

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ

ХЕМИЈСКИ ФАКУЛТЕТ

Јелена П. Благојевић Филиповић

**СТЕКИНГ ИНТЕРАКЦИЈЕ ПЛАНАРНИХ
ПРСТЕНОВА ФОРМИРАНИХ ВОДОНИЧНИМ
ВЕЗИВАЊЕМ**

докторска дисертација

Београд, 2017. године

**UNIVERSITY OF BELGRADE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

Jelena P. Blagojević Filipović

**STACKING INTERACTIONS OF PLANAR
HYDROGEN-BRIDGED
RINGS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2017

Одбрана ове докторске дисертације одржана је _____ на
Хемијском факултету Универзитета у Београду, пред комисијом у следећем
саставу:

др Милош К. Милчић, ментор

ванредни професор, Универзитет у Београду, Хемијски факултет

др Снежана Д. Зарић

редовни професор, Универзитет у Београду, Хемијски факултет

др Весна Б. Медаковић

доцент, Универзитет у Београду, Хемијски факултет

др Горан А. Богдановић

научни саветник, Универзитет у Београду, Институт за нуклеарне науке „Винча“

ЗАХВАЛНИЦА

Ова докторска дисертација реализована је на Катедри за општу и неорганску хемију Хемијског факултета Универзитета у Београду.

Тему истраживања осмислила је др Снежана Зарић, редовни професор Хемијског факултета Универзитета у Београду. Захваљујем јој на свим идејама, предлозима и корекцијама којима је водила ово истраживање, као и на сугестијама у току писања дисертације.

Др Весна Медаковић, доцент Хемијског факултета Универзитета у Београду, ми је пружила несебичну помоћ у току израде ове дисертације. На томе јој захваљујем од срца.

Такође се захваљујем и осталим члановима Комисије за оцену докторске дисертације, др Милошу Милчићу, ванредном професору Хемијског факултета Универзитета у Београду и др Горану Богдановићу, научном саветнику Института за нуклеарне науке „Винча“ Универзитета у Београду, на издвојеном времену и корисним саветима.

Дугујем захвалност и коауторима научних радова који су проистекли из ове дисертације. Захваљујем се и осталим колегама из групе коју води професорка Снежана Зарић, на исказаној колегијалности и тимском духу.

Нарочиту захвалност дугујем члановима своје породице, без чије подршке ништа не би било могуће. Њима посвећујем овај рад.

СТЕКИНГ ИНТЕРАКЦИЈЕ ПЛАНАРНИХ ПРСТЕНОВА ФОРМИРАНИХ ВОДОНИЧНИМ ВЕЗИВАЊЕМ

Извод

Прстенови формираны водоничним везивањем у свом саставу имају једну унутармолекулску водоничну везу. С обзиром на планарну геометрију ови прстенови потенцијално могу да граде паралелне стекинг интеракције. У овој тези проучаване су паралелне стекинг интеракције неколико типова прстенова формираных водоничним везивањем, како између два оваква прстена, тако и између ових прстенова и C_6 -ароматичних прстенова. Претрагом Кембричке базе структурних података утврђено је да 27% структура које садрже планарне засићене прстенове формиране водоничним везивањем, у којима су сви атоми унутар прстена делови планарних група, гради стекинг интеракције, при којима су диполни моменти антипаралелни. Истовремено, стекинг интеракције чине и велику већину контаката ових прстенова у кристалним структурама (86%). Врло тачним квантохемијским методама утврђено је да ове интеракције могу бити релативно јаке-и до -4,9 kcal/mol, што је значајно јача стекинг интеракција него у димеру бензена (-2,7 kcal/mol). Исти је проценат структура (27%) засићених планарних прстенова формираных водоничним везивањем, у којима се јавља бар један атом који је део непланарног система, које граде стекинг интеракције. Захваљујући присуству непланарних група могуће је грађење додатних међумолекулских интеракција, од којих су најзаступљеније водоничне везе. Интеракције димера ове врсте прстенова, у којима се јавља и међумолекулска водонична веза, су врло јаке-и до -9,7 kcal/mol. Постојање додатних водоничних веза не утиче на паралелну оријентацију и растојање између равни прстенова у кристалним структурама, већ само доприноси јачини интеракција. Стекинг интеракције C_6 -ароматичних прстенова и засићених планарних прстенова формираных водоничним везивањем су веома заступљене у кристалним структурама у којима постоје ове две врсте прстенова и чине 45% свих контаката ова два типа прстенова у кристалним структурама. Енергија стекинг интеракције бензена и прстенова формираных водоничним везивањем (-4,4 kcal/mol) је

упоредива са међусобним стекинг интеракцијама прстенова формираних водоничним везивањем (-4,9 kcal/mol) и значајно јача од стекинг интеракције димера бензена (-2,7 kcal/mol), што није очекивано, с обзиром да молекул бензена не поседује диполни момент. Стекинг интеракције су врло заступљене у кристалним структурама прстенова формираних водоничним везивањем потпомогнутим резонанцијом, с обзиром да се јављају у 40% свих структура у којима постоје ови прстенови и 91% свих контаката ове врсте прстенова. Енергије интеракција су истог реда величине као енергије интеракција засићених планарних прстенова формираних водоничним везивањем (-4,9 kcal/mol), с обзиром да најнижа израчуната енергија интеракције за димер прстенова формираних водоничним везивањем потпомогнутим резонанцијом износи -5,1 kcal/mol, што значи да присуство π -система нема пресудног утицаја на јачине стекинг интеракција прстенова формираних водоничним везивањем.

Кључне речи: прстенови формирану водоничним везивањем, водонично везивање потпомогнуто резонанцијом, стекинг интеракције, CSD, CCSD(T)/CBS, теорија функционала густине.

Научна област: Хемија

Ужа научна област: Општа и неорганска хемија

УДК број: 546

STACKING INTERACTIONS OF PLANAR HYDROGEN-BRIDGED RINGS

Abstract

The hydrogen-bridged rings have an intramolecular hydrogen bond in the ring. Given the planar geometry, these rings can potentially form parallel stacking interaction. In this thesis, the parallel stacking interactions of several types of hydrogen-bridged rings, between two such rings, and between these rings and C₆-aromatic rings, were studied. A search of Cambridge Structural Database revealed that in 27% of structures containing planar saturated hydrogen-bridged rings, in which all the atoms within the ring are part of a planar group, the rings form stacking interactions, where all the dipole moments are antiparallel. At the same time, parallel stacking interactions make a large majority of these ring contacts in crystal structures (86%). Very accurate quantum chemical methods show that these interactions can be relatively strong-up to -4.9 kcal/mol, which is considerably stronger than the stacking interaction of benzene dimer (-2.7 kcal/mol). In the same percentage of structures (27%) of saturated planar hydrogen-bridged rings, having at least one atom, that is a part of a nonplanar system, the rings form stacking interactions. Nonplanar groups, situated out of the ring plane, can form additional intermolecular interactions, the most common being hydrogen bonds. Interactions of planar saturated hydrogen-bridged ring dimers, that additionally form intermolecular hydrogen bonding, are very strong, up to -9.7 kcal/mol. Hence, intermolecular hydrogen bonds do not affect the parallel alignment or interplanar distance of hydrogen-bridged rings in crystal structures, but only contribute to the interaction strength. Stacking interactions of C₆-aromatic rings and saturated planar hydrogen-bridged rings are very frequent in crystal structures that contain both ring types and they make 45% of all contacts of these rings. Interaction energy between benzene and hydrogen-bridged rings (-4.4 kcal/mol) is comparable with mutual stacking interactions of hydrogen-bridged ring dimers (-4.9 kcal/mol) and it is considerably lower than the energy of benzene dimer stacking (-2.7 kcal/mol). That is expected, since benzene molecule does not possess dipole moment. Stacked structures are very common in crystals of resonance-assisted hydrogen-bridged rings, since they form in 40% of structures and from 91% of

the mutual contacts of these rings. Interaction energies are of the same order of magnitude as the energies of saturated planar hydrogen-bridged ring dimers (-4.9 kcal/mol), since the lowest calculated interaction energy of a resonance-assisted hydrogen-bridged ring dimer is -5.1 kcal/mol, meaning that the presence of a π -system does not have large influence on stacking interactions of hydrogen-bridged rings.

Keywords: hydrogen-bridged rings, resonance-assisted hydrogen bonding, stacking interactions, CSD, CCSD(T)/CBS, density functional theory.

Scientific Field: Chemistry

Field of Academic Expertise: General and Inorganic Chemistry

UDC Number: 546

САДРЖАЈ

1. УВОД	1
1.1. НЕКОВАЛЕНТНЕ ИНТЕРАКЦИЈЕ	1
1.1.1. Класификација нековалентних интеракција.....	4
1.1.2. Интеракције π -система.....	7
1.1.2.1. Стекинг интеракције ароматичних молекула	10
1.1.2.1.1. Примена ароматичних стекинг интеракција	13
1.1.2.1.2. Заступљеност ароматичних стекинг интеракција у биолошким системима	15
1.2. СТЕКИНГ ИНТЕРАКЦИЈЕ НЕАРОМАТИЧНИХ МОЛЕКУЛА	17
1.2.1. Стекинг интеракције планарних хелатних прстенова	17
1.2.2. Стекинг интеракције алифатичних цикличних полиена и локализованих π -система	24
1.2.3. Разлике у стекинг интеракцијама циклоалкана и ароматичних угљоводоника	29
1.2.4. Међусобне интеракције засићених и ароматичних прстенова	36
1.3. ПРСТЕНОВИ ФОРМИРАНИ ВОДНИЧНИМ ВЕЗИВАЊЕМ	39
1.3.1. Воднично везивање потпомогнуто наелектрисањем	40
1.3.2. Воднично везивање потпомогнуто поларизацијом (σ -кооперативно воднично везивање)	41
1.3.3. Воднично везивање потпомогнуто резонанцијом (π -кооперативно воднично везивање)	42
1.3.4. CH - π интеракције у квази-хелатним прстеновима.....	46
1.3.5. Стекинг интеракције прстенова формираних водничним везивањем потпомогнутим резонанцијом.....	49
1.4. МЕТОДЕ ХЕМИЈСКЕ ИНФОРМАТИКЕ И КВАНТНОХЕМИЈСКЕ МЕТОДЕ У ПРОУЧАВАЊУ НЕКОВАЛЕНТНИХ ИНТЕРАКЦИЈА.....	53
1.4.1. Кембричка база структурних података	53
1.4.2. Квантнохемијске методе.....	56
1.4.2.1. Таласно-честична природа материје.....	56
1.4.2.2. Шредингерова једначина	56
1.4.2.3. <i>Ab initio</i> методе	58

1.4.2.3.1. Вишеелектронски атоми и Хартри-Фокова метода.....	58
1.4.2.3.1.1. Електронска измена и Паулијев принцип искључења.....	60
1.4.3.2. Базни скупови	61
1.4.3.2.1. Комплетан базни скуп и електронска корелација.....	64
1.4.3.2.2. Грешка услед суперпозиције базних скупова	64
1.4.3.3. Метода интеракција конфигурација (<i>Configuration interaction-CI</i>) .	67
1.4.3.4. Метода спрегнутог кластера (<i>Coupled cluster-CC</i>).....	68
1.4.3.5. Мултидетерминантне методе	69
1.4.3.6. Молер-Плесетова пертурбациона теорија (<i>MP</i>)	70
1.4.3.7. Теорија функционала густине (<i>Density functional theory-DFT</i>).....	71
1.4.3.7.1. Типови функционала	73
1.4.3.7.2. Дисперзионе корекције функционала густине.....	74
1.4.3.8. Електростатички потенцијали	76
2. ЦИЉЕВИ И МЕТОДОЛОГИЈА.....	78
3. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА	80
3.1. СТЕКИНГ ИНТЕРАКЦИЈЕ ЗАСИЋЕНИХ ПЛАНАРНИХ ПРСТЕНОВА ФОРМИРАНИХ ВОДОНИЧНИМ ВЕЗИВАЊЕМ	80
3.1.1. Претрага и анализа кристалних структура из Кембричке базе структурних података	81
3.1.2. Квантнохемијски прорачуни	86
3.1.2.1. Одабир најбољих метода за рачунање кривих потенцијалне енергије	86
3.1.2.2. Енергије стекинг интеракција	94
3.1.2.3. Електростатички потенцијали	97
3.2. УТИЦАЈ ДОДАТНИХ МЕЃУМОЛЕКУЛСКИХ ВОДОНИЧНИХ ВЕЗА НА СТЕКИНГ ИНТЕРАКЦИЈЕ ЗАСИЋЕНИХ ПЛАНАРНИХ ПРСТЕНОВА ФОРМИРАНИХ ВОДОНИЧНИМ ВЕЗИВАЊЕМ	99
3.2.1. Претрага и анализа кристалних структура из Кембричке базе структурних података	99
3.2.2. Квантнохемијски прорачуни	107
3.2.2.1. Одабир најбољих метода за рачунање кривих потенцијалне енергије	107
3.2.2.2. Енергије стекинг интеракција	115
3.2.2.3. Мапе електростатичких потенцијала.....	121

3.3. СТЕКИНГ ИНТЕРАКЦИЈЕ ЗАСИЋЕНИХ ПЛАНАРНИХ ПРСТЕНОВА ФОРМИРАНИХ ВОДОНИЧНИМ ВЕЗИВАЊЕМ И C ₆ -АРОМАТИЧНИХ ПРСТЕНОВА	123
3.3.1. Претрага и анализа кристалних структура из Кембричке базе структурних података	124
3.3.2. Квантнохемијски прорачуни	129
3.3.2.1. Одабир најбољих метода за рачунање кривих потенцијалне енергије	129
3.3.2.2. Енергије стекинг интеракција	132
3.3.2.3. Мапе електростатичких потенцијала.....	143
3.4. СТЕКИНГ ИНТЕРАКЦИЈЕ ПРСТЕНОВА ФОРМИРАНИХ ВОДОНИЧНИМ ВЕЗИВАЊЕМ ПОТПОМОГНУТИМ РЕЗОНАНЦИЈОМ	144
3.4.1. Претрага и анализа кристалних структура из Кембричке базе структурних података	144
3.4.2. Квантнохемијски прорачуни	152
3.4.2.1. Одабир најбољих метода за рачунање кривих потенцијалне енергије	152
3.4.2.2. Енергије стекинг интеракција	167
3.4.2.3. Мапе електростатичких потенцијала.....	172
4. ЗАКЉУЧАК.....	174
ЛИТЕРАТУРА	178

1. УВОД

1.1. НЕКОВАЛЕНТНЕ ИНТЕРАКЦИЈЕ

Различити молекули или друге честице (атоми, јони, радикали) могу да интерагују међусобно формирајући молекулске агрегате или молекулске кластере¹. При томе се постојеће унутармолекулске хемијске везе не раскидају, већ долази до настајања међумолекулских интеракција, које се називају општим именом нековалентне интеракције.

Најочигледнија последица нековалентних интеракција је постојање кондензованих фаза (чврсте и течне), као и неидеална природа реалних гасова. Захваљујући открићу нековалентних интеракција² Ван дер Валс је кориговао једначину стања идеалног гаса, тако да успешно описује стање реалних гасова.

Иако не долази до раскидања постојећих хемијских веза, хемијске врсте које интерагују нековалентним интеракцијама ипак не остају сасвим непромењене, што представља основ засебне дисциплине, која се назива супрамолекулска хемија, која је дефинисана као „хемија преко молекула“³. Предмет супрамолекулске хемије могу бити различити феномени. На пример, неке синтетичке процедуре се заснивају на стабилизацији која потиче од нековалентних интеракција између појединих региона унутар прекурсора⁴ (водоничних веза, електростатичких и стекинг интеракција)⁵. Неконвенционални полимери, који су формиран ковалентним везама и нековалентним интеракцијама, разликују се од конвенционалних полимера, формиран ковалентним везама¹. Супрамолекулски системи су често присутни и у медицинској хемији (везивање лека и рецептора)⁶⁻⁹, феноменима молекулског препознавања¹⁰, катализе¹¹⁻¹³ и науке о материјалима.

Нековалентне интеракције се значајно разликују од ковалентних веза по јачини и начину настанка. Ковалентне везе настају преклапањем атомских орбитала и кратког су домета (до 2 Å). Нековалентне интеракције не настају

преклапањем атомских орбитала, мада је могуће преклапање у извесном степену. То су интеракције дугог домета (неколико ангстрема) и потичу од међусобног утицаја јона, перманентних и индукованих мултипола. Јачине нековалентних интеракција се најчешће крећу у распону од 1 до 20 kcal/mol, што је значајно мање од јачина ковалентних веза, које су реда величине 100 kcal/mol¹. Иако су нековалентне интеракције значајно слабије од ковалентних интеракција њихов значај је велики с обзиром на учесталост њиховог јављања у природи.

Морокума је развио схему декомпозиције енергије¹⁴, према којој се укупна енергија интеракције може поделити на неколико доприноса у оквиру теорије самосагласног поља; електростатичку, поларизациону, компоненту електронске измене, компоненту преноса наелектрисања и компоненту спрезања.

Електростатички допринос се односи на електростатичку интеракцију перманентних наелектрисања мономера, као на пример јонске интеракције, јон-дипол, дипол-дипол, квадрупол-квадрупол и других. Ове интеракције могу бити привлачне или одбојне.

Поларизациони допринос потиче од ефекта поларизације електронске густине унутар мономера као последице присуства перманентних наелектрисања или мултипола других мономера. Ова компонента енергије подразумева интеракције између перманентних наелектрисања или мултипола и индукованих мултипола и увек је привлачна.

Компонента енергије која потиче од електронске измене између мономера је квантни ефекат (чија последица је Паулијев принцип) и припада интеракцијама кратког домета.

Компонента преноса наелектрисања је проузрокована преклапањем полупопуњених или празних молекулских орбитала једног мономера са попуњеним или полупопуњеним молекулским орбиталама другог мономера. Такође спада у интеракције кратког домета.

Компонента спрезања представља разлику између енергије добијене методом самосагласног поља и претходно описана четири енергетска доприноса (електростатичког доприноса, поларизационог доприноса, доприноса услед електронске измене и доприноса преноса наелектрисања).

Осим наведених компоненти, које се могу описати теоријом самосагласног поља, допринос укупној енергији интеракције потиче и од електронске корелације, чији највећи део представља дисперзиона енергија¹⁴. Она је увек привлачна и представља тренутну симултану поларизацију мономера. Дисперзија је мање значајна у интеракцијама поларних молекула. Може се израчунати различитим *пост Хартри-Фок* методама.

Значај декомпозиције енергије је у томе што обезбеђује интерпретацију квантно-механичких резултата на начин близак класичној механици и помаже у стварању квалитативне слике о пореклу међумолекулских интеракција¹⁴.

Удео различитих енергетских доприноса се разликује у различитим типовима нековалентних интеракција и представља основ њихове класификације. Ретко се догађа да је само једна компонента доминантна. Обично неколико различитих компоненти доприноси стабилности система¹.

1.1.1. Класификација нековалентних интеракција

Јонске везе: Јонске везе (интеракције) подразумевају електростатичко привлачење између јона супротног наелектрисања, које је описано Кулоновим законом:

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \cdot \frac{q_1q_2}{r} \quad (1)$$

где је ϵ_0 диелектрична константа и износи $8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m, ϵ_r релативна диелектрична пропустљивост средине, q_1 и q_2 означава наелектрисање јона, а r растојање између јона.

С обзиром на релативно велику јачину јонских интеракција и чињеницу да нису усмерене, јер се електрично поље шири радијално око јона, јонска једињења су често чврсте кристалне супстанце, организоване у кристалну решетку у којој се поједини фрагменти структуре периодично понављају у простору. Пренос наелектрисања се често јавља као пратећи енергетски допринос, нарочито у интеракцијама молекулских катјона, захваљујући њиховом високом афинитету према електрону¹.

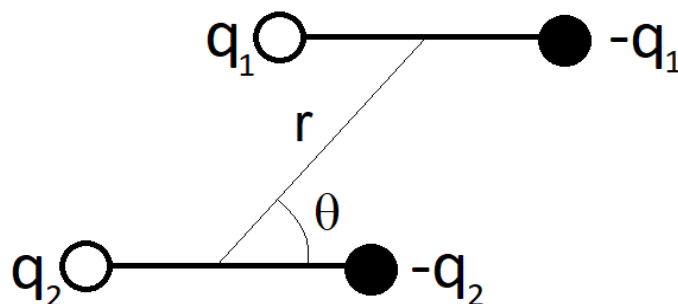
Водоничне везе: Водоничне везе представљају врсту хемијске везе у којима водоников атом посредује између две електронегативне врсте (X-H \cdots Y). Електростатичке интеракције представљају главни енергетски допринос и, у појединим случајевима, могуће је изједначити укупну енергију са електростатичким чланом¹⁵. Водоничне везе имају карактеристичну усмереност¹. Формирање водоничне везе је праћено слабљењем X-H везе, што узрокује црвено померање (смањење фреквенције одговарајуће X-H истежуће вибрације), што представља недвосмислени доказ о постојању водоничне везе. X и Y могу бити електронегативни атоми или групе са регионима велике електронске густине (на пример π -системи). C-H \cdots Y интеракције се могу сматрати водоничним везама само у случају да је СН група кисела, мада су C-H \cdots Y интеракције значајне у биолошким системима због њиховог великог броја¹. Јаке водоничне везе поседују

значајан удео ковалентног карактера. Енергије водоничних веза се крећу у распону од 0,2 kcal/mol до 40 kcal/mol¹⁶.

Интеракције мултипола: Интеракција између дипола зависи од њихове међусобне оријентације и величине диполних момената. Енергија интеракције паралелних дипола је дата једначином:

$$E = \frac{-\mu_1\mu_2(3 \cos^2 \theta - 1)}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^3} \quad (2)$$

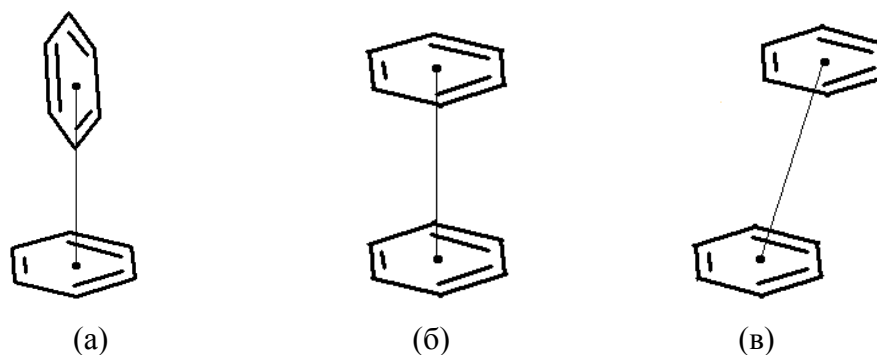
При чему су μ_1 и μ_2 диполни моменти, ϵ_0 диелектрична константа, ϵ_r релативна диелектрична пропустљивост средине, док су геометријски параметри r и θ приказани на слици 1.



Слика 1. Схематски приказ паралелних дипола и опис параметара r и θ .

Наведена једначина важи у случају када је растојање између центара дипола много веће од дужина дипола.

Молекули који садрже квадрупол, као, на пример, бензен, организовани су у супрамолекулским структурама тако да привлачне интеракције квадрупола буду максималне. Глобални минимум димера бензена одговара структури Т-облика (слика 2а) у којој се мономери налазе у међусобно нормалним равнима¹⁷, на супрот ранијем уверењу да је сендвич-геометрија (слика 2б) најповољније уређење димера бензена захваљујући максималном Лондоновом привлачењу. Квадрупол-квадрупол интеракција је привлачна и у паралелно-помереној геометрији димера бензена¹⁸ (слика 2в). Наведена квалитативна разматрања су касније потврђена *ab initio* прорачунима¹⁹.



Слика 2. Геометрије минимума интеракција димера бензена: Т-облик (а); сендвич-геометрија (б); паралелно-померена геометрија (в).

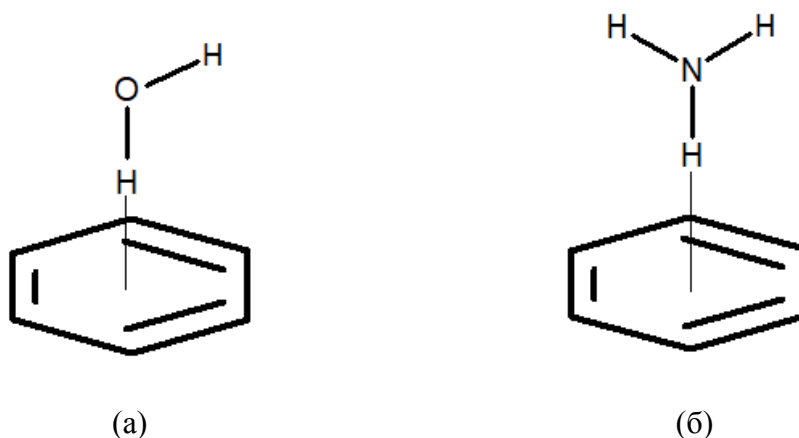
Међусобне интеракције мултипола и индукованих мултипола (Дебајеве интеракције):

Индуковани мултиполи настају поларизацијом електронске густине под дејством електричног поља које потиче од суседних наелектрисаних врста или мултипола. Веће честице су поларизабилније од мањих, а π -електронска густина је поларизабилнија од σ -електронске густине. Јачина интеракција између перманентног и индукованог мултипола зависи од јачине перманентног мултипола и поларизабилности електронске густине индукованог мултипола. Поларизација електронске густине може да се јави и код молекула који поседују перманентни мултипол, чиме се међумолекулска интеракција додатно појачава. Пример су водоничне везе потпомогнуте поларизацијом, које се често јављају у структурним фрагментима који су корисни у изградњи кристала²⁰. Јачине интеракција дипола и индукованих дипола опадају са четвртим степеном растојања (r^{-4}).

Дисперзионе (Лондонове) интеракције: Дисперзионе интеракције су најслабије међумолекулске интеракције. Настају захваљујући симултаним флукуацијама електронске густине између интерагујућих мономера, тако што тренутни мултиполи једног мономера индукују тренутни мултипол суседног мономера²¹. Захваљујући дисперзионим интеракцијама различити неполарни молекули се налазе у течним и чврстим агрегатним стањима. Дисперзионе интеракције немају усмерен карактер, већ само доприносе стабилности система чија је геометрија одређена електростатичким интеракцијама или водоничним везама¹. Јачине дисперзионих интеракција опадају са шестим степеном растојања.

1.1.2. Интеракције π -система

Водонично везивање за π -систем: У протеинима се често јављају $O-H\cdots\pi$ и $N-H\cdots\pi$ интеракције²². Иако водоничне везе са π -системима спадају у слабије водоничне везе²², оне могу значајно да утичу на конформације молекула²³. На пример, водоничне везе између амино-група или амидних група и ароматичних бочних остатака доприносе стабилности протеина и утичу на везивање лиганата²⁴.



Слика 3. OH/π интеракција димера воде и бензена (а); NH/π интеракција димера амонијака и бензена (б).

У најстабилнијој геометрији димера воде и бензена молекула воде се налази изнад центра ароматичног прстена (слика 3а), при чему је један водоников атом усмерен ка центру прстена²⁵. Исто важи и за димер амонијака и бензена²² (слика 3б).

Интеракције воде и амонијака са бенzenом имају значајан допринос дисперзионе компоненте енергије, при чему је дирекционалност контролисана електростатичком компонентом²⁶. Интеракције воде са бенzenом су јаче (3,17 kcal/mol) од интеракција амонијака са бенzenом (2,22 kcal/mol)^{22,27}. Хидратација слаби $O-H\cdots\pi$ и $N-H\cdots\pi$ интеракције за око 1-2 kcal/mol²⁸.

C-H $\cdots\pi$ интеракције: $C-H\cdots\pi$ интеракције спадају у слабије нековалентне интеракције²². Енергија $C-H\cdots\pi$ интеракција у димеру метана и бензена је 1,5 kcal/mol²⁸. Ове интеракције нису изразито усмерене, захваљујући највећем уделу

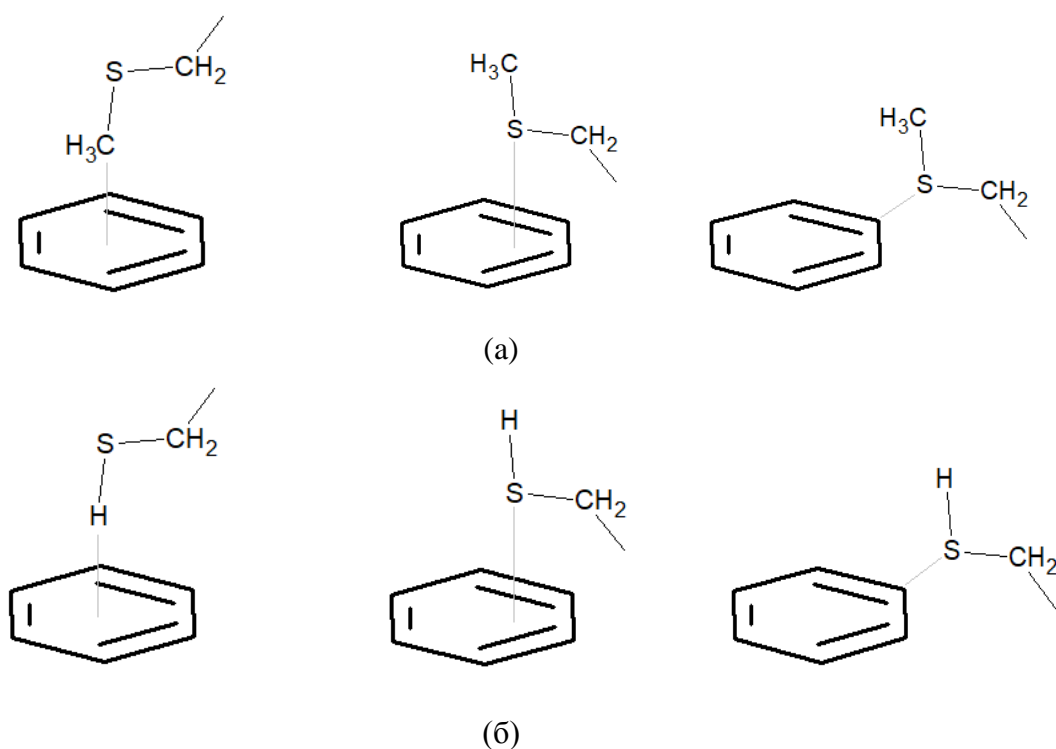
дисперзионе компоненте и малом уделу електростатичке компоненте. С-Н $\cdots\pi$ интеракције не могу бити сматране водоничним везама²⁸ због другачије природе ових интеракција, које имају највећи удео дисперзионе компоненте, док је код водоничних веза у ароматичним системима (на пример О-Н $\cdots\pi$ и N-Н $\cdots\pi$ интеракција) електростатичка компонента највише изражена. Активирани С-Н $\cdots\pi$ интеракције, у којима је С-Н група везана за супституенте који поседују електрон-акцепторске особине (као у случају димера бензена и ацетилена или бензена и хлороформа) су јаче од неактивираних С-Н $\cdots\pi$ интеракција (на пример бензена и метана), делимично захваљујући већој киселости интерагујућег водоника, али највише захваљујући већој дисперзионој компоненти енергије²².

Анјон- π интеракције: Анјон- π интеракције се најчешће опажају код електрон-дефицирних π система²², као што су триазини²⁹⁻³¹ и перфлуороарени³²⁻³⁴. Ретко се јављају у протеинима^{22,35} јер су ароматични аминокиселински бочни остаци (фенилаланина, тирозина и триптофана) релативно богати електронском густином. Највећи допринос анјон- π интеракцијама потиче од електростатичке и поларизационе компоненте, а мање од дисперзионе компоненте^{25,36-40}, која је значајније изражена него код катјон- π интеракција, нарочито код органских анјона^{22,40}. Електростатичка компонента је у корелацији са величином електричног квадруполног момента ароматичног прстена^{22,36}, тако да трендови у енергијама анјон- π интеракција могу да се предвиде само на основу електростатичког доприноса. Енергија интеракције опада са порастом радијуса анјона. Са смањењем квадруполног момента ароматичног прстена расте допринос поларизационе компоненте. Карактеристика анјон- π интеракција је значајан удео одбијања и електронске измене у укупној енергији²².

Катјон- π интеракције: Катјон- π интеракције су честе у биомолекулима. На пример, места за која се везују лиганди који садрже амонијум-групу се обично састоје од ароматичних бочних остатака аминокиселина²². Електростатичка компонента представља главни допринос у катјон- π интеракцијама⁴¹, иако је и поларизациона компонента врло значајна²⁵. Удео електростатичке и поларизационе компоненте у укупној енергији је сличан као и у анјон- π

интеракцијама. Катјон- π интеракције се често разматрају у дизајнирању лиганата^{42,43}, пептида⁴⁴ и приликом различитих синтеза^{45,22}.

Сумпор- π интеракције: Сумпор- π интеракције се често јављају у протеинима. На пример, око половине свих контаката бочног остатка метионина у протеинским структурама су контакти са ароматичним прстеновима^{46,47}, мада се неки од контаката не односе на интеракције сумпора са π -системом, већ на CH/π интеракције, у случају метионина, и SH/π интеракције, у случају цистеина. На слици 4 су приказане најзначајније геометрије интеракција бочних остатака метионина и цистеина са ароматичним прстеновима.



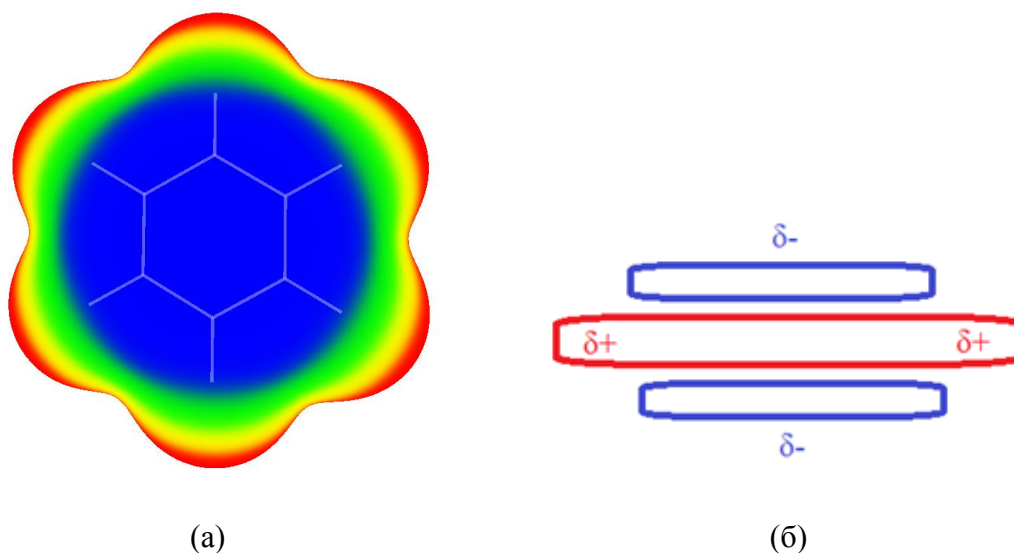
Слика 4. Карактеристичне геометрије интеракција бензена са бочним остацима метионина (а) и цистеина (б).

Допринос дисперзионе компоненте укупној енергији је значајан⁴⁸⁻⁵¹. Електростатичка компонента може бити одговорна за геометрију димера²² и сличне је вредности у H_2S -арен и H_2O -арен димерима, али је дисперзиони допринос значајно већи у H_2S -арен димерима⁵¹. Енергије интеракција водоник-сулфида са дериватима бензена су најчешће у опсегу од 0,7 kcal/mol до 2,8 kcal/mol. Што је π -систем већи и што је већа електронска густина π -система, јаче су сумпор- π интеракције²².

1.1.2.1. Стекинг интеракције ароматичних молекула

Стекинг интеракције су некада биле сматране искључиво својством ароматичних система. Ипак, стекинг интеракције су опажене и у другим супрамолекулским структурама⁵²⁻⁶⁴. С обзиром на веома различиту природу молекула који могу да учествују у грађењу стекинга (ароматични, алифатични засићени и незасићени молекули, хелатни прстенови, прстенови формирану водоничним везивањем), сматра се да стекинг интеракције нису везане за одређену хемијску структуру, већ је то само геометријски дескриптор²², који означава нековалентне интеракције при којима су средње равни молекула паралелне, а растојања између равни приближно у опсегу 3,0-4,0 Å^{54,62-66}.

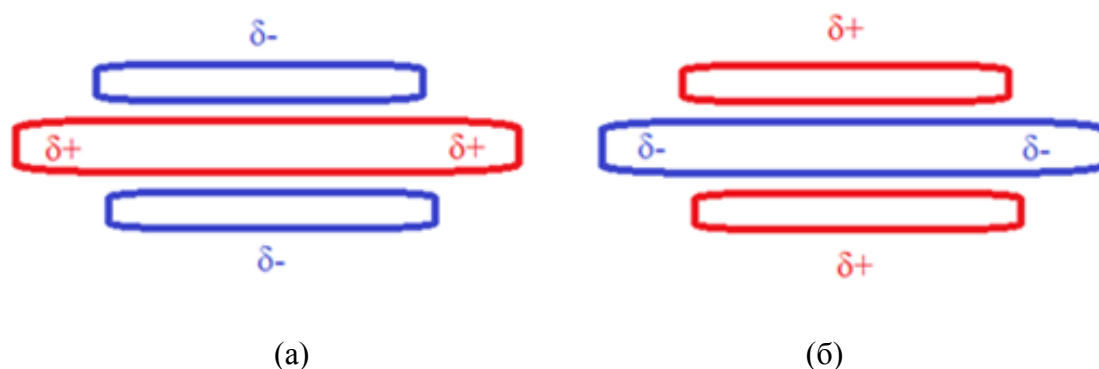
Електронска густина π -система ароматичних прстенова формира квадрупол, при чему је парцијално негативно наелектрисање концентрисано са обе стране равни ароматичног прстена, у области ближеј центру прстена, док је парцијално позитивно наелектрисање концентрисано у области периферије прстена^{67,68} (слика 5).



Слика 5. Мапа електростатичког потенцијала молекула бензена (а) и схематски приказ региона са позитивним и негативним парцијалним наелектрисањима (б).

Приликом нековалентног контакта ароматичних прстенова долази до интеракција квадрупола, што дестабилизује сендвич-геометрију, а фаворизује Т-

облик (где су равни ароматичних прстенова ортогоналне и само један водоников атом једног молекула усмерен ка равни другог молекула) и паралелно-померену геометрију (слика 2а). На основу интеракција квадрупола, који потиче од цикличног π -система ароматичних прстенова, развијен је квалитативни модел (Хантер-Сендерсов модел) за разумевање и предвиђање стабилности и геометрије интерагујућих ароматичних молекула⁶⁹⁻⁷². Овај модел предвиђа другачије интеракције у случају ароматичних прстенова са супституентима који у значајној мери одвлаче електронску густину са ароматичног језгра, што може довести и до инверзије квадрупола, као у случају хексафлуоробензена (слика б), што значи да централна област са обе стране равни ароматичног прстена постаје област позитивног парцијалног наелектрисања, док је негативно наелектрисање померено на периферију прстена.



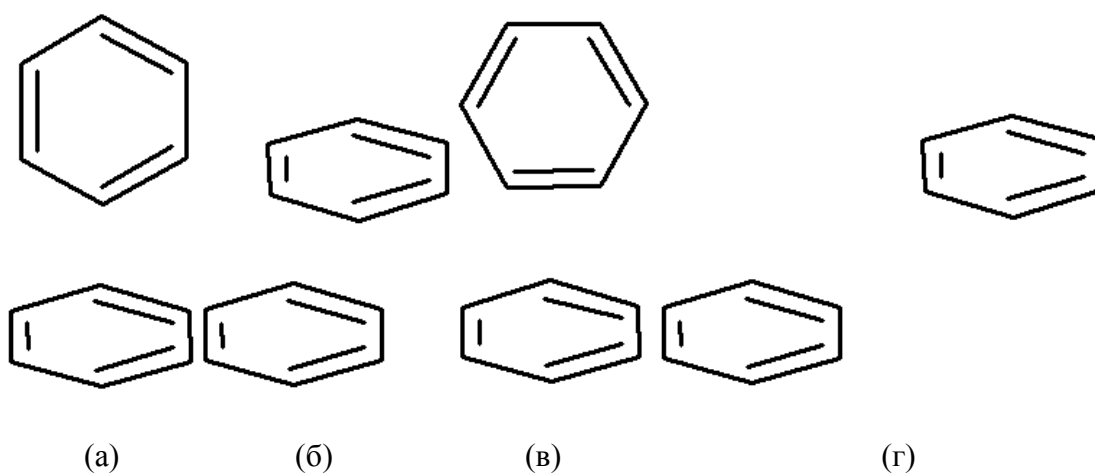
Слика 6. Схематски приказ региона са позитивним и негативним парцијалним наелектрисањима молекула бензена (а) и молекула хексафлуоробензена (б).

Тиме се стварају услови за јаке интеракције између електрон-дефицитарних и електрон-богатих или несупституисаних ароматичних прстенова, при чему је фаворизована сендвич-геометрија⁷³. Интеракција ароматичних прстенова са међусобно инверзним квадруполима се често назива „ароматична донор-акцептор“ интеракција. Као последица сендвич-геометрије може да дође до преноса наелектрисања између интерагујућих молекула, односно преклапања π -орбитала са суседних молекула. Тада се у апсорпционом спектру јавља додатна трака преноса наелектрисања, која потиче од електронског прелаза између НОМО орбитале, која се претежно налази на електрон-богатом молекулу и LUMO орбитале, претежно на електрон-дефицитарном молекулу. Дешава се да раствор

два ароматична молекула, који одвојено апсорбују у УВ делу спектра, апсорбује у видљивом делу спектра, као последица стекинг интеракција.

У случају супституисаних ароматичних молекула нековалентне интеракције могу да потичу и од директне интеракције супституената, а не само од интеракција самих прстенова. За интеракције ароматичних молекула је значајна и поларизабилност ароматичних прстенова, с обзиром да је π -електронски облак делокализован. Већа поларизабилност мономера може довести до јачих стекинг интеракција⁷⁴. Највећи енергетски допринос стекинг интеракцијама бензена потиче од дисперзионе компоненте⁷⁵.

У кристалним структурама молекули бензена се углавном налазе у међусобно ортогоналним равнима⁶⁷, док је у течном стању^{67,76} геометрија Т-облика (слика 7а) мање заступљена од паралелно-померене геометрије (слика 7б) и геометрије Y-облика (слика 7в), где су равни бензена ортогоналне и два суседна водоникова атома једног молекула усмерена ка равни другог молекула.



Слика 7. Геометрије молекула бензена присутне у кристалним структурама: Т-облик (а); паралелно-померена геометрија (б); Y-облик (в); геометрија на великим хоризонталним померањима (г).

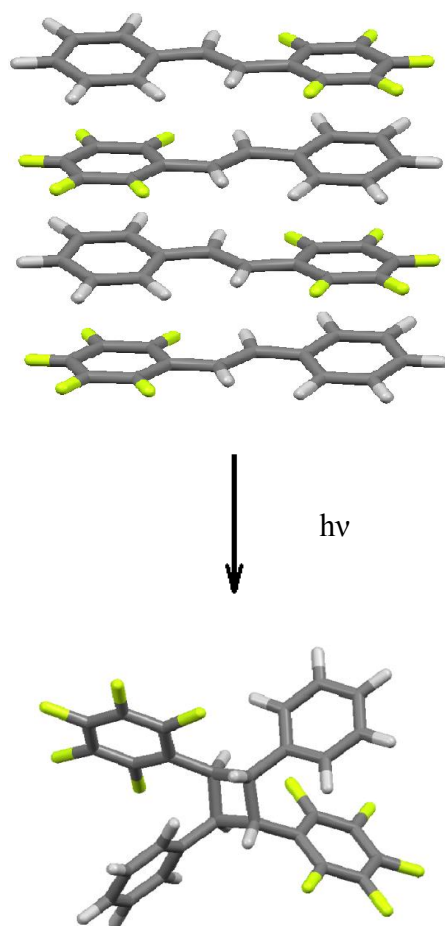
Квантохемијски прорачуни енергија интеракција бензена и супституисаних бензена^{65а} предвиђају да су геометрија Т-облика и паралелно-померена геометрија најстабилније геометрије димера бензена и да су скоро

изоенергетске, док је сендвич-геометрија мање фаворизована. Каснијим прорачунима енергија интеракција утврђено је да је енергија Т-облика $-2,84 \text{ kcal/mol}^{77}$, енергија паралелно-померене геометрије $-2,73 \text{ kcal/mol}$, док је енергија сендвич-геометрије, која је локални минимум на потенцијалној кривој^{25,78} $-1,66 \text{ kcal/mol}^{77}$. Опажен је и додатни минимум на површини потенцијалне енергије димера бензена, у коме су молекули готово паралелно оријентисани (диедарски угао између равни молекула је $0,19^\circ$) на великим хоризонталним померањима од $4,53 \text{ \AA}$, који износи $-2,01 \text{ kcal/mol}$ на B2PLYP-D/def2-TZVP нивоу⁷⁹. Геометрија овог локалног минимума дата је на слици 7г. Анализа кристалографских података показује да су чешће структуре у којима су хоризонтална померања између молекула бензена велика ($3,5\text{-}5,0 \text{ \AA}$), од структура са мањим хоризонталним померањима, иако су димери у гасном стању на мањим хоризонталним померањима стабилнији. С обзиром на мале разлике у енергијама две најстабилније геометрије димера бензена, исправно је посматрати димер бензена као динамичан систем, а не статичан са строго дефинисаном геометријом⁸⁰.

1.1.2.1.1. Примена ароматичних стекинг интеракција

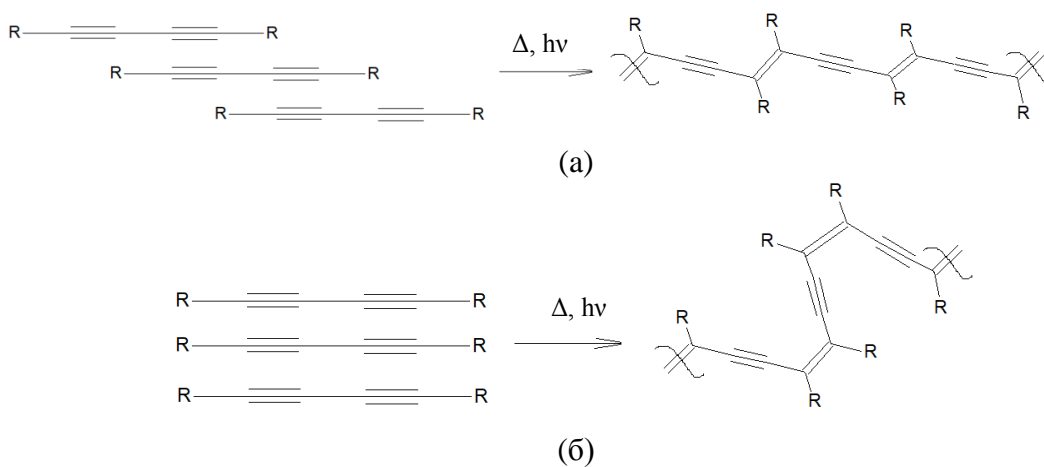
Стекинг интеракције су важне у дизајнирању материјала који би имали корисне физичке особине. На пример, деривати тетратиофулвалена и тетрацијанохинона су полупроводници захваљујући паковању у чврстом стању, при коме молекули граде стекинг⁸¹. Такође, механичка отпорност неких материјала, као што је кевлар, је могућа делимично и захваљујући ароматичним стекинг интеракцијама^{82,83}.

У стратегији синтеза такође могу бити искоришћене стекинг интеракције. Кристализација пентафлуоростилбена са антипаралелном сендвич оријентацијом, која је фаворизована стекинг интеракцијама између фенил-групе и електрон-дефицитарне пентафлуорофенил-групе, олакшава фотодимеризацију алкена⁸⁰ (слика 8).



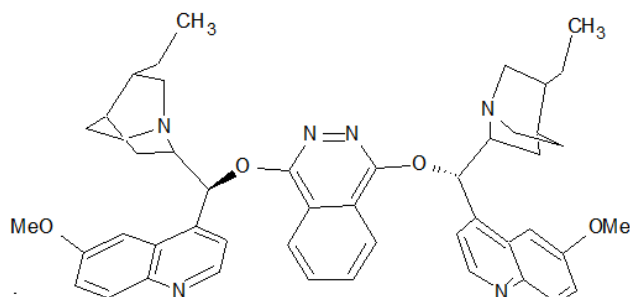
Слика 8. Реакција фотодимеризације ароматичних алкена.

У зависности од међусобне оријентације молекула у кристалима мономера могуће је добити (*E*)-полибутадиине (слика 9а) или (*Z*)-полибутадиине (слика 9б)⁸⁴.



Слика 9. Фотополимеризација конјугованих алкина при чему настају *E*-производи (а) и *Z*-производи (б).

Такође, каталитички процеси могу бити потпомогнути стекинг интеракцијама у прелазном стању. У Шарплесовој каталитичкој дихидроксилацији алкена помоћу осмијум-тетроксида⁸⁵ користе се катализатори приказани на слици 10.



Слика 10. Катализатори за Шарплесову асиматричну дихидроксилацију алкена.

У конформациону шупљину се смешта алкен, чији ароматични прстенови граде стекинг интеракције са ароматичним групама катализатора, доводећи двоструку везу у повољан положај за реакцију са осмијум-тетроксидам. Ароматични алкени реагују брже од алифатичних, а повећање величине ароматичних група на прекурзору и катализатору доводи до брже реакције, што је основ селективности процеса⁸¹.

1.1.2.1.2. Заступљеност ароматичних стекинг интеракција у биолошким системима

Како би се разумели механизми у које су укључени биолошки макромолекули, као ДНК и протеини, важно је познавати интеракције и процесе који се налазе у основи ових компликованијих механизма. С обзиром да се ароматичне групе често налазе у биолошким системима (нуклеинске базе и ароматични бочни остаци аминокиселина), познавање њихових интеракција је неопходно за даље проучавање комплекснијих система⁸¹.

У протеинским структурама постоји велика заступљеност бочних остатака фенилаланина који граде стекинг интеракције на великим хоризонталним

померањима⁸⁶, што је приписано значајним енергијама интеракције⁸⁶, али и могућности грађења додатних интеракција на великим хоризонталним померањима.

Развијен је модел стекинг интеракција нуклеинских база који је у сагласности са резултатима добијеним из кристалних структура олигонуклеотида⁸⁷. Овај модел је касније коришћен за предвиђање структуре ДНК молекула на основу секвенце нуклеотида. Предвиђене структуре додекамера се слажу са структурама добијеним рендгеноструктурном анализом. Добијени модел може да објасни неке фундаментално важне појаве. На пример, ТАТА секвенца је место почетка репликације у полинуклеотидном низу, не само због тога што су две водоничне везе између АТ парова слабије од три водоничне везе између GC парова, него и због тога што су стекинг интеракције дуж истог ланца, од свих парова нуклеотида, најслабије баш у случају АТ пара⁸¹. Такође, и конформационе особине ТАТА фрагмента су узрок мање стабилности тог дела полинуклеотидног ланца.

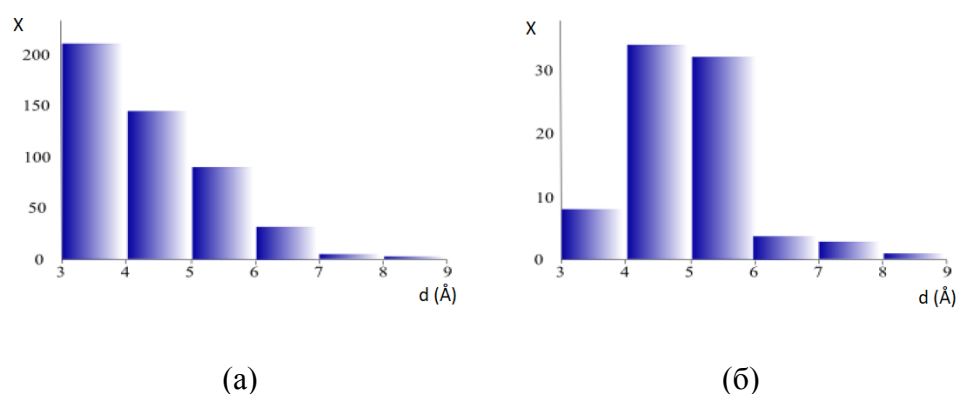
Велики број медицинских агенаса садржи ароматичне супституенте и њихово специфично препознавање и везивање у протеинима је често омогућено ароматичним стекинг интеракцијама⁸⁸. У грађење протеин/ДНК комплекса су укључене стекинг интеракције између ароматичних бочних остатака у протеинима и нуклеотидних базних парова^{89,90}.

1.2. СТЕКИНГ ИНТЕРАКЦИЈЕ НЕАРОМАТИЧНИХ МОЛЕКУЛА

1.2.1. Стекинг интеракције планарних хелатних прстенова

Стекинг интеракције планарних хелатних прстенова су биле предмет многих истраживања⁹¹⁻⁹⁷

Испитиван је утицај присуства хелатног прстена на интермолекуларна растојања између бакара и најближег угљениковог атома C_6 -ароматичног прстена у структурама које садрже квадратно-планарне комплексе бакара (II) и C_6 -ароматични прстен⁹¹. На слици 11 је приказана расподела бакар(II)-угљеник растојања у комплексима где је бакар(II) део хелатног прстена (а) и у комплексима где не постоји хелатни прстен (б).

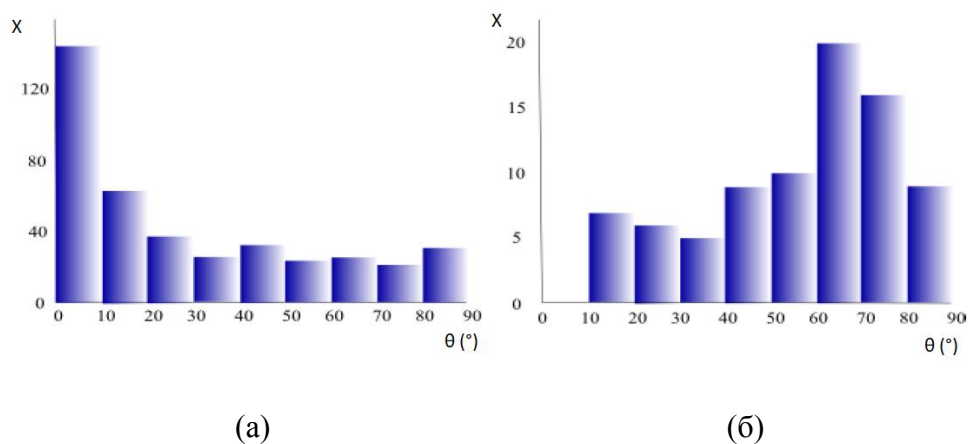


Слика 11. Расподела растојања између атома бакара и најближег угљениковог атома у кристалним структурама хелатних комплекса (а) и комплекса без хелатних прстенова (б).

Запажа се разлика у расподели бакар (II)-угљеник растојања у две групе испитиваних комплекса, пошто је у највећем броју структура хелатних комплекса бакара (II) бакар (II)-угљеник растојање мање него у већини структура без хелатног прстена. Такође, бакар (II)-угљеник растојања су претежно већа од збира Ван дер Валсових радијуса ($4,05 \text{ \AA}$) у случају хелатних прстенова, а мања од збира Ван дер Валсових радијуса у случају структура без хелатних прстенова.

Расподела диједарског угла θ , који формирају раван ароматичног прстена и средња координациона равна (садржи бакар и координоване атоме), дата је на

слици 12, за структуре хелатних комплекса (а) и структуре без хелатних прстенова (б).

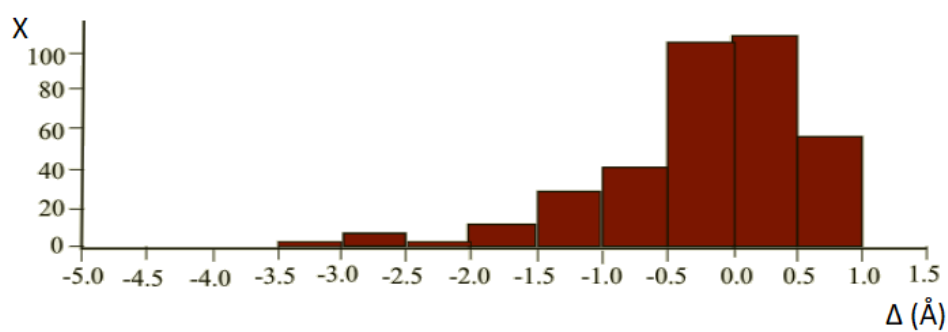


Слика 12. Расподела угла између равни ароматичних прстенова и средње координационе равни комплекса у кристалним структурама хелатних комплекса (а) и у кристалним структурама комплекса који не садрже хелатне прстенове (б).

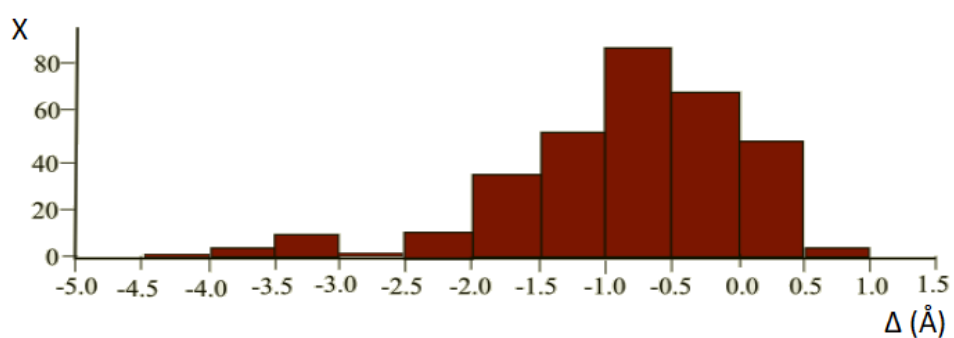
Максимум дистрибуције се налази на значајно мањим вредностима код хелатних комплекса ($\theta < 10^\circ$, слика 12а), него код комплекса без хелатних прстенова ($\theta > 60^\circ$, слика 12б), што указује на значајно већу тежњу ка планарном распореду средње координационе равни и равни ароматичног прстена код хелатних комплекса.

Геометријски распоред приказан на сликама 11 и 12 упућује на постојање стекинг интеракција између ароматичних и хелатних прстенова.

Слични резултати су добијени поређењем геометријских параметара комплекса који садрже различите прелазне метале, у случају хелатних комплекса и у комплексима без хелатног прстена⁹⁷. Дистрибуција параметра Δ (Слика 13), који представља разлику између збира Ван дер Валсових полупречника и растојања између метала и најближег угљениковог атома ароматичног прстена, показује да у структурама хелатних комплекса већи удео структура поседује метал-угљеник растојања мања од збира Ван дер Валсових радијуса ($\Delta > 0$) него у комплексима без хелатних прстенова.



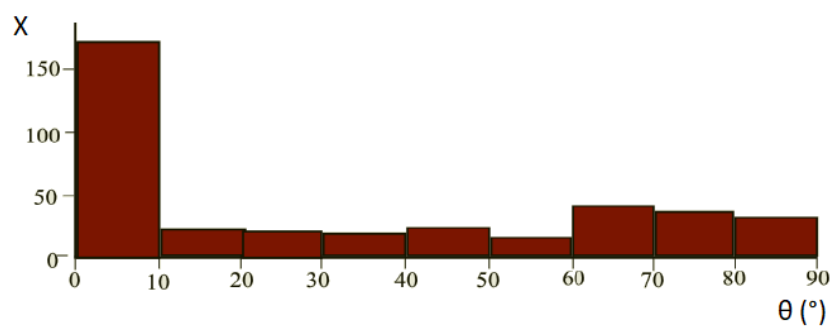
(a)



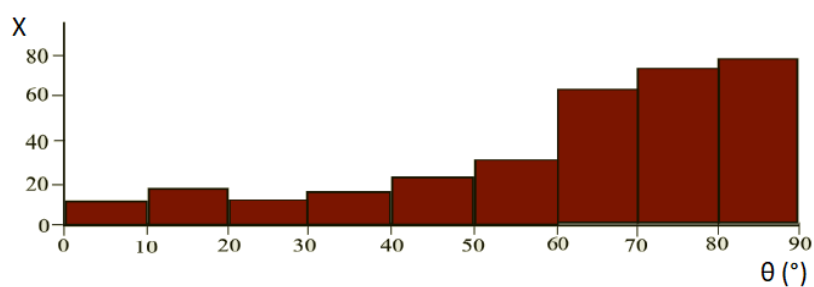
(б)

Слика 13. Расподела параметра Δ у кристалним структурама хелатних комплекса (а) и комплекса који не садрже хелатне прстенове (б).

Расподела диедарског угла θ (слика 14), између средње координационе равни и равни ароматичног прстена, показује да је у структурама са хелатним прстеновима (а) ароматични прстен најчешће паралелан средњој координационој равни, за разлику од структура без хелатних прстенова (б), где је ароматични прстен често ортогоналан на средњу координациону раван.

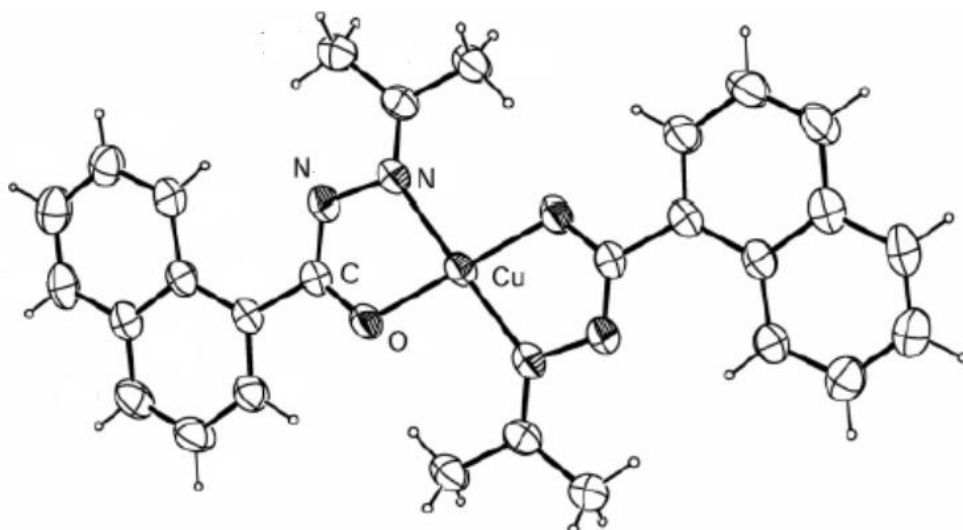


(а)

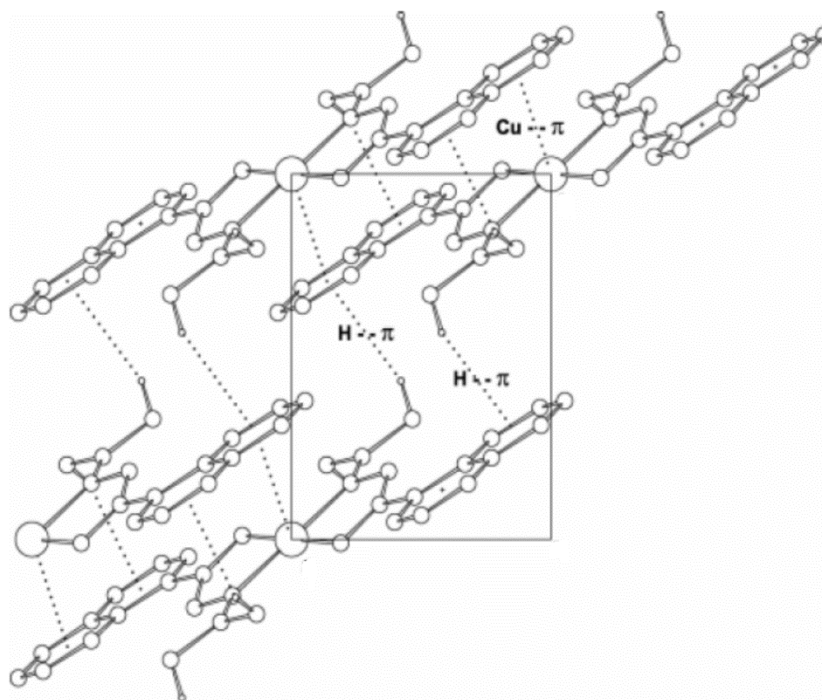


(б)

Слика 14. Расподела угла између средње координационе равни и равни ароматичног прстена у кристалним структурама хелатних прстенова (а) и комплекса који не садрже хелатне прстенове (б).



(a)



(б)

Слика 15. Пример квадратно-планарног комплекса бакра (а) и приказ међумолекулских интеракција у кристалној структури (б).

На слици 15 приказана је структура квадратно-планарног хелатног комплекса бакра (15a) и део елементарне ћелије кристалне структуре на којој су означене међумолекулске интеракције, међу којима је хелат-бензен (Cu- π) интеракција.

Присуство хелат-хелат стекинг интеракција је нађено у великом броју кристалних структура неутралних квадратно-планарних комплекса⁵⁴⁶. У највећем броју структура хелатни прстенови су међусобно паралелни или антипаралелни. Растојања између интерагујућих равни су слична код хелатних прстенова и код ароматичних прстенова органских молекула, док су хоризонтална померања мања у случају хелатних прстенова и сендвич-геометрије су често присутне, за разлику од већине других система где се најчешће јављају паралелно-померене геометрије.

Хелат-бензен стекинг интеракције су око два пута јаче од бензен-бензен стекинг интеракција (-2,73 kcal/mol)⁷⁷ и сличне јачине као бензен-нафтален стекинг интеракције (-8,4 kcal/mol)⁹⁸. На пример, енергије стекинг интеракција бензена и *bis*-ацетилацетонато комплекса никла, паладијума и платине на B2PLYP-D2/def2-TZVP нивоу су -7,36 kcal/mol, -7,94 kcal/mol и -5,52 kcal/mol, респективно⁹⁹. Стекинг интеракције бензена са [M(OC₃H₃O)₂] комплексима, на истом нивоу теорије, износе: -6,76 kcal/mol за комплекс никла, -7,38 kcal/mol за комплекс паладијума и -4,58 kcal/mol за комплекс платине⁹⁹. Комплекси [Ni(C₃H₃O₂)(HCO₂)] и [Cu(C₃H₃O₂)(HCO₂)] граде са бензеном стекинг интеракције јачине -4,77 kcal/mol и -6,39 kcal/mol на ω B97xD/def2-TZVP нивоу теорије^{62a}. Дисперзионе интеракције представљају највећи удео у укупној енергији, уз значајан допринос електростатичке компоненте и водоничног везивања, у случајевима где се оно јавља⁹⁵.

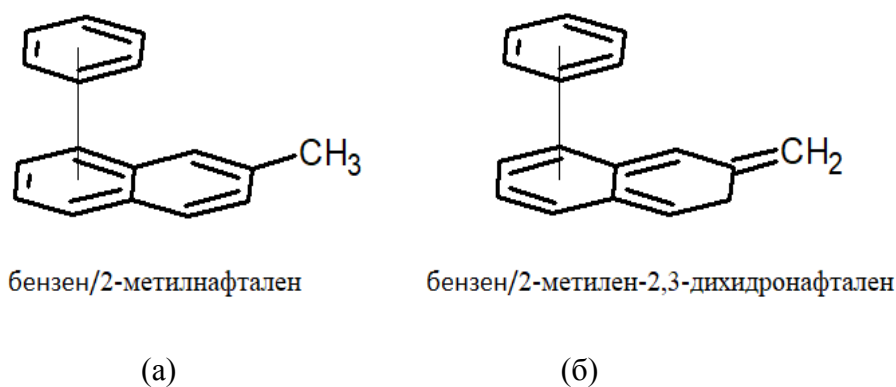
Хелат-хелат стекинг интеракције су јаче од хелат-бензен стекинг интеракција. Стекинг димера [M(OC₃H₃O)(Cl)(CO)] износи: -11,13 kcal/mol за комплекс никла, -11,08 kcal/mol за комплекс паладијума и -7,12 kcal/mol за комплекс платине на B2PLYP-D2/def2-TZVP нивоу⁹⁹. Енергија стекинг интеракција [Pd(*acac*)(Cl)(CO)] димера, на истом нивоу теорије, износи -17,65

kJ/mol, при чему четири C-H...O интеракције значајно учествују у укупном везивању⁹⁹.

1.2.2. Стекинг интеракције алифатичних цикличних полиена и локализованих π -система

Некада се сматрало да је грађење нековалентних стекинг интеракција искључиво особина ароматичних молекула, али стекинг интеракције су опажене и у многим другим системима⁵²⁻⁶⁴. Запажено је да системи са локализованим π -везама могу да граде јаче стекинг интеракције него ароматични системи¹⁰⁰. Ово откриће је врло значајно за дизајнирање супрамолекулских структура.

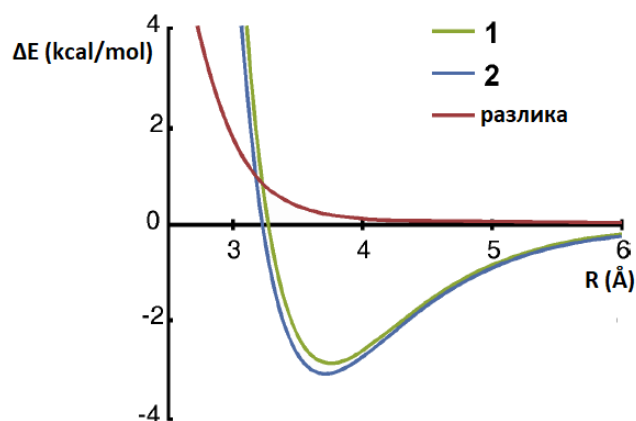
Посматрани су димери сендвич геометрија бензена са 2-метилнафталином (слика 16а) и 2-метилен-2,3-дихидронафталином (слика 16б).



Слика 16. Димери сендвич геометрија бензена са а) 2-метилнафталином и б) 2-метилен-2,3-дихидронафталином.

Посматрана два изомера имају исти број π електрона¹⁰¹, са том разликом што је 2-метилнафтален ароматичан, а 2-метилен-2,3-дихидронафтален није, што их чини погодним за испитивање утицаја ароматичне делокализације на стекинг интеракције. Положаји атомских језгара која су заједничка за ароматични и неароматични изомер се у извесној мери разликују у реалним молекулима, што би довело до извесних разлика у добијеним енергијама интеракција са молекулом бензена. Због тога су атоми који су заједнички у оба изомера у неароматичном изомеру задржали положаје које су имали у ароматичном изомеру, а оптимизовани су само положаји додатих водоника. Тиме су избегнуте ситне разлике у енергијама које потичу од различитих положаја атома. Енергије на

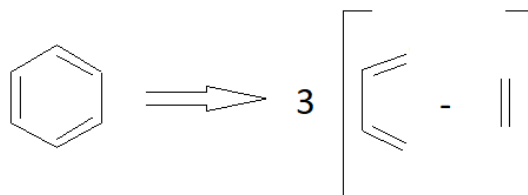
оптималним растојањима интерагујућих мономера, добијене SCS-MP2/TZVPP^{100,102,103} методом, износе -2,79 kcal/mol за ароматични изомер и -3,00 kcal/mol за неароматични изомер (слика 16), док су криве потенцијалне енергије, као функције зависности од растојања између равни мономера, заједно са разликом у енергијама интеракција оба изомера, приказане на слици 17.



Слика 17. Криве потенцијалне енергије у зависности од растојања између паралелних равни мономера за димер бензена и ароматичног 2-метилнафталена (1) и неароматичног 2-метилен-2,3-дихидронафталена (2) и њихова разлика.

Стекинг интеракција бензена са неароматичним изомером је јача од интеракције са ароматичним изомером дуж целог испитиваног опсега растојања. Добијена разлика у јачини се не може приписати интеракцијама бензена са различитим супституентима (метил-групом у ароматичном изомеру, односно метилиденском групом у неароматичном изомеру)^{100,104,105}, већ је она само резултат другачијег електронског распореда π -система.

Утицај локализације електронске густине је испитиван на основу поређења енергија интеракција димера бензена и „димера“ бензена и хомодезмотички дисектованог бензена¹⁶⁷ (слика 18).



Слика 18. Хомодезмотичка дисекција бензена.

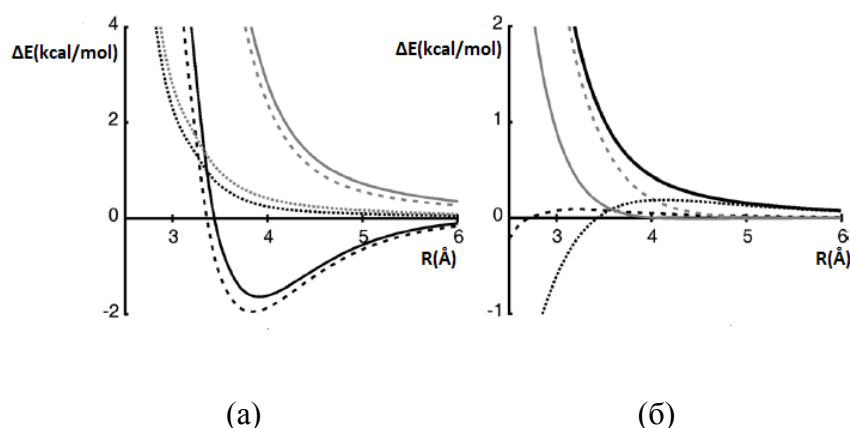
Положаји атомских језгара у дисектованом бензену се поклапају са положајем атомских језгара у бензену, односно они не одговарају реалним положајима атома у молекулима 1,3-бутадиена и етена. Енергија интеракције сендвич-димера бензена на CCSD(T)/aug-cc-pVTZ нивоу износи -1,64 kcal/mol, а енергија интеракције „сендвич-димера“ бензена и дисектованог бензена на истом нивоу теорије износи -1,94 kcal/mol (табела 1). Дакле, стекинг интеракција у систему који је више локализован је јача за 0,31 kcal/mol.

Табела 1. Енергије интеракције хомодимера бензена и дисектованог бензена у kcal/mol за две различите геометрије (подаци преузети из референце 100)

	сендвич-геометрија	паралелно померена геометрија
бензен	-1,64	-2,60
дисектовани бензен	-1,94	-3,60

Утицај локализације је још израженији у димеру паралелно-померене геометрије (при нормалном растојању од 1,69 Å и хоризонталном померању од 3,52 Å). При овој геометрији, већа локализација π -електронске густине стабилизује систем за 1,0 kcal/mol, што је око 40% укупне енергије. Осим тога, стабилизација зависи и од региохемије система, јер енергија интеракције бензена и дисектованог бензена износи -3,09 kcal/mol при ротацији паралелно-померене геометрије за 60°, а -3,60 kcal/mol (табела 1) ако ротације нема¹⁰⁰.

Стекинг интеракције у сендвич-геометрији бензена и дисектованог бензена су јаче од стекинг интеракција сендвич-димера бензена дуж целог опсега растојања између равни молекула (слика 19а).



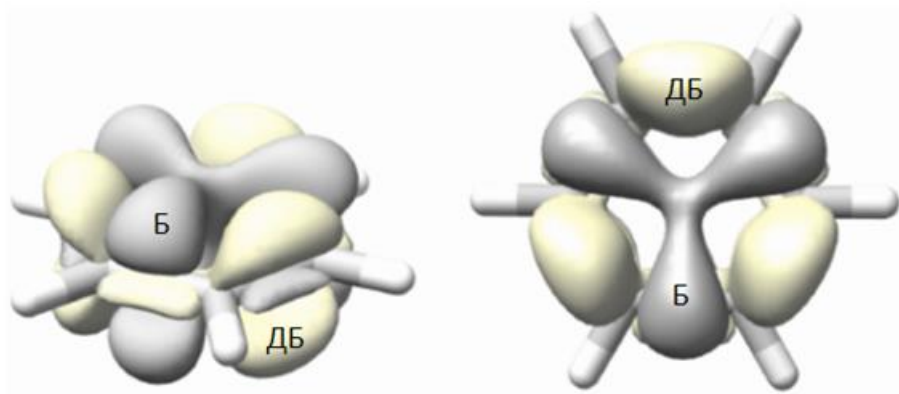
Слика 19. Криве потенцијалне енергије у зависности од растојања између равни мономера у сендвич-геометрији бензена са другим молекулом бензена (пуна линија) и са дисектованим бензеном (испрекидана линија), на CCSD(T)/aug-cc-pVDZ нивоу (црна боја) и на HF/aug-cc-pVDZ нивоу (сива боја) и разлика у енергијама интеракција димера бензена и бензена и дисектованог бензена (тачкасте линије), на CCSD(T)/aug-cc-pVDZ нивоу (црна боја) и на HF/aug-cc-pVDZ нивоу (сива боја) (а). SAPT2 компоненте разлике у енергијама интеракција димера бензена и бензена и дисектованог бензена: укупна разлика (пуна црна линија); компонента одбијања и измене (сива испрекидана линија); електростатичка компонента (црна тачкаста линија); поларизациона компонента (пуна сива линија); дисперзиона компонента (црна испрекидана линија). Преузето из референце 100 и адаптирано (б).

Скоро идентична разлика са јавља на CCSD(T)/aug-cc-pVTZ и на HF/aug-cc-pVTZ нивоу, што указује на мали допринос дисперзионе компоненте разлици у енергијама и изражен утицај електростатичке компоненте.

На слици 19б приказани су резултати SAPT2 анализе^{102,107} разлике у енергијама интеракције бензена са другим молекулом бензена и хомодезмотички дисектованим бензеном. На равнотежном растојању од око 4 Å између интерагујућих равни значајан утицај имају само компонента одбијања и електронске измене и електростатичка компонента.

Електростатички ефекти фаворизују интеракцију бензена са дисектованим бензеном, што је приписано смањењу компоненте одбијања и електронске измене код система са већом локализацијом, на мањим удаљеностима и интеракцијама квадруполних момената на већим удаљеностима¹⁰⁰ (слика 19б). Електронска густина је померена према центру масе у случају молекула бензена, захваљујући

ароматичној делокализацији, за разлику од дисектованог бензена, где је електронска густина померена ка периферији система (слика 20). Приказани распоред електронске густине упућује на већи квадруполни момент у молекулу бензена у односу на дисектовани бензен¹⁰⁰.



Слика 20. Мапе разлика у електронским густинама бензена и дисектованог бензена у две различите перспективе. Сивом бојом су означени региони у којима је већа електронска густина бензена (Б), а светложутом бојом региони у којима је већа електронска густина дисектованог бензена (Д).

Неповољније квадрупол-квадрупол интеракције у систему који је више делокализован су један од узрока слабијих стекинг интеракција у односу на систем са локализованијом електронском густином.

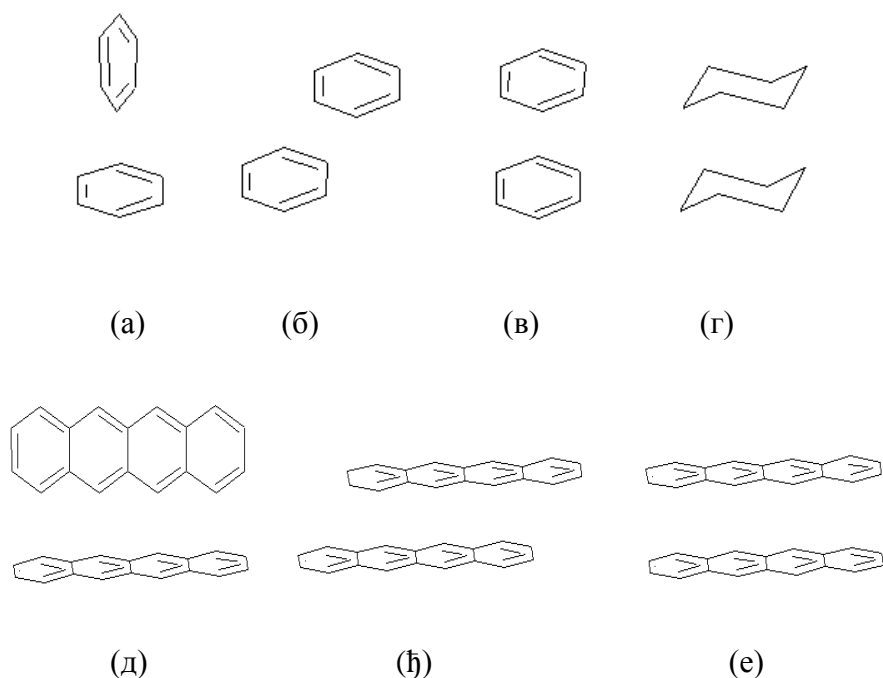
У природи су стекинг интеракције ароматичних система врло честе, иако то нису најјаче стекинг интеракције¹⁰⁰. Оне се, на пример, јављају код ароматичних аминокиселина и нуклеинских база. Сматра се да је разлог учесталости стекинг интеракција ароматичних система у природи стабилност ароматичних прстенова, а не само јачина самих стекинг интеракција.

1.2.3. Разлике у стекинг интеракцијама циклоалкана и ароматичних угљоводоника

Хантер-Сендерсов модел π -стекинг интеракција димера бензена¹⁰⁸ прецењује утицај електростатичке компоненте, односно интеракција квадрупола. Данас се сматра да су дисперзионе интеракције кључне за нековалентно везивање молекула бензена¹⁰⁹. У складу са тиме, не опажа се везивање у димеру бензена коришћењем Хартри-Фок метода и неких *DFT* функционала за рачунање енергија^{110,111}.

Поставља се питање да ли су стекинг интеракције ароматичних система суштински другачије од стекинг интеракција система који садрже само просте везе, на пример циклоалкана¹¹⁰. Енергије нековалентних интеракција засићених система могу да буду сличне или јаче од енергија нековалентних интеракција незасићених система. На пример, бензен и циклохексан представљају ароматичан и засићен систем сличне величине, што је у складу и са енергијама стекинг интеракција, које износе $-2,73 \text{ kcal/mol}$ за димер бензена⁷⁷ и $-2,62 \text{ kcal/mol}$ за димер циклохексана¹¹⁴. Бензен и пентан су изоелектронски молекули, при чему је најјача израчуната енергија интеракције димера бензена $-2,8 \text{ kcal/mol}$, а димера пентана $-3,9 \text{ kcal/mol}$ ^{110,65a,113}. Насупрот томе, код великих молекула се опажају разлике између ароматичних и засићених система, које потичу од разлика у међумолекулским интеракцијама. На пример, велики полициклични ароматични угљоводоници су нерастворни у уобичајеним органским растварачима, за разлику од виших алкана^{112,116}. Оваква запажања указују да јачина међумолекулских интеракција више зависи од величине система код ароматичних него код засићених молекула, што указује на различиту природу нековалентних интеракција у ова два система¹¹⁰.

Прорачуни на модел-системима приказаним на слици 21 урађени су у циљу испитивања утицаја величине система на енергије нековалентних интеракција ароматичних и засићених угљоводоника.



Слика 21. Димер бензена Т-облика (а); димер бензена паралелно-померене геометрија (б); димер бензена сендвич-геометрије (в); димер циклохексана сендвич-геометрије (г); димер тетрацена Т-облика (д); димер тетрацена паралелно-померене геометрије (ђ); димер тетрацена сендвич-геометрије (е).

Рачунате су енергије интеракција хомодимера линерно кондензованих ароматичних угљоводоника, са бројем прстенова од 1 (бензен) до 4 (тетрацен), паралелно-померених геометрија и геометрија Т-облика и хомодимера одговарајућих засићених угљоводоника (у којима су сви циклохексанови прстенови *транс* конформације) паралелних сендвич геометрија, при којима се све аксијалне С-Н групе савршено уклапају у метиленске шупљине суседног молекула (слика 21г). Геометрије правилних Т-облика засићених прстенова нису пронађене у кристалним структурама¹¹⁰.

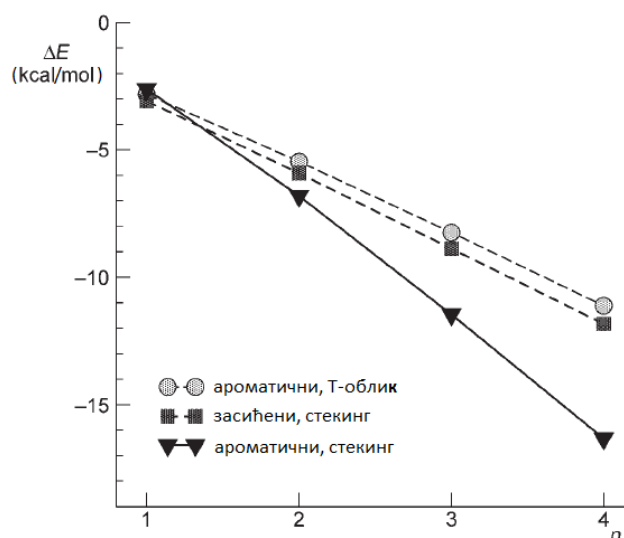
Израчуната равнотежна растојања између центара маса мономера засићених молекула су приближно константна (4,262-4,265 Å), док она значајно опадају са величином система за ароматичне димере. Тако равнотежна растојања између центара маса мономера износе: 3,914 Å за димер бензена, 3,830 Å за димер нафталена, 3,794 Å за димер антрацена и 3,747 Å за димер тетрацена. Опадају и растојања између равни мономера и износе, истим редоследом: 3,494; 3,379; 3,338 и 3,314 Å¹¹⁰.

Енергије интеракција за сва три моноциклична димера (димер бензена паралелно-померене геометрије и Т-облика и димер циклохексана сендвич-геометрије) су сличне и износе, истим редоследом: 2,62, 2,82 и 3,09 kcal/mol на B2PLYP-D^{115,116} нивоу, коришћењем QZV3P базног скупа (табела 2). За бицикличне системе разлике су и даље релативно мале (табела 2). Међутим, значајне разлике се уочавају код трицикличних и тетрацикличних димера. Стекинг ароматичних димера је значајно повољнији од стекинга засићених димера. Интеракције засићених димера су приближно једнако јаке као интеракције Т-облика ароматичних димера (табела 2)¹¹⁰.

Табела 2. Енергије интеракција хомодимера засићених и ароматичних угљоводоника, изражене у kcal/mol, система са различитим бројем прстенова и различитих геометрија. (Подаци преузети из референце 110)

систем	број прстенова			
	1	2	3	4
Т-облик, ароматични прстенови	2,82	5,46	8,25	11,12
Стекинг, засићени прстенови	3,09	5,92	8,88	11,83
Стекинг, ароматични прстенови	2,62	6,81	11,46	16,33

На слици 22 су приказане зависности енергија интеракције димера од броја прстенова (величине система).

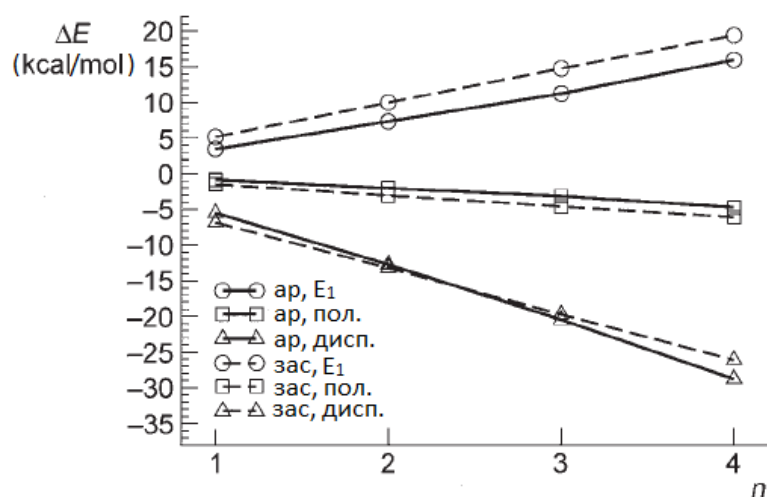


Слика 22. Зависност енергије интеракције различитих система од броја прстенова у молекулу.

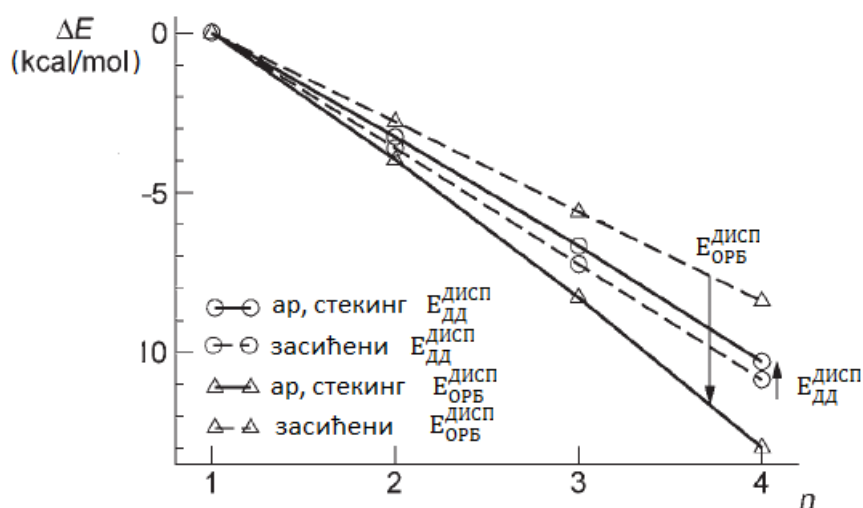
Зависности су линеарне, а праве су скоро паралелне за ароматични Т-облик и засићене димере. Нагиб праве која описује стекинг ароматичних димера је већи (нумерички мањи, јер су зависности опадајуће) од нагиба праве која описује стекинг засићених димера, што упућује на постојање фундаменталне разлике у природи стекинга ароматичних и засићених система, која више долази до изражаја са повећањем величине система.

Експериментални подаци су у складу са описаним теоријским налазима, с обзиром да бензен и циклохексан имају скоро исту топлоту испаравања (око 8 kcal/mol), а нафтаген (17 kcal/mol) је теже испарљив од декалина (12 kcal/mol). И у случају трицикличних линеарно кондензованих угљоводоника, топлоте сублимације су више код ароматичног него код засићеног система (23 kcal/mol код антрацена и 17 kcal/mol код перхидроантрацена)¹¹⁰. Дакле, топлоте испаравања расту брже са повећањем броја прстенова у ароматичним него у засићеним системима.

Декомпозицијом енергије¹¹⁰ је утврђено да електростатички допринос и поларизација нису узрок фундаменталне разлике у природи стекинг интеракција (слика 23, табела 3).



(а)



(б)

Слика 23. Зависност компоненте енергије првог реда, поларизационе и дисперзионе компоненте енергија интеракција различитих система од броја прстенова (а); б) Зависност дисперзионе компоненте дугог домета и дисперзионе компоненте, која потиче од орбиталних интеракција, енергија интеракција различитих система од броја прстенова (б).

Табела 3. Доприноси^а енергија интеракција димера, у kcal/mol, рачунати B2PLYP-D/TZV-(2d,p), без корекције противтежом. Геометрије су оптимизоване B97-D/TZV-(2d,2p) методом. Подаци преузети из референце 111.

број прстенова	$E_{\text{ИЗМ}}$	$E_{\text{ЕС}}$	E_1	$E_{\text{ПОЛ}}$	$E_{\text{ДИСП}}^{\text{ОРБ}}$	$E_{\text{ДИСП}}^{\text{ДД}}$
Т-облик, ароматични прстенови						
1	9,4	-7,8	1,6	-1,0	-1,8	-2,0
2	17,5	-14,1	3,4	-1,8	-3,7	-3,9
3	25,7	-20,4	5,3	-2,6	-5,9	-5,9
4	34,2	-26,9	7,3	-3,4	-8,1	-8,0
стекинг, засићени прстенови						
1	19,9	-14,7	5,2	-1,5	-2,8	-4,1
2	37,5	-27,5	10,0	-3,0	-5,6	-7,6
3	55,1	-40,3	14,8	-4,6	-8,4	-11,3
4	72,2	-52,8	19,4	-6,1	-11,2	-14,9
стекинг, ароматични прстенови						
1	12,0	-8,6	3,5	-0,8	-2,9	-2,6
2	27,6	-20,3	7,4	-2,0	-6,9	-5,8
3	44,2	-33,0	11,2	-3,1	-11,2	-9,2
4	62,6	-46,6	16,0	-4,7	-15,9	-12,9

^а $E_{\text{ИЗМ}}$ -допринос услед електронске измене, $E_{\text{ЕС}}$ -електростатички допринос, E_1 -енергија првог реда, $E_{\text{ПОЛ}}$ -поларизациони допринос, $E_{\text{ДИСП}}^{\text{ОРБ}}$ -дисперзиони допринос који потиче од орбиталне интеракције, $E_{\text{ДИСП}}^{\text{ДД}}$ -дисперзиони допринос који потиче од интеракција дугог домета

Код стекинг интеракција, електростатичка компонента је повољнија за засићене него за ароматичне системе (табела 3), али је допринос одбијања и измене електрона неповољнији код засићених система. Збир електростатичке компоненте, компоненте одбијања и електронске измене чини интеракцију првог реда (E_1), која не укључује електронску корелацију и која благо фаворизује ароматичне системе, али због мале величине овог ефекта, опажена разлика у природи стекинга између ароматичних и засићених система не може да се припише интеракцији првог реда (табела 3). Ово запажање је у складу и са подацима приказаним на слици 23, где су зависности интеракција првог реда од

броја интерагујућих прстенова паралелне праве, у случају стекинг интеракција засићених и ароматичних система, дакле, не запажа се очекивана промена нагиба праве код ароматичних система, као последица већег броја прстенова. Такође су паралелне и праве које приказују зависности поларизационе компоненте од броја прстенова у систему, за засићене и ароматичне системе (слика 23).

Већа стабилност полицикличних ароматичних димера од одговарајућих засићених димера се може приписати дисперзионом утицају, с обзиром да је права која описује зависност дисперзионе компоненте од броја прстенова у систему већег нагиба (нумерички мањег) у случају ароматичног него у случају засићеног система (слика 23).

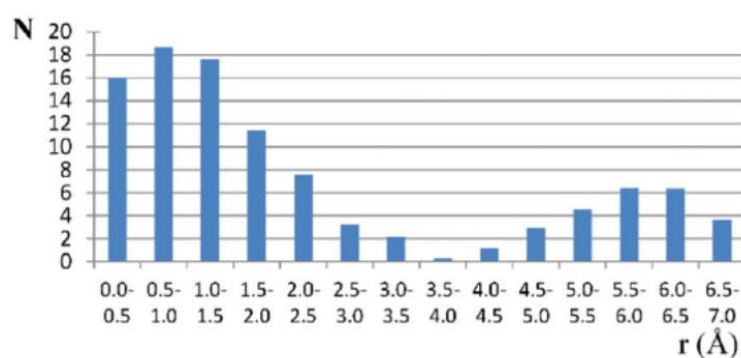
У оквиру *D2PLYP-D* функционала дисперзиона компонента енергије може даље да се рашчлани на део који је зависан од интеракције орбитала два мономера и на члан који се односи на дисперзиони утицај дугог домета (обрнуто пропорционалан шестом степену растојања између интерагујућих мономера)¹¹⁰. Зависности ова два доприноса од броја прстенова у систему, за ароматичне и засићене молекуле, приказане су на слици 23б. Због једноставности су приказане релативне вредности у односу на моноцикличне системе, односно вредностима за моноцикличне системе је приписана нулта вредност. Запажа се да дисперзиона компонента дугог домета не може да објасни разлику у природи стекинг интеракција ароматичних и засићених система. Она чак благо фаворизује засићене системе у односу на ароматичне, пошто права која се односи на засићене системе има нешто већи нагиб. Са друге стране, види се да дисперзиони члан који зависи од орбиталне интеракције, значајно фаворизује ароматичне системе у односу на засићене, што је у складу са подацима добијеним за укупне енергије интеракције (слика 22) и представља јасан доказ да разлике у стекингу ароматичних и засићених система потичу од разлике у електронској корелацији, конкретно у доприносу који потиче од орбиталне интеракције¹¹⁰.

1.2.4. Међусобне интеракције засићених и ароматичних прстенова

Нековалентне интеракције у димеру бензена, као прототипу ароматичног система, су детаљно испитиване^{65в,77}. Поред карактеристичних енергетских минимума на кривој потенцијалне енергије Т-облика, од $-2,84 \text{ kcal/mol}^{77}$ и на кривој потенцијалне енергије стекинг интеракција од $-2,73 \text{ kcal/mol}$, на малим хоризонталним померањима ($1,5 \text{ \AA}^{77}$), јавља се и минимум на великим хоризонталним померањима паралелних интеракција ($4,53 \text{ \AA}$), који износи $-2,01 \text{ kcal/mol}^{79}$.

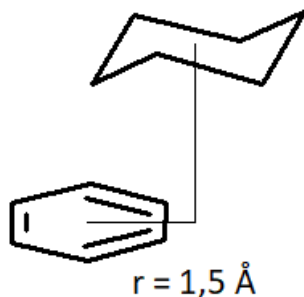
Израчуната енергија стекинг интеракција између бензена и циклохексана износи $-3,27 \text{ kcal/mol}^{117}$ и јача је од стекинг интеракције димера бензена ($-2,73 \text{ kcal/mol}^{77}$) или димера циклохексана ($-2,62 \text{ kcal/mol}^{112}$).

Анализом кристалних структура које садрже фенил-групе и циклохексил-групе у међусобно паралелном положају утврђено је да постоје две изражено велике групе структура¹¹⁷. У првој групи структура хоризонтална померања између центара прстенова се налазе у опсегу $0,5\text{-}1,5 \text{ \AA}$, док су код друге групе структура хоризонтална померања велика и налазе се у опсегу $5,0\text{-}6,5 \text{ \AA}$. Расподела хоризонталних померања центара прстенова, са конусном корекцијом, приказана је на слици 24¹¹⁷.



Слика 24. Расподела хоризонталних померања центара фенил-прстенова и циклохексил-прстенова, са конусном корекцијом.

Први максимум на слици 24 односи се на структуре у којима долази до преклапања између фенил- и циклохексил-фрагмента, при чему се додатно гради једна или две СН- π интеракције. Геометрије структура које припадају првом максимуму приказане су на слици 25.



Слика 25. Геометрија структура које припадају максимуму на мањим хоризонталним померањима.

Други максимум на расподели хоризонталних померања одговара другој великој групи структура, у којима не долази до преклапања између прстенова, већ се само водоникови атоми оба фрагмента налазе у близини. Максимум који се налази у опсегу $5,0\text{-}6,5 \text{ \AA}$ је мањи од максимума који се јавља на мањим хоризонталним померањима, у опсегу $0,5\text{-}1,5 \text{ \AA}$, што у случају расподеле са конусном корекцијом значи да су и интеракције на мањим хоризонталним померањима јаче. Међутим, само постојање максимума на великим хоризонталним померањима указује да између фрагмената у том случају постоји интеракција која није занемарљива.

Најјача израчуната интеракција између хетеродимера бензена и циклохексана, који представља модел систем за алифатично-ароматичне стекинг интеракције, добијена на CCSD(T)/CBS нивоу, износи $-3,27 \text{ kcal/mol}$ и односи се на геометрију приказану на слици 24а, са хоризонталним померањем центра прстенова које износи $1,5 \text{ \AA}$, и у сагласности је са расподелом хоризонталних померања, која има пик у области $0,5\text{-}1,5$ (слика 24). Аксијални водоников атом циклохексана се налази изнад центра бензеновог прстена, градећи СН- π интеракцију, док се друга два аксијална водоникова атома циклохексана налазе изнад области између два водоникова атома бензена.

Разматрање интеракција алифатичних и ароматичних молекула може да буде врло значајно у проучавању супрамолекулских структура кополимера, протеина или кристала¹¹⁷.

1.3. ПРСТЕНОВИ ФОРМИРАНИ ВОДНИЧНИМ ВЕЗИВАЊЕМ

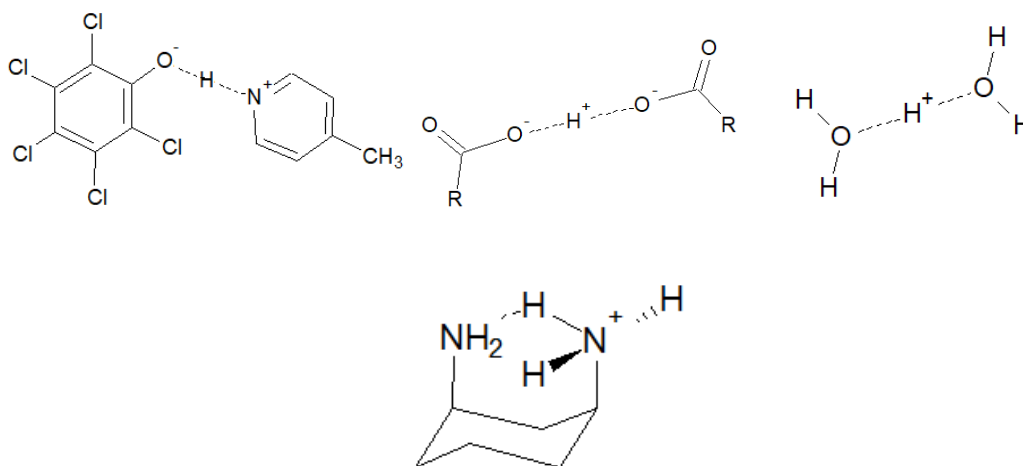
Грађење унутармолекулских водоничних веза је често узрок стабилизације молекула, што може, на пример, да доведе до веће заступљености једног изомера у односу на други или до стабилизације интермедијера у хемијским реакцијама, што представља покретачку силу за одигравање хемијске реакције¹¹⁸. Утицај на структуру и реактивност молекула стабилованих грађењем унутармолекулских водоничних веза је обично већи када је формирана водонична веза јача¹¹⁹, захваљујући значајној поларизацији молекула¹¹⁸. Нарочито јаке водоничне везе се јављају у случајевима када постоје услови за кооперативни ефекат при водоничном везивању. Кооперативност (или неадитивност) је појава синергије између неколико хемијских веза које се јављају истовремено, што значи да је укупна стабилизациона енергија већа од збира појединачних енергија веза¹²⁰. Нековалентне интеракције, а међу њима и водоничне везе, су нарочито подложне кооперативном ефекту, јер често имају дифузнији карактер од ковалентних веза (мање су усмерене и електронска густина која учествује у њиховом грађењу је поларизабилнија)¹²¹.

Водонично везивање са кооперативним ефектом се може поделити¹²² на:

- а) водонично везивање потпомогнуто наелектрисањем¹²³
- б) водонично везивање потпомогнуто поларизацијом (или индукцијом)-или σ -кооперативно водонично везивање¹²¹
- в) водонично везивање потпомогнуто резонанцијом-или π -кооперативно водонично везивање¹²¹.

1.3.1. Водонично везивање потпомогнуто наелектрисањем

Водонично везивање у коме је протон-донорска група позитивно наелектрисана или протон-акцепторска група негативно наелектрисана (слика 26) назива се водонично везивање потпомогнуто наелектрисањем¹²⁴⁻¹³⁰.



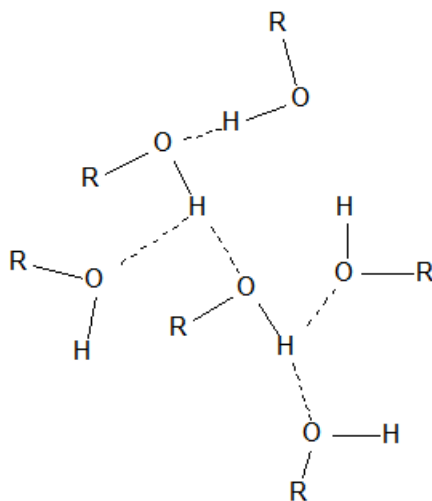
Слика 26. Примери водоничних веза потпомогнутих наелектрисањем.

Водоничне везе које се граде између група од којих је бар једна наелектрисана припадају групи средње јаких (17-63 kJ/mol) и јаких водоничних веза (63-167 kJ/mol)¹³¹. Захваљујући јачини и високој усмерености овог типа водоничних веза оне могу бити корисне за контролисану молекулску агрегацију¹³² и кристални инжењеринг¹³³.

Познате су структуре тзв. „протонских сунђера“¹²⁴ у којима су за инертни органски носач везане групе са азотовим атомима базног карактера. Захваљујући јаким $N^+ \cdots H \cdots N$ унутармолекулским водоничним везама ови материјали везују протоне из киселе средине¹³¹.

1.3.2. Водонично везивање потпомогнуто поларизацијом (σ -кооперативно водонично везивање)

Овај тип коопертивног водоничног везивања се јавља у ланцима или прстеновима воде, алкохола или фенола¹²⁰, као што је приказано на слици 27.



Слика 27. Пример водоничних веза потпомогнутих поларизацијом.

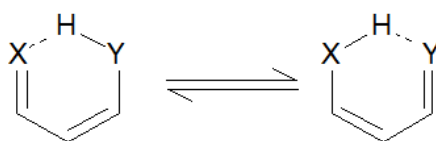
О-Н σ -веза је појачано поларизована захваљујући грађењу међумолекулских водоничних веза. Квантномеханички прорачуни^{134,135} показују да је водонична веза у дугим полимерним ланцима молекула воде и до 66% јача него у димеру молекула воде.

Улога σ -коопертивног водоничног везивања је врло значајна у природи, с обзиром да дуги полимерни ланци молекула воде омогућавају шест пута већу покретљивост протона него било ког другог катјона у воденом раствору¹²⁰, захваљујући Гротусовом механизму преноса протона.

Линеарни ланци молекула воде се смештају унутар хеликоидне структуре антибиотика грамицидина А¹²⁰, чији механизам дејства се састоји у преносу протона кроз ћелијску мембрану грам-позитивних бактерија^{136,137}.

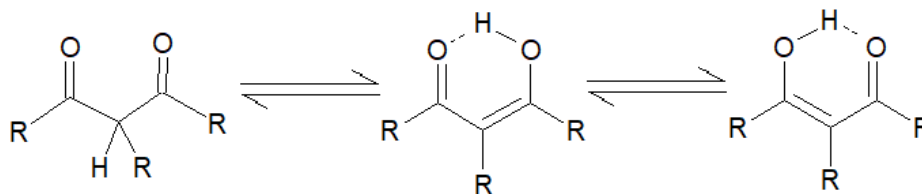
1.3.3. Воднично везивање потпомогнуто резонанцијом (π -кооперативно воднично везивање)

Приликом водничног везивања у коме су донор и акцептор протона повезани низом конјугованих једноструких и двоструких веза (слика 28) долази до синергије између јачине водничне везе и делокализације π -електронске густине¹²⁰. Обично су прстенови формиранли водничним везивањем потпомогнутим резонанцијом шесточлани, осмочлани или десеточлани прстенови¹¹⁸. Водничне везе са π -кооперативним ефектом су три до четири пута јаче од водничних веза без кооперативног ефекта у случају O-H...O веза¹³⁸ и до 2,5 пута јаче у случају N-H...O веза¹³⁹. Такође, ефекат π -кооперативности на воднично везивање је јачи од ефекта σ -кооперативности.



Слика 28. Општа формула цикличног система који садржи водничну везу потпомогнуту резонанцијом.

Пример водничног везивања са π -кооперативним ефектом су β -дикетони у енолној форми (слика 29).

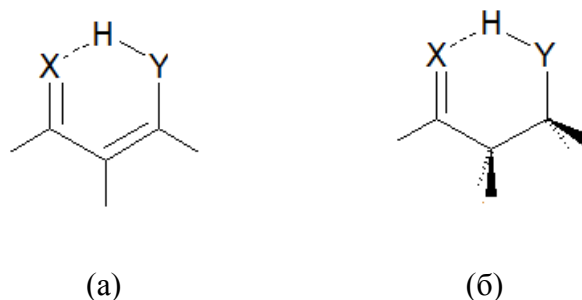


Слика 29. Кето-енолна таутомерија β -дикетона.

Растојања између атома кисеоника су врло кратка и износе 2,39-2,55 Å¹²⁹, што указује на врло јаке унутармолекуларске водничне везе.

Најјаче унутармолекулске водоничне везе потпомогнуте резонанцијом су хомонуклеарне и формирају се у системима у којима су обе канонске структуре идентичне (слика 29). У тим случајевима таласне функције које одговарају двома канонским структурама су изоенергетске и боље се линеарно комбинују од таласних функција различите енергије¹¹⁸.

Сматра се да механизам синергије између јачине водоничне везе и резонанције није повезан са преносом наелектрисања између водоничне везе и π -система, већ са променама геометрије и диполног момента које настају као последица резонанције. Другим речима, ковалентни карактер водоничне везе се не повећава значајно у системима где постоји кооперативни ефекат водоничне везе и резонанције, у односу на системе у којима резонанција не постоји. Поређене су јачине унутармолекулских водоничних веза у системима у којима постоји резонанција (слика 30а) и у системима у којима не постоји резонанција (слика 30б)¹⁴⁰.

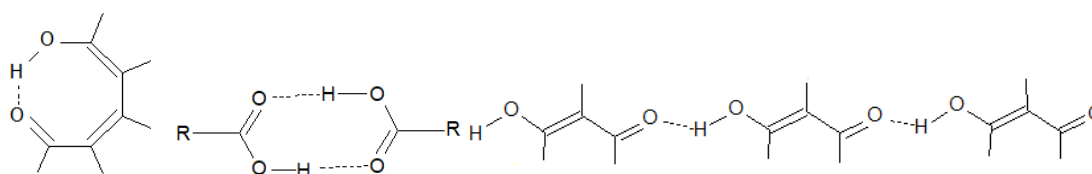


Слика 30. Прстенови формиранли водоничним везивањем: у којима постоји резонанција у синергији са водоничном везом (а) и у којима не постоји резонанција (б).

Водоничне везе су јаче у системима у којима постоји резонанција. Међутим када се пореде јачине водоничних веза у системима у којима постоји резонанција (слика 30а) са јачинама водоничних веза у вештачки модификованим системима датим на слици 30б, у којима не постоји резонанција, али су дужине веза, валенциони и торзиони углови промењени тако да одговарају системима на слици 30а, где резонанција постоји, водоничне везе су сличне јачине, или су чак јаче у системима без резонанције. Закључено је да је π -кооперативни ефекат водоничне везе последица планарне геометрије молекула који поседује резонанцију и

чињенице да су донор и акцептор водоника просторно ближи захваљујући резонанцији. Сличан закључак је добијен и на основу ранијих прорачуна декомпозиције енергије¹⁴¹ водоничних веза са π -кооперативним ефектом и водоничних веза без π -кооперативног ефекта. Наиме, разлике у јачинама веза потичу најпре од електростатичког члана, док се члан преноса наелектрисања мења у мањој мери, што значи да се не мења значајно ковалентни карактер водоничне везе. Ефекат резонанције на појачавање водоничне везе је, у овој студији, приписан повећању диполног момента молекула, као последице резонанције.

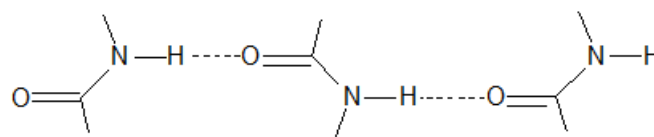
Још неки примери молекула са водоничним везама потпомогнутим резонанцијом су дати на слици 31. Прстенови могу бити већи од шесточланог и могу бити интермолекулски. Такође, структура не мора бити циклична.



Слика 31. Системи који садрже водоничне везе потпомогнуте резонанцијом.

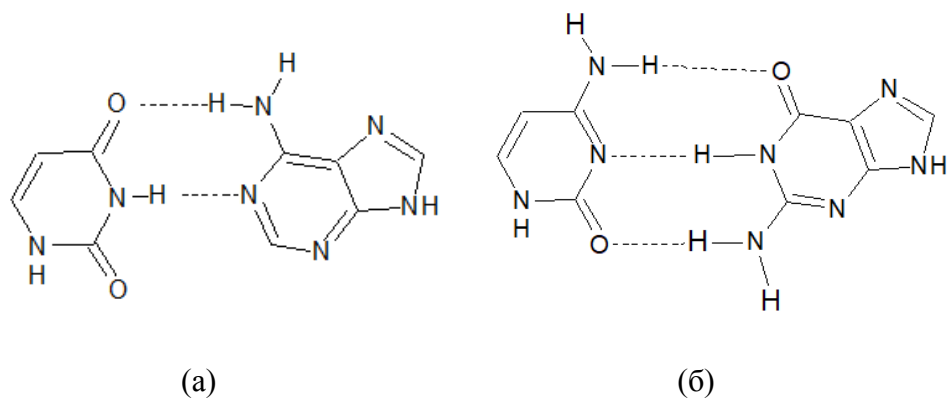
Феномен π -кооперативних водоничних веза је значајан у синтезама нових једињења, супрамолекулској хемији, хемији материјала и биохемији¹¹⁸.

Водоничне везе са π -кооперативним ефектом се јављају у биолошким системима. Секундарна структура протеина (α -хеликси и β -плочице) је стабилизована овим типом водоничног везивања између амидних група¹²⁰ (слика 32).



Слика 32. Водоничне везе у секундарној структури протеина.

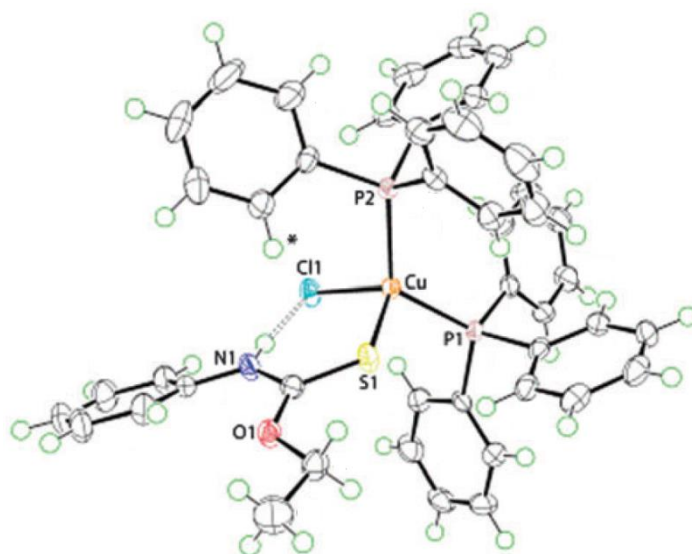
Нуклеотидни парови аденин-тимин (а) и гуанин-цитозин (б) су повезани водоничним везама стабилизованим резонанцијом^{142,143} (слика 33).



Слика 33. Водоничне везе између пуринских (а) и пиримидинских нуклеотидних парова (б).

1.3.4. CН- π интеракције у квази-хелатним прстеновима

Анализом кристалних структура квази-хелатних комплекса бакра¹⁴⁵ утврђено је постојање интеракција које су аналогне CН- π интеракцијама које се јављају код ароматичних прстенова¹⁴⁵. Под квази-хелатним прстеновима подразумевају се хелатни прстенови у којима је једна од веза које чине прстен-водонична веза. Један од комплекса у чијој је кристалној структури опажено постојање CН- π интеракција у квази-хелатном прстену, приказан је на слици 34.



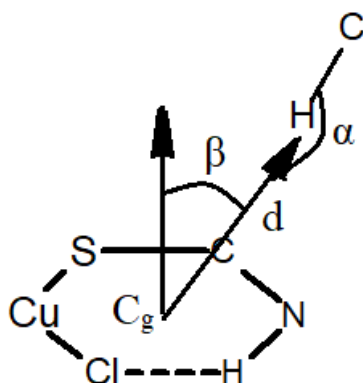
Слика 34. Квази-хелатни прстен бакра, формиран N-H \cdots Cl водоничним везивањем.

Приказани комплекс бакра (I) је тетраедарски, при чему су за бакар координовани хлоридо-лиганд, атом сумпора молекула тионске структуре и два атома фосфора бидентатног фосфинског лиганда. Квази-хелатни прстен је затворен грађењем N-H \cdots Cl водоничне везе између атома обележених на слици 32 ознакама N1 и Cl1.

Опажа се контакт између водоника фенил-групе и квази-хелатног прстена, при чему је геометрија контакта таква да је C-H веза усмерена ка центру квази-прстена. На основу растојања између интерагујућег водоника и сваког од атома у

прстену може се закључити да се не ради о интеракцијама појединих атома са водоником. Наиме, растојања водоника фенил-групе од појединих атома у прстену износе: 3,12 Å-водоник-бакар; 3,41 Å-водоник-хлор; 2,99 Å-водоник-сумпор; 2,63 Å-водоник-азот; 2,88 Å-водоник-угљеник; 2,48 Å-водоник-водоник и 2,31 Å-водоник-центар прстена (слика 34). Дакле, у питању је С-Н интеракција са прстеном као целином, што је аналогно С-Н $\cdots\pi$ интеракцијама органских молекула¹⁴⁵.

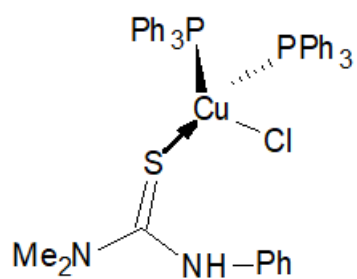
Како би овај тип интеракција био систематски испитан, урађена је претрага Кембричке базе структурних података. Услови претраге приказани су на слици 35.



Слика 35. Услови претраге Кембричке базе структурних података за системе у којима се јављају интеракције између С-Н везе и квази-хелатних прстенова.

Угао између нормале на средњу раван прстена и С-Н вектор је ограничен на вредности мање од 15°. Пронађено је 14 контаката, док је број квази-хелатних прстенова састава приказаног на слици 34, који су пронађени у Кембричкој бази података 91, што значи да 15% квази-хелатних прстенова бакра (I), приказаног састава, граде интеракције са С-Н везом¹⁴⁵.

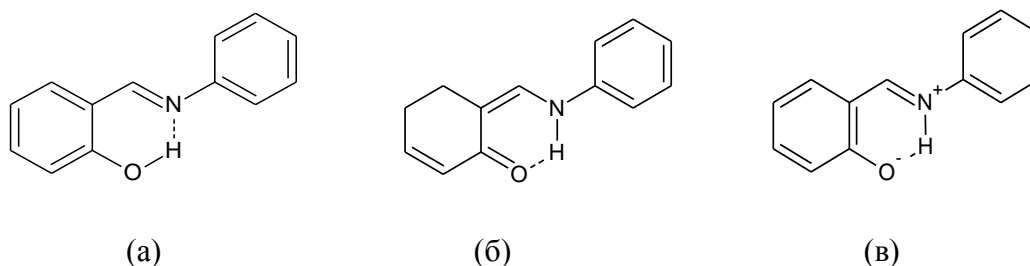
Квантнохемијским DFT-D прорачунима на модел-систему приказаном на слици 36, који је фрагмент структуре приказане на слици 34, утврђено је да опажени контакти потичу од привлачних интеракција, јачине око 3,5 kcal/mol¹⁴⁵.



Слика 36. Модел-систем за квантохемијске прорачуне интеракција С-Н везе и квази-хелатних прстенова.

1.3.5. Стекинг интеракције прстенова формираних водоничним везивањем потпомогнутим резонанцијом

У кристалним структурама деривата салицилиденанилина (слика 37), опажене су стекинг интеракције између прстена формираног водоничним везивањем и ароматичног прстена.

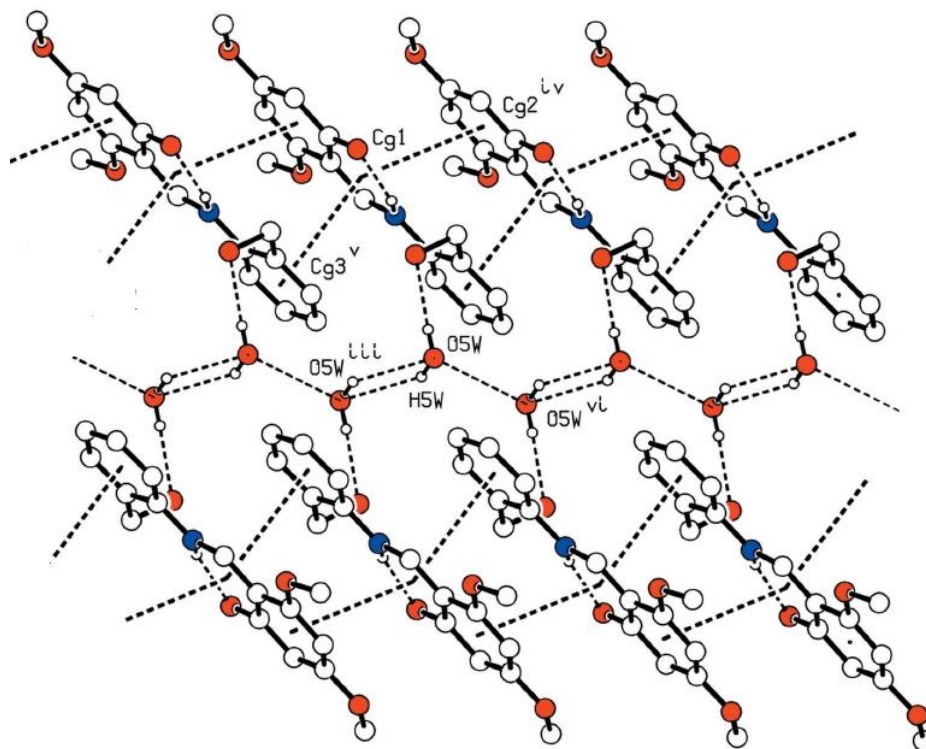


Слика 37. Структура салицилиденанилина: фенолне форме (а), кето-форме (б) и цвитерјонске форме (в).

Осим тога, опажене су и међусобне стекинг интеракције између прстенова формираних водоничним везивањем⁶⁰⁶.

У структурама деривата салицилиденанилина јавља се кето-фенол таутомерија⁶⁰⁶, при чему се таутомери разликују по положају водониковог атома који учествује у грађењу унутармолекулске водоничне везе. Фенолна форма (ОН-форма) одговара постојању О-Н \cdots Н водоничне везе, док се у кето-форми (NH-форми) јавља О \cdots Н-Н водонична веза (слика 37). NH-форма реално постоји као резонанциони хибрид две канонске структуре (положаји атомских језгара су идентични). То су цвитерјонска структура (слика 37в) и кето-структура без раздвојених наелектрисања (слика 37б).

Паковање у кристалној структури једног од деривата салицилиденанилина NH-форме, конкретно 6-((2-(хидроксиметил)фениламино)-метил)-3,5-диметоксициклохекса-2,4-диенена, добијено дифракцијом X-зрака, приказано је на слици 38.

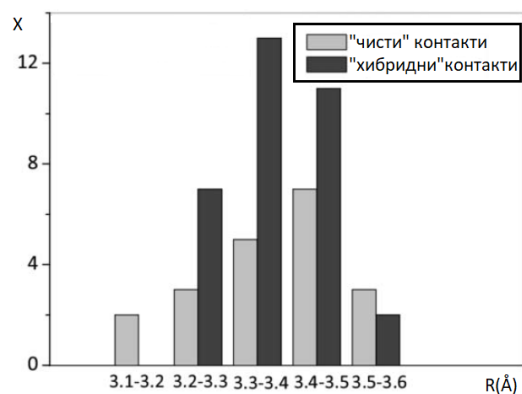


Слика 38. Паковање у кристалној структури деривата салицилиденанилина NH-форме.

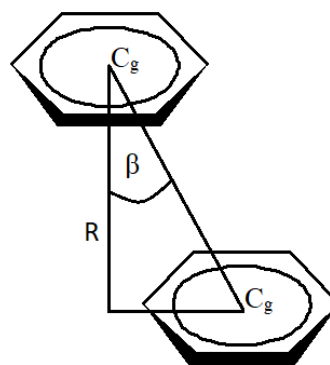
Оријентација прстенова формираних водоничним везивањем и ароматичних прстенова (салицилиденског и анилинског) је готово планарна, при чему су растојања између центара прстена формираног водоничним везивањем (Cg1) и салицилиденског прстена (Cg2) приближно 3,37 Å, а између центара прстена формираног водоничним везивањем (Cg1) и анилинског прстена (Cg3) приближно 3,43 Å (слика 38). Добијени геометријски параметри кристалне структуре указују на стекинг интеракције.

Претрагом Кембричке базе структурних података деривата салицилиденанилина NH-форме, која је ограничена само на структуре са паралелним прстеновима (диедарски углови мањи од 10°) у којима су растојања између центара прстенова мања од 3,8 Å, пронађена су 53 паралелна контакта, од тога, 10 између прстена формираног водоничним везивањем и анилинског прстена, 20 између два прстена формирана водоничним везивањем и 23 између прстена формираног водоничним везивањем и салицилиденског прстена⁶⁰⁶. Контакти између прстенова исте врсте (два прстена формирана водоничним

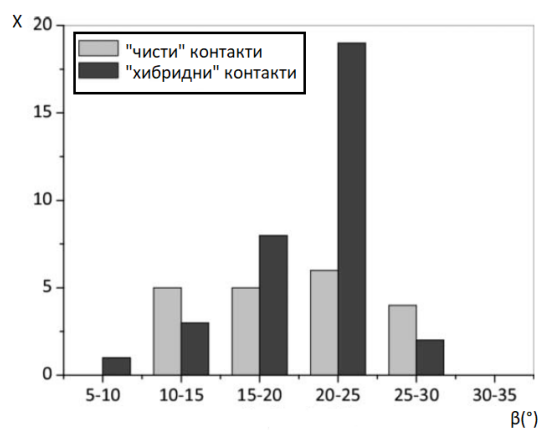
везивањем) су означени као „чисти“ контакти, док су контакти између прстенова различите врсте (прстена формираног водоничним везивањем и било ког од две врсте ароматичних прстенова-салицилиденског или анилинског) означени као „хибридни“ контакти^{60б}. Расподела растојања између равни паралелних прстенова дата је на слици 39а, док је на слици 39б дата расподела угла β , који дефинише хоризонтално померање између интерагујућих прстенова (слика 39в).



(а)



(б)



(в)

Слика 39. Расподела растојања између равни паралелних прстенова (а); дефиниција угла β , који одређује хоризонтално померање између интерагујућих прстенова (б), расподела угла β (в).

Расподела растојања између равни интерагујућих прстенова показује пик на нешто већој вредности за чисте контакте (3,4-3,5 Å), него за хибридне (3,3-3,4 Å) (слика 39а).

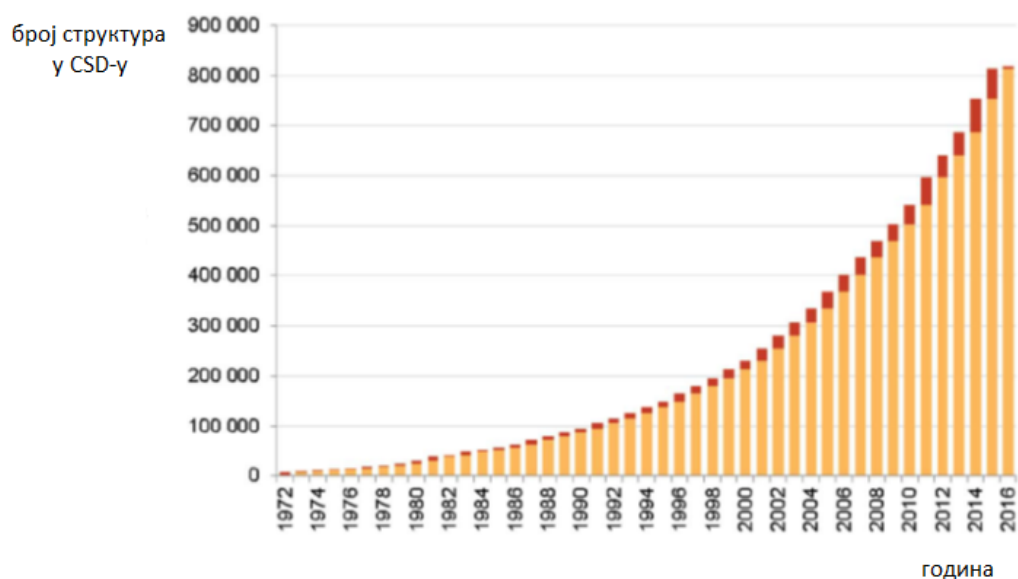
Интеракције су паралелно-померене у обе групе контаката, што је дефинисано углом померања β (слика 39б), који представља угао између нормале на раван хелатног прстена и правца који спаја центре два интерагујућа прстена. Што је угао β мањи, мање је хоризонтално померање два паралелна прстена једног у односу на други. Све вредности угла β су мање од 30° . Хоризонтална померања (слика 39в) су у просеку нешто већа код хибридних контаката (изражен пик у опсегу $20-25^\circ$) него код чистих контаката, где се јавља приближно константан број контаката у опсегу $10-30^\circ$.

1.4. МЕТОДЕ ХЕМИЈСКЕ ИНФОРМАТИКЕ И КВАНТНОХЕМИЈСКЕ МЕТОДЕ У ПРОУЧАВАЊУ НЕКОВАЛЕНТНИХ ИНТЕРАКЦИЈА

1.4.1. Кембричка база структурних података

Кембричка база структурних података садржи решене кристалне структуре свих малих органских молекула и органометалних једињења, које не садрже више од 500 атома различитих од водоника¹⁴⁶ и које су објављене у научним публикацијама¹⁴⁷. У Кембричкој бази структурних података су дате и структуре пептида и полисахарида који садрже до 24 мономерна остатка, као и олигонуклеотида са највише три нуклеотидна остатка, док су структуре већих биомакромолекула садржане у Бази података нуклеинских киселина¹⁴⁸ и Протеинској бази података (PDB)¹⁴⁹. Кристалне структуре садржане у Кембричкој бази структурних података су решене дифракцијом X-зрака или неутронском дифракцијом на структурама монокристала или праха. За сваку решену структуру дати су подаци о координатама атома, параметрима јединичне ћелије, просторним групама и резултатима утачњавања структуре¹⁴⁶.

У 2015. години број структура у Кембричкој бази структурних података прешао је 800000¹⁵⁰, што је дупло више од броја структура које су се налазиле у бази пре десет година. Пораст броја структура је готово експоненцијалан, што је приказано на слици 40.



Слика 40. Расподела броја структура у Кембричкој бази структурних података, по годинама.

Програми за претраживање Кембричке базе структурних података почели су да се развијају касних 70-их година двадесетог века¹⁴⁶. Данас се најчешће користи програм ConQuest¹⁵¹, у коме се жељена структура нацрта и задају се критеријуми претраге.

Значај Кембричке базе структурних података се не састоји само у чињеници да су кристалне структуре великог броја једињења, са релевантним подацима, дате на једном месту, већ и у чињеници да анализа различитих параметара из велике колекције података омогућава извођење потпуно нових закључака. Добар пример представља проучавање нековалентних интеракција анализом база структурних података. Постојање великог броја контаката дефинисане геометрије између одређених типова молекула упућује на постојање нековалентних интеракција. Изведени закључци могу бити корисни у фундаменталном смислу или у примењеној науци (на пример, у науци о материјалима или у фармацеутским истраживањима). Такође, потпуно нови типови нековалентних интеракција су откривени анализом Кембричке базе структурних података¹⁴⁶, као на пример, катјон- π интеракције комплекса прелазних метала, $\text{C}\pi$ - π и стекинг интеракције хелатних прстенова, паралелне

интеракције молекула воде и бензена, стекинг интеракције прстенова формираних водоничним везивањем^{146,152-161,54,92,63,64,162}.

1.4.2. Квантнохемијске методе

1.4.2.1. Таласно-честична природа материје

За честице малих димензија (као што су, на пример, електрони) не важе закони Њутнове механике. Луј де Брољи је поставио хипотезу по којој свака маса која се креће поседује и таласна својства, која постају уочљива при екстремно малим масама. Доказ за овакву тврдњу је појава дифракције електронског снопа (Дејвисон-Цермеров оглед).

Пошто сваки посматрани систем има и таласна својства, може му се придружити таласна функција ψ , на основу које се може израчунати свака опсервабла (у принципу мерљива физичка величина) помоћу једначине

$$\hat{O}\psi = O \cdot \psi \quad (3)$$

при чему O представља вредност опсервабле, а \hat{O} њен квантномеханички оператор који, примењен на функцију ψ даје производ вредности опсервабле (O), која се назива и сопствена вредност оператора \hat{O} и таласне функције ψ , која се назива и сопствена функција оператора \hat{O} . Са познатом таласном функцијом система и добро одабраним оператором може се, у принципу, израчунати свака опсервабла.

У случају рачунања енергије система, квантномеханички оператор се назива хамилтонијан (\hat{H}), а његова математичка форма зависи од природе система.

1.4.2.2. Шредингерова једначина

Шредингерова једначина је једначина облика:

$$\hat{H}\psi = E \cdot \psi \quad (4)$$

а њена специфична форма за честицу која се креће у пољу потенцијала V може да се изведе из једначине класичног стојећег таласа и Де Брољијеве релације, која

повезује таласну и честичну природу материје¹⁶³. Један од облика једначине класичног стојећег таласа гласи:

$$\nabla^2 \psi = - \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \cdot \psi \quad (5)$$

где је ∇^2 Лапласов оператор, који означава тотални други извод функције ψ , тј.

$$\nabla^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z) \quad (6)$$

а λ таласну дужину.

Де Брољијева релација гласи:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m \cdot (E - V)}} \quad (7)$$

где је λ таласна дужина, h Планкова константа, p импулс, m маса, E укупна енергија система, а V потенцијална енергија система.

Заменом једначине (7) у једначину (6) и сређивањем добија се¹⁶³:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \psi = E \cdot \psi \quad (8)$$

где је

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (9)$$

Једначина (8) представља израз за временски независну Шредингерову једначину за честицу масе m , која се креће у пољу потенцијала V .

За атом сличан водонику, односно за једноелектронски систем, Шредингерова једначина добија облик¹⁶³:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z \cdot e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right) \psi = E \cdot \psi \quad (10)$$

При чему члан $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$ представља оператор кинетичке енергије електрона, а члан $-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z \cdot e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$ представља оператор потенцијалне енергије електрона, што

је, уствари, Кулоново привлачење између језгра наелектрисања $Z \cdot e$ и електрона наелектрисања e . Ознаке x , y и z представљају координате електрона у Декартовом систему, чији је центар у језгру.

Шредингерова једначина се може егзактно решити само за атом сличан водонику (тј. једноелектронски атом). Решења Шредингерове једначине се називају орбитале једноелектронских атома, а сопствене вредности хамилтонијана су енергије орбитала.

1.4.2.3. *Ab initio* методе

Ab initio методе се заснивају на решавању Шредингерове једначине, односно на рачунању вредности физичких величина на основу таласне функције система, која је добијена из орбитала једноелектронских атома, односно, на основу тзв. првих принципа. У прорачуну се не појављују параметри добијени на основу експерименталних података (као код емпиријских и семиемпиријских метода), нити се таласна функција формира тако да тачно репродукује неку опсерваблу (на пример, електронску густину, као у случају *DFT* метода).

1.4.2.3.1. Вишеелектронски атоми и Хартри-Фокова метода

Хамилтонијан за вишеелектронске атоме мора да садржи и члан који се односи на интеракцију између електрона, поред чланова који описују кинетичку енергију електрона и интеракцију електрона и језгра. Хамилтонијан вишеелектронског атома је дат изразом:

$$\hat{H}(1,2,\dots,n) = \sum_{m=1}^n \hat{H}_m + \sum_{\substack{m=1 \\ j>m}}^n \frac{1}{r_{m,j}} \quad (11)$$

у коме члан $\sum_{m=1}^n \hat{H}_m$ представља збир једноелектронских хамилтонијана, који би био једнак тачном хамилтонијану када не би постојале интеракције између електрона, док израз $\frac{1}{r_{m,j}}$ представља оператор међуелектронске интеракције¹⁶³.

Хамилтонијан (у атомским јединицама) који описује један електрон у вишеелектронском систему се може представити изразом:

$$\hat{H}_i = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_k \frac{Z_k}{r_{i,k}} + \sum_{j \neq i} \int \frac{\rho_j}{r_{i,j}} \quad (12)$$

ρ_j представља електронску густину која потиче од свих осталих електрона, не рачунајући посматрани електрон¹⁶⁴. Она се може добити изразом:

$$\rho_j = \Psi_j^2 \quad (13)$$

Приликом рачунања међуелектронских интеракција јавља се принципијални проблем, с обзиром да се у изразу за хамилтонијан једног електрона (ознаке i) појављују електронске густине (односно таласне функције) свих осталих електрона, које су непознате. За рачунање било које непознате таласне функције ψ_j потребне су таласне функције свих осталих електрона, укључујући и посматрани електрон (са ознаком i). Проблем се превазилази тзв. методом самосагласног поља у којој се претпостави неки почетни систем таласних функција ψ_j (на пример, орбитале једноелектронског система) и на основу њега се изрази хамилтонијан \hat{H}_i и израчуна таласна функција ψ_i . Проблем се даље решава итеративним поступком, при чему се таласна функција сваког следећег електрона рачуна на основу добијене ψ_i , која се укључује у почетни скуп функција. Поступак се понавља све док се два узастопна сета добијених таласних функција значајно разликују.

Хартри-Фокова метода самосагласног поља се заснива на решавању једначине:

$$\mathbf{F}\Psi_i = \varepsilon_i \cdot \Psi_i \quad (14)$$

где је \mathbf{F} Фоков оператор, који је сличног облика као оператор приказан једначином (11), с тим што међуелектронске интеракције укључују члан

Кулоновог одбијања и члан електронске измене. Ψ_i су молекулске орбитале и добијају се линеарном комбинацијом атомских орбитала:

$$\Psi = \sum_i c_i \cdot \psi_i \quad (15)$$

Приликом Хартри-Фокових прорачуна углавном се користе тзв. линеарне варијације, односно сет молекулских орбитала (Ψ) се у сваком кораку мења тако што се мењају коефицијенти c_i , док скуп атомских орбитала (ψ_i) остаје константан¹⁶³.

1.4.2.3.1.1. Електронска измена и Паулијев принцип искључења

Феномен електронске измене потиче од чињенице да је електронима у вишеелектронском систему немогуће придружити ознаке, односно, експериментално је, у принципу, могуће само одредити укупну електронску густину, а не електронску густину која потиче од „првог“ или „другог“ електрона¹⁶³. На пример, у случају електронске конфигурације побуђеног атома хелијума $1s^1 2s^1$ таласна функција нема облик:

$$\Psi(1,2) = 1s(\text{He}^+)(1) \cdot 2s(\text{He}^+)(2) \quad (16)$$

где су $1s(\text{He}^+)$ и $2s(\text{He}^+)$ атомске орбитале једноелектронског атома хелијума, јер би, у том случају, било могуће приписати електронску густину сваком од електрона. Тачна таласна функција мора бити таква да се електронска густина $\Psi^2(1,2)$ не мења када се електронима замене ознаке. Тај услов испуњавају две линеарне комбинације:

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot [1s(\text{He}^+)(1) \cdot 2s(\text{He}^+)(2) \pm 2s(\text{He}^+)(1) \cdot 1s(\text{He}^+)(2)]. \quad \text{Члан } \frac{1}{\sqrt{2}}$$

се назива константа нормирања и потиче од чињенице да таласна функција сваког електрона мора имати математички облик који омогућава да је вероватноћа његовог налажења у целом простору једнака 1, тј. електрон се мора налазити негде у простору.

На основу Паулијевог принципа искључења, укупна таласна функција мора бити линеарна комбинација спин-орбитала¹ која је антисиметрична у односу на измену координата два електрона (тј. мења знак, када два електрона хипотетички замене места). Електронска густина у том случају остаје непромењена, тј.

$$\Psi^2 = (-\Psi)^2 \quad (17)$$

1.4.3.2. Базни скупови

Молекулске таласне функције се добијају линеарном комбинацијом атомских орбитала, а оне се могу егзактно добити само за једноелектронске системе. Један од начина представљања атомских орбитала вишеелектронских система се заснива на линеарном комбиновању тзв. базних функција. Постоји много типова базних функција, а два најчешћа су Слејтерове орбитале и Гаусове орбитале¹⁶³. Математички облик функција базиса (и њихових линеарних комбинација) није важан, већ је важно само да оне тачно репродукују реалну таласну функцију система, односно да вредности физичких величина које се рачунају помоћу функција базиса одговарају тачним вредностима. Такође је битно и да прорачуни буду релативно брзи.

Слејтерове орбитале се математички разликују од једноелектронских таласних функција, добијених решавањем Шредингерове једначине, по томе што немају радијалне чворне равни, што омогућава да прорачун буде мање компликован и што садрже параметре који могу да се подешавају, тако да одговарају реалном хемијском окружењу, а добијени су на малим молекулима сличног хемијског окружења.

¹ Производ просторног и спинског дела таласне функције се назива спин-орбитала. Спин је откривен захваљујући Штерн-Герлаховом огледу, у коме се сноп атома сребра (са једним валентним електроном), који је пропуштен кроз нехомогено магнетно поље, дели на два снопа, што значи да атоми поседују магнетни момент који не потиче од орбиталног кретања. Понуђено је објашњење да магнетни момент потиче од ротације електрона око свог центра масе, које не одговара физичкој реалности, али је задржано као педагошка помоћ.

Једна атомска орбитала може да се прикаже као линеарна комбинација Слејтерових орбитала, при чему већи број орбитала које се линеарно комбинују значи већу тачност прорачуна. Према варијационој теорему, тачна енергија је увек нижа од енергије која се добија линеарном комбинацијом таласних функција. Коришћењем већег броја таласних функција систему се даје већа математичка флексибилност, тако да, добрим одабиром линеарних коефицијената, може боље да репродукује тачну таласну функцију. Сет функција базиса, које чине једну атомску орбиталу, именује се као nZ , где је n број Слејтерових орбитала које линеарном комбинацијом дају атомску орбиталу.

Гаусове функције садрже члан $e^{-\alpha r^2}$, за разлику од Слејтерових и једноелектронских таласних функција, добијених решавањем Шредингерове једначине, које садрже члан $e^{-\alpha r}$. Због тога прорачуни који користе Гаусове функције захтевају мање рачунарског времена од прорачуна који користе Слејтерове функције. Функције са великом вредношћу коефицијента α опадају брже, па боље описују електронску густину ближу језгру, док Гаусове функције са малом вредношћу коефицијента α опадају спорије, па боље описују електронску густину даље од језгра.

Свака Слејтерова орбитала се представља као линеарна комбинација Гаусових орбитала, које се још називају примитивне Гаусове функције, док се линеарна комбинација назива контрахована Гаусова функција. За лакше елементе (од Н до Не) једна контрахована Гаусова функција садржи 1-15 примитивних, док за теже елементе једна контрахована Гаусова функција може да садржи и до 30 примитивних Гаусових функција.

Базни скупови код којих су унутрашњи електронски нивои представљени помоћу једне контраховане Гаусове функције, а валентни помоћу више контрахованих Гаусових функција познати су под називом Поплови базни скупови¹⁶⁵.

На пример, базни скуп са ознаком 6-31G садржи две Слејтерове орбитале, од којих унутрашњу чини шест примитивних Гаусових функција, а спољашња се дели на два сета који садрже три, односно једну примитивну Гаусову функцију. Увођењем поларизационих функција постиже се још већа математичка

флексибилност. Поларизационе функције одговарају већим споредним квантним бројевима од функција попуњеног валентног нивоа. Базни скуп 6-31G*, или 6-31G(d) садржи додатних шест примитивних Гаусових функција, које одговарају d-орбиталама, на сваком атому чији је атомски број већи од 2. Базни скуп 6-31 G** или 6-31G(d,p) додатно садржи и p-орбитале на атомима водоника, представљене као функције Гаусовог типа. Овај базни скуп добро описује водоничне везе. Дифузне функције (ознака +) су додатне функције исте симетрије као функције валентног нивоа. На пример, ознака 6-31+G* значи да је тежим атомима додат сет дифузних s и p Гаусових орбитала. Добре су за рачунање слабих интеракција или за описивање анјона.

Данингови базни скупови¹⁶⁵ се од Поплових базних скупова разликују по начину оптимизације коефицијената у линеарној комбинацији примитивних Гаусових функција. Код Поплових базних скупова оптимизација се ради Хартри-Фок методом, а код Данингових базних скупова CISD методом (поглавље Интеракција конфигурација). Унутрашње нивое чини један сет контрахованих функција, а валентне нивое n контрахованих функција. Укључене су и поларизационе функције. Ознака cc-pVnZ значи *correlation consistent polarized valence* (корелационо конзистентно поларизован валентни ниво); nZ означава број контрахованих Гаусових функција. Са повећањем броја n резултати теже граници комплетног базног скупа. На пример, ознака DZ представља два скупа контрахованих Гаусових функција са по пет d-орбитала на сваком тежем атому. TZ означава два скупа контрахованих Гаусових функција са по пет d-орбитала и један скуп контрахованих Гаусових функција са седам f-орбитала. Данингове функције aug-cc-pVnZ додатно имају и по један сет дифузних контрахованих Гаусових функција за сваки тип симетрије.

За повећање базног скупа у некој области простора која је релевантна за прорачун, на пример у области простора између два молекула који граде нековалентне интеракције, могу да се користе тзв. *ghost*-атоми. То су атоми из којих су изостављена атомска језгра, а задржане само електронске таласне функције, тако да *ghost*-атоми представљају нове центре таласних функција, који утичу на симетрију прорачуна.

1.4.3.2.1. Комплетан базни скуп и електронска корелација

Са повећањем скупа базних функција резултати конвергирају ка тачној вредности и увек су, према варијационој теореме, већи од тачне вредности. Коришћење бесконачног базног скупа није могуће. Зато се примењују различите екстраполације. За екстраполације до комплетног базног скупа користе се Данингови базни скупови¹⁶⁵. На пример, за екстраполације вредности енергије користи се израз:

$$E(CBS) = E(n) - ae^{-bn} \quad (18)$$

где n има вредност 2 за *cc-pVDZ* базне скупове, 3 за *cc-pVTZ* базне скупове итд, а a и b су параметри за чије је одређивање потребно најмање три прорачуна са различитим базним скуповима.

Хартри-Фок метода прави системску грешку не укључујући електронску корелацију. Електрони ефективно усклађују своје кретање, тако да координате једног електрона зависе од координата осталих електрона. Без обзира што Хартри-Фокова метода узима у обзир интеракције између електрона (једначине 11 и 14), ту се ради о ефекту средњег електронског облака, а не о усклађивању тренутних координата, односно, електронској корелацији¹⁶³.

Квантномеханичке методе које укључују електронску корелацију могу бити варијационе (Интеракција конфигурација) или пертурбационе (Молер-Плесетова пертурбациона метода).

1.4.3.2.2. Грешка услед суперпозиције базних скупова

Грешка услед суперпозиције базних скупова^{166,167} настаје приликом рачунања енергија интеракције димера (или система више мономера) захваљујући томе што је сваки од мономера привидно стабилизован базним функцијама другог мономера. Захваљујући томе интеракција је привидно јача, а растојања мања од стварних. Ефекат је израженији за мање базне скупове. Енергија мономера,

добијена проширивањем базног скупа доступним таласним функцијама другог мономера, не мора, сама по себи, да буде мање тачна од енергије добијене само коришћењем базног скупа мономера, већ грешка настаје захваљујући неконзистентном рачунању криве потенцијалне енергије¹⁶⁸. Наиме, на краћим међусобним растојањима сваком мономеру су више доступне базне функције другог мономера него при већим удаљеностима.

Један од начина корекције грешке услед суперпозиције базних скупова је корекција противтежом, аутора Бојса и Бернардија¹⁶⁹. Некоригована енергија интеракције (ΔE_H) се добија као разлика између енергије димера АБ, која је рачуната помоћу базних скупова оба мономера- $E^{AB}(AB)$ и енергија сваког од мономера, које су рачунате само њиховим сопственим базним скуповима- $E^A(A)$ и $E^B(B)$ (једначина 19).

$$\Delta E_H(AB) = E^{AB}(AB) - E^A(A) - E^B(B) \quad (19)$$

Грешка која настаје због привидне стабилизације мономера износи:

$$E_T(A) = E^{AB}(A) - E^A(A) \quad (20)$$

$$E_T(B) = E^{AB}(B) - E^B(B),$$

где су $E^{AB}(A)$ и $E^{AB}(B)$ енергије мономера добијене коришћењем базног скупа димера.

Коригована енергија интеракције димера износи:

$$\Delta E_K(AB) = \Delta E_H(AB) - E_T(A) - E_T(B) \quad (21)$$

односно:

$$\Delta E_K(AB) = E^{AB}(AB) - E^{AB}(A) - E^{AB}(B) \quad (22)$$

Енергија једног од мономера рачуната базним скупом димера, тј. $E^{AB}(A)$ или $E^{AB}(B)$, се добија занемаривањем електрона и атомског језгра другог мономера, док се базне функције другог мономера просторно задржавају.

Енергија мономера рачуната базним скупом димера је увек нижа од енергије добијене коришћењем само базног скупа мономера. У неким случајевима

корекција противтежом доводи до претераног снижавања енергије интеракције, нарочито код рачунања енергије водоничних веза и код коришћења мањих базних скупова^{170,171}. Разлог томе је то што се у корекцији противтежом за рачунање енергије мономера користе и попуњене молекулске орбитале другог мономера, што не одговара физичкој реалности, јер оне реално нису доступне због Паулијевог принципа. За рачунање интеракција са великим уделом дисперзионог члана корекција противтежом даје добре резултате¹⁷², као и за екстраполације, јер боље конвергира ка комплетном базном скупу¹⁷³. Неки аутори користе аритметичку средину противтежом коригованих и некоригованих вредности енергије¹⁷⁴. На пример, у методи Мекија и Ди Лабија¹⁷⁵ којом се добијају вредности енергије нековалентних интеракција CCSD(T) прорачунима са комплетним базним скупом (CBS), узима се да је тачна енергија на CCSD(T)/CBS нивоу аритметичка средина некоригованих енергија на CCSD(T)/CBS нивоу и енергија на CCSD(T)/CBS нивоу са корекцијом противтежом. Резултати прорачуна добијених MP2 методом помоћу базних скупова aug-cc-pvDZ, aug-cc-pvTZ и aug-cc-pvQZ се екстраполирају до комплетног базног скупа (MP2/CBS). На исти начин се уради екстраполација противтежом коригованих вредности. Вредност енергије на CCSD(T)/CBS нивоу се добија на основу израза:

$$E(\text{CCSD(T)/CBS}) = E(\text{MP2/CBS}) - E(\text{MP2/aug-cc-pvDZ}) + \\ + E(\text{CCSD(T)/aug-cc-pvDZ}) \quad (23)$$

На исти начин се добијају и вредности енергија на CCSD(T)/CBS са корекцијом противтежом. Енергија на CCSD(T)/CBS нивоу је аритметичка средина кориговане и некориговане вредности.

1.4.3.3. Метода интеракција конфигурација (*Configuration interaction-CI*)

У методи интеракције конфигурација електронска корелација се укључује у прорачун тако што се таласна функција целог система представља као линеарна комбинација таласних функција основног и побуђеног стања молекула, односно различитих електронских конфигурација¹⁶³. Свака од електронских конфигурација се представља Слејтеровом детерминантом (D_i). Таласна функција система тада има облик:

$$\Psi = \sum_i c_i \cdot D_i \quad (24)$$

Коришћене молекулске орбитале, помоћу којих су конструисане детерминанте D_i , током прорачуна остају константне, а оптимизују се коефицијенти c_i тако да енергија добијеног система буде минимална (услов $\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0$). У зависности од броја ексцитованих електрона у побуђеним конфигурацијама разликују се различите CI методе: CIS (*S-single*, једноструке ексцитације), CID (*D-double*, двоструке ексцитације), CISD (једноструке и двоструке ексцитације), CISDT (*T-triple*, једноструке, двоструке и троструке ексцитације), CISDTQ¹⁶⁵ (*Q-quadruple*, једноструке, двоструке, троструке и четвороструке ексцитације). Потпуна интеракција конфигурација (*Full CI*) би била добијена када би се узеле у обзир све ексцитације:

$$\Psi(\text{Full CI}) = a_0 \cdot \Psi_{HF} + \sum_S a_S \cdot \Psi_S + \sum_D a_D \cdot \Psi_D + \sum_T a_T \cdot \Psi_T + \dots \quad (25)$$

Метода је рачунарски захтевнија када узима у обзир ексцитације вишег реда.

Недостатак ове методе представља неконзистентност енергије¹⁶³, пошто се приликом рачунања енергије бесконачно удаљених честица не добија исти резултат као када би се сабрале појединачне енергије честица. Овај проблем се решава тако што се у таласне функције уводе квадратни чланови, чиме се укида линеарна комбинација таласних функција различитих конфигурација¹⁶⁵. Овако модификована метода назива се квадратна интеракција конфигурација (QCI) и рачунарски је доста захтевнија од CI методе, мада је знатно тачнија.

1.4.3.4. Метода спрегнутог кластера (*Coupled cluster-CC*)

Разлика између методе спрегнутог кластера и интеракције конфигурација је у математичком опису електронских ексцитација^{163,165}, које се у методи интеракције конфигурација описују линеарном комбинацијом таласних функција различитих конфигурација, а у методи спрегнутог кластера оператором који се примењује на таласну функцију која је добијена Хартри-Фок методом и одговара непобуђеном стању (Ψ_{HF}), тако да таласна функција система, добијена методом спрегнутог кластера, има облик:

$$\Psi_{\text{CK}} = e^T \Psi_{\text{HF}} \quad (26)$$

где је

$$e^T = 1 + T + \frac{T^2}{2!} + \frac{T^3}{3!} + \dots \quad (27)$$

док је члан T дефинисан као:

$$T = \sum_i T_i \quad (28)$$

где је T_i члан који укључује ексцитације i -тог реда.

Ова метода је изузетно захтевна и практично је применљива на релативно мале системе. Предност јој је то што је веома тачна и што се не јавља проблем неконзистентности енергије. Најједноставнија метода спрегнутог кластера, која се широко користи, укључује једноструке и двоструке ексцитације (CCSD) и по тачности је упоредива са QCISD методом (квадратном интеракцијом конфигурација, која укључује једноструке и двоструке ексцитације) (поглавље 1.4.2.5). Користи се и CCSDT метода која укључује и троструке ексцитације.

1.4.3.5. Мултидетерминантне методе

Мултиконфигурациона метода самосагласног поља (*MCSCF*) се заснива на истој дефиницији таласне функције система као и код методе интеракције конфигурација (линеарна комбинација таласних функција ексцитованог стања), са том разликом што се минимизују коефицијенти испред детерминанте и унутар детерминанте истовремено¹⁶³. Познате су варијанте ове методе, као што је метода самосагласног поља са комплетним активним простором¹⁶⁵ (*Complete Active Space Self-Consistent Field-CASSCF*) где се не оптимизују сви коефицијенти, него се бира тзв. активни простор, односно бирају се електрони и орбитале који учествују у оптимизацији и метода самосагласног поља са ограниченим активним простором¹⁶⁵ (*Restricted Active Space Self-Consistent Field-RASSCF*), у којој је активни простор додатно ограничен, чиме су избегнуте ексцитације чија је вероватноћа мала.

Мултиреферентна интеракција конфигурација се разликује од осталих метода интеракције конфигурација по томе што таласна функција која одговара непобуђеном стању није добијена Хартри-Фок методом, него мултиконфигурационом методом самосагласног поља¹⁶³. Недостатак ове методе је неконзистентност енергије.

1.4.3.6. Молер-Плесетова пертурбациона теорија (MP)

Електронска корелација може да се уведе у *ab initio* прорачун као линеарна (методе интеракција конфигурација) или нелинеарна (метода спрегнутог кластера) комбинација таласних функција основног и побуђених електронских стања система или преко промене хамилтонијана. У Молер-Плесетовој пертурбационој теорији непетурбовани хамилтонијан представља збир Фокових оператора и односи се на систем у коме корелација није укључена. Корелација се уводи у прорачун преко пертурбације хамилтонијана¹⁶³, који добија облик:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}' \quad (29)$$

где је \hat{H}_0 збир Фокових оператора (непетурбованих), \hat{H}' пертурбациони оператор, а λ параметар, вредности између 0 и 1, којим се дефинише јачина пертурбације.

Нова таласна функција има облик:

$$\psi_i(\text{MP}) = \psi_i(\text{HF}) + \lambda \psi_i^{(1)} + \lambda^2 \psi_i^{(2)} + \dots, \quad (30)$$

а енергије имају вредности:

$$E_i(\text{MP}) = E_i(\text{HF}) + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \quad (31)$$

$\lambda^i E_i^{(m)}$ и $\lambda^i \psi_i^{(m)}$ представљају корекције m -тог реда.

Члан $E^{(1)}$, који се односи на пертурбацију првог реда, има облик:

$$E_i^{(1)} = \int \psi_{i_{HF}}^* \hat{H}' \psi_{i_{HF}} d\tau \quad (32)$$

$\psi_{i_{HF}}^*$ је конјуговано-комплексна функција функције $\psi_{i_{HF}}$, непетурбоване функције добијене Хартри-Фок методом, а $d\tau$ означава интерграцију по просторним и спинским координатама електрона.

Члан $\psi_i^{(1)}$ има облик:

$$\psi_i^{(1)} = \sum_{j \neq i} \frac{\int \psi_j^* \hat{H}' \psi_i d\tau}{E_i - E_j} \psi_j \quad (33)$$

где је ψ_i и ψ_j непетурбоване таласне функције, а E_i и E_j њихове енергије.

Корекције другог и вишег реда су компликованије. С обзиром да корекције нису варијационе него пертурбационе, израчунате енергије могу бити и ниже од тачних. Осим тога, са повећањем реда пертурбације не добијају се тачнији резултати¹⁶⁵. У пракси се, због захтевности прорачуна, не користе пертурбације петог и вишег реда. Најчешће је коришћена метода са пертурбацијом другог реда (MP2).

У пертурбационој теорији комплетног активног простора (*Complete Active Space Perturbation Theory-CASPT*) пертурбација се примењује само на активни простор (неке електроне и орбитале). Најчешће су *CASPT2* методе, са пертурбацијом другог реда¹⁶⁵.

У методи спрегнутих кластера неке ексцитације могу да се додају пертурбативно, као у *CCSD(T)* методи, где су додате пертурбативно троструке ексцитације.

1.4.3.7. Теорија функционала густине (*Density functional theory-DFT*)

Недостатак *ab initio* прорачуна се састоји у тешкоћама интерпретације таласне функције. Како би се интерпретација квантохемијских прорачуна учинила интуитивно јаснијом, уведен је концепт извођења таласних функција из електронске густине. Принципи теорије функционала густине почивају на теорему Хоенберга и Кона¹⁶⁴, према којој спољашњи потенцијал (који је одређен на основу броја, врсте и положаја језгара) и број електрона потпуно одређују електронску густину основног стања. Вештачке мале промене у електронској густини при истом спољашњем потенцијалу одговарају енергији која је увек виша од тачне. Суштина *DFT* методе је у проналажењу везе између енергије и електронске густине. Директан начин за проналажење ове везе не постоји, већ се развијају различити функционали.

DFT методе су рачунарски мање захтевне од других рачунарских метода сличне тачности, због тога што *ab initio* прорачуни на систему од n електрона

зависе од три координате за сваки електрон (четири, у случају да је укључен и спин), док електронска густина зависи само од три координате које дефинишу тачку у простору, независно од броја електрона¹⁷⁶.

Кон и Шам¹⁷⁷ су развили формализам, где се електронска густина реалног система припише фиктивном систему, у коме електрони не интерагују:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\Psi_i(r)|^2 \quad (34)$$

Таласне функције система у коме електрони формално не интерагују (Ψ_i), називају се Кон-Шамове орбитале и добијају се решавањем Кон-Шамове једначине:

$$\hat{h}_i \Psi_i(r_1) = \varepsilon_i \Psi_i(r_1) \quad (35)$$

где је \hat{h}_i Кон-Шамов хамилтонијан, а ε_i енергија орбитале.

Кон-Шамов хамилтонијан има облик:

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{X=1}^N \frac{Z_X}{r_{X1}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V^{XC}(r_1) \quad (36)$$

Где члан $-\frac{1}{2} \nabla_1^2$ представља функционал кинетичке енергије, $-\sum_{X=1}^N \frac{Z_X}{r_{X1}}$ функционал интеракција електрона и језгара, $\int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2$ функционал Кулоновог одбијања између електронских густина у тачкама 1 и 2, а $V^{XC}(r_1)$ функционал измене и корелације у коме су, поред електронске измене и корелације садржане и корекције кинетичке енергије за интерагујући систем). Главни изазов *DFT* методе је проналажење функционала измене и корелације. Захваљујући апроксимативној природи овог оператора, *DFT* метода са повећањем базног скупа не даје увек тачније резултате, као што је то случај са другим поступцима који се заснивају на варијационој теорему. Тачне вредности могу да дају одређене комбинације функционала и базног скупа.

Кон-Шамова једначина се решава методом самосагласног поља полазећи од електронске густине која је добијена из неких почетних таласних функција.

Кон-Шамове орбитале се оптимизују током целог процеса (односно коефицијенти у линеарној комбинацији функција базног скупа), све док електронска густина или енергија измене и корелације не задовоље неки унапред задати критеријум.

1.4.3.7.1. Типови функционала

На основу облика функционала и измене и корелације се разликују различити типови DFT функционала.

Функционали апроксимације локалне густине (*Local Density Approximation-LDA*) третирају електронску густину као хомогени електронски гас. Функционал измене и корелације у свакој тачки, при таквом приступу, зависи само од вредности електронске густине у тој тачки. Примери су: VWN, PZ81, CP и PW92¹⁷⁸.

Функционали апроксимације локалне спинске густине (*Local Spin Density Approximation-LSDA*) зависе од електронске густине и спина. Примери ових функционала су: SPWL, SVWN3 и SVWN5¹⁷⁸.

Функционали апроксимације градијента густине (*Gradient Density Approximation-GGA*) зависе од електронске густине и њеног извода (односно градијента густине). Резултати добијени овим типом функционала су, у принципу, тачнији, јер је свака реална електронска густина просторно нехомогена. Примери GGA функционала су: B, PW, mPW, O, X, B86, P, PBE, mPBE, B88, PW91, LYP, BPBE, BP86, BLYP¹⁷⁸.

Ако се у функционал измене и корелације, поред зависности од густине и њеног градијента уведе додатно и зависност од кинетичке енергије, функционал се назива *мета-GGA*. Неки функционали овог типа су: B95, KCIS, TPSS, VSXC, M06L¹⁷⁸.

Хибридни функционали комбинују функционал измене и корелације GGA типа са Хартри-Фоковом електронском изменом (која је израчуната на основу тачне, а не апроксимативне теорије). Тежина која се додељује Хартри-Фоковој

електронској измени у хибридном функционалу подешава се семиемпиријски, тако да хибридни функционал добро репродукује експерименталне податке (енергије атомизације, енергије јонизације, афинитете према протону итд.) за мале молекуле¹⁷⁹. Примери су: B3LYP, B3P86, B3PW91, B97, B98, BH&HLYP, MPW1K, mPW3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE, ω B97xD, B2PLYP, CAM-B3LYP, LC- ω PBE¹⁷⁸.

Хибридни *мета-GGA* функционали се разликују од хибридних функционала по томе што, уместо функционала измене и корелације *GGA* типа, користе функционале *мета-GGA* типа. Примери хибридних *мета-GGA* функционала су: BMK, HM-GGA, B1B95, BB1K, MPW1B95, MPW1KCIS, M05, M06, M052X, M06HF, M062X, PBE1KCIS, TPSS1KCIS и TPSSh¹⁷⁸.

1.4.3.7.2. Дисперзионе корекције функционала густине

Дисперзионе корекције представљају допуну стандардним функционалима, као додатни енергетски члан, који зависи од међуатомских растојања и садржи параметре који се подешавају у зависности од природе система и коришћеног функционала, тако да репродукују резултате добијене на сличним системима CCSD(T) методом са комплетним базним скупом. DFT-D и DFT-D2 корекције се односе на интеракције парова атома, док се DFT-D3 корекције односе на ефекте интеракција три атома истовремено.

Дисперзионе корекције значајно побољшавају тачност прорачуна, а незнатно су рачунарски захтевније од некоригованих DFT метода.

У прорачунима нековалентних интеракција често се користи Гримерова D3 корекција¹⁸⁰. Члан дисперзионе енергије, који се само сабере са енергијом добијеном некоригованим (Кон-Шамовим) DFT методом, има облик:

$$E_{\text{ДИСП}}^{\text{DFT-D}} = - \sum_{AB} \sum_n s_n \frac{C_n^{AB}}{R_{AB}^n} f_{\Pi}(R_{AB}) \quad (37)$$

где је R_{AB} растојање пара атома А и В, C_n^{AB} је средњи изотопни дисперзиони коефицијент n -тог реда ($n = 6, 8, 10, \dots$) за пар атома А и В и зависи од локалне

геометрије (координационих бројева атома А и В); $f_{\Pi}(R_{AB})$ је функција пригушења и има облик:

$$f_{\Pi}(R_{AB}) = \frac{1}{1 + 6(R_{AB}/(s_{r,n}R_0^{AB}))^{-\gamma}} \quad (38)$$

R_0^{AB} је тзв. радијус прекида за пар атома А и В и одговара граничном растојању на коме постоји интеракција атома А и В. Када је растојање између атома А и В веће од радијуса прекида, интеракција између А и В не доприноси значајно укупној дисперзионој енергији.

Чланови s_n , $s_{r,n}$ и γ су параметри који се подешавају.

Други тип функција пригушења су Беке-Џонсонове функције и оне имају облик:

$$f_{\Pi} = \frac{s_n \cdot R_{AB}^n}{R_{AB}^n + (a_1 R_{AB} + a_2)^n} \quad (39)$$

a_1 , a_2 и s_n су параметри који се подешавају. Беке-Џонсонове функције боље описују ефекте кратког домета.

1.4.3.8. Електростатички потенцијали

Иако се електронска густина молекула, у принципу, протеже у бесконачност, концепт молекулске површине је врло користан јер омогућава увид у интеракције са другим молекулима на основу познавања енергетских и електростатичких особина дефинисане молекулске површине¹⁸¹⁻¹⁸⁹.

Бадерова дефиниција молекулске површине подразумева да се спољашње контуре молекула протежу до тачака у простору у којима електронска густина износи $0,001 \text{ e/bohr}^3$ или $0,002 \text{ e/bohr}^3$ ^{190,191}. На тај начин је 95-98% укупне електронске густине молекула садржано унутар дефинисаних спољашњих контура молекула¹⁹⁰⁻¹⁹². Дефинисање молекулских површина на основу електронске густине је погодније од дефинисања молекулских површина на основу Ван дер Валсових полупречника¹⁹²⁻²⁰⁰ јер пружа увид у постојање електронских карактеристика, као што су слободни електронски парови и σ -шупљине²⁰¹. Молекулске контуре дефинисане на овај начин се налазе на већој удаљености од атомских језгара него Ван дер Валсови полупречници (осим понекад у случају водониковог атома^{181,192} и на тај начин добро одсликавају молекулску површину која је доступна у међумолекулским интеракцијама¹⁸¹.

Електростатички потенцијал у било којој тачки је дефинисан изразом¹⁸¹:

$$V(r) = \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r|} - \int \frac{\rho(r')dr'}{|r' - r|} \quad (40)$$

при чему Z_A означава наелектрисање језгра A , R_A , r' и r су координате језгара, електрона и тачке у којој је електростатички потенцијал рачуна, а $\rho(r')$ је електронска густина која потиче од електрона са координатама r' . Електростатички потенцијал потиче од електричног поља електрона и атомских језгара и може имати позитивну и негативну вредност. Може се добити и експериментално, дифракционим методама^{181,202}.

Запажена је добра корелација између вредности електростатичког потенцијала у тачкама екстремума са јачинама водоничне везе^{181,203,204}. Опажене су и добре корелације између максимума електростатичких потенцијала у σ -

шупљинама које се јављају код ковалентно везаних атома 14-17. групе периодног система елемената и енергија интеракција између тих σ -шупљина и Луисових база^{181,201}.

2. ЦИЉЕВИ И МЕТОДОЛОГИЈА

Циљ дисертације је проширивање концепта стекинг интеракција проучавањем овог типа интеракција код прстенова формираних водоничним везивањем, укључујући оне који садрже само просте везе у прстену (тј. засићене прстенове), као и прстенове формиране водоничним везивањем потпомогнутим резонанцијом. Анализирани су геометријски параметри који описују стекинг интеракције (углови између средњих равни прстенова, међураванска растојања, хоризонтална померања и поједини торзиони углови који описују геометрије посматраних интеракција), израчунате су јачине интеракција и процењен је утицај природе прстена на њих. У циљу што детаљнијег описа природе интеракција рачунате су мапе електростатичких потенцијала и добијени подаци су дискутовани са становишта израчунатих енергија интеракција одговарајућих система. Урађена је и процена доприноса електростатичких, дисперзионих и одбојних фактора израчунатим енергијама интеракција. Такође су анализирани системи засићених прстенова формираних водоничним везивањем, у којима, поред стекинг интеракција, постоје и међумолекулске водоничне везе у чијем грађењу учествују атоми водоника који су директно везани за прстен. Проучаване су и интеракције између ароматичних прстенова и засићених прстенова формираних водоничним везивањем. Интеракције описане у овом раду су поређене са одраније познатим стекинг интеракцијама између ароматичних, алифатичних и хелатних прстенова.

Структуре које у себи садрже прстенове формиране водоничним везивањем су пронађене у кристалним структурама претрагом Кембричке базе структурних података (*Cambridge Structural Database, CSD*)¹⁴⁷ коришћењем програма *ConQuest*¹⁵¹. Геометријски параметри који описују стекинг интеракције су статистички анализирани. Модел системи за квантнохемијске прорачуне су дефинисани на основу типова прстенова који се најчешће налазе у *CSD*. За прорачуне су коришћене *ab initio* методе, као што су $MP2$ ²⁰⁵ и $CCSD(T)/CBS$ ¹⁶⁹, као и различити DFT функционали^{164,178}. Слагање са $CCSD(T)/CBS$ методом је коришћено као критеријум поузданости методе за сваки систем. Програмски

пакет *Gaussian 09*²⁰⁶ је коришћен за квантнохемијске прорачуне. Мапе електростатичких потенцијала су рачунате коришћењем програма *Wavefunction Analysis Program (WFA/SAS)*^{181,207}.

3. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

3.1. СТЕКИНГ ИНТЕРАКЦИЈЕ ЗАСИЋЕНИХ ПЛАНАРНИХ ПРСТЕНОВА ФОРМИРАНИХ ВОДОНИЧНИМ ВЕЗИВАЊЕМ

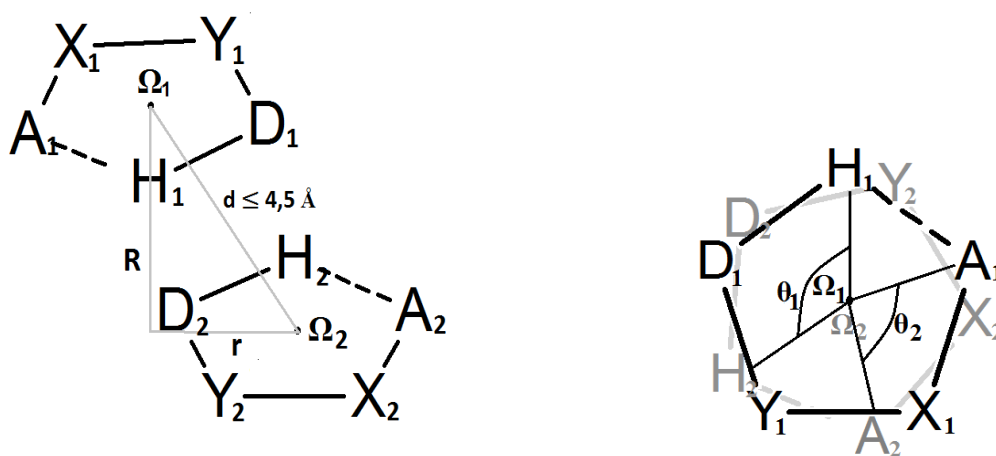
У овом поглављу изложени су резултати претраге структура које садрже засићене планарне прстенове формиране водоничним везивањем, које се налазе у Кембричкој бази структурних података, и квантнохемијски прорачуни јачине стекинг интеракција које ови прстенови граде.⁶³ Истраживање је ограничено на петочлане прстенове, с обзиром да су шесточлани прстенови ове врсте изузетно ретки у кристалним структурама.

Узети су у обзир само системи код којих сви атоми и везе који чине прстен припадају планарним групама, како би се избегла могућност грађења споредних интеракција у којима учествују атоми или групе које се налазе изван равни прстена, а везани су за прстен. Системи код којих постоје атоми у прстену који припадају непланарним групама, па због тога постоји могућност грађења међумолекулских интеракција, конкретно међумолекулских водоничних веза у којима учествују атоми водоника који су директно везани за прстен, а не налазе се у равни прстена, анализирани су у поглављу 3.2.

Резултати би могли да буду значајни са фундаменталне тачке гледишта јер представљају значајан допринос проучавању стекинг интеракција и омогућавају увид у супрамолекулско уређење цикличних структура које се формирају водоничним везама.

3.1.1. Претрага и анализа кристалних структура из Кембричке базе структурних података

Претрага Кембричке базе структурних података (верзија 5.35, новембар 2013 и додаци, мај 2014) је урађена коришћењем програма *ConQuest* 1.16. Ознаке геометријских параметара и положаји атома у прстену као и услови претраге дати су на слици 41.



Слика 41. Ознаке атома у прстену и геометријски параметри коришћени за претрагу Кембричке базе структурних података за интеракције планарних засићених прстенова формираних водоничним везивањем.

Услови претраге су следећи:

1. Растојање између дозорског (D) и акцепторског (A) атома унутар прстена је мање од 4,0 Å.
2. Угао између атома дозора (D), водоника и акцептора (A) унутар прстена је између 90° и 180°.
3. Апсолутне вредности торзионих углова HDYX и DYXA су између 0° и 10°.
4. Атоми дозора (D) и акцептора (A) могу бити само атоми азота, кисеоника, хлора, сумпора и флуора због њихове значајне електронегативности.
5. Све ковалентне везе у прстену су просте и нису делови других цикличних система. Тиме је избегнуто разматрање крутих кондензованих прстенова, где би евентуално опажена паралелност равни прстенова формираних

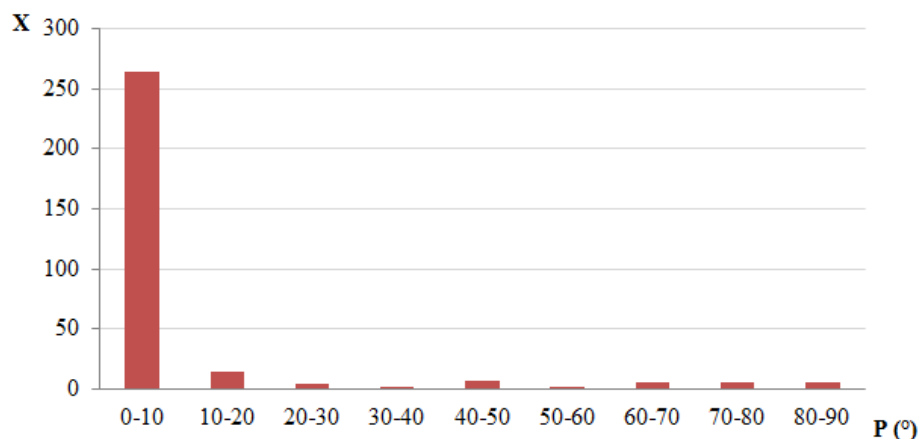
водоничним везивањем у кристалним структурама могуће била последица ригидности система, а не стекинг интеракција посматраних прстенова.

6. Сви атоми и везе у прстену су делови планарних система. Искључени су прстенови који садрже тетраедарске атоме азота, кисеоника или угљеника или поливалентне атоме метала и сумпора. Овај критеријум је уведен да би се избегле споредне интеракције или стерне сметње које би потицале од група које се налазе изван равни прстена.
7. Узети су у обзир само међумолекулски контакти у којима је растојање између два центра прстена $4,5 \text{ \AA}$ или мање.
8. Кристалографски R фактор је мањи од 10% у свим структурама. Структуре код којих постоји неуређеност нису разматране. Положаји водоникових атома су нормализовани коришћењем стандардних дужина веза (O-H $0,983 \text{ \AA}$, C-H $1,083 \text{ \AA}$, N-H $1,009 \text{ \AA}$). Полимерне структуре и структуре решене из праха нису разматране.

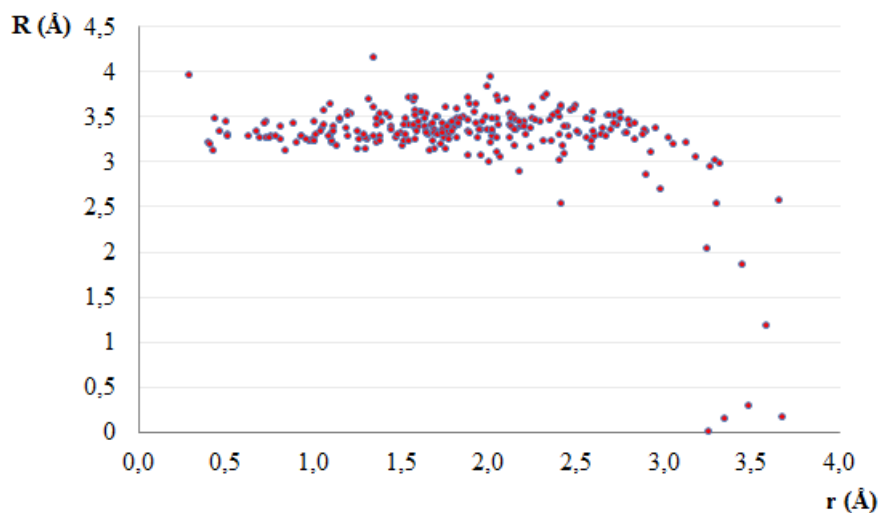
Претрагом Кембричке базе структурних података коришћењем горе наведених услова 1-6 и 8 пронађено је 978 структура које садрже испитиване прстенове. Критеријум 7 задовољава 307 контаката (31% од укупног броја структура које садрже прстенове), док 264 контакта (27%) гради паралелне интеракције, при чему се под паралелним интеракцијама подразумевају контакти у којима је угао између равни прстенова мањи од 10° . Дакле, 86% пронађених интеракција (264 од укупно пронађених 307 контаката) су паралелне интеракције.

Слична претрага шесточланих структура даје само 9 контаката који испуњавају услове 1-5, 7 и 8, док услов 6 не задовољава ниједна структура, па због тога шесточлани прстенови нису разматрани.

Хистограм расподеле углова између равни прстенова у кристалним структурама је дат на слици 42. Велика већина контаката између прстенова је паралелне оријентације.



Слика 42. Хистограм расподеле углова између равни засићених прстенова формираних водоничним везивањем у кристалним структурама.

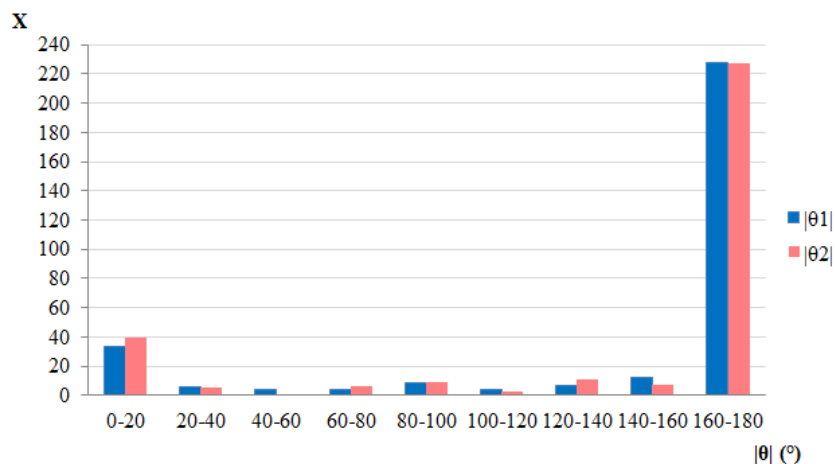


Слика 43. Зависност растојања паралелних равни у кристалним структурама засићених прстенова формираних водоничним везивањем од хоризонталних померања центара прстенова.

На слици 43 дата је зависност растојања паралелних равни у кристалним структурама од хоризонталних померања центара прстенова. Паралелни прстенови се претежно налазе на међусобном растојању од 3,0 Å до 3,5 Å (слика 43), што је уобичајена карактеристика стекинг интеракција^{65a-c,79,86,208}. Интеракције су паралелно-померене с обзиром да се хоризонтална померања налазе углавном између 1,0 Å и 3,0 Å. Стекинг интеракције бензена и пиридина се

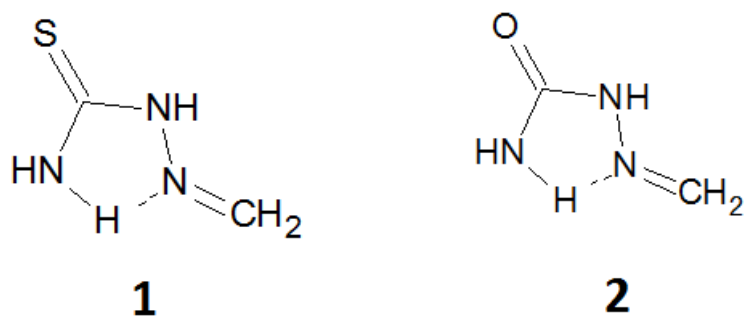
такође налазе на хоризонталним померањима која одговарају паралелно-помереној геометрији^{66,79,208в}.

Расподела апсолутних вредности торзионих углова θ_1 ($H_1\Omega_1\Omega_2H_2$) и θ_2 ($A_1\Omega_1\Omega_2A_2$), који су дефинисани схемом датом на слици 41 указује на претежно антипаралелни распоред интерагујућих прстенова, пошто највећи број контаката има вредност оба торзиона угла око 180° (слика 44).



Слика 44. Расподела апсолутних вредности торзионих углова θ_1 ($H_1\Omega_1\Omega_2H_2$) и θ_2 ($A_1\Omega_1\Omega_2A_2$).

Када се ради о хемијском саставу прстенова, уочено је да су неке структуре нарочито заступљене. Наиме, 94% од свих 307 нађених контаката (или 288 контаката) има секвенцу N-C-N-N као D-Y-X-A фрагмент (слика 41). Атом сумпора се налази као супституент на угљениковом атому прстена у 75% структура које имају састав прстена N-C-N-N (217 контаката), док 20% структура са истим саставом прстенова (59 контаката) има кисеоников атом као супституент на угљениковом атому. Зато су као модел системи за рачунање јачина стекинг интеракција засићених планарних прстенова формираних водоничним везивањем одабрани молекули приказани на слици 45.

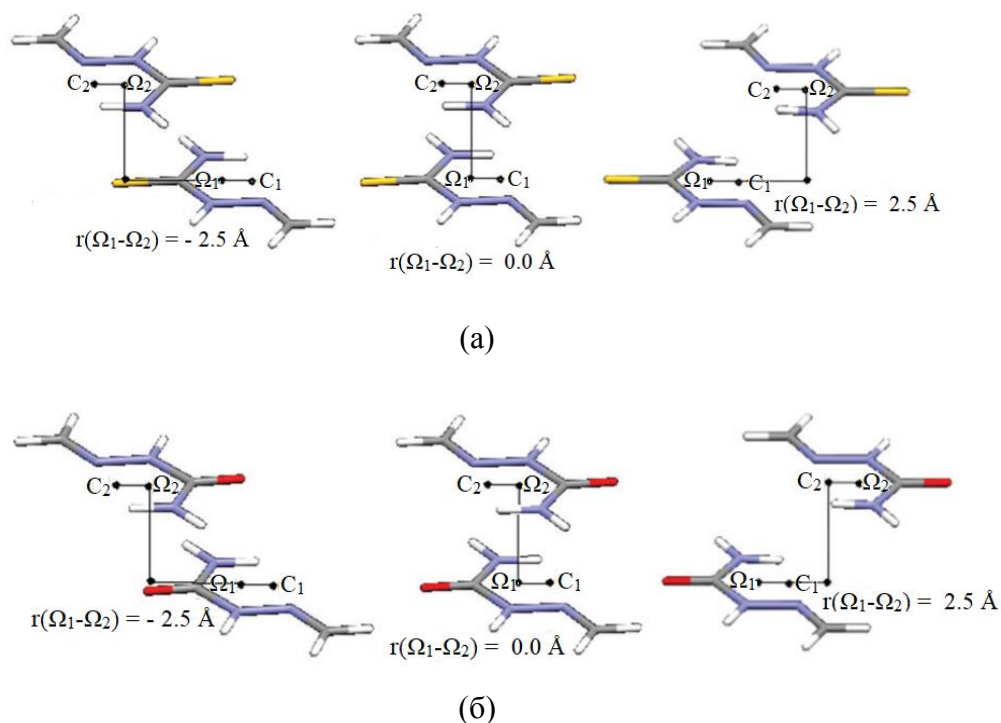


Слика 45. Молекули који садрже прстен формиран водоничним везивањем, у коме се јављају само просте везе, чији су хомодимери коришћени као модел-системи за квантнохемијске прорачуне енергија стекинг интеракција; 2-метилиденхидразинкарботиоамид (1) и 2-метилиденхидразинкарбоксаид (2).

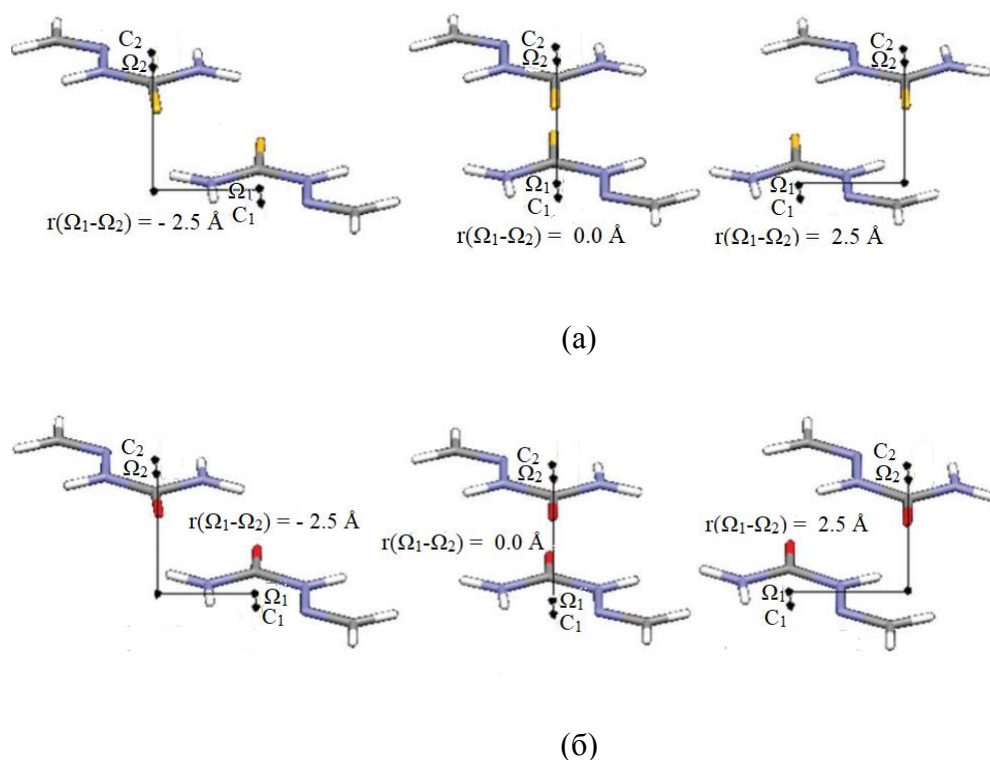
3.1.2. Квантнохемијски прорачуни

3.1.2.1. Одабир најбољих метода за рачунање кривих потенцијалне енергије

Као критеријум поузданости метода за рачунање кривих потенцијалне енергије коришћено је слагање са CCSD(T) методом са комплетним базним скупом (тзв. CCSD(T)/CBS), који је добијен екстраполацијом по методи Мекија и Ди Лабија. CCSD(T)/CBS метода је врло тачна, али спора, па стога није коришћена за рачунање кривих потенцијалне енергије. Коришћене су мање тачне, али брже методе, које су за дати систем показале добро слагање са CCSD(T)/CBS методом. Оптимизације мономера су урађене на MP2/cc-pVTZ нивоу^{205,209}. Енергија стекинг интеракције за сваку поједину геометрију је рачуната као разлика између енергије димера и збира енергија мономера, коригованих за грешку услед суперпозиције базних скупова (*Basis Set Superposition Error, BSSE*)¹⁶⁹.



Слика 46. Паралелне геометрије на три различита хоризонтална померања дуж правца Ω -C, које су коришћене као модел-системи за одабир методе за рачунање криве потенцијалне енергије дуж правца Ω -C за молекуле 2-метиленхидразинкарботиоамида (а) и 2-метиленхидразинкарбоксамида (б).



Слика 47. Паралелне геометрије на три различита хоризонтална померања дуж правца нормалног на Ω -C, које су коришћене као модел-системи за одабир методе за рачунање криве потенцијалне енергије дуж правца нормалног на правац Ω -C за молекулу 2-метиленхидразинкарботиоамида (а) и 2-метиленхидразинкарбоксамида (б).

Енергија стекинг интеракција је рачуната за неколико модел система, приказаних на сликама 46 и 47. Ови модел системи се састоје од два прстена формирана водоничним везивањем у антипаралелном положају. Хоризонтална померања центара прстенова, једног у односу на други, су $-2,5 \text{ \AA}$ и $2,5 \text{ \AA}$ дуж правца Ω -C (оријентације 1 и 2, слике 46 и 47), $0,0 \text{ \AA}$ (оријентација 3, слике 46 и 47) и $-2,5 \text{ \AA}$ и $2,5 \text{ \AA}$ дуж правца нормалног на Ω -C (оријентације 4 и 5, слике 46 и 47). Растојања између равни прстенова у свим приказаним геометријама су $3,0 \text{ \AA}$.

Као методе за рачунање потенцијалних кривих тестиране су помоћу MP2 методе²⁰⁶ и неколико DFT функционала са D3 корекцијом^{178,180}. Енергије су рачунате применом неколико различитих базних скупова (cc-pVDZ²¹⁰, cc-pVTZ²⁰⁹, aug-cc-pVDZ²¹¹ и 6-31++G**²¹²) за сваку методу. Резултати су приказани у табелама 1-5, заједно са енергијом добијеном применом CCSD(T)/CBS методе, са којом су енергије добијене осталим методама поређене.

Табела 4. Енергије интеракција за оријентације 1, добијене различитим методама.

оријентација 1	сс-pVDZ	сс-pVTZ	aug-сс-pVDZ	6-31++G**
	2-метилиденхидразинкарботиоамид			
MP2	4,99	0,22	-0,58	3,63
TPSS-D3	1,77	1,65	0,96	1,18
BLYP-D3	2,62	2,04	1,90	2,12
BP86-D3	0,60	-0,15	-0,49	-0,21
PBE1PBE-D3	2,01	1,66	1,20	1,36
M05-D3	3,51	3,45	2,75	3,00
M06-D3	1,18	0,29	-0,22	0,05
M052X-D3	2,05	1,06	0,56	0,79
M06HF-D3	-0,36	-0,96	-2,43	-1,61
CCSD(T)/CBS	-0,72			
2-метилиденхидразинкарбоксамид				
MP2	1,63	-0,48	-1,13	0,58
TPSS-D3	-0,48	-0,77	-0,95	-0,74
BLYP-D3	-1,17	-1,36	-1,39	-1,07
BP86-D3	-0,85	-1,43	-1,54	-1,21
PBE1PBE-D3	-0,37	-0,87	-1,01	-0,80
M05-D3	-0,68	-1,02	-1,45	-1,29
M06-D3	-1,13	-1,98	-2,21	-2,11
M052X-D3	-0,63	-1,47	-1,67	-1,55
M06HF-D3	-1,10	-1,68	-2,34	-2,56
CCSD(T)/CBS	-1,92			

Табела 5. Енергије интеракција за оријентације 2, добијене различитим методама.

оријентација 2	сс-pVDZ	сс-pVTZ	aug-сс-pVDZ	6-31++G**
	2-метилиденхидразинкарботиоамид			
MP2	-0,27	-1,59	-1,90	-0,70
TPSS-D3	-2,16	-2,19	-2,23	-2,13
BLYP-D3	-2,28	-2,24	-2,13	-2,03
BP86-D3	-2,03	-2,26	-2,25	-2,12
PBE1PBE-D3	-2,04	-2,21	-2,25	-2,16
M05-D3	-2,15	-2,22	-2,40	-2,38
M06-D3	-1,60	-2,03	-2,25	-2,34
M052X-D3	-1,69	-2,12	-2,20	-2,18
M06HF-D3	-1,36	-1,73	-2,02	-2,22
CCSD(T)/CBS	-2,23			
2-метилиденхидразинкарбоксамид				
MP2	0,55	-0,72	-1,03	0,08
TPSS-D3	-1,48	-1,54	-1,60	-1,50
BLYP-D3	-1,60	-1,58	-1,51	-1,41
BP86-D3	-1,36	-1,62	-1,64	-1,50
PBE1PBE-D3	-1,37	-1,57	-1,63	-1,54
M05-D3	-1,55	-1,65	-1,85	-1,83
M06-D3	-1,02	-1,52	-1,74	-1,78
M052X-D3	-1,06	-1,50	-1,60	-1,56
M06HF-D3	-0,68	-1,07	-1,37	-1,60
CCSD(T)/CBS	-1,54			

Табела 6. Енергије интеракција за оријентације 3, добијене различитим методама.

оријентација 3	сс-pVDZ	сс-pVTZ	aug-сс-pVDZ	6-31++G**
	2-метилиденхидразинкарботиоамид			
MP2	0,74	-2,76	-3,49	-0,58
TPSS-D3	-2,29	-2,36	-2,72	-2,86
BLYP-D3	-2,89	-3,37	-3,14	-3,18
BP86-D3	-3,64	-4,24	-4,35	-4,40
PBE1PBE-D3	-2,07	-2,34	-2,59	-2,75
M05-D3	-1,67	-1,73	-2,14	-2,19
M06-D3	-3,33	-3,94	-4,54	-4,71
M052X-D3	-2,07	-2,68	-3,22	-3,45
M06HF-D3	-3,58	-3,73	-5,20	-5,53
CCSD(T)/CBS	-3,64			
2-метилиденхидразинкарбоксамид				
MP2	2,53	-0,25	-0,83	1,28
TPSS-D3	-0,41	-0,58	-0,93	-0,99
BLYP-D3	-1,16	-1,53	-1,42	-1,38
BP86-D3	-1,41	-1,96	-2,10	-2,03
PBE1PBE-D3	-0,31	-0,65	-0,89	-0,97
M05-D3	-0,23	-0,46	-0,86	-0,92
M06-D3	-1,23	-2,00	-2,33	-2,42
M052X-D3	-0,30	-0,99	-1,40	-1,50
M06HF-D3	-1,25	-1,65	-2,77	-3,28
CCSD(T)/CBS	-1,54			

Табела 7. Енергије интеракција за оријентације 4, добијене различитим методама.

оријентација 4	сс-pVDZ	сс-pVTZ	aug-сс-pVDZ	6-31++G**
	2-метилиденхидразинкарботиоамид			
MP2	-1,57	-2,74	-3,07	-2,03
TPSS-D3	-3,39	-3,29	-3,37	-3,45
BLYP-D3	-3,37	-3,26	-3,14	-3,19
BP86-D3	-3,29	-3,35	-3,33	-3,41
PBE1PBE-D3	-3,27	-3,32	-3,40	-3,48
M05-D3	-3,12	-3,18	-3,41	-3,48
M06-D3	-3,03	-3,50	-3,68	-3,86
M052X-D3	-2,83	-3,23	-3,32	-3,50
M06HF-D3	-3,28	-3,69	-4,16	-4,36
CCSD(T)/CBS	-3,27			
2-метилиденхидразинкарбоксамид				
MP2	0,35	-0,75	-1,01	-0,24
TPSS-D3	-1,70	-1,72	-1,85	-1,94
BLYP-D3	-1,73	-1,74	-1,69	-1,75
BP86-D3	-1,63	-1,79	-1,83	-1,89
PBE1PBE-D3	-1,57	-1,72	-1,83	-1,92
M05-D3	-1,50	-1,64	-1,85	-1,95
M06-D3	-1,21	-1,68	-1,81	-1,96
M052X-D3	-1,17	-1,59	-1,69	-1,80
M06HF-D3	-1,34	-1,78	-2,22	-2,47
CCSD(T)/CBS	-1,57			

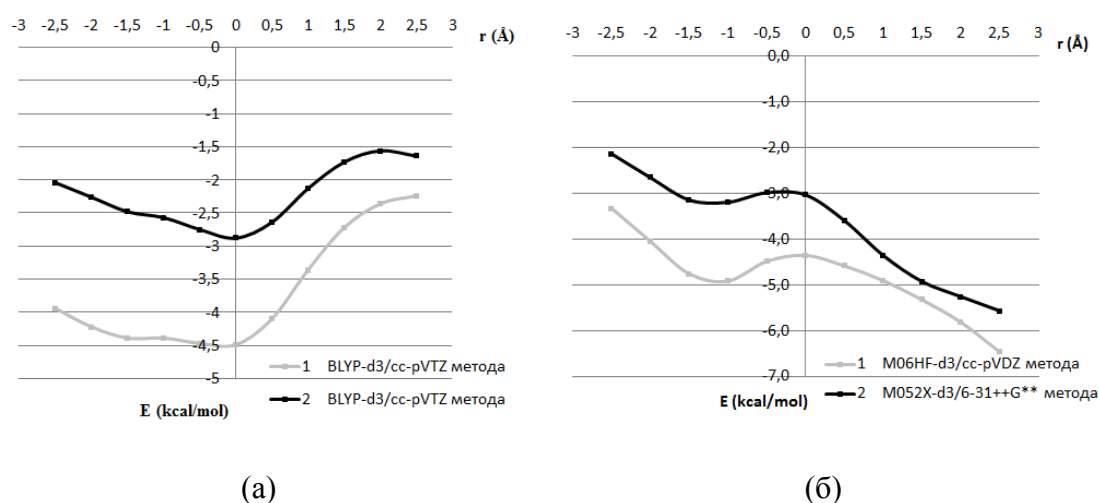
Табела 8. Енергије интеракција за оријентације 5, добијене различитим методама.

оријентација 5	сс-pVDZ	сс-pVTZ	aug-сс-pVDZ	6-31++G**
	2-метилиденхидразинкарботиоамид			
MP2	0,20	-4,37	-5,05	-1,19
TPSS-D3	-2,95	-3,29	-3,71	-3,79
BLYP-D3	-2,71	-3,34	-3,43	-3,35
BP86-D3	-4,37	-5,15	-5,42	-5,38
PBE1PBE-D3	-3,08	-3,56	-3,90	-4,01
M05-D3	-2,03	-2,16	-2,87	-2,92
M06-D3	-4,08	-4,91	-5,77	-6,05
M052X-D3	-3,14	-4,35	-4,63	-4,82
M06HF-D3	-5,30	-6,45	-7,32	-7,33
CCSD(T)/CBS	-5,31			
2-метилиденхидразинкарбоксамид				
MP2	-0,14	-3,50	-4,27	-2,02
TPSS-D3	-2,60	-3,02	-3,39	-3,51
BLYP-D3	-3,15	-3,74	-3,83	-3,79
BP86-D3	-3,60	-4,42	-4,69	-4,67
PBE1PBE-D3	-2,80	-3,41	-3,72	-3,86
M05-D3	-2,70	-3,05	-3,71	-3,88
M06-D3	-3,56	-4,60	-5,23	-5,52
M052X-D3	-3,14	-4,38	-4,66	-4,87
M06HF-D3	-4,56	-5,64	-6,49	-7,07
CCSD(T)/CBS	-4,89			

Ниједна од одабраних метода не даје нарочито добре резултате за оријентације 1 (табела 4), међутим, пошто енергије интеракције при оријентацији 1 нису високе, то нема нарочитог значаја. Добра слагања са CCSD(T)/CBS методом у оријентацијама 2 (табела 5) и 3 (табела 6) показује метода BLYP-D3/cc-pVTZ, па су стога криве потенцијалне енергије дуж Ω -C правца, за оба молекула, рачунате овом методом. Крива потенцијалне енергије дуж нормалног правца је рачуната различитим методама за два различита молекула, с обзиром да различите методе дају добре резултате при оријентацијама 3 (табела 6), 4 (табела 7) и 5 (табела 8). Тако је крива потенцијалне енергије дуж правца нормалног на Ω -C рачуната M06HF-D3/cc-pVDZ методом за димер 2-метилиденхидразинкарботиоамида, а M052X-D3/6-31++G** методом за димер 2-метилиденхидразинкарбоксамида.

3.1.2.2. Енергије стекинг интеракција

Потенцијалне површине су рачунате дуж правца Ω -С (слика 46) и дуж нормалног правца у истој равни (слика 47). Вредности хоризонталних померања су мењане у интервалу од $-2,5 \text{ \AA}$ до $2,5 \text{ \AA}$, при чему је за сваку поједину вредност хоризонталног померања мењано растојање између равни прстенова да би се нашао минимум енергије, који одговара оптималном растојању између равни прстенова за дато хоризонтално померање. Криве потенцијалне енергије које представљају зависност енергија на оптималним растојањима између равни од хоризонталног померања, приказане су на слици 48.



Слика 48. Криве потенцијалне енергије стекинг интеракција хомодимера молекула који садрже засићене прстенове формиране водоничним везивањем дуж правца Ω -С (а) и нормално на правац Ω -С (б).

Криве на слици 48а показују да постоји локални минимум енергије интеракције, који одговара сендвич геометрији (на хоризонталном померању од $0,0 \text{ \AA}$), за оба молекула. Потенцијалне криве дуж нормалног правца имају минимум при паралелно-помереној геометрији, на хоризонталном померању од $-1,0 \text{ \AA}$. Најјача израчуната интеракција у посматраном интервалу се налази на хоризонталном померању од $2,5 \text{ \AA}$ за оба посматрана молекула (слика 48б) и потиче од споредне интеракције, која се јавља при преклапању прстена са метилиденском групом (слика 47). Енергије интеракције минимума на

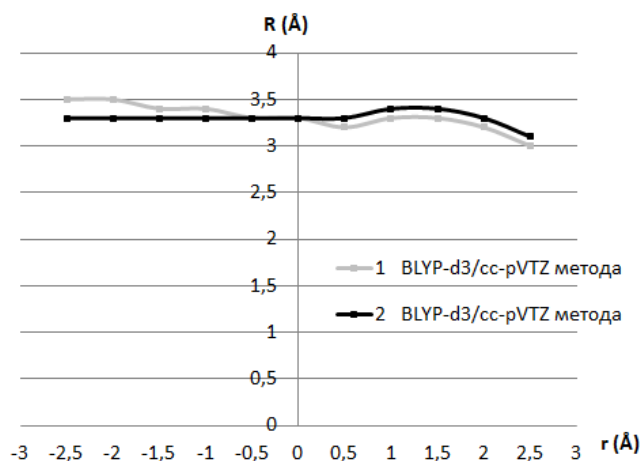
хоризонталном померању од $-1,0 \text{ \AA}$ дуж правца нормалног на Ω -С (слика 48) износе $-4,89 \text{ kcal/mol}$ за 2-метиленхидразинкарботиоамид и $-2,95 \text{ kcal/mol}$ за 2-метиленхидразинкарбоксаид, на CCSD(T)/CBS нивоу (табела 9).

Табела 9. Енергије интеракција и хоризонтална померања минимума на кривама потенцијалне енергије дуж Ω -С правца и дуж правца нормалног на Ω -С.

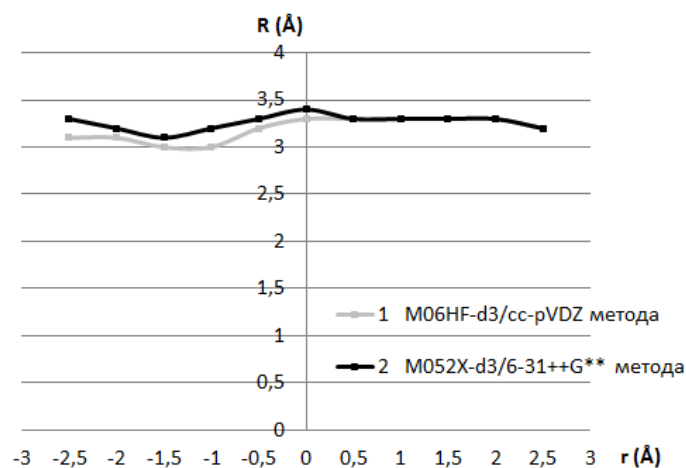
криве потенцијалне енергије	хоризонтално померање (\AA)	енергије интеракције (kcal/mol)	
		1	2
дуж Ω -С правца	0,0	-4,84	-2,95
дуж правца нормалног на Ω -С	-1,0	-4,89	-2,95

Овако значајне вредности енергија интеракција указују на то да паралелне оријентације прстенова у кристалним структурама засићених планарних прстенова формираних водоничним везивањем потичу од јаких стекинг интеракција које ови прстенови граде. Оне су значајно јаче од стекинг интеракција бензена на CCSD(T)/CBS нивоу, које при паралелно-помереној геометрији износе $-2,73 \text{ kcal/mol}$ ⁷⁷.

На слици 49 су приказане зависности оптималних растојања између равни прстенова од хоризонталног померања центара прстенова једног у односу на други. Оптимална растојања су добијена променом растојања између равни молекула за сваку вредност хоризонталног померања, тако да растојање између равни које одговара минималној вредности енергије представља оптимално растојање за дато хоризонтално померање.



(a)



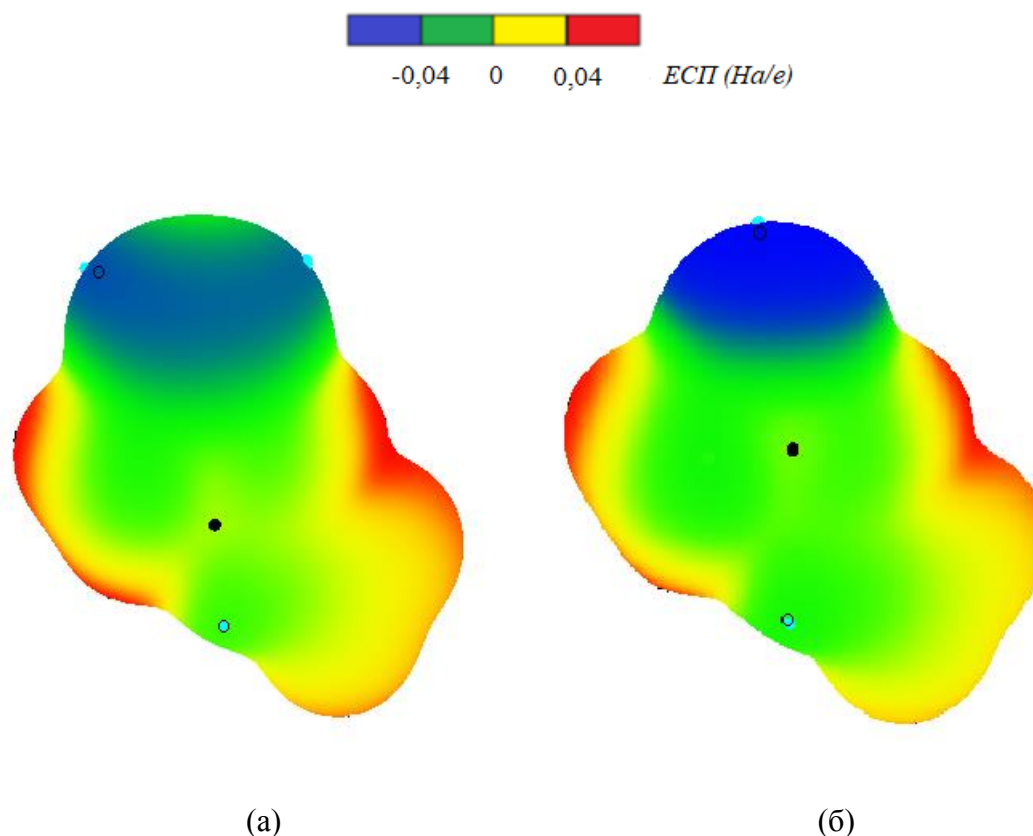
(б)

Слика 49. Зависности оптималних растојања између равни прстенова од хоризонталног померања центра прстенова једног у односу на други дуж правца Ω -С (а) и дуж нормалног правца (б).

Добијене зависности показују добро слагање са резултатима добијеним из кристалних структура, с обзиром да су растојања између равни прстенова приближно константна у опсегу између 3,0 Å и 3,5 Å у случају израчунатих интеракција димера (слика 49), као и у случају интеракција у кристалним структурама (слика 43).

3.1.2.3. Електростатички потенцијали

Мапе електростатичких потенцијала за молекуле 2-метилиденхидразинкарботиоамида и 2-метилиденхидразинкарбоксамида приказане су на слици 50. Програм *WFA-SAS* (енгл. *Wavefunction Analysis-Surface Analysis Suite*) је коришћен за рачунање мапа из таласних функција, добијених на $MP2/cc-pVTZ$ нивоу помоћу програмског пакета *Gaussian09*, и њихову визуализацију.



Слика 50. Мапе електростатичких потенцијала молекула 2-метилиденхидразинкарботиоамида (а) и молекула 2-метилиденхидразинкарбоксамида (б). Празним круговима обележени су локални минимуми, док су пуним круговима обележени локални максимуми. Локални минимум на атому сумпора износи $-0,045 \text{ Ha/e}$, а на атому кисеоника $-0,066 \text{ Ha/e}$.

Очекује се већа делокализација електронске густине у случају молекула 2-метилиденхидразинкарботиоамида, захваљујући чињеници да је атом сумпора

већи и мекши од атома кисеоника. Самим тим се очекује и већа дисперзиона компонента укупне енергије интеракције димера у случају молекула који садржи сумпор, што може да објасни и израчунате разлике у енергији интеракција (табела 9). Подаци добијени из мапа електростатичког потенцијала потврђују ову претпоставку, с обзиром да минимум електростатичког потенцијала у случају молекула 2-метилиденхидразинкарботиоамида износи $-0,045 \text{ Ha/e}$, што је мање негативна вредност од минимума електростатичког потенцијала у случају молекула 2-метилиденхидразинкарбоксамида, који износи $-0,066 \text{ Ha/e}$ (слика 50). Дакле, електронска густина је више локализована на атому кисеоника него што је локализована на атому сумпора.

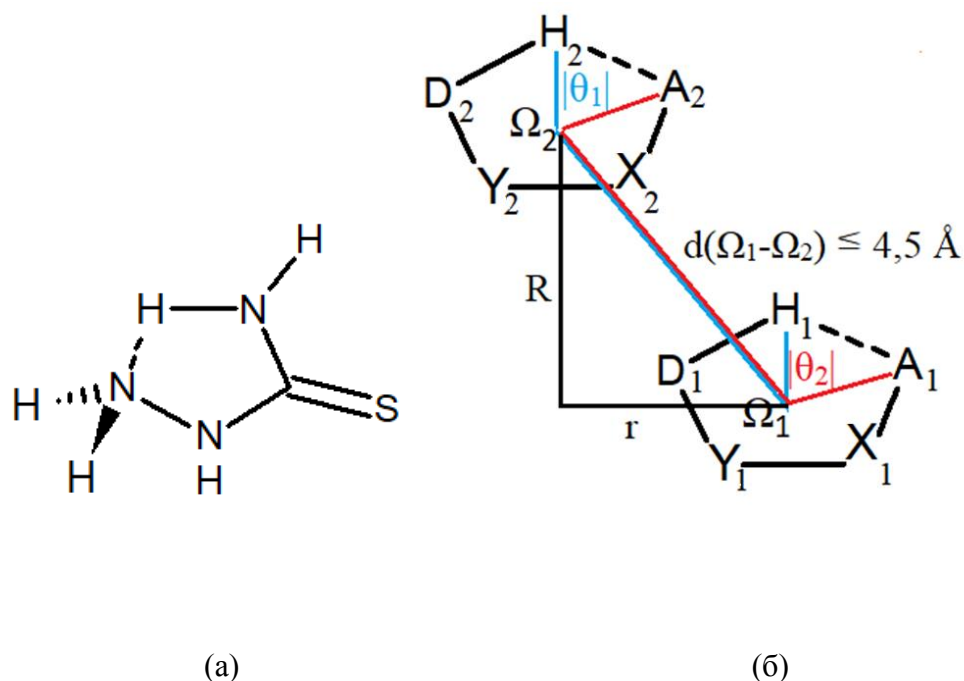
Такође, мапе електростатичких потенцијала могу да објасне и антипаралелно уређење у кристалним структурама, с обзиром да оба молекула поседују изражен диполни момент.

3.2. УТИЦАЈ ДОДАТНИХ МЕЃУМОЛЕКУЛСКИХ ВОДОНИЧНИХ ВЕЗА НА СТЕКИНГ ИНТЕРАКЦИЈЕ ЗАСИЋЕНИХ ПЛАНАРНИХ ПРСТЕНОВА ФОРМИРАНИХ ВОДОНИЧНИМ ВЕЗИВАЊЕМ

Кристалне структуре које садрже засићене планарне прстенове формиране водоничним везивањем, у којима је бар један атом прстена везан за атом или групу који се не налазе у равни прстена, анализирани су у овом поглављу. Група која се налази ван равни прстена може да гради додатне интеракције, које би могле да утичу на стекинг интеракције које су опажене између прстенова. У највећем броју случајева ради се о међумолекулским водоничним везама⁶⁴. С обзиром и на значајан број ових структура, оне су разматране одвојено од структура засићених планарних прстенова формираних водоничним везивањем у којима постоје само стекинг интеракције између прстенова.

3.2.1. Претрага и анализа кристалних структура из Кембричке базе структурних података

Претрага Кембричке базе структурних података (верзија 5.35, новембар 2013. и додаци, мај 2014) је урађена коришћењем програма ConQuest 1.16. Тип прстенова који је обухваћен претрагом као и услови претраге, приказани су на слици 51.



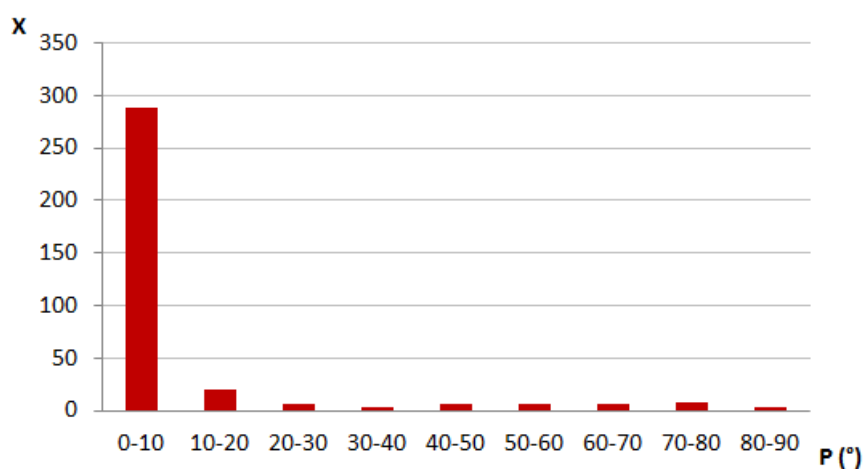
Слика 51. Пример структуре која садржи непланарну групу унутар прстена, која може да учествује у грађењу међумолекулске водоничне везе између два паралелна прстена (а); геометријски параметри коришћени у претрази кристалних структура (б).

Услови претраге су исти као у поглављу 3.1.1, изузев тачке 6. У овом случају су структуре, где су сви атоми у прстену делови планарних група, искључене из даље анализе, пошто је њихова анализа приказана у поглављу 3.1.1. Дакле, анализиране су структуре у којима је за бар један атом прстена директно везана група или атом који нису у равни прстена. Као критеријум је коришћен координациони број, тако што су, од свих структура добијених описаном претрагом, задржане структуре у којима је координациони број бар једног од атома D, Y или X (слика 51) већи од 3 или је координациони број атома A већи од 2. Коришћењем овог критеријума, као и критеријума 1-5 и 8 из поглавља 3.1.1, добијено је 1068 структура које садрже прстенове приказане на слици 51б, у којима је за прстен директно везана нека група или атом који се не налазе у равни прстена. Критеријум 7 (поглавље 3.1.1) додатно задовољавају 352 структуре (33% од свих пронађених 1068 структура), што значи да у 33% структура у којима се прстенови овог типа јављају, постоји контакт тако да је растојање између центара прстенова најмање 4.5 Å. При томе, у 289 контаката (27% свих структура у којима се прстенови јављају) прстенови су паралелни. Критеријум паралелности је

вредност угла који чине средње равни прстенова, која је мања од 10° . Дакле, 82% свих пронађених контаката (352) чине паралелни контакти (289).

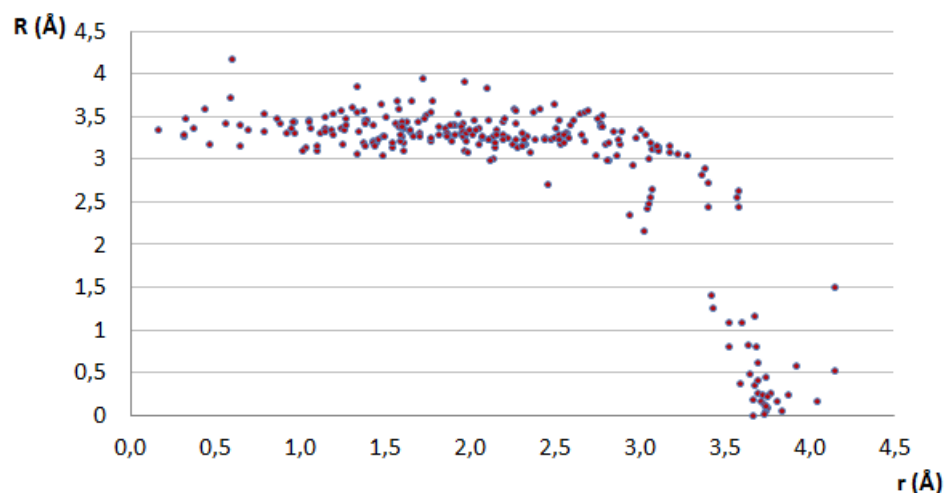
Шесточлани прстенови нису анализирани због своје мале бројности. Као што је већ назначено у поглављу 3.1.1, само 9 структура шесточланих планарних прстенова, који садрже само просте везе, је пронађено претрагом.

Хистограм расподеле угла између две равни (π), за све пронађене контакте, приказан је на слици 52. Прстенови су најчешће паралелни, као што је већ поменуто.



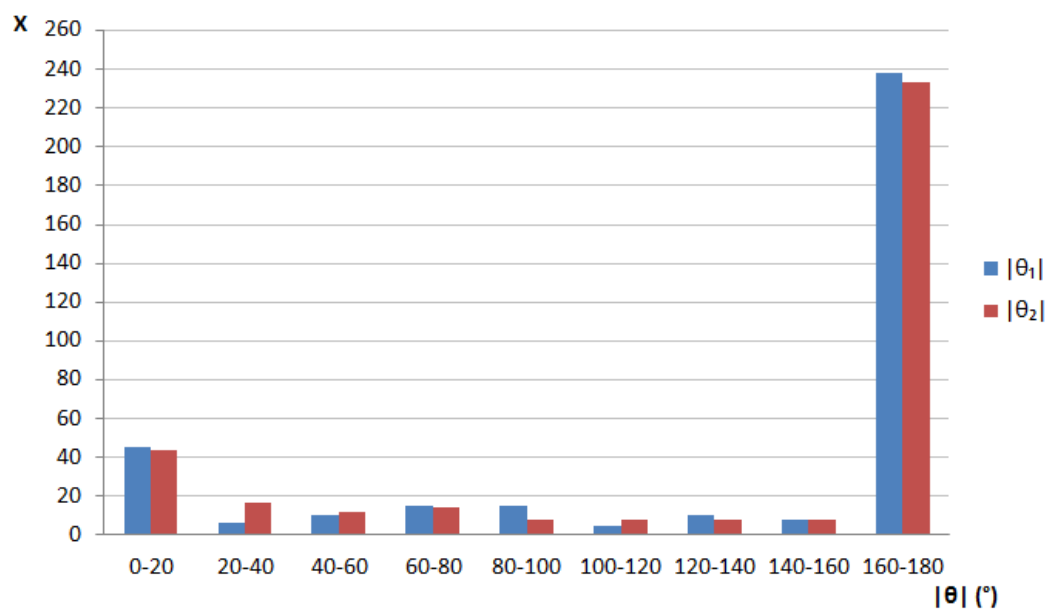
Слика 52. Хистограм расподеле угла између равни два прстена у кристалним структурама које садрже засићене планарне прстенове формиране водоничним везивањем, у којима је бар један атом прстена везан за атом или групу који се не налазе у равни прстена.

На слици 53 дата је зависност растојања између средњих равни међусобно паралелних прстенова од хоризонталног померања центара прстенова. Удаљеност средњих равни је најчешће између $3,0 \text{ \AA}$ и $3,5 \text{ \AA}$, у области хоризонталних померања мањих од $3,0 \text{ \AA}$, што је карактеристика стекинг интеракција^{65a-b,79,86,208}.



Слика 53. Зависност растојања између равни паралелних прстенова од хоризонталног померања центара прстенова.

У кристалним структурама су фаворизовани антипаралелни контакти, што показују расподеле апсолутних вредности торзионих углова $H_1\Omega_1\Omega_2H_2$ (θ_1) и $A_1\Omega_1\Omega_2A_2$ (θ_2), приказане на слици 54. Оба торзиона угла у великој већини контаката су груписани око вредности 180° . Дефиниције испитиваних торзионих углова дате су схемом на слици 51.



Слика 54. Расподеле апсолутних вредности торзионих углова $H_1\Omega_1\Omega_2H_2$ (θ_1) и $A_1\Omega_1\Omega_2A_2$ (θ_2).

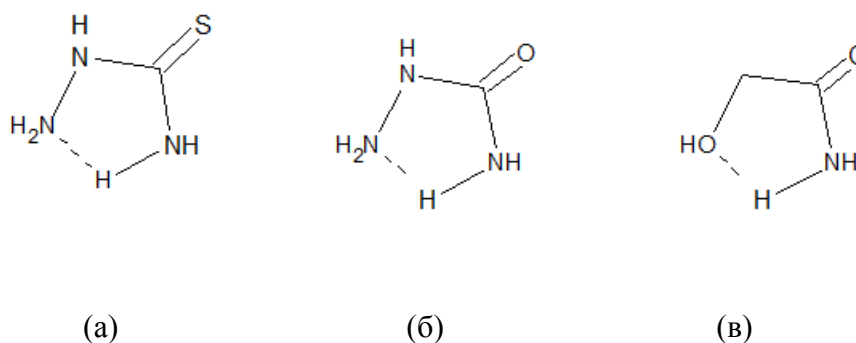
Елементални састав прстенова је дат у табели 10.

Табела 10. Елементални састав прстенова који су пронађени у кристалним структурама

D,Y,X,A	удео у укупном броју контаката (%)
N,C,N,N	49,1
N,C,C,O	18,8
N,C,C,Z	8,0
N,C,N,O	4,3
остали	19,8

Многе структуре (49% или 173 контакта), код којих постоји контакт између прстенова, имају NCNN као DYXA секвенцу (слика 51). Највећи број ових структура су контакти деривата аминогуанидинијум катјона (56% или 96 контаката), али ове структуре нису разматране, јер су главне интеракције у аминогуанидинијум солима јонске везе, а не стекинг интеракције.

На слици 55 приказани су молекули чији су деривати најбројнији у кристалним структурама.



Слика 55. Молекули који су коришћени као модел-системи у квантохемијским прорачунима, захваљујући великој бројности њихових деривата у кристалним структурама: тиосемикарбазид (а); семикарбазид (б) и гликоламид (в).

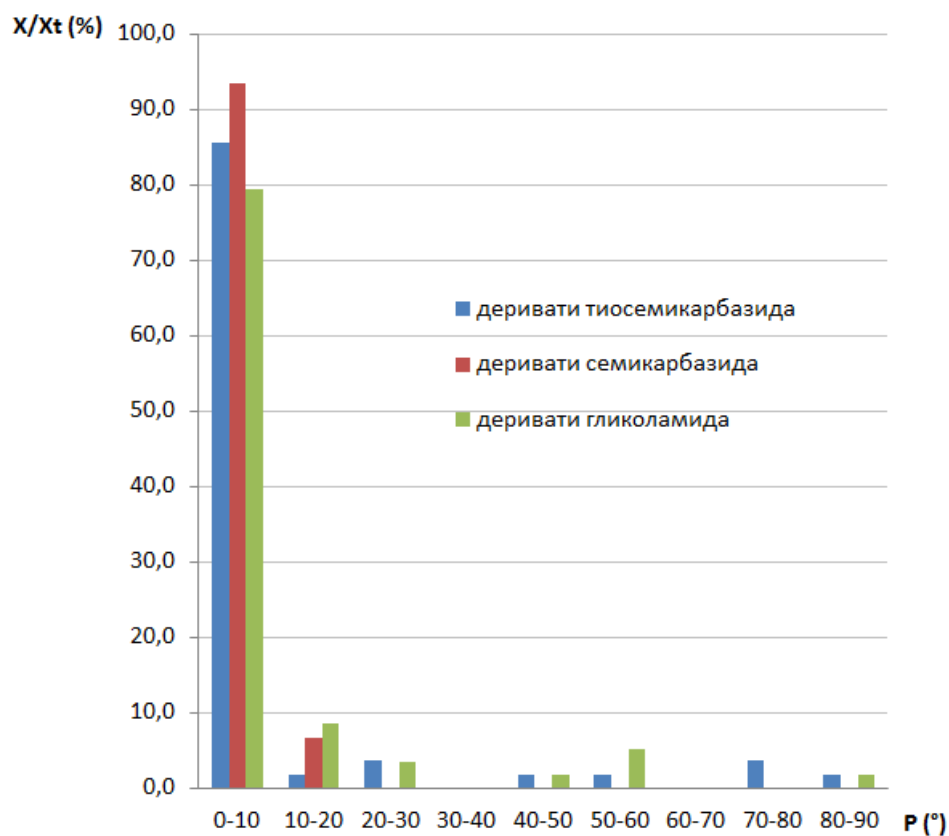
Деривати тиосемикарбазид (52 контакта или 32% структура са NCNN секвенцом и атомом сумпора везаним за угљеник) и деривати семикарбазид (15 контаката или 9% структура са NCNN секвенцом и атомом кисеоника везаним за

угљеник) (слика 55) чине две релативно бројне групе контаката. Структуре које су деривати тиосемикарбазида и семикарбазида су дефинисане саставом прстена (NCNN секвенца) и условом да атоми у положајима D, Y и X морају бити делови планарног система, што се дефинише координационим бројем ових атома не већим од 3. Скоро све структуре које припадају овим двама групама (98% у случају деривата тиосемикарбазида и 93% у случају деривата семикарбазида) имају атом водоника везан за акцепторски азот (положај А на слици 51б).

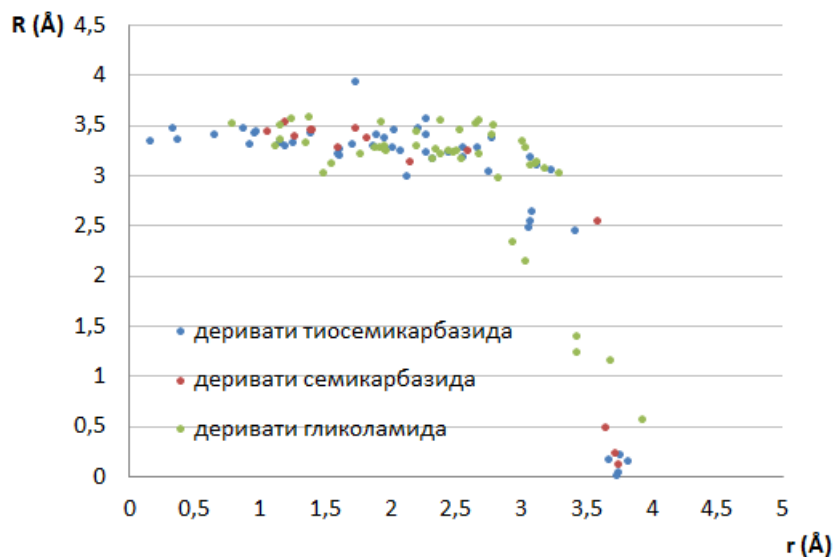
Поред секвенце NCNN, у контактима је релативно бројна и секвенца NCCO (66 контаката или 19% од укупног броја контаката, табела 10). Деривати гликоламида (слика 55) чине 88% структура ове групе (58 контаката). Услов је да је атом у положају D део планарног система, а атом X део непланарног система (са координационим бројем 4). У групи деривата гликоламида 79% контаката има за атом у положају X везана два водоникова атома, док је у 98% структура ове групе атом А део планарног система или има везан атом водоника који је усмерен даље од области другог прстена, тако да са њим не гради водоничну везу.

Молекули приказани на слици 55 одабрани су као модел системи за прорачуне енергија интеракција. Горе наведена анализа геометрије прстенова и њиховог састава у највећем броју контаката, чини избор модел система оправданим.

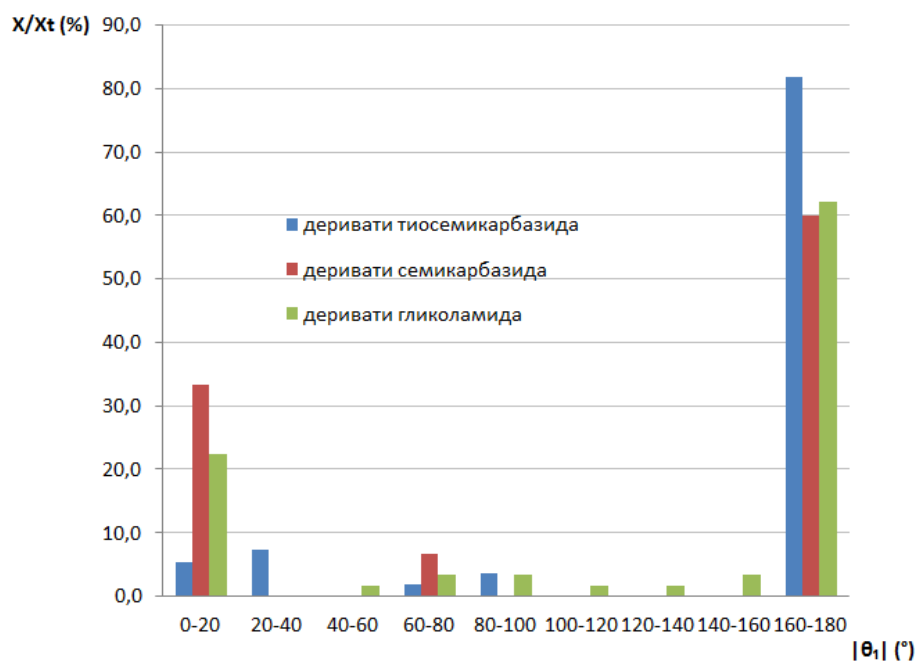
Расподела углова између две равни, зависност удаљености паралелних равни од хоризонталног померања једног центра прстена у односу на други и расподела торзионих углова $H_1\Omega_1\Omega_2H_2$ (θ_1) и $A_1\Omega_1\Omega_2A_2$ (θ_2) је урађена одвојено за деривате тиосемикарбазида, семикарбазида и гликоламида (слике 56-59), да би се утврдило да ли се трендови који се односе на њихове деривате разликују од трендова који се односе на укупан број контаката (слике 52-54). Оваква провера је потребна с обзиром да ниједна од три одабране групе деривата нема изразито велику заступљеност у укупном броју контаката, мада, уз деривате аминогуанидинијум катјона, то јесу три најзаступљеније групе деривата.



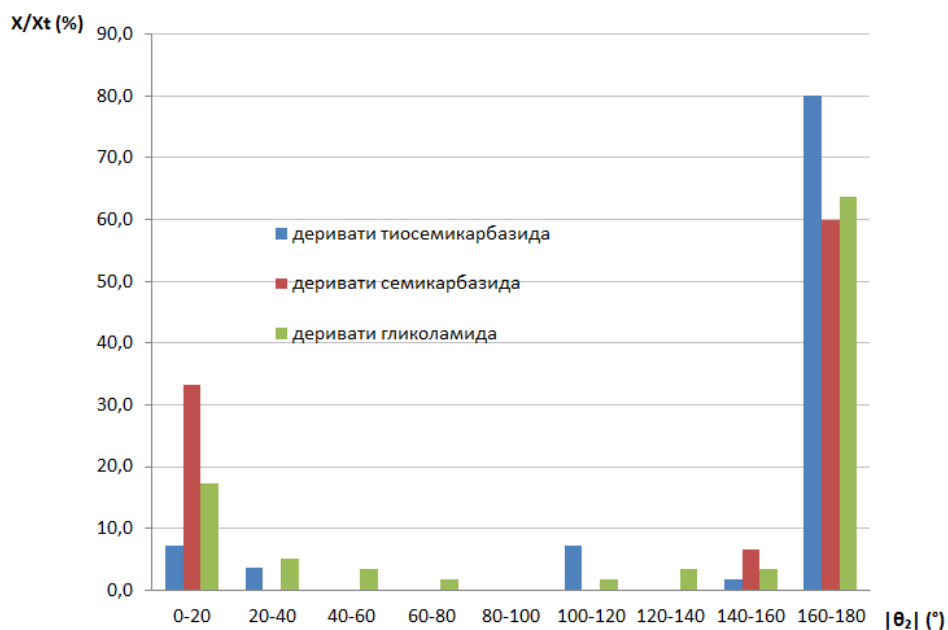
Слика 56. Расподела угла између равни прстенова у кристалним структурама деривата тиосемикарбазида, семикарбазида и гликоламида.



Слика 57. Зависност растојања између равни паралелних прстенова од хоризонталних померања центара прстенова у кристалним структурама деривата тиосемикарбазида, семикарбазида и гликоламида.



Слика 58. Расподела апсолутне вредности торзионог угла θ_1 у кристалним структурама деривата тиосемикарбазида, семикарбазида и гликоламида.



Слика 59. Расподела апсолутне вредности торзионог угла θ_2 у кристалним структурама деривата тиосемикарбазида, семикарбазида и гликоламида.

Трендови све три групе деривата се не разликују од трендова који се односе на укупан број контаката, што, такође, оправдава избор модел система за квантнохемијске прорачуне (слика 55).

3.2.2. Квантнохемијски прорачуни

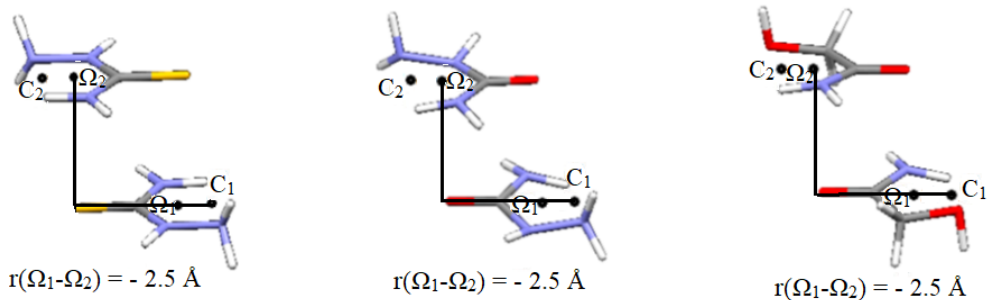
Квантнохемијски прорачуни су рађени на димерима молекула приказаних на слици 55 у антипаралелном положају, пошто подаци из кристалних структура указују на антипаралелан распоред интерагујућих прстенова у кристалној фази.

Енергије интеракција су добијене као разлика енергије димера и збира енергија мономера, коригованих за грешку услед суперпозиције базних скупова. Оптимизације мономера су урађене на MP2/cc-pVTZ нивоу.

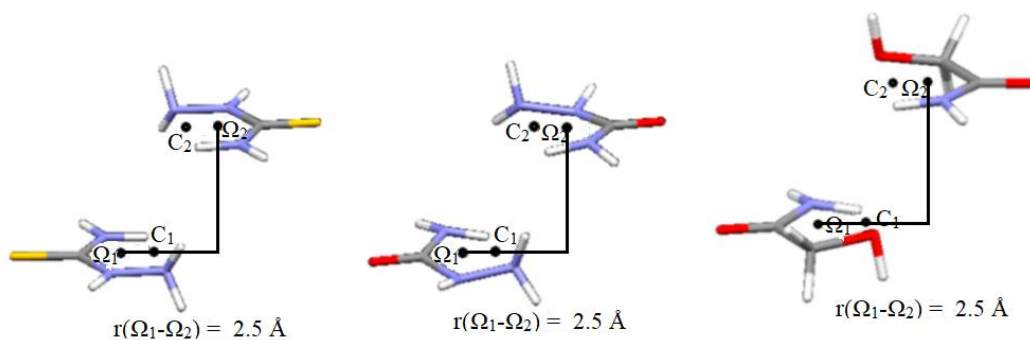
3.2.2.1. Одабир најбољих метода за рачунање кривих потенцијалне енергије

Критеријум поузданости методе за рачунање кривих потенцијалне енергије је базиран на добром слагању са CCSD(T)/CBS методом. Екстраполација CCSD(T) до комплетног базног скупа је урађена методом Мекија и Ди Лабија.

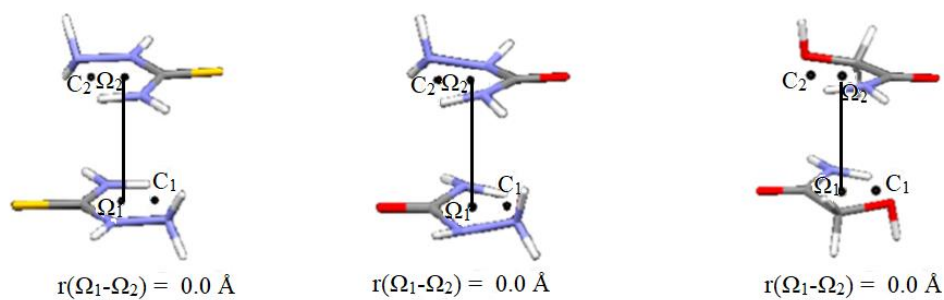
Енергије интеракција за пет различитих геометрија (слика 60) су израчунате MP2 методом и различитим DFT методама са функционалима коригованим D3 корекцијом, коришћењем cc-pVDZ, cc-pVTZ, aug-cc-pVDZ и 6-31++G** базних скупова и поређене са енергијама израчунатим на CCSD(T)/CBS нивоу. Резултати су приказани у табелама 11-15.



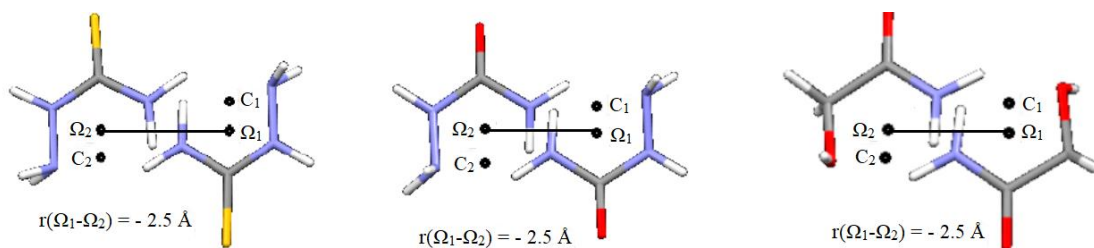
(a)



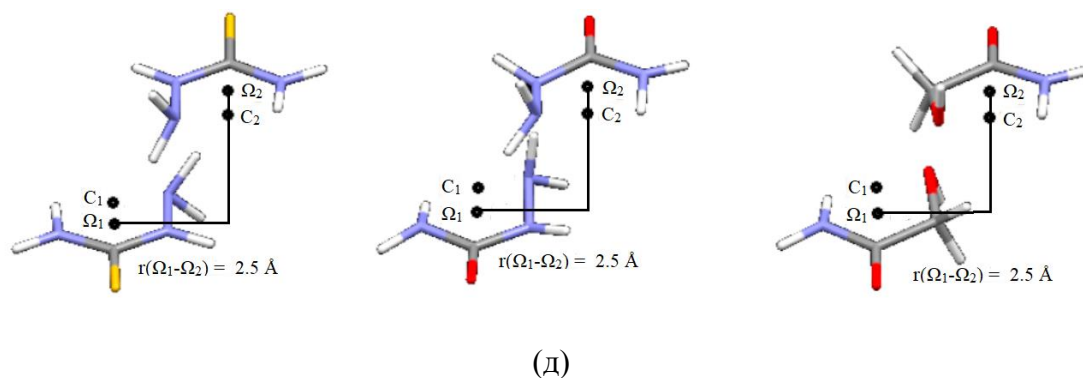
(б)



(B)



(Г)



Слика 60. Одабране геометрије за евалуацију метода за рачунање кривих потенцијалне енергије: оријентација 1 (а); оријентација 2 (б); оријентација 3 (в); оријентација 4 (г); оријентација 5 (д).

Табела 11. Енергије интеракције у kcal/mol за оријентацију **1**, приказану на слици 60а, добијене коришћењем различитих метода и базних скупова

оријентација 1	сс-pVDZ	сс-pVTZ	aug-сс-pVDZ	6-31++G**
	тиосемикарбазид			
MP2	-3,31	-5,70	-6,60	-4,30
TPSS-D3	-5,72	-6,00	-6,30	-6,10
BLYP-D3	-6,08	-6,46	-6,53	-6,41
BP86-D3	-6,12	-6,77	-6,99	-6,82
PBE1PBE-D3	-5,44	-5,88	-6,16	-6,00
M05-D3	-5,81	-6,00	-6,62	-6,36
M06-D3	-6,04	-6,56	-7,37	-7,23
M052X-D3	-5,30	-5,94	-6,47	-6,41
M06HF-D3	-6,02	-6,41	-7,47	-7,12
CCSD(T)/CBS	-6,74			
семикарбазид				
MP2	-1,52	-2,69	-3,40	-2,49
TPSS-D3	-3,20	-3,44	-3,77	-3,53
BLYP-D3	-3,28	-3,42	-3,68	-3,47
BP86-D3	-2,65	-3,08	-3,37	-3,09
PBE1PBE-D3	-3,09	-3,50	-3,83	-3,61
M05-D3	-3,36	-3,87	-4,44	-4,34
M06-D3	-3,24	-4,03	-4,29	-4,27
M052X-D3	-3,06	-3,88	-4,16	-4,03
M06HF-D3	-2,96	-3,62	-4,05	-4,07
CCSD(T)/CBS	-3,91			
гликоламид				
MP2	-0,91	-1,99	-2,29	-1,11
TPSS-D3	-2,60	-2,60	-2,65	-2,36
BLYP-D3	-2,98	-2,86	-2,79	-2,52
BP86-D3	-2,50	-2,60	-2,58	-2,24
PBE1PBE-D3	-2,47	-2,63	-2,67	-2,38
M05-D3	-2,67	-2,87	-3,01	-2,79
M06-D3	-2,43	-2,98	-3,02	-2,78
M052X-D3	-2,31	-2,71	-2,75	-2,51
M06HF-D3	-2,25	-2,47	-2,69	-2,44
CCSD(T)/CBS	-2,79			

Табела 12. Енергије интеракције у kcal/mol за оријентацију **2**, приказану на слици 60б, добијене коришћењем различитих метода и базних скупова

оријентација 2	сс-pVDZ	сс-pVTZ	aug-сс-pVDZ	6-31++G**
	тиосемикарбазид			
MP2	-1,05	-1,60	-1,75	-1,26
TPSS-D3	-2,31	-2,22	-2,23	-2,17
BLYP-D3	-2,30	-2,11	-2,01	-1,93
BP86-D3	-1,82	-1,82	-1,74	-1,67
PBE1PBE-D3	-2,13	-2,16	-2,16	-2,12
M05-D3	-2,15	-2,22	-2,30	-2,28
M06-D3	-1,49	-1,77	-1,71	-1,78
M052X-D3	-1,71	-2,01	-2,00	-1,98
M06HF-D3	-1,49	-1,72	-1,75	-1,76
CCSD(T)/CBS	-1,95			
семикарбазид				
MP2	-1,31	-1,89	-1,97	-1,50
TPSS-D3	-2,75	-2,65	-2,61	-2,58
BLYP-D3	-2,81	-2,59	-2,43	-2,40
BP86-D3	-2,34	-2,34	-2,20	-2,18
PBE1PBE-D3	-2,55	-2,57	-2,53	-2,52
M05-D3	-2,58	-2,64	-2,68	-2,65
M06-D3	-1,88	-2,20	-2,11	-2,12
M052X-D3	-2,09	-2,37	-2,35	-2,35
M06HF-D3	-1,80	-1,99	-2,06	-2,03
CCSD(T)/CBS	-2,24			
гликоламид				
MP2	-0,73	-0,93	-1,09	-0,74
TPSS-D3	-1,70	-1,51	-1,54	-1,49
BLYP-D3	-1,48	-1,18	-1,13	-1,09
BP86-D3	-1,05	-0,88	-0,85	-0,75
PBE1PBE-D3	-1,51	-1,45	-1,48	-1,42
M05-D3	-1,43	-1,55	-1,67	-1,61
M06-D3	-1,41	-1,41	-1,45	-1,45
M052X-D3	-1,25	-1,42	-1,47	-1,42
M06HF-D3	-1,22	-1,11	-1,21	-1,26
CCSD(T)/CBS	-1,28			

Табела 13. Енергије интеракције у kcal/mol за оријентацију **3**, приказану на слици 60в, добијене коришћењем различитих метода и базних скупова

оријентација 3	сс-pVDZ	сс-pVTZ	aug-сс-pVDZ	6-31++G**
	тиосемикарбазид			
MP2	-3,46	-5,21	-5,71	-4,00
TPSS-D3	-5,79	-5,95	-6,00	-5,78
BLYP-D3	-6,20	-6,26	-6,11	-5,94
BP86-D3	-5,77	-6,22	-6,19	-6,01
PBE1PBE-D3	-5,57	-5,89	-5,98	-5,81
M05-D3	-5,94	-6,05	-6,45	-6,31
M06-D3	-5,66	-6,18	-6,54	-6,61
M052X-D3	-5,32	-5,92	-6,13	-6,08
M06HF-D3	-5,33	-5,88	-6,44	-6,39
CCSD(T)/CBS	-6,04			
семикарбазид				
MP2	-1,07	-2,63	-2,94	-1,68
TPSS-D3	-3,44	-3,64	-3,71	-3,48
BLYP-D3	-3,87	-3,95	-3,86	-3,64
BP86-D3	-3,40	-3,82	-3,79	-3,54
PBE1PBE-D3	-3,31	-3,69	-3,76	-3,55
M05-D3	-3,59	-3,88	-4,15	-4,00
M06-D3	-3,34	-4,08	-4,22	-4,13
M052X-D3	-2,99	-3,69	-3,81	-3,63
M06HF-D3	-2,97	-3,56	-3,99	-3,95
CCSD(T)/CBS	-3,61			
гликоламид				
MP2	1,25	0,06	-0,02	1,00
TPSS-D3	-0,94	-0,75	-0,78	-0,70
BLYP-D3	-1,14	-0,87	-0,71	-0,64
BP86-D3	-0,92	-0,84	-0,74	-0,62
PBE1PBE-D3	-0,82	-0,73	-0,76	-0,74
M05-D3	-0,83	-0,88	-0,99	-0,95
M06-D3	-0,38	-0,76	-0,68	-0,85
M052X-D3	-0,05	-0,22	-0,25	-0,32
M06HF-D3	-0,09	0,07	-0,19	-0,47
CCSD(T)/CBS	-0,65			

Табела 14. Енергије интеракције у kcal/mol за оријентацију **4**, приказану на слици 60г, добијене коришћењем различитих метода и базних скупова

оријентација 4	сс-pVDZ	сс-pVTZ	aug-сс-pVDZ	6-31++G**
	Тиосемикарбазид			
MP2	-1,35	-1,87	-2,14	-1,42
TPSS-D3	-2,63	-2,47	-2,51	-2,38
BLYP-D3	-2,32	-2,08	-2,01	-1,89
BP86-D3	-2,11	-2,02	-2,01	-1,88
PBE1PBE-D3	-2,50	-2,47	-2,54	-2,43
M05-D3	-2,34	-2,38	-2,60	-2,49
M06-D3	-2,17	-2,45	-2,61	-2,56
M052X-D3	-2,16	-2,40	-2,54	-2,49
M06HF-D3	-2,17	-2,44	-2,73	-2,67
CCSD(T)/CBS	-2,27			
семикарбазид				
MP2	-0,47	-0,98	-1,18	-0,68
TPSS-D3	-1,84	-1,76	-1,84	-1,77
BLYP-D3	-1,71	-1,56	-1,54	-1,46
BP86-D3	-1,44	-1,45	-1,48	-1,37
PBE1PBE-D3	-1,73	-1,76	-1,85	-1,78
M05-D3	-1,72	-1,75	-1,95	-1,90
M06-D3	-1,27	-1,49	-1,64	-1,61
M052X-D3	-1,43	-1,66	-1,77	-1,70
M06HF-D3	-1,32	-1,52	-1,82	-1,85
CCSD(T)/CBS	-1,55			
Гликоламид				
MP2	-0,99	-1,44	-1,55	-1,12
TPSS-D3	-2,18	-2,11	-2,05	-2,04
BLYP-D3	-2,00	-1,85	-1,69	-1,68
BP86-D3	-1,75	-1,72	-1,63	-1,58
PBE1PBE-D3	-2,06	-2,09	-2,07	-2,04
M05-D3	-1,99	-2,07	-2,15	-2,13
M06-D3	-1,81	-1,94	-2,05	-2,08
M052X-D3	-1,80	-1,99	-2,03	-2,00
M06HF-D3	-1,70	-1,86	-2,04	-2,10
CCSD(T)/CBS	-1,77			

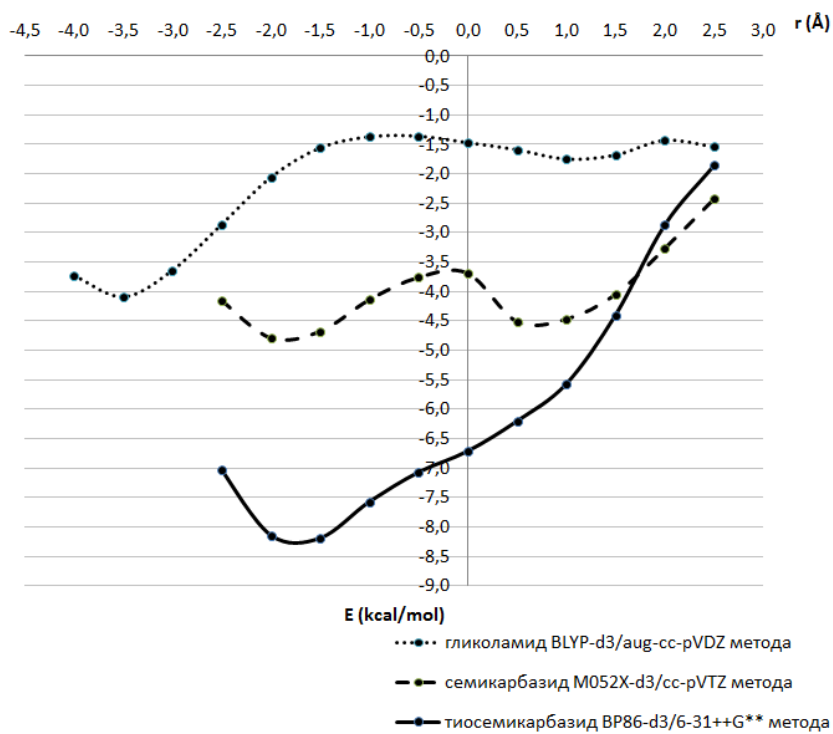
Табела 15. Енергије интеракције у kcal/mol за оријентацију **5**, приказану на слици 60д, добијене коришћењем различитих метода и базних скупова

оријентација 5	сс-pVDZ	сс-pVTZ	aug-сс-pVDZ	6-31++G**
	тиосемикарбазид			
MP2	-6,69	-8,15	-8,42	-6,98
TPSS-D3	-8,71	-8,65	-8,58	-8,69
BLYP-D3	-9,03	-8,90	-8,62	-8,74
BP86-D3	-8,93	-9,06	-8,85	-9,01
PBE1PBE-D3	-8,71	-8,79	-8,76	-8,86
M05-D3	-8,46	-8,46	-8,66	-8,75
M06-D3	-7,89	-8,23	-8,35	-8,59
M052X-D3	-8,24	-8,64	-8,76	-8,85
M06HF-D3	-8,58	-8,86	-9,41	-9,15
CCSD(T)/CBS	-8,60			
семикарбазид				
MP2	-4,93	-6,27	-6,39	-5,62
TPSS-D3	-6,99	-7,04	-6,99	-7,26
BLYP-D3	-7,22	-7,24	-7,03	-7,26
BP86-D3	-7,11	-7,33	-7,16	-7,43
PBE1PBE-D3	-7,07	-7,22	-7,19	-7,47
M05-D3	-6,71	-6,93	-7,01	-7,29
M06-D3	-6,44	-7,04	-7,01	-7,40
M052X-D3	-6,69	-7,22	-7,22	-7,53
M06HF-D3	-7,17	-7,55	-7,93	-8,22
CCSD(T)/CBS	-7,03			
гликоламид				
MP2	2,90	1,53	1,66	2,93
TPSS-D3	1,63	1,69	1,78	1,87
BLYP-D3	1,33	1,52	1,73	1,90
BP86-D3	1,27	1,22	1,43	1,60
PBE1PBE-D3	1,41	1,38	1,48	1,55
M05-D3	1,68	1,64	1,70	1,74
M06-D3	0,89	0,49	0,70	0,56
M052X-D3	1,38	1,15	1,22	1,29
M06HF-D3	0,85	0,64	0,65	0,63
CCSD(T)/CBS	0,91			

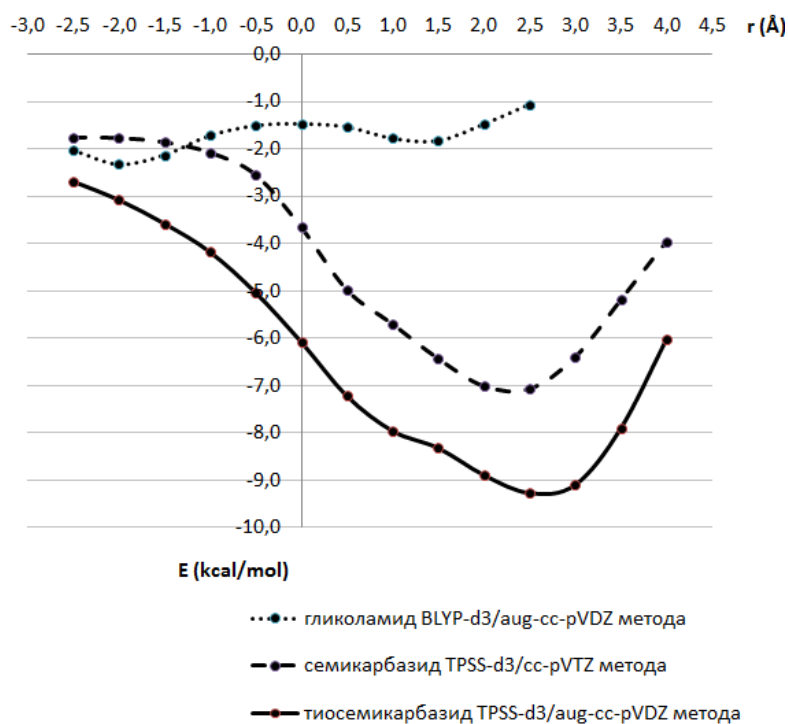
Криве потенцијалне енергије дуж Ω -C правца су рачунате BP86-D3/6-31++G** методом за тиосемикарбазид, M052X-D3/cc-pVTZ методом за семикарбазид и BLYP-D3/aug-cc-pVDZ методом за гликоламид, пошто ове методе дају добре резултате за оријентације 1 (табела 11), 2 (табела 12) и 3 (табела 13), а то су оријентације које припадају правцу Ω -C (хоризонтална померања центара прстенова износе $-2,5 \text{ \AA}$, у оријентацији 1, $2,5 \text{ \AA}$ у оријентацији 2 и 0 \AA у оријентацији 3), док су за рачунање кривих потенцијалне енергије дуж нормалног правца одабране методе које дају добре резултате за оријентације 3 (табела 13), 4 (табела 14) и 5 (табела 15), а то су: TPSS-D3/aug-cc-pVDZ за тиосемикарбазид, TPSS-D3/cc-pVTZ за семикарбазид и BLYP-D3/aug-cc-pVDZ за гликоламид.

3.2.2.2. Енергије стекинг интеракција

Површине потенцијалних енергија, су рачунате померањем молекула у антипаралелном положају, једног у односу на други, дуж правца Ω -C и дуж нормалног правца. За сваку поједину вредност хоризонталног померања је мењано растојање између равни прстенова, како би се добио минимум енергије за дато хоризонтално померање, који одговара оптималном растојању између прстенова. Криве потенцијалне енергије, које представљају зависност енергија интеракције при оптималним растојањима између прстенова од хоризонталног померања, приказане су на слици б1.



(а)



(б)

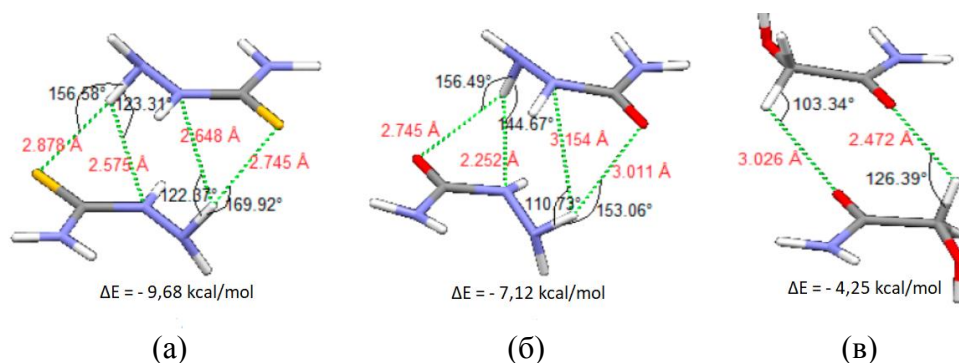
Слика 61. Криве потенцијалне енергије за стекинг интеракције у димерима тиосемикарбазида, семикарбазида и гликоламида израчунате дуж Ω -С правца (а) и дуж правца нормалног на Ω -С (б).

Минимуми на кривој потенцијалне енергије дуж правца Ω -С се налазе на хоризонталним померањима од $-1,5 \text{ \AA}$ за тиосемикарбазид, $-2,0 \text{ \AA}$ за семикарбазид и $-3,5 \text{ \AA}$ за гликоламид. За геометрије на овим минимумима, израчунате су енергије интеракција на CCSD(T)/CBS нивоу и оне износе $-7,66 \text{ kcal/mol}$ за тиосемикарбазид, $-4,90 \text{ kcal/mol}$ за семикарбазид и $-4,25 \text{ kcal/mol}$ за гликоламид.. Минимуми на кривој потенцијалне енергије дуж правца нормалног на Ω -С су на хоризонталним померањима од $2,5 \text{ \AA}$ за молекуле тиосемикарбазида и семикарбазида, са енергијама интеракција од $-9,68 \text{ kcal/mol}$ и $-7,12 \text{ kcal/mol}$ на CCSD(T)/CBS нивоу (табела 16), док је минимум у случају гликоламида на хоризонталном померању од $-2,0 \text{ \AA}$ и износи $-2,21 \text{ kcal/mol}$ на CCSD(T)/CBS нивоу.

Табела 16. Енергије интеракције (у kcal/mol) и хоризонтална померања центара прстенова (у \AA) минимума на кривама потенцијалне енергије за сва три посматрана димера

модел-систем	r	E CCSD(T)/CBS	r	E CCSD(T)/CBS
1	-1,5	-7,66	2,5	-9,68
2	-2,0	-4,90	2,5	-7,12
3	-3,5	-4,25	-2,0	-2,21
4	0,0	-4,84	-1,0	-4,89
5	0,0	-2,95	-1,0	-2,95

Најстабилније интеракције у случају сва три модел-система су добијене за геометрије које су повољне за грађење међумолекулских водоничних веза (слика 62).

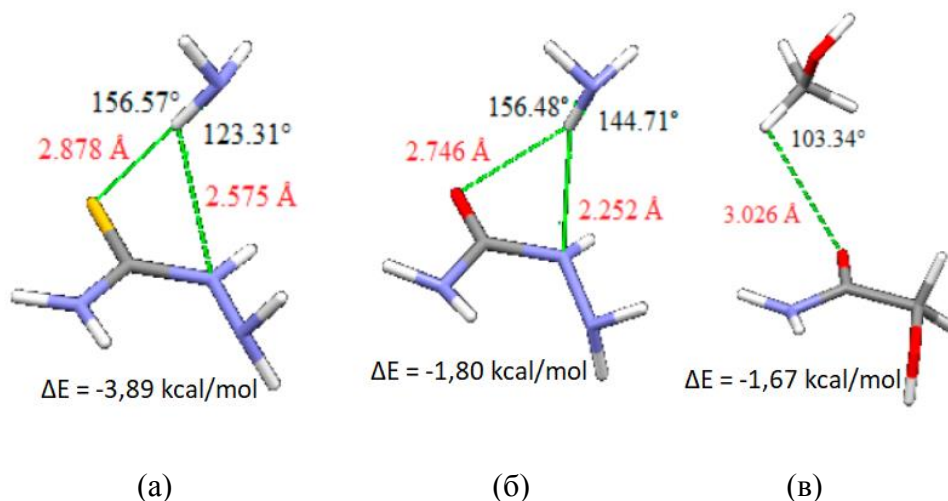


Слика 62. Геометрије минимума енергије у димерима: тиосемикарбазида (а), семикарбазида (б) и гликоламида (в).

Енергије су значајно јаче него у сличним системима без међумолекулских водоничних веза (табеле 9 и 16), а и положаји минимума се значајно разликују. У димерима тиосемикарбазида и семикарбазида јављају се две водоничне везе које су бифурковане. Међумолекулске водоничне везе се формирају између атома азота у положају А, као донора (слике 51б и 62) и сумпора (у димеру тиосемикарбазида) или кисеоника (у димеру семикарбазида) и азота у положају Х, као акцептора (слике 51б и 62а,б).

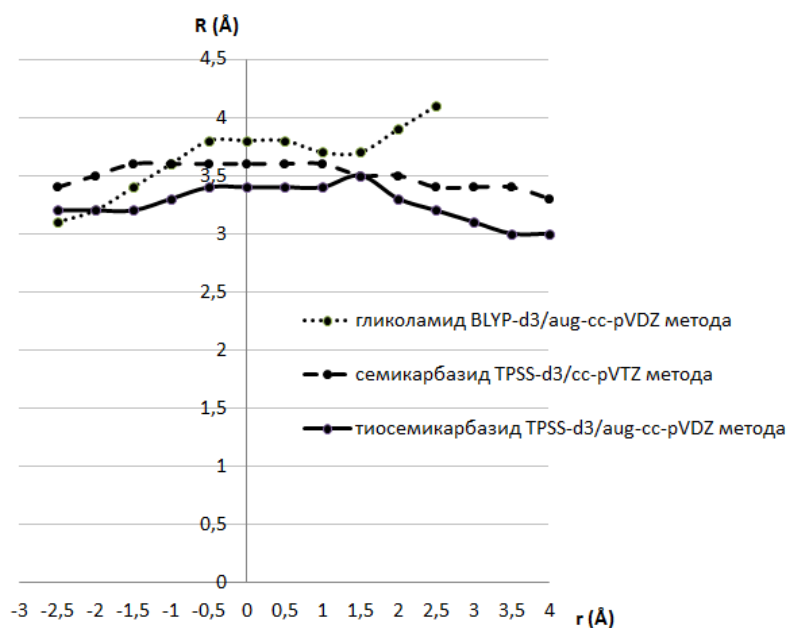
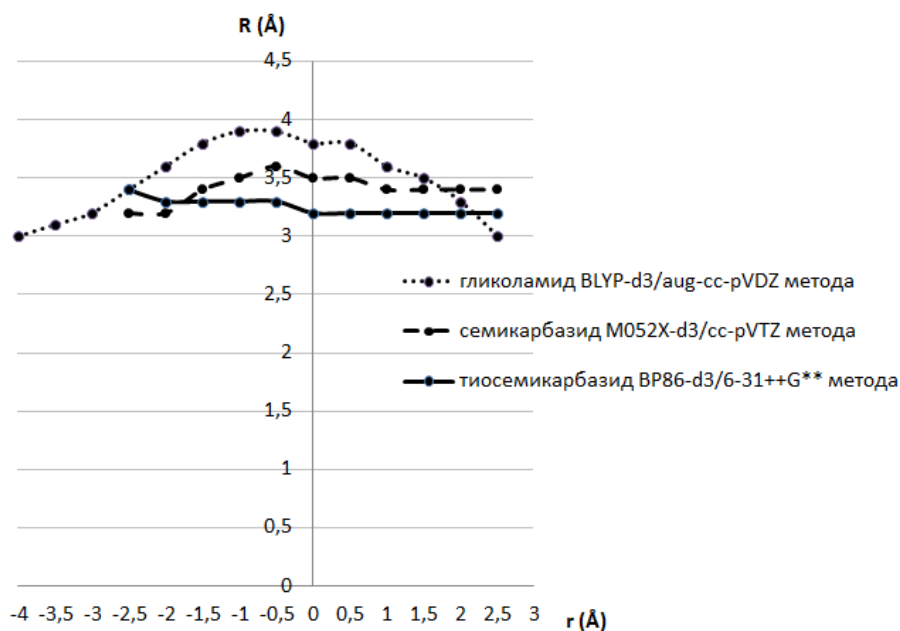
У димеру гликоламида, међумолекулска водонична веза се формира између тетрадарског угљениковог атома у положају Х (слика 51б) и кисеониковог атома карбонилне групе (слика 62в). С-Н/О интеракције које се јављају у димеру гликоламида су слабије од водоничних веза које се јављају у димерима тиосемикарбазида и семикарбазида, а осим тога оне нису бифурковане, што је разлог због кога су интеракције гликоламида слабије.

Урађени су и прорачуни на модел-системима који се састоје од хетеродимера амонијака са тиосемикарбазидом и семикарбазидом, као и гликоламида са метанолом (слика 63) како би се проценио утицај водоничних веза на укупну енергију интеракција, с обзиром да геометрије у кристалним структурама упућују и на постојање стекинг интеракција (слике 52 и 53).



Слика 63. Модел-системи коришћени за рачунање енергија водоничних веза, присутних у интеракцијама хомодимера: амонијака са тиосемикарбазидом (а); амонијака са семикарбазидом (б) и гликоламида са метанолом (в).

У геометријама хетеродимера приказаних на слици 61 задржани су положаји интерагујућих атома, односно положаји NH и CH веза које граде међумолекулске водоничне везе, односно дужине веза и валенциони углови, као што су и међусобни положаји мономера исти као у геометријама минимума приказаним на слици 62. Такође су и енергије рачунате коришћењем истих метода које су коришћене за целе молекуле (слика 61, табела 16), тј. TPSS-D3/aug-cc-pVDZ за димер тиосемикарбазид/амонијак, TPSS-D3/cc-pVTZ за димер семикарбазид/амонијак и BLYP-D3/aug-cc-pVDZ за димер гликоламид/метанол. Израчунате енергије водоничних веза су: -3,89 kcal/mol за димер тиосемикарбазид/амонијак, -1,80 kcal/mol за димер семикарбазид/амонијак и -1,67 kcal/mol за димер гликоламид/метанол. Иако су доприноси међумолекулских водоничних веза укупним енергијама интеракција значајни, нарочито због тога што се у сваком димеру јављају по две такве водоничне везе, укупне енергије интеракција, приказане у табели 16, су веће од двоструке вредности енергије одговарајуће водоничне везе, што указује на значајан удео стекинг интеракција.



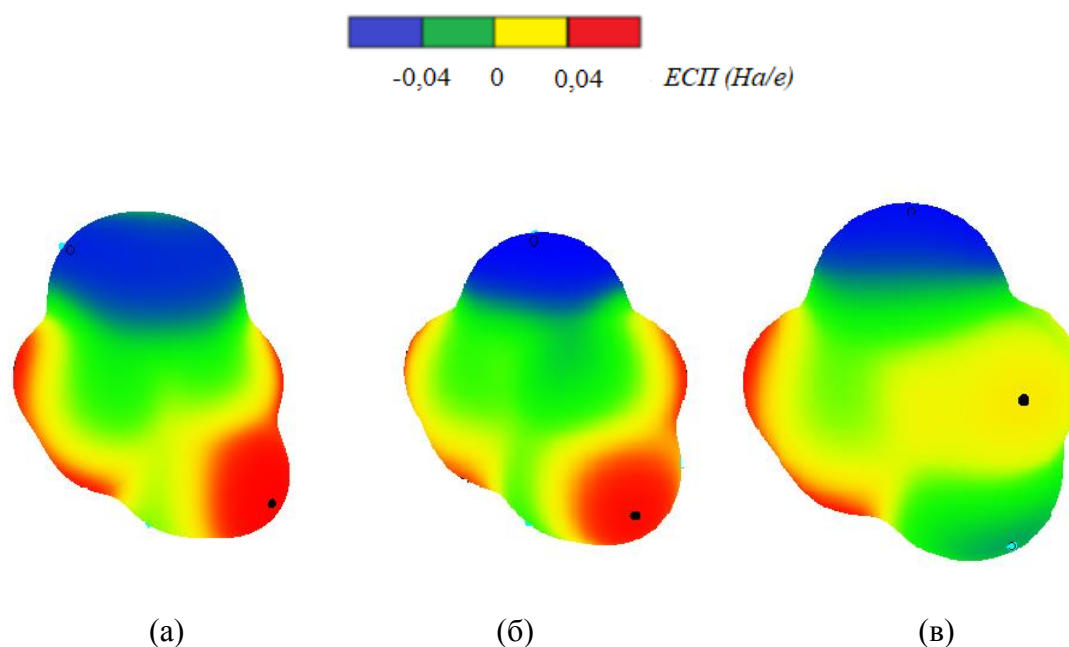
Слика 64. Зависности растојања између равни интерагујућих прстенова од хоризонталног померања центара прстенова.

Зависности растојања између равни интерагујућих прстенова од хоризонталног померања, добијене квантохемијским прорачунима, приказане су на слици 64. Растојања су краћа у случају тиосемикарбазида него у случају семикарбазида, што је у складу са јачинама интеракција. Види се, такође, да су растојања код тиосемикарбазида и семикарбазида приближно константна,

углавном у опсегу између 3,0 Å и 3,5 Å, што је у складу са подацима из кристалних структура (слике 53 и 57). Код гликоламида су растојања између равни у димеру углавном нешто већа.

3.2.2.3. Мапе електростатичких потенцијала

Мапе електростатичких потенцијала за сва три молекула, који су одабрани као модел системи, приказане су на слици 65.



Слика 65. Мапе електростатичких потенцијала молекула тиосемикарбазида (а), семикарбазида (б) и гликоламида (в), са назначеним положајима локалних максимума (пун круг) и минимума (празан круг).

Таласне функције су рачунате MP2/сс-pVTZ методом, користећи програм *Gaussian 09*, док су мапе израчунате из добијених таласних функција и визуализоване коришћењем програма *WFA-SAS*.

Локални минимуми износе: на атому сумпора тиосемикарбазида -0,052 Ha/e; на атому кисеоника семикарбазида -0,070 Ha/e; на атому кисеоника гликоламида -0,070 Ha/e; Локални максимуми на атомима водоника који граде

међумолекулску водоничну везу износи: 0,069 На/е за молекул тиосемикарбазида, 0,061 На/е за молекул семикарбазида и 0,024 На/е за молекул гликоламида.

Интеракције су јаче у случају тиосемикарбазида, него у случају семикарбазида, за скоро све вредности хоризонталног померања (слика 61), вероватно као последица веће делокализације електронске густине, која се може очекивати због присуства атома сумпора, који је већи од атома кисеоника. Мапе електростатичких потенцијала то потврђују, јер је негативно наелектрисање више делокализовано код тиосемикарбазида (слика 65). Значајан је и утицај водоничне везе, тачније поларизације водониковог атома који у њој учествује. Наиме, водоников атом који учествује у међумолекулској интеракцији је мало киселији (са већим парцијално позитивним наелектрисањем) код тиосемикарбазида (0,069 На/е), него код семикарбазида (0,061 На/е) (слика 65). Водоников атом гликоламида, који учествује у СН/О интеракцијама, је парцијално мање позитиван него водоникови атоми тиосемикарбазида и семикарбазида, који учествују у грађењу међумолекулске водоничне везе, док је кисеоников атом гликоламида, који учествује у СН/О интеракцијама, парцијално мање негативан него атоми сумпора или кисеоника у случају тиосемикарбазида и семикарбазида.

Подаци из мапа електростатичких потенцијала су, на квалитативном нивоу, у складу са израчунатим енергијама интеракција.

3.3. СТЕКИНГ ИНТЕРАКЦИЈЕ ЗАСИЋЕНИХ ПЛАНАРНИХ ПРСТЕНОВА ФОРМИРАНИХ ВОДОНИЧНИМ ВЕЗИВАЊЕМ И С₆-АРОМАТИЧНИХ ПРСТЕНОВА

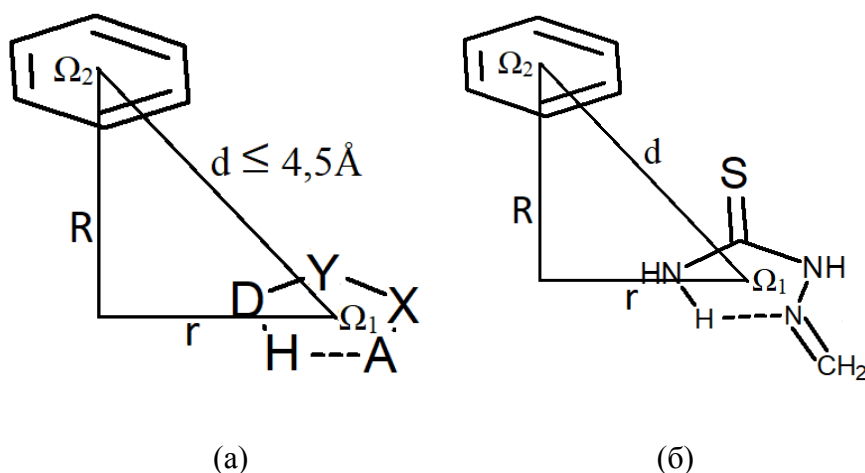
Стекинг интеракције засићених планарних прстенова формираних водоничним везивањем и С₆-ароматичних прстенова су проучаване анализом кристалних структура из Кембричке базе структурних података и квантнохемијским прорачунима енергија интеракција на одабраним модел системима¹⁶². Стекинг интеракције прстенова формираних водоничним везивањем и С₆-ароматичних прстенова су поређене са стекинг интеракцијама које прстенови, формирани водоничним везивањем, граде међусобно.

Одвојено су проучаване структуре молекула који садрже оба типа прстенова (прстенове формиране водоничним везивањем и С₆-ароматичне прстенове) како би било утврђено да ли су повољније оријентације при којима у кристалним структурама постоји контакт између два прстена формирана водоничним везивањем, два ароматична прстена или хибридни контакт (између ароматичног прстена и прстена формираног водоничним везивањем). Рачунате су и енергије интеракција при различитим оријентацијама ових молекула.

Анализа је, као и у претходним поглављима, ограничена на петочлане прстенове формиране водоничним везивањем.

3.3.1. Претрага и анализа кристалних структура из Кембричке базе структурних података

Претрага Кембричке базе структурних података (верзија 5.36 и додаци, фебруар 2015) је урађена коришћењем програма ConQuest 1.17. На слици 66 су приказани услови претраге и модел системи који су коришћени за рачунање јачине интеракција.

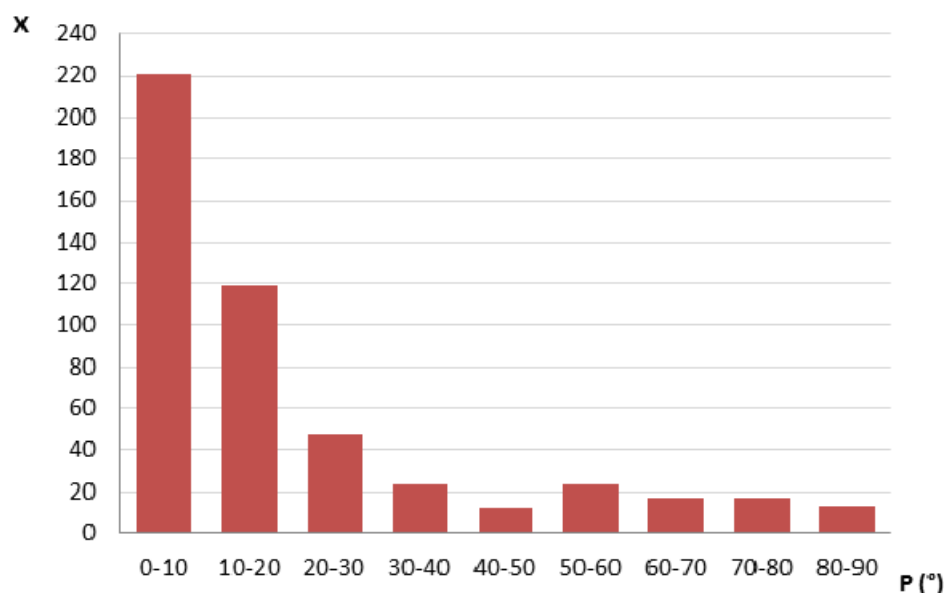


Слика 66. Ознаке атома и геометријски параметри коришћени за претрагу кристалних структура у којима се јављају интеракције засићених прстенова формираних водоничним везивањем и C_6 -ароматичних прстенова (а); хетеродимер 2-метиленхидразинкарботиоамида и бензена који је коришћен као модел-систем за рачунање енергија стекинг интеракција засићених прстенова формираних водоничним везивањем и C_6 -ароматичних прстенова (б).

Услови претраге су исти као услови 1-6 и 8 из поглавља 3.1.1. Растојање између центара прстенова, које износи највише 4,5 Å (критеријум 7) се у овом случају односи на центар прстена формираног водоничним везивањем и C_6 -ароматичног прстена. Прстенови формирани водоничним везивањем немају могућност грађења споредних међумолекулских интеракција, с обзиром да је претрага ограничена само на прстенове код којих сви атоми у прстену припадају планарним групама.

Број структура у Кембричкој бази структурних података које садрже оба типа прстенова, приказана на слици 66, је 1985. Број прстенова формираних водоничним везивањем, односно структура које задовољавају само ограничења 1-

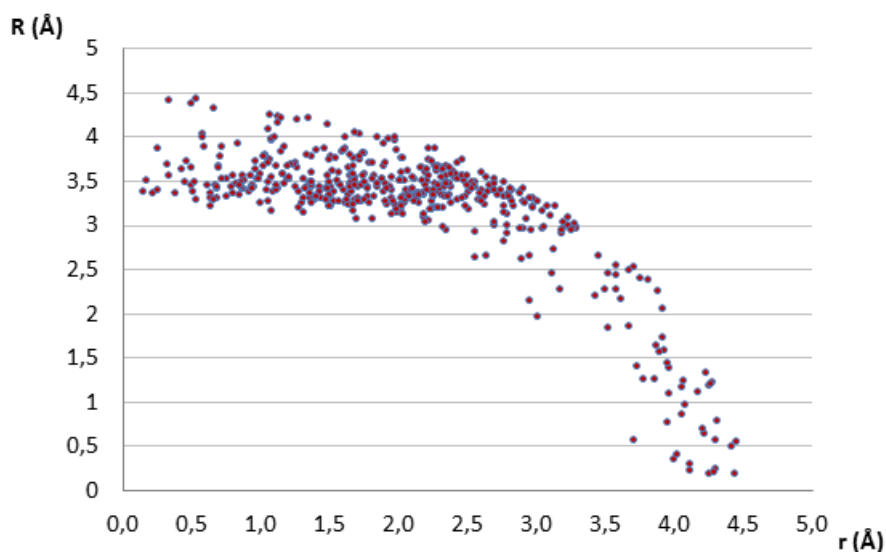
6 и ограничење 8 из поглавља 3.1.1, је 1053. Критеријум 7, који дефинише контакте између прстенова на основу удаљености њихових центара, даје 493 контакта (47% од 1053 нађена прстена). Удео структура у којима постоји контакт између прстенова формираних водоничним везивањем и C_6 -ароматичних прстенова (47% од 1053 пронађених структура које садрже прстенове формиране водоничним везивањем) је нешто већи од удела структура у којима постоји међусобни контакт између прстенова формираних водоничним везивањем (31% од пронађених 978 структура које садрже прстенове формиране водоничним везивањем) (поглавље 3.1.1).



Слика 67. Расподела угла између равни прстенова формираних водоничним везивањем и C_6 -ароматичних прстенова.

Расподела угла између равни два прстена, чија је схема на слици 64, приказана је хистограмом на слици 67. Контакти су углавном паралелни, с обзиром да се у опсегу углова 0-10° налази највећи број контаката (221 контакт, што чини 44,8 % од укупно 493 пронађена контаката између оба типа прстенова). У међусобним контактима прстенова формираних водоничним везивањем, без интермолекулских водоничних веза, 86% контаката (264 од укупно пронађених 307 контаката) су контакти паралелне оријентације (поглавље 3.1.1). У контактима прстенова формираних водоничним везивањем, са међумолекулским

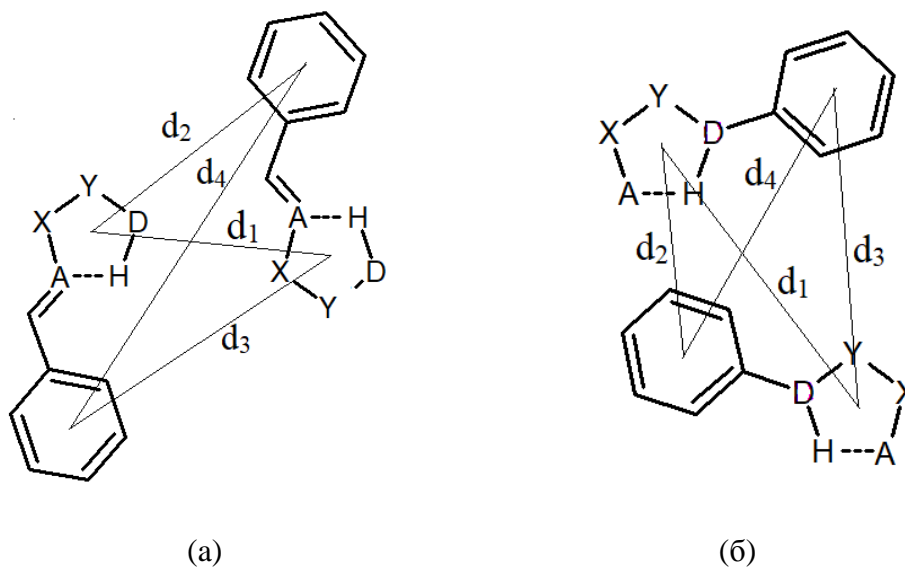
водоничним везама, 82% свих пронађених контаката има паралелну оријентацију (289 од укупно 352 контакта) (поглавље 3.2.1).



Слика 68. Зависност растојања између равни прстенова формираних водоничним везивањем и C_6 -ароматичних прстенова од хоризонталног померања центара прстенова једног у односу на други.

Зависност растојања између равни прстенова од хоризонталног померања центара прстенова једног у односу на други је дата на слици 68. Растојања између равни код паралелних контаката се углавном налазе у интервалу од 3,Å до 4,0 Å, као и у случају међусобних контаката прстенова формираних водоничним везивањем (поглавље 3.1.1), а такође и ароматичних стекинг интеракција^{65a-c,79,86,208}.

Нарочито су интересантне структуре молекула у којима су заступљена оба типа прстена (слика 69). Осим тога, кристалне структуре молекула који садрже оба типа прстена чине већину укупно пронађених контаката. На пример, 129 међумолекулских паралелних контаката (58% од укупно 221 паралелног контакта) су контакти између молекула у којима је C_6 -ароматична група везана за акцепторски атом преко једног планарног угљениковог атома. Примећене су и структуре које садрже молекулски фрагмент приказан на слици 69б, где је C_6 -ароматична група директно везана за донорски атом, мада су оне мање бројне (21 контакт или 9,5% од 221 паралелног контакта).



Слика 69. Неке од најчешћих кристалних структура које садрже оба типа прстенова у молекулу; молекули типа А (а) и молекули типа Б (б)

У табели 17 приказан је број структура типа молекула приказаног на слици 69а, заједно са бројем контаката између појединих врста прстенова. Контакти између исте врсте прстенова (између прстенова формираних водоничним везивањем или између C_6 -ароматичних прстенова) су приближно подједнако бројни, док су хибридни контакти (између прстенова формираних водоничним везивањем и C_6 -ароматичних прстенова) око три пута бројнији, што је вероватно последица могућности грађења две симултане интеракције прстенова формираних водоничним везивањем и C_6 -ароматичних прстенова између два молекула.

Табела 17. Број паралелних интеракција молекула типа А у кристалним структурама

број структура које садрже молекуле типа А	паралелни контакти између прстенова формираних водоничним везивањем	хибридни контакти	контакти између ароматичних прстенова
538	46 (9%)	129 (24%)	40 (7%)

У табели 18 дати су подаци о броју симултаних контаката који се јављају у кристалним структурама молекула приказаних на слици 69а. Значајно преовлађују структуре у којима постоје два хибридна контакта (80 структура, што чини 14,87% свих структура у којима се јавља структурни мотив са слике 69а или 62% од укупно 129 хибридних контаката структурног модела А). Може се закључити да су две интеракције између прстенова различитог типа вероватно енергетски повољније од збира две истоврсне интеракције (интеракције прстенова формираних водоничним везивањем и интеракције C₆-ароматичних прстенова).

Табела 18. Број симултаних контаката у кристалним структурама молекула типа А, са процентима у односу на укупан број структура које садрже молекул А

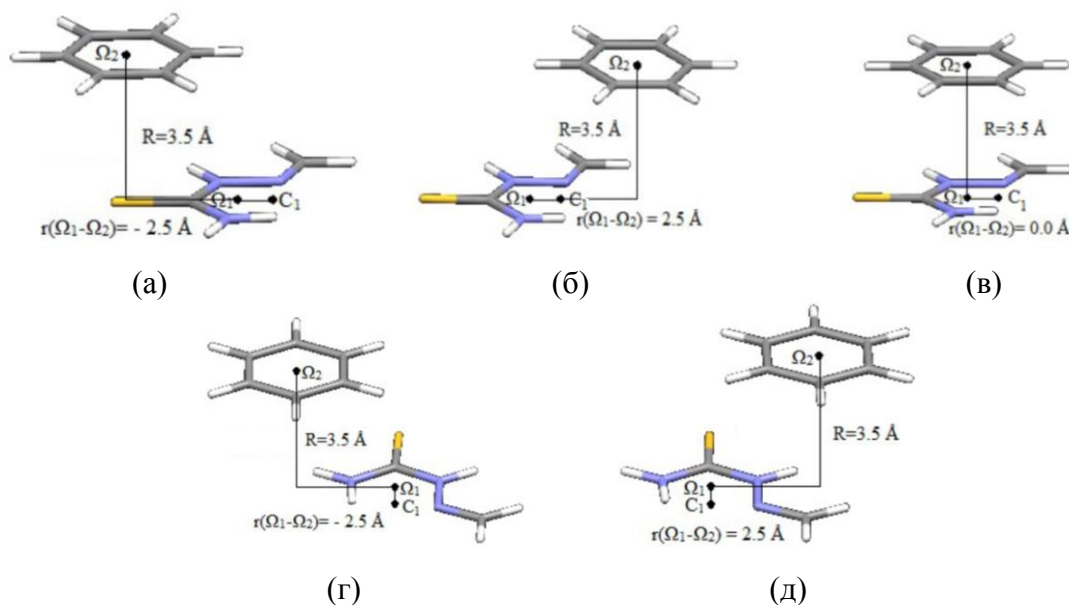
Тип контаката	Број контаката
Контакт између прстенова формираних водоничним везивањем и хибридни контакт	4 (0,01 %)
Контакт између прстенова формираних водоничним везивањем и контакт између ароматичних прстенова	8 (0,01%)
Два хибридна контакта	80 (14,87 %)
Контакт између ароматичних прстенова и хибридни контакт	8 (0,01 %)

3.3.2. Квантнохемијски прорачуни

3.3.2.1. Одабир најбољих метода за рачунање кривих потенцијалне енергије

Тестиране су различите методе за рачунање кривих потенцијалне енергије, укључујући MP2 и DFT са функционалима коригованим D3 корекцијом. Такође је испитан и ефекат базног скупа, коришћењем cc-pVDZ, cc-pVTZ, aug-cc-pVDZ, 6-31++G** базних скупова.

Одабир најбоље методе за рачунање јачине стекинг интеракција за дату геометрију је заснован на добром слагању са резултатима добијеним CCSD(T)/CBS методом, при чему је енергија CCSD(T) методе на комплетном базном скупу апроксимирана методом Мекија и Ди Лабија. Одабрано је пет модел-система са паралелним геометријама димера 2-метилиденхидразинкарботиоамида и бензена, који су приказани на слици 70: геометрије са хоризонталним померањима центара прстенова једног у односу на други од $-2,5 \text{ \AA}$ и $2,5 \text{ \AA}$ дуж правца Ω_1 -C (слика 70а и б), сендвич геометрија (слика 70в), и геометрије са хоризонталним померањима центара прстенова од $-2,5 \text{ \AA}$ и $2,5 \text{ \AA}$ дуж нормале на правац Ω_1 -C (слика 70г и 70д).



Слика 70. Оријентације димера 2-метилиденхидразинкарботиоамида и бензена одабране за поређење енергија добијених различитим методама са енергијом добијеном CCSD(T) методом на комплетном базном скупу.

Табела 19. Енергије интеракције у kcal/mol, добијене различитим методама за оријентацију 1

оријентација 1	cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc-pVDZ	6-31++G**
MP2	0,26	-2,03	-2,68	-0,59
TPSS-D3	-1,35	-1,48	-1,76	-1,48
BLYP-D3	-1,32	-1,75	-1,74	-1,57
BP86-D3	-1,80	-2,26	-2,38	-2,10
PBE1PBE-D3	-0,99	-1,27	-1,50	-1,25
M05-D3	-0,83	-1,00	-1,50	-1,26
M06-D3	-2,01	-2,39	-2,93	-2,66
M052X-D3	-0,78	-1,32	-1,66	-1,36
M06HF-D3	-1,34	-1,43	-2,34	-1,75
CCSD(T)/CBS	-2,01			

Табела 20. Енергије интеракције у kcal/mol, добијене различитим методама за оријентацију 2

оријентација 2	cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc-pVDZ	6-31++G**
MP2	-1,52	-2,63	-3,00	-1,96
TPSS-D3	-2,52	-2,62	-2,65	-2,56
BLYP-D3	-2,27	-2,37	-2,27	-2,22
BP86-D3	-2,22	-2,43	-2,43	-2,32
PBE1PBE-D3	-2,46	-2,62	-2,69	-2,60
M05-D3	-2,56	-2,63	-2,91	-2,84
M06-D3	-2,65	-2,76	-3,25	-3,15
M052X-D3	-2,35	-2,65	-2,83	-2,75
M06HF-D3	-2,33	-2,37	-2,87	-2,77
CCSD(T)/CBS	-2,63			

Табела 21. Енергије интеракције у kcal/mol, добијене различитим методама за оријентацију 3

оријентација 3	cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc-pVDZ	6-31++G**
MP2	-1,80	-4,01	-4,62	-2,44
TPSS-D3	-3,54	-3,63	-3,72	-3,56
BLYP-D3	-3,66	-3,93	-3,74	-3,63
BP86-D3	-4,00	-4,36	-4,38	-4,18
PBE1PBE-D3	-3,31	-3,49	-3,60	-3,45
M05-D3	-3,44	-3,36	-3,81	-3,64
M06-D3	-4,19	-4,24	-5,09	-4,92
M052X-D3	-3,18	-3,46	-3,81	-3,69
M06HF-D3	-3,75	-3,38	-4,44	-4,33
CCSD(T)/CBS	-3,94			

Табела 22. Енергије интеракције у kcal/mol, добијене различитим методама за оријентацију 4

оријентација 4	cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc-pVDZ	6-31++G**
MP2	-1,89	-3,02	-3,44	-2,38
TPSS-D3	-3,14	-3,18	-3,25	-3,20
BLYP-D3	-2,90	-2,95	-2,87	-2,85
BP86-D3	-2,90	-3,06	-3,09	-3,04
PBE1PBE-D3	-3,07	-3,20	-3,29	-3,24
M05-D3	-3,08	-3,14	-3,44	-3,39
M06-D3	-3,33	-3,49	-3,98	-3,94
M052X-D3	-2,93	-3,23	-3,42	-3,39
M06HF-D3	-3,22	-3,27	-3,83	-3,76
CCSD(T)/CBS	-3,13			

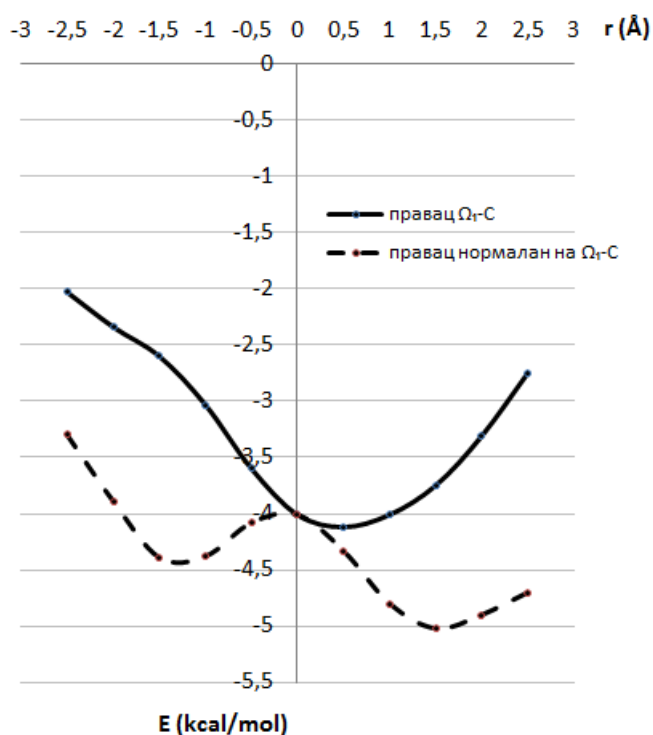
Табела 23. Енергије интеракције у kcal/mol, добијене различитим методама за оријентацију 5

оријентација 5	cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc-pVDZ	6-31++G**
MP2	-2,73	-4,43	-4,99	-3,46
TPSS-D3	-3,96	-4,11	-4,18	-4,15
BLYP-D3	-3,81	-4,06	-3,91	-3,93
BP86-D3	-4,02	-4,32	-4,34	-4,30
PBE1PBE-D3	-3,94	-4,14	-4,25	-4,24
M05-D3	-4,06	-4,08	-4,53	-4,50
M06-D3	-4,60	-4,70	-5,51	-5,46
M052X-D3	-3,96	-4,31	-4,59	-4,58
M06HF-D3	-4,48	-4,35	-5,21	-5,16
CCSD(T)/CBS	-4,37			

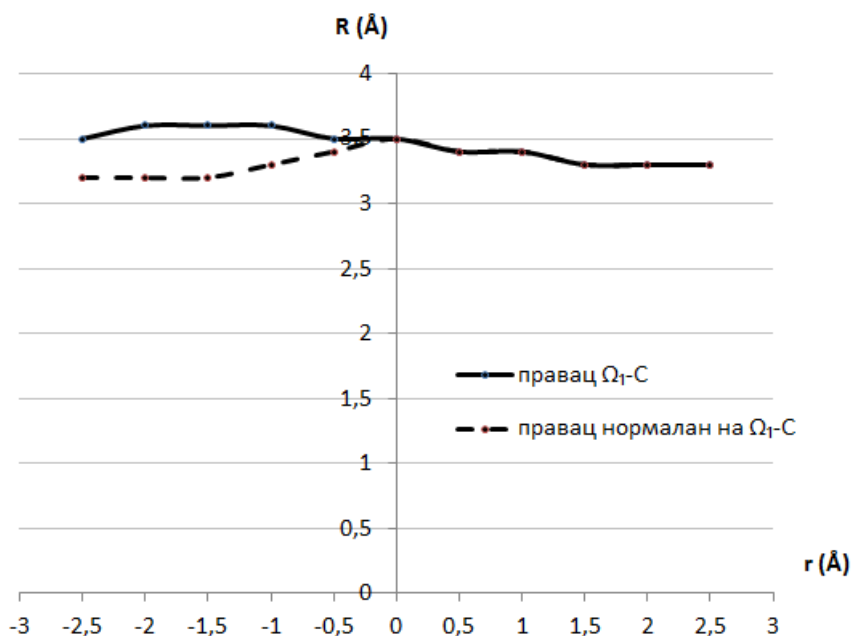
Енергије интеракција добијене различитим методама за сваку одабрану геометрију, дате су у табелама 19 до 23. Подаци у табелама указују да је метода која је показала слагање са CCSD(T)/CBS за свих пет геометрија MP2 метода са cc-pVTZ базним скупом (табеле 19 до 23).

3.3.2.2. Енергије стекинг интеракција

Криве потенцијалних енергија интеракција, рачунате MP2/cc-pVTZ методом дате су на слици 71, док су израчунате зависности оптималних растојања између равни прстенова од хоризонталног померања центара прстенова дате на слици 72. Површине потенцијалне енергије су рачунате променом растојања између паралелних равни мономера за различите вредности хоризонталног померања, тако да се за свако хоризонтално померање добије оптимално растојање на коме је интеракција најповољнија (односно, енергија интеракције је минимална). Криве потенцијалне енергије (слика 71) су представљене као зависности добијених минимума енергија интеракције од хоризонталног померања.

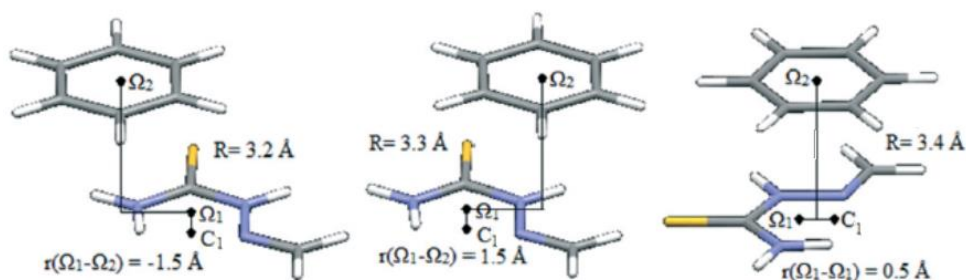


Слика 71. Криве потенцијалне енергије за геометрије са хоризонталним померањима центара прстенова једног у односу на други (а) и геометрије са хоризонталним померањима центара прстенова дуж нормале на правац Ω_1 -C (б).



Слика 72. Зависности растојања између равни прстенова од хоризонталног померања центара прстенова за геометрије са хоризонталним померањима центара прстенова једног у односу на други (а) и геометрије са хоризонталним померањима центара прстенова дуж нормале на правац Ω_1 -C (б).

Геометрије минимума су паралелно-померене, што је уобичајен тип геометрије, када се ради о стекинг интеракцијама^{65a-c,79,86,208}. Дуж правца Ω_1 -C минимум се јавља на хоризонталном померању од 0,5 Å и интеракција је слабија у односу на минимуме дуж нормалног правца, који се јављају на хоризонталним померањима од -1,5 Å и 1,5 Å (слика 69). Геометрије минимума су дате на слици 71.



Слика 73. Геометрије минимума енергије стекинг интеракција у димеру 2-метиленхидразинкарботиоамида и бензена са хоризонталним померањима од -1,5 Å (а) и 1,5 Å (б) дуж правца нормалног на Ω_1 -C и геометрија минимума енергије стекинг интеракције са хоризонталним померањем од 0,5 Å дуж правца Ω_1 -C (в).

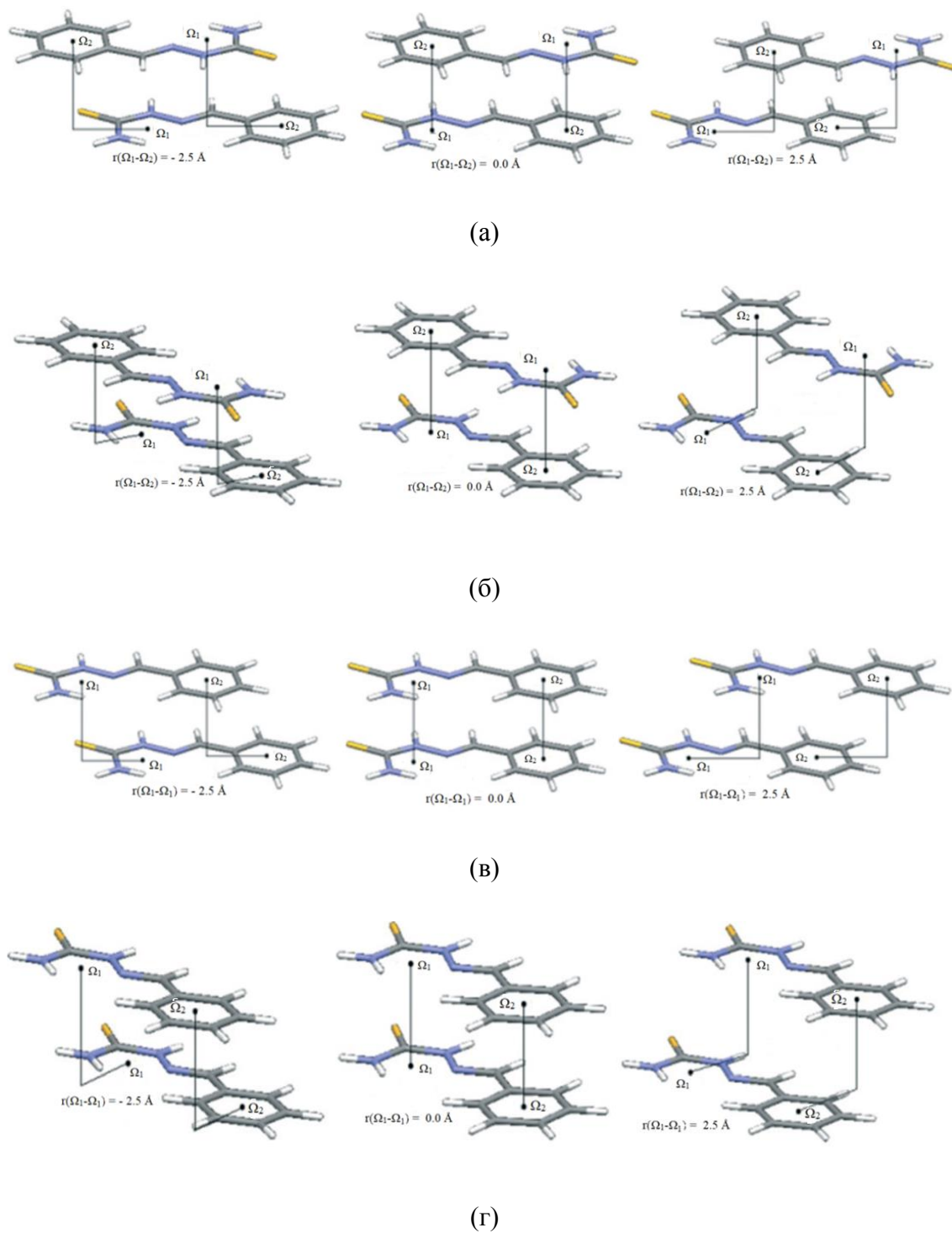
У положају приказаном на слици 73а израчуната енергија, на хоризонталном померању од -1,5 Å, дуж правца нормалног на Ω_1 -C, укључује само стекинг интеракције, док у положају приказаном на слици 73б, на хоризонталном померању од 1,5 Å, дуж правца нормалног на Ω_1 -C, укупна интеракција потиче и од преклапања бензеновог прстена са двоструко везаном метиленском групом, а не само од стекинг интеракције. Енергија на хоризонталном померању од -1,5 Å дуж правца нормалног на Ω_1 -C износи -4,38 kcal/mol на CCSD(T)/CBS нивоу, што је упоредиво са енергијом стекинг интеракције димера 2-метиленхидразинкарботиоамида, која износи -4,89 kcal/mol (табела 9, поглавље 3.1) и значајно енергетски повољније од стекинг интеракције димера бензена⁷⁷ (-2,73 kcal/mol). Занимљива је чињеница да стекинг интеракција димера 2-метиленхидразинкарботиоамида није значајно фаворизирана у односу на стекинг хетеродимера 2-метиленхидразинкарботиоамида и бензена, с обзиром да у првом случају

постоје интеракције дипола, док у другом случају оне не постоје, с обзиром да молекула бензена не поседује диполни момент.

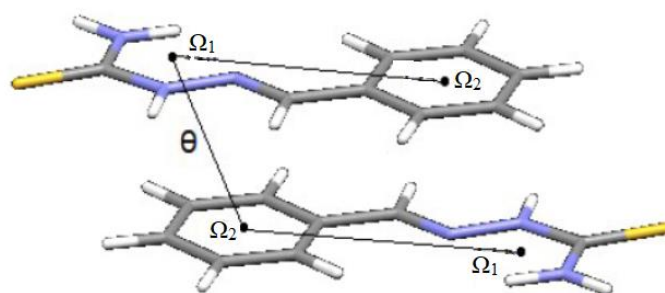
Криве потенцијалне енергије стекинг интеракција су урађене и за димер молекула *E*-бензилиденхидразинкарботиоамида, који припада групи структура А (слика 69а). За прорачуне је коришћена MP2/cc-pVTZ метода, пошто је у складу са CCSD(T)/CBS методом за енергије интеракција димера 2-метиленхидразинкарботиоамид/бензен (табела 19 до 23).

Криве потенцијалне енергије, рачунате су за геометрије димера у различитим међусобним положајима, при паралелној и антипаралелној оријентацији молекула, дуж правца Ω_1 - Ω_2 истог молекула и дуж нормалног правца (слика 74).

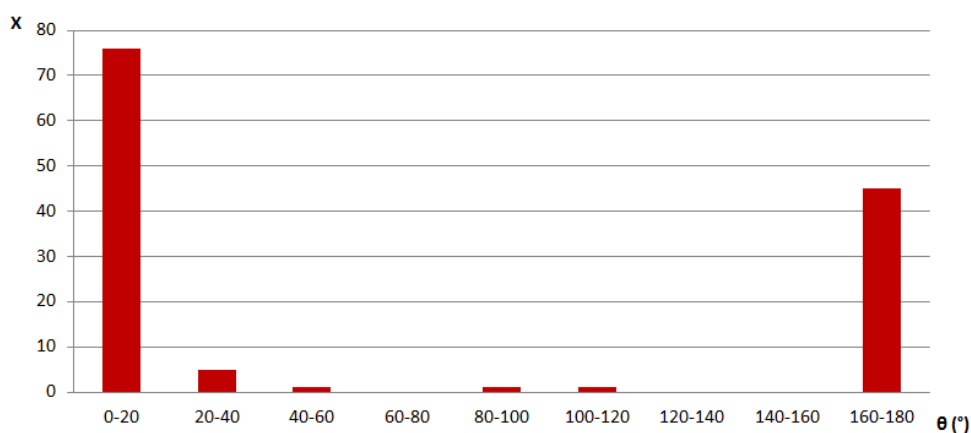
Подаци из Кембричке базе структурних података указују да су паралелна и антипаралелна оријентација готово искључиво заступљене у кристалним структурама. Торзиони угао θ , чији је приказ дат на слици 75, налази се углавном у интервалу од 0 до 20° (слика 76), што одговара антипаралелној оријентацији молекула. При антипаралелној оријентацији молекула могуће су две интеракције између прстена формираног водоничним везивањем и ароматичног прстена (слика 77б).



Слика 74. Геометрије димера Е-бензилиденхидразинкарботиоамида у различитим међусобним положајима: при антипаралелној оријентацији дуж правца Ω_1 - Ω_2 истог молекула (а); при антипаралелној оријентацији дуж нормалног правца (б); при паралелној оријентацији дуж правца Ω_1 - Ω_2 истог молекула (в) и при паралелној оријентацији дуж нормалног правца (г).

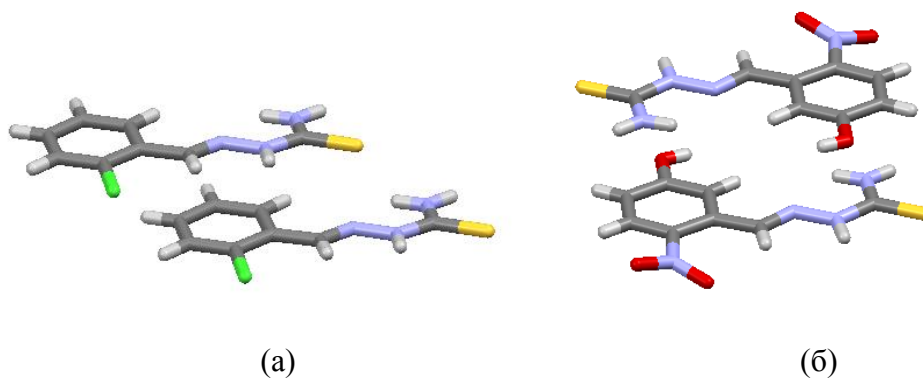


Слика 75. Приказ угла θ у димеру Е-бензилиденхидразинкарботиоамида.

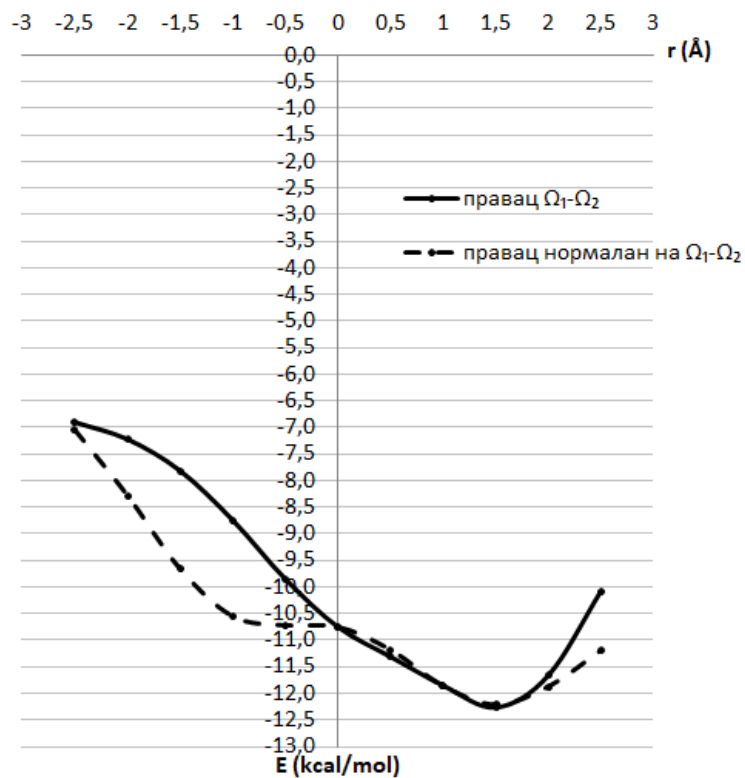


Слика 76. Расподела апсолутне вредности угла θ у димеру Е-бензилиденхидразинкарботиоамида.

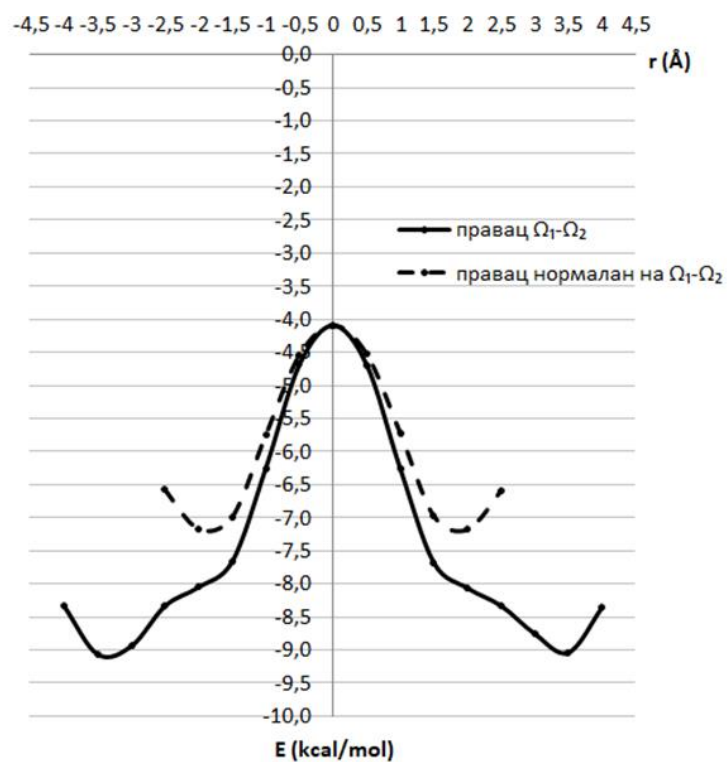
Друга релативно бројна група контаката има апсолутну вредност торзионог угла θ у интервалу од 160° до 180° и, према дефиницији угла θ приказаној на слици 75, одговара паралелној оријентацији молекула (слика 77а).



Слика 77. Пример паралелне (а) и антипаралелне (б) оријентације у кристалним структурама молекула који садрже прстен формиран водоничним везивањем и ароматични прстен.



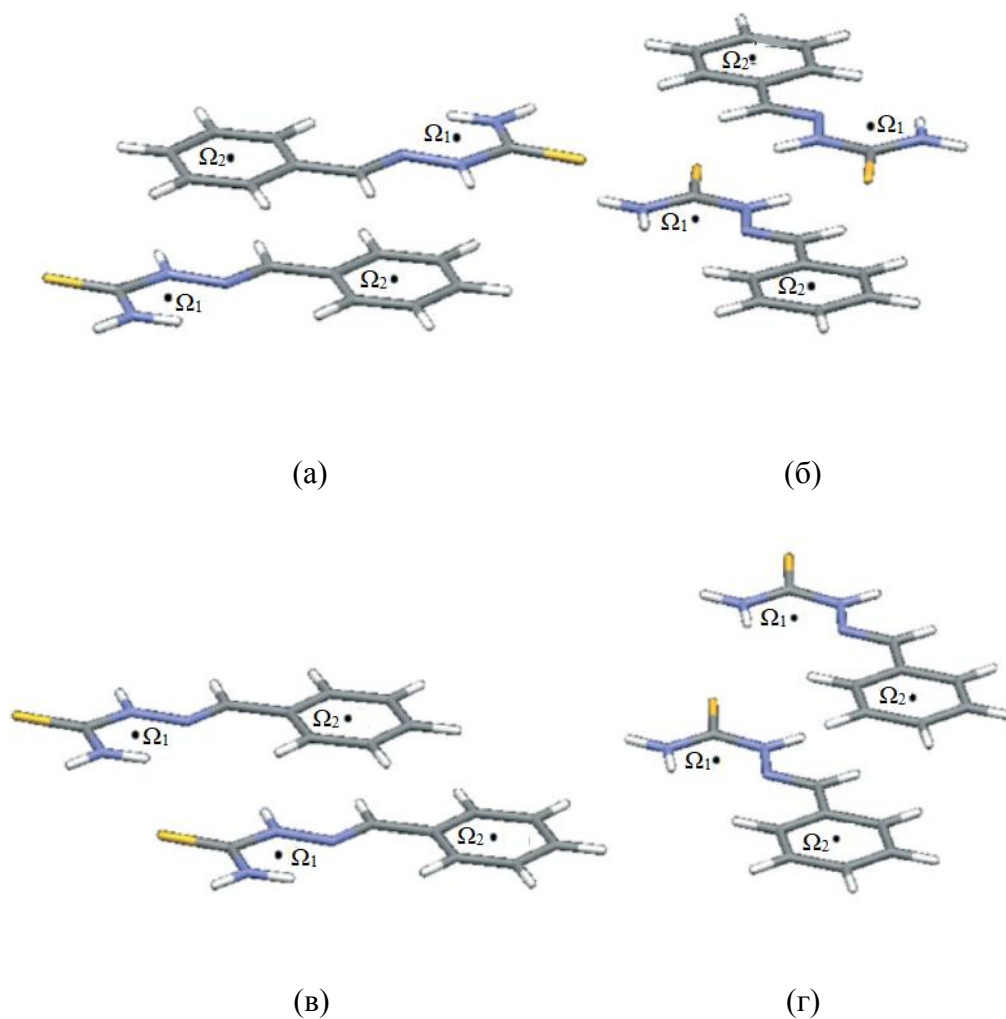
(а)



(б)

Слика 78. Криве потенцијалне енергије стекинг интеракције димера Е-бензилиденхидразинкарботиоамида у антипаралелној (а) и паралелној оријентацији (б).

Добијене криве потенцијалне енергије су дате на слици 78, док су геометрије минимума, које одговарају најјачим стекинг интеракцијама датих димера, приказане на слици 79.



Слика 79. Геометрије минимума енергије за различите оријентације у димеру Е-бензилиденхидразинкарботиоамида: при антипаралелној оријентацији дуж правца Ω_1 - Ω_2 истог молекула (а); при антипаралелној оријентацији дуж нормалног правца (б); при паралелној оријентацији дуж правца Ω_1 - Ω_2 истог молекула (в) и при паралелној оријентацији дуж нормалног правца (г).

Стекинг интеракције су врло повољне за антипаралелне димере у оба одабрана правца. Минимуми се јављају на хоризонталним померањима од 1,5 Å у оба случаја. Растојања између равни прстенова су 3,2 Å за минимум криве

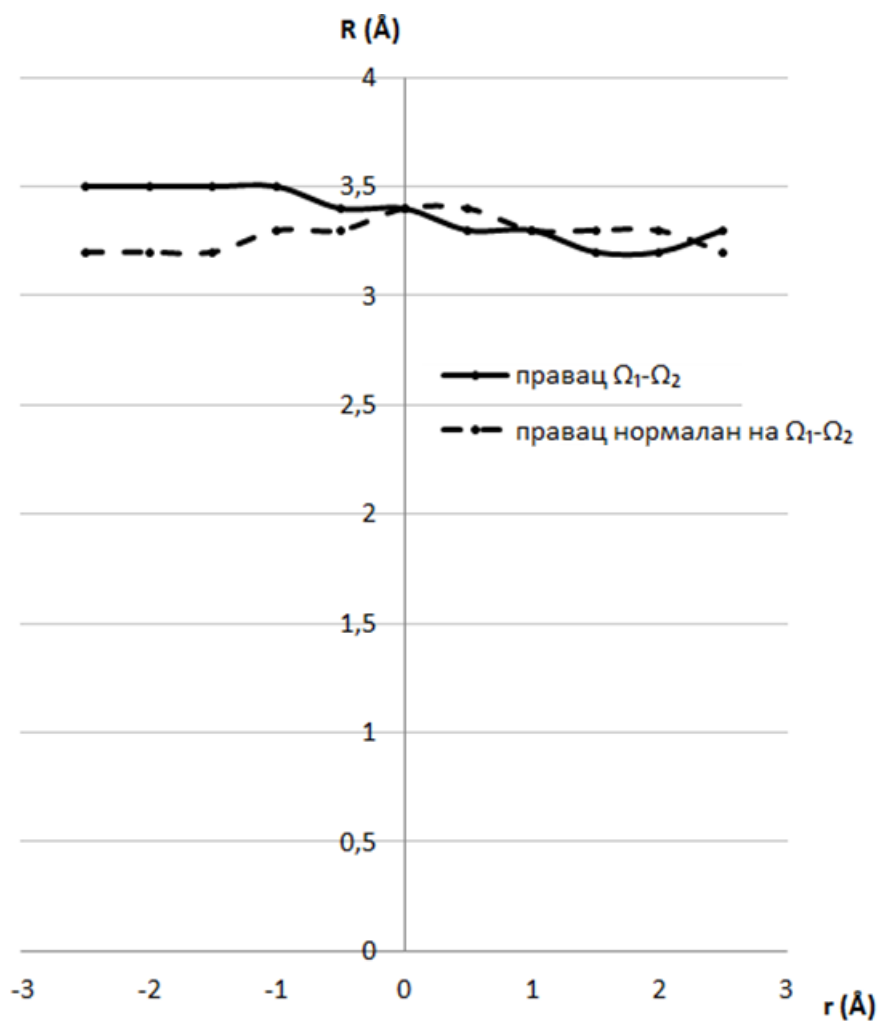
потенцијалне енергије дуж Ω_1 - Ω_2 правца и 3,3 Å за минимум криве потенцијалне енергије дуж нормалног правца. Интеракције су енергетски врло повољне и износе -12,26 kcal/mol на минимуму дуж правца Ω_1 - Ω_2 и -12,21 kcal/mol на минимуму дуж нормалног правца. У геометријама на којима се минимума јављају омогућено је грађење две стекинг интеракције између прстена формираног водоничним везивањем и ароматичног прстена (слике 79а и б).

Интеракције су енергетски мање фаворизоване при паралелним интеракцијама и износе -9,07 kcal/mol дуж Ω_1 - Ω_2 правца и -7,18 kcal/mol дуж нормалног правца. Интеракције су паралелно-померене за паралелну и антипаралелну оријентацију, дуж оба одабрана правца, при чему су нешто већа хоризонтална померања минимума криве паралелних оријентација (-3,0 Å дуж Ω_1 - Ω_2 правца и -2,0 Å дуж нормалног правца) (табела 24).

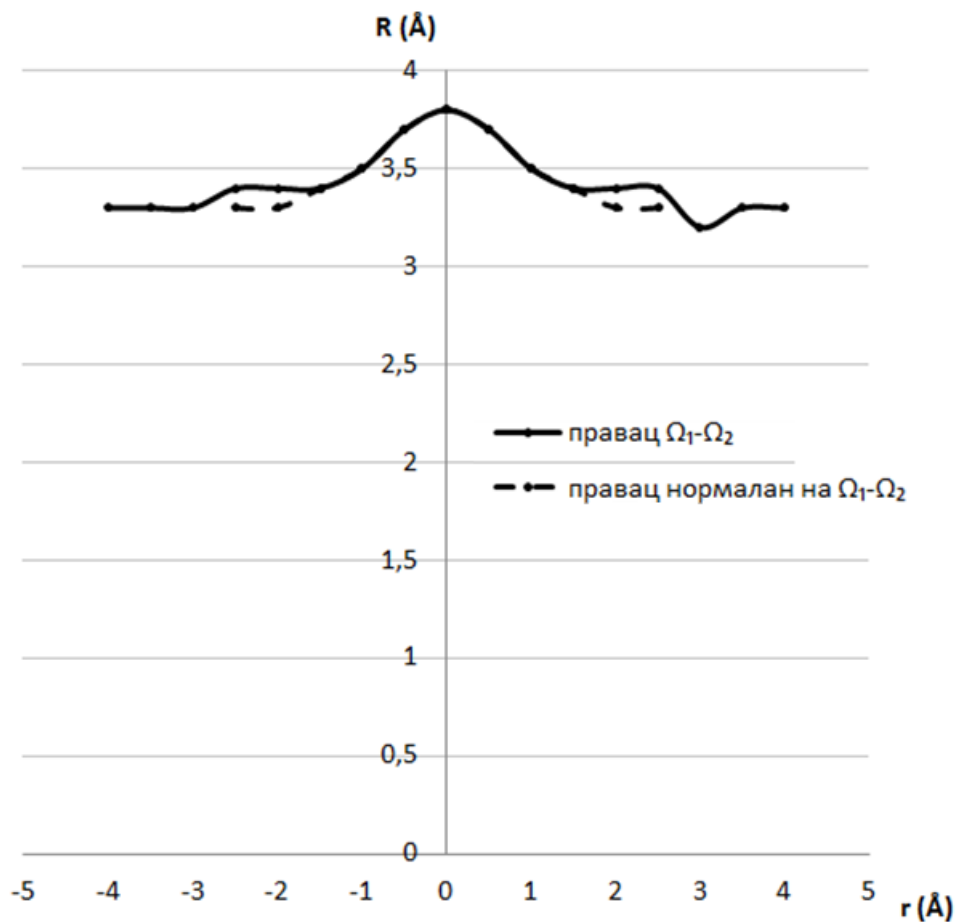
Табела 24. Хоризонтална померања (r), растојања између равни молекула (R) и енергије интеракције (ΔE) минимума на кривама потенцијалне енергије стекинг интеракције димера Е-бензилиденхидразинкарботиоамида

	антипаралелна оријентација			паралелна оријентација		
	ΔE (kcal/mol)	r (Å)	R (Å)	ΔE (kcal/mol)	r (Å)	R (Å)
Ω_h - Ω_a правац	-12,26	1,5	3,2	-9,07	$\pm 3,5$	3,3
правац нормалан на Ω_h - Ω_a правац	-12,21	1,5	3,3	-7,18	$\pm 2,0$	3,3

С обзиром да паралелне оријентације димера одговарају геометријама у којима се јављају два контакта између прстенова исте врсте, док антипаралелне оријентације омогућавају постојање два контакта између различитих типова прстенова, јасна је тенденција опажена у кристалним структурама, где су значајно бројнији контакти између прстенова различите врсте (табела 18). Наиме, прорачуни енергија интеракција показују енергетску фаворизованост антипаралелних оријентација, које условљавају постојање контаката прстенова различите врсте.



Слика 80. Зависност оптималног растојања између равни два молекула у антипаралелној оријентацији од хоризонталног померања за димер Е-бензилиденхидразинкарботиоамида.

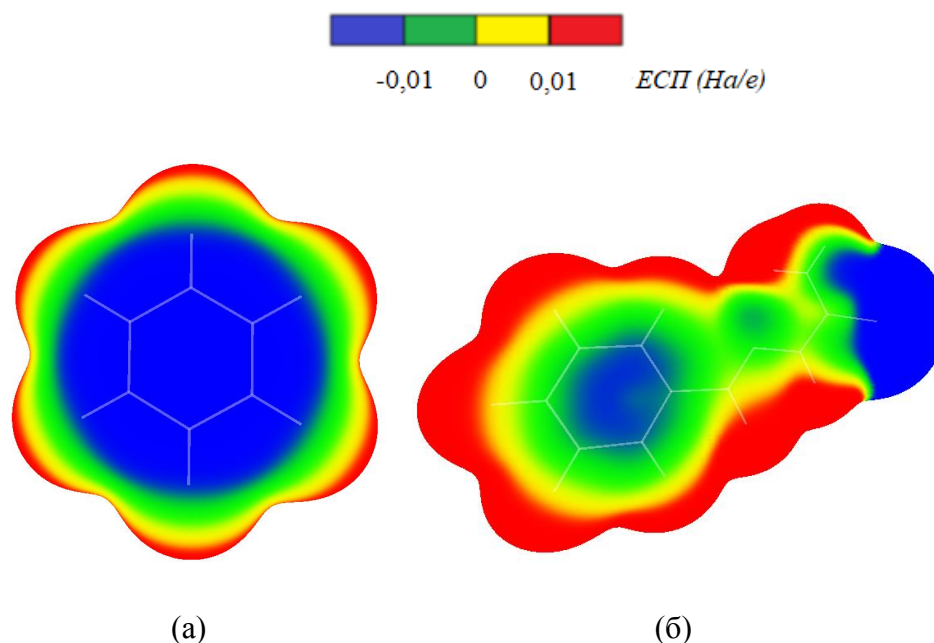


Слика 81. Зависност оптималног растојања између равни два молекула у паралелној оријентацији од хоризонталног померања за димер Е-бензилиденхидразинкарботиоамида.

Зависност оптималног растојања између равни два молекула од хоризонталног померања дата је на сликама 80 и 81. Резултати су у складу са подацима из кристалних структура (слика 68) јер су оптимална растојања између равни у интервалу од 3,0 Å до 4,0 Å.

3.3.2.3. Мапе електростатичких потенцијала

На слици 82 приказане су мапе електростатичких потенцијала молекула 2-метилиденхидразинкарботиоамида, тиосемикарбазида, бензена и *E*-бензилиденхидразинкарботиоамида.



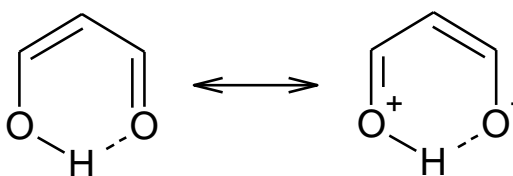
Слика 82. Мапе електростатичких потенцијала молекула бензена (а) и *E*-бензилиденхидразинкарботиоамида (б).

Мапе су добијене коришћењем програма *WFA-SAS* из таласних функција добијених у програму *Gaussian09*, коришћењем *MP2* методе и *pVTZ* базног скупа.

Запажа се да је електронска густина мања у молекулу *E*-бензилиденхидразинкарботиоамида него у молекулу бензена, јер електронегативне групе прстена формираног водоничним везивањем одвлаче електронску густину. Стога, разлог релативно високих енергија интеракције димера *E*-бензилиденхидразинкарботиоамида (слика 78а) делимично може бити и електростатички повољно преклапање прстенова у *анти* конформацији.

3.4. СТЕКИНГ ИНТЕРАКЦИЈЕ ПРСТЕНОВА ФОРМИРАНИХ ВОДНИЧНИМ ВЕЗИВАЊЕМ ПОТПОМОГНУТИМ РЕЗОНАНЦИЈОМ

Стекинг интеракције прстенова формираних водоничним везивањем потпомогнутим резонанцијом су такође испитиване анализом геометријских параметара кристалних структура из Кембричке базе структурних података и квантнохемијским прорачунима енергија интеракција димера прстенова чији се деривати најчешће налазе у кристалним структурама. Анализом су обухваћени само шесточлани прстенови, јер је код њих могућа резонанција приказана на слици 83.

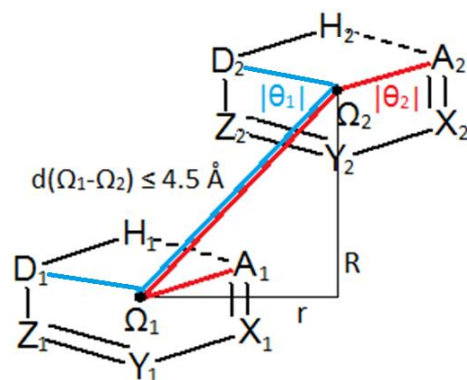


Слика 83. Резонанционе структуре прстенова формираних водоничним везивањем потпомогнутим резонанцијом.

Енергије стекинг интеракција прстенова формираних водоничним везивањем потпомогнутим резонанцијом су поређене са енергијама стекинг интеракција између прстенова формираних водоничним везивањем који садрже само просте везе како би се извео закључак о евентуалном утицају π -система на стекинг интеракције прстенова формираних водоничним везивањем.

3.4.1. Претрага и анализа кристалних структура из Кембричке базе структурних података

Претрага Кембричке базе структурних података (верзија 5.37, новембар 2015) је урађена коришћењем програма *ConQuest* 1.18. Ознаке геометријских параметара и положај атома у прстену као и услови претраге дати су на слици 84.



Слика 84. Ознаке атома у прстену и геометријски параметри претраге за стекинг интеракције прстенова формираних водоничним везивањем потпомогнутим резонанцијом.

Услови претраге су следећи:

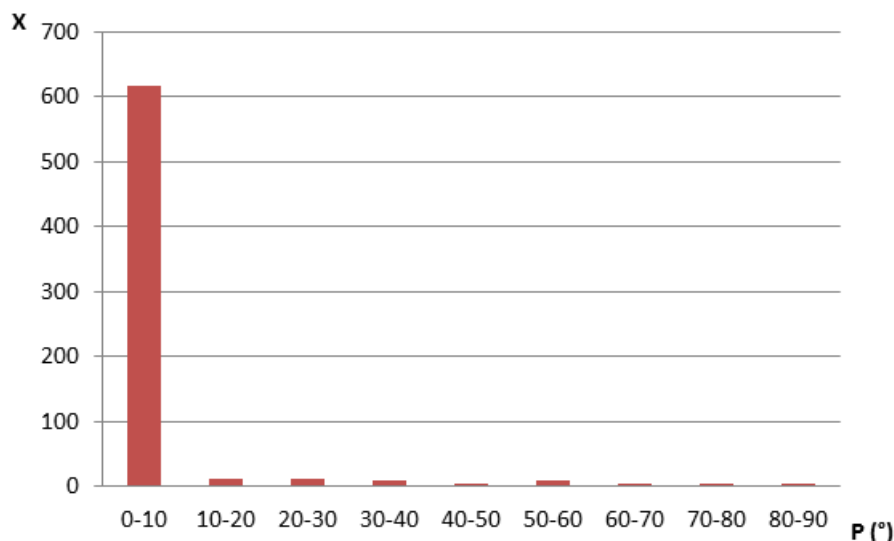
1. Растојање између дозорског (D) и акцепторског (A) атома унутар прстена је мање од 4,0 Å.
2. Угао између атома донора (D), водоника и акцептора (A) унутар прстена је између 90° и 180°.
3. Апсолутне вредности торзионих углова HDZY, DZYX и ZYXA су између 0° и 10°.
4. Атоми донора (D) и акцептора (A) могу бити само атоми азота, кисеоника и сумпора јер се ти атоми карактеристично налазе на положајима донора и акцептора водоника у прстеновима формираним водоничним везивањем потпомогнутим резонанцијом.
5. Ниједна ковалентна веза у прстену није део других цикличних система. Тиме је избегнуто разматрање крутих кондензованих прстенова, где би евентуално опажена паралелност равни прстенова формираних водоничним везивањем у кристалним структурама могуће била последица ригидности система, а не стекинг интеракција посматраних прстенова.
6. Кристалографски R фактор је мањи од 10% у свим структурама. Структуре код којих постоји неуређеност нису разматране. Положаји водоникових атома су нормализовани коришћењем

стандардних дужина веза (О-Н 0,983 Å, С-Н 1,083 Å, N-Н 1,009 Å).

Полимерне структуре и структуре решене из праха нису разматране.

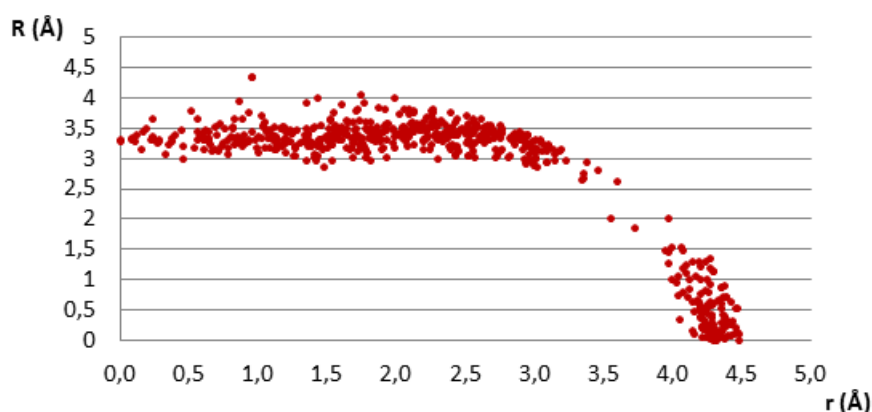
7. Узети су у обзир само међумолекулски контакти у којима је растојање између два центра прстена 4,5 Å или мање.

Претрагом Кембричке базе структурних података коришћењем наведених услова 1-6 пронађено је 1543 структура које садрже испитиване прстенове. Критеријум 7 задовољава 678 контаката (44% од укупног броја структура које садрже прстенове). Већина контаката (617) има угао између равни прстенова мањи од 10°, што чини 91% од укупно 678 контаката. Хистограм расподеле угла између равни прстенова у кристалним структурама је дат на слици 85.



Слика 85. Расподела угла између равни прстенова у кристалним структурама прстенова формираних водоничним везивањем потпомогнутим резонанцијом.

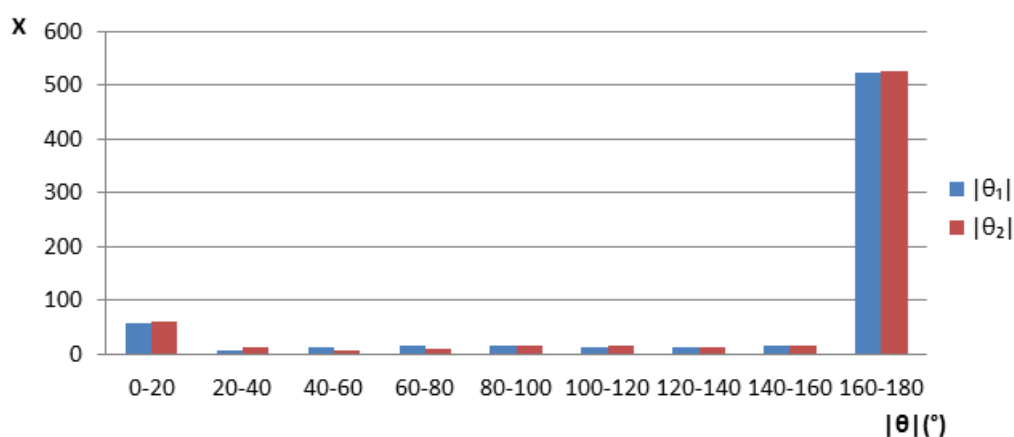
На слици 86 дата је зависност растојања паралелних равни у кристалним структурама од хоризонталних померања центара прстенова, која су дефинисана сликом 84.



Слика 86. Зависност растојања између равни паралелних прстенова од хоризонталних померања центара прстенова формираних водоничним везивањем потпомогнутим резонанцијом.

Растојања између равни паралелних прстенова су карактеристична за стекинг интеракције^{65а-в,79,86,208} јер највећи број контаката има растојање између равни прстенова између 3,0 и 4,0 Å.

Апсолутне вредности торзионих углова θ_1 ($H_1\Omega_1\Omega_2H_2$) и θ_2 ($A_1\Omega_1\Omega_2A_2$), дефинисаних сликом 84, су најчешће око 180° (слика 87), што одговара антипаралелној оријентацији прстенова у кристалним структурама.



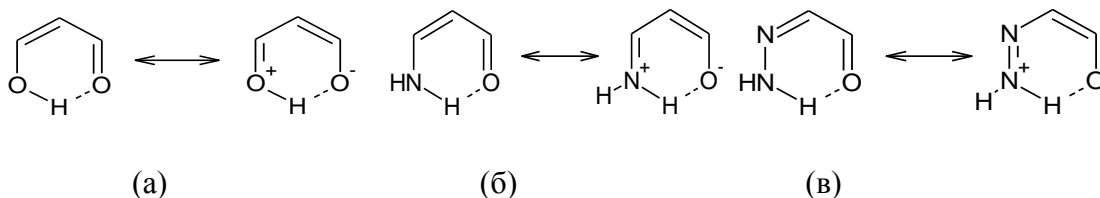
Слика 87. Распореда апсолутне вредности торзионих углова θ_1 ($H_1\Omega_1\Omega_2H_2$) и θ_2 ($A_1\Omega_1\Omega_2A_2$) у кристалним структурама прстенова формираних водоничним везивањем потпомогнутим резонанцијом.

Елементални састав прстенова највећег броја контаката приказан је у табели 25.

Табела 25. Учесталост најбројнијих група контаката у кристалним структурама прстенова формираних водоничним везивањем потпомогнутим резонанцијом

AXYZD	број контаката и удео у укупном броју контаката
OCCCO	221 (32%)
OCCCN	192 (28%)
OCCNN	109 (16%)

Тако 32% свих контаката има секвенцу O-C-C-C-O као A-X-Y-Z-D фрагмент, 28% контаката има секвенцу истог фрагмента O-C-C-C-N, док 18% контаката има O-C-C-N-N секвенцу. Молекули који су коришћени за конструкцију модел-система за квантохемијске прорачуне енергија интеракција приказани су на слици 88, пошто су њихови деривати најчешће заступљени у кристалним структурама прстенова формираних водоничним везивањем стабилованим резонанцијом (табела 25).



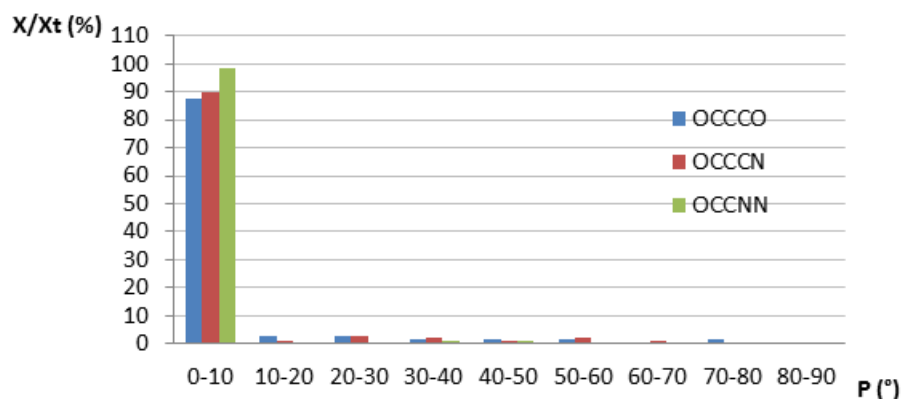
Слика 88. Одабрани модел-системи за квантохемијске прорачуне енергије стекинг интеракција прстенова формираних водоничним везивањем потпомогнутим резонанцијом; *cis*-3-хидроксиакролеин (а); *cis*-3-аминоакролеин (б) и *Z*-2-хидразинилиденацеталдехида (в).

Као представник структура са секвенцом атома у прстену O-C-C-C-O одабран је молекул *cis*-3-хидроксиакролеина (слика 88а), молекул *cis*-3-аминоакролеина одабран је као представник структура са секвенцом O-C-C-C-N (слика 88б), док је молекул *Z*-2-хидразинилиденацеталдехида одабран као представник структура са секвенцом O-C-C-N-N (слика 88в).

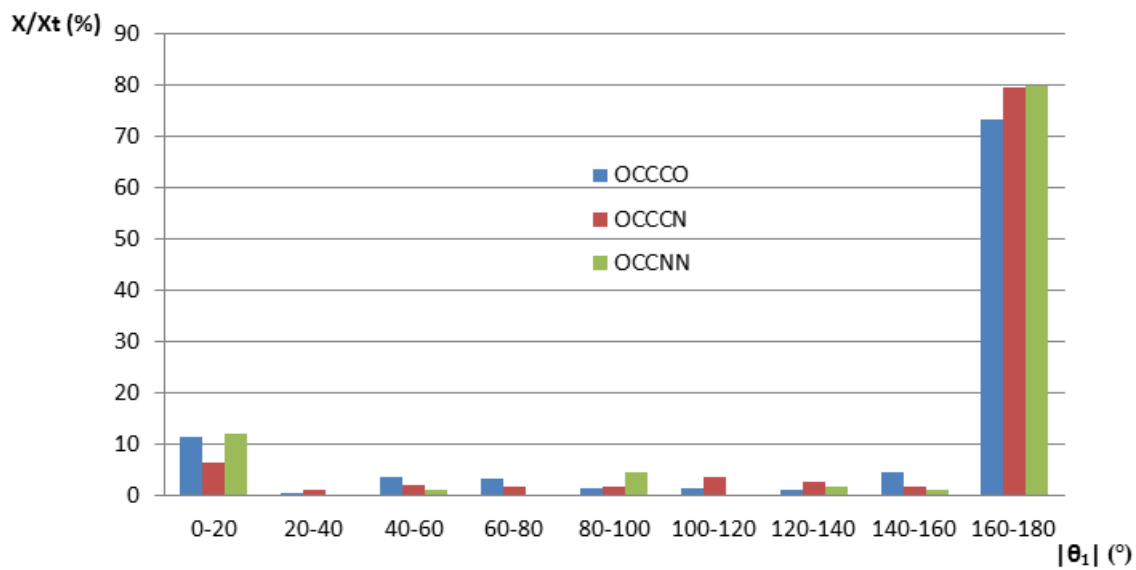
Урађена је анализа геометријских параметара, добијених из кристалних структура, за сваку од издвојене три групе структура, како би се утврдило да ли

геометријски параметри сваке од тих група прате трендове који су добијени на основу анализе свих добијених контаката (слике 85 до 87). Резултати су приказани на сликама 89 до 91.

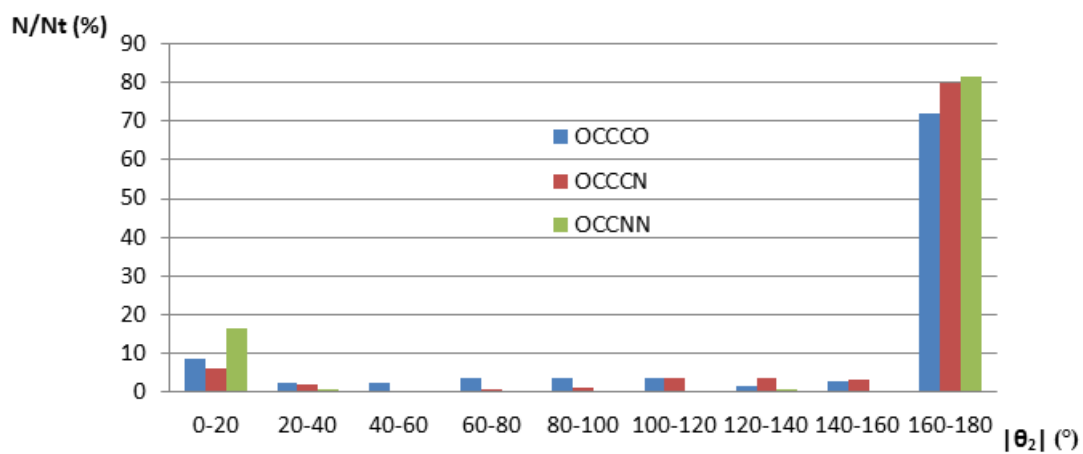
На основу расподеле угла између равни интерагујућих молекула (слика 88) и расподеле апсолутних вредности торзионих углова θ_1 и θ_2 (слика 89), види се да контакти унутар сваке од издвојених група структура прате општи тренд, с обзиром да су контакти сваке од појединих група претежно антипаралелни. Такође, растојања између паралелних равни све три групе контаката се налазе претежно у опсегу 3,0-4,0 Å, у опсегу хоризонталних померања мањих од 3,0 Å (слика 90), што је и општи тренд (слика 86).



Слика 89. Расподела угла између равни прстенова у кристалним структурама прстенова формираних водоничним везивањем потпомогнутим резонанцијом за три одабране групе деривата.

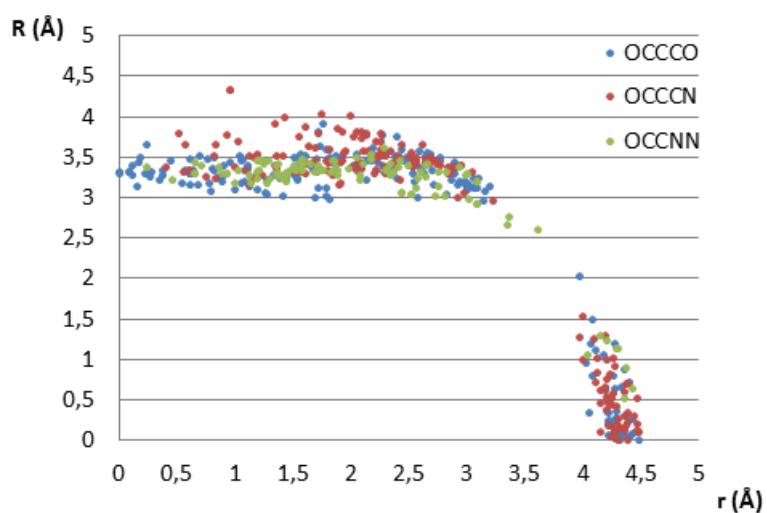


(a)



(б)

Слика 90. Расподела апсолутних вредности торзионих угла θ_1 (а) и θ_2 (б) између равни прстенова у кристалним структурама прстенова формираних водоничним везивањем потпомогнутим резонанцијом за три одабране групе деривата.



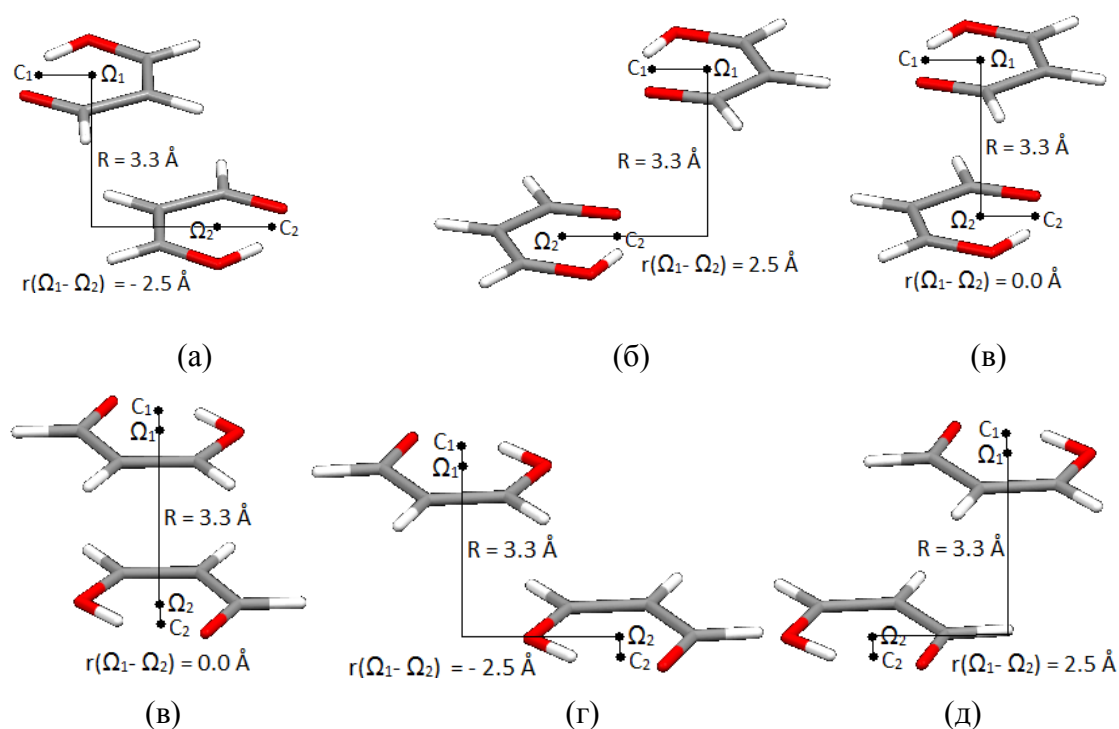
Слика 91. Зависност растојања између равни молекула у кристалним структурама прстенова формираних водоничним везивањем потпомогнутим резонанцијом за од хоризонталног померања центара прстенова, за три одабране групе деривата.

3.4.2. Квантнохемијски прорачуни

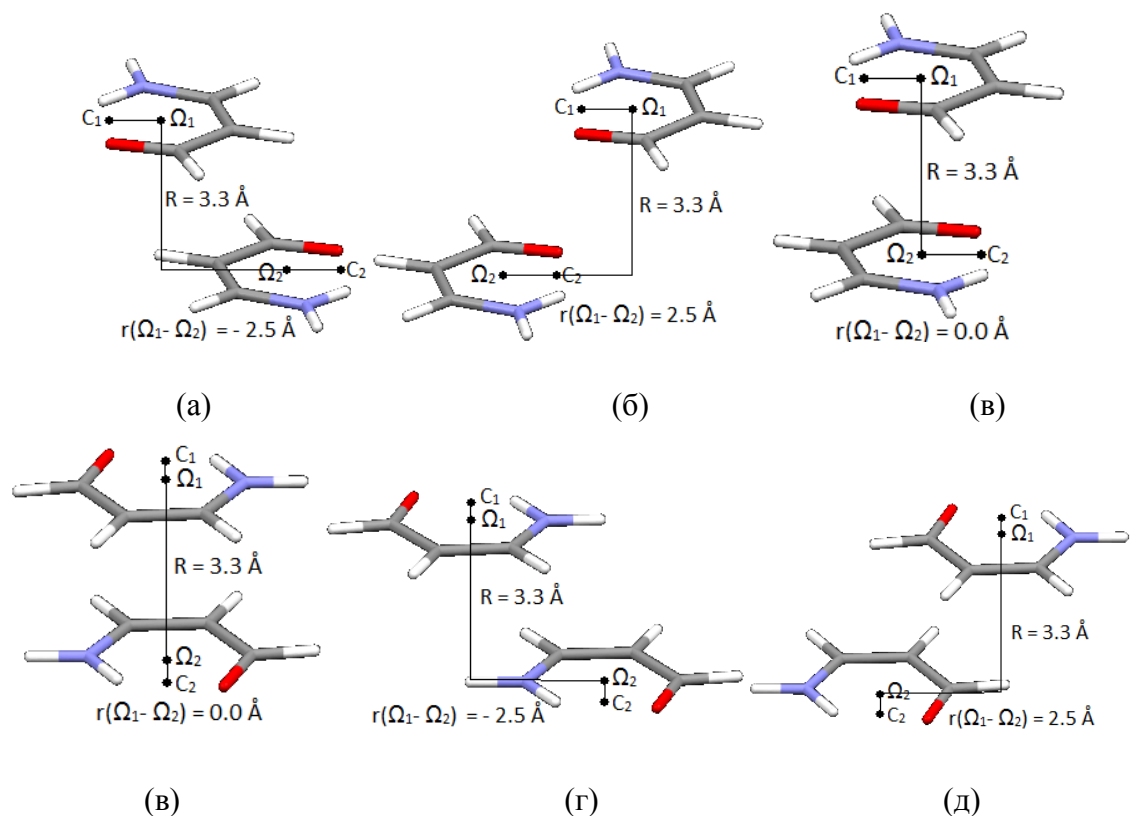
3.4.2.1. Одабир најбољих метода за рачунање кривих потенцијалне енергије

Критеријум поузданости дате методе за рачунање кривих потенцијалне енергије, као и у претходним одељцима, је слагање са CCSD(T) методом на комплетном базном скупу (CCSD(T)/CBS), при чему је екстраполација енергије за комплетан базном скуп урађена методом по Мекију и Ди Лабију.

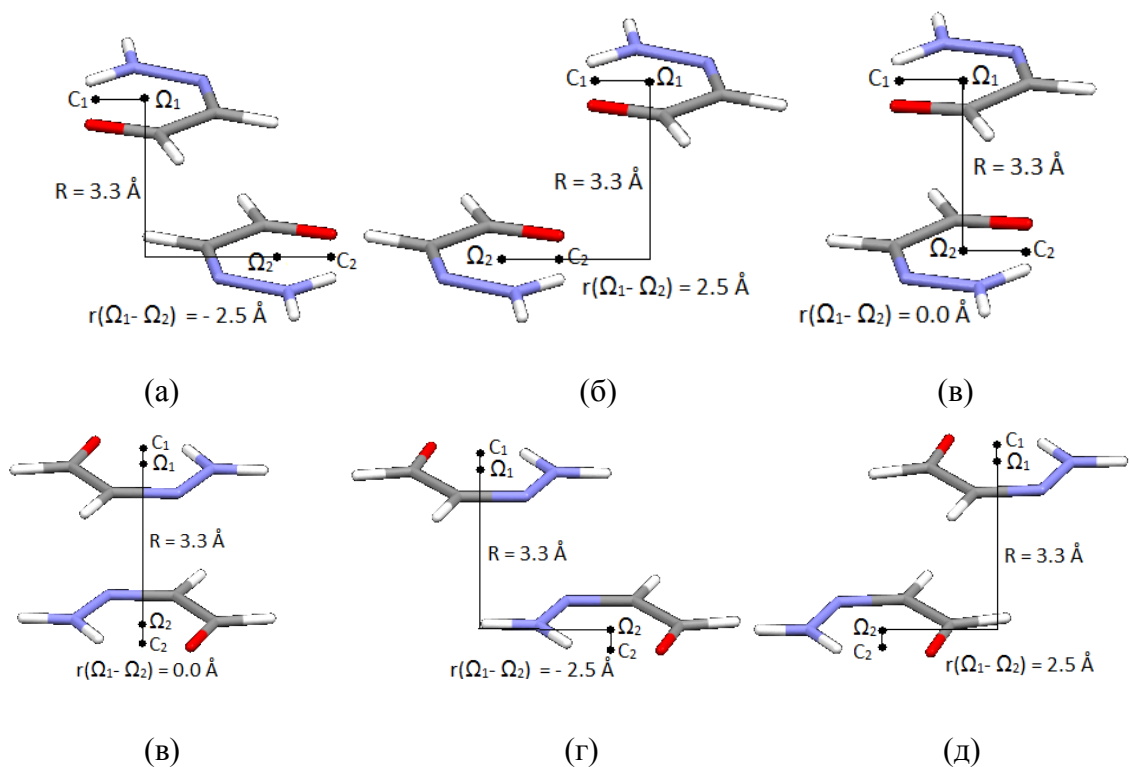
Пет геометрија димера сваког од молекула са слике 88 су одабрани као модел системи за тестирање различитих метода за рачунање енергија: геометрије у којима су хоризонтална померања центара прстенова дуж правца Ω_1 - C_1 (или Ω_2 - C_2) $-2,5 \text{ \AA}$ (слике 92а, 93а и 94а), $2,5 \text{ \AA}$ (слике 92б, 93б и 94б), сендвич геометрије (слике 92в, 93в и 94в) и геометрије у којима су хоризонтална померања центара прстенова дуж правца нормалног на Ω_1 - C_1 (или Ω_2 - C_2) $-2,5 \text{ \AA}$ (слике 92г, 93г и 94г) и $2,5 \text{ \AA}$ (слике 92д, 93д и 94д). Сви димери имају антипаралелну оријентацију, тј. торзиони углови $H_1\Omega_1\Omega_2H_2$ и $A_1\Omega_1\Omega_2A_2$ су 180° у свим димерима.



Слика 92. Пет различитих геометрија димера *cis*-3-хидроксиакролеина, које су коришћене за одабир метода за рачунање кривих потенцијалне енергије.



Слика 93. Пет различитих геометрија димера *cis*-3-аминоакролеина, које су коришћене за одабир метода за рачунање кривих потенцијалне енергије.



Слика 94. Пет различитих геометрија димера *Z*-2-хидразинилиденацеталдехида, које су коришћене за одабир метода за рачунање кривих потенцијалне енергије.

Испитане су различите методе, као што су MP2 метода и различити DFT функционали, као и ефекат базног скупа, коришћењем cc-pVDZ, cc-pVTZ, aug-cc-pVDZ и 6-31++G** базних скупова. Резултати су приказани у табелама 26-30 за димере молекула *cis*-3-хидроксиакролеина, 31-35 за димере молекула *cis*-3-аминоакролеина и 36-40 за димере молекула *Z*-2-хидразинилиденацеталдехида.

Табела 26. Енергије интеракција за оријентацију 1 димера *cis*-3-хидроксиакролеина, добијене различитим методама

оријентација 1	cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc-pVDZ	6-31++G**
MP2	-0,33	-1,67	-2,02	-0,88
TPSS-D3	-2,04	-2,11	-2,25	-2,24
BLYP-D3	-1,93	-2,12	-2,11	-2,11
BP86-D3	-2,15	-2,33	-2,41	-2,36
PBE1PBE-D3	-2,00	-2,14	-2,29	-2,29
M05-D3	-1,78	-1,86	-2,19	-2,21
M06-D3	-1,92	-2,08	-2,49	-2,50
M052X-D3	-1,80	-2,17	-2,34	-2,30
M06HF-D3	-2,17	-2,28	-2,93	-2,88
CCSD(T)/CBS	-2,19			

Табела 27. Енергије интеракција за оријентацију 2 димера *cis*-3-хидроксиакролеина, добијене различитим методама

оријентација 2	cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc-pVDZ	6-31++G**
MP2	-0,73	-1,19	-1,56	-1,17
TPSS-D3	-1,82	-1,72	-1,89	-1,88
BLYP-D3	-1,67	-1,49	-1,62	-1,60
BP86-D3	-1,15	-1,16	-1,24	-1,19
PBE1PBE-D3	-1,61	-1,65	-1,78	-1,78
M05-D3	-1,53	-1,79	-2,01	-2,02
M06-D3	-1,67	-1,82	-1,75	-1,85
M052X-D3	-1,34	-1,72	-1,74	-1,77
M06HF-D3	-1,22	-1,38	-1,45	-1,60
CCSD(T)/CBS	-1,67			

Табела 28. Енергије интеракција за оријентацију 3 димера cis-3-хидроксиакролеина, добијене различитим методама

оријентација 3	cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc-pVDZ	6-31++G**
MP2	-1,48	-3,25	-3,76	-2,59
TPSS-D3	-3,37	-3,59	-3,69	-3,74
BLYP-D3	-3,72	-3,95	-3,96	-3,99
BP86-D3	-3,48	-3,91	-3,95	-3,93
PBE1PBE-D3	-3,47	-3,78	-3,88	-3,95
M05-D3	-3,95	-3,99	-4,46	-4,63
M06-D3	-3,74	-4,08	-4,29	-4,48
M052X-D3	-3,63	-4,31	-4,28	-4,37
M06HF-D3	-3,89	-4,30	-4,66	-4,83
CCSD(T)/CBS	-4,31			

Табела 29. Енергије интеракција за оријентацију 4 димера cis-3-хидроксиакролеина, добијене различитим методама

оријентација 4	cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc-pVDZ	6-31++G**
MP2	-0,83	-1,64	-2,06	-1,61
TPSS-D3	-2,10	-2,20	-2,35	-2,38
BLYP-D3	-2,05	-2,10	-2,21	-2,23
BP86-D3	-1,60	-1,81	-1,88	-1,86
PBE1PBE-D3	-2,02	-2,24	-2,38	-2,42
M05-D3	-2,12	-2,41	-2,72	-2,78
M06-D3	-2,04	-2,46	-2,57	-2,75
M052X-D3	-1,90	-2,44	-2,49	-2,56
M06HF-D3	-1,84	-2,32	-2,50	-2,72
CCSD(T)/CBS	-2,33			

Табела 30. Енергије интеракција за оријентацију 5 димера *cis*-3-хидроксиакролеина, добијене различитим методама

оријентација 5	cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc-pVDZ	6-31++G**
MP2	-0,83	-2,14	-2,46	-1,43
TPSS-D3	-2,36	-2,47	-2,59	-2,55
BLYP-D3	-2,36	-2,50	-2,51	-2,47
BP86-D3	-2,35	-2,56	-2,64	-2,56
PBE1PBE-D3	-2,37	-2,54	-2,67	-2,62
M05-D3	-2,33	-2,48	-2,81	-2,79
M06-D3	-2,35	-2,65	-2,90	-2,94
M052X-D3	-2,30	-2,72	-2,87	-2,78
M06HF-D3	-2,64	-2,80	-3,31	-3,23
CCSD(T)/CBS	-2,79			

Табела 31. Енергије интеракција за оријентацију 1 димера *cis*-3-аминоакролеина, добијене различитим методама

оријентација 1	cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc-pVDZ	6-31++G**
MP2	-0,14	-1,76	-2,25	-0,83
TPSS-D3	-2,22	-2,35	-2,54	-2,53
BLYP-D3	-2,12	-2,39	-2,39	-2,38
BP86-D3	-2,43	-2,71	-2,86	-2,80
PBE1PBE-D3	-2,08	-2,29	-2,50	-2,50
M05-D3	-1,89	-2,01	-2,42	-2,42
M06-D3	-2,22	-2,51	-3,15	-3,09
M052X-D3	-1,86	-2,31	-2,58	-2,58
M06HF-D3	-2,14	-2,38	-3,14	-3,18
CCSD(T)/CBS	-2,32			

Табела 32. Енергије интеракција за оријентацију 2 димера *cis*-3-аминоакролеина, добијене различитим методама

оријентација 2	cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc-pVDZ	6-31++G**
MP2	-0,70	-1,06	-1,46	-0,81
TPSS-D3	-2,07	-1,85	-1,99	-1,83
BLYP-D3	-1,91	-1,58	-1,69	-1,53
BP86-D3	-1,40	-1,32	-1,41	-1,19
PBE1PBE-D3	-1,71	-1,66	-1,79	-1,62
M05-D3	-1,68	-1,85	-2,06	-1,92
M06-D3	-1,49	-1,62	-1,57	-1,51
M052X-D3	-1,33	-1,51	-1,63	-1,48
M06HF-D3	-0,78	-0,82	-1,00	-0,94
CCSD(T)/CBS	-1,52			

Табела 33. Енергије интеракција за оријентацију 3 димера *cis*-3-аминоакролеина, добијене различитим методама

оријентација 3	cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc-pVDZ	6-31++G**
MP2	-0,47	-2,40	-3,02	-1,42
TPSS-D3	-2,92	-3,16	-3,30	-3,22
BLYP-D3	-3,22	-3,50	-3,48	-3,39
BP86-D3	-3,21	-3,66	-3,77	-3,61
PBE1PBE-D3	-2,79	-3,14	-3,30	-3,23
M05-D3	-3,25	-3,36	-3,85	-3,85
M06-D3	-3,38	-3,87	-4,28	-4,32
M052X-D3	-2,73	-3,39	-3,55	-3,54
M06HF-D3	-2,62	-3,06	-3,57	-3,78
CCSD(T)/CBS	-3,50			

Табела 34. Енергије интеракција за оријентацију 4 димера *cis*-3-аминоакролеина, добијене различитим методама

оријентација 4	cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc-pVDZ	6-31++G**
MP2	-2,25	-3,38	-3,80	-2,84
TPSS-D3	-4,23	-4,28	-4,33	-4,43
BLYP-D3	-4,13	-4,21	-4,09	-4,18
BP86-D3	-4,06	-4,26	-4,27	-4,32
PBE1PBE-D3	-4,17	-4,33	-4,42	-4,50
M05-D3	-4,11	-4,26	-4,54	-4,66
M06-D3	-4,30	-4,63	-5,06	-5,14
M052X-D3	-4,05	-4,46	-4,65	-4,73
M06HF-D3	-4,26	-4,55	-5,09	-5,26
CCSD(T)/CBS	-4,02			

Табела 35. Енергије интеракција за оријентацију 5 димера *cis*-3-аминоакролеина, добијене различитим методама

оријентација 5	cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc-pVDZ	6-31++G**
MP2	-0,06	-1,45	-1,95	-0,89
TPSS-D3	-1,57	-1,74	-1,96	-1,90
BLYP-D3	-1,61	-1,78	-1,90	-1,84
BP86-D3	-1,50	-1,80	-1,99	-1,87
PBE1PBE-D3	-1,48	-1,73	-1,95	-1,90
M05-D3	-1,66	-1,88	-2,34	-2,31
M06-D3	-1,80	-2,18	-2,51	-2,53
M052X-D3	-1,39	-1,89	-2,12	-2,08
M06HF-D3	-1,50	-1,73	-2,32	-2,30
CCSD(T)/CBS	-2,19			

Табела 36. Енергије интеракција за оријентацију 1 димера *cis*-3-хидразинилиденацеталдехида, добијене различитим методама

оријентација 1	cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc-pVDZ	6-31++G**
MP2	-0,33	-1,66	-2,15	-1,14
TPSS-D3	-1,27	-1,38	-1,50	-1,44
BLYP-D3	-1,38	-1,54	-1,50	-1,45
BP86-D3	-1,28	-1,52	-1,58	-1,48
PBE1PBE-D3	-1,12	-1,33	-1,48	-1,44
M05-D3	-1,34	-1,42	-1,85	-1,81
M06-D3	-1,27	-1,39	-1,92	-1,89
M052X-D3	-0,91	-1,33	-1,57	-1,54
M06HF-D3	-1,09	-1,15	-1,84	-1,91
ω B97xD	-1,03	-1,25	-1,53	-1,48
B2PLYP-D3	-0,78	-1,38	-1,59	-1,23
CAM-B3LYP-D3	-0,95	-1,23	-1,33	-1,32
LC- ω PBE-D3	-1,07	-1,21	-1,44	-1,44
B3PW91-D3	-1,19	-1,34	-1,42	-1,35
B3LYP-D3	-1,17	-1,40	-1,42	-1,38
M06L-D3	-0,87	-1,17	-1,24	-1,28
BPBE-D3	-1,23	-1,33	-1,37	-1,28
PBE-D3	-1,24	-1,49	-1,61	-1,55
M062X-D3	-0,89	-1,19	-1,56	-1,58
B97D3-D3	-1,03	-1,16	-1,25	-1,16
BMK-D3	-0,50	-1,07	-1,08	-0,96
CCSD(T)/CBS	-1,93			

Табела 37. Енергије интеракција за оријентацију 2 димера *cis*-3-хидразинилиденацеталдехида, добијене различитим методама

оријентација 2	cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc-pVDZ	6-31++G**
MP2	-0,36	-0,72	-1,00	-0,40
TPSS-D3	-1,73	-1,52	-1,56	-1,46
BLYP-D3	-1,60	-1,29	-1,28	-1,17
BP86-D3	-1,11	-1,02	-1,01	-0,86
PBE1PBE-D3	-1,36	-1,31	-1,35	-1,25
M05-D3	-1,28	-1,43	-1,52	-1,46
M06-D3	-0,99	-1,14	-1,02	-1,04
M052X-D3	-0,97	-1,11	-1,16	-1,07
M06HF-D3	-0,46	-0,50	-0,60	-0,64
ω B97xD	-0,70	-0,76	-0,74	-0,65
B2PLYP-D3	-1,11	-1,12	-1,24	-0,98
CAM-B3LYP-D3	-1,14	-1,03	-1,06	-0,99
LC- ω PBE-D3	-0,92	-0,86	-0,85	-0,78
B3PW91-D3	-1,11	-0,95	-0,93	-0,81
B3LYP-D3	-1,43	-1,22	-1,25	-1,14
M06L-D3	-1,22	-1,43	-1,14	-1,20
BPBE-D3	-1,17	-0,92	-0,88	-0,75
PBE-D3	-1,76	-1,68	-1,74	-1,64
M062X-D3	-0,57	-0,66	-0,69	-0,66
B97D3-D3	-1,40	-1,14	-1,16	-1,04
BMK-D3	0,87	0,58	0,66	0,83
CCSD(T)/CBS	-1,08			

Табела 38. Енергије интеракција за оријентацију 3 димера *cis*-3-хидразинилиденацеталдехида, добијене различитим методама

оријентација 3	cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc-pVDZ	6-31++G**
MP2	0,62	-0,90	-1,30	0,30
TPSS-D3	-1,11	-1,09	-1,03	-0,82
BLYP-D3	-1,63	-1,52	-1,27	-1,07
BP86-D3	-1,42	-1,57	-1,45	-1,19
PBE1PBE-D3	-0,90	-1,01	-0,98	-0,80
M05-D3	-1,32	-1,21	-1,43	-1,32
M06-D3	-1,59	-1,68	-1,93	-1,91
M052X-D3	-0,78	-1,07	-1,17	-1,04
M06HF-D3	-0,72	-0,78	-1,19	-1,35
ω B97xD	-0,69	-0,90	-0,98	-0,81
B2PLYP-D3	-0,42	-0,94	-1,00	-0,34
CAM-B3LYP-D3	-0,84	-0,89	-0,80	-0,68
LC- ω PBE-D3	-0,88	-0,90	-0,95	-0,85
B3PW91-D3	-1,16	-1,23	-1,13	-0,91
B3LYP-D3	-1,17	-1,18	-1,02	-0,83
M06L-D3	-0,99	-1,15	-1,02	-1,02
BPBE-D3	-1,31	-1,31	-1,16	-0,91
PBE-D3	-1,14	-1,23	-1,16	-0,96
M062X-D3	-0,75	-1,08	-1,32	-1,24
B97D3-D3	-0,74	-0,71	-0,59	-0,34
BMK-D3	-0,67	-1,42	-1,25	-0,94
CCSD(T)/CBS	-1,62			

Табела 39. Енергије интеракција за оријентацију 4 димера *cis*-3-хидразинилиденацеталдехида, добијене различитим методама

оријентација 4	cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc-pVDZ	6-31++G**
MP2	-0,80	-1,60	-1,84	-0,92
TPSS-D3	-2,38	-2,28	-2,21	-2,15
BLYP-D3	-2,36	-2,20	-1,97	-1,90
BP86-D3	-2,10	-2,12	-2,02	-1,93
PBE1PBE-D3	-2,17	-2,20	-2,18	-2,12
M05-D3	-2,12	-2,15	-2,27	-2,25
M06-D3	-2,20	-2,32	-2,54	-2,60
M052X-D3	-1,92	-2,14	-2,25	-2,20
M06HF-D3	-1,98	-2,15	-2,54	-2,60
ω B97xD	-1,78	-1,90	-1,96	-1,90
B2PLYP-D3	-1,68	-1,91	-1,93	-1,57
CAM-B3LYP-D3	-1,88	-1,88	-1,80	-1,75
LC- ω PBE-D3	-1,77	-1,78	-1,80	-1,76
B3PW91-D3	-2,09	-2,04	-1,97	-1,89
B3LYP-D3	-2,19	-2,12	-1,99	-1,92
M06L-D3	-1,91	-2,06	-1,96	-2,06
BPBE-D3	-2,10	-1,98	-1,86	-1,78
PBE-D3	-2,43	-2,44	-2,37	-2,31
M062X-D3	-1,55	-1,75	-1,96	-1,95
B97D3-D3	-2,06	-1,94	-1,85	-1,76
BMK-D3	-0,61	-0,99	-0,93	-0,79
CCSD(T)/CBS	-1,90			

Табела 40. Енергије интеракција за оријентацију 5 димера *cis*-3-хидразинилиденацеталдехида, добијене различитим методама

оријентација 5	cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc-pVDZ	6-31++G**
MP2	-0,46	-1,72	-2,10	-1,00
TPSS-D3	-1,82	-1,85	-1,98	-1,84
BLYP-D3	-1,88	-1,89	-1,89	-1,77
BP86-D3	-1,75	-1,88	-1,97	-1,79
PBE1PBE-D3	-1,75	-1,90	-2,04	-1,90
M05-D3	-1,84	-1,95	-2,28	-2,21
M06-D3	-1,81	-2,07	-2,32	-2,30
M052X-D3	-1,66	-2,08	-2,25	-2,10
M06HF-D3	-1,76	-2,02	-2,48	-2,34
ω B97xD	-1,48	-1,66	-1,89	-1,75
B2PLYP-D3	-1,24	-1,73	-1,92	-1,46
CAM-B3LYP-D3	-1,54	-1,74	-1,83	-1,71
LC- ω PBE-D3	-1,60	-1,77	-1,95	-1,81
B3PW91-D3	-1,77	-1,84	-1,93	-1,77
B3LYP-D3	-1,80	-1,90	-1,95	-1,82
M06L-D3	-1,61	-1,81	-1,83	-1,95
BPBE-D3	-1,69	-1,69	-1,77	-1,59
PBE-D3	-1,80	-1,94	-2,08	-1,94
M062X-D3	-1,48	-1,80	-2,05	-1,93
B97D3-D3	-1,58	-1,59	-1,70	-1,54
BMK-D3	-1,05	-1,47	-1,55	-1,33
CCSD(T)/CBS	-2,30			

За рачунање криве потенцијалне енергије интеракције димера *cis*-3-хидроксиакролеина дуж правца Ω_1-C_1 (или Ω_2-C_2) одабрана је метода M052X-D3/cc-pVTZ јер је добра за положаје приказане на слици 92а, б и в (табеле 26, 27 и 28), док је за рачунање криве потенцијалне енергије дуж нормалног правца одабрана метода M06HF-D3/cc-pVTZ, јер је добра за положаје на слици 92в, г и д (табеле 28, 29 и 30).

У случају димера *cis*-3-аминоакролеина, одабрана је BLYP-D3/cc-pVTZ метода за рачунање потенцијалне криве дуж правца Ω_1-C_1 (или Ω_2-C_2) јер је добра за рачунање енергија у положајима на слици 93 а, б и в (табеле 31, 32 и 33), док је за рачунање потенцијалне криве дуж нормалног правца одабрана метода BLYP-D3/aug-cc-pVDZ јер је добра за положаје на слици 93 в и г, док је нешто лошија за положај на слици 93 д, али то је мање важно, јер је енергија нижа (табеле 33, 34 и 35).

Списак DFT функционала који су тестирани у овој тези је проширен у случају димера *cis*-хидразинилиденацеталдехида (табеле 36-40). С обзиром да се ни један од функционала није показао нарочито погодним за рачунање кривих потенцијалне енергије, пошто ниједан не даје добре резултате истовремено за кључне геометрије које одговарају померањима молекула једног у односу на други дуж правца Ω_1-C_1 (или Ω_2-C_2) (то су геометрије а, б и в на слици 94), као ни дуж нормалног правца (геометрије в, г и д на слици 94) проширени су базни скупови увођењем тзв. *ghost*-атома. Резултати су приказани у табели 41.

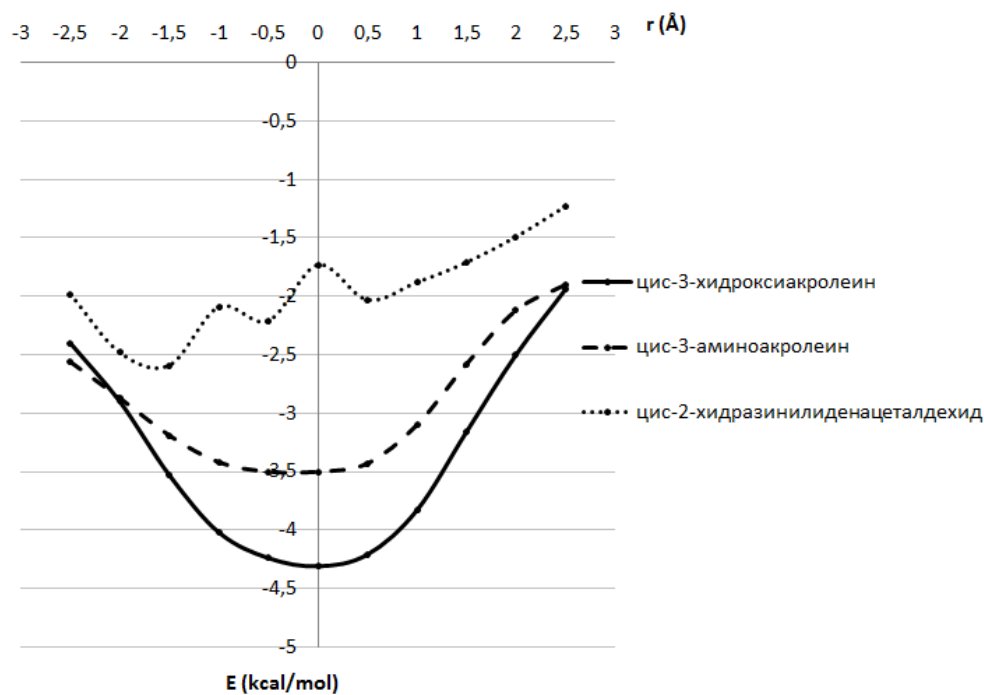
Табела 41. Енергије интеракција (у kcal/mol) за пет различитих геометрија димера *cis*-хидразинилденацеталдехида добијене различитим методама, проширивањем базног скупа коришћењем тзв. *ghost*-атома

M06-D3/aug-cc-pVDZ			
<i>ghost</i> -атом	1	2	3
N	-1,85	-1,04	-1,71
O	-1,88	-1,08	-1,66
CCSD(T)/CBS	-1,93	-1,08	-1,62
MP2/aug-cc-pVDZ			
<i>ghost</i> -атом	3	4	5
C	-0,32	-1,97	-2,24
N	-0,34	-1,97	-2,24
O	-0,33	-1,96	-2,24
CCSD(T)/CBS	-1,62	-1,90	-2,30

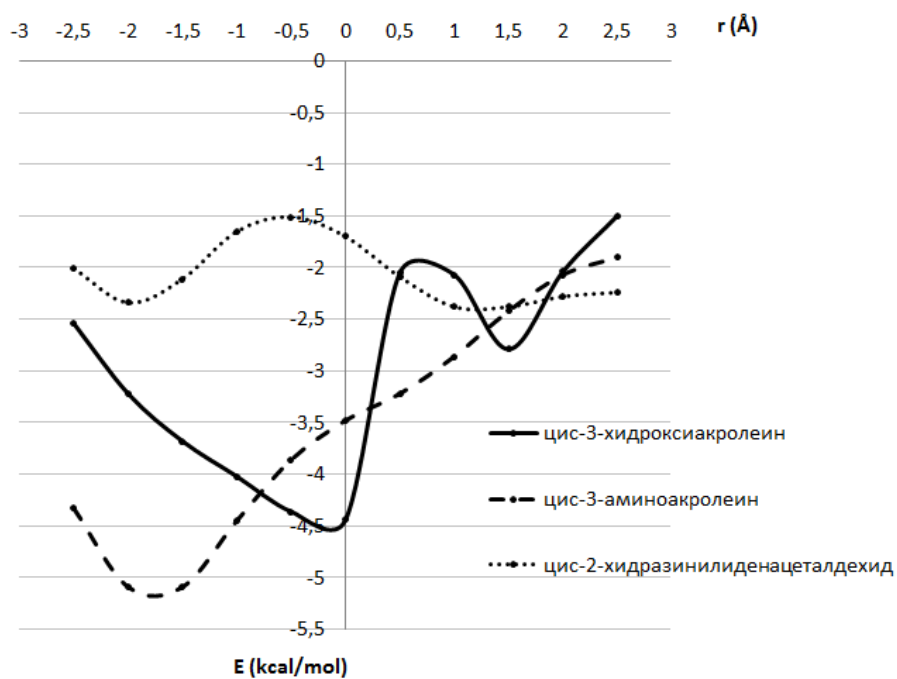
Одабрана метода за рачунање криве потенцијалне енергије дуж правца Ω_1 - C_1 (или Ω_2 - C_2) је M06-D3/aug-cc-pVDZ са *ghost*-атомом кисеоника на средини дужи која спаја два центра прстена, јер је добра за положаје приказане на слици 94 а, б и в, док је за рачунање криве потенцијалне енергије дуж нормалног правца одабрана метода MP2/aug-cc-pVDZ са *ghost*-атомом угљеника на средини дужи која спаја два центра прстена, јер је добра за положаје приказане на слици 94 г и д, није одговарајућа за положај приказан на слици 94 в, што је мање важно, јер је енергија мања (табела 41).

3.4.2.2. Енергије стекинг интеракција

Површине потенцијалне енергије су рачунате променом хоризонталних померања између центара два прстена дуж правца Ω_1-C_1 (или Ω_2-C_2) и дуж нормалног правца. За сваку вредност хоризонталног померања је мењана вредност растојања између равни прстенова. Оптимално растојање између равни за сваку вредност хоризонталног померања је дефинисано као растојање на коме је енергија интеракције минимална. Криве потенцијалне енергије које су дате на слици 95 представљају зависности енергија интеракције на оптималним растојањима између равни молекула од хоризонталног померања, док су зависности оптималних растојања између равни прстенова од хоризонталног померања дате на слици 96.

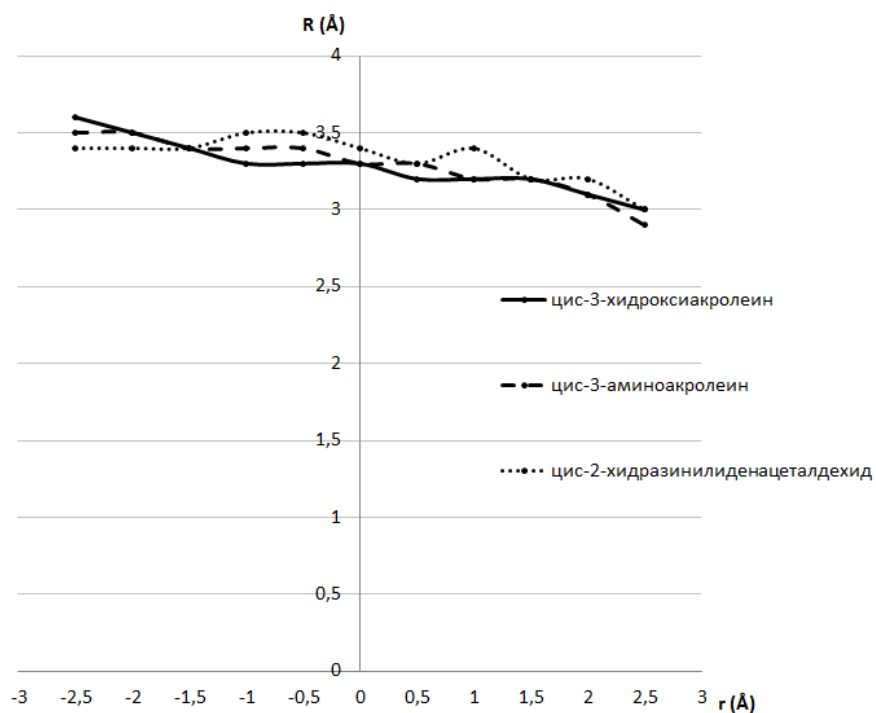


(а)

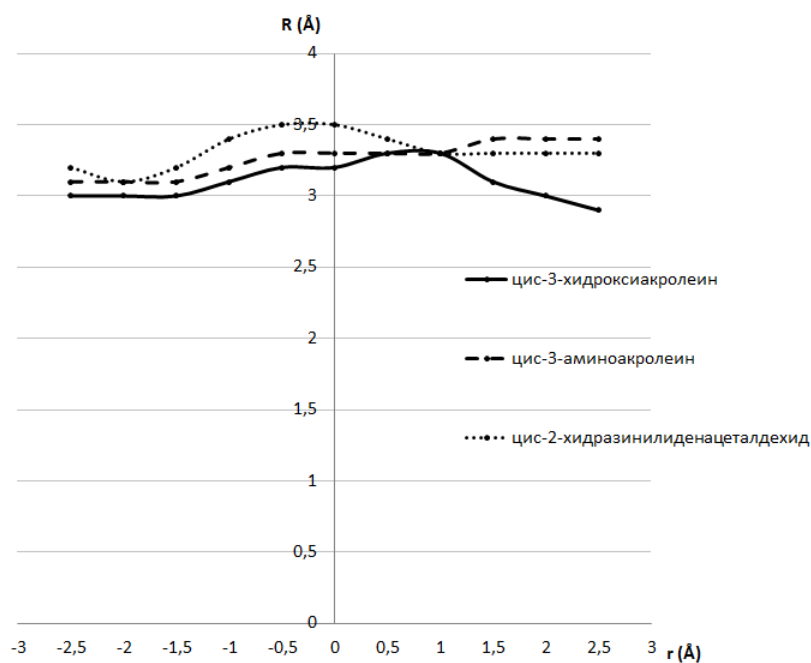


(б)

Слика 95. Криве потенцијалне енергије стекинг интеракција димера *cis*-3-хидроксиакролеина, *cis*-3-аминоакролеина и *Z*-2-хидразинилиденацеталдехида за хоризонтално померање: дуж правца Ω -С (а) и дуж правца нормалног на Ω -С (б).



(a)

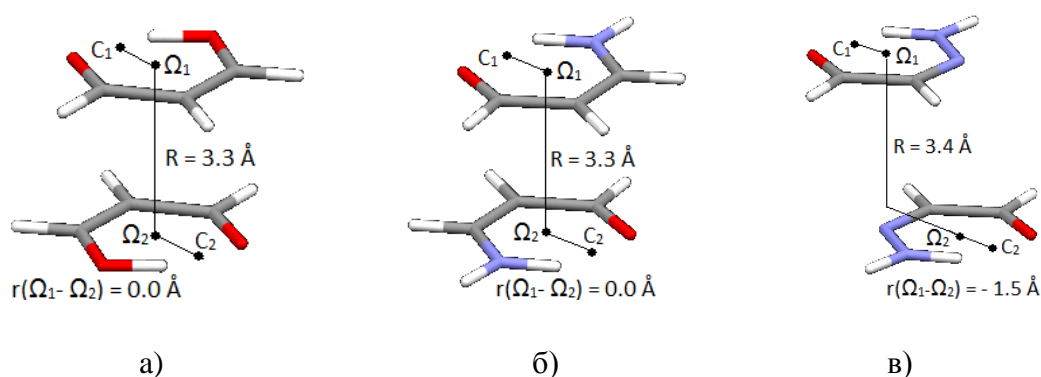


(б)

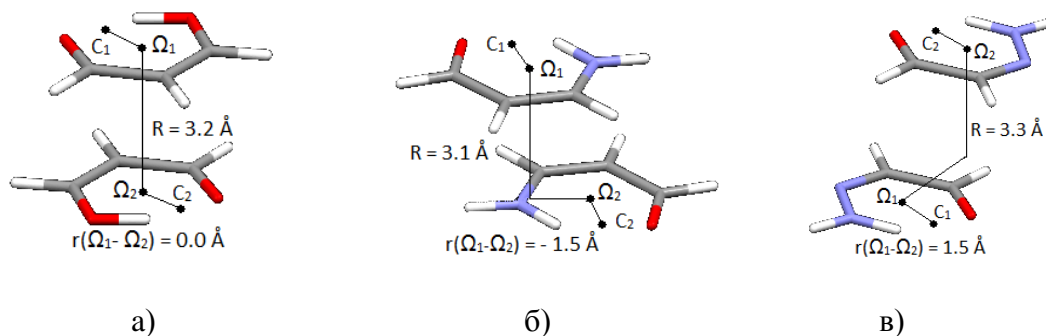
Слика 96. Зависности оптималних растојања између равни интерагујућих прстенова у димерима *cis*-3-хидроксиакролеина, *cis*-3-аминоакролеина и *Z*-2-хидразинилиденацеталдехида од хоризонталних померања центра прстенова: дуж правца Ω -C (а) и дуж правца нормалног на Ω -C (б).

Графици зависности растојања између равни од хоризонталних померања, дуж оба правца, приказани на слици 94 и показују да су израчуната нормална растојања у складу са експерименталним подацима, добијеним на основу анализе кристалних структура (слика 84), с обзиром да су нормална растојања приближно константна у опсегу 3,0-4,0 Å.

Геометрије минимума за димере сва три одабрана молекула дате су на сликама 95 и 96.



Слика 97. Геометрије минимума енергије за хоризонтално померање дуж правца Ω -C за димере *cis*-3-хидроксиакролеина, *cis*-3-аминоакролеина и *Z*-2-хидразинилиденацеталдехида.



Слика 98. Геометрије минимума енергије за хоризонтално померање дуж правца нормалног на Ω -C за димере *cis*-3-хидроксиакролеина, *cis*-3-аминоакролеина и *Z*-2-хидразинилиденацеталдехида.

Минимуми који се јављају на кривој потенцијалне енергије добијеној за правац Ω_1 - C_1 (или Ω_2 - C_2) у случају молекула *cis*-3-хидроксиакролеина и *cis*-3-аминоакролеина одговарају сендвич геометријама, док одговарајући минимум у случају молекула *Z*-2-хидразинилиденацеталдехида одговара паралелно-помереној геометрији, пошто се јавља на $-1,5 \text{ \AA}$ (слика 97 в), вероватно због

појачане одбојне компоненете у укупној енергији интеракције, у односу на енергије интеракције друга два димера, због постојања три електронегативна атома у структури прстена, за разлику од друга два димера где се у структури прстена јављају два електронегативна атома.

Минимум на кривој потенцијалне енергије добијеној за нормални правац у односу на Ω_1-C_1 , за димер *cis*-3-хидроксиакролеина, одговара сендвич геометрији, док минимум за димер *cis*-3-аминоакролеина одговара паралелно-помереној геометрији, на хоризонталном померању од $-1,5 \text{ \AA}$ (тако да су атоми азота на краћем међусобном растојању него атоми кисеоника) вероватно због тога што таква оријентација омогућава смањено одбијање, будући да су атоми азота мање електронегативни од атома кисеоника. Минимум за димер *Z*-2-хидразинилиденацеталдехида такође одговара паралелно-помереној геометрији, пошто се минимум налази на хоризонталном померању од $1,5 \text{ \AA}$ и износи $-2,38 \text{ kcal/mol}$ на *MP2/aug-cc-pVDZ* нивоу, са *ghost*-атомом угљеника на средини дужи која спаја два центра прстена, што је незнатно више од енергије на $-2,0 \text{ \AA}$ (слика 95), која износи $-2,34 \text{ kcal/mol}$, рачунато истом методом.

Енергије минимума на кривама потенцијалне енергије добијених за правац Ω_1-C_1 и за нормалан правац, за сва три одабрана димера, дате су у табели 42.

Енергије стекинг интеракција прстенова формираних водоничним везивањем потпомогнутим резонанцијом се не разликују значајно од енергија стекинг интеракција прстенова формираних водоничним везивањем који садрже само просте везе, нити од енергија стекинг интеракција ароматичних прстенова са прстеновима формираним водоничним везивањем који садрже само просте везе. То је још један доказ у прилог тези да постојање π -система није кључно за појаву стекинг интеракција^{63,64,113,162}. Тако, најнижа израчуната енергија димера 2-метилиденхидразинкарботиоамида износи $-4,89 \text{ kcal/mol}$ (табела 9), док најнижа израчуната енергија димера 2-метилиденхидразинкарбоксамида износи $-2,95 \text{ kcal/mol}$ (табела 9). Најнижа израчуната енергија димера бензена и 2-метилиденхидразинкарботиоамида износи $-4,38 \text{ kcal/mol}$. Најниже израчунате стекинг интеракције репрезентативних представника прстенова формираних водоничним везивањем потпомогнутим резонанцијом износе: $-4,44 \text{ kcal/mol}$ на

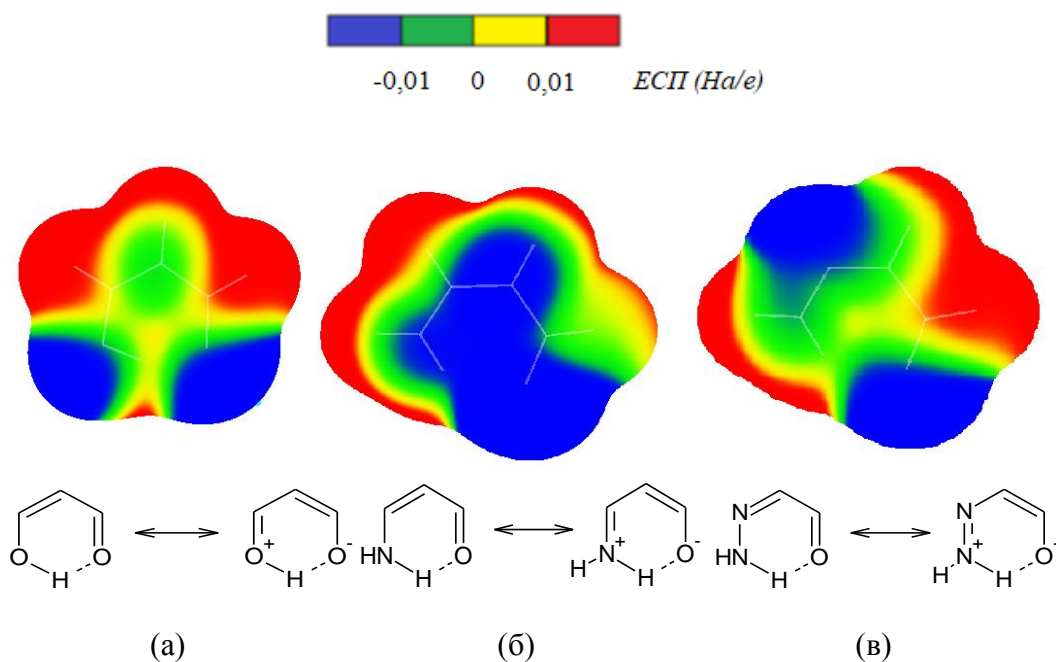
M06HF-D3/cc-pVTZ нивоу за димер *cis*-3-хидроксиакролеина, -5,09 kcal/mol на BLYP-D3/aug-cc-pVDZ нивоу за димер *cis*-3-аминоакролеина и -2,59 kcal/mol за димер *Z*-2-хидразинилиденацеталдехида, рачунато M06-D3/aug-cc-pVDZ методом са *ghost*-атомом кисеоника на средини дужи која спаја два центра прстена.

Између три одабрана димера прстенова формираних водоничним везивањем потпомогнутим резонанцијом, најслабија стекинг интеракција се јавља у димеру *Z*-2-хидразинилиденацеталдехида (табела 42), вероватно због постојања три електронегативна атома у прстену, што узрокује већу одбојну компоненту него у друга два димера, који имају по два електронегативна атома у прстену. Стекинг интеракција димера *cis*-3-аминоакролеина је нешто јача него стекинг интеракција димера *cis*-3-хидроксиакролеина, вероватно због нешто мање одбојне компоненте, као последице мање електронегативности атома азота (као донора водоника у *cis*-3-аминоакролеину) од атома кисеоника (као донора водоника у *cis*-3-хидроксиакролеину).

3.4.2.3. Мапе електростатичких потенцијала

Таласне функције *cis*-3-хидроксиакролеина, *cis*-3-аминоакролеина и *Z*-2-хидразинилиденацеталдехида су израчунате на MP2/cc-pVTZ нивоу коришћењем програма *Gaussian09*. Мапе електростатичких потенцијала, израчунате и визуализоване помоћу програма *WFA-SAS*, приказане су на слици 99.

Молекули *cis*-3-хидроксиакролеина и *cis*-3-аминоакролеина имају изражен диполни момент (слика 99 а и б) и јаче стекинг интеракције димера од стекинг интеракција у димеру *Z*-2-хидразинилиденацеталдехида, који нема изражен диполни момент (слика 99 в). Постојање диполног момента објашњава антипаралелну оријентацију у већини кристалних структура.



Слика 99. Мапе електростатичких потенцијала *cis*-3-хидроксиакролеина (а), *cis*-3-аминоакролеина (б) и *Z*-2-хидразинилиденацеталдехида (в).

4. ЗАКЉУЧАК

Стекинг интеракције неколико типова планарних прстенова формираних водоничним везивањем проучаване су анализом структура које се налазе у Кембричкој бази структурних података и квантнохемијским прорачунима енергија интеракција на модел-системима.

У кристалним структурама засићених планарних прстенова формираних водоничним везивањем, при чему сви атоми унутар прстена припадају планарним групама, 27% структура одговара паралелном распореду између прстенова. Растојања између равни прстенова су у опсегу 3,0-4,0 Å у великој већини кристалних структура са паралелном оријентацијом прстенова, што је карактеристично за стекинг интеракције. Енергије интеракција хомодимера 2-метилиденхидразинкарботиоамида и 2-метилиденхидразинкарбоксамида, молекула чији деривати чине 94% свих пронађених структура, добијене врло тачном методом спрегнутих кластера са једноструким, двоструким и пертурбативно додатим троструким ексцитацијама, са комплетним базним скупом (CCSD(T)/CBS), које одговарају локалном минимуму који потиче само од преклапања између прстенова, износе -4,89 kcal/mol, за димер 2-метилиденхидразин-карботиоамида и -2,95 kcal/mol, за димер 2-метилиденхидразинкарбоксамида, што значи да стекинг интеракције прстенова формираних водоничним везивањем могу бити јаче од стекинг интеракција димера бензена (-2,73 kcal/mol). Геометрије ових минимума су паралелно-померене, као што је случај и са геометријом минимума стекинг интеракције димера бензена. Велика већина кристалних структура са паралелним прстеновима има *анти* оријентацију интерагујућих прстенова, што је последица антипаралелне оријентације диполних момената. Постојање диполних момената на модел-системима је утврђено на основу израчунатих мапа електростатичких потенцијала. Опажене разлике у енергијама стекинг интеракција модел-система приписане су уделу дисперзионе компоненте енергије, с обзиром да је електронска густина више локализована на атому кисеоника молекула 2-

метилиденхидразинкарбоксамида, док је дифузнија на атому сумпора у молекулу 2-метилиденхидразинкарботиоамида.

Засићени планарни прстенови формиран водоничним везивањем, у којима се унутар прстена јављају атоми који припадају непланарним групама, такође у значајном проценту структура (27 %) граде стекинг интеракције. Растојања између равни прстенова у кристалним структурама су, такође, између 3,0 Å и 4,0 Å, а прстенови имају *анти* оријентацију. Непланарне групе, које су директно везане за прстен, могу да учествују у грађењу додатних међумолекулских интеракција, од којих су најчешће међумолекулске водоничне везе. Интеракције између засићених планарних прстенова формиран водоничним везивањем у којима се унутар прстена јављају атоми који припадају непланарним групама, анализирани су одвојено од интеракција исте врсте прстенова у којима сви атоми унутар прстенова припадају планарним групама, захваљујући сличној и релативно великој бројности обе групе кристалних структура, а и како би се проценио утицај међумолекулских водоничних веза на стекинг интеракције између прстенова. Постојање међумолекулских водоничних веза не ремети паралелан распоред између прстенова у кристалним структурама, али значајно повећава јачине интеракција. Као модел-системи за квантохемијске прорачуне енергија интеракција коришћени су хомодимери тиосемикарбазида, семикарбазида и гликоламида, захваљујући великој заступљености деривата ових молекула у кристалним структурама. Енергије интеракција израчунате на CCSD(T)/CBS нивоу износе -9,68 kcal/mol за димер тиосемикарбазида, -7,12 kcal/mol за димер семикарбазида и -4,25 kcal/mol за димер гликоламида. Разлике у енергијама интеракција између димера тиосемикарбазида и семикарбазида приписане су већој дисперзионој компоненти енергије, која се очекује на основу мапа електростатичког потенцијала, захваљујући дифузнијој електронској густини на атому сумпора у молекулу тиосемикарбазида, него што је електронска густина на атому кисеоника у молекулу семикарбазида, као и нешто већем парцијално позитивном наелектрисању водониковог атома који учествује у грађењу међумолекулске NH/N водоничне везе у случају димера тиосемикарбазида, него у случају димера семикарбазида, што се, такође, опажа на основу вредности

електростатичких потенцијала. Енергија интеракције димера гликоламида је нижа, захваљујући томе што потиче од релативно слабих СН/О интеракција.

Засићени планарни прстенови формиран водоничним везивањем и С₆-ароматични прстенови такође граде стекинг интеракције, које су опажене готово у половини (45%) кристалних структура које садрже оба типа прстенова. Овај тип интеракција је тип стекинг интеракција који се најчешће јавља у кристалима молекула који садрже оба типа прстенова. Хетеродимер бензена и 2-метилиденхидразинкарботиоамида, паралелне оријентације, показује локални минимум на површини потенцијалне енергије, који потиче од преклапања прстенова и одговара паралелно-помереној геометрији. Енергија овог минимума износи -4,38 kcal/mol, што је упоредиво са енергијом стекинг интеракције хомодимера 2-метилиденхидразинкарботиоамида на локалном минимуму потенцијалне енергије, који такође потиче само од преклапања између прстенова (-4,89 kcal/mol), а значајно јаче од стекинг интеракције димера бензена (-2,73 kcal/mol). Добијени резултат је неочекиван, с обзиром да молекул бензена не поседује диполни момент.

Стекинг интеракције се, такође, јављају и у кристалним структурама прстенова формираних водоничним везивањем потпомогнутим резонанцијом, пошто у 40% кристалних структура постоји паралелна оријентација између интерагујућих прстенова. Растојања између равни прстенова су карактеристична за стекинг интеракције (3,0-4,0 Å), а прстенови су *анти* оријентисани. Модел-системи за квантохемијске прорачуне јачина интеракција су хомодимери *cis*-3-хидроксиакролеина, *cis*-3-аминоакролеина и *Z*-2-хидразинилиденацеталдехида, с обзиром да се деривати ових молекула најчешће јављају у кристалним структурама. Најниже израчунате енергије стекинг интеракција димера износе -4,44 kcal/mol на M06HF-D3/cc-pVTZ нивоу за димер *cis*-3-хидроксиакролеина, -5,09 kcal/mol на BLYP-D3/aug-cc-pVDZ нивоу за димер *cis*-3-аминоакролеина и -2,59 kcal/mol за димер *Z*-2-хидразинилиденацеталдехида, рачунато на M06-D3/aug-cc-pVDZ нивоу. Поред тога, у овама систему су постојале и додатне орбитале кисеоника (само орбитале, без језгра, постављене на средини дужи која спаја центре два прстена), како би се добили тачни резултати. Све одабране методе за рачунање енергија су показале добро слагање са врло тачном CCSD(T)/CBS

методом. Геометрије добијених минимума су паралелно-померене. Јачина стекинг интеракција прстенова формираних водоничним везивањем потпомогнутим резонанцијом је упоредива са енергијом стекинг интеракција засићених планарних прстенова формираних водоничним везивањем, што значи да постојање π -система нема нарочито велики утицај на грађење стекинг интеракција, нити на њихове јачине. Израчуната енергија стекинг интеракције димера *Z*-2-хидразинилиденацеталдехида (-2,59 kcal/mol) указује да је интеракција слабија од стекинг интеракција димера *cis*-3-хидроксиакролеина (-4,44 kcal/mol) и *cis*-3-аминоакролеина (-5,09 kcal/mol) захваљујући томе што молекул *Z*-2-хидразинилиденацеталдехида нема изражен диполни момент, као што показују израчунате мапе електростатичких потенцијала.

Вредности енергија стекинг интеракција указују да паралелан распоред прстенова, који је опажен у кристалним структурама, није само последица паковања у кристалима, већ је последица релативно јаким стекинг интеракција. Захваљујући значајним енергијама ових интеракција, оне могу бити корисне у проучавању и дизајнирању супрамолекулских структура, на сличан начин као стекинг интеракције ароматичних прстенова.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 K. Müller-Dethlefs, P. Hobza, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 143.
- 2 Van der Waals, J. D. Doctoral Dissertation, Leiden, **1873**.
- 3 J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304.
- 4 Y. Xia, J. A. Rogers, K. E. Paul, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1823.
- 5 J.-M. Lehn, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*; Eds.; Pergamon: Oxford, **1996**.
- 6 R. Duncan, J. Kopecek, *Adv. Polym. Sci.* **1984**, *57*, 51.
- 7 N. A. Peppas, T. Nagai, M. Miyajima, *Pharm. Technol. Jpn.* **1994**, *10*, 611.
- 8 C. Bieniarz, *Technology Encyclopedia of Pharmaceutical*; Marcel Dekker: New York, **1999**.
- 9 Akiyoshi, K. *Kagaku (Kyoto)* **1994**, *49*, 442.
- 10 D. Tzalis, Y. Tor, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8293.
- 11 W. T. S. Huck, L. J. Prins, R. H. Fokkens, N. M. Nibbering, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6240.
- 12 J. W. J. Knapen, A. W. van der Made, J. C. de Wilde, P. W. W. N. M. van Leeuwen, P. Wijkens, D. M. Grove, G. van Koten, *Nature*, **1994**, *372*, 659.
- 13 E. Kokufuta, *Adv. Polym. Sci.* **1993**, *110*, 157.
- 14 K. Morokuma, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 294.
- 15 A. D. Buckingham, P. W. Fowler, J. M. Hutson, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 963.

- 16 a) G. Lembach, B. Brutschy, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 273, 421; б) G. Lembach, B. Brutschy, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 6068.
- 17 P. Hobza, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1767.
- 18 C. A. Hunter, J. Singh, J. M. Thornton, *J. Mol. Biol.* **1991**, 218, 837.
- 19 P. Hobza, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 18790.
- 20 M. Mirzaei, H. Eshtiagh-Hosseini, M. Shamsipur, M. Saeedi, M. Ardalani, A. Bauzà, J. T. Mague, A. Fronterac, M. Habibibe, *RSC Adv.* **2015**, 5, 72923.
- 21 D. Leckband, J. Israelachvili, Intermolecular forces in biology, *Q. Rev. Biophys.* **2001**, 34, 105.
- 22 L. M. Salonen, M. Ellermann, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 4808.
- 23 O. Takahashi, Y. Kohno, M. Nishio, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6049.
- 24 N. S. Scrutton, A. R. C. Raine, *Biochem. J.* **1996**, 319, 1.
- 25 S. Tsuzuki, *Struct. Bonding (Berlin)* **2005**, 115, 149.
- 26 S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchamaru, M. Mikami, K. Tanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11450.
- 27 C. H. Suresh, N. Mohan, K. P. Vijayalakshmi, R. George, J. M. Mathew, *J. Comput. Chem.* **2009**, 30, 1392.
- 28 S. Tsuzuki, A. Fujii, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 2584.
- 29 S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4508.
- 30 P. Gamez, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 29.
- 31 D.-X. Wang, Q.-Y. Zheng, Q.-Q. Wang, M.-X. Wang, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 7595–7598; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 7485.

- 32 I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4687.
- 33 a) D. Quionero, C. Garau, C. Rotger, A. Frontera, P. Ballester, A. Costa, P. M. Dey, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3539–3542; б) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3389.
- 34 M. Albrecht, M. Müller, O. Mergel, K. Rissanen, A. Valkonen, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5062.
- 35 M. Egli, S. Sarkhel, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 197.
- 36 P. Ballester, *Struct. Bonding (Berlin)* **2008**, *129*, 127.
- 37 B. L. Schottel, H. T. Chifotides, K. R. Dunbar, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 68.
- 38 a) D. Quionero, C. Garau, C. Rotger, A. Frontera, P. Ballester, A. Costa, P. M. Dey, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3539–3542; б) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3389.
- 39 a) I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8593.
- 40 b) D. Kim, P. Tarakeshwar, K. S. Kim, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 1250.
- 41 J. C. Ma, D. A. Dougherty, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1303.
- 42 P. Sörme, P. Arnoux, B. Kahl-Knutsson, H. Leffler, J. M. Rini, U. J. Nilsson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1737.
- 43 I. Cumpstey, E. Salomonsson, A. Sundin, H. Leffler, U. J. Nilsson, *ChemBioChem*, **2007**, *8*, 1389.
- 44 S. Rana, B. Kundu, S. Durani, *Biopolymers*, **2007**, *87*, 231.
- 45 S. Yamada, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 2903.
- 46 D. Pal, P. Chakrabarti, *J. Biomol. Struct. Dyn.* **2001**, *19*, 115.
- 47 U. Samanta, D. Pal, P. Chakrabarti, *Proteins Struct. Funct. Gen.* **2000**, *38*, 288.

- 48 E. M. Cabaleiro-Lago, J. Rodríguez-Otero, Á. Peña-Gallego, *J. Phys.Chem. A*, **2008**, *112*, 6344–6350.
- 49 C. A. Morgado, J. P. McNamara, I. H. Hillier, N. A. Burton, M. A. Vincent, *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 1656–1664.
- 50 E. M. Cabaleiro-Lago, J. Rodríguez-Otero, and A. Peña-Gallego, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 084305.
- 51 H. S. Biswal, S. Wategaonkar, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 12774–12782.
- 52 E. Craven, C. Zhang, C. Janiak, G. Rheinwald, H. Lang, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2282.
- 53 G. V. Janjić, D. Ž. Veljković, S. D. Zarić, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 2680.
- 54 а) D. N. Sredojević, G. A. Bogdanović, Z. D. Tomić, S. D. Zarić, *CrystEngComm*, **2007**, *9*, 793; б) D. N. Sredojević, Z. D. Tomić, S. D. Zarić, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 3901; в) Z. D. Tomić, V. M. Leovac, S. V. Pokorni, D. Zobel, S. D. Zarić, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1222.
- 55 а) X.-J. Wang, H.-X. Jian, Z.-P. Liu, Q.-L. Ni, L.-C. Gui, L.-H. Tang, *Polyhedron*, **2008**, *27*, 2634; P. P. Chakrabarty, D. Biswas, S. Garcia-Granda, A. D. Jana, S. Saha, *Polyhedron*, **2012**, *35*, 108; б) D. Biswas, P. P. Chakrabarty, S. Saha, A. D. Jana, D. Schollmeyer, S. García-Granda, *Inorg. Chim. Acta*, **2013**, *408*, 172; в) S. Jana, S. Khan, A. Bauzá, A. Frontera, S. Chattopadhyay, *J. Mol. Struct.* **2017**, *1127*, 355; г) S. Bhattacharya, S. Roy, K. Harms, A. Bauza, A. Frontera, S. Chattopadhyay, *Inorg. Chim. Acta*, **2016**, *442*, 16; д) G. Mahmoudi, A. Castiñeiras, P. Garczarek, A. Bauzá, A. L. Rheingold, V. Kinzhybalov, A. Frontera, *CrystEngComm*, **2016**, *18*, 1009.
- 56 J. Granifo, M. Vargas, M. T. Garland, A. Ibanez, R. Gavino, R. Baggio, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 1388.
- 57 а) X.-J. Wang, L.-C. Gui, Q.-L. Ni, Y.-F. Liao, X.-F. Jiang, L.-H. Tang, Z. Zhang, Q. Wu, *CrystEngComm*, **2008**, *10*, 1003; б) Q.-L. Ni, X.-F. Jiang, L.-C. Gui, X.-J. Wang,

- K.-G. Yang, X.-S. Bi, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 2471; в) T. S. Basu Baul, S. Kundu, H. Höpfl, E. R. T. Tiekink, A. Linden, *J. Coord. Chem.* **2014**, *6*, 1061; г) A. P. McKay, W. K. C. Lo, D. Preston, G. I. Giles, J. D. Crowley, J. E. Barnsley, K. C. Gordon, D. A. McMorran, *Inorg. Chim. Acta*, **2016**, *446*, 41; д) S. Basu Baul, S. Kundu, S. Weng Ng, N. Guchhait, E. R. T. Tiekink, *J. Coord. Chem.* **2014**, *1*, 96; њ) T. S. Basu Baul, S. Kundu, H. Höpfl, E. R. T. Tiekink, A. Linden, *Polyhedron*, **2013**, *55*, 270.
- 58 а) K. F. Konidaris, C. N. Morrison, J. G. Servetas, M. Haukka, Y. Lan, A. K. Powell, J. C. Plakatouras, G. E. Kostakis, *CrystEngComm*, **2012**, *14*, 1842; б) K. F. Konidaris, A. K. Powell, G. E. Kostakis, *CrystEngComm*, **2011**, *13*, 5872.
- 59 а) E. R. T. Tiekink, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11079; T. S. BasuBaul, S. Kundu, S. Mitra, H. Höpfl, E. R. T. Tiekink, A. Linden, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 1905; б) H. R. Khavasi, B. Mir Mohammad Sadegh, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 5488; в) H. Hosseini-Monfared, E. Pousaneh, S. Sadighian, S. Weng Ng, E. R. T. Tiekink, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 435; г) N. Qing-Ling, J. Xuan-Feng, G. Liu-Cheng, W. Xiu-Jian, Y. Kun-Guo, B. Xian-Shu, *New J. Chem.*, **2011**, *35*, 2471;
- 60 а) E. Melnic, E. B. Coropceanu, O. V. Kulikova, A. V. Siminel, D. Anderson, H. J. Rivera-Jacquez, A. E. Masunov, M. S. Fonari, V. Ch. Kravtsov, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 30087; б) H. Karabiyik, H. Karabiyik, N. OcakIskeleli, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2012**, *68*, 71.
- 61 Y. Zhao, X.-H. Chang, G.-Z. Liu, L.-F. Ma, L.-Y. Wang, *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 966.
- 62 а) D. P. Malenov, D. B. Ninković, D. N. Sredojević, S. D. Zarić, *ChemPhysChem*, **2014**, *15*, 2458; б) D. P. Malenov, D. B. Ninković, S. D. Zarić, *ChemPhysChem*, **2015**, *16*, 761.
- 63 J. P. Blagojević, S. D. Zarić, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12989.
- 64 J. P. Blagojević, G. V. Janjić, S. D. Zarić, *Crystals*, **2016**, *6*, 34.

- 65 a) M. O. Sinnokrot, C. D. Sherrill, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 10656; б) R. Podaszwa, R. Bukowski, K. Szalewicz, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 10345; в) M. Pitonak, P. Neogady, J. Rezac, P. Jurecka, M. Urban, P. Hobza, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 1829; г) D. B. Ninković, J. M. Andrić, S. D. Zarić, *ChemPhysChem*, **2013**, *14*, 237.
- 66 D. B. Ninković, G. V. Janjić, S. D. Zarić, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 1060.
- 67 C. R. Martinez, B. L. Iverson, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2191–2201.
- 68 F. Cozzi, F. Ponzini, R. Annunziata, M. Cinquini, J. Siegel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1019–1020.
- 69 C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525–5534.
- 70 P. Chakrabarti, R. Bhattacharyya, *Prog. Biophys. Mol. Biol.* **2007**, *95*, 83–137.
- 71 C. A. Hunter, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, **1993**, *345*, 77–85.
- 72 G. B. Mcgaughey, M. Gagne, A. K. Rappe, *J. Biol. Chem.* **1998**, *273*, 15458–15463.
- 73 J. Williams, J. Cockcroft, A. Fitch, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1655–1657.
- 74 H. Rosemeyer, F. Seela, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2002**, 746.
- 75 S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchamaru, M. Mikami, K. Tanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 104–112.
- 76 T. Headen, C. Howard, N. Skipper, M. Wilkinson, D. Bowron, A. Soper, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5735–5742.
- 77 E. C. Lee, D. Kim, P. Jurecka, P. Tarakeshwar, P. Hobza, K. S. Kim, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, 3446–3457.
- 78 E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1244–1287; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1210–1250.

- 79 D. B. Ninković, G. V. Janjić, D. Ž. Veljković, Dušan N. Sredojević, S. D. Zarić, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 3511–3514.
- 80 E. R. Bernstein, S. Sun, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13348–13366.
- 81 C. A. Hunter, K. R. Lawson, J. Perkins, C. J. Urch, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **2001**, 651–669.
- 82 G. B. McGaughey, M. Gagné, A. K. Rappe, *J. Biol. Chem.* **1998**, *273*, 15458–15463.
- 83 D. Tanner, J. A. Fitzgerald, B. R. Phillips, *Prog. Rubber Plast. Technol.* **1989**, *5*, 229–251.
- 84 G. W. Coates, A. R. Dunn, L. M. Henling, D. A. Dougherty, R. H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 248.
- 85 H. C. Kolb, P. G. Andersson, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1278.
- 86 D. B. Ninković, J. M. Andrić, S. N. Malkov, S. D. Zarić, *Phys.Chem.Chem.Phys.* **2014**, *16*, 11173.
- 87 C. A. Hunter, X. J. Lu, *J. Mol. Biol.* **1997**, *265*, 603.
- 88 A. G. Gilman, T. W. Rall, A. S. Mies, P. Taylor, *The Pharmaceutical Basis of Therapeutics*, 8th Ed., McGraw Hill, Inc., New York, **1993**.
- 89 T. Ishida, M. Doi, H. Ueda, M. Inoue, B. M. Scheldrick, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2286–2294.
- 90 10. K. Kamiichi, M. Danshita, N. Minamino, M. Doi, T. Ishidia, M. Inoue, *FEBS Lett.* **1986**, *195*, 57–60.
- 91 Z. D. Tomić, S. B. Novaković, S. D. Zarić, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 2215–2218.

- 92 G. Janjić, J. Andrić, A. Kapor, Ž. D. Bugarčić, S. D. Zarić, *CrystEngComm*, **2010**, *12*, 3773–3779.
- 93 U. Mukhopadhyay, D. Choquesillo-Lazarte, J. Niclos-Gutierrez, I. Bernal, *CrystEngComm*, **2004**, *6*, 627–632.
- 94 H. H. Monfared, M. Vahedpour, M. M. Yeganeh, M. Ghorbanloo, P. Mayer, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1286–1294.
- 95 K. F. Konidaris, A. C. Tsipis, G. E. Kostakis, *ChemPlusChem*, **2012**, *77*, 354–360.
- 96 D. N. Sredojević, D. Vojislavljević, Z. D. Tomić, S. D. Zarić, *Acta Cryst. B*, **2012**, *68*, 261–265.
- 97 Z. D. Tomić, D. N. Sredojević, S. D. Zarić, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 29–31.
- 98 I. K. Attah, S. P. Platt, M. Meot-Ner (Mautner), M. S. El-Shall, R. Peverati, M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 1111–1118.
- 99 D. P. Malenov, G. V. Janjić, V. B. Medaković, M. B. Hall, S. D. Zarić, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *345*, 318–341.
- 100 J. W. G. Bloom, S. E. Wheeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7847–7849.
- 101 P. v. R. Schleyer, F. Pühlhofer, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2873–2876.
- 102 S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9095–9102.
- 103 A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.
- 104 S. E. Wheeler, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10854–10855.
- 105 S. E. Wheeler, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 10262–10274.
- 106 a) S. E. Wheeler, K. N. Houk, P. v. R. Schleyer, W. D. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2547–2560; б) P. George, M. Trachtman, C. W. Bock, A. M. Brett, *Theor. Chem.*

- Acc. **1975**, 38, 121–129; в) P. George, M. Trachtman, C.W. Bock, A. M. Brett, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1976**, 1222–1227.
- 107 а) B. Jeziorski, R. Moszynski, K. Szalewicz, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1887–1930.
- 108 а) C. A. Hunter, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1653–1655; б) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1584–1586; в) C. A. Hunter, K. R. Lawson, J. Perkins, C. J. Urch, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **2001**, 651–669.
- 109 A. J. Stone, *The Theory of Intermolecular Forces*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
- 110 S. Grimme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3430–3434.
- 111 S. Grimme, J. Antony, T. Schwabe, C. Mück-Lichtenfeld, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, 5, 741–758.
- 112 K. S. Kim, S. Karthikeyan, N. J. Singh, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, 7, 3471–3477.
- 113 S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami, *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 114304.
- 114 M. D. Watson, A. Fechtenkötter, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1267–1300.
- 115 S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 034108.
- 116 T. Schwabe, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 3397–3406.
- 117 D. B. Ninković, D. Z. Vojislavljević-Vasilev, V. B. Medaković, M. B. Hall, E. N. Brothers, S. D. Zarić, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18, 25791.
- 118 K. T. Mahmudov, A. J. L. Pombeiro, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 16356–16398.
- 119 *Hydrogen Bonding in Organic Synthesis* (Ed.: P. M. Pihko), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- 120 V. Bertolasi, L. Pretto, G. Gilli, P. Gilli, *Acta Cryst. B*, **2006**, 62, 850–863.

- 121 G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Berlin: Springer Verlag, **1991**.
- 122 V. Bertolasi, P. Gilli, V. Ferretti, G. Gilli, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 925-934.
- 123 G. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti, P. Gilli, *Acta Crystallogr. B*, **1993**, 4, 564.
- 124 A. J. Lopes Jesus, J. S. Redinha, *J. Phys. Chem. A*, **2011**, 115, 14069–14077.
- 125 G. Gilli, P. Gilli, *J. Mol. Struct.* **2000**, 552, 1.
- 126 P. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti, G. Gilli, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 909.
- 127 P. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti, G. Gilli, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10405.
- 128 P. Gilli, V. Bertolasi, L. Pretto, L. Antonín, G. Gilli, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13554.
- 129 P. Gilli, V. Bertolasi, L. Pretto, V. Ferretti, G. Gilli, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3845.
- 130 P. Gilli, G. Gilli, *J. Mol. Struct.* **2010**, 972, 2-10.
- 131 G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*; Oxford University Press: Oxford, **1997**.
- 132 M. Meot-Ner, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 213.
- 133 M. D. Ward, *Chem. Commun.* **2005**, 47, 5838.
- 134 S. Scheiner, *Hydrogen Bonding: A Theoretical Perspective*, Oxford University Press, **1997**.
- 135 T. Kar, S. Scheiner, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, 108, 9161–9168.
- 136 R. Pomès, B. Roux, *Biophys. J.* **2002**, 82, 2304–2316.

- 137 W. L. Duax, V. Pletnev, B. M. Burkhart, *J. Mol. Struct.* **2003**, *647*, 97–111.
- 138 P. Gilli, V. Ferretti, G. Gilli, *Fundamental Principles of Molecular Modeling*, edited by W. Gans, A. Amann & J. C. A. Boeyens, New York: Plenum Press, **1996**, pp 119–141.
- 139 a) N. Kobko, J. J. Dannenberg, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*, 10389–10395; б) N. Kobko, L. Paraskevas, E. del Rio, J. J. Dannenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4348–4349.
- 140 P. Sanz, O. Mó, M. Yáñez, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 3585–3591,
- 141 J. F. Beck, Y. Mo, *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 455–466.
- 142 G. Gilli, F. Bellucci, V. Ferretti, V. Bertolasi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1023–1028.
- 143 G. Gilli, V. Ferretti, V. Bertolasi, G. Gilli, *Advances in Molecular Structure Research*, edited by I. Hargittai. & M. Hargittai, Greenwich, CT: JAI Press, **1996**, *2*, pp 67–102.
- 145 C. I. Yeo, S. N. A. Halim, S. W. Ng, S. L. Tan, J. Zukerman-Schpector, M. A. B. Ferreira, E. R. T. Tiekink, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5984.
- 146 J. M. Andrić, D. N. Sredojević, S. D. Zarić, *Hemijski pregled*, **2011**, *5*, 133–136.
- 147 F. H. Allen, *Acta Cryst.* **2002**, *58*, 380–388.
- 148 B. Coimbatore Narayanan, J. Westbrook, S. Ghosh, A. I. Petrov, B. Sweeney, C. L. Zirbel, N. B. Leontis, H. M. Berman, *Nucleic Acids Res.* **2014**, *42*, D114–D122.
- 149 H. M. Berman, J. Westbrook, Z. Feng, G. Gilliland, T. N. Bhat, H. Weissig, I. N. Shindyalov, P. E. Bourne, *Nucleic Acids Res.* **2000**, *28*, 235–242.
- 150 C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst. B*, **2016**, *72*, 171–179.
- 151 I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Cryst. Sect. B-Struct. Sci.* **2002**, *58*, 389–397.

- 152 S. D. Zarić, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 311, 77-80.
- 153 S. D. Zarić, *Chem. Phys.* **2000**, 256, 213-223.
- 154 S. D. Zarić, D. Popović, E. W. Knapp, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3935-3942.
- 155 M. Milčić, S. D. Zarić, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2143-2150.
- 156 S. D. Zarić, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2197-2209.
- 157 M. Milčić, Z. D. Tomić, S. D. Zarić, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 4327-4329.
- 158 G. A. Bogdanović, A. Spasojević-de Bire, S. D. Zarić, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1599-1602.
- 159 V. B. Medaković, M. K. Milčić, G. A. Bogdanović, S. D. Zarić, *J. Inorg. Biochem.* **2004**, 98, 1867-1873.
- 160 D. N. Sredojević, Z. D. Tomić, S. D. Zarić, *Cent. Eur. J. Chem.* **2007**, 5, 1-11.
- 161 B. D. Ostojić, G. V. Janjić, S. D. Zarić, *Chem. Commun.* **2008**, 6546-6548.
- 162 J. P. Blagojević, D. Ž. Veljković, S. D. Zarić, *CrystEngComm*, **2017**, 19, 40.
- 163 J. P. Lowe, K. A. Peterson, *Quantum chemistry*, Elsevier, Academic Press, **2006**.
- 164 C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry, Theories and Models*, John Wiley and Sons, Ltd, **2004**.
- 165 Milena Petković, *Primenjena kvantna hemija*, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, **2013**.
- 166 H. B. Jansen, P. Ros, *Chem. Phys. Lett.* **1969**, 3, 140.
- 167 B. Liu, A. D. McLean, *J. Chem. Phys.* **1973**, 59, 4557.

- 168 C. David Sherrill, F. B. van Duijneveldt, J. G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt, J. H. van Lenthe, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1873.
- 169 S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
- 170 T. H. Dunning, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 9062.
- 171 [6] K. R. Liedl, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 3199.
- 172 C. D. Sherrill, T. Takatani, E. G. Hohenstein, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 10146.
- 173 A. Halkier, W. Klopper, T. Helgaker, P. Jørgensen, P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 9157.
- 174 K. S. Kim, P. Tarakeshwar, J. Y. Lee, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 4145.
- 175 I. D. Mackie, G. A. DiLabio, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 1343181.
- 176 F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 1st ed.; JohnWiley & Sons: Chichester, England, **2004**.
- 177 W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, **1965**, *140*, 1133.
- 178 S. F. Sousa, P. A. Fernandes, M. J. Ramos, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, 10439-10452.
- 179 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
- 180 S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- 181 F. A. Bulat, A. Toro-Labbé, T. Brinck, J. S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **2010**, *16*, 1679–1691.
- 182 K. E. Laidig, R. F. W. Bader, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 7213–7224.
- 183 T. Brinck, J. S. Murray, P. Politzer, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 4305–4306.
- 184 P. Jin, J. S. Murray, P. Politzer, *Int. J. Quantum Chem.* **2006**, *106*, 2347–2355

- 185 J. S. Murray, T. Brinck, P. Politzer, *Chem. Phys.* **1996**, *204*, 289–299.
- 186 B. M. Rice, J. J. Hare, E. F. C. Byrd, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, 10874–10879.
- 187 L. Qiu, H. Xiao, X. Gong, X. Ju, W. Zhu, *J. Hazard. Mat.* **2007**, *141*, 280–288.
- 188 P. Politzer, J. Martinez, J. S. Murray, M. C. Concha, A. Toro-Labbé, *Mol. Phys.* **2009**, *107*, 2095–2101.
- 189 M. Pospíšil, P. Vávra, M. C. Concha, J. S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **2010**, *16*, 895–901.
- 190 R. F. W. Bader, W. H. Henneker, P. E. Cade, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 3341–3363.
- 191 R. F. W. Bader, M. T. Carroll, J. R. Cheeseman, C. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7968–7979.
- 192 M. M. Francl, R. F. Hout Jr, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 563–570.
- 193 B. Lee, F. M. Richards, *J. Mol. Biol.* **1971**, *55*, 379–400.
- 194 P. K. Weinter, R. Langridge, J. M. Blaney, R. Schaefer, P. A. Kollman, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1982**, *79*, 3754–3758.
- 195 M. L. Connolly, *Science*, **1983**, *221*, 709–713.
- 196 G. A. Arteca, V. B. Jammal, P. G. Mezey, J. S. Yadov, M. A. Hermsmeier, T. M. Gund, *J. Mol. Graph.* **1988**, *6*, 45–53.
- 197 J. D. Dunitz, G. Filippini, A. Gavezzotti, *Tetrahedron*, **2000**, *56*, 6595–6601.
- 198 A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *64*, 441–451.
- 199 J. Brickmann, T. Exner, M. Keil, R. Marhöfer, G. Moeckel, In: *Schleyer PvR (ed) Encyclopedia of computational chemistry*, vol 3. Wiley, New York, **1998**, pp 1678–1693

- 200 M. L. Connolly In: *Schleyer PvR (ed) Encyclopedia of computational chemistry*, vol 3. Wiley, New York, **1998**, pp 1698–1703.
- 201 J. S. Murray, P. Lane, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **2009**, *15*, 723–729.
- 202 R. F. Stewart, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *65*, 335–342.
- 203 H. Hagelin, T. Brinck, M. Berthelot, J. S. Murray, P. Politzer, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 483–488.
- 204 J. M. Andrić, Proučavanje orijentacije akva liganda u kompleksima metala i vodoničnih veza korišćenjem kvantno-hemijskih i informatičkih metoda - Doktorska Disertacija, **2016**.
- 205 C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618–622.
- 206 Gaussian 09 (Revision D.01), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. 20 Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2013**.
- 207 F. A. Bulat, A. Toro-Labbe, WFA: A suite of programs to analyse wavefunctions, *unpublished*.

- 208 а) C. J. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885; б) T. Janowski, P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 447, 27; в) J. Řezáč, K. E. Riley, P. Hobza, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, 7, 2427.
- 209 R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr, R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 6796–6806.
- 210 T. H. Dunning Jr, *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007–1023.
- 211 D. E. Woon, T. H. Dunning Jr, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 1358–1371.
- 212 R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1980**, 72, 650–654.

БИОГРАФИЈА

Јелена П. Благојевић Филиповић рођена је 28. октобра 1986. године у Београду, Република Србија, где је завршила основну и средњу школу. Хемијски факултет Универзитета у Београду уписала је 2005. године. Дипломирала је 2011. године са просечном оценом 8,97 и оценом 10 на дипломском испиту. Мастер студије завршила је 2012. године са просечном оценом 9,75. Мастер тезу под насловом *“Кристалографско и квантно-хемијско испитивање интеракција координоване воде и арил-групе”* одбранила је 8. октобра 2012. године, са оценом 10, и тако стекла звање мастера хемијских наука. Докторске студије на Катедри за општу и неорганску хемију Хемијског факултета Универзитета у Београду уписала је 2012. године. Од 2016. године запослена је на Институту за хемију, технологију и металургију, а од 2017. године на Иновационом центру Хемијског факултета. Од 2017. године ангажована је на пројекту *Нековалентне интеракције π -система и њихова улога у молекулском препознавању*, Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије.

Јелена П. Благојевић Филиповић је коаутор 4 научна рада у часописима међународног значаја, као и 10 саопштења на конференцијама међународног и националног значаја. Течно говори, чита и пише енглески језик.

РАДОВИ И САОПШТЕЊА КОЈИ СУ ДЕО ОВЕ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Научни радови објављени у врхунским међународним часописима (M21)

1. **J. P. Blagojević**, S. D. Zarić, “Stacking interactions of hydrogen-bridged rings stronger than stacking of benzene molecules”, *Chem. Commun.* 51, 12989-12991 (2015). (IF₂₀₁₅ = 6,628)
2. **J. P. Blagojević**, D. Ž. Veljković, S. D. Zarić, “Stacking interactions between hydrogen-bridged and aromatic rings: study of crystal structures and quantum chemical calculations”, *CrysEngComm*, 19(1), 40–46 (2017). (IF₂₀₁₆ = 3,474)

Научни рад објављен у истакнутом међународном часопису (M22)

1. **J. P. Blagojević**, G. V. Janjić, S. D. Zarić, “Very Strong Parallel Interactions Between Two Saturated Acyclic Groups Closed with Intramolecular Hydrogen Bonds Forming Hydrogen-Bridged Rings”, *Crystals*, 6(34) (2016). (IF₂₀₁₅ = 2,075)

Саопштења са скупова националног значаја штампана у изводу (M64)

1. **Ј. П. Благојевић**, С. Д. Зарић, „Стекинг интеракције засићених планарних прстенова формираних водоничним везивањем“, XXIII конференција Српског кристалографског друштва, Андrevље, Србија, 9-11. јун 2016.
2. **Ј. П. Благојевић Филиповић**, Д. Ж. Вељковић, С. Д. Зарић, „Стекинг интеракције између прстенова формираних водоничним везивањем и ароматичних прстенова“, XXIV конференција Српског кристалографског друштва, Вршац, Србија, 22-24. јун 2017.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора **Јелена П. Благојевић Филиповић**

Број индекса **ДХ09/2012**

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Стекинг интеракције планарних прстенова формианих водоничним везивањем

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршила ауторска права и користила интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, **18. децембра 2017. године**

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора	Јелена П. Благојевић Филиповић
Број индекса	ДХ09/2012
Студијски програм	доктор хемијских наука
Наслов рада	Стекинг интеракције планарних прстенова формираних водоничним везивањем
Ментор	др Милош К. Милчић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предала ради похрањења у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктор наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, **18. децембра 2017. године**

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Стекинг интеракције планарних прстенова формираних водоничним везивањем

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предала сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучила.

1. Ауторство (CC BY)

2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)

3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)

5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)

6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, **18. децембра 2017. године**

1. **Ауторство.** Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.