog iona ili natrijevog iona jedino prvi članovi nisu jednaki nuli pa se kaže da je vrsta anion, odnosno kation. Kod molekule

fluorovodika drugi je član najvećeg iznosa pa se kaže da je ta molekula dipol. U slučaju molekule benzena prvi je najveći član treći pa se kaže da je benzen kvadrupol. Kod molekule metana jedino ostaje četvrti član pa se kaže da je molekula oktipol. Naime, u slučaju amonijevog kationa, iako je geometrija slična metanu, četvrti je član zanemariv u usporedbi s prvim pa se priča o kationu, a ne oktipolu. Slično se može reći za usporedbu hidroksidnog iona i fluorovodika. Promatranjem, dakle, simetrije i naboja molekule te od kojih je elemenata sačinjena, može se pretpostaviti „kako molekula izgleda“ iz perspektive njezinog potencijala.

Ipak, to je poprilično neprecizno kod razmatranja većih molekula. Također, što su udaljenosti bliže dimenzijama molekule, viši članovi reda imaju značajniji utjecajna ukupni potencijal. Takav je slučaj u kondenziranim sustavima (npr. kristalu) ili kod razmatranja potencijala unutar većih molekula (npr. enzima ili proteina općenito), gdje su molekule ili dijelovi molekula u bliskom kontaktu. U tim je primjerima bolje ne svoditi molekule striktno na neke od multipola, nego naprosto gledati elektrostatski potencijal uzimajući u obzir što više članova na nekoj relevantnoj udaljenosti od jezgara čiji su položaji poznati. Potencijal se, dakle, može gledati vrlo blizu jezgre, ali i vrlo daleko. Naime, ukoliko se govori o molekulama u bliskom kontaktu, vrijednosti potencijala u tim područjima daleko su od korisnih. Ako se gleda potencijal preblizu jezgre, zanemaren je dobar dio elektronske gustoće. Ukoliko se gleda predaleko od jezgre, vrijednosti potencijala su gotovo zanemarivi. Udaljenosti molekula koje su u bliskom kontaktu približne su sumi van der Waalsovih radijusa najbližih atoma tih molekula te se stoga čine kao najbolji izbor udaljenosti na kojoj se može promatrati elektrostatski potencijal. Aproksimiranjem atoma kao sfera s van der Waalsovom radijusom, molekula dobiva volumen. Umjesto takve molekule, može se uzeti jedan iznos funkcije elektronske gustoće neke molekule – izoplohu elektronske gustoće – koji bi najviše odgovarao spomenutoj molekuli opisana van der Waalsovom radijusima. Bader i suradnici predložili su da se odabere **izoploha elektronske gustoće** iznosa  $0,001 e a_0^{-3}$  (ref. 21). Unutar te izoplohe, vjerojatnost pronalaska elektrona je negdje iznad 95 % i najbolje se slaže s van der Waalsovom radijusima. Nadalje, na toj se izoplohi može prikazati iznos potencijala, tj. prikazuje se potencijal za kojega je iznos elektronske gustoće onaj po Baderu. Ukoliko nije naglašeno drugačije u tekstu ili u odgovarajućoj referenci, svaki govor o vrijednostima elektrostatskog potencijala (od sada pa nadalje u ovom radu) odnosi se na potencijal prikazan na spomenutoj vrijednosti izoplohe. Taj će se elektrostatski potencijal, kroz ovaj rad, označavati s kraticom **ESP** (engl. *Electrostatic potential*). Osim na izoplohi po Baderu, elektrostatski potencijal se

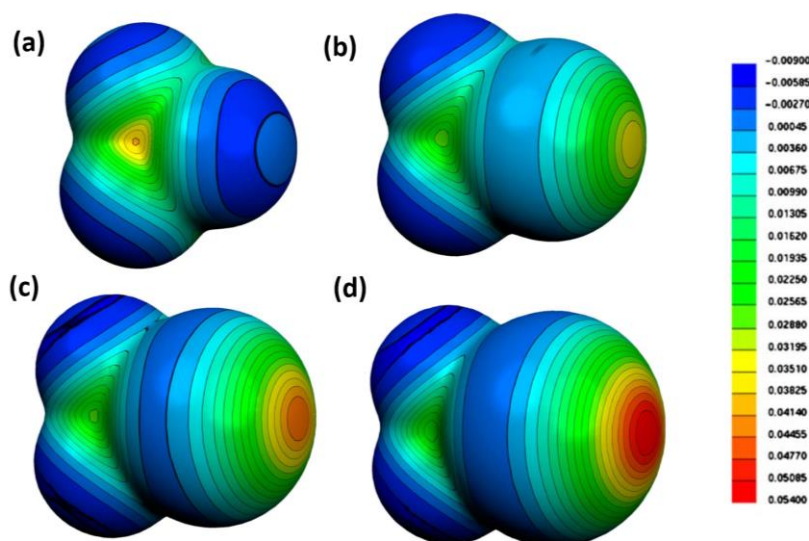
može prikazati i na Hirshfeldovoj plohi. Naime, vrijednosti dobivene za taj model najčešće su manje od onih dobivenih boljim modelom pa se na Hirshfeldovoj plohi primarno prikazuju ostale spomenute funkcije karakteristične za nju.

Ovisno o tome kakva je geometrija molekule i od jezgara kojih elemenata je sačinjena, može se razlikovati, ovisno o predznaku ESP-a, negativna, pozitivna i neutralna područja na izoplohi. Bitno je naglasiti da govor o parcijalno pozitivnim područjima u molekulama, koji se redovito označavaju s „ $\delta^{+}$ “, odgovara područjima s pozitivnom vrijednosti potencijala na tom dijelu izoplohe. Analogno vrijedi i za parcijalno negativna područja molekula koje se označavaju s „ $\delta^{-}$ “.

**Negativan ESP** imaju dijelovi molekula s viškom elektronske gustoće. Po ukupnom naboju, to mogu biti neutralne ili nabijene kemijske vrste s veznim ili neveznim elektronskim parovima. Ukoliko su nabijene, uglavnom su negativne – anioni – i redovito imaju cijelu izoplohu s negativnim ESP-om. Što je veći iznos ukupnog negativnog naboja to je ESP negativniji, što je i za očekivati. Valentni elektroni atoma u molekuli mogu sudjelovati u stvaranju tzv. neveznih i veznih elektronskih parova. Kako nevezni parovi ne sudjeluju u stvaranju veze, onda elektronska gustoća može postići lokalni maksimum u području tog neveznog para. Za razliku od elektronske gustoće, ESP postiže lokalni minimum. Primjer nositelja neveznih parova u molekulama su atomi dušika, kisika, sumpora, fosfora i sl. Za razliku od neveznih, vezni elektronski parovi više su „lokalizirani“ između dvije – sigma veza – ili više jezgara. U  $\sigma$ -veze koje su više izložene periferiji molekule može se ubrojati tzv. banana-veze u napetim i često nestabilnim cikličkim vrstama, npr. derivatima ciklopropana.<sup>22</sup> Izloženi i s više elektronske gustoće, bili bi  $\pi$ -elektroni koji su „dodatak“ su na  $\sigma$ -veze okomito na planarni dio molekulskog skeleta. To mogu biti  $\pi$ -elektroni dvostruke veze (konjugirane, kumulirane ili izolirane), trostruke veze te  $\pi$ -elektroni aromata.

**Pozitivan ESP**, suprotno prethodno spomenutim primjerima, imaju dijelovi molekule s manjkom elektronske gustoće. Kationi, kao ioni pozitivnog naboja, imaju pozitivan iznos ESP-a redovito po cijeloj izoplohi. Osim kationa, u neutralnim molekulama mogu postojati ESP-pozitivna područja. U ta područja pripadaju  $\sigma$ - i  $\pi$ -šupljine ili neka druga područja s manjkom elektronske gustoće koja nastaju zbog izvlačenja elektronske gustoće uslijed utjecaja nekih skupina ili atoma, koja mogu čak biti i u području veznih i neveznih elektronskih parova. Manjak elektronske gustoće u produžetku  $\sigma$ -veze sa suprotne strane jezgara naziva se  $\sigma$ -

šupljinom (engl.  $\sigma$ -hole). Naziv su prvi koristili T. Clark i suradnici 2006. godine.<sup>18</sup> Bitno je za naglasiti da, iako postoji,  $\sigma$ -šupljina može imati i negativan ESP. (slika 11)



Slika 11. Prikaz ESP-a (a) tetrafluorometana, (b) trifluorklormetana, (c) bromotrifluorometana i (d) trifluorjodmetana. Preuzeto s ref. 23.

Lokalni manjak elektronske gustoće s pozitivnim iznosom ESP-a okomit na planarni dio molekulskog skeleta Peter Poltzer i suradnici 2010. godine<sup>23</sup> su predložili naziv  $\pi$ -šupljina (engl.  $\pi$ -hole) analogno  $\pi$ -elektronima koji su u molekuli lokalizirani okomito na planarni dio molekulskog skeleta. Postojanje  $\pi$ -šupljine nije uvjetovano postojanjem  $\pi$ -veze/ $\pi$ -elektrona kao što je to slučaj kod  $\sigma$ -šupljine sa  $\sigma$ -vezom. Primjeri takvih molekula bili bi spojevi bora, kao što su borovi trihalogenidi. U  $\pi$ -šupljini, dakle, spada i pozitivan dio heksafluorbenzena iznad i ispod aromatskog prstena. Što ostatak molekule ima veći učinak izvlačenja elektronske gustoće, to će  $\sigma$ - i  $\pi$ -šupljine biti veće, a ESP pozitivniji.<sup>24</sup>

Dijelovi molekula koji na izoplohi elektronske gustoće imaju iznos ESP-a nula ili približno nula, radi jednostavnosti, može se nazvati **ESP-neutralno područje**. Ukoliko molekula koja ima područja i s pozitivnim i negativnim iznosom ESP-a (a uvijek ima) logično je da između ta dva područja postoji i ESP-neutralno područje.

Ako jedan dio molekule ima određeni predznak ESP-a na izoplohi, zamjenom supstituenata (s nekima koji imaju različiti utjecaja izvlačenja ili doniranja elektronske gustoće) na drugom kraju molekule može promijeniti iznos spomenutog ESP-a. Za primjer se može uzeti benzen koji ima negativan ESP okomito na ravninu prstena. Supstitucijom atoma vodika nekom skupinom koja ima dobar utjecaj doniranja elektronske gustoće, ESP okomito na prsten poprima negativnije vrijednosti. Ukoliko, je supstituent dobar akceptor elektronske gustoće, ESP može poprimiti pozitivne vrijednosti. Osim spomenutih, mogu postojati takvi supstituenti koji će imati takav utjecaj da se ostvari ESP-neutralno područje. Naravno, to ne mora biti samo jedan supstituent, nego kombinacija različitog broja različitih supstituenata koji se nalaze na raznim dijelovima molekule. Izvođenjem kvatno-kemijskih računa ili eksperimenata gdje se proučavaju derivati neke željene molekule ili fragmenta, dobiva se uvida o tome kako određene skupine utječu na elektronsku gustoću u toj molekuli. Ukoliko je opažena nekakva pravilnost, može ju se preslikavati na druge molekule s ciljem ugađanja svojstava. Možda su najbliži primjeri spomenutih utjecaja supstituenata kod razmatranja elektrofilne supstitucije na aromatskim sustavima.



## § 4. MEĐUMOLEKULSKE INTERAKCIJE

Tvari se u prirodi mogu pronaći u više agregacijskih stanja među kojima se tri stanja ističu u svakodnevicu – krutina, kapljevina i plin. Za razliku od plinova, u kondenziranim fazama moraju postojati dovoljno jake sile među molekulama koje su odgovorne za **koheziju**, tj. agregaciju. Skupni naziv za te sile, tj. nekovalentne interakcije su **međumolekulske** ili **intermolekulske interakcije**, a one mogu biti privlačne ili odbojne. Osim interagiriranja s istim ili različitim molekulama, molekule mogu same unutar sebe nekovalentno interagirati pa tako jedan dio molekule može interagirati s drugim dijelom iste te molekule. Takve se interakcije nazivaju **unutarmolekulske** ili **intramolekulske interakcije**.

Kako su molekule „sastavljene“ od pozitivnih jezgara i negativnog oblaka elektrona, postavljanjem molekule u vanjsko električno polje dolazi do djelovanja Coulombove sile na naboje. Sila djeluje na jezgru u smjeru polja, a u suprotnom smjeru na elektrone čime efektivno dolazi do deformacije elektronske gustoće i razdvajanja naboja u smjeru polja. Izvor tog vanjskog polja, naime, može biti neka druga molekula. Poznavajući raspodjelu elektronske gustoće, može se dobiti električno polje neke molekule. Ukoliko molekula ima područje s pozitivnim ESP-om, u tom bi području električno polje bilo usmjereno van izoplohe, dok bi kod negativnog ESP-a bilo prema unutrašnjosti. Ako bi se, dakle, približile molekule s različitim predznacima ESP-ova, tako da je pozitivan dio jedne molekule orijentiran prema negativnom dijelu druge, električno polje bi poraslo (zbrojila bi se). To je polje, dakle, usmjereno od dijela molekule s pozitivnim ESP-om prema onom negativnom. Veća razlika u ESP-ovima daje veće polje što za posljedicu ima veću silu na naboje koji sačinjavaju molekule. Dakle, približavanjem molekula dolazi do njihovog međudjelovanja (interakcije) te time i deformacije i „pomaka“ elektronskih oblaka u smjeru suprotnom od djelovanja električnog polja – od dijela molekule s negativnim ESP-om prema pozitivnom. Fizička veličina koja opisuje lakoću te deformacije naziva se **polarizabilnost**.

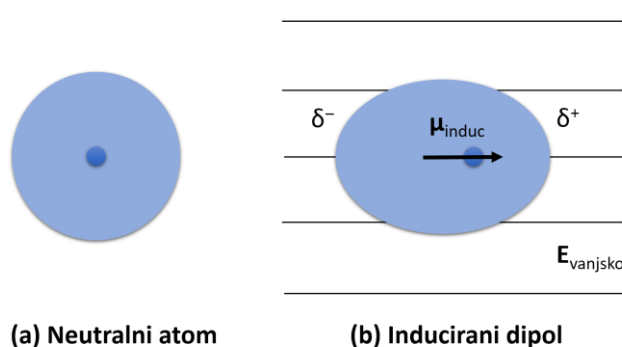
Ukoliko se gleda deformacija u različitim smjerovima, polarizabilnost se zapisuje kao tenzor 2. reda (matrica),  $\alpha$ , i može se definirati za atom, ion, molekulu ili nakupine istih (krutina, tekućina, plin, plazma...).

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (18)$$

Izazvan, tj. induciran dipolni moment,  $\mu_{\text{ind}}$ , promatranog sustava uslijed djelovanja vanjskog električnog polja,  $E_{\text{vanjsko}}$ , odgovara tenzorskom produktu polarizabilnosti i električnog polja.

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha E_{\text{vanjsko}} \quad (19)$$

Ukoliko je polarizabilnost jednaka u svim smjerovima, tenzor 2. reda svodi se na umnožak iznosa polarizabilnosti,  $\alpha$ , i jedinične matrice. To vrijedi u sustavima kao što su samostalni atomi ili njihovi ioni koji imaju izotropnu raspodjelu elektronske gustoće ili pak nekristalni sustavi u koje spadaju tekućine, plinovi i plazme (gotovo slobodna rotacija molekula) te amorfni (nasumična orijentacija molekula). Ugrubo gledano, polarizabilnost elementa raste dijagonalno od helija prema franciju u Periodnom sustavu elemenata (slika 12).



Slika 12. Prikaz deformacije elektronske gustoće neutralnog atoma pod utjecajem vanjskog električnog polja.

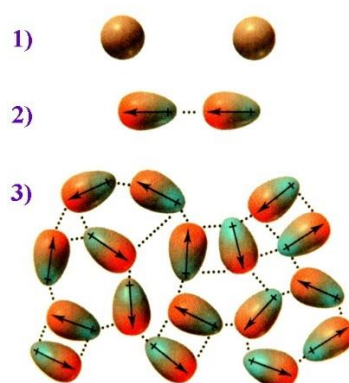
Ukoliko je razlika ESP-ova dvije molekule vrlo niska onda je i iznos električnog polja nizak pa bi i interakcije trebale biti slabe i zanemarive (ili čak odbojne u slučaju istih predznaka ESP-ova). Naime, primjećeno je da ipak takve molekule mogu privlačno interagirati, u nekim slučajevima i značajno. Činjenica da takve interakcije uopće postoje pretpostavljeno je zbog neidealnog ponašanja plemenitih plinova pri visokim tlakovima i niskim temperaturama. Za prvi indirektan opis anomalije zaslužan je Johannes Diderik van der Waals koji je uračunao

volumen čestica i dopustio interakciju među njima što je kod idealnih plinova bilo zanemareno. Godine 1873. objavio je jednadžbu stanja realnih plinova:

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (20)$$

gdje su  $P$ ,  $V_m$ ,  $T$  i  $R$ : tlak, molarni volumen, temperatura i opća plinska konstanta. Parametri  $a$  i  $b$  ovise o samoj molekuli plina, gdje je  $a$  povezan s privlačnim interakcijama među molekulama plina, a  $b$  s „konačnim volumenom“ molekula plina.

Objašnjenje privlačnih interakcija među plemenitim plinovima, prvi je dao Fritz London<sup>25</sup> po kome je i interakcija dobila ime. Uzrok spomenute Londonove (disperzijske) interakcije objašnjava se nasumičnim fluktuacijama elektronske gustoće. Električno polje tako deformirane elektronske gustoće polarizira drugu molekulu (stvaranje trenutnih dipola; slika 13; ref. 26).



Slika 13. (1) Prikaz dva atoma plemenitog plina na beskonačnoj udaljenosti (2) i na udaljenosti na kojoj dolazi do stvaranja trenutnih dipola. (3) Kod nakupine atoma na bliskoj udaljenosti, nastali trenutni dipol može inducirati dipol u slijedećoj molekuli, ona u slijedećoj itd. Preuzeto s ref. 27.

Disperzijske interakcije do izražaja dolaze tek kod neutralnih molekula čiji je ESP gotovo jednak nuli na cijeloj izoplohi elektronske gustoće zato što nisu „zasjenjene“ jačim interakcijama u kojima dominira elektrostatski doprinos. Primjeri takvih molekula su ugljikovodici, aromatski spojevi i  $\pi$ -sustavi općenito, plemeniti plinovi i slični.

U nizu nerazgranatih alkana ( $C_nH_{2n+2}$ ,  $n = 1, 2, 3...$ ) ili plemenitih plinova (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) niz skupinu, primjećen je porast iznosa vrelišta pri standardnom tlaku. Tako su nerazgranati alkani s  $n \leq 4$  i plemeniti plinovi u plinovitom stanju, nerazgranati alkani s  $5 \leq n \leq 16$  kapljevine, dok su nerazgranati alkani s  $n > 16$  krutine pri standardnom tlaku i sobnoj temperaturi. Porast vrelišta primjećuje se i u nizu aromata: benzen, naftalen, antracen, tetracen... Dakle, jasno je da postoji poveznica između molekulske mase i jačih međumolekulskih interakcija koje se očitavaju u povišenju vrelišta.

Ukoliko su molekulske formule dvije ili više molekula jednake, ali povezanost atoma drugačija, one se ipak razlikuju u vrelištima. Kod konstitucijskih (strukturnih) izomera alkana, primjećeno je niže vrelište kod molekula koje su razgranatije. Tako su, primjerice, pentan i *i*-pentan tekućine dok je neopentan plin pri standardnom tlaku i sobnoj temperaturi. Dakle, jasno je da je geometrija molekule igra bitnu ulogu u ostvarenim međumolekulskim interakcijama iako je molekulska masa jednaka.

Iz svega spomenutoga se može zaključiti da je porast polarizabilnosti molekula taj koji značajno povećava disperzijske interakcije među molekulama i on je najčešće povezan s porastom molekulske mase. Također, ugrubo, može se pričati o „dodirnoj površini“ između molekula koje interagiraju kao jednom od parametara koji utječe na jakost disperzijskih interakcija. Što je ta površina veća to su disperzijske interakcije jače.

Rečeno je da ukoliko molekule privlačno interagiraju dolazi do polarizacije obje molekule, odnosno deformacije i „pomaka“ elektronske gustoće u smjeru od dijela molekule s negativnim ESP-om prema onome s pozitivnim.<sup>28</sup> Kako je taj pomak usmjeren, može se reći da je jedan dio molekule „privukao“ elektronsku gustoću druge molekule ili da je ta druga molekula „usmjerila“ elektronsku gustoću prema prvoj. Iz rečenog se može primjetiti sličnost s Lewisovom podjelom kiselina i baza kao akceptora, odnosno donora elektrona. Može se reći da ona molekula koja donira elektronsku gustoću je **Lewisova baza**, dok je akceptor **Lewisova kiselina**. Lewisove baze, odnosno kiseline, najčešće su molekule ili dijelovi molekula koje imaju višak (negativan ESP), odnosno manjak elektronske gustoće (pozitivan ESP).

Preraspodjela elektronske gustoće već nakon ostvarivanja jedne interakcije s molekulom koja ima više od jednog kiselog i/ili bazičnog dijela, može značajno utjecati na kiselost/bazičnost preostalih dijelova.<sup>29</sup> Može se to poopćiti, dakle, na sve molekule kroz sljedeći primjer. Neka postoje tri molekule, gdje prva molekula ima po kiselosti dva različita

dijela: kiseli,  $K^1$ , i bazični dio,  $B^1$ . Neka se ta molekula označi s  $K^1-B^1$ . Neka druga molekula stupa u interakciju samo kao kiselina,  $K$ , dok treća samo kao baza,  $B$ . Ukoliko prva molekula ostvari privlačnu interakciju s drugom molekulom ( $B^1$  interagira s  $K$ ) dolazi do povećanja kiselosti  $K^1$  jer je došlo do „pomaka“ elektronske gustoće. U suprotnom, ako prva molekula privlačno interagira s trećom ( $K^1$  s  $B$ ) onda dolazi do povećanja bazičnosti  $B^1$ . Za takve interakcije može se reći da imaju kooperativni utjecaj. Ako bi prva molekula, umjesto dva dijela različite kiselosti,  $K^1-B^1$ , imala dva kiselina dijela,  $K^1-K^2$ , onda prilikom interakcije  $K^1$  s  $B$  dolazi do smanjenja kiselosti  $K^2$  ili prilikom interakcije  $K^2$  s  $B$  dolazi do smanjenja kiselosti  $K^1$ . Analogno vrijedi i za molekulu s dva bazična dijela. Za takve interakcije može se reći da imaju **antikooperativni utjecaj**. Spomenuto se može poopćiti na sve molekule. Naravno, one mogu imati više različitih kiselih i bazičnih dijelova. Naime, bitno je za naglasiti da kooperativni i antikooperativni utjecaji „nisu isti“ za sve molekule ili za sve dijelove unutar iste molekule. Za očekivati je da će do jačeg utjecaja doći ukoliko je interakcija jača, molekula polarizabilnija, a kiseli/bazični dijelovi bliže jedni drugima unutar iste molekule.

**Energija interakcije** odgovara onoj energiji koju se treba uložiti da se dvije molekule iz veznog stanja beskonačno udalje (gdje se međusobno ne osjećaju). Kako je spomenuto, kod veće razlike ESP-ova interagirajućih vrsta sila je među molekulama jača, a to pak znači da će energija interakcije biti veća.<sup>30</sup> Kako je izvedba samoga eksperimenta poprilično zahtjevna, redovito se izračunu te energije pristupa računskim putem. Točnost i preciznost dobivene vrijednosti, naravno, ovisi odabranoj razini teorije i baznog skupa. Ukoliko bi se povećao broj interagirajućih molekula, ne samo da bi se značajno povećalo komputacijsko vrijeme, nego bi se i primjetilo da ukupna energija interakcija ne odgovara zbroju onih dobivenih kod parova interagirajućih molekula. U praksi, odvajanje molekula na beskonačnu udaljenost je nemoguće, ali rješenju tog problema se pristupa aproksimacijom. Kako se u plinu molekule značajno slabije osjećaju (pogotovo pri niskom tlaku i visokoj temperaturi) nego u krutom i tekućem stanju, plinovito stanje je vrlo dobra aproksimacija beskonačne udaljenosti, pogotovo uzimajući u obzir udaljenosti među molekulama relativno njihovoj veličini. S tom aproksimacijom, dakle, pri nekoj temperaturi, energija sublimacije krutine ili isparavanja tekućine odgovara ukupnoj energiji interakcija između svih molekula u tom stanju.

Osim energije, korisno je gledati i druge parametre koji su s njom povezani. Pokazano je da kod međumolekulskih interakcija postoji izravan odnos između iznosa elektronske gustoće u **sedlastoj točki 1. reda** i energije te interakcije.<sup>31</sup>

Osim spomenutoga, interakcije se mogu i **geometrijski opisati**. Udaljenosti i kutevi parametri su koji služe u tom opisu. Za neke je interakcije gledanje udaljenosti između centara masa korisnije, dok je za neke udaljenost jezgara najbližih atoma. Tako je i kod odabira kuteva (nekada) bolja opcija kut među ravninama koju razapinju pojedini atomi, nego između pojedinačnih atoma i obratno. Dobrim odabirom geometrijskih parametara, s obzirom na to koji dijelovi molekula interagiraju, mogu se predložiti različiti tipovi interakcija. Ukoliko je interakcija privlačna (vrste su privučene jedna drugoj), udaljenost među vrstama je manja nego ona koja bi bila da se interakcija ne ostvaruje ili da je odbojna. U praksi se uzima udaljenost između atoma kao kriterij, a granica se postavlja na sumi van der Waalsovih radijusa tih atoma,  $\Sigma r_{vdW}$ . Taj kriterij nije najpouzdaniji s obzirom na „nezgodnu“ definiciju van der Waalsovog radijusa, stoga treba paziti kako interpretirati geometrije. Naime, ako je udaljenost značajno manja od spomenute sume, a orijentacija molekula je povoljna, onda se s većom sigurnošću može reći da molekule privlačno interagiraju. Ipak, uvijek se u obzir treba uzeti okolina – nekada bliski kontakti među molekulama mogu biti samo posljedica „nadjačavanja“ odbojne interakcije ostvarivanjem više privlačnih.

Dakle, što je privlačna interakcija jača za očekivati je da će se molekule više približiti, tj. udaljenost između molekula će biti manja. Naime, ako bi se uspoređivale različite interakcije po jakosti, ne bi se uvijek mogli usporediti sami iznosi udaljenosti,  $d$ . Za očekivat je da će atomi većeg van der Waalsovog radijusa,  $r_{vdW}$ , imati veće duljine interakcije. Umjesto spomenute usporedbe, može se koristiti relativno skraćenje,  $R. S.$ , koje govori za koliki je postotak kraća udaljenost među interagirajućim atomima s obzirom na njihovu udaljenost u slučaju da ne interagiraju privlačno,  $\Sigma r_{vdW}$ . Relativno skraćenje je to veće što je energija interakcije veća. Može se reći da se na ovaj način izbacila veličina (radijus) interagirajućih atoma i gleda se samo jakost interakcije.

$$R. S. = 1 - \frac{d}{\Sigma r_{vdW}} \quad (21)$$

Kako se sve više ide u fundamentalniji opis interakcija, međumolekulske su se interakcije pokušale interpretirati i nazivati na razne načine. Tako su se, na primjer, razlikovale interakcije vrsta koje odgovaraju članovima iz multipolnog razvoja elektrostatskog potencijala (14), a to uključuje kombinacije: ion-ion, ion-dipol, ion-inducirani dipol, dipol-dipol (Keesomove interakcije), dipol-inducirani dipol (Debyejeve sile), trenutni dipol-inducirani

dipol (disperzijske ili Londonove sile) ili međudjelovanje ostalih multipola (kvadrupol, oktupol...) sa spomenutim kemijskim vrstama. Od spomenutih interakcija, Keesomove interakcije te Debyejeve i Londonove sile skupno se nazivaju **van der Waalove sile** po IUPAC-ovom prijedlogu.<sup>32</sup> Naime, problematično je što se taj pojam redovito nespretno koristi za opis svih nespecifičnih interakcija među molekulama.

Kako je jedino ukupna energija interakcije mjerljiva fizička veličina, kod interpretacije same „prirode“ interakcija često se pristupa podjelom interakcije na različite doprinose. Među njima su: elektrostatika, disperzija, prijenos naboja, polarizacija, „Paulijevo odbijanje“ (povezano s Paulijevim principom isključenja za fermione), distorzije i slične. Međutim, doprinosi se ne mogu zasebno eksperimentalno mjeriti pa se raznim udjelima različitih doprinosa dobiva jednaka ukupna energija. Time se neusuglašeno interpretira sama „prirode“ interakcija.<sup>28</sup> Osim toga, ne postoji univerzalni rastav na doprinose koji ujedno nisu međusobno neovisni. Tako je, primjerice, prijenos naboja samo ekstremna manifestacija polarizacije.<sup>33</sup>

Ukoliko se gledaju interakcije po tome koliko jedna molekula može polarizirati drugu, može se govoriti o **polarizacijskoj moći** neke vrste, koja, za razliku od polarizabilnosti, nije fizička veličina. Polarizacijska moć neke vrste je to veća što njezino električno polje više deformira elektronsku gustoću kemijske vrste s kojom interagira. Pojmovi polarizacijska moć i polarizabilnost redovito su korišteni pojmovi kod opisivanja interakcija iona i usko su povezani s **Fajansovim pravilima**<sup>34–36</sup> i principom tvrdih i mekih kiselina i baza, tzv. HSAB principom (engl. *Hard and Soft Acids and Bases*, ref. 37). S obzirom na polarizabilnost vrste, na Lewisovu kiselost i bazičnost, dodaju se pojmovi tvrdoće pa se tako razlikuju tvrde i meke kiseline i baze (tablica 1). Tvrde kiseline preferabilno se vežu s tvrdim bazama, a meke kiseline s mekim bazama. Iako HSAB princip daje dobru pretpostavku koje će vrste tvoriti termodinamički stabilnije komplekse, njime se ne daje objašnjenje zašto je to tako.

Jednostavan opis eksperimentalno opaženih interakcija može se dobiti njihovim rastavom na elektrostatski i disperzijski doprinos. Takav je pristup predložen razmatranjem interakcija  $\sigma$ -šupljina.<sup>28,38</sup> Timothy Clark je opisao i nazvao takav model elektrostatskim.<sup>39</sup>

Tablica 1. Lista tvrdih, mekih i graničnih kiselina i baza po HSAB principu

|                    | Tvrde   | Granične  | Meke   |
|--------------------|---|---|--|
| Kiseline           | CO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> , H <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> ,<br>Mg <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Co <sup>3+</sup> ,<br>Ga <sup>3+</sup> , Ti <sup>4+</sup> , La <sup>3+</sup> , In <sup>3+</sup> ,<br>Zr <sup>4+</sup> | SO <sub>2</sub> , Bi <sup>3+</sup> , Ni <sup>2+</sup> ,<br>Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> | Cd <sup>2+</sup> , Cu <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , I <sub>2</sub> ,<br>Hg <sup>2+</sup> , karbeni  |
| Baze               | H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> ,<br>CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , HO <sup>-</sup> , RO <sup>-</sup> ,<br>ROH, R <sub>2</sub> O, RNH <sub>2</sub>                                | N <sub>2</sub> , Br <sup>-</sup> , N <sub>3</sub> <sup>-</sup> ,<br>anilin, piridin,<br>imidazol                  | H <sub>2</sub> S, CO, I <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> ,<br>RS <sup>-</sup> , RSH, R <sub>2</sub> S,<br>RCN, R <sub>3</sub> P, eten,<br>benzen |
| Polarizabilnost    | →   |   |  |
| Polarizacijska moć | ←   |   |  |

#### 4.1. Istaknute međumolekulske interakcije

Unutar osnovne podjele interakcija na doprinose – više ili manje elektrostatski ili disperzijski doprinos – mogu se istaknuti međumolekulske interakcije koje se učestalo javljaju u kristalnim strukturama. U njih se mogu ubrojati interakcije  $\sigma$ -šupljine i  $\pi$ -interakcije. Kod  $\pi$ -interakcija, pak, mogu se izdvojiti interakcije  $\pi$ -šupljine kao zasebne.

Interakcije  $\sigma$ - ili  $\pi$ - šupljine uključuju samo one interakcije gdje je akceptor elektronske gustoće  $\sigma$ - ili  $\pi$ -šupljina.  $\pi$ -interakcije uključuju bilo koju interakciju s  $\pi$ -sustavom što, dakle, može uključiti i interakcije  $\sigma$ - ili  $\pi$ -šupljine s  $\pi$ -sustavom.

##### 4.1.1. Interakcije $\sigma$ -šupljine

U 19. stoljeću<sup>40-43</sup> te šezdesetih i sedamdesetih godina 20. st.,  $\sigma$ -interakcije opažene su, djelomično opisane i nazvane *donor-akceptor interakcijama*<sup>44</sup> i *sekundarnim vezom* ili *povezivanjem*.<sup>45</sup> Interakcije  $\sigma$ -šupljine ili  $\sigma$ -interakcije privlačne su anizotropne međumolekulske interakcije. Ostvaruju se između  $\sigma$ -šupljine s pozitivnim ESP-om na jednom atomu (Lewisova kiselina) i ESP-negativnog područja iste ili različite molekule (Lewisova baza). U pravilu, atom veće polarizabilnosti imat će veću  $\sigma$ -šupljinu i pozitivniju vrijednosti ESP-a. Što je ESP na  $\sigma$ -šupljini pozitivniji to je interakcija jača.<sup>30,46</sup>

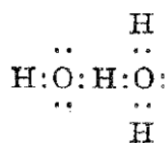


Shematski,  $\sigma$ -interakcije se obično prikazuju s trotočjem u kompleksu  $R-X\cdots A$ . Za  $R-X$  kaže se da je **donor  $\sigma$ -interakcije** (akceptor elektronske gustoće) s pozitivnom  $\sigma$ -šupljinom na atomu X, dok se za A kaže da je **akceptor** (donor elektronske gustoće). Geometrijski se opisuju pomoću dva parametra: kutem interakcije definiranim s jezgrama atoma R, X i A, te udaljenošću između jezgara atoma X i A. Izuzetak je vodikova veza,  $X = H$ , s dogovornom duljinom interakcije kao udaljenost između jezgara atoma R (koji je povezan s vodikom) i A. Razlog tomu je ranije spomenuti pomak maksimuma elektronske gustoće s jezgre atoma vodika koji ne dopušta precizno određivanje položaja jezgre rentgenskom difrakcijom.

Ukoliko jedan donorski dio molekule stupa u interakciju s više akceptorskih dijelova onda kaže se da je taj donorski dio molekule **polifurkirani donor** te specifične **interakcije**. To se može reći i za cijelu molekulu, no, valja paziti na ostale donorske dijelove te molekule ukoliko ih ima. U slučaju gdje jedan akceptorski dio stupa u interakciju s više istih ili različitih donorskih dijelova, kaže se da je taj akceptorski dio **polifurkirani akceptor jedne ili više različitih interakcija**. Nespecifičan naziv bi bio samo polifurkirani akceptor. Molekula koja ima više donorskih dijelova istoimene interakcije naziva se **politopičnim donorom**.

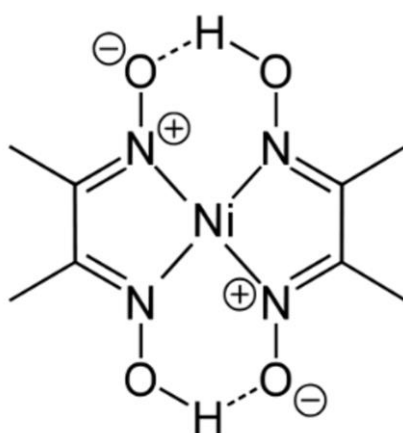
Osim vodikove veze, s obzirom na to iz koje je skupine periodnog sustava atom X, može se govoriti o interakcijama kao što su halogenska, halkogenska, pniktogenska, tetrelna i aerogenska. Za razliku od halogenske i vodikove veze, interakcije ostalih skupina slabo su istražene.

**Vodikova veza** se može zamisliti, dakle, kao poseban slučaj interakcije  $\sigma$ -šupljine.<sup>23,28,38,50,51</sup> Ona je jedna od najpoznatijih i, gotovo sigurno, najistraženijih međumolekulskih interakcija. Prvo korištenje ideje da dva atoma između sebe mogu držati jezgru vodika (proton) dao je M. L. Huggins 1919. što je W. M. Latimer naglasio 1920. u svome radu *O polarnosti i ionizaciji iz perspektive Lewisove teorije valencije* (slika 14; ref. 47).



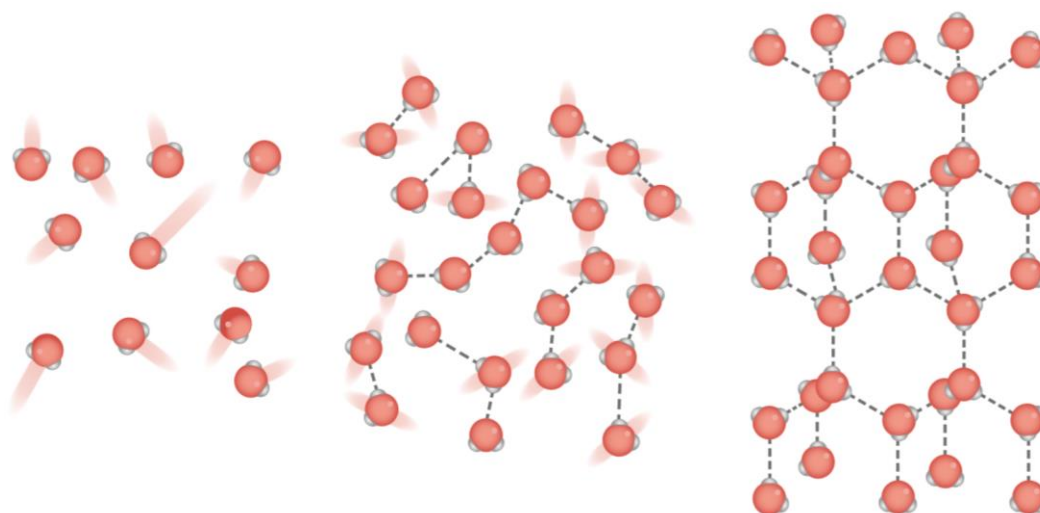
Slika 14. Prikaz dimera molekula vode Lewisovim strukturnim formulama.<sup>47</sup>

Dvadesetak godina kasnije, opis i naziv „vodikova veza“ dao je L. Pauling: “*U određenim uvjetima, atom vodika privlače prilično jake sile prema dvama atomima, umjesto samo jednog, tako da se može smatrati se da djeluje kao veza između njih. Ovo se zove ‘vodikova veza’.*” (ref. 48) Prema IUPAC-ovoj definiciji, vodikova veza je privlačna interakcija između vodikova atoma molekule ili molekulskog fragmenta R–H (gdje je atom iz R koji je povezan na H elektronegativniji od H) i atoma ili grupe atoma iste ili različite molekule, gdje postoji indikacija o postojanju kovalentne veze.<sup>49</sup> Kao što je spomenuto ranije, maksimum elektronske gustoće nije na jezgri atoma vodika u molekuli, nego je pomjeren u smjeru atoma s kojim je ostvarena  $\sigma$ -veza. Kako vodik nema ostalih elektrona, doli onih koje „dijeli“, ostvarivanjem  $\sigma$ -veze sa skupinom koja dobro izvlači elektronsku gustoću nastaje vrlo pozitivna  $\sigma$ -šupljina. Osim toga, kako se govori o vodikovom atomu koji ima samo jedan elektron za podijeliti, pozitivan ESP „zausima“ veliki dio izoplohe elektronske gustoće oko atoma vodika s maksimum koji je (u pravilu) u produžetku veze. Dakle, veliki dio ESP-a oko vodika je pozitivan, što omogućuje veći raspon kuteva pod kojim Lewisova baza može prići. Iako je energijski najpovoljniji kut od  $180^\circ$  za ostvarivanje vodikove veze, nerijetko (zapravo vrlo često) u kristalnim strukturama vodikova veza odstupa od takvoga kuta.<sup>22,54</sup> Spomenuta fleksibilnost vodikove veze, ali i njihova stabilizacija sustava, može se uočiti kod metalnih kompleksa s dimetilgliksimom. Konstante stabilnosti tih kompleksa su visoke, a u slučaju nikla, zbog slabe topljivosti i žarke boje, može iskoristiti u kvalitativnoj i kvantitativnoj analizi.<sup>53</sup> Ostvarene intramolekulske vodikove veze su pod kutem manjim od  $180^\circ$  (slika 15; ref. 54)



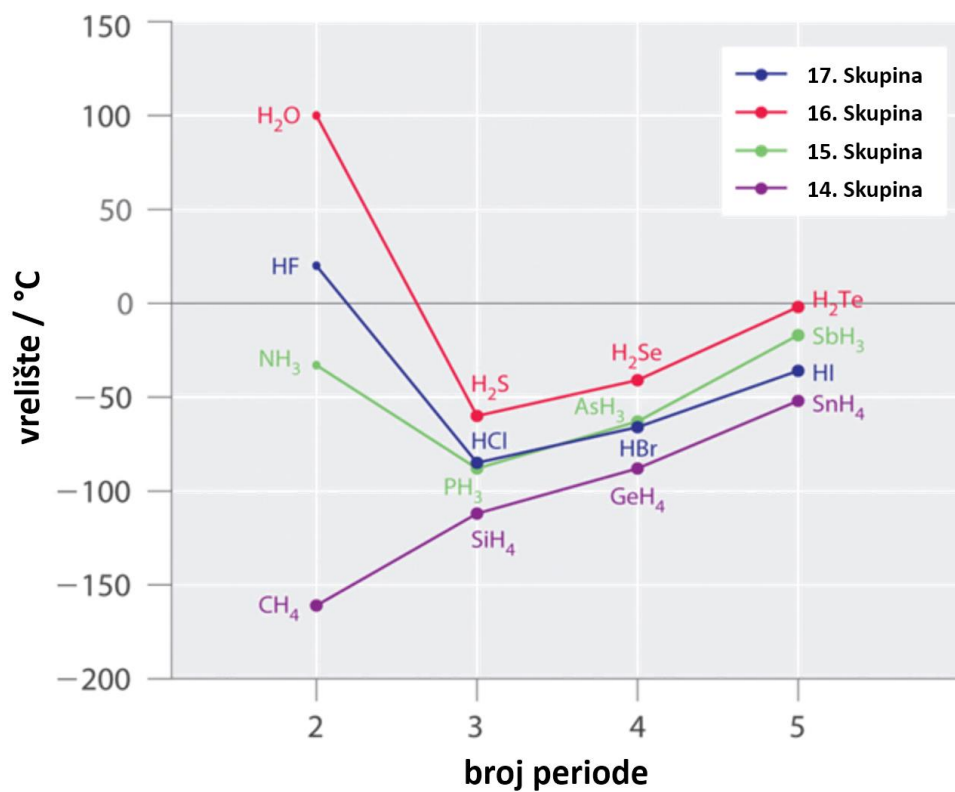
Slika 15. Prikaz molekule bis(dimetilgliksimato)nikla(II) veznim crticama. Ravnim isprekidanim linijama prikazane su vodikove veze.

S obzirom na jačinu interakcije, vodikove se veze mogu podijeliti od slabih do jakih.<sup>55,56</sup> U slabe vodikove veze se svrstavaju vodikove veze C–H···A. Iako slabe, redovito su značajne međumolekulske interakcije koje sudjeluju u stabilizaciji kristalnih struktura. Na suprotnoj strani spektra, vodikove veze većih energija pojavljuju se u tzv. „nabojem potpomognutim vodikovim vezama“ gdje su jedna ili obje vrste ioni. Najjača vodikova veza primjećena je kod linearnog hidrogendifluoridnog aniona, [F–H–F]<sup>–</sup>, gdje je vodik jednako „podjeljen“ između fluorovih atoma, tj. prosječne duljine veza F–H istog su iznosa.<sup>55,57</sup> U vodikove veze srednje jakosti ubrajaju se one u kojima je vodikov atom okružen elektronegativnim atomima, kao kod povezivanja molekula vode (slika 16, sredina), amonijaka i fluorovodika. Jakost tih veza ističe se u odstupanjaju vrelišta od trenda vrelišta ostalih molekulskih hidrida istih skupina (slika 17). Značajan utjecaj kooperativnosti na stabilnost struktura povezanih vodikovim vezama odražava se u učestalijoj pojavi motiva gdje molekule povezane vodikovim vezama tvore lance, prstenove, dvo- ili trodimenzijske mreže. Primjerice, u kristalnoj strukturi klorovodika vidljivo je povezivanje molekula u lance (slika 18; ref. 58), u izopropanolu u prstenove (slika 19; ref. 59) te u ledu u trodimenzijske mreže (slika 16, desno). Ranije spomenuta kooperativnost kod ostvarivanja međumolekulskih interakcija igra bitnu ulogu u stabilizaciji ovih motiva. Za razliku od ostalih

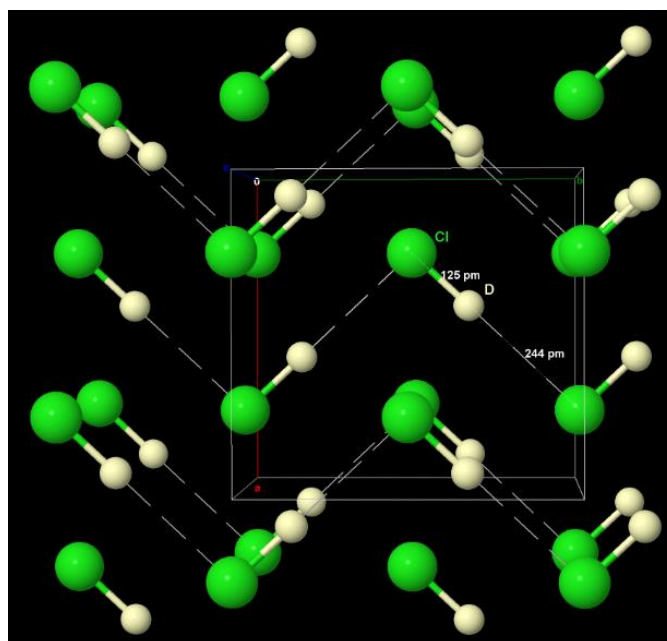


Slika 16. Prikaz molekula vode u plinu (lijevo), kapljevitini (sredina) i krutini (desno).

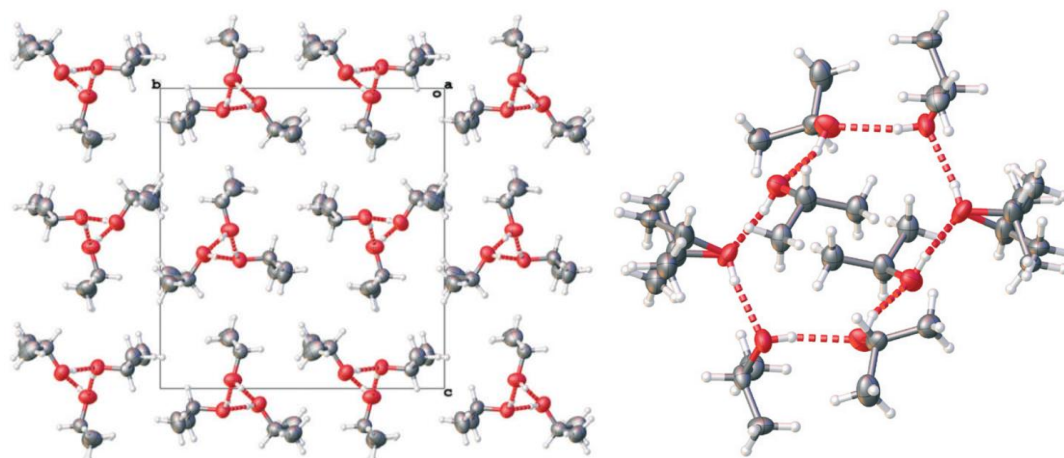
Isprekidane linije predstavljaju vodikove veze. Preuzeto s ref. 60.



Slika 17. Ovisnost vrelišta molekulskih hidrida elemenata od 14. do 17. skupine periodnog sustava. Preuzeto s ref. 61.



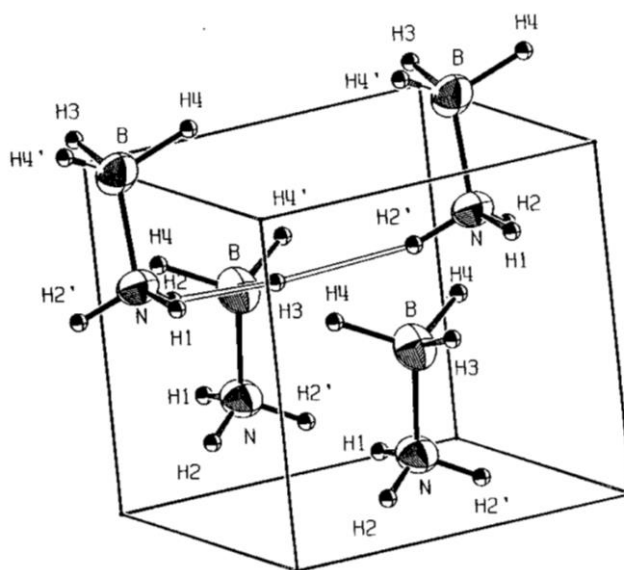
Slika 18. Prikaz vodikovih veza u kristalnoj strukturi klorovodika.<sup>58</sup>



Slika 19. Prikaz povezivanja molekula izopropanola vodikovom vezom u prstenove u niskotemperaturnom (lijevo) i visokotlačnom polimorfu (desno). U niskotemperaturnom polimorfu vidljivi su  $R_3^3(6)$ , a u visokotlačnom  $R_8^8(16)$  motivi (korištena je graf-set notacija).

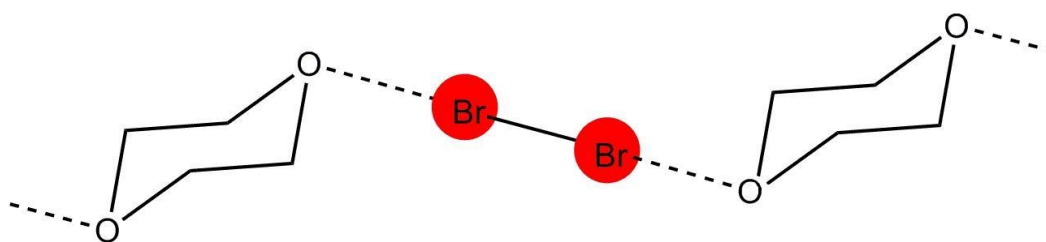
Preuzeto s ref. 59.

Osim „klasične“ vodikove veze u kojoj atom vodika ostvaruje interakcije kao akceptor elektronske gustoće, postoje sustavi u kojima dotični ima ulogu donora elektronske gustoće. Takav tip interakcije proučavan je na sustavima dimera tipa  $H_3X-H\cdots YH_3$  ( $X = Si, Ge$ ;  $Y = Al, Ga$ ) i nazvana je **nabojno-izmjenjenom vodikovom vezom** (engl. *Charge-inverted hydrogen bond*; ref. 62). Izuzetno visoko vrelište adukta amonijaka i borana,  $H_3N-BH_3$ , objašnjeno je upravo pojavom spomenutih interakcija koje su, uz rentgensku, dodatno potvrđeni i neutronsom difrakcijom (slika 20). Ostvarivanje privlačne interakcije objašnjava se viškom elektronske gustoće na vodikovom atomu vezanog na atom bora (*hidridni karakter* – ESP-negativna  $\sigma$ -šupljina) i manjkom gustoće na onome vezanog na atom dušika (*protonski karakter* – ESP-pozitivna  $\sigma$ -šupljina). Geometrija interakcije tipa  $N-H\cdots H-B$  analogna je halogenskim kontaktima tipa II gdje kut  $N-H\cdots H$  iznosi približno  $180^\circ$ , a kut  $B-H\cdots H$  približno  $90^\circ$ . Ako se malo bolje sagleda, ista se interakcija može nazvati vodikovom vezom s vodikom hidridnog karaktera kao akceptorom interakcije. Kako bi se naglasilo specifično interagiranje dva atoma vodika različitih karaktera, interakcija je nazvana **divodikova veza**. Istoimeni kontakti primjećeni su i kod nekih kompleksnih spojeva prijelaznih metala gdje se divodikova veza ostvaruje između koordiniranog hidrida i donora vodikove veze drugog liganda.<sup>63–67</sup>



Slika 20. Prikaz povezivanja molekula divodikovim vezama u kristalnoj strukturi adukta borana i amonijaka riješene neutronsom difrakcijom. Najkraća međumolekulska udaljenost jezgara vodika iznosi 2,02(3) Å. Preuzeto s ref. 63.

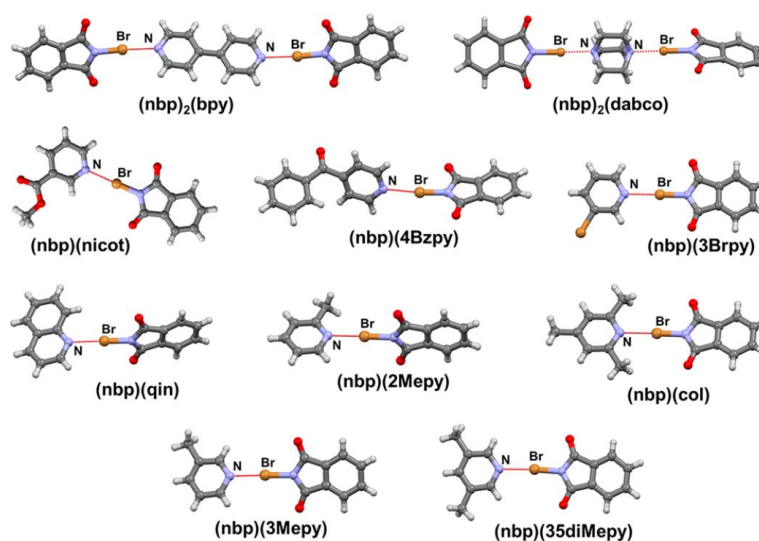
Ukoliko s nekom vrstom halogeni element interagira u ulozi Lewisove kiseline, onda se može pričati o tzv. **halogenskoj vezi**. Prvi takvi zabilježeni sustavi su adukti molekularnog joda s amonijakom (ref. 40 i 41), alkil-jodida s piridinom (ref. 42) te molekularnog broma s trimetilaminom (ref. 43). Adukt joda i amonijaka pripremio je J. J. Colin, no, tek je pedeset godina kasnije F. Guthrie (pripremajući isti adukt) dao njegov sastav,  $\text{NH}_3\text{I}_2$ . Sredinom 20. stoljeća, Odd Hassel je pripremio kokristal broma s dioksanom i riješio je kristalnu i molekularnu strukturu (slika 21). Istaknuo je kako atom broma ostvaruje jaku privlačnu interakciju s kisikom, no, nije ju nazvao halogenskom vezom. Osim spomenutoga, pripremio je još mnogo kokristala s halogenim atomima kao akceptorima elektronske gustoće čime je pokazao da je spomenuta interakcija jaka (kratke duljine interakcija) i usmjeravajuća (kut oko  $180^\circ$ ).<sup>68-71</sup>



Slika 21. Prikaz povezivanja molekula broma i dioksana halogenskom vezom. Preuzeto s ref.

Kao i za atom vodika,  $\sigma$ -šupljina halogenog elementa (koji je ostvario samo jednu kovalentnu vezu) maksimalno je udaljena od atoma vezanog na halogen. Naime, vodik i halogeni atom, osim po jezgri, razlikuju se i po broju elektrona. Zato kovalentno vezani halogeni atom ima negativan prsten uzrokovan trima nepodjeljenim elektronskim parovima, dok vodik nema. Iz spomenutoga je jasno zašto je primjećeno da Lewisove baze prilaze halogenom atomu pod kutem od oko  $180^\circ$ , dok kiseline prilaze pod oko  $120^\circ$ . Ako bi se uzela skupina molekula kojima se mijenja samo halogeni atom čija se  $\sigma$ -šupljina promatra, ESP te  $\sigma$ -šupljine raste od fluora prema jodu kao što se vidi na (slici ranije). Ukoliko sve spomenute molekule ostvare interakciju s istom molekulom, halogenska veza najveće energije bit će ona gdje je atom joda donor. S ciljem povećanja energije interakcije donorska se molekula može zamijeniti nekom koja će imati veći učinak izvlačenja elektrona (s ciljem povećanja ESP-a na  $\sigma$ -šupljini; ref. 46) ili se može odabrati akceptor koji je „bogatiji“ elektronskom gustoćom (sa što negativnijim ESP-om). Loš kandidat za donora halogenske veze bio bi atom fluora. Iako ima  $\sigma$ -šupljinu, u mnogim sustavima vrijednosti elektrostatskog potencijala u području  $\sigma$ -šupljine su negativne. U takvim sustavima fluor ne može biti donor halogenske veze, ali može biti akceptor. Naime, pokazalo se kvatno-kemijskim računima da je u određenim spojevima ESP na  $\sigma$ -šupljini atoma fluora pozitivan.<sup>73-76</sup> Tako su Kiamars Eskandari i Mina Lesani *ab initio* računima pokazali da molekule  $F_2$ , FCN i  $C_2F_2$  s amonijakom daju komplekse analogne onim molekulama s Cl i Br, gdje je halogeni atom donor halogenske veze.<sup>77</sup> Iako nije dobar donor halogenske veze, njegov učinak izvlačenja elektronske gustoće značajno može povećati ESP na  $\sigma$ -šupljinama drugih atoma. Tako su se, zadnjih godina, perfluorirani halogenbenzeni pokazali kao odlični (politopični) donori halogenske veze, a redovito su košteni i zbog stabilnosti te komercijalne dostupnosti.<sup>78-81</sup> G. Resnati i P. Metrangolo 2000. godine prvi koriste tetrafluor-1,4-dijodbenzen kao ditopični donor halogenske veze koji bi kompetirao s donorem vodikove veze prema akceptoru.<sup>78</sup> *N*-halogenimidi su, također, dobri donori halogenske veze. U toj klasi spojeva, atom halogena je vezan na elektronegativni atom – dušik – koji znatno izvlači elektronsku gustoću uz dodatno izvlačenje gustoće od strane karbonilnih skupina. Naime, njihova izražena reaktivnost korisna je ukoliko je potreban halogenirajući agens, ali problematična u njihovoj ulozi donora halogenske veze. *N*-bromftalimid je bromirajući agens, koji se u otopini vrlo brzo raspada. Ipak, pripremljena je serija kokristala s deset različitih baza (slika 22), gdje je odabrano otapalo visokog tlaka para radi što brže sinteze jediničnih kristala. Mehanokemijskom sintezom je, također, potvrđeno nastajanje kokristala. U slučaju ovako

reaktivnog donora, mehanokemijska je sinteza daleko nadmoćnija od sinteze kokristala iz otopine, drastično skraćujući vrijeme sinteze i izbjegavanje otapanja samog donora koji potencijalno može interagirati s otapalom.<sup>82</sup> U slučaju kokristala *N*-bromsukcinimida i 3,5-lutidina ostvarena je toliko jaka interakcija da se može reći (i računom potvrditi) da je nastala kovalentna veza.<sup>83</sup> Za takve se adukte kaže da su kompleksi prijenosa naboja (engl. *Charge-transfer complex*). Računalno istraživanje adukata *N*-brom- i *N*-jodsaharina s 4-metilpiridinom pokazalo je sličnu pojavu.<sup>84</sup>

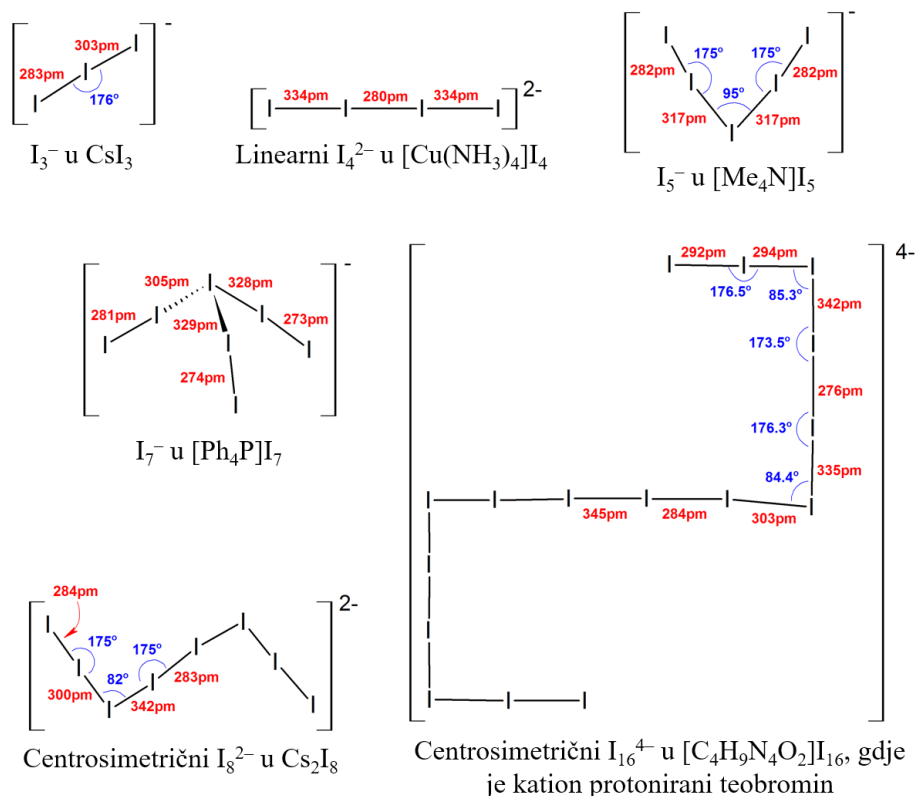


Slika 22. Prikaz diskretnih molekulske kompleksa *N*-bromftalimida (nbp) i deset različitih baza povezanih halogenskom vezom.<sup>82</sup>

Osim izmjene donora, halogenidni anioni dobar su izbor akceptora „bogatog“ elektronima. S obzirom da slobodni anioni imaju sfernosimetričnu raspodjelu elektronske gustoće, odabir donora i kationa će značajno utjecati na motive koji nastaju u kristalnoj strukturi tog sustava (ukoliko se takvi sustavi mogu pripraviti). Primjerice, u slučaju ditopičnih linearnih donora halogenske veze i manjih akceptora (npr. kloridni anion) mogu se očekivati beskonačni lanci povezani halogenskom vezom, dok se, primjerice, kod tetratopičnih tetraedarskih donora (npr. tetrabrommetan) mogu očekivati dijamantoidne mreže.<sup>85–87</sup> Ako bi donor halogenske veze bila molekula dihalogena, a akceptor anion istog halogenog atoma, mogu nastati trihalogenidni anioni,  $X_3^-$  (ref. 88), koji su halogenski ekvivalenti hidrogendifluorida i primjer su kompleksa prijenosa naboja. Osim trihalogenida, među kojima je najstabilniji trijodid, otkriveni su mnogi polijodidi (slika 23). Polijodidi su ništa drugo nego kompleksi koji sadržavaju više molekula

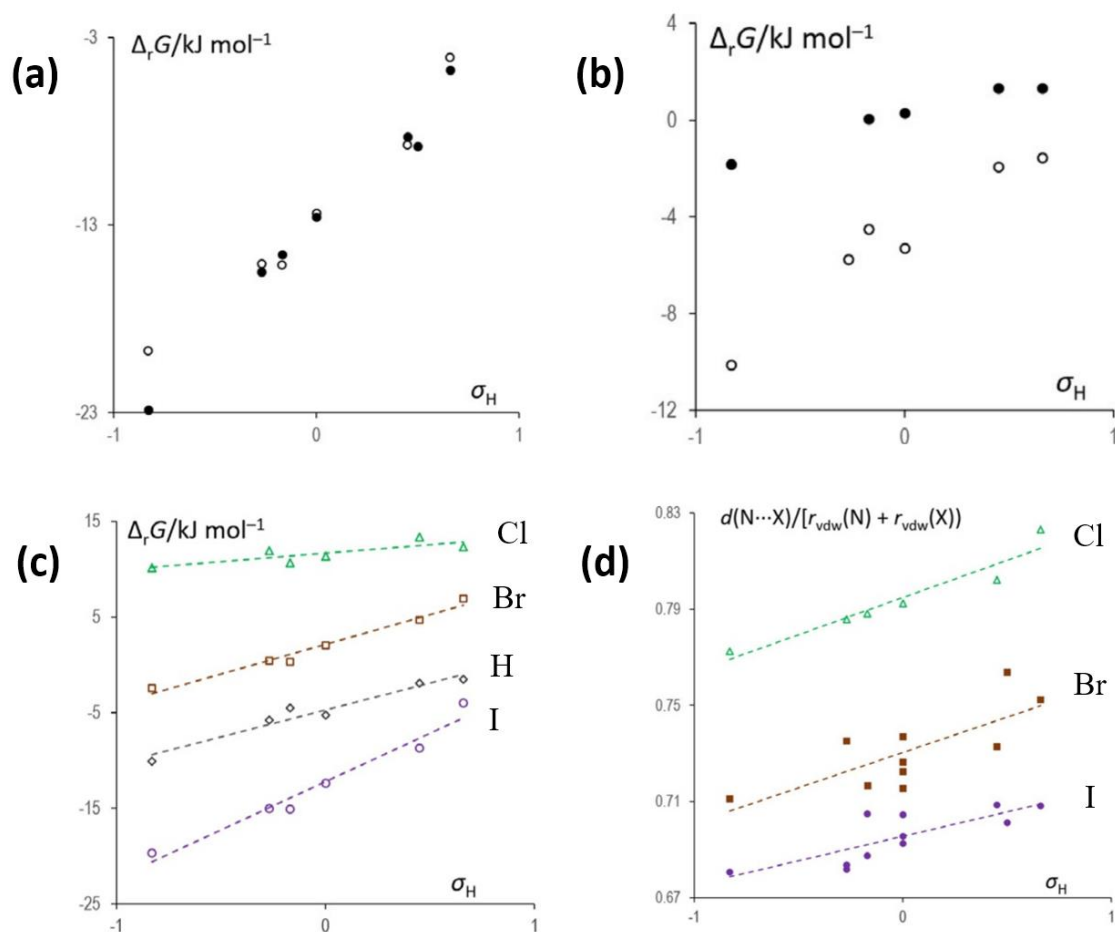


joda i jodidnih aniona povezanih jakim halogenskim vezama što se očituje u njihovoj geometriji.



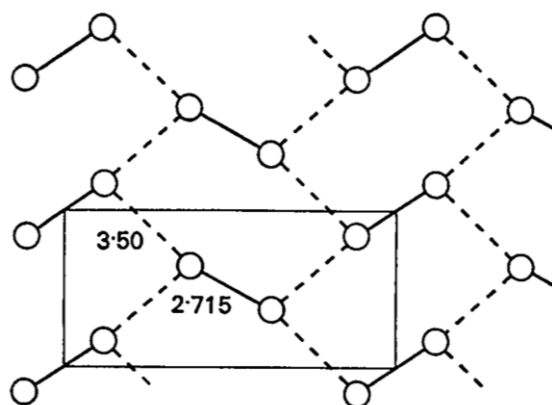
Slika 23. Prikazi polijodida i njihovih geometrija u različitim spojevima. Preuzeto s ref. 89.

S ciljem izučavanja jakosti halogenskih veza i njihove sličnosti s vodikovom vezom, provedeno je veliko istraživanje gdje je *N*-halogensukcinimid izučavan kao donor u čvrstom stanju (priprema jediničnih kristala) i otopini, popraćeno kvantno-kemijskim izračunima. Iako su mnoga istraživanja provedena pojedinačno, do sada nije bilo puno pokušaja istraživanja samo jednog donora (i derivata) na sve spomenute načine. Korišteni donori interakcije  $\sigma$ -šupljine su sukcinimid i *N*-halogensukcinimidi (halogen = jod, brom, klor) dok su akceptori *para*-supstituirani piridini. Svi dobiveni rezultati slažu se s očekivanim: što je baza bazičnija (veća  $pK_a$  baze), a kiselina kiselija ( $I > Br > Cl$ ) to je interakcije jače. Jakosti i trendovi halogenske veze, uspoređeni s vodikovom, stavljaju vodikovu vezu, po jakosti, između broma i joda:  $I > H > Br > Cl$  (slika 24; ref. 90). S obzirom na sličnost u jakosti, donori mogu kompetirati za akceptora interakcije pa kod odabira različitih otapala za kokristalizaciju iste smjese reaktanata, može doći do stvaranja različitih kokristala.<sup>91</sup>



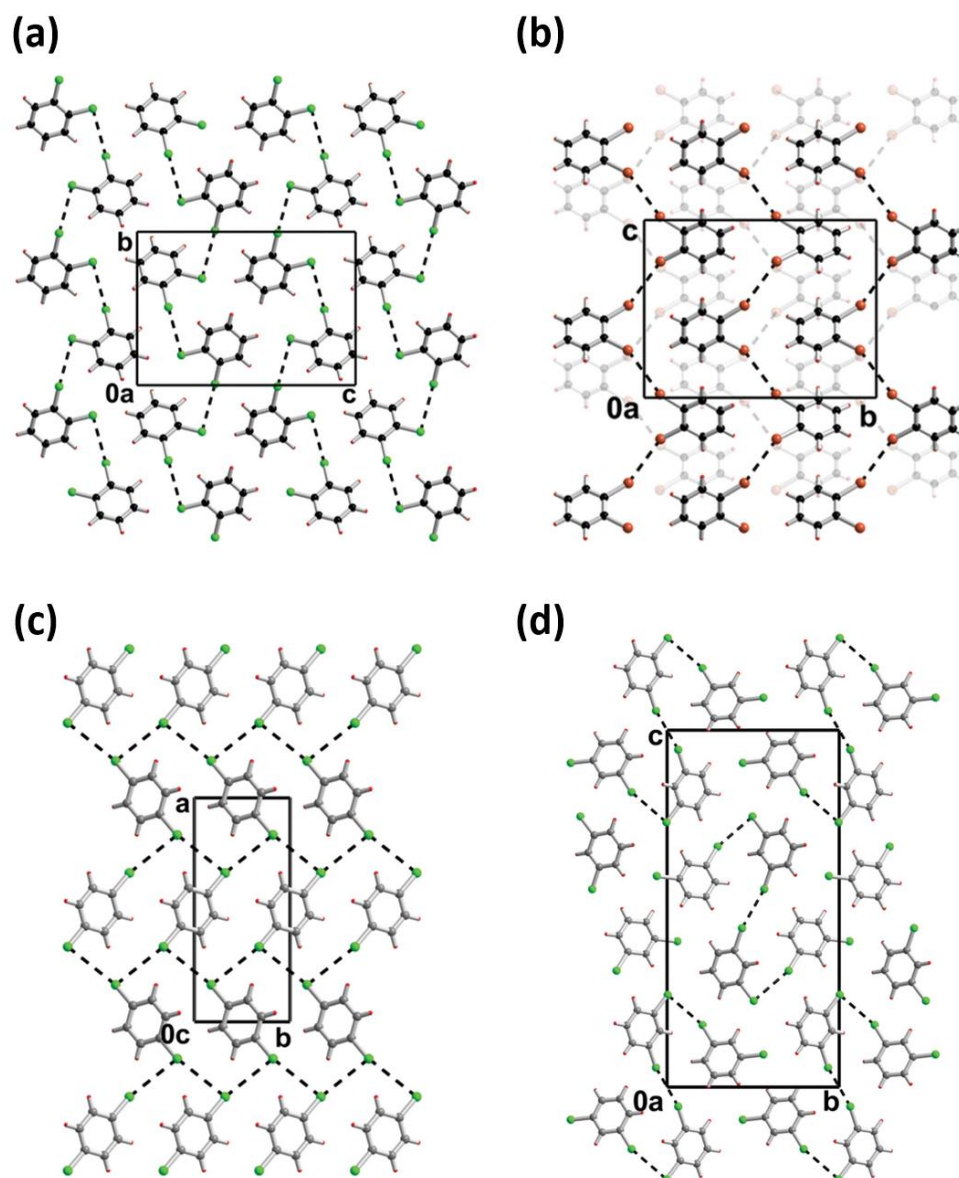
Slika 24. Prikaz ovisnosti reakcijske Gibbsove energije nastajanja kompleksa *para*-supstituiranog piridina i (a) *N*-jodsukcinimida u acetonitrilnoj otopini (puni krugovi) i plinu (računom; kružnice), (b) sukcinimida u acetonitrilnoj otopini (puni krugovi) i plinu (računom; kružnice) te (c) *N*-halogensukcinimida i sukcinimida u plinu (računom) o Hammettovoj konstanti supstituenta. (d) Omjer duljine interakcije i sume van der Waalsovih radijusa interagirajućih atoma u ovisnosti o Hammettovoj konstanti (udaljenosti za brom i jod su dobivene iz difrakcijskih eksperimenata, a za klor računom). Uzimajući u obzir da Hammetova konstanta *para*-supstituenata ovisi linearno o  $pK_a$  vrijednosti odgovarajućeg piridina,<sup>92,93</sup> a  $pK_a$  vrijednost o logaritmu konstante stabilnosti kompleksa,<sup>94</sup> iz usporedbe veličina dobivenih eksperimentom i Hammetovih konstanti mogu se izvoditi zaključci o prirodi spomenutih interakcija: ukoliko prate jednake trendove, može se reći da je priroda interakcija slična. Preuzeto s ref. 90.

Ukoliko se dva atoma halogena dvije molekule nađu u bliskom kontaktu onda se može pričati o **(inter)halogenskim kontaktima**. Priroda interhalogenskih interakcija tipa  $R-X\cdots X-R'$  (gdje je X halogeni atom) u kristalima bila je nepoznata i debatiralo se je li interakcija usitinu značajno privlačna i usmjeravajuća ili je samo rezultat gustog pakiranja.<sup>95-104</sup> Primjećeno je da se pojavljuju dva tipa geometrija: tip I s približno jednakim kutevima  $R-X\cdots X$ ,  $\phi$ , i  $X\cdots X-R'$ ,  $\theta$ , bliskim  $180^\circ$  te tip II s jedinim kutem oko  $90^\circ$ , a drugim oko  $180^\circ$ . U radu iz 1974. rečeno je da su u plinu primjećeni kompleksi tipa  $(X_2)_2$  i  $F-Cl\cdots F-H$ .<sup>105-106</sup> Geometrija takvih kompleksa u obliku slova "L" (odgovara halogenskom kontaktu tipa II), ne samo da prati komputacijske rezultate nego se i slaže s motivima dobivenim u čvrstom stanju. Očito se radi o energijski povoljnom kompleksu, jer kompleks nastaje s i bez utjecaja pakiranja. Nedoumica je riješena 1989. kada je Desiraju statistički pristupio pretraživanju kristalografske baze podataka CSD (engl. *Cambridge structural database*). Zaključio je da su halogenski kontakti tipa II između istoimenih halogena privlačne i usmjeravajuće (anizotropne) interakcije u kristalnim strukturama.<sup>107</sup> Halogenski kontakt tipa II je, dakle, halogenska veza, dok halogenski kontakt tipa I više odgovara smanjenju elektrostatskog odbijanja međusobnom orijentacijom ESP-pozitivnih područja prema ESP-negativnim te se tako mogu svrstati u interakcije s više disperzijskim doprinosom. Iako bi mnogi rekli da su homonuklearne dvoatomske molekule 17. skupine – molekuli klor, brom i jod – nepolarne molekule među kojima dominiraju disperzijske interakcije, već u njihovoj kristalnoj strukturi nailazi se na pobijanje spomenutog uvjerenja. Kristali su izostrukturalni, a orijentacija molekula i međumolekulske udaljenosti ukazuju na to da se molekule povezuju halogenskim kontaktima tipa II i to u dvodimenzijske mreže (slika 25). U kristalnoj strukturi, uslijed ostvarivanja interakcija, dolazi do produljenja kovalentne veze gledano prema duljini u plinovitom stanju. Duljina veze I-I u plinu je 2,662 Å, a u kristalu 2,715 Å.<sup>108-110</sup> Značajno produljenje kovalentne veze i skraćenje međumolekulskih udaljenosti ukazuju na jake privlačne interakcije. Usporedbom kristalnih struktura molekularnog klora i klorovodika još su jedan od pokazatelja sličnosti vodikove i halogenske veze (usporedba slika 18 i 25).



Slika 25. Dvodimenzijnski prikaz kristalne strukture molekuskog joda pri 110 K u plohi (100) s naznačenom duljinom kovalentne veze i međumolekulske interakcije.<sup>109</sup> Dvodimenzijnsku mrežu sačinjavaju molekule joda povezane halogenskim kontaktima tipa II. Izostrukturne kristale daju molekule klora i broma.<sup>108</sup> Naznačene duljine veze i interakcije na slici predstavljaju duljine u Å. Preuzeto s ref. 109.

Halogenski kontakti tipa I i II proučavani su i u sustavima dihalogenbenzena. Kod *p*-dihalogenbenzena, gdje je halogeni atom klor ili brom, primjećeno je značajno više talište nego kod *o*- i *m*- izomera. Sa slike 26 je vidljivo (i jasno je) da *p*-izomer koji ostvaruje najviše kontakata i najgušće je pakiran ima najviše talište, nakon čega slijedi *o*- pa *m*-izomer s najmanje ostvarenih kontakata. U svim primjerima se ističe kooperativnost, odnosno antikooperativnost kod ostvarivanja  $\sigma$ -interakcije. Kod *p*-izomera isti atom halogena je i akceptor i donor halogenske veze,<sup>111</sup> slično kao i kod ranije spomenutih molekulnih halogena. Poseban geometrijski slučaj halogenskog kontakta tipa II istražen je kod kristalnih struktura heksahalogenbenzena pod nazivom *Hal<sub>3</sub>-sinton* (*Hal* = halogen; ref. 112) koji je sličan ranije spomenutom  $R_3^3(6)$  motivu vodikovih veza u kristalnoj strukturi izopropanola na slici 19. Naime, sva tri halogena atoma su i akseptori i donori halogenske veze. Originalno, kooperativni utjecaj u takvim sintonima primjetio je Desiraju.<sup>113</sup> S. Kawaii i suradnici pokazali su da *Hal<sub>3</sub>-sintoni*, izostruktturni onima ranije spomenutim, nastaju i između fluorovih atoma kod heksafluorbenzena.<sup>114</sup> S obzirom na geometriju takvog sintona, jasna je njihova usmjerenost. To, naime, može biti kombinacija gustog pakiranja i minimaliziranja odbojnih elektrostatskih interakcija – ESP na  $\sigma$ -šupljini je manje negativan od ESP-a u području prstena nepodjeljenih elektronskih parova istog atoma halogena. Takve interakcije su slabe i pretežito disperzijske prirode.

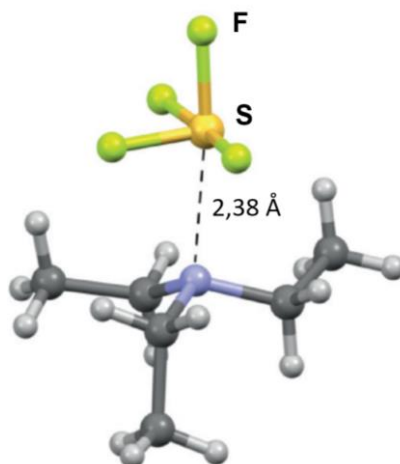


Slika 26. Prikazi kristalnih struktura (a) *o*-diklorbenzena, (b) *o*-dibrombenzena, (c) izostrukturnih *p*-diklor- i *p*-dibrombenzena, (d) izostrukturnih *m*-diklor- i *m*-dibrombenzena.

Iscrtkanim crnim linijama prikazani su halogenski kontakti tipa I i II.<sup>111</sup>

Kako je  $\sigma$ -šupljina „otkrivena“ na atomu halogena u spoju, pokazao se sve veći interes za izučavanje  $\sigma$ -šupljina ostalih elemenata. Već kasnih sedamdesetih godina 20. st. primjećena je privlačna interakcija  $R-S \cdots A$ , s atomom sumpora kao Lewisovom kiselinom. Riječ je o spojevima dvovalentnog sumpora koji interagiraju sa „susjednim“ heteroatomima, A, u kristalnim strukturama malih organskih molekula. Pretraživanjem kristalografske baze podataka CSD, R. E. Rosenfield i suradnici su primjetili da je Lewisova baza orijentirana prema

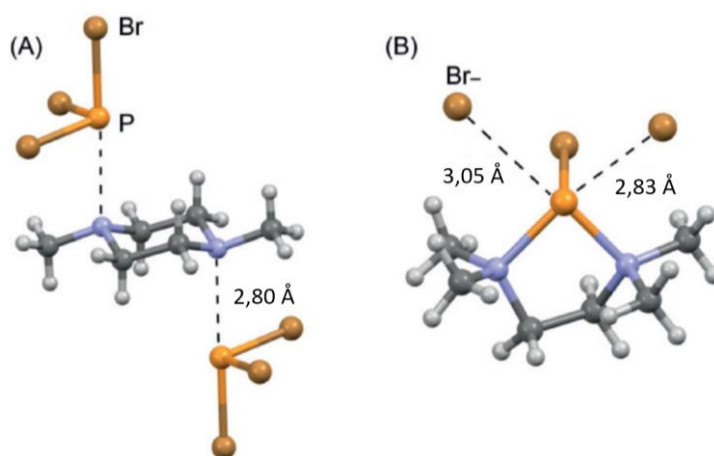
sumporu u produžetku jedne od kovalentnih veza koju atom sumpora tvori što ukazuje na postojanje  $\sigma$ -šupljine na atomu sumpora.<sup>115</sup> Unatoč ranom otkriću, ovaj tip interakcije dobiva svoj naziv **halkogenska veza** po prvi puta tek 1998. godine.<sup>116</sup> Osim u kristalima, u biološkim sustavima istaknuta je izuzetna važnost halkogenskih veza. Posebno je velika pažnja pridodana sumporu, ali i seleniju, jer igraju bitnu ulogu u stabilizaciji struktura i aktivnosti određenih enzima i proteina općenito.<sup>117–119</sup> Kvantno-kemijski računi halkogenske veze između tetravalentnog sumpora iz SF<sub>4</sub> i alifatskih/aromatskih amina (F–S···N) rezultirala su zapanjujućim rezultatima. Energije interakcija kreću se između 30 i 60 kJ mol<sup>-1</sup>, a udaljenosti jezgara sumpora i dušika iznimno su kratke. Autori su predložili da se spomenuta jaka interakcija klasificira kao slaba kovalentna veza.<sup>120</sup> Isto je eksperimentalno potvrđeno pripremljanjem kokristala SF<sub>4</sub> i Et<sub>3</sub>N u omjeru 1:1 na nižim temperaturama, čija je kristalna i molekulska struktura riješena pomoću podataka prikupljenih difrakcijom rentgenskih zraka na jediničnom kristalu (slika 27; ref. 121 i 122).



Slika 27. Prikaz povezivanja molekula SF<sub>4</sub> i trietilamina halkogenskom vezom u kokristalu s naznačenom duljinom interakcije.<sup>120</sup>

**Pniktogenska veza** je interakcija  $\sigma$ -šupljine karakteristična za elemente 15. skupine. Interesantno je da, za razliku od, do sada spomenutih  $\sigma$ -interakcija, supstitucijom preostala dva vodika na fosforu (donoru pniktogenske veze) s atomima fluora u kompleksu FH<sub>2</sub>P···NH<sub>3</sub>, za posljedicu nema značajno povećanje energije interakcije.<sup>123</sup> Fosforov tribromid, PBr<sub>3</sub>, bromirajući je agens koji može djelovati kao Lewisova kiselina i baza. S obzirom da molekula sadrži atome fosfora i broma, potencijalni je donor pniktogenske i halogenske veze. Stvara

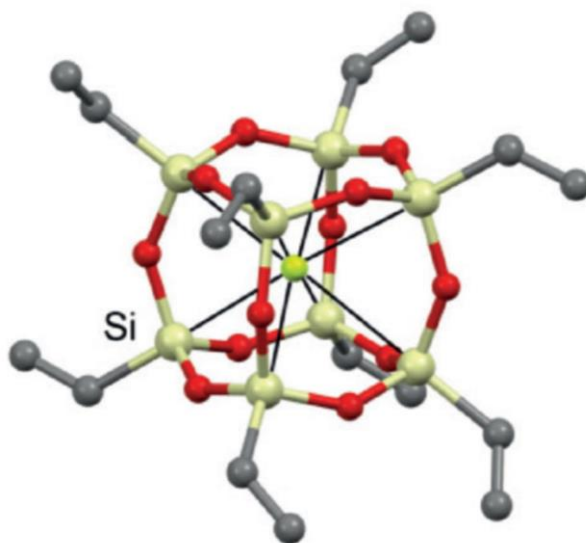
adukte s borovim trihalogenidima u ulozi baze, dok s aminima ili alkoholima ima ulogu kiseline. Kao i ostale  $\sigma$ -interakcije, pniktogenska interakcija se ostvaruje u produžetku  $\sigma$ -veze atoma 15. skupine.<sup>124</sup> U slučaju bolje Lewisove baze – TEMED-a (*N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina) – nastaje 1:1 adukt (TEMED)(PBr<sub>3</sub>) kod kojega je interakcija toliko jaka da dolazi značajnog produljenja veze P–Br i značajnog skraćenja interakcije P··N (slika 28; ref. 125) čime dolazi do „oslobađanja“ dva Br<sup>–</sup> i ostvarenja dvije kovalentne veze P–N. Trovalentni spojevi ostalih (težih) elemenata skupine daju stabilne komplekse s arenima, primjerice, SbCl<sub>3</sub> (ref. 126) i BiCl<sub>3</sub> (ref. 127) s benzenom.



Slika 28. Prikaz povezivanja molekula PBr<sub>3</sub> s A) 1,4-dimetilpiperazinom i B) TEMED-om pniktogenskom vezom u kokristalima s naznačenom duljinom interakcije.<sup>125</sup>

Naziv **tetrelna veza** relativno je nov naziv za  $\sigma$ -interakciju gdje je element 14. skupine donor  $\sigma$ -šupljine. Iako je naziv upotrebljen tek 2013. godine,<sup>128</sup> sustavi povezani tetrelnom vezom (uključujući atome silicija, germanija i kositra) bili su detaljnije proučeni prije, dok je atomu ugljika kao donoru pridodano više pozornosti u zadnjih pet godina.<sup>129–133</sup> Razlog neistraženosti tetrelne veze može biti objašnjeno s lošom „izloženosti“  $\sigma$ -šupljine. Skupine vezane na atom 14. skupine mogu „sterički ometati“ ostvarivanje interakcije. Taj je problem posebno izražen kod ugljika i vrlo dobro objašnjava zašto nije često susretan u ulozi donora. Ipak, ne toliko davno, provedenim ab initio računima<sup>129,131</sup> pokazalo se da su  $\sigma$ -šupljine izoženije u cikloalkanskim strukturama, gdje je izloženost to veća što je prsten manji. Jakost tetrelnih veza čiji je donor atom silicija, iskazana je u kokristalima s perfluoriranim ciklopenta- i cikloheksasilanima. U kristalnim strukturama samih cikličkih silana, atomi silicija ne leže u istoj ravnini. Naime, nakon prilaska Lewisovih baza s obje strane prstena, dolazi do induciranja

planarnosti prstena ostvarivanjem tetrelne veze. Tako nastali kompleks naziva se „kompleksom inverznog sendviča“ (engl. *inverse sandwich*; ref. 134–136). Još jedan primjer utjecaja tetrelne veze na geometriju je kod sinteze sferosilikata. Ukoliko se u reakcijsku smjesu doda butilamonijev fluorid reakcija se znatno ubrza. Objašnjenje toga je dano s novodobivenom klasom spojeva nalik kavezu s fluoridnim ionom postavljenim točno u središte (slika 29). Naime, fluoridni ion usmjerava reakciju prema produktima ostvarujući tetrelnu vezu s atomima silicija. Sferosilikat sadrži fluoridni ion koji je oktafurkirani akceptor tetrelne veze, dok je svaki atom silicija donor samo jedne tetrelne veze.<sup>137</sup>

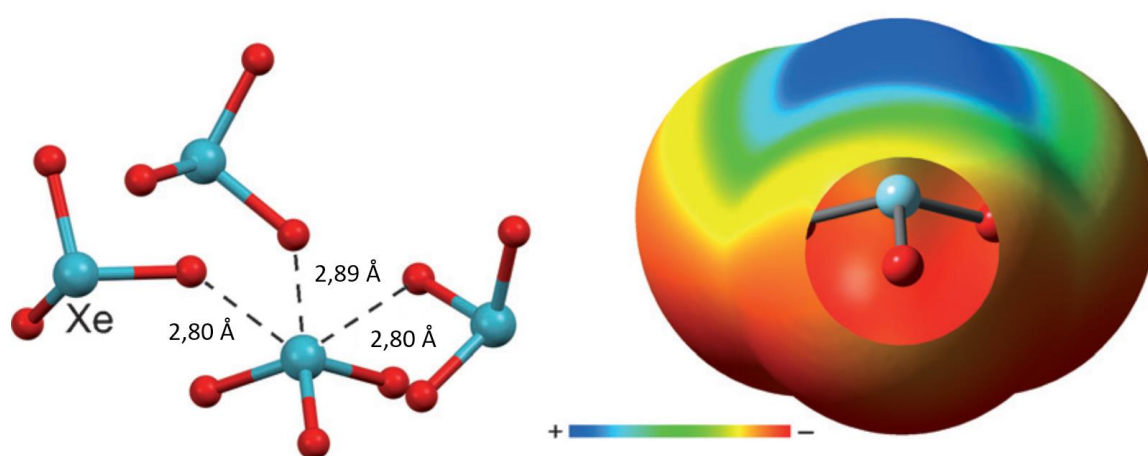


Slika 29. Prikaz kristalne strukture s fluoridnim anionom u kavezu sferosilikata. Duljine tetrelnih veza iznose 2,72 Å.<sup>137</sup>

Iako neočekivano zbog značajne kemijske inertnosti i malog broja spojeva, interakcije  $\sigma$ -šupljina se pojavljuju i kod spojeva plemenitih plinova. Antonio Bauzá i Antonio Frontera, 2015. godine, predložili su naziv „aerogenska veza“ potaknuti strukturama ksenonova trioksida, XeO<sub>3</sub>. Računalno su utvrdili te okarakterizirali interakciju kao  $\sigma$ -interakciju sa  $\sigma$ -šupljinom plemenitog plina kao donorem.<sup>122</sup> Iako su tek nedavno dali naziv aerogene veze, kristalna i molekulska struktura ksenonova trioksida je riješena već 1963. godine.<sup>138</sup> Molekula je trigonsko-piramidalne geometrije i iz kristalne je strukture vidljivo da tvori tri kontakta Xe...O sa susjednim molekulama u produžetku veza O=Xe. Duljine kontakata nalaze se u rasponu suma van der Waalsovih radijusa čime je potvrđeno postojanje jake i usmjeravajuće interakcije. Također, iz prikaza elektrostatskih potencijala jasno je izraženo postojanje širokih



i vrlo ESP-pozitivnih  $\sigma$ -šupljina koje se šire čak i preko područja gdje je lokaliziran nepodjeljeni elektronski par (slika 30). Osim  $\text{XeO}_3$ , sinteza još jednog električki neutralnog spoja ksenona bila je uspješna, no, izolacija jediničnog kristala nije. Riječ je o ksenonovom oksidifluoridu,  $\text{XeOF}_2$ . Naime, u prisutstvu acetonitrila spoj kristalizira. Iz riješene se strukture vidi da je geometrija molekule  $\text{XeOF}_2$  u obliku slova „T“ gdje su fluorovim atomima u *trans*-položaju, a svaki atom molekule ostvaruje po jednu interakciju s četiri susjedne molekule acetonitrila. Ksenon je u ulozi Lewisove kiseline u aerogenskoj vezi  $\text{O}=\text{Xe}\cdots\text{N}$ , dok su kisik i oba fluora Lewisove baze koje interagiraju s  $\pi$ -šupljinama ugljikovog atoma cijano skupine. Naziv te interakcije je tetrelna veza  $\pi$ -šupljine o kojoj će biti govora kasnije.<sup>139</sup>

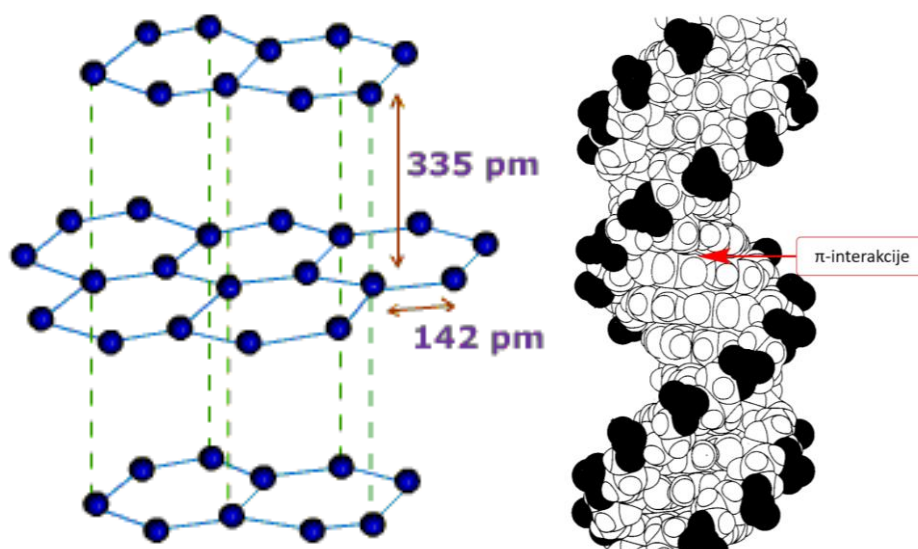


Slika 30. Prikaz kristalne strukture  $\text{XeO}_3$  (lijevo) i ESP-a jedne molekule  $\text{XeO}_3$  (desno).

Preuzeto s ref. 122.

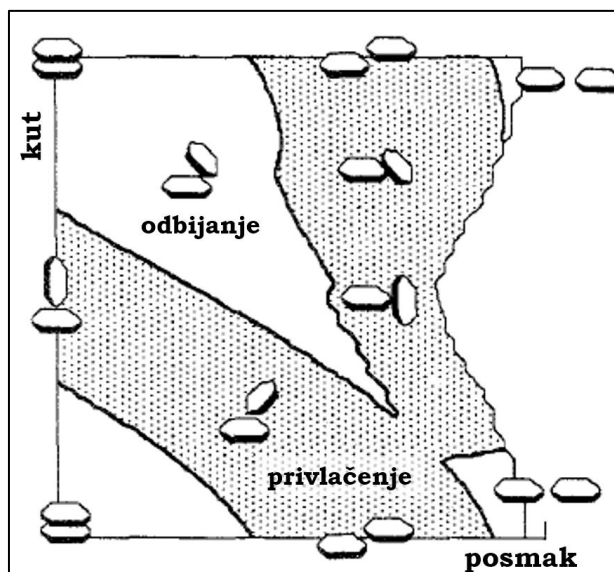
4.1.2.  $\pi$ -interakcije

S obzirom na učestale i karakteristične motive u kristalnim strukturama, biološkim i drugim sustavima (npr. DNA, enzimi, grafit) te značajan utjecaj na stabilizaciju istih, interakcije nezasićenih ugljikovodika ili specifičnije  $\pi$ -sustava međusobno i s drugim kemijskim vrstama mogu se zajednički nazvati  **$\pi$ -interakcije**. (slika 31)

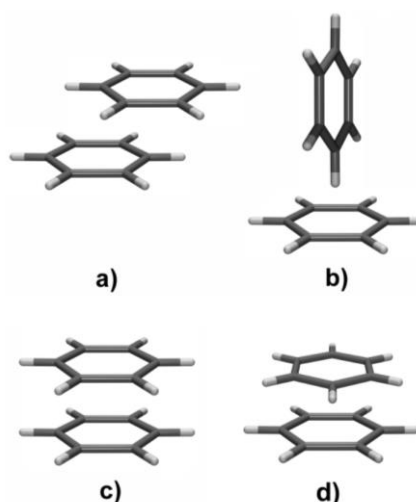


Slika 31. Prikazi  $\pi$ -slaganja slojeva grafita (lijevo) te *dušičnih baza* u DNA (desno). Preuzeto s ref. 139 i 140.

Spomenute se interakcije geometrijski opisuju udaljenošću i kutovima relativno promatranom  $\pi$ -sustavu. S obzirom na veliku raznolikost vrsta koje mogu stupiti u  $\pi$ -interakcije, odabir parametara je raznolik i jako ovisi o vrstama koje interagiraju. U slučaju da su obje interagirajuće vrste derivati benzena ili drugih aromata, mogu se gledati koliko su prstenovi međusobno posmaknuti ili pod kojim kutem susjedni prsten prilazi (slika 32). Osim spomenutoga, mogu se gledati udaljenosti centara prstenova ili pak za koji je kut zarotiran jedan od paralelno postavljenih prstenova. S obzirom na spomenute geometrijske parametre, mogu se izdvojiti konformacije: T-oblik, paralelno posmaknuti prstenovi te konformacija *sendviča* (direktno *licem u lice*) u zvjezdastoj i zasjenjenoj konformaciji (slika 33). Takve konformacije i njima analogni motivi u kristalnim strukturama i ostalim sustavima, karakteristične su za interakcije koje se skupno nazivaju  **$\pi$ -slaganje** (engl.  *$\pi$ -stacking*).



Slika 32. Prikaz područja privlačnih i odbojnih interakcija u ovisnosti o geometriji  $\pi$ -slaganja benzena.<sup>142,143</sup>

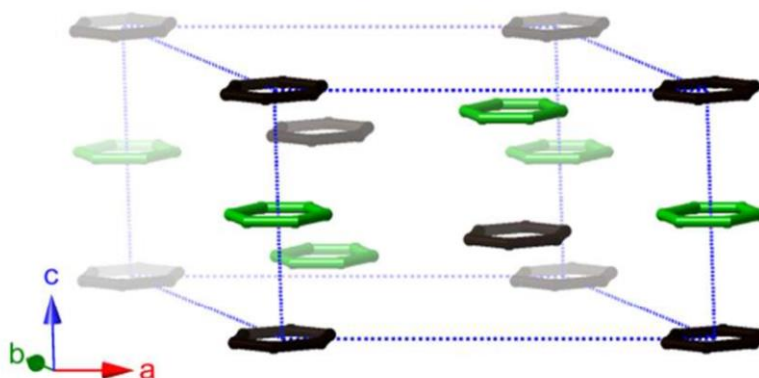


Slika 33. Prikazi geometrija interagirajućih prstenova: a) paralelno posmakuti i b) T-oblik te konformacija sendviča u c) zasjenjenoj i d) zvjezdastoj konformaciji.<sup>144</sup>

Ovisno predznacima ESP-ova (gledajući okomito na planarni dio molekuskog skeleta) interagirajućih vrsta,  $\pi$ -interakcije se mogu podijeliti po jakosti.

$\pi$ -sustavi s pretežito neutralnim iznosom ESP-a, bilo blago pozitivnim ili negativnim, mogu međusobno privlačno interagirati. Ukoliko su oni istoimenih ESP-ova, ipak mogu slabo, ali privlačno interagirati. U slučaju raznoimenih ESP-ova, interakcije su nešto jače. Za takve  $\pi$ -

interakcije kaže se da su slabe i pretežito disperzijske jer je elektrostatski doprinos malen. Primjer takvih interakcija su vodikove veze  $C-H\cdots\pi$ , iako slabe, smatra se da su bitne supramolekulske interakcije.<sup>145,146</sup> Nešto jače  $\pi$ -interakcije ostvaruju se među  $\pi$ -sustavima s različitim nabojima ili značajno različitim iznosa ESP-ova. Energijski su stabilnije zbog jakog elektrostatskog privlačenja te se za ovaj tip interakcije kaže da je pretežito elektrostatske prirode. U ovu skupinu, primjerice, spada interakcija benzena i heksafluorbenzena. Heksafluorbenzen ima pozitivan ESP iznad i ispod prstena, a negativan na periferiji (fluorovim atomima), dok je kod benzena suprotno. Za njih je konformacija sendviča energijski najpovoljnija što je potvrđeno kvantno-kemijskim računom,<sup>147</sup> a primjećeno je i u strukturi kokristala gdje je omjer spomenutih aromata 1:1 (slika 34; ref. 148 i 149).

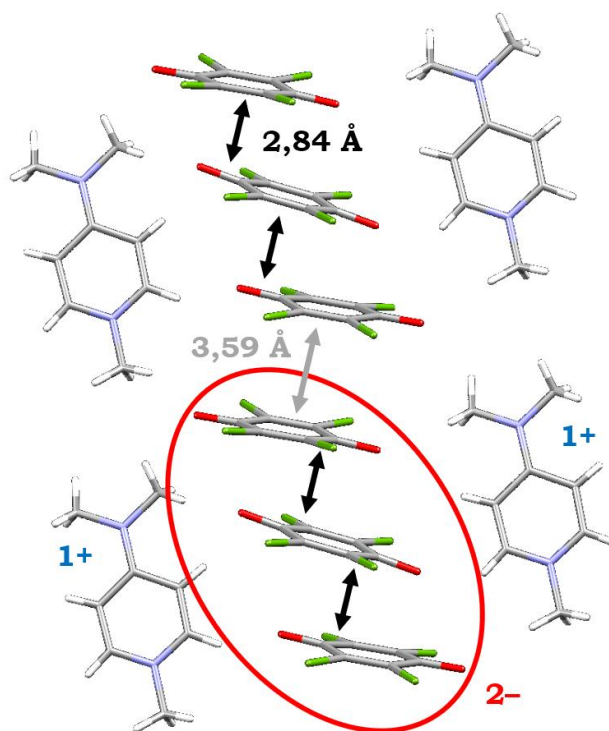


Slika 34. Prikaz kristalne struktura kokristala benzena (crno) i heksafluorbenzena (zeleno) u omjeru 1:1.<sup>149</sup>

$\pi$ -interakcije uključuju i interakcije  $\pi$ -sustava (s pozitivnim, negativnim ili neutralnim ESP-om) s vrstama koje nemaju  $\pi$ -elektrone. To mogu biti ioni, nepodjeljeni elektronski parovi,  $\sigma$ - ili  $\pi$ -šupljine i sl. Takve interakcije mogu značajno varirati po jakosti.<sup>122</sup>

U najjače  $\pi$ -interakcije spada  $\pi$ -slaganje stabilnih radikalskih  $\pi$ -sustava. Soli koje tvore radikal-anioni derivata benzokinona mogu kristalizirati i tvoriti dimerne, trimerne ili polimerne strukture gdje je, osim  $\pi$ -slaganja, nezanemariv udio kovalentnog karaktera.<sup>150–153</sup> Primjer takvog sustava je kristalna struktura 4-(dimetilamino)-*N*-metilpiridinijeve soli tetraklorobenzokinona s množinskim omjerom kationa prema anionu 2:3 (slika 35). Iz strukture je vidljivo da se kinoidni prstenovi slažu jedan na drugoga, što je karakteristično za  $\pi$ -slaganje. Naime, primjećuju se dvije udaljenosti među susjednim prstenovima. Dva su prstena jednako

udaljena od središnjeg za 284 pm i paralelno su posmaknuti u smjeru veze C=O. Spomenuta dva prstena su pak udaljena za 359 pm od susjednog prstena i u konformaciji su sendviča. Po množinskom omjeru kationa prema anionu može se pretpostaviti da se u ovom kristalu radi o slaganju međusobno jednako udaljenih trimera u beskonačni lanac. Kvantno-kemijskim računima je pokazano da je unutar trimera značajan kovalentan karakter što objašnjava izuzetno malu udaljenost među prstenovima. U trimeru, tri prstena dijele dva elektrona čineći ovu vezu višecentričnom dvoelektronskom vezom.<sup>154</sup> Takva se veza naziva „palačinka-veza“ (engl. *pancake-bond*; ref. 155 i 156) po uzoru na termin „banana-veza“. Ovakav sustav ističe atipičan „oblik“ veze koji nije u potpunosti niti kovalentna veza niti međumolekulska interakcija. U ovom je primjeru pokazano da međumolekulske interakcije i kovalentne veze nisu odvojeni pojmovi nego dio istoga spektra. No, to nije jedini primjer koji bi podupro ovu izjavu.



Slika 35. Prikaz kristalne strukture 4-(dimetilamino)-*N*-metilpiridinijeve soli tetraklorobenzokinona uz naznačene udaljenosti među prstenovima.<sup>154</sup>

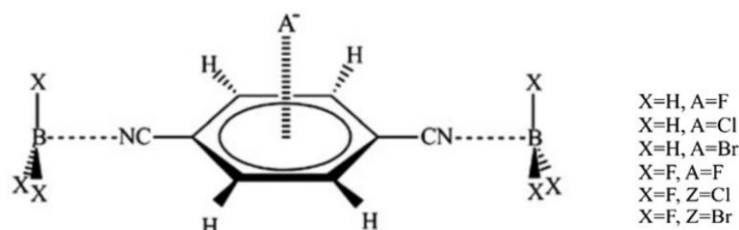
Ako ESP  $\pi$ -sustava poprima pozitivne vrijednosti, onda se govori o  $\pi$ -šupljini o kojoj će kasnije biti govora.

#### 4.1.3. Interakcije $\pi$ -šupljine

Interakcije  $\pi$ -šupljine anizotropne su međumolekulske interakcije. Kao i kod interakcija  $\sigma$ -šupljine, interakcije  $\pi$ -šupljine shematski se obično prikazuju s trotočjem u kompleksu  $X\cdots A$ . Za X kaže se da je donor  $\pi$ -šupljine (Lewisova kiselina), dok za A kaže se da je akceptor (Lewisova baza). Spomenute se interakcije geometrijski opisuju s udaljenošću između jezgara X i A te proizvoljno odabranim kutevima. Lewisove baze gotovo uvijek prilaze okomito na ravninu tog dijela molekulskog skeleta. Što se „prirode“ interakcija  $\pi$ -šupljine tiče, objašnjavaju se kao pretežito elektrostatske i usmjeravajuće interakcije.<sup>24</sup>

Ukoliko je iznos ESP-a  $\pi$ -sustava pozitivan, interakcije koje se ostvaruju mogu se svrstati u  $\pi$ -interakcije. No, ako se želi naglasiti u blizini kojeg atoma je ESP pozitivan, tj. na kojem se atomu nalazi  $\pi$ -šupljina, onda se interakcije mogu nazvati po skupini periodnog sustava kojoj taj atom pripada, analogno interakcijama  $\sigma$ -šupljine. Tako se mogu razlikovati trielna, tetrelna, pniktogenska, halkogenska i halogenska veza  $\pi$ -šupljine.

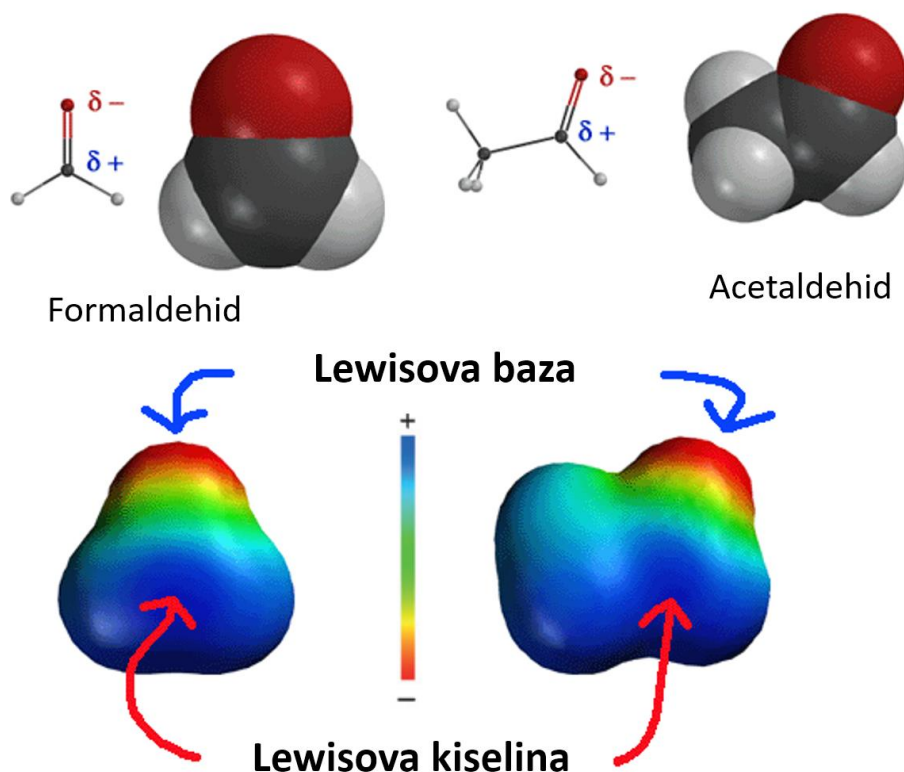
**Trielna veza** naziv je za interakciju ostvarenu između Lewisove baze i  $\pi$ -šupljine na elementu 13. skupine u spoju.<sup>157</sup> Provedeni su kvantno kemijski računi u kojima su ostvarene trielne veze s Lewisovim bazama kao što su  $\pi$ -sustavi,<sup>158</sup> molekula dušika i acetonitril<sup>157</sup> te vodik hidridnog karaktera.<sup>159</sup> U svim je spomenutim primjerima, nakon ostvarenja interakcije, došlo do manje ili veće promjene geometrije planarnog donora u geometriju koja teži tetraedarskoj. Do veće je deformacije došlo što je energija interakcija bila veća. U ekstremno jakim trielnim vezama, za koje se može reći da su kovalentne, geometrija donora je tetraedarska. U te, primjerice, spadaju tetrahidridoborat(III) te adukti borana s amonijakom, tetrahidrofuranom i sličnim Lewisovim bazama. Također, provedena je analiza sustava s trielnom vezom gdje je proučavan utjecaj ostvarene trielne veze na anion- $\pi$  interakcije. Molekula  $BX_3$  ( $X = H, F$ ) ostvarila je trielnu vezu s dušikom nitrilne skupine vezane na benzen čime je smanjena udaljenost aniona ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ) od benzena. U svim je slučajevima ostvarena trielna veza te je opažen očekivani kooperativni utjecaj kojim je smanjena duljina obiju interakcija. Mijenjanjem supstituenata postiglo se još finije ugađanje duljine interakcija (slika 36; ref. 160).



Slika 36. Prikaz trielne veze i anion- $\pi$  interakcije u trokomponentnom kompleksu. X predstavlja atome vodika ili fluora, a  $A^-$  predstavlja fluoridni, kloridni i bromidni anion.<sup>160</sup>

Interakcija u kojima je akceptor elektronske gustoće  $\pi$ -šupljina elementa 14. skupine naziva se **tetrelna veza  $\pi$ -šupljine** (slika 37). Već su davno riješene kristalne strukture karbonilnih spojeva u kojima se jasno vidi (iz njihove geometrije) da se radi o značajnoj privlačnoj interakciji  $C \cdots O$ .<sup>161</sup> Naime, takve su interakcije zanemarene. Pozitivan iznos ESP-a na karbonilnom ugljikovom atomu određen je i korišten za objašnjavanje reakcija u koje stupaju karbonili.<sup>162–164</sup> Iz kristalne strukture cikličkih ureida, 1991. godine, J. S. Murray i suradnici su pretpostavili i računalnim putem utvrdili pozitivan ESP na karbonilnom ugljikovom atomu spomenutih spojeva. Prvi su analizirali tetrelne interakcije  $\pi$ -šupljine kao pretežito elektrostatske usmjeravajuće interakcije prvog elementa 14. skupine. Nadalje, naglasili su poveznicu između vrijednosti potencijala na  $\pi$ -šupljini s tendencijom da odabrani spojevi hidroliziraju.<sup>165</sup> Moglo bi se reći da do reakcije hidrolize dolazi zbog ostvarenja izuzetno jake tetrelne veze s molekulom vode nakon čega geometrija molekule prijeđe iz planarne u tetraedarsku. Analogija se može povući na ostale reakcije nukleofilne adicije na karbonilnu skupinu. Poznato je da su (u jednostavnim molekulama) aldehidi reaktivniji od ketona u reakcijama nukleofilne adicije s istim nukleofilom. Spomenuto se može pripisati donirajućem utjecaju elektronske gustoće supstituenata vezanih na karbonilni ugljikov atom. Potencijal na karbonilnom ugljikovom atomu je pozitivniji u slučaju aldehida jer alkilni supstituenti imaju veći učinak doniranja elektronske gustoće od atoma vodika. Suprotno spomenutome, izvlačeći utjecaj imali bi, primjerice, atomi halogena u acil-halogenidima čime se može objasniti njihova reaktivnost. Iznimna nestabilnost silicijevog analoga karbonilne skupine, silanona, mogla bi se pripisati pozitivnijim iznosima ESP-a na  $\pi$ -šupljini. Istraživanje utjecaja polarizabilnosti atoma 14. skupine na jakost tetrelne veze izvedeno je na kompleksima HCN-a s  $F_2XO$  ( $X = C, Si$ ). Energije tetrelne  $X \cdots NCH$  i vodikove veze  $X=O \cdots HCN$  približno su jednakih iznosa ako se

gleda za isti atom X. U slučaju silanona (X = Si), ESP je pozitivniji na  $\pi$ -šupljini atoma silicija što ima za posljedicu povećanje energije objiju veza, s tetrelnom kao dominantnijom.<sup>166</sup>

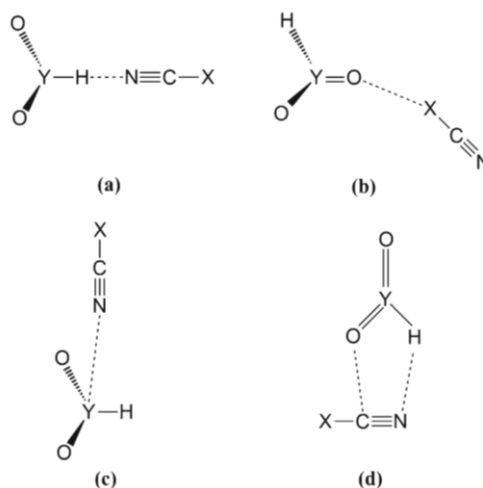


Slika 37. Prikazi molekula formaldehida i acetaldehida i njihovih ESP-ova. Preuzeto s ref. 167.

Interakcije koje se ostvaruju između  $\pi$ -šupljine na elementu 15. skupine i Lewisove baze nazivaju se **pniktogenske veze  $\pi$ -šupljine**. Za sustave tipa  $\text{XCN}\cdots\text{YO}_2\text{H}$  (X = F, Cl, Br, I; Y = P, As, Sb) obavljeno je teorijsko istraživanje duljina i energija interakcija i dobiveni su očekivani motivi. Jedan od motiva odgovarao je pniktogenskoj vezi s  $\pi$ -šupljinom kao donorom i dušikovim atomom iz XCN kao akceptorom (slika 38; ref. 168). Atom dušika u molekuli, također, može biti donor pniktogenske veze. A. C. Legon je pokazao da je molekula  $\text{N}_2\text{O}$  može biti u ulozi donora s CO, etinom i HCl te je istaknuo da bi  $\text{FNO}_2$  potencijalno bio dobar donor temeljem iznosa ESP-a na  $\pi$ -šupljini.<sup>169</sup> Osim na dušikovim spojevima, proučavane su interakcije  $\pi$ -šupljine na atomu fosfora u spojevima, točnije na cikličkom hidridu fosfora, trifosfiranu,  $\text{P}_3\text{H}_3$ , i njegovim analogima,  $\text{Z}_3\text{X}_3$  (Z = P, As; X = H, F, Cl, Br). Istaknuta je kompeticija vodikove i pniktogenske veze te kooperativni utjecaj ostvarenih interakcija na

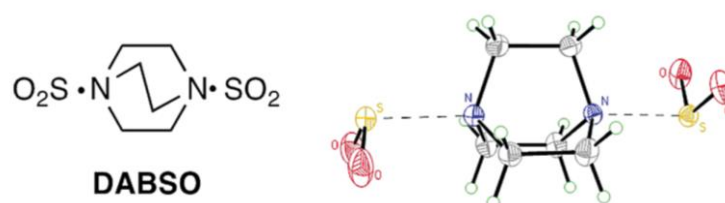


energije trimera tipa  $\text{HCN}\cdots\text{HCN}\cdots\text{Z}_3\text{X}_3$  i  $\text{HCN}\cdots\text{Z}_3\text{X}_3\cdots\text{HCN}$ . S obzirom na energije veza, pokazano je da prvi trimer ima izraženiji kooperativni utjecaj. Također, dobivena je linearna ovisnost maksimuma elektrostatskog potencijala na  $\pi$ -šupljini i energije interakcije.<sup>170</sup>



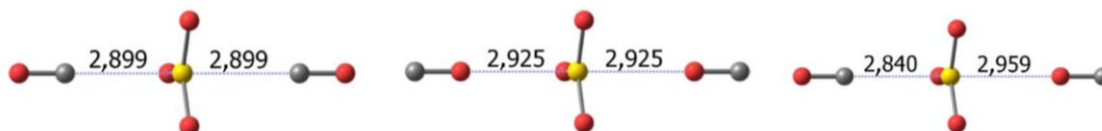
Slika 38. Shematski prikazi četiri konfiguracije kompleksa XCN i YO<sub>2</sub>H (X = F, Cl, Br, I; Y = P, As, Sb) povezivani: (a) vodikovom vezom, (b) halogenskom vezom, (c) pniktogenskom vezom  $\pi$ -šupljine (d) tetrelnom vezom  $\sigma$ -šupljine i vodikovom vezom.<sup>168</sup>

**Halogenska veza  $\pi$ -šupljine** naziv je za interakciju u kojoj je akceptor elektronske gustoće  $\pi$ -šupljina na elementu 16. skupine. Molekule sumporovog dioksida i trioksida primjer su molekula koje imaju  $\pi$ -šupljine na atomu sumpora što može objasniti njihovu reakciju s vodom dajući odgovarajuće kiseline. Osim za dobivanje kiseline, u organskoj se sintezi koristi plinoviti SO<sub>2</sub>. S ciljem jednostavnijeg i sigurnijeg izvođenja pokusa, umjesto plina, isproban je njegov ekvivalent u čvrstom stanju: kokristal SO<sub>2</sub> i DABCO-a (2,2-diazabiciklo[2.2.2]oktana) u omjeru 2:1 (slika 39). Kroz par uspješno izvedenih reakcija, kokristal se pokazao kao dobra zamjena za plin.<sup>171</sup>



Slika 39. Shematski prikaz kompleksa (lijevo) i prikaz kristalne strukture kokristala (desno) DABCO-a i SO<sub>2</sub> u omjeru 1:2 (DABSO). Preuzeto s ref. 171.

Osim što molekula sumporova dioksida,  $\text{SO}_2$ , može biti donor halkogenske (s HCN, etenom), ona može biti i akceptor halogenske i vodikove preko kisikovog atoma (s FCl te HF i HCl; ref. 169). Nadalje, provedeni su *ab initio* računi za sustave homo- i heterodimera i -trimeru sumporova trioksida s ugljikovim monoksidom u kojima je atom sumpora donor interakcije objema molekulama. Naime, oba nepodjeljena para ugljikovog monoksida (na kisiku i ugljiku) mogu stupiti u interakciju (slika 40; ref. 172).



Slika 40. Prikazi struktura homodimera (lijevo i sredina) i heterodimera (desno)  $\text{SO}_3$  i CO. Naznačene brojke odgovaraju duljinama interakcija u Å.<sup>172</sup>

## § 5. ZAKLJUČAK

U ovom je radu pokazano da se uz poznavanje funkcije elektronske gustoće može dobiti uvid o „unutrašnjoj strukturi“ molekule koja je sama „dirigent“, naočigled različitog, ali fundamentalno istog, interagiranja s drugim molekulama. Elektrostatski potencijal ucrtan na izoplohu elektronske gustoće po Baderu<sup>21</sup> istaknut je kao koristan „alat“ kod opisivanja međumolekulskih interakcija, kako kvalitativno (pretpostavka interagiranja ESP-pozitivnih i ESP-negativnih područja različitih molekula), tako i kvantitativno (povezanost energije interakcije i maksimalnog iznosa ESP-a; ref. 30 i 46). Slaganje podataka i zaključaka izvedenih iz rezultata dobivenih računalnim (statički sustav; izolirane molekule) i eksperimentalnim putem (uprosječena slika realnog dinamičnog sustava), daje potvrdu valjanosti teorije i dopušta (do određene mjere) pouzdanu provjeru potencijalnih ishoda eksperimenata prije njihove izvedbe. Pametnom modifikacijom molekula mogu se ugađati njihova svojstva koja će pak utjecati na ishode sinteze drugih spojeva i supramolekulskih materijala. Razumijevanjem međumolekulskih interakcija mogu se dizajnirati lijekovi i materijali sa željenim svojstvima.<sup>173</sup>

## § 6. LITERATURNI IZVORI

1. [https://en.wikipedia.org/wiki/Electric\\_field](https://en.wikipedia.org/wiki/Electric_field) (datum pristupa 14. rujna 2019.)
2. [https://en.wikipedia.org/wiki/Geiger%E2%80%93Marsden\\_experiment](https://en.wikipedia.org/wiki/Geiger%E2%80%93Marsden_experiment) (datum pristupa 14. rujna 2019.)
3. G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **38** (1916) 762–785.
4. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136** (1964) B864.
5. <https://www.public.asu.edu/~gbadams/spr13/diffcomp.html> (datum pristupa 14. rujna 2019.)
6. A. Parkin, S. M. Harte, A. E. Goeta, C. C. Wilson, *New J. Chem.* **28** (2004) 718–721.
7. D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **17** (2011) 9264–9278.
8. P. Coppens, T. N. Guru Row, P. Leung, E. D. Stevens, P. J. Becker, Y. W. Yang, *Acta Cryst. A* **35** (1979) 63–72.
9. N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Cryst.* **A34** (1978) 909–921.
10. [https://en.wikipedia.org/wiki/Multipole\\_density\\_formalism#cite\\_note-HansenCoppens-4](https://en.wikipedia.org/wiki/Multipole_density_formalism#cite_note-HansenCoppens-4) (datum pristupa 14. rujna 2019.)
11. W. L. Bragg, *Philos. Mag.* **40** (1920) 169–189.
12. R. W. G. Wyckoff, *PNAS* **9** (1923) 33–38.
13. R. Wang, D. Hartnick, U. Englert, *Z. Kristallogr.* **233** (2018) 733–744.
14. R. F. W. Bader, *Chem. Rev.* **91** (1991) 893–928.
15. R. F. W. Bader, *Monatshefte für Chemie.* **136** (2005) 819–854.
16. M. A. Spackman, J. J. McKinnon, *CrystEngComm* **4** (2002) 378–392.
17. J. J. McKinnon, M. A. Spackman, A. S. Mitchell, *Acta Cryst. B* **60** (2004) 627–668.
18. M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *CrystEngComm* **11** (2009) 19–32.
19. F. L. Hirshfeld, *Theoret. Claim. Acta (Berl.)* **44** (1977) 129–138.
20. T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray, P. Politzer, *J Mol Model* **13** (2007) 291–296.
21. R. F. W. Bader, M. T. Carroll, J. R. Cheeseman, C. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 7968.
22. A. C. Legon, *Angew. Chem., Int. Ed.* **38** (1999) 2686–2714.
23. P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark, *Phys Chem Chem Phys* **12** (2010) 7748–7757.
24. J. S. Murray, P. Lane, T. Clark, K. E. Riley, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **18** (2012) 541–548.

25. R. Eisenschitz, F. London, *Z. Phys.* **60** (1930) 491–527.
26. M. M. Taddei, T. N. C. Mendes, C. Farina, *Eur. J. Phys.* **31** (2010) 89–99.
27. <http://wwwchem.uwimona.edu.jm/courses/CHEM3101/Halogens2.html> (datum pristupa 14. rujna 2019.)
28. P. Politzer, K. E. Riley, F. A. Bulat, J. S. Murray, *Comput. Theor. Chem* **998** (2012) 2–8.
29. T. Piteša, *Strukturno i kvantno-kemijsko istraživanje bis(3-piridil)diiminâ kao akceptorâ halogenske veze*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2018, str. 48–54.
30. W. Zierkiewicz, M. Michalczyk, *Theor Chem Acc* **136** (2017) 125.
31. B. Bankiewicz, P. Matczak, M. Palusiak, *J. Phys. Chem. A* **116** (2012) 452–459.
32. P. Muller, *Pure Appl. Chem* **66** (2009) 1077–1184.
33. J. Chen, T. J. Martínez, *Chem. Phys. Lett.* **438** (2007) 315–320.
34. K. Fajans, *Sci. Nat* **11** (1923) 165–72.
35. K. Fajans, G. Joos, *Z. Phys* **23** (1924) 1–46.
36. K. Fajans, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **61** (1924) 18–48
37. R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 3533–3539.
38. T. Clark, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **3** (2012) 13–20.
39. T. Clark, *Faraday Discuss.* **203** (2017) 9–27.
40. J. J. Colin, *Ann. Chim.* **91** (1814) 252–272.
41. F. Guthrie, *J. Chem. Soc.* **16** (1863) 239–244.
42. A. B. Prescott, *J. Am. Chem. Soc.* **18** (1896) 91.
43. I. Remsen, J. F. Norris, *Am. Chem. J.* **18** (1896) 90–95.
44. H. A. Bent, *Chem. Rev.* **68** (1968) 587–648.
45. N. W. Alcock, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem* **15** (1972) 1–58.
46. M. Kolar, J. Hostaš, P. Hobza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 9987.
47. W. M. Latimer, W. H. Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.* **42** (1920) 1419–1433.
48. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond – An Introduction to Modern Structural Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960, treće izdanje, str. 449.
49. E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjærgaard, A. C. Legon, B. Mennucci, D. J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.* **83** (2011) 1637–1641.
50. Z. P. Shields, J. S. Murray, P. Politzer, *Int. J. Quantum Chem.* **110** (2010) 2823–2832.
51. J. S. Murray, K. E. Riley, P. Politzer, T. Clark, *Aust. J. Chem.* **63** (2010) 1598–1607.

52. A. C. Legon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** (2010) 7736–7747.
53. L. Tschugaeff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **38** (1905) 2520–2522.
54. D. E. Williams, G. Wohlaer, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 755–756.
55. J. Emsley, *Chem. Soc. Rev.* **9** (1980) 91–124.
56. M. Meot-Ner (Mautner), *Chem. Rev.* **105** (2005) 213–284.
57. S. I. Troyanov, I. V. Morozov, E. Kemnitz, *Z.Anorg.Allg.Chem.* **631** (2005) 1651–1654.
58. E. Sándor, R. F. C. Farrow, *Nature* **213** (1967) 171–172.
59. J. Ridout, M. R. Probert, *CrystEngComm* **16** (2014) 7397–7400.
60. <https://www.coursehero.com/sg/cell-biology/hydrogen-bonding-between-water-molecules/> (datum pristupa 14. rujna 2019.)
61. [https://chem.libretexts.org/Courses/University\\_of\\_California\\_Davis/UCD\\_Chem\\_002B/UCD\\_Chem\\_2B/Text/Unit\\_II%3A\\_States\\_of\\_Matter/12%3A\\_Intermolecular\\_Forces\\_\(Liquids\\_and\\_Solids\)/12.1%3A\\_Intermolecular\\_Forces](https://chem.libretexts.org/Courses/University_of_California_Davis/UCD_Chem_002B/UCD_Chem_2B/Text/Unit_II%3A_States_of_Matter/12%3A_Intermolecular_Forces_(Liquids_and_Solids)/12.1%3A_Intermolecular_Forces) (datum pristupa 14. rujna 2019.)
62. M. Jabłoński, *Chem. Phys. Lett.* **477** (2009) 374–376.
63. W. T. Klooster, T. F. Koetzle, P. E. M. Siegbahn, T. B. Richardson, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 6337–6343.
64. S. J. Grabowski, *J. Phys. Org. Chem.* **26** (2013) 452–459.
65. M. P. Brown, R. W. Heseltine, *Chem. Commun.* **23** (1968) 1551–1552.
66. R. H. Crabtree, P. E. M. Siegbahn, O. Eisenstein, A. L. Rheingold, T. F. Koetzle, *Acc. Chem. Res.* **29** (1996) 348–354.
67. R. Custelcean, J. E. Jackson, *Chem. Rev.* **101** (2001) 1963–1980.
68. O. Hassel, J. Hvoslef, *Acta Chem. Scand.* **8** (1954) 873.
69. O. Hassel, K. O. Stromme, *Acta Chem. Scand.* **12** (1958) 1146.
70. O. Hassel, K. O. Stromme, *Acta Chem. Scand.* **13** (1959) 1781–1786.
71. O. Hassel, *Science* **170** (1970) 497–502.
72. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:BromineDioxan.jpg> (datum pristupa 14. rujna 2019.)
73. C. Bleiholder, D. B. Werz, H. Köppel, R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 2666–2674.
74. P. Politzer, J. S. Murray, M. C. Concha, *J. Mol. Model.* **13** (2007) 643–650.
75. D. Chopra, T. N. Guru Row, *CrystEngComm* **13** (2011) 2175–2186.
76. P. Metrangolo, J. S. Murray, T. Pilati, P. Politzer, G. Resnati, G. Terraneo, *Cryst. Growth Des.* **11** (2011) 4238–4246.
77. K. Eskandari, M. Lesani, *Chem.: Eur. J.* **21** (2015) 4739–4746.

78. E. Corradi, S. V. Meille, M. T. Messina, P. Metrangolo, G. Resnati, *Angew. Chem., Int. Ed.* **39** (2000) 1782–1786.
79. N. Bedeković, V. Stilinović, T. Friščić, D. Cinčić, *New J. Chem.* **42** (2018) 10584–10591.
80. K. Lisac, D. Cinčić, *CrystEngComm* **20** (2018) 5955–5963.
81. M. Zbačnik, M. Pajski, V. Stilinović, M. Vitković, D. Cinčić, *CrystEngComm* **19** (2017) 5576–5582.
82. M. Eraković, V. Nemeč, T. Lež, I. Porupski, V. Stilinović, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **18** (2018) 1182–1190.
83. M. Eraković, D. Cinčić, K. Molčanov, V. Stilinović, *Angew. Chemie Int. Ed.* (2019)
84. E. Aubert, E. Espinosa, I. Nicolas, O. Jeanninb, M. Fourmigue, *Faraday Discuss.* **203** (2017) 389–406.
85. J. Grebe, G. Geiseler, K. Harms, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch, B:Chem.Sci.* **54** (1999) 77
86. J. Viger-Gravel, S. Leclerc, I. Korobkov, D. L. Bryce, *CrystEngComm* **15** (2013) 3168
87. S. V. Lindeman, J. Hecht, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 11597
88. H. Ishigami, M. Sumita, Y. Tsunashima, T. Hori, S. Sato, M. Shiro, *J. Korean Phys.Soc.* **42** (2003) 1237
89. <https://en.wikipedia.org/wiki/Polyiodide> (datum pristupa 14. rujna 2019.)
90. V. Stilinović, G. Horvat, T. Hrenar, V. Nemeč, D. Cinčić, *Chem. Eur. J.* **23** (2017) 5244 – 5257.
91. C. C. Robertson, J. S. Wright, E. J. Carrington, R. N. Perutz, C. A. Hunter, L. Brammer, *Chem. Sci.* **8** (2017) 5392–5398.
92. L. P. Hammett, *Chem. Rev.* **17** (1935) 125–136.
93. L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **59** (1937) 96–103.
94. C. Laurence, J. Graton, M. Berthelot, M. J. El Ghomari, *Chem. Eur. J.* **17** (2011) 10431–10444.
95. K. Yamasaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **17** (1962) 1262–1267.
96. S. C. Nyburg, *J. Chem. Phys.* **40** (1964) 2493–2501.
97. S. C. Nyburg, *J. Chem. Phys.* **48** (1968) 4890–4895.
98. I. H. Hillier, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **46** (1967) 3881–3889.
99. C. L. Wheeler, S. D. Colson, *J. Chem. Phys.* **65** (1976) 1227–1235.
100. A. J. Pertsin, Y. P. Ivanov, A. I. Kitaigorodskii, *Acta Crystallogr.* **A37** (1987) 908–913.
101. A. J. Pertsin, Y. P. Ivanov, *Chem. Phys. Lett.* **116** (1985) 176–179.
102. H. Bonadeo, E. D’Alessio, *Chem. Phys. Lett.* **19** (1973) 117–119.
103. E. Burgos, C. S. Murthy, R. Righini, *Mol. Phys.* **47** (1982) 1391–1403.

104. K. Mirsky, M. D. Cohen, *Acta Crystallogr.* **A34** (1978) 346–348.
105. K. C. Jando, W. Klemperer, S. E. Novick, *J. Chem. Phys.* **64** (1976) 2698–2699.
106. S. J. Harris, S. E. Novick, J. S. Winn, W. J. Klemperer, *Chem. Phys.* **61** (1974) 3866–3867.
107. G. R. Desiraju, R. Parthasarathy, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8725–8726.
108. B. M. Powell, K. M. Heal, B. H. Torrie, *Mol. Phys.* **53** (1984) 929.
109. F. van Bolhuis, P. B. Koster, T. Migchelsen, *Acta Cryst.* **23** (1967) 90–91.
110. I. L. Karle, *J. Chem. Phys.* **23** (1955) 1739.
111. K. F. Dziubek, A. Katrusiak, *Acta Cryst.* **B70** (2014) 492–497.
112. M. E. Brezgunova, E. Aubert, S. Dahaoui, P. Fertey, S. Lebègue, C. Jelsch, J. G. Ángyán, E. Espinosa, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 5373–5386.
113. A. Anthony, G. R. Desiraju, S. S. Kuduva, N. N. L. Madhavi, A. Nangia, R. Thaimattam, V. R. Thalladi, *Cryst. Eng.* **1** (1998) 1–18.
114. S. Kawai, A. Sadeghi, F. Xu, L. Peng, A. Orita, J. Otera, S. Goedecker, E. Meyer *ACS Nano* **9** (2015) 2574–2583.
115. R. E. Rosenfield Jr., R. Parthasarathy, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4860–4862.
116. R. M. Minyaev, V. I. Minkin, *Can. J. Chem.* **76** (1998) 776–778.
117. A. M. Andrews, K. W. Hillig, R. L. Kuczkowski, A. C. Legon, N. W. Howard, *J. Chem. Phys.* **94** (1991) 6947–6955.
118. A. M. Andrews, K. W. Hillig, R. L. Kuczkowski, *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 1784–1792.
119. J. Z. Gillies, C. W. Gillies, F. J. Lovas, K. Matsumura, R. D. Suenram, E. Kraka, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 6408–6415.
120. V. Nziko, S. Scheiner, *J. Phys. Chem. A* **118** (2014) 10849–10856.
121. J. T. Goettel, P. Chaudhary, P. Hazendonk, H. P. A. Mercier, M. Gerken, *Chem. Commun.* **48** (2012) 9120–9122.
122. A. Bauzá, T. J. Mooibroek, A. Frontera, *ChemPhysChem* **16** (2015) 2496–2517.
123. S. Zahn, R. Frank, E. Hey-Hawkins, B. Kirchner, *Chem. Eur. J.* **17** (2011) 6034–6038.
124. G. Müller, J. Brand, S. E. Jetter, F. Chemie, U. Konstanz, D. Konstanz, *Z. Naturforsch. B* **56** (2001) 1163–1171.
125. S. Scheiner, *Chem. Phys.* **387** (2011) 79–84.
126. D. Mootz, V. Händler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **533** (1986) 23–29
127. W. Frank, J. Schneider, S. Müller-Becker, *J. Chem. Soc. Chem. Com.* (1993) 799–800.
128. A. Bauzá, T. J. Mooibroek, A. Frontera, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** (2013) 12317–12321.
129. A. Bauzá, T. J. Mooibroek, A. Frontera, *Chem. Eur. J.* **20** (2014) 10245–10248.



130. D. Mani, E. Arunan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 14377–14383.
131. A. Bauzá, T. J. Mooibroek, A. Frontera, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 19192 – 19197.
132. A. Bauzá, T. J. Mooibroek, A. Frontera, *Chem. Commun.* **50** (2014) 12626–12629.
133. F. H. Allen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **58** (2002) 380–388.
134. X. Dai, D. L. Schulz, C. W. Braun, A. Ugrinov, P. Boudjouk, *Organometallics* **29** (2010) 2203–2205.
135. X. Dai, S.-B. Choi, C. W. Braun, P. Vaidya, S. Kilina, A. Ugrinov, D. L. Schulz, P. Boudjouk, *Inorg. Chem.* **50** (2011) 4047–4053.
136. J. Tillmann, F. Meyer-Wegner, A. Nadj, J. Becker-Baldus, T. Sinke, M. Bolte, M. C. Holthausen, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Inorg. Chem.* **51** (2012) 8599–8606.
137. A. R. Bassindale, M. Pourny, P. G. Taylor, M. B. Hursthouse, M. E. Light, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 3488–3490.
138. D. H. Templeton, A. Zalkin, J. D. Forrester, S. M. Williamson, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 817.
139. D. S. Brock, V. Bilir, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 3598–3611.
140. <https://vignette.wikia.nocookie.net/ellesmere-chemistry/images/3/32/Graphite-structure.gif/revision/latest?cb=20130105145222> (datum pristupa 14. rujna 2019.)
141. [http://www.chem.ucla.edu/~harding/IGOC/A/aromatic\\_aromatic\\_interaction.html](http://www.chem.ucla.edu/~harding/IGOC/A/aromatic_aromatic_interaction.html) (datum pristupa 14. rujna 2019.)
142. C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 5525.
143. C. A. Hunter, J. Singh, J. M. Thornton, *J. Mol. Biol.* **208** (1991) 837.
144. K. Molčanov, J. Stare, B. Kojić-Prodić, C. Lecomte, S. Dahaoui, C. Jelsch, E. Wenger, A. Šantić, B. Zarychta, *CrystEngComm* **17** (2015) 8645–8656.
145. H. Destecroix, C. M. Renney, T. J. Mooibroek, T. S. Carter, P. F. N. Stewart, M. P. Crump, A. P. Davis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** (2015) 2057–2061.
146. J. L. Asensio, A. Arda, F. J. Canada, J. Jimenez-Barbero, *Acc. Chem. Res.* **46** (2013) 946–954.
147. S. Tsuzuki, T. Uchamaru, M. Mikami, *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 2027–2033.
148. C. R. Patrick, G. S. Prosser, *Nature* **187** (1960) 1021.
149. Y. Wang, L. Wang, H. Zheng, K. Li, M. Andrzejewski, T. Hattori, A. Sano-Furukawa, A. Katrusiak, Y. Meng, F. Liao, F. Hong, H. Mao, *The Journal of Physical Chemistry C* **120** (2016) 29510–29519.
150. G. J. Ashwell, D. D. Eley, S. C. Wallwork, M. R. Willis, G. F. Peachey, D. B. Wilkos, *Acta Crystallogr. Sect. B* **33** (1977) 843–848.

151. G.-X. Liu, H. Xu, X.-M. Ren, W.-Y. Sun, *CrystEngComm* **10** (2008) 1574–1582.
152. K. Molčanov, V. Stilinović, A. Šantić, N. Maltar-Strmečki, D. Pajić, B. Kojić-Prodić, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 4777–4782.
153. K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, *CrystEngComm* **19** (2017) 1801–1808
154. K. Molčanov, Z. Mou, M. Kertesz, B. Kojić-Prodić, D. Stalke, S. Demeshko, A. Šantić, V. Stilinović, *Chem. Eur. J.* **24** (2018) 8292–8297.
155. R. S. Mulliken, W. B. Person, *Molecular Complexes*, Wiley & Sons, New York, 1969, 16. poglavlje.
156. S. Suzuki, Y. Morita, K. Fukui, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, K. Nakasuji, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 2530–2531.
157. S. J. Grabowski, *ChemPhysChem* **15** (2014) 2985–2993.
158. R. Wong, F. H. Allen, P. Willett, *J. Appl. Cryst.* **43** (2010) 811–824.
159. J. Zhang, Y. Wei, W. Li, J. Cheng, Q. Li, *Appl. Organometal Chem.* **32** (2018) 4367.
160. M. D. Esrafil, P. Mousavian, *Mol. Phys.* **116** (2018) 388–398.
161. D. R. Davies, J. J. Blum, *Acta Cryst.* **8** (1955) 129.
162. H. B. Burgi, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 2321–2325.
163. H. B. Burgi, J. D. Dunitz, E. Shefter, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 5065–5067.
164. H. B. Burgi, J. D. Dunitz, J. M. Lehn, G. Wipff, *Tetrahedron* **30** (1974) 1563–1572.
165. J. S. Murray, P. Lane, T. Brinck, P. Politzer, P. Sjöberg, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 844–848.
166. X. Guo, L. Cao, Q. Li, W. Li, J. Cheng, *J. Mol. Model.* **20** (2014) 6.
167. <http://iverson.cm.utexas.edu/courses/310N/POTDsp06/POTDLecture%208.html> (datum pristupa 14. rujna 2019.)
168. Q. Zhao, *J. Mol. Model.* **23** (2017) 188.
169. A. C. Legon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** (2017) 14884–14896.
170. Y. Wang, X. Li, Y. Zeng, L. Meng, X. Zhang, *Acta Cryst.* **B73** (2017) 195–202.
171. H. Woolven, C. González-Rodríguez, I. Marco, A. L. Thompson, M. C. Willis, *Org. Lett.* **13** (2011) 4876–4878.
172. L. M. Azofra, I. Alkorta, S. Scheiner, *Theor. Chem. Acc.* **133** (2014) 1586.
173. D. Braga, D. Desiraju, R. Gautam, J. S. Miller, A. G. Orpen, S. L. Price, *CrystEngComm* **4** (2002) 500–509.