

Određivanje međumolekulskih interakcija analizom Hirshfeldove površine

Novački, Valentina

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:512931>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-23**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište Josipa Juraja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Valentina Novački

Određivanje međumolekulskih interakcija analizom Hirshfeldove
površine

Diplomski rad

Osijek, 2021.

Sveučilište Josipa Juraja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Valentina Novački

Određivanje međumolekulskih interakcija analizom Hirshfeldove
površine

Diplomski rad

Mentor: doc. dr. sc. Tomislav Balić

Osijek, 2021.

Sveučilište Josipa Juraja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Određivanje međumolekulskih interakcija analizom Hirshfeldove površine

Valentina Novački

Rad je izrađen na: Odjel za kemiju, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku

Mentor: doc.dr.sc. Tomislav Balić

Sažetak

Razvojem kristalnog inženjerstva i sve većom potrebom za dizajniranjem materijala specifične uporabe, znanstvenici su shvatili potrebu boljeg razumijevanja međumolekulskih interakcije u kristalima. Međumolekulske interakcije određuju brojna fizikalna i kemijska svojstva. Kristalno inženjerstvo posebnu prednost daje makrocikličkim supramolekulskim spojevima zbog lake pripreme i široke potencijalne uporabe. Iako je rendgenska strukturna analiza i dalje osnovni način određivanja strukture kristala, ona sama ne daje dovoljan uvid u međumolekulske interakcije koje povezuju molekule. Uvođenjem novog načina opisivanja elektronske gustoće molekule pomoću Hirshfeldove površine, omogućen je vizualni prikaz i mapiranje područja koja sudjeluju u međumolekulskim interakcijama. Detaljnim proučavanjem podataka dobivenih iz Hirshfeldove površine moguće je pretpostaviti dominantne međumolekulske interakcije, područje molekule koje sudjeluje u interakciji, energiju vezanja te način pakiranja molekula u kristale. U radu je provedena analiza Hirshfeldovih površina 9 makrocikličkih spojeva od kojih je 8 analiza bilo uspješno. Dobiveni rezultati potom su uspoređeni s rendgenskom strukturnom analizom odabranih spojeva te su za neke od molekula predloženi dodatni načini povezivanja u kristalnoj strukturi.

Diplomski rad obuhvaća: 83 stranice, 57 slika, 29 tablice, 37 literaturnih navoda i 16 priloga

Jezik izvornika: Hrvatski jezik

Ključne riječi: kristali/ kristalno inženjerstvo/ supramolekulska kemija/ makrociklički spojevi/ međumolekulske interakcije/ Hirshfeldova površina/ analiza Hirshfeldove površine

Rad prihvaćen: 14.9.2021.

Stručno povjerenstvo za ocjenu:

1. doc. dr. sc. Elvira Kovač-Andrić
2. doc. dr. sc. Tomislav Balić
3. doc. dr. sc. Martina Šrajer Gajdošik

Rad je pohranjen: *Knjižnica Odjela za kemiju, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek*

University of Josip Juraj Strossmayer in Osijek

Department of Chemistry

Graduate Study of Chemistry

Scientific Area: Natural Sciences

Scientific Field: Chemistry

Determination of intermolecular interactions by Hirschfeld surface analysis

Valentina Novački

Thesis completed at: Odjel za kemiju, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku

Supervisor: Assist. prof. dr. sc. Tomislav Balić

Abstract

With the development of crystal engineering and the growing need to design materials of specific use, scientists have realized the necessity for a better understanding of intermolecular interactions in crystals. Intermolecular interactions determine a vast number of physical and chemical properties. Crystal engineering gives special preference to macrocyclic supramolecular compounds due to their easy preparation and wide potential use. Although X-ray structural analysis is still the basic way to determine crystal structure, it alone does not provide sufficient insight into the intermolecular interactions that link molecules into crystals. By introducing a new way of describing the electron density of a molecule using the Hirschfeld surface, it is possible to visually display and map the areas involved in intermolecular interactions. With a detail study of the data obtained from the Hirschfeld surface, it is possible to predict the dominant intermolecular interactions, the region of the molecule participating in the interaction, the binding energy, and the way the molecules are packaged into crystals. In this paper, Hirschfeld surface analysis was performed for 9 macrocyclic compounds, of which 8 analyses were successful. The obtained results were then compared with X-ray structural analysis of selected compounds, and some additional intermolecular binding methods in the crystal structure were proposed for some of the molecules.

Thesis includes: 83 pages, 57 figures, 29 tables, 37 references, 16 appendices

Original in: Croatian language

Keywords: crystals/ crystal engineering/ supramolecular chemistry/ macrocyclic compounds/ intermolecular interactions/ Hirshfeld surface/ analysis of Hirshfeld surface

Thesis accepted: September 14, 2021.

Reviewers:

1. PhD, Assist. prof. Elvira Kovač-Andrić
2. PhD, Assist. prof. Tomislav Balić
3. PhD, Assist. prof. Martina Šrajer Gajdošik

Thesis deposited in: *Department of Chemistry library, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek*

Zahvala

Najveće hvala mentoru, doc. dr.sc. Tomislavu Baliću na neiscrpnom strpljenju i velikoj podršci pri pisanju završnog i diplomskog rada. Veliko hvala svim nastavnicima Odjela za kemiju na uloženom trudu i prenesenom znanju. Posebice želim zahvatiti pročelnici doc.dr.sc. Elviri Kovač-Andrić i docentici dr.sc. Martini Šrajer Gajdošik na velikoj podršci u vođenju Studentskog zbora Odjela za kemiju. Hvala svim zaposlenicima Odjela za kemiju koji su makar svojim osmijehom na hodnicima uljepšali moje iskustvo studiranja.

Hvala mami i tati što su uvijek vjerovali u mene. Hvala vam, iako ste bili prisiljeni, što ste slušali moje neprestano iščitavanje ovoga rada. Hvala vam na podršci kroz čitav život koja mi je omogućila da ostvarim sve svoje ciljeve.

Hvala i mojoj sestri, Viktoriji aka. Damiri, koja mi je svojim vedrim duhom i apsolutnom nezainteresiranosti za moje studiranje bila bijeg od rutine.

Hvala baki i dedi, između ostalog, jer su mi omogućili mir svoje terase za pisanje ovoga rada. Hvala vam što ste uvijek tu kada trebam toplu riječ, kavu ili čaj. Hvala i drugoj baki na svemu i dedi koji nažalost više nije s nama, ali vjerujem da bi bio vrlo ponosan na mene.

Hvala svim mojim kolegama i prijateljima, posebice Eni, Adrijani, Ani i kumu zamjeniku, što ste moje studiranje učinili dosad najljepšim dobom moga života. Hvala vam na svim uspomnama i nezaboravnim trenucima koje smo proveli zajedno.

Posljednje i veliko hvala učitelju Marinku Plazibatu na lekturi ovoga diplomskog rada.

Ovaj rad posvećujem svojoj mlađoj sestri Viktoriji kao motiv za dovršetak pete godine studija.

Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Literaturni pregled.....	2
2.1. Kristalno inženjerstvo i supramolekulska kemija	2
2.1.1. Kristali	2
2.1.1.1. Polimorfizam	3
2.1.2. Razvoj kristalografije i kristalno inženjerstvo	4
2.1.2.1. Razvoj kristalografije.....	4
2.1.2.2. Kristalno inženjerstvo	5
2.2. Makrociklički spojevi	7
2.2.1. Supramolekulska kemija	7
2.2.2. Makrociklički spojevi.....	8
2.3. Međumolekulske interakcije	9
2.3.1. Slabe međumolekulske interakcije	10
2.3.1.1. <i>van der Waalove interakcije</i>	11
2.3.1.2. <i>Vodikove veze</i>	12
2.3.1.2.1. <i>Slabe vodikove veze</i>	13
2.3.1.3. $\pi \cdots \pi$ kontakti.....	14
2.3.1.4. <i>Halogen-halogen interakcije</i>	17
2.4. Hirshfeldove površine.....	19
2.5. Analiza Hirshfeldovih površina.....	21
3. Eksperimentalni dio	25
3.1. Spojevi za analizu.....	25
3.1.1. <i>Spoj 1</i>	25
3.1.2. <i>Spoj 1 x CLF</i>	26
3.1.3. <i>Spoj 1 x DCM</i>	26
3.1.8. <i>Spoj mDo5R</i>	27
3.1.9. <i>Spoj mDo7R</i>	28
3.1.4. <i>Spoj mD1</i>	29
3.1.5. <i>Spoj mD2</i>	30
3.1.6. <i>Spoj m3</i>	31
3.1.7. <i>Spoj m4</i>	31
3.2. Računalna analiza Crystal Explorer 17.5.....	32
4. Rezultati i rasprava.....	33
4.1. Rezultati analize Hirshfeldove površine spoja 1	33

4.2. Rezultati analize Hirshfeldove površine spoja 1 x CLF	38
4.3. Rezultati analize Hirshfeldove površine spoja 1 x DMC	42
4.4. Rezultati analize Hirshfeldove površine spoja mDo5R.....	42
4.5. Rezultati analize Hirshfeldove površine spoja mDo7R.....	47
4.1. Rezultati analize Hirshfeldove površine spoja mD1	51
4.1. Rezultati analize Hirshfeldove površine spoja mD2	55
4.6. Rezultati analize Hirshfeldove površine spoja m3	59
4.7. Rezultati analize Hirshfeldove površine spoja m4	63
5. Zaključak	67
6. Literatura	68
7. Dodatak	71
7.1. Objašnjenje kratica	71
7.2. Strukture spojeva za analizu.....	71
7.2.1. <i>Struktura spoja 1</i>	71
7.2.2. <i>Struktura spoja 1 x CLF</i>	72
7.2.3. <i>Struktura spoja 1 x DCM</i>	72
7.2.4. <i>Struktura spoja mDo5R</i>	73
7.2.5. <i>Struktura spoja mDo7R</i>	73
7.2.6. <i>Struktura spoja mD1 i mD2</i>	74
7.2.8. <i>Struktura spoja m3</i>	74
7.2.9. <i>Struktura spoja m4</i>	75
7.3. Energetski izračuni	76
7.3.1. <i>Energetski izračun za spoj 1</i>	76
7.3.2. <i>Energetski izračun za spoj 1 x CLF</i>	76
7.3.3. <i>Energetski izračun za spoj mDo5R</i>	77
7.3.4. <i>Energetski izračun za spoj mDo7R</i>	78
7.3.5. <i>Energetski izračun za spoj mD1</i>	79
7.3.6. <i>Energetski izračun za spoj mD2</i>	80
7.3.7. <i>Energetski izračun za spoj m4</i>	81
8. Životopis.....	82

1.Uvod

Kao relativno mlada grana znanosti, kristalno inženjerstvo aktualno je i vrlo aktivno područje istraživanja brojnih područja znanosti, pa tako i kemije. U kemiji kristalno se inženjerstvo prvenstveno odnosi na supramolekulsku kemiju, posebice kristalne makrocikličke spojeve. Makrociklički spojevi, zbog svoje potencijalne uporabe, relativno lake pripreme i načina međumolekulskog povezivanja idealni su kandidati za istraživanje novih načina povezivanja postojećih i dizajn novih kristalnih materijala sa željenim svojstvima. Svoju potencijalnu uporabu takvi specifično dizajnirani materijali mogu pronaći u farmaceutskoj industriji, gdje mogu služiti za dostavu lijekova ili pak u zelenoj kemiji kao MOFs- spojevi (eng. *metalorganic frameworks*) za sakupljanje štetnih plinova i radikala. Kako bi se uopće mogao osmisliti novi materijal točno određenih svojstava potrebno je vrlo dobro poznavanje strukture postojećih kristala. Način međusobnog povezivanja molekula u kristalu najviše utječe na njihova fizikalna i kemijska svojstva. Upravo iz toga razloga, znanstvenici posljednjih dvadesetak godina posebnu pažnju usmjeravaju na istraživanje međumolekulskih interakcija. Ovaj rad posvetit će se najčešće zanemarenim načinima međumolekulskog povezivanja u kristalima- slabim međumolekulskim interakcijama. Slabe molekulske interakcije svojom brojnošću mogu doprinijeti smanjenju potencijalne energije i stabilizaciji kristala. Iako ne postoji službena podjela, niti njihova točna definicija, slabe molekulske interakcije u ovom radu podijeljene su u 4 veće skupine- slabe vodikove veze, van der Waalsove, $\pi \cdots \pi$ i halogen-halogen interakcije. Kako bi se dokazalo postojanje i mapiralo područje kristala u kojemu one djeluju koristit će se elektronska podjela gustoće na Hirshfeldove površine. Hirshfeldove površine koje služe kao izopovršine koje mapiraju elektronsku gustoću molekule koristeći teoriju „povezanih atoma“ omogućavaju novi i vizualno zanimljiv način analize. Analizom nastalih Hirshfeldovih površina na odabranim spojevima nastojat će se objasniti i potvrditi rendgenskom analizom pretpostavljene međumolekulske interakcije u kristalima.

2. Literaturni pregled

2.1. Kristalno inženjerstvo i supramolekulska kemija

2.1.1. Kristali

Čvrste tvari u prirodi možemo podijeliti u dvije velike skupine: tvari kristalnog oblika i amorfne tvari. Osim njih, postoje još dvije, rijetke, ali ne manje važne skupine čvrstih tvari, zvane kvazikristali i tekući kristali. Osnovna razlika između amorfnih i kristalnih tvari nalazi se u stupnju njihove prostorne uređenosti. Zbog pravilnog rasporeda čestica unutar materijala, kristali posjeduju minimalnu potencijalnu energiju, što čini ih termodinamički najstabilnijim čvrstim stanjem. Upravo zato većina čvrstih tvari u prirodi može se pronaći u kristalnom obliku. Prema definiciji, kristali su čvrste tvari pravilnog prostornog oblika koje se sastoje od periodično raspoređenih atoma, iona ili molekula. [1]

Postoje dva osnovna načina podjele kristala. Prva podjela ukazuje na vrstu gradivnih elemenata kristala, koji se potom dijele na atomske, molekulske i ionske kristale te kristale metala. Druga i u literaturi češće korištena podjela, dijeli kristale na monokristale i polikristale. Monokristali ili jedinični kristali, materijali su koji se u prirodi pojavljuju zasebno. Kao pojava su vrlo rijetki i prilično ih teško ih je pripremiti. Kristali češće dolaze u obliku polikristala, to jest više međusobno spojenih monokristala. Najčešće posjeduju makroskopski nepravilan oblik koji je uzrokovan međusobno različitim orijentacijama kristalita te defektima unutar strukture polikristala. Habitus, pa tako i kristalna modifikacija tvari, ovisi o tlaku i temperaturi pri kojima dolazi do procesa kristalizacije. Svojim oblikom kristali nalikuju poliedru od kojega se sastoje njegovi motivi.

Najmanji motiv u kristalu ponavlja se u sve tri dimenzije i naziva se jediničnom ćelijom. Jedinična ćelija dobije se translacijom najjednostavnije reprezentativne jedinice, asimetrične jedinice, pomoću različitih operacija simetrije u trodimenzionalnom prostoru. Kristalni motivi prema svome obliku podijeljeni su u sedam (prema nekim izvorima šest), kristalnih sustava. Kristalni sustavi dijele se na kubični, heksagonski, trigonski, tetragonski, rompski, monoklinski i trikrinski kristalni sustav. Svi navedeni sustavi određeni su trima osima (a , b i c) poznatih duljina i kutovima među njima (α , β i γ) pod kojima se sijeku u zajedničkoj točki smještenoj u središtu kristala. Kristalni sustavi potom su podijeljeni na 14 prostornih ili Bravaisovih rešetki. Bravaisove rešetke dijele se na 4 skupine unutar 7 kristalnih sustava. Svi kristalni sustavi posjeduju primitivnu (P) prostornu rešetku, dok se pak ostale 3 prostorne rešetke, plošno centrirana (F), prostorno centrirana (I) te bazno centrirana (najčešća oznaka C) kristalna rešetka koja se može pronaći samo u određenim kristalnim sustavima.

Proučavanje simetrije unutar kristalnih sustava dovelo je do brojnih novih spoznaja, pa tako i do otkrića da za kristal nije nužno da u potpunosti ispunjava uvjete simetrije. Kristal može zadovoljiti uvjete simetrije u potpunosti (pojava holloedrija), polovično (pojava hemiedrija), svojom četvrtinom (pojava tetartoedrija) ili osminom (pojava ogdoedrija).[2] Nadalje, detaljno proučavanje simetrijskih parametara unutar kristala dovelo je do otkrića 32 točkine grupe simetrije. Prema njima kristali se dijele u 32 kristalna razreda. Operacije simetrije imaju značajnu ulogu i u samoj strukturi kristala. Vodeći se time, otkriveno je postojanje 230 mogućih grupa simetrije kristalnog prostora ili prostornih grupa simetrije. Ove temeljne teorijske i geometrijske pretpostavke bile su od iznimne važnosti pri razvoju rendgenske strukturne analize u 20. stoljeću, pa samim time i nove grane znanosti- kristalnog inženjerstva.

2.1.1.1. Polimorfizam

Iste skupine atoma ponekad se mogu pojaviti u više kristalnih sustava ovisno o uvjetima u kojima se odvija njihova kristalizacija. Prilikom kristalizacije gradivne jedinice kristala nastoje postići stanje što manje energije. Promjena temperature, tlaka ili otapala jedni su od najčešćih uzroka pojave polimorfizma. Ova pojava prilično je uobičajena pri kristalizaciji organskih molekula. Prema definiciji, gledajući sa stajališta kemije materijala, polimorfizmom se smatra mogućnost postojanja čvrste tvari u više kristalnih formi ili faza. [4]

Pojava polimorfizma usko je povezana s pojavom alotropije kod kemijski čistih elemenata. Polimorfizam potencijalno je moguć kod bilo kojeg kristalnog materijala. Primjerice, vrlo mala promjena na supramolekulskom sintonu može dovesti do pojave polimorfizma. Dobro poznavanje i prepoznavanje polimorfije od iznimne je važnosti prilikom industrijske primjene kristalnih materijala, posebice u farmaceutskoj industriji. Polimorfi iste tvari mogu pokazivati vrlo različita fizikalna i kemijska svojstva. Kristalni oblici mnogih lijekova imaju direktan utjecaj na brzinu i mehanizam djelovanja lijeka u organizmu. Nedovoljno poznavanje polimorfije kristala može biti posebice opasno u farmaceutskoj industriji.

2.1.2. Razvoj kristalografije i kristalno inženjerstvo

2.1.2.1. Razvoj kristalografije

Kristalografija je znanost koja se bavi nastankom, oblikom, simetrijom, svojstvima i strukturom kristala. Počeci kristalografije mogu se pronaći još u 17. stoljeću, a svoje znanstvene korijene kristalografija ima u trima starijim znanstvenim granama- mineralogiji, matematici i fizici. U samim počecima, idejom gustog pakiranja kuglica, znanstvenici nastoje objasniti raznolike geometrijske oblike koje mogu uočiti prilikom mikroskopskog promatranja kristala. Od prvih radova u kristalografskom području do donošenja prvog zakona prošlo je gotovo čitavo stoljeće. Jedan od najvažnijih znanstvenika rane kristalografske znanosti, također zvan ocem moderne kristalografije, bio je francuski znanstvenik R.J. Haüy. Haüy predlaže ideju molekula „sastavljačica“ kristala, pod što je smatrao kemijski identične male poliedre od kojih se kristali sastoje. Također je prvi znanstvenik koji uočava periodičnost unutrašnje strukture kristala.

Kristalografija svoj pravi procvat doživljava tek u 19. stoljeću zahvaljujući razvoju novih mjernih instrumenata. Tijekom 19. stoljeća znanstvenici se usmjeravaju na izučavanje unutrašnje građe sastavne jedinice kristala, kao i na važnost operacija simetrije na čitav kristalni sustav. Otkrićem rendgenskih zraka, 1895. godine, započinjane novo značajno razvojno razdoblje za kristalografsku znanost. Razvoj rendgenske strukturne analize tijekom 20. stoljeća po prvi je puta omogućilo znanstvenicima vizualizaciju unutrašnjost kristala. Komercijalna uporaba elektronike te početak kompjuterizacije doveli su do važnih pomaka u proučavanju kristalnih struktura. Razvoj suvremenih difraktometara i primjena računalnih korelacijskih metoda omogućila je računanje elektronske gustoće unutar kristala. Odrediti raspodjelu elektronske gustoće unutar jedinične ćelije najvažniji je zadatak rendgenske strukturne analize.

Današnje metode strukturne analize kristalnih uzoraka gotovo se u potpunosti oslanjaju na računala koja potom uz pomoć programa rješavaju i utočnjavaju snimljene kristalne strukture. Iako se i dalje idealnim uzorkom za rendgensku strukturnu analizu smatra jedinični kristal, ubrzanim razvojem novih tehnologija postalo je moguće određivati i polikristalne uzorke. Svi ovi napredci doprinijeli su razvoju ne samo kristalografije, već i brojnih drugih znanosti poput mineralogije, farmacije i kemije materijala. Sve bolji uvid u građu kristala i načine vezanja gradivnih jedinica njegove unutrašnjosti, prije 50-ak godina doveli su do razvoja nove grane znanosti- kristalnog inženjerstva.

2.1.2.2. Kristalno inženjerstvo

Kristalno inženjerstvo ili kristalna sinteza, grana je znanosti koja koristi razumijevanje međumolekulskih interakcije u kontekstu kristalnog pakiranja za dizajniranje novih čvrstih materijala s željenim fizikalnim i kemijskim svojstvima.[6] Iako termin kristalno inženjerstvo nije postojao u literaturi sve do 1955. godine, poveznicu između dvije grane znanosti iz kojih se razvilo kristalno inženjerstvo, kemije i kristalografije, prvi je uvidio W.H. Bragg. Bragg je točno pretpostavio kako određene strukturne jedinice ostaju gotovo nepromijenjene bez obzira na kristalnu strukturu u kojoj se nalaze. Kristalno inženjerstvo traži odgovor pitanje: „S obzirom na izgled molekule spoja, kako izgleda njegova kristalna struktura?“. [6]

Počeci kristalnog inženjerstva povezuju se s razvojem reakcija u čvrstom stanju tijekom 70-ih i 80-ih godina prošlog stoljeća. Pred kraj 80-ih i početkom 90-ih godina prošlog stoljeća kristalno inženjerstvo dijeli se na dva područja- na koordinacijske polimere i organsko kristalno inženjerstvo. Koordinacijski polimeri svoju praktičnu primjenu pronalaze zbog svojih apsorpcijskih svojstava, dok se organsko kristalno inženjerstvo primjenjuje u farmaceutskoj industriji. Kristalno inženjerstvo vrlo brzo je postalo jedna od najvažnijih grana strukturne kemije. Kreativni pristup problemu projektiranja materijala sa željenim svojstvima zaintrigiralo je brojne znanstvenike. Ubrzan razvoj tehnologije (pa samim time) i bolje razumijevanje međumolekulskih interakcija doveli su do zaključka da je usmjerenost interakcija, poput one u prirodnim kristalima, alat koji omogućuje dizajniranje novih kristala.

Najveći problem kristalnog inženjerstva sve do danas je činjenica da se kristalna struktura ne može lako predvidjeti iz molekula spoja koji čini gradivne jedinice toga kristala. Kristalno inženjerstvo pretežito se bavi strukturama supramolekulske prirode. Baš u takvoj vrsti spojeva, supstitucijske skupine na molekulskim gradivnim blokovima čine posebice veliki problem. Osim toga, prilikom nastanka kristala nužno je osiguravanje povoljnih uvjeta za kristalizaciju spoja željenih svojstava. Kako bi se izbjeglo stvaranje neželjenih polimorfa, kristalno inženjerstvo oslanja se na spektroskopiju i računalnu kemiju. Od prije je poznato da je kristalizacija kinetički proces i time je moguće zaključiti da postoji tendencija prvobitnog formiranja najviše usmjerenih interakcija. Kako bi se najjednostavnije opisao proces kristalizacije, molekule se mogu prozvati čvorovima, a međumolekulske interakcije nitima koje ih povezuju.

Pojednostavlјivanje i formulacija nove kinetičke jedinice, supramolekulskog sintona, bila je od iznimne važnosti za danji razvoj kristalnog inženjerstva. Supramolekularni sintoni kinetički su definirane strukturne jedinice supramolekule koji mogu biti formirani i/ili sastavljeni poznatim sintonskim operacijama koje uključuju međumolekulske interakcije. [6] Kako bi teorija sintona uopće bila korisna, nužno je smatrati sinton razumno aproksimacijom čitavog kristala. Što se sinton češće pojavljuje u kristalnoj strukturi, to je veća mogućnost da će se naći u sličnim kristalnim spojevima koji sadrže iste funkcijske skupine.

Iako se na prvi pogled čini da teorija sintona uvelike olakšava povezivanje molekula u kristalne strukture, korelacija između strukture molekula i kristala nije tako jednostavna. Kompeticija između sintona čest je problem kristalnih inženjera. Ponekad samo mala promjena u funkciji molekule može dovesti do polimorfizma. Izolacija molekularne funkcionalnosti jedan je od ključnih elemenata u korištenju teorije sintona za dizajniranje sve složenijih struktura.[6] Najvažniji izazovi suvremenog kristalnog inženjerstva su istraživanje međumolekulskih interakcija, formiranje supramolekulskih sintona i strategije dizajniranja kristala. Zbog nedovoljnog razumijevanja međumolekulskih interakcija, koje i dalje predstavlja značajan problem pri dizajniranju kristala željenih svojstava, projektiranje novih kristalnih materijala još je poprilično neistražen teritorij. Napreci u spektroskopiji, kristalografiji i računalnoj kemiji te bolje razumijevanje međumolekulskih interakcija nužni su za budućnost i danji razvoj kristalnog inženjerstva.

2.2. Makrociklički spojevi

2.2.1. Supramolekulska kemija

„Supramolekulska kemija je kemija međumolekulskih veza, ona obuhvaća strukture i uloge entiteta dobivenih udruživanjem dviju ili više kemijskih vrsta.“. Ovom je rečenicom supramolekulsku kemiju definirao jedan od njezinih pionira i dobitnik Nobelove nagrade Jean-Marie Lehn.[10] U kratkom vremenskom razdoblju svoga postojanja, supramolekulska kemija postala je izuzetno važno interdisciplinarno područje koje pruža uvid i omogućuje razvoj u znanostima nanotehnologiji, biologiji i kemiji, a posebice doprinosi razvoju novih materijala s poželjnim svojstvima. Tradicionalna kemija bavi se prvenstveno kemijskim vezama, poput kovalentne veze, a supramolekulska kemiju svoj fokus usmjerava prema slabim, nekovalentnim, reverzibilnim interakcijama među molekulama te načinu na koji se takve molekule udružuju. Supramolekulska kemija temelji se na principima molekuskog prepoznavanja i samoudruživanja. Kada se dvije molekule prepoznaju i potom samoudruže dolazi do nastanka novog spoja koji se naziva supramolekulom.

Samoudruživanje molekula u supramolekulske spojeve od iznimne važnosti za bolje razumijevanje pripreme materijala specifične primjene. Drugim riječima, jednostavni molekularni sintoni, pomoću međumolekulskih interakcija, udružuju se velike, uređene supramolekulske spojeve. Prilikom svog samoudruživanja supramolekularni sintoni mogu pokazivati kooperativnost. Kooperativnost prilikom samoudruživanja molekula utječe na stabilnost klastera kao i na mehanizam formacije te reorganizaciju supramolekulskog spoja. Supramolekularni spojevi ne moraju nužno biti laboratorijski sintetizirani. Makrocikličke spojeve koji pripadaju skupini supramolekula moguće je pronaći i u spojevima u biološkim sustavima, kao što je, primjerice, hemoglobin. Supramolekularni spojevi najčešće se koriste za zarobljavanje štetnih plinova ili u specifičnoj dostavi lijekova pomoću domaćin-gost povezivanja na organsku mrežu makrocikličkog spoja. Svim tim vezanjima upravljaju upravo međumolekulske interakcije, koje najviše utječu kako na oblik, tako i na svojstva supramolekulskog materijala.

2.2.2. Makrociklički spojevi

Razvoju supramolekulske kemiju ponajviše su doprinijeli upravo makrociklički spojevi. Makrocikličke spojeve vrlo je teško strogo definirati. Iako obično posjeduju najmanje 3 donorska atoma u prstenu od najmanje 9 atoma s polidentatnim ligandom, cikličku makromolekulu ili njen dio, makrocikličke spojeve, ipak je najlakše prepoznati prema termodinamičkoj stabilnosti njihovih kompleksa s obzirom na analogne acikličke spojeve. [14] Povećanje termodinamičke stabilnost u makrocikličkom spoju naziva se makrocikličkim efektom, a pojavu su prvi opazili i opisali D. K. Cabbines i D. W. Margerum. Osim makrocikličkog efekta, posebice u slučaju rigidnih makrocikala, na termodinamičku stabilnost značajno utječe i ograničen broj mogućih konformacija u otopini. Upravo ta svojstva, rigidne makrocikličke spojeve uvrštavaju u skupinu povoljnih molekula za istraživanja kristalnog inženjerstva.






2.3. Međumolekulske interakcije

Definiranje međumolekulskih interakcija koje su moguće između molekulskih sintona ključno je za predviđanje željenih svojstava kristalnog materijala. Kristalni sustav i unutarnja građa kristala diktiraju njegova makroskopska svojstva. Fizikalna svojstva poput tališta, vrelišta, viskoznosti, topljivosti i mnoga druga svojstva povezana su vrstom međumolekulskih interakcija prisutnih u spoju. Međumolekulske interakcije slabe su interakcije koje povezuju molekule u supramolekulske spojeve. Iako su slabije od unutarmolekulskih interakcija, imaju značajno veći domet. Međumolekulske interakcije obuhvaćaju široko područje privlačnih i odbojnih sila čiji se energija veze kreće u rasponu od 1 do 70 kcal/mol ili od ~2 do ~300 kJ/mol. [5] [14] [16] (Tablica 1.)

Osim jačine međumolekulskih interakcija njihovo drugo vrlo važno svojstvo je usmjerenost veze. Takvu vrstu interakcija nazivamo anizotropnim interakcijama. Najvažnije usmjerene veze u kristalima su vodikove veze. Treće svojstvo međumolekulskih interakcija je njihova ovisnost o udaljenosti. Upravo je to svojstvo međumolekulskih interakcija ključno u procesima koji prethode nukleaciji i kristalizaciji. [5] Interakcije disperzivnog karaktera imaju puno kraći domet nego elektrostatske interakcije koje su značajne i na udaljenostima većim od van der Waalsovog limita.

Kako bi se što lakše uočila kristalna struktura materijala bilo bi poželjno da su međumolekulske interakcije ujedno i usmjerene i jake. Kada se pak govori o unutarnjem pakiranju kristala poželjno je da su interakcije neusmjerene i kratkog dometa. Upravo je ovakvim zahtjevima kristalnog inženjerstva potrebno dobro razumijevanje vrsta međumolekulskih interakcija te načina na koji one ostvaruju kontakt. [16]

Tablica 1. Podjela međumolekulskih interakcija prema jačini energije veze. [17]

			Energija (kJ/mol)
ion-dipol		ionski naboj-dipolni naboj	40-600
vodikova veza	$\delta^- \delta^+ \delta^-$ -A-H.....:B-	polarna veza s vodikom-dipolni naboj	10-40
dipol-dipol		dipolni naboji	5-25
ion-inducirani dipol		ionski naboj-polarizabilni elektronski oblak	3-15
dipol-inducirani dipol		dipolni naboj-polarizabilni elektronski oblak	2-10
dispersne (Londonove)		polarizabilni elektronski oblaci	0.05-40

2.3.1. Slabe međumolekulske interakcije

Utjecaj elektrostatskih interakcija, prvenstveno klasičnih vodikovih veza dobro je istraženo područje kristalnog inženjerstva. Znanstvenici se zbog što lakšeg i učinkovitijeg dizajna kristalnih materijala u posljednjih 20-ak godina okreću proučavanju slabih molekularskih interakcija. Unutrašnjem pakiranju kristala najviše doprinose slabe međumolekulske interakcije. Njihove energije najčešće iznose od 0,5 do 5 kcal/mol ili od 2 do 21 kJ/mol. Prema riječima iz udžbenika kristalnog inženjerstva znanstvenika G. R. Desirajua, J. J. Vittala i A. Ramanana, kristalna struktura je rezultat kompromisa između slabih međumolekulskih interakcija. [5] Ovaj rad bavit će se međumolekulskim interakcijama jačine veza do 15 kJ/mol, koje mogu sudjelovati pri usmjeravanju i slaganju molekularskih sintona u kristalnu strukturu- vodikovim vezama, van der Waalsovima interakcijama, $\pi \cdots \pi$ interakcijama i halogen-halogen interakcijama. [5]

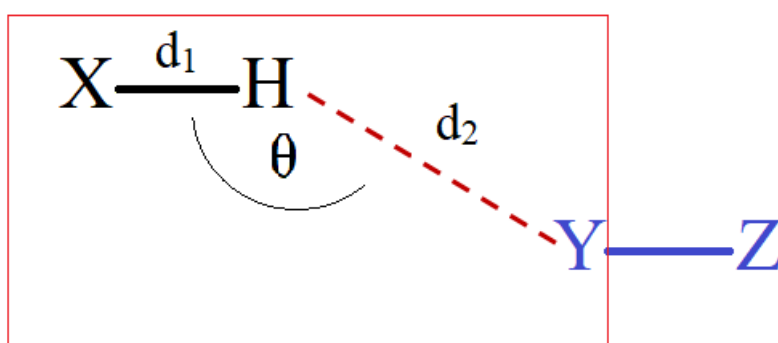
2.3.1.1. van der Waalsove interakcije

Silu svojstvenu svim kemijskim vrstama koja navodi molekule u kristalu ili tekućini da zauzmu najmanji mogući volumen pri zadanoj temperaturi zovemo van der Waalsovom silom. 1879. godine prvi ju je uočio nizozemski fizičar van der Waals po kojemu je kasnije dobila ime. U kristalima, van der Waalsove sile slabe su, ali vrlo brojne međumolekulske interakcije. Utjecaj van der Waalsovih interakcija na stabilnost kristalne strukture često se objašnjava pojmom „Gulliver efekta“. Iako individualno ne doprinose značajno stvaranju kristalnog skeleta, imaju veliki utjecaj na svojstva kristalnog materijala kao što su topljivost, gustoća ili talište.

van der Waalsove interakcije definiraju se kao skup svih privlačnih i odbojnih međumolekulskih interakcija, uključujući i vodikove veze. U pojam van der Waalsovih interakcija ubrajaju se vrlo slabe Londonove sile ili inducirani dipol-inducirani dipol interakcije, interakcije između dipola i induciranog dipola i u slučaju vodikovih veza, dipol-dipol interakcije. Kada se van der Waalsove interakcije promatra u kontekstu kristalnog inženjerstva, termin se obično odnosi na sumu svih stabilizirajućih i destabilizirajućih interakcija u kristalu.[5] U stabilnom kristalu, privlačne i repulzivne sile su u ravnoteži. Doseg privlačnih interakcija približno je proporcionalan r^{-6} , dok je doseg repulzivnih interakcija približno proporcionalan r^{-12} , gdje r označava unutar atomsku separaciju koja je proporcionalna veličini molekule. [2], [5]

2.3.1.2. Vodikove veze

Vodikovu vezu često se naziva „ključem“ molekuskog prepoznavanja.[5] U supramolekulama vodikove veze najčešći su motiv međusobnog povezivanja molekula. Iako najvećim dijelom doprinose stabilizaciji mreže međumolekulskih veza u supramolekuli, obično kooperiraju s drugim slabijim nekovalentnim interakcijama. Vodikova veza, privlačna je interakcija pretežito elektrostatskog karaktera između molekule vodika koji je vezan na za neki elektronegativniji atom (npr. N) i atom druge molekule čija je elektronegativnost također veća od elektronegativnosti atoma vodika. (Slika 1.)



Slika 1. Vodikova veza opisana pomoću geometrijskih parametara, X-H \cdots Y-Z.

Energija vodikove veze obično iznosi od 10 do 40 kJ/mol. [18] U kristalima je posebice važno poznavati razliku između unutarmolekulskih i međumolekulskih vodikovih veza. [2] Međumolekulske vodikove veze velikim dijelom doprinose svojstvima kristala i predmet su zanimanja ovoga rada. Postoji više načina kako utvrditi pripada li neka međumolekulska interakcija pod vodikove veze, primjerice eksperimentalnim metodama (NMR ili IR-spektroskopijom) ili teoretski koristeći geometrijske parametre. Kako bi neka interakcija pripala vodikovim vezama poželjno je da je udaljenost između vodika i elektronegativnog atoma, H \cdots Y, što kraća te da je kut veze (θ) što bliži kutu od 180° . Također vrlo važan kriterij koji se omogućava eksperimentalno uočavanje vodikove veze odnosi se na Gibbsovu slobodnu energiju koja bi trebala biti veća od termalne energija sustava. [4]

Za vodikovu vezu karakteristične su i brojne druge pojave poput usmjerenosti, prijenosa elektrona, kooperativnosti u mreži sastavljenoj od vodikovih veza, kritična točka interakcije H \cdots Y pri topološkoj analizi elektronske gustoće te korelacija prenesenog naboja i jakosti veze.[4] Vodikove veze može se podijeliti u tri skupine, jake vodikove veze pretežito

kovalentnog karaktera ($E_{interakcija} = 60-250 \text{ kJ/mol}$), vodikove veze umjerene jakosti koje su većinom elektrostatske prirode ($E_{interakcija} = 20-65 \text{ kJ/mol}$) i slabe vodikove veze, isključivo elektrostatske prirode ($E_{interakcija} < 25 \text{ kJ/mol}$) (Tablica 2.).

Tablica 2. Klasifikacija vodikov veza prema jačini interakcije $H \cdots Y$ s obzirom na $X \cdots H$. [5]

Vodikove veze, $X-H \cdots Y-Z$				
Jakost	Primjeri	$X-Y$ ($D, \text{Å}$)	$H \cdots Y$ ($d, \text{Å}$)	$X-H \cdots Y$ (θ°)
Vrlo jake $X-H \sim H \cdots Y$	$[F-H \cdots F]^-$	2.2-2.5	1.2-1.5	175-180
Jake $X-H < H \cdots Y$	$O-H \cdots O-H$ $O-H \cdots N-H$ $N-H \cdots O=C$ $N-H \cdots O-H$ $N-H \cdots N-H$	2.6-3.0 2.6-3.0 2.8-3.0 2.7-3.1 2.8-3.1	1.6-2.2 1.7-2.3 1.8-2.3 1.9-2.3 2.0-2.5	145-180 140-180 150-180 150-180 135-180
Slabe $X-H \ll H \cdots Y$	$C-H \cdots O$	3.0-4.0	2.0-3.0	110-180

2.3.1.2.1. Slabe vodikove veze

Slabe vodikove veze sadrže slabije elektronegativne atome X i Y. To su najčešće vodikove veze u kojima je kao jedan od elektronegativnih atoma prisutan ugljik. Druga elektronegativna komponenta veze, Y, može biti $C=C$, $C \equiv C$ ili aromatski prsten. Slabe vodikove veze imaju veću vjerojatnost savijanja veze i veću tendenciju kontrahiranja i produljivanja dometa interakcije prilikom pakiranja u kristalne strukture. Također ih karakterizira slabija usmjerenost. Baš ove vrste vodikovih veza zaokupljale su pažnju mnogih kristalografa. Slaba vodikova veze, poput $C-H \cdots O$ interakcije ovisi o kiselosti C-H skupine te bazičnosti kisikovog atoma. Što je C-H skupina kiselijeg karaktera, to je $C-H \cdots O$ interakcija kraća. Ekvivalentno tome, što je kiselost C-H skupine manja, veća je mogućnost nastajanja dulje vodikove veze.

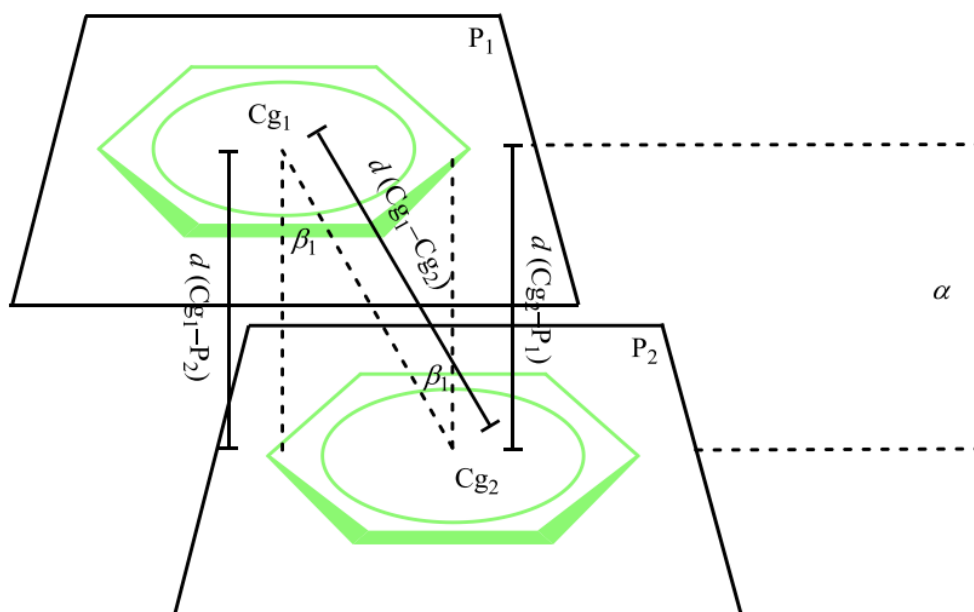
Iako ne pripadaju van der Waalsovima interakcijama, slabe vodikove veze zbog svog elektrostatskog karaktera i postepenog slabljenja veze s povećanjem udaljenosti mogu dostići, pa čak i preći domet van der Waalsovog separacijskog limita. Duže $C-H \cdots O$ interakcije, u kojima je udaljenost između ugljikovog i kisikovog atoma od 3,50 do 4,00 Å uglatog su oblika i utječu na kristalnu strukturu vrlo slično kao interakcije kraćih dometa (3,00-3,50 Å). Kutovi između slabih vodikovih veza iznose $\theta = 100-180^\circ$, a zbog prilagodbe kristalnom pakiranju koje uzrokuje savijanje interakcije najčešće se pronalaze u području $\theta =$

150-160°. Osim ranije spomenutih interakcija također postoje manje česte i puno slabije O-H $\cdots\pi$ veze. Po nekim kriterijima C-H $\cdots\pi$ interakcije također bi mogle pripadati slabim vodikovim vezama, no zbog njihove geometrije točnije ih je promatrati kao van der Waalove interakcije. Bez obzira o kojoj se točno vrsti slabe vodikove veze radi, znanstvenici su detaljnijim istraživanjima u posljednjih 20-ak godina uspjeli dokazati kako one mogu gotovo jednako doprinijeti kristalnom pakiranju kao i njihovi jači ekvivalenti. [5]

2.3.1.3. $\pi\cdots\pi$ kontakti

Postoje dvije vrste π -interakcija važnih za područje supramolekulske kemije i područje kemijskog inženjerstva. Prvi tip interakcija su π - kation ili anion interakcije važne za područje organo-metalnih spojeva. Drugi i za ovaj rad zanimljiviji tip supramolekulskih π -interakcija su $\pi\cdots\pi$ interakcije. Iako su prilično čest motiv, $\pi\cdots\pi$ interakcije malim dijelom doprinose kristalnoj stabilnosti i obično se zanemaruju pri konstrukciji supramolekulskih makrocikličkih materijala. No naime, u nekim organskim mrežnim strukturama (npr. HOFs) $\pi\cdots\pi$ interakcije dominantna su međumolekulska interakcija koja služi pri stabilizaciji strukturnog kostura.[20] Obično su energija nižih od 10 kJ/mol, a najjednostavnije ih je definirati kao nekovalentnu, privlačnu interakciju disperzne prirode između dva aromatska prstena.

Osim u HOFs- spojevima (engl. *hydrogen-bonded organic framework*) $\pi\cdots\pi$ interakcije iznimno su važne u biološkim sustavima, posebno prilikom povezivanja dušičnih baza nukleinskih kiselina i u strukturnim kosturima proteina. $\pi\cdots\pi$ interakcije možemo podijeliti na dvije veće skupine. „Face-to-face“ i „edge-to-face“ $\pi\cdots\pi$ - interakcije. Načini na koji će se dva aromatska prstena povezati određeni su s više različitih parametra (Slika 2.).

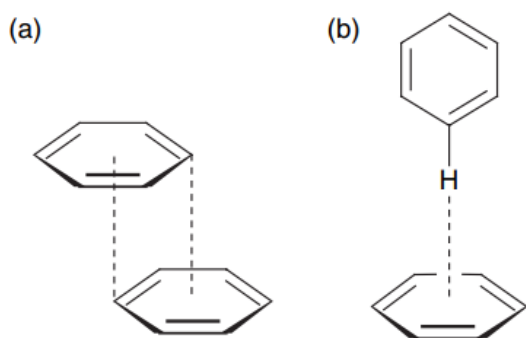


Legenda:

- C_g - centroid prstena definiran sa šest atoma
- P-ravnina na kojoj leži aromatski prsten
- β - kut između ruba jednog i centroida drugog aromatskog prstena
- $d(C_g-P)$ - dužina između centroida jednog i ravnine na kojoj leži drugi aromatski prsten
- $d(C_{g1}-C_{g2})$ - udaljenost između centroida aromatskih prstenova
- α - diedarski kut između ravnina

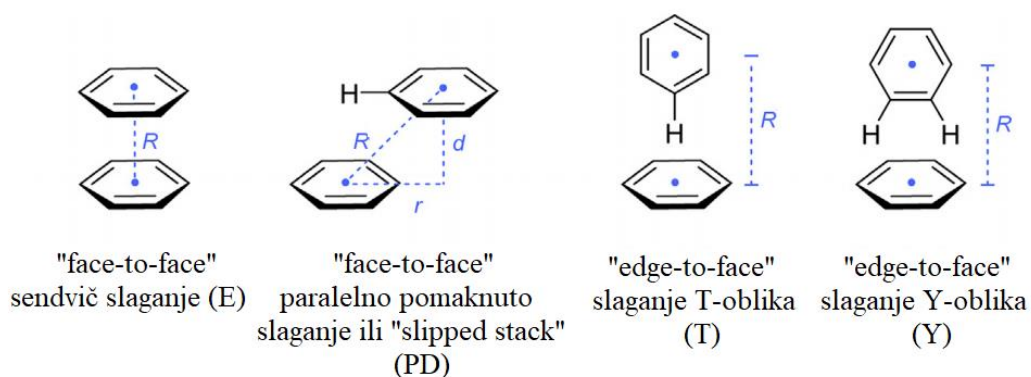
Slika 2. „Face-to-face“ PD π -način slaganja s pripadajućim geometrijskim parametrima. [4]

Međusobno paralelni aromatski povezuju se „face-to-face“ načinom povezivanja, a udaljenost između ruba jednog i centra drugog prstena iznosi $\sim 3,50 \text{ \AA}$. „Edge-to-face“ način povezivanja podrazumijeva vezu između centra aromatskog prstena i vodikovog atoma aromatskog prstena okomitog na taj prsten (Slika 3.).



Slika 2. Prikaz dva tipa $\pi\cdots\pi$ interakcija: a) „face-to-face“ i b) „edge-to-face“.

Osnova podjela može se proširiti na podjele unutar „face-to-face“ i „edge-to-face“ tipova interakcija. „Face-to-face“ interakcije moguće je podijeliti na sendvič slaganje (E) i „slipped stack“ ili paralelno pomaknuto slaganje (PD), dok se „edge-to-edge“ interakcije dijele na T-oblik (T) i Y-oblik (Slika 3.).



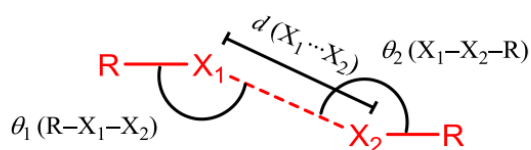
Slika 3. Prikaz podjele „face-to-face“ i „edge-to-face“ $\pi\cdots\pi$ interakcija. [22]

Napredak u razvoju računalne kemije i korištenje elektron korelacijskih metoda omogućilo je sve bolje razumijevanje funkcijske uloge i energetske doprinosa $\pi\cdots\pi$ interakcija. Potencijal primjene $\pi\cdots\pi$ interakcije posebice je zanimljiv kristalnom inženjerstvu od kada je poznata činjenica da upravo one doprinose termalnoj stabilnosti i motanju proteina. Promjenom dipolnog momenta molekule, zamjenom supstituenata ili otapalima moguće je utjecati na vrstu i jačinu $\pi\cdots\pi$ interakcija. Trenutno svoju najveću primjenu pronalaze u modeliranju kanala za prijenos naboja kako u malim molekulama, tako i u poluvodičkim kristalnim materijalima.

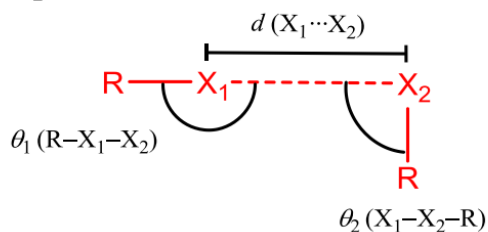
2.3.1.4. Halogen-halogen interakcije

Halogen-halogen nekovalentne interakcije razvojem računalne kemije, spektroskopije i kristalnog inženjerstva postaju fenomen koji fascinira brojne znanstvenike iz različitih područja znanosti. Halogen veza, oznake $R-X\cdots Y$, definira se kao veza između molekulskog dijela $R-X$ koji može biti dihalogenska molekula, halogenalkan ili aren, halogenalkin, halonijev ion ili halogenimid i Y dijela molekule koji predstavlja Lewisovu bazu u formi atoma sa slobodnim elektronskim parom, π - sustava, aniona ili atoma halogenog elementa. [26] To je privlačna interakcija pretežito elektrostatske prirode koja ima znatni utjecaj polarizacije, prijenosa naboja i disperznih sila. Halogen-halogen interakcije, $R-X_1\cdots R-X_2$ dolaze u dva geometrijski okarakterizirana oblika, tip I i tip II. Kada je $\theta_1 = \theta_2$ govorimo o halogen-halogen interakcijama tipa I. Kada se dvije molekule u halogen-halogen interakciji pojavljuju gotovo okomito jedna na drugu, to jest $\theta_1 \approx 180^\circ$, a $\theta_2 \approx 90^\circ$, riječ je o interakcijama tipa II (Slika 4.).

(a) Tip I



(b) Tip II



Slika 4. Tipovi halogen-halogen interakcija, a) tip I i b) tip II opisani pomoću geometrijskih parametara.

Također vrlo važan geometrijski parametar halogen-halogen interakcija odnosi se na činjenicu da je udaljenost između halogenih atoma (r_i) manja od zbroja van der Waalsovih polumjera (r_{vdW}). [4] Iako je predloženo više načina pomoću kojih se mogu objasniti halogen-halogen interakcije, teorija σ -šupljina najbolje opisuje njihovu prirodu. Promatraju li se halogeni atomi kao negativno nabijeni dijelovi elektronske gustoće molekule, teorija σ -šupljina pak definira područja pozitivnog elektrostatskog potencijala na vanjskoj strani atoma halogena. [4] Anizotropija naboja elektronske gustoće halogenog atoma koji je vezan

na ugljikov atom posljedica je σ -odvlačućeg efekta, koji stvara parcijalno pozitivan naboj na dijelu valentne sfere atoma halogena smještenog nasuprot kovalentnoj vezi. [27] Zbog smanjenja elektronske gustoće nasuprot σ -vezi između R-X dijela molekule, to područje naziva se σ -šupljinom. Čimbenici koji utječu na stvaranje i jakost σ -šupljine su elektronegativnost, polarizabilnost i akceptorska tendencija halogenog atoma. Veća elektronegativnost i polarizabilnost halogenog atoma utječe na povećanje pozitivnog parcijalnog naboja σ -šupljine (F<Cl<Br<I).

2.4. Hirshfeldove površine

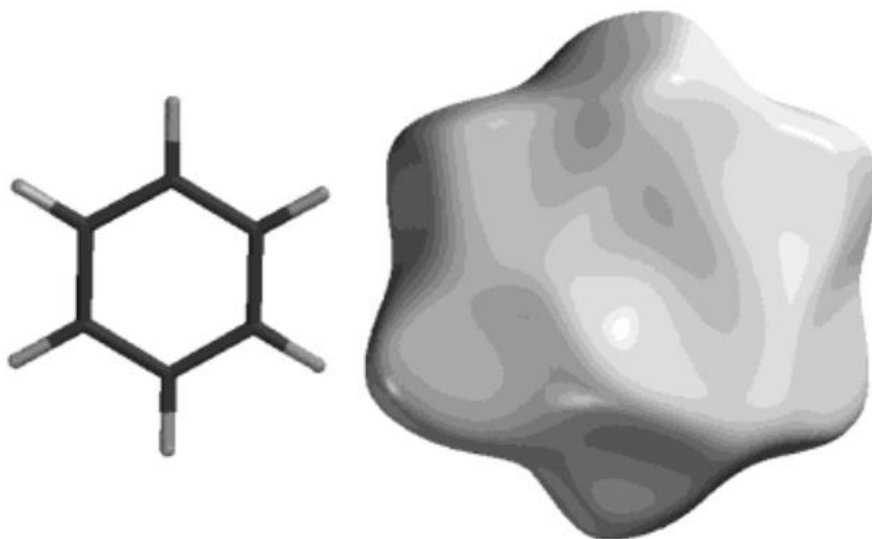
„Za kvantitativni opis raspodjele naboja unutar molekule zgodno je tu molekulu podijeliti na dobro definirane atomske fragmente.“ [28] Ovo je idejom u svom radu iz 1977. godine F.L. Hirshfeld pokušao podrobnije objasniti raspodjelu elektronske gustoće unutar molekule. Hirshfeld je smatrao kako je prirodno da se elektronska gustoća dodjeljuje proporcionalno na iznos elektronske gustoće njihovih slobodnih atoma i njihove odgovarajuće udaljenosti od jezgre. Također je idejne atomske fragmente definirao kao funkcije molekulske težine. Takvom podjelom dobio je dobro lokalizirano distribuirane elektronske gustoće od kojih je svaka ekvivalent elektronske gustoće svoje okoline.

Iako su znanstvenici prije Hirshfelda imali dobru ideju raspodjele elektronske gustoće unutar molekula, teorijske podloge nisu bile dovoljno razvijene. Postojeće kvantno-mehaničke kalkulacije rijetko su sadržavale korisne elektrostatske informacije. Politzer i Harris prvi su znanstvenici koji su predstavili ideju korištenja atomskih fragmenata, no njihov koncept nije u potpunosti odgovarao zakonima kvantne kemije te je bio matematički nespretnan. Hirshfeld je pak baš od njih preuzeo teoriju atomskih fragmenata unutar molekule i uz vrlo jednostavne ispravke postojećih nedostataka razvio koncept elektrostatskog mapiranja molekula koje danas nazivamo Hirshfeldovim površinama. Hirshfeldova površina je izopovršina koja okružuje molekulu i definira volumen prostora u kojem elektronska gustoća promolekule nadmašuje elektronsku gustoću susjednih molekula (Slika 5.). [29]

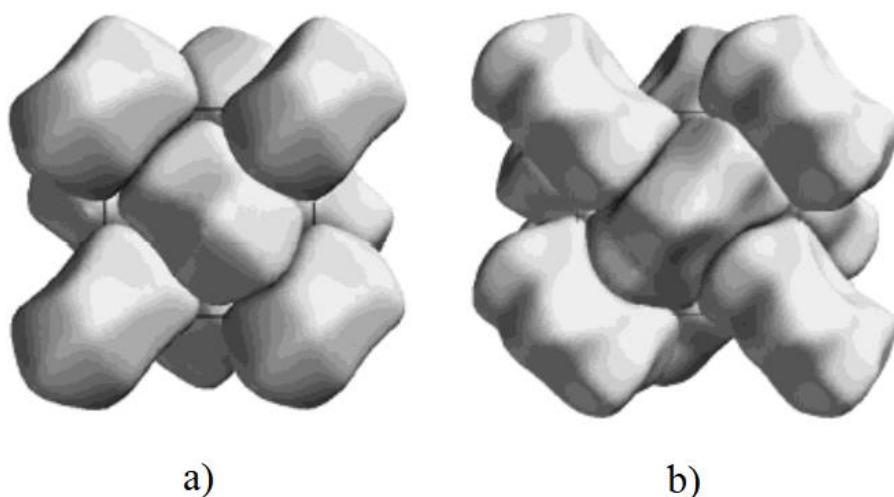
Koncept promolekule omogućuje takav način pakiranja u kristalnim strukturama gdje je moguće postići najmanju udaljenost među molekulama, a da se pri tome volumeni ne preklapaju. To je moguće jer su atomski fragmenti definirani kao funkcije težine. Atomske gustoće na svakoj od točaka molekule proporcionalne su gustoći promolekulskih doprinosa u toj točki. Iz toga se razvila teorija atoma „dioničara“ koji predstavljaju elektronsku gustoću okoline u kojoj se nalaze i zajednički doprinose ukupnoj elektronskoj gustoći molekule.

Definiranje deformacijske molekularne gustoće osnovni je princip određivanja elektronske gustoće unutar promatrane molekule. Molekularna deformacijska gustoća je razlika između elektronske gustoće vezanih i nevezanih atoma unutar molekule. Derivacijom ostalih svojstava vezanih atoma dobiva se dobar opis glatkih molekularnih volumena Hirshfeldovih površina. Korištenjem fragmenata vezanih atoma dobije se dobra i nedvosmislena procjena svojstava sustava čija je točnost ograničena isključivo gustoćom naboja. Hirshfeldove površine dobro reflektiraju udaljenosti susjednih atoma i molekula te međumolekulskih

interakcija u kristalnom okruženju. Iako Hirshfeldova površina definira volumen molekule vrlo slično van der Waalsovoj površini i vanjskoj površini elektronske gustoće, te molekulske površine definirane su pomoću same molekule dok je Hirshfeldova površina definirana i molekulom i udaljenostima njezinih najbližih susjeda. To omogućava dobivanje informacija o međumolekulskim kontaktima korištenjem Hirshfeldovih površina (Slika 6.).



Slika 5. Prikaz molekule benzena štapčastim modelom i prikaz Hirshfeldove površine identične orijentacije. [31]



Slika 6. Dijagrami pakiranja jediničnih ćelija pomoću Hirshfeldovih površina a) acetilena (pogled duž kristalografske osi *a*) i b) benzena (pogled duž kristalografske osi *b*). [31]

2.5. Analiza Hirshfeldovih površina

Koncept Hirshfeldovih površina omogućio je razvoj nove tehnike proučavanja međumolekulskih interakcija i molekuskog pakiranja u kristalu. 90-ih godina prošlog stoljeća, Spackman i suradnici prvi koriste koncept Hirshfeldovih površina pri izradi metode koja pomaže odrediti površinu koju zauzima jedna molekula u kristalnoj strukturi. Zbog već ranije spomenute težinske funkcije atomskih fragmenata u promolekuli započelo je i istraživanje njihovih primjena pri određivanju međumolekulskih bliskih kontakata. Koncept Hirshfeldovih površina zbog svoje jednostavnosti i vizualne atraktivnosti pronalazi sve veću uporabu u proučavanju kristalne strukture. Primjenom računalnih tehnika moguće je slikovito prikazati područja elektronske gustoće molekule te vizualno uočiti mjesta mogućih međumolekulskih interakcija.

Važno je također razumjeti što koji parametar pri analizi Hirshfeldove površine označava. Prilikom razvoja analize uočeno je da volumen, površina i udio pakiranja Hirshfeldove površine nisu pretjerano korisni. [29] Međutim, ispostavilo se kako je Hirshfeldova površina izuzetno dobar način prikaza anomalija u kristalnoj strukturi zbog svojih neuobičajenih svojstava. Za više informacija o međumolekulskim interakcijama bilo je potrebno dekodirati informacije kodirane na Hirshfeldovoj površini. Tijekom tog procesa posebice se važnom ispostavila zakrivljenost Hirshfeldove površine. Zakrivljenost je intrinzično svojstvo koje se može podijeliti na dvije osnovne funkcije- indeks oblika površine i zaobljenost površine. Indeks oblika pri analizi ukazuje na komplementarne parove molekula. Dva oblika razlikuju se jedino u predznaku naboja. Specifična obilježja mogu biti uočena na grafovima indeksa oblika koja daju informacije o tome kako se molekule pakiraju u kristalu u odnosu jedna na drugu. Zaobljenost površine važno je svojstvo pri analizi polimera nekih kristalnih spojeva jer daje uvid u karakteristične vrste kristalnog pakiranja. Bilo kakva izbočina ili udubina na Hirshfeldovoj površini ima svoje značenje i može dati niz korisnih informacija (Slika 7.).

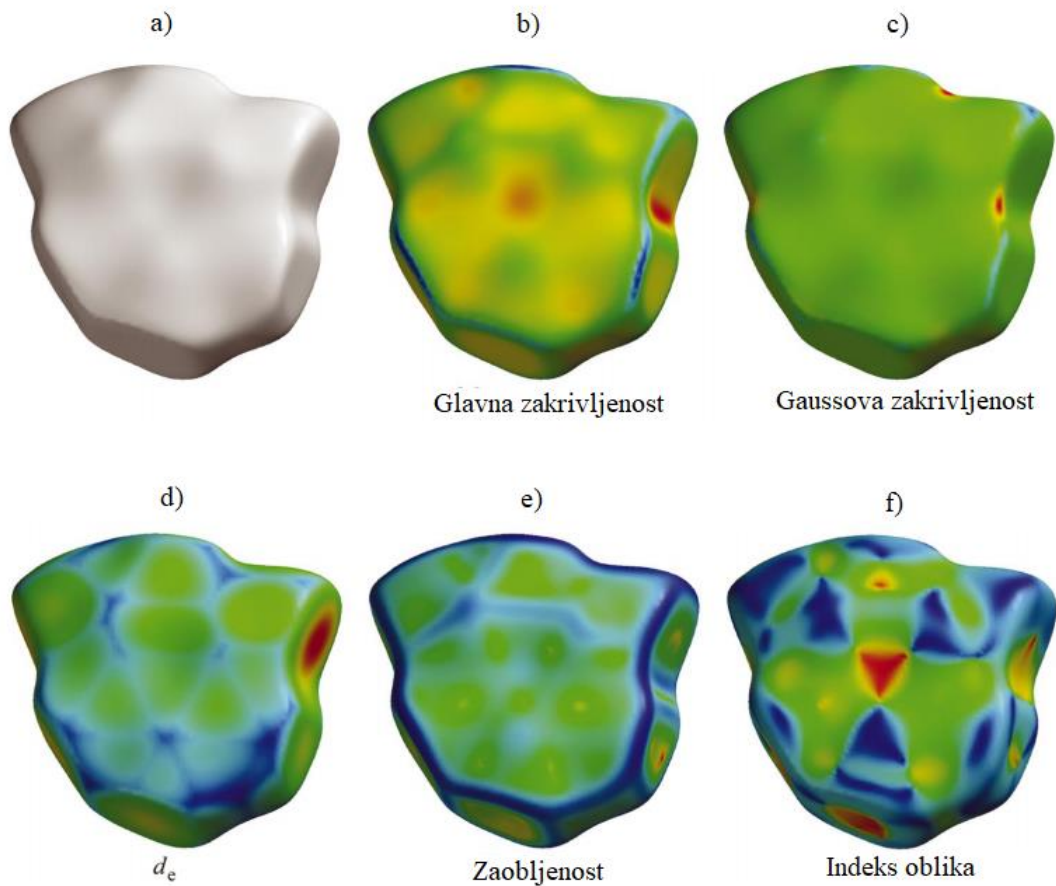
Osim funkcija zakrivljenosti, važne su i funkcije udaljenosti Hirshfeldove površine, d_e , d_i , d_{norm} i graf „otiska prsta“. Unutrašnja udaljenost označava distancu od Hirshfeldove površine do najbliže jezgre unutar te površine (d_i), a do najbliže jezgre izvan te površine, takozvana vanjska distanca označava se s d_e . Kombinacijom d_i i d_e distanci dobiva se dvodimenzionalni graf „otiska prsta“. On omogućuje podjelu interakcija na manje dvodimenzionalno prikazane fragmente i iznimno je koristan prilikom uspoređivanja polimorfa iste kristalne vrste. Za vizualizaciju i mapiranje bliskih međumolekulskih kontakata na površini molekule koristi se vrijednost d_{norm} . Normirana udaljenost interakcija (d_{norm}) za bliske kontakte označava se

crvenom, za kontakte na udaljenosti bliskim van der Waalsovima udaljenostima bijelom, a područja u kojima se ne mogu pronaći bliski kontakti označena su plavom bojom. d_{norm} može biti pozitivna i negativna, a predznak ovisi o duljini međumolekulskih interakcija, to jest jesu li one veće ili manje od van der Waalsovog polumjera (r_{vdW}) (Tablica 3.).

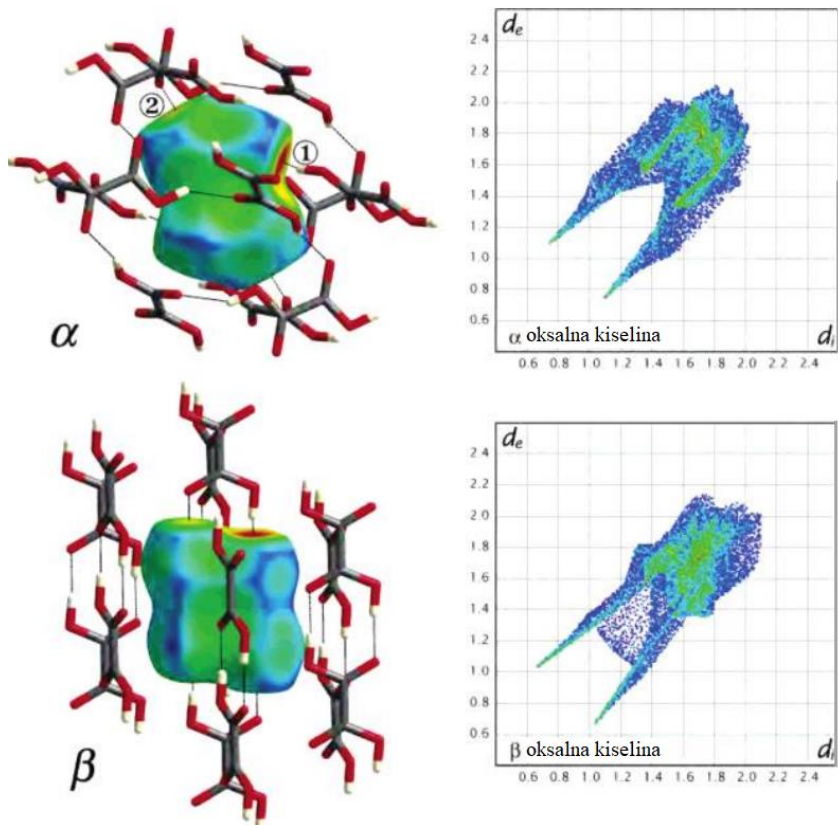
Tablica 3. Funkcije mapiranja Hirshfeldove površine za udaljenosti i zakrivljenosti. [4], [29]

Funkcija	Simbol i definicija	Raspon mapiranja
Udaljenost od točke na površini do najbliže atomske jezgre s vanjske strane površine	d_e	od crvenog (male udaljenosti) preko zelenog do plavog (velike udaljenosti)
Udaljenost od točke na površini do najbliže atomske jezgre s unutrašnje strane površine	d_i	od crvenog (male udaljenosti) preko zelenog do plavog (velike udaljenosti)
Indeks oblika površine, S , kvalitativna mjera oblika, definirana parametrima zakrivljenosti κ_1 i κ_2	$S = \frac{2}{\pi} \arctan\left(\frac{\kappa_1 + \kappa_2}{\kappa_1 - \kappa_2}\right)$	-1,0 (konkavno) preko 0,0 (minimalna površina) do +1,0 (konveksno)
Zakrivljenost, C , kvantitativna mjera oblika, definirana parametrima zakrivljenosti κ_1 i κ_2	$C = \frac{2}{\pi} \ln \sqrt{\kappa_1^2 + \frac{\kappa_2^2}{2}}$	-4,0 (plošno) preko 0,0 (jedinična sfera) do +4,0 (singularno)
Normirana udaljenost kontakata, definirana parametrima d_e , d_i i van der Waalsovima polumjerima atoma	$d_{norm} = \frac{d_i - d_e^{vdW}}{r_i^{vdW}} + \frac{d_e - d_e^{vdW}}{r_e^{vdW}}$	od crvenog (udaljenosti manje od sume van der Waalsovih polumjera) preko bijelog do plavog (udaljenosti veće od sume van der Waalsovih polumjera)

Analiza Hirshfeldove površine najčešće se provodi pomoću programa Crystal Explorer 17.5 u kojemu je moguće odrediti sve vrijednosti parametre potrebne za analizu i obradu podataka. Prilikom mapiranja elektrostatskog potencijala Hirshfeldove površine koristi se kvantno mehanička metoda *ab initio* u kojoj se energija kristalnog sustava dobiva rješavanjem Schrödingerove jednadžbe. Osim kvantno- mehanički, molekularni sustavi mogu se modelirati i putem klasičnih metoda koje se oslanjaju na analitički dobivene iznose energija. Analiza kristalnih spojeva pomoću Hirshfeldovih površina danas se najviše koristi kako bi se vizualno prikazala razlika između različitih vrsta kristalnog pakiranja iste kemijske vrste, to jest polimorfa (Slika 8.).



Slika 7. Usporedba nedekodirane Hirshfeldove površine (a) s izgledom površine s različitim mapiranim svojstvima. b) Glavna zakrivljenost (H) mapirana u svom prirodnom rasponu. c) Gaussova zakrivljenost (K) mapirana u svom prirodnom rasponu. d) Udaljenost d_e mapirana u rasponu $0,55\text{\AA}$ (crveno) $\rightarrow 1,50\text{\AA}$ (zeleno) $\rightarrow 2,40\text{\AA}$ (plavo). e) Zaobljenost (C) mapirana od -4 do $+0,4$ (crveno do plavog). f) Indeks oblika (S) mapiran od konkavnog (crveno) do konveksnog (plavo) na području od -1 do $+1$. [32]



Slika 8. Prikaz polimorfa α i β oksalne kiseline metodom Hirshfeldovih površina uz susjedne molekule pomoću zakrivljenosti i raspodjele „otiska prsta“. [33]

3. Eksperimentalni dio

3.1. Spojevi za analizu

U ovom radu korišteni su sljedeći spojevi za analizu Hirshfeldovih površina: 1, 1 x CLF, 1 x DCM, mD1, mD2, m3, m4, mDo5R i mDo7R. Svi odabrani spojevi pripadaju skupini makrocikličkih supramolekula, većina su okso-aza donorski spojevi i već su okarakterizirani jednom od prihvaćenih tehnika strukturne analize. Analiza Hirshfeldove površine služiti će samo kao dodatan dokaz kojim će se prikazati postojeći međumolekulski kontakti i način kristalnog pakiranja spoja.

3.1.1. Spoj 1

1 ili 1,6,20,25-tetraaza-2,5:8,9:17,8:21,24:27,28:36,37-heksabenz-10,16,29,35-tetraoksa-ciklooktatriakonta-1,6,20,25-tetraen je N_4O_4 -donorska makrociklička Schiffova baza pripremljena [2+2] ciklokondenzacijom odgovarajućih dialdehydes i diamina. Nečisti 1 prekrizaliziran je pomoću smjese otapala diklormetan/n-heksan. Kristalna i molekularna struktura određene su rendgenskom difrakcijom analizom na jediničnom kristalu, Ramanovom i NMR spektroskopijom te termalnom i elementarnom analizom. Analizom je dokazana uobičajena orijentacija kisika i dušika za N_4O_4 -donorske makrocikličke spojeve. Dušikovi atomi su egzo-orijentirani, a kisikovi atomi endo-orijentirani. Kao dominantne međumolekulske sile u kristalu uočene su slabe C-H \cdots N i C-H $\cdots\pi$ interakcije duž kristalne osi a. Pakiranje u otvorene cjevaste strukture posljedica je rigidnosti makrocikličke molekule i slabih C-H \cdots N i C-H $\cdots\pi$. Cjevaste strukture međusobno se povezuju slabim C-H \cdots N interakcijama duž kristalne plohe [011]. [34]

Tablica 4. Prikaz kristalografskih podataka za spoj 1. [34]

Kristal	shelxl
CIF	1.cif
Formula	C50 H48 N4 O4
Prostorna grupa	p 1 21/c 1
a	6.556
b	21.794
c	16.924
alpha	90
beta	97.887
gamma	90

3.1.2. Spoj 1 x CLF

Spoj 1 x CLF pripravljen je prekrizacijom spoja 1 u kloroformu u omjeru 1:1. Nastali makrociklički spoj- domaćin, u svojoj strukturi sadrži jednu molekulu gosta- kloroforma. Krizacijom nastaje velika količina uporabljivih jediničnih kristala koji su potom okarakterizirani pomoću rendgenske strukturne analize, Ramanovom i NMR spektroskopijom te termalnom i elementarnom analizom. Analizom spoja otkriveno je da je makrociklički domaćinski spoj povezan s gost molekulom kloroforma slabim C-H...Cl interakcijama. Isto kao i u spoju 1, domaćinske molekule povezane su u cjevaste strukture slabim C-H...N i C-H... π interakcijama po a osi kristalnog sustava. Cjevčice su međusobno povezane C-H...N interakcijama. Dobiveni materijal potom je korišten u adsorpcijskim istraživanjima gdje je otkriveno kako spoj može primiti malu količinu CO₂ u svoje šupljine pri 298 K. [34]

Tablica 5. Krizografski podaci za spoj 1 x CLF. [34]

Kristal	shelx
CIF	1CLF.cif
Formula	C51 H49 Cl3 N4 O4
Prostorna grupa	p 1 21/c 1
a	6.5788
b	21.751
c	16.636
alpha	90
beta	98.891
gamma	90

3.1.3. Spoj 1 x DCM

Spoj 1 x DCM pripravljen je krizacijom spoja 1 u diklormetanu u omjeru 1:1. Nastali kristali spoja brzo se raspadaju bez prisustva matične otopine. Krizalna i molekularna struktura određene su rendgenskom difrakcijom analizom na jediničnom kristalu, Ramanovom i NMR spektroskopijom i elementarnom analizom. Molekularna struktura 1 x DCM spoja identična je strukturama spoja 1 i spoja 1 x CLF. Domaćinska 1 x DCM molekula krizalizira s 3 gostinjske DCM molekule u strukturi. 2 molekule gosta nalaze se gotovo u ravnini izračunatoj za šupljini makrocikličkog domaćina i povezuju se slabim C-H... π interakcijama. 3 molekula gosta nalazi se između dvije molekule makrocikličkog domaćina i za nju nisu zamijećeni uobičajeni načini međumolekulskog povezivanja. Također postoji problem nereda u strukturi gdje DCM molekula ima samo polovičnu okupaciju jedinične ćelije. Molekule DMC u krizalnoj strukturi primarno se povezuju C-H... π interakcijama po krizalnoj osi c i tvore cjevaste strukture koje su međusobno paralelne za razliku od u krizalnim strukturama spoja 1 i spoja 1 x CLF. [34]

Tablica 6. Kristalografski podaci za spoj 1 x DCM.

Spoj	1×DCM
Empirijska formula	C ₅₃ H ₅₄ Cl ₆ N ₄ O ₄
M _r	1023.76
T (K)	170
Boja kristala, habitat	Žuta, prizma
Veličina kristala (mm ³)	0.1 × 0.12 × 0.4
Kristalni sustav	Monoklinski
Prostorna grupa	C2/m
Parametri jedinične ćelije	
a (Å)	17.6112(9)
b (Å)	19.8400(9)
c (Å)	7.2675(4)
β/°	98.360(5)
V (Å ³)	2512.3(2)
Z	2
D _{calc} (g cm ⁻³)	1.353
μ (mm ⁻¹)	0.392
F(000)	1070
Ukupni broj podataka	8866
Broj jedinstvenih podataka	2524
Broj parametara	164
R ₁ ^a [F _o ≥ 4σ(F _o)]	0.0433
wR ₂ ^b	0.1169
"Goodness of fit" na F ² , S	1.005
Max. i min. elektronska gustoća (e Å ⁻³)	0.41, -0.51

$$^a R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$^b wR = \left[\frac{\sum (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

3.1.8. Spoj mDo5R

Spoj mDo5R ili 1,5-diaza-2,4:7,8:16,17-tribenzo-9,15-dioksa-ciklooktadekan dobije se redukcijom odgovarajuće makrocikličkih Schiffove baze s NaBH₄. Pripada skupini N₂O₂-donorskih makrocikličkih spojeva. Spoj je okarakteriziran pomoću FT-IR i NMR spektroskopije i elementarnom analizom i rentgenskom difrakcijskom analizom jediničnog kristala. Kristalnom i molekulskom strukturnom analizom spoja uočeno je veliko odstupanje od planarnosti, velika makrociklička šupljina i egzodentatno orijentirani atom dušika uzrokovan unutarmolekulskom N-H⋯O vodikovom vezom (Tablica 7.). Redukcijom iminske skupine dolazi do promjene konformacijskih svojstava. U kristalnoj strukturi dominiraju slabe međumolekulske interakcije, C-H⋯π, C-H⋯N i C-H⋯O interakcije. Molekule se duž kristalne osi a povezuju slabim C-H⋯N interakcijama i tvore motiv lanca supramolekula. Susjedni lanci međusobno su povezani C-H⋯π interakcijama. [35]

Tablica 7. Osnovni kristalografski podaci za spoj mDo5R.

Kristal	shelxl
CIF	MD05R.cif
Formula	C25 H28 N2 O2
Prostorna grupa	p 1 21/n 1
a	4.9295
b	19.4438
c	21.4182
alpha	90
beta	90.536
gamma	90

Tablica 8. Geometrije vodikovih veza za mDo5R (Å,°). [35]

<i>mDo5R</i>					
D—H···A	<i>d</i> (D—H)	<i>d</i> (H···Cg)	<i>d</i> (D···Cg)	<(DHCg)	Simetrijski kod
C7—H7B··· π	1.009	2.874	3.5601(1)	125	-1 + x, y, z
C25—H25B··· π	0.998	2.763	3.7226(1)	161	1 + x, y, z
D—H···A	<i>d</i> (D—H)	<i>d</i> (H···A)	<i>d</i> (D···A)	<(D—H···A)	Simetrijski kod
N1—H1N···O2	0.88	2.48	2.920(2)	120(8)	x, y, z
C25—H25A···N1	0.99	2.92	3.500(2)	117(1)	x-1, +y, +z
C10—H10···O1	0.97	2.93	3.705(2)	138(1)	-x + 1/2, +y + 1/2, -z + 1/2

3.1.9. Spoj mDo7R

Spoj mDo7R ili 1,5-diaza-2,4:7,8:18,19-tribenzo-9,17-dioksa-cikloeikozan dobiven je redukcijom odgovarajuće makrocikličkih Schiffove baze s NaBH₄. Pripada skupini N₂O₂-donorskih makrocikličkih spojeva. Spoj je okarakteriziran pomoću FT-IR i NMR spektroskopije, elementarnom analizom i rendgenskom difrakcijskom analizom na jediničnom kristalu. Kristalnom i molekulskom kristalom analizom uočena je egzodentatna orijentacija oba dušikova atoma i tvore unutarmolekulske N-H···O vodikove veze, dok su kisikovi atomi endodentatno orijentirani. Za razliku od mDo5R, kod redukcije prekursora spoja mDo7R ne do značajne promjene konformacije i molekula ostaje uglavnom planarna. U kristalnom pakiranju prevladavaju iste međumolekulske interakcije kao i u spoju mDo5R. Asimetričnu jedinicu spoja mDo7R čine tri simetrijski samostalna konformera koja se razlikuju jedino u kutu između ravnina benzenskih prstenova i amplitudi naboranja (Slika 9.). Molekule konformera međusobno su povezane C-H···N interakcijama uzduž kristalne osi b i isto kao i mDo5R tvore motiv supramolekulskog lanca. Susjedni konformerski lanci međusobno su povezani C-H···O interakcijama i dodatno C-H··· π interakcijama. [35]

Tablica 9. Osnovni kristalografski podaci za spoj mDo7R.

Kristal	shelxl
CIF	m3.cif
Formula	C26 H26 N2 O2
Prostorna grupa	p 1 21/c 1
a	24.322
b	10.953
c	16.463
alpha	90
beta	99.072
gamma	90

Tablica 10. Geometrije vodikovih veza za mDo7R (Å,°). [35]

<i>mDo7R</i>					
D–H···A	<i>d</i> (D–H)	<i>d</i> (H···C _g)	<i>d</i> (D···C _g)	<(DHC _g)	Simetrijski kod
C5–H5··· π	0.95	3.00	3.597(3)	122(1)	x, –1 + y, z
C41–H41B··· π	0.99	2.86	3.614(3)	122(1)	x, 1 + y, z
C32–H32··· π	0.95	2.96	3.614(3)	127(1)	x, y, z
D–H···A	<i>d</i> (D–H)	<i>d</i> (H···A)	<i>d</i> (D···A)	<(D–H···A)	Simetrijski kod
N1–H1···O1	0.85	2.30	2.892(2)	126(1)	x, y, z
N2–H2···O2	0.86	2.33	2.910(2)	124(1)	x, y, z
N3–H3···O3	0.85	2.36	2.938(2)	124(1)	x, y, z
N4–H4···O4	0.86	2.22	2.877(2)	132(2)	x, y, z
N5–H5A···O5	0.96	2.20	2.861(2)	125(1)	x, y, z
N6–H6A···O6	0.90	2.31	2.922(2)	125(1)	x, y, z
C73–H73A···N6	0.99	2.87	3.585(3)	129(1)	x, + y + 1, + z
C15–H15B···N1	0.99	2.94	3.622(3)	127(1)	x, + y + 1, + z

3.1.4. Spoj mD1

Spoj mD1 ili 1,5-diaza-2,4:7,8:16,17-tribenzo-9,15-dioksa-ciklooktadeka-1,5-dien je N₂O₂-donorska makrociklička Schiffova baza pripremljena [1+1] ciklokondenzacijskom reakcijom odgovarajućih dialdehida i diamina. Kristalna i molekulska struktura okarakterizirane su IR i NMR spektroskopijom, TGA/DSC analizom i rendgenskom difrakcijom jediničnog kristala. Dobivenim kristalografskim parametrima spoja dokazana je egzo-orijentacija dušikovih atoma u makrocikličkom prstenu, dok je za kisikove atome uočena endo-orijentacija. Spoj mD1 odstupa od planarnosti, što je vidljivo u njegovoj konformaciji (sedlo) i nabiranju prstena. U kristalnoj strukturi dominiraju $\pi\cdots\pi$, C–H··· π i C–H···N međumolekulske interakcije, od kojih se ističe povezivanje molekula uzduž kristalne osi b s dvije C–H··· π interakcije. [36]

Tablica 11. Kristalografski podaci za spoj mD1.

Kristal	shelxl
CIF	mD1.cif
Formula	C25 H24 N2 O2
Prostorna grupa	p 1 21/n 1
a	15.493
b	7.889
c	16.783
alpha	90
beta	91.136
gamma	90

3.1.5. Spoj mD2

Spoj mD2 ili 1,5-diaza-2,4:7,8:15,16-tribenzo-9,14-dioksa-cikloheptadeka-1,5-dien, isto kao i spoj mD1, pripada skupini N₂O₂- donorskih makrocikličkih Schiffova baza pripremljenih [1+1] ciklokondenzacijskom reakcijom odgovarajućih dialdehida i diamina. Kristalna i molekulska struktura okarakterizirane su IR i NMR spektroskopijom, TGA/DSC analizom i rendgenskom difrakcijom jediničnog kristala. Dobivenim kristalografskim parametrima ukazuju na identične orijentacije dušikovih i kisikovih atoma kao i kod spoja mD1 (Tablica 10.) Asimetrična jedinica sastoji se od 2 međusobno simetrijski neovisna konformera. Konformeri se razlikuju u orijentaciji alifatskog lanca i kutu između ravnina benzenskih prstenova. Također, u konformeru 2 postoji nered u strukturi benzenskog prstena. Spoj mD2 manje odstupa od planarnosti nego spoj mD1, a zbog izravnjanja benzenskih prstenova u kristalnoj strukturi dolazi do stvaranja jakih $\pi \cdots \pi$ interakcija duž kristalne osi a. Molekule konformera 1 međusobno su povezane C-H \cdots N interakcijama, a ista vrsta interakcija primijećena je i u konformeru 2. Konformeri 1 i 2 međusobno su povezani slabim van der Waalsovima interakcijama duž kristalne osi c. [36]

Tablica 12. Kristalografski podaci za spoj mD2.

Kristal	shelxl
CIF	mD2.cif
Formula	C24 H22 N2 O2
Prostorna grupa	p 1 21/c 1
a	15.671
b	7.472
c	33.315
alpha	90
beta	92.029
gamma	90

3.1.6. Spoj m3

Spoj m3 ili 1,5-diaza-2,4:7,8:18,19-dioksa-ciklononadeka-1,5-dien je N₂O₂-donrska makrociklička Schiffova baza sintetizirana reakcijom odgovarajućih diamina i dialdehida. Dobiveni spoj potom je okarakteriziran FT-IR i NMR spektroskopijom, TG/DSC analizom, elementarnom analizom i rendgenskom strukturnom analizom jediničnog kristala. Dokazano je kao se spoj m3 sastoji od dva simetrijski neovisna konformera koji se međusobno razlikuju po orijentaciji alifatskog lanca i kutu između ravnina benzenskih prstenova. U konformeru 2 postoji nered u strukturi alifatskog lanca. Dušikovi atomi su egzo-orijentirani, a kisikovi atomi endo-orijentirani u makrocikličkom prstenu. Kao i u prethodno spomenuta 2 spoja, u kristalnom pakiranju prevladavaju slabe $\pi \cdots \pi$, C-H $\cdots\pi$, C-H \cdots N i C-H \cdots O interakcije. Konformeri 1 povezuju se po motivu „stepenica“ po kristalnoj osi c C-H \cdots N interakcijama, dok se konformeri 2 povezuju C-H $\cdots\pi$ interakcijama po kristalnoj osi b. [37]

Tablica 13. Kristalografski podaci za spoj m3.

Kristal	shexl
CIF	m3.cif
Formula	C26 H26 N2 O2
Prostorna grupa	p 1 21/c 1
a	24.322
b	10.953
c	16.463
alpha	90
beta	99.072
gamma	90

3.1.7. Spoj m4

Spoj m4 ili 1,5-diaza-2,4:7,8:18,19-tribenzo-9,17-dioksa-cikloeikoza-1,5-dien, kao i spoj m3 pripada skupini N₂O₂-donorskih makrocikličkih spojeva. Sintetiziran je reakcijom odgovarajućeg dialdehida i diamina. Spoj je okarakteriziran FT-IR i NMR spektroskopijom, TG/DSC analizom, elementarnom analizom i rendgenskom strukturnom analizom jediničnog kristala. Molekulskom i kristalnom strukturnom analizom nisu primijećene uobičajene međumolekulske interakcije (Tablica 12.). Pretpostavlja se da se molekule međusobno povezuju slabim C-H $\cdots\pi$ po kristalnoj osi a. [37]

Tablica 14. Kristalografski podaci za spoj m4.

Kristal	shelxl
CIF	m4.cif
Formula	C27 H28 N2 O2
Prostorna grupa	p n a m
a	8.0121
b	15.5284
c	18.92
alpha	90
beta	90
gamma	90

3.2. Računalna analiza Crystal Explorer 17.5

Hirshfeldove površine odabranih spojeva analizirane su korištenjem računalnog programa Crystal Explorer 17.5 kao dodatan dokaz načinu međumolekulskog povezivanja u odabranim kristalima. Datoteka .cif u programu se otvara odabirom ikone „Open file“. Nakon što se na radnom prozoru pojavi 3D model molekule, desnim klikom na molekulu odaberu se svi atomi makrocikličkog spoja. Klikom na ikonu „Generate surface“ i odabirom „High resolution“ opcije odredi se Hirshfeldova površina mapiranjem preko normalizirane kontaktne udaljenosti (d_{norm}).

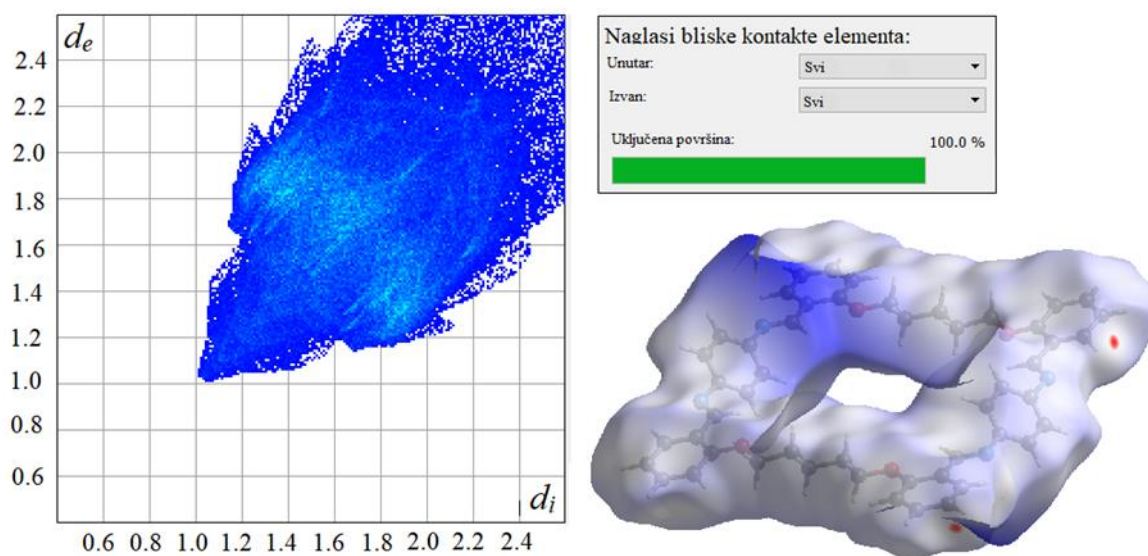
d_{norm} određuje se sa standardno postavljenim bojama, gdje crvena boja označava područje najbližih kontakata, bijela boja područje kontakata na van der Waalsovima udaljenostima, dok plava boja mapira područje vrlo udaljenih ili nepostojećih interakcija. Nakon što je Hirshfeldova površina generirana pomoću d_{norm} , odabere se opcija „Enable surface transparency“ i potom opcija „Display Fingerprint plot“. Pomoću „fingerprint plot“ dijagrama odabirom opcije „Filter“, i potom opcije „By element“, program prikazuje 2D grafički prikaz postojećih interakcija kombinacijom parametara d_i i d_e . Odabirom opcija „Inside“ i „Outside“ možemo promatrati specifične međumolekulske interakcije između izabranih atoma.

Kako bi se bolje razumio računalno pretpostavljeni kontakt, opcijom „Generate atoms within radius“ (na ponuđenoj opciji od 3,80Å), program prikazuje sve molekulske fragmente u tom radijusu. Klikom na ikonu „Complete fragments“ program poveže molekulske fragmente u molekule. Primjenom ovog izbora omogućen je bolji uvid u smještaj Hirshfeldove površine u kristalu. Opcijom „Generate unit cell“ vidljivo je pakiranje molekule unutar jedinične ćelije kristalnog sustava i moguće je prikazati osi kristalnog sustava klikom na „Display“, „Show unit cell axis“. Kao posljednji korak analize izračunate su energije kristalnih sustava pomoću „Fast“ opcije „Calculate energies“ (dodatak 7.2.).

4. Rezultati i rasprava

4.1. Rezultati analize Hirshfeldove površine spoja 1

Prije početka analize o spoju su bile poznate kristalografske informacije navedene u Tablici 4. Učitavanjem .cif dokumenta u program Crystal Explorer 17.5 vidljivo je kako se asimetrična jedinica sastoji samo od pola makrocikličke molekule spoja 1. Kako bi se dobila Hirshfeldova površina čitave molekule prvo je potrebno dovršiti sve neupotpunjene molekulske fragmente. Mapiranjem Hirshfeldove površine dobiveni su podaci iz Tablice 15. i Hirshfeldova površina sa svim mapiranim interakcijama (Slika 9.). Analizom Hirshfeldove površine vizualno je moguće uočiti područja bliskog kontakta (crveno), područja kontakta na van der Waalsovima udaljenostima (bijelo) i područja dalekih kontakata (plavo). Rendgenskom difrakcijskom analizom dokazane kao dominantne međumolekulske interakcije dokazane su C-H \cdots N i C-H \cdots π interakcije koje su mapirane i potvrđene provedenom analizom Hirshfeldove površine. Slika 10. i Slika 11. potvrđuju postojanje i određuju položaj C-H \cdots π interakcija koje zauzimaju ~30% Hirshfeldove površine, dok Slika 12. i Slika 13. potvrđuju postojanje i mapiraju C-H \cdots N međumolekulske interakcije (~6% površine). Osim C-H \cdots N i C-H \cdots π interakcija, analizom Hirshfeldove površine uočene su i C-H \cdots O vodikove veze (~4% površine).



Slika 9. Graf „otiska prsta“ molekule spoja 1.

Tablica 15. Opće informacije o Hirshfeldovoj površini i „fingerprint brakedown“ spoja 1.

Opće informacije o površini

Tip	Hirshfeld
Rezolucija	Visoka (standard)
Izovnjednost	0.5
Volumen	597.22 Å ³
Površina	502.77 Å ²
Globulamost	0.682
Asferičnost	0.377

Informacije o površinskim svojstvima 7 svojstava

Naziv	Min	Prosjek	Max	Jedinica
d i	0.676	1.944	5.092	Å
d e	0.675	1.941	4.614	Å
d norm	-1.127	0.835	4.329	
Indeks oblika	-0.994	0.212	0.998	
Zaobljenost	-4.106	-1.022	0.580	

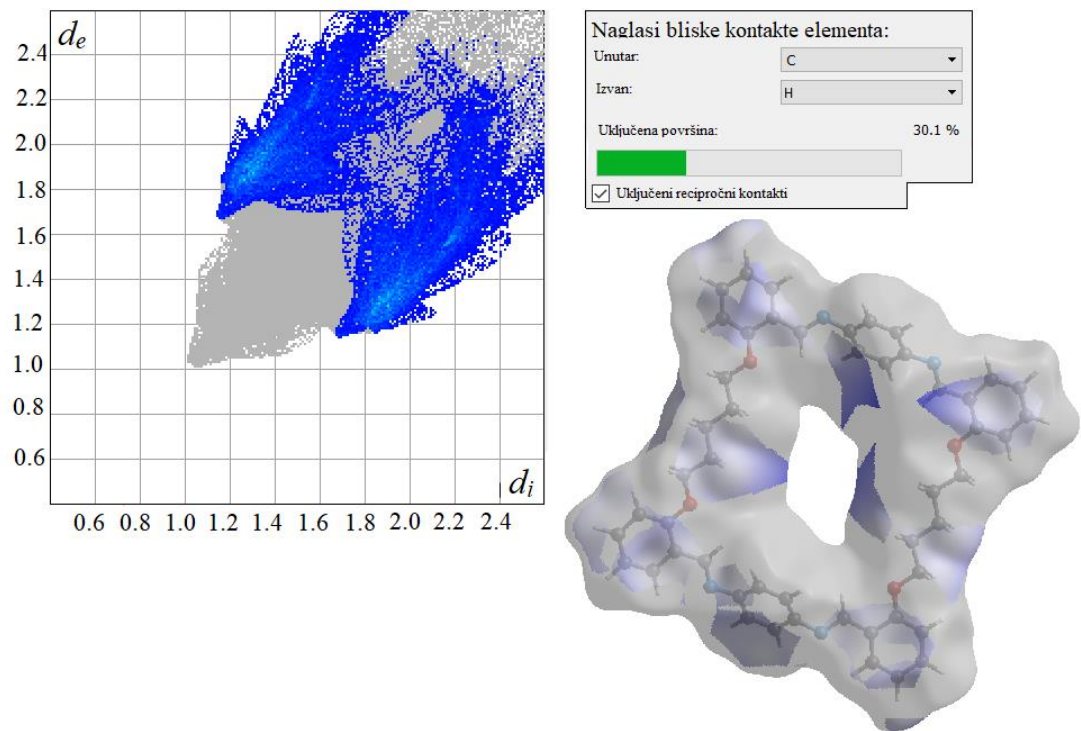
„Fingerprint Breakdown“

Filtriranje "otisaka prstiju" po elementima

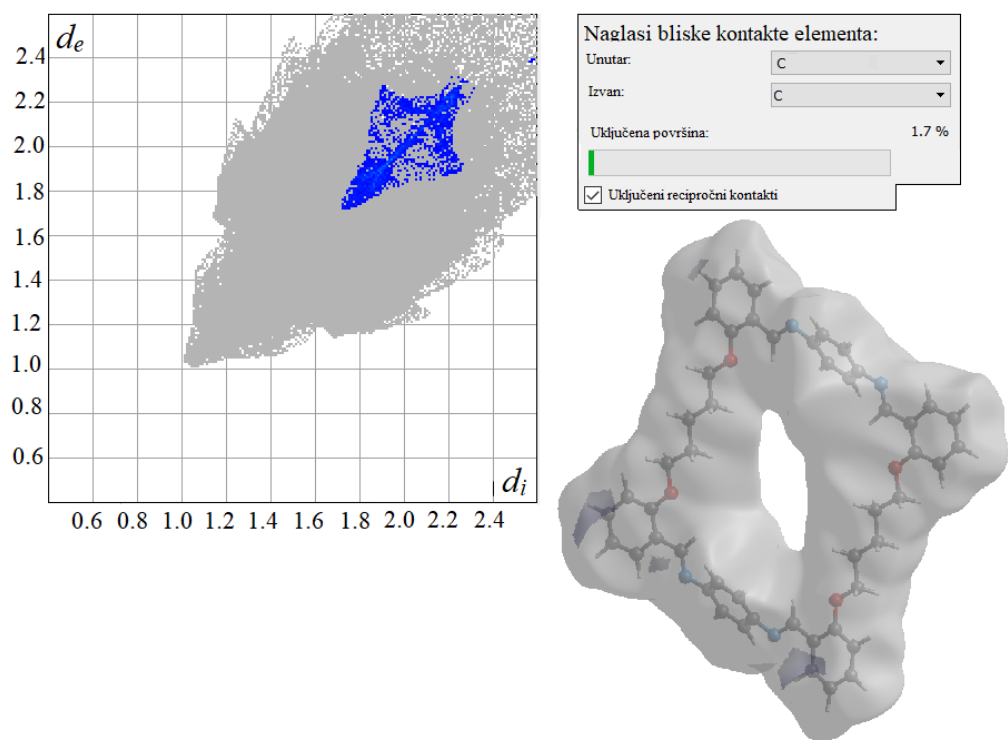
Uključena površina (kao postotak ukupne površine)

za bliske kontakte među atomima u i izvan površine.

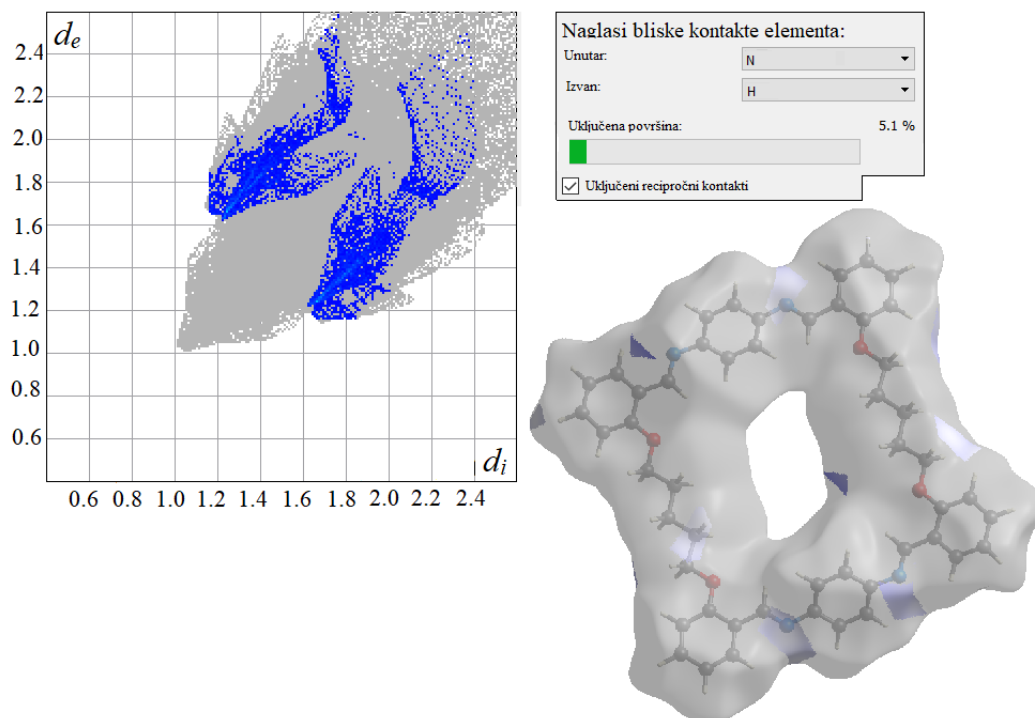
Unutarnji atom	Vanjski atom				
	C	H	O	N	
C	1.7	16.5	0.0	1.6	19.8
H	13.6	55.8	1.6	2.6	73.7
N	1.5	2.9	.	.	4.4
O	0.0	2.1	.	.	2.1
	16.8	77.4	1.7	4.2	



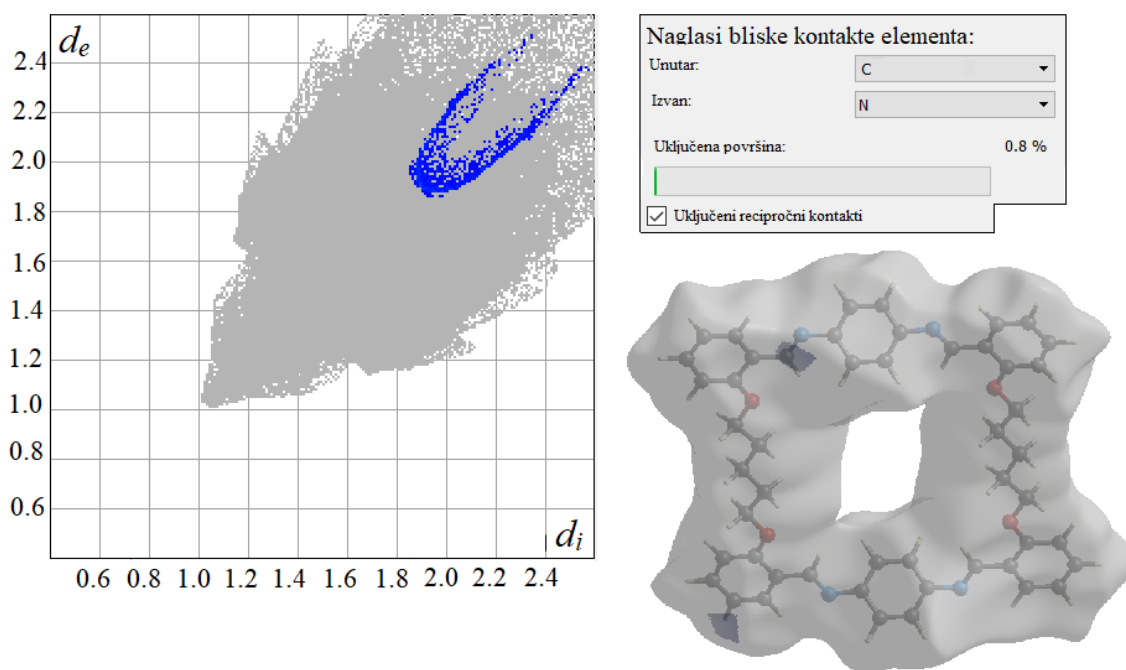
Slika 10. Graf „otiska prsta“ C-H interakcija spoja 1.



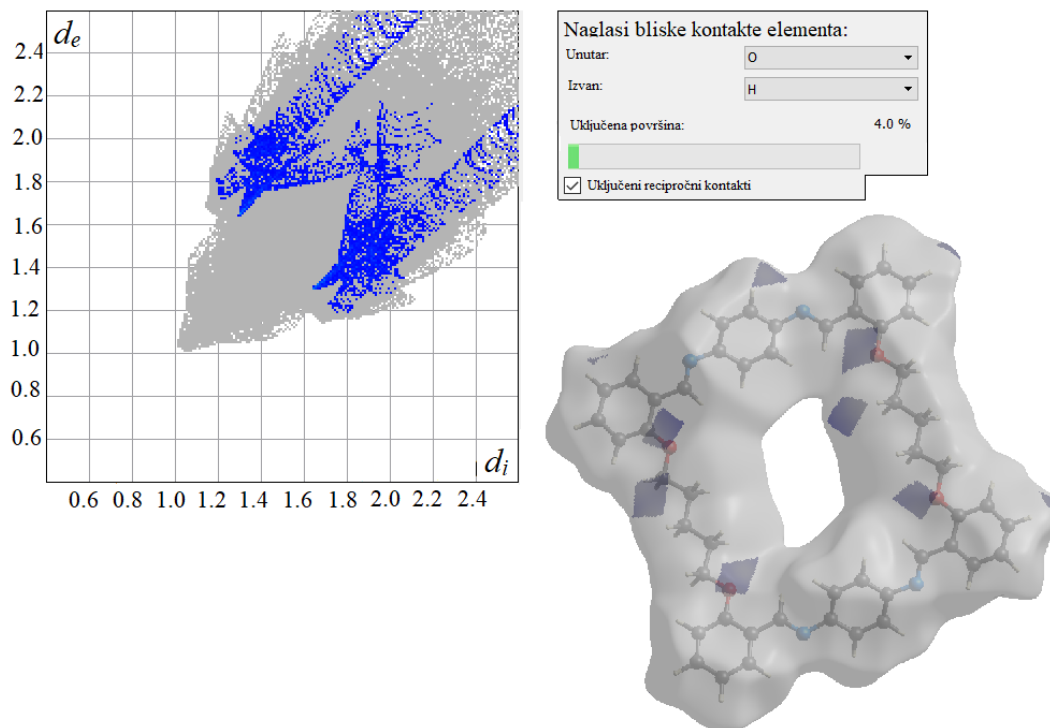
Slika 11. Graf „otiska prsta“ C-C interakcija spoja 1.



Slika 12. Graf „otiska prsta“ N-H interakcija spoja 1.



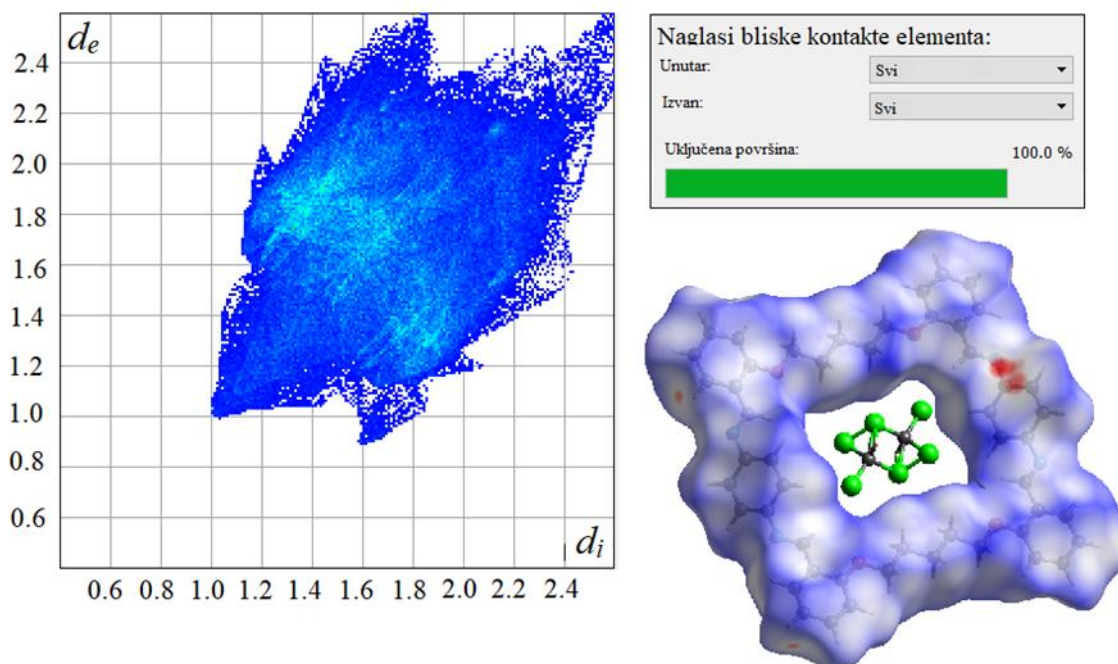
Slika 13. Graf „otiska prsta“ C-N interakcija spoja 1.



Slika 14. Graf „otiska prsta“ O-H interakcija spoja 1.

4.2. Rezultati analize Hirshfeldove površine spoja 1 x CLF

Prije početka analize o spoju su bile poznate kristalografske informacije navedene u Tablici 5. Učitavanjem .cif dokumenta u program Crystal Explorer 17.5 vidljivo je kako se asimetrična jedinica sastoji samo od pola makrocikličke molekule spoja 1 x CLF. Kako bi se dobila Hirshfeldova površina čitave molekule potrebno je dovršiti sve neupotpunjene fragmente. Prilikom tog procesa dolazi do stvaranja nereda u strukturi 2 molekule kloroforma koje se nalaze u makrocikličkoj šupljini spoja 1 x CLF. Generiranje Hirshfeldove površine dobiveni su podaci u Tablici 16. i Hirshfeldova površina sa svim mapiranim kontaktima (Slika 15.). Analizom grafova „otiska prsta“ međumolekulskih interakcija uočene su rendgenskom difrakcijom pretpostavljene interakcije. Slika 16. pretpostavlja postojanje C-H...N interakcija na ~ 5% Hirshfeldove površine, a Slika 17. i Slika 18. potvrđuju pretpostavljene C-H... π interakcije na ~30% površine. Slika 19. i Slika 20. prikazuju pretpostavljene slabe C-H...Cl interakcije.



Slika 15. Graf „otiska prsta“ molekule spoja 1 x CLF.

Tablica 16. Opće informacije o Hirshfeldovoj površini i „fingerprint brakedown“ spoja 1 x CLF.

Opće informacije o površini

Tip	Hirshfeld
Rezolucija	Visoka (standard)
Izovrijednost	0.5
Volumen	994.94 Å ³
Površina	882.84 Å ²
Globularnost	0.546
Asferičnost	0.201

Informacije o površinskim svojstvima

7 svojstava

Naziv	Min	Prosjek	Max	Jedinica
d i	1.010	1.686	2.666	Å
d e	0.906	1.719	2.671	Å
d norm	-0.222	0.500	1.346	
Indeks oblika	-0.999	0.186	0.997	
Zaobljenost	-5.008	-0.954	0.292	

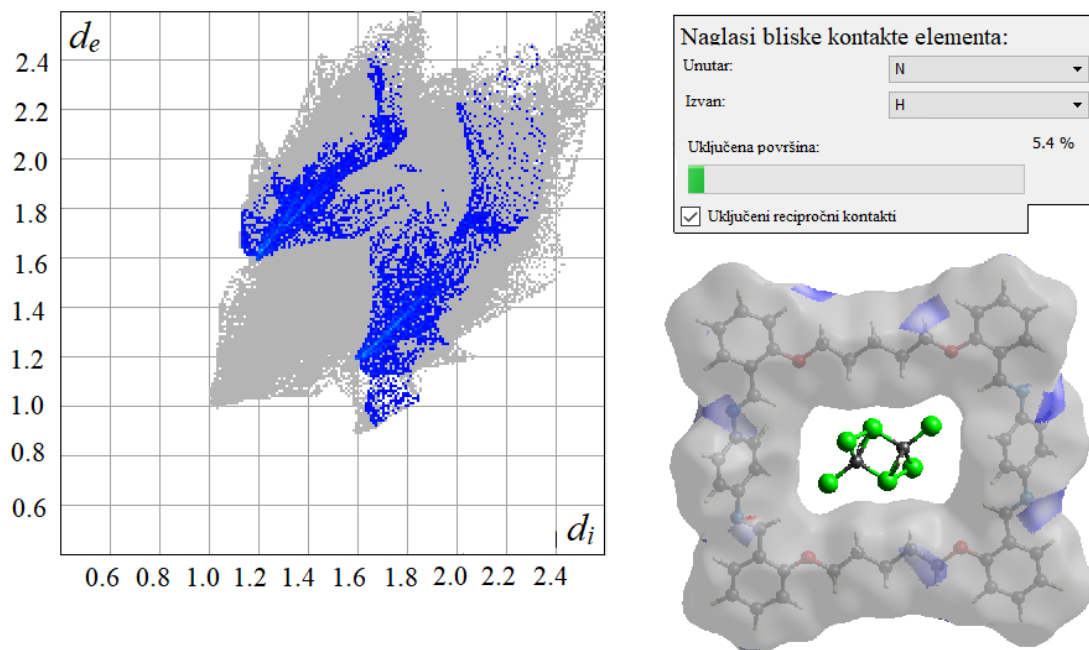
„Fingerprint Breakdown“

Filtriranje "otisaka prstiju" po elementima

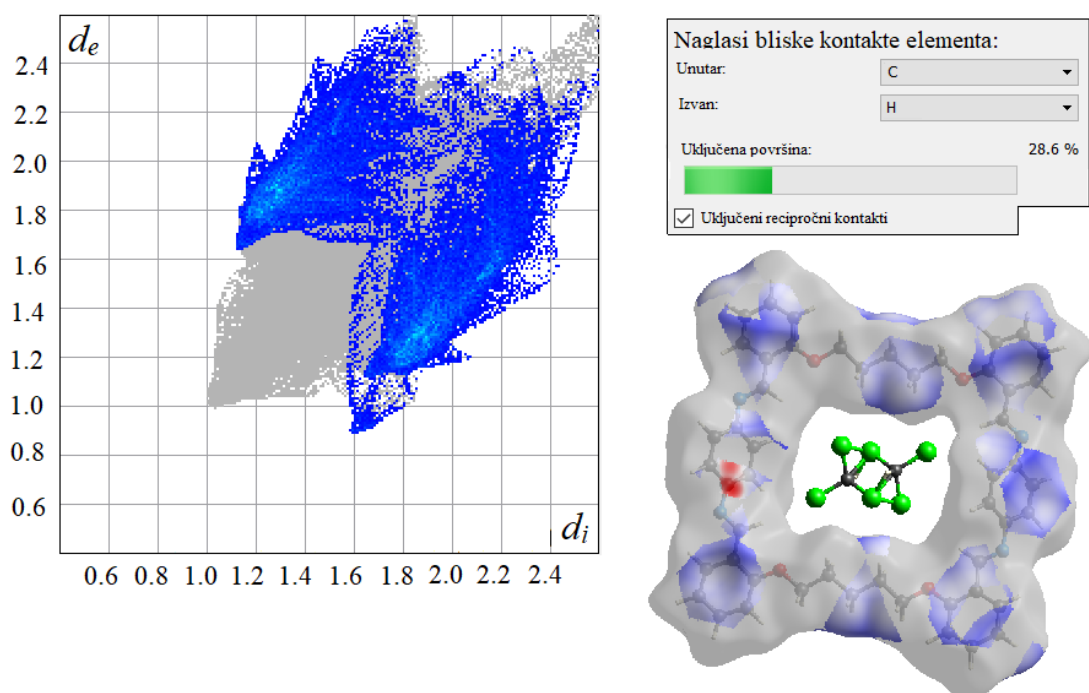
Uključena površina (kao postotak ukupne površine)

za bliske kontakte među atomima u i izvan površine.

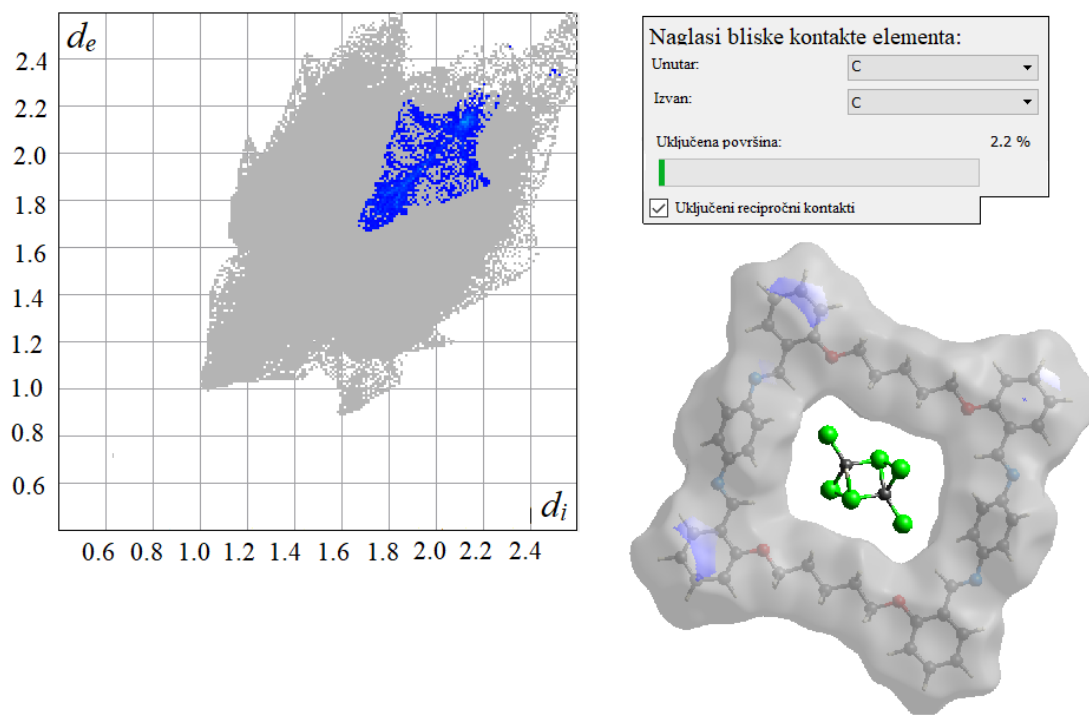
Unutarnji atom	Vanjski atom					
	O	N	C	H	CL	
C	0.0	0.4	2.2	16.1	1.8	20.5
CL	0.0
H	1.6	2.4	12.5	48.3	8.3	73.0
N	.	.	0.4	3.1	0.4	3.8
O	.	.	0.0	2.2	0.4	2.6
	1.6	2.8	15.1	69.7	10.8	



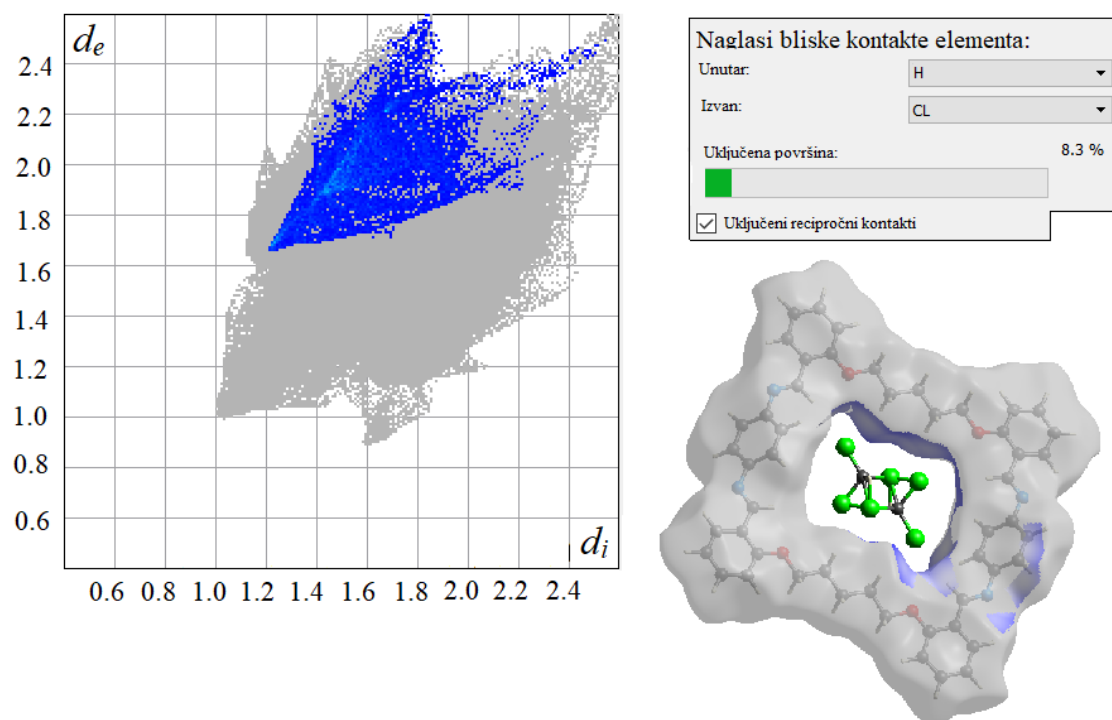
Slika 16. Graf „otiska prsta“ N-H interakcija spoja 1 x CLF.



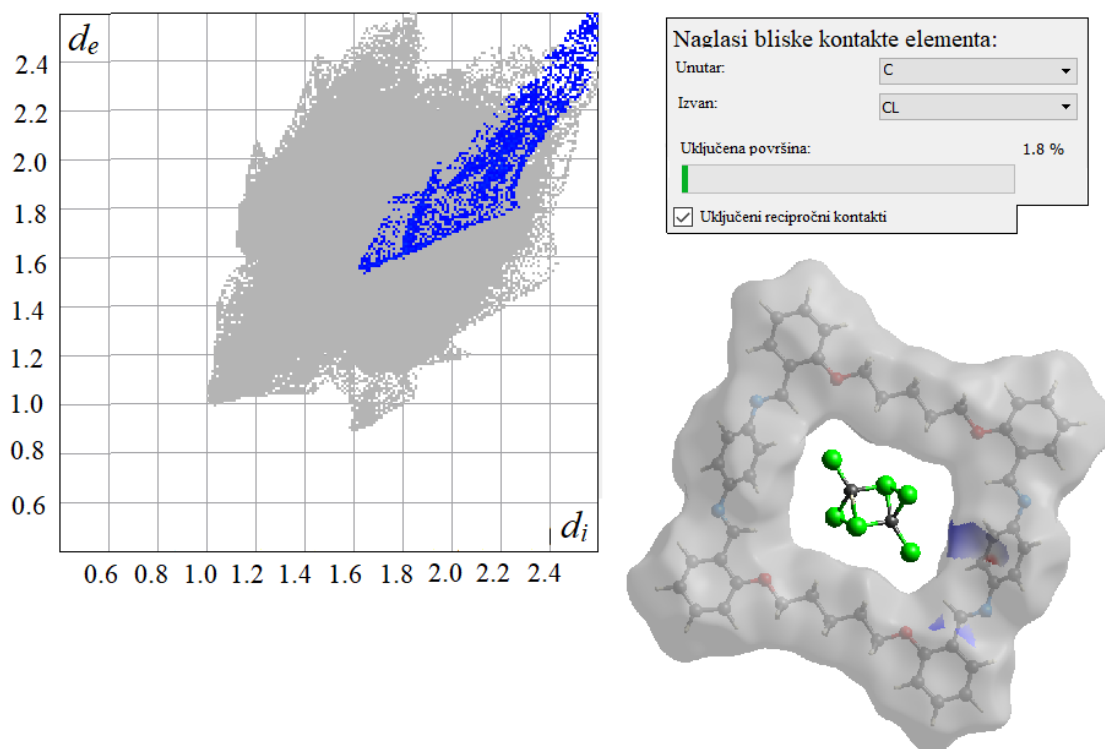
Slika 17. Graf „otiska prsta“ C-H interakcija spoja 1 x CLF.



Slika 18. Graf „otiska prsta“ C-C interakcija spoja 1 x CLF.



Slika 19. Graf „otiska prsta“ H-Cl interakcija spoja 1 x Cl.



Slika 20. Graf „otiska prsta“ C-Cl interakcija spoja 1 x CLF.

4.3. Rezultati analize Hirshfeldove površine spoja 1 x DMC

Metodom analize Hirshfeldove površine nije bilo moguće analizirati spoj 1 x DCM zbog nereda u strukturi kristala i polovične okupacije jedinične ćelije.

4.4. Rezultati analize Hirshfeldove površine spoja mDo5R

Prije početka analize o spoju su bile poznate kristalografske informacije navedene u Tablici 7. Učitavanjem .cif dokumenta u program Crystal Explorer 17.5 dobije se Hirshfeldova površina (Slika 21.) i opći podaci prikazani u Tablici 17. Analizom grafova „otiska prsta“ međumolekulskih interakcija uočene su rendgenskom difrakcijom pretpostavljene interakcije. Slika 22. i Slika 23. pretpostavljaju postojanje C-H \cdots π interakcija na ~29% Hirshfeldove površine, a Slika 14. potvrđuje pretpostavljenu C-H \cdots N interakciju na ~1%. Na slici 25. vidljivo je područje C-H \cdots O interakcija na površine ~4% Hirshfeldove površine molekule.

Tablica 17. Opće informacije o Hirshfeldovoj površini i „fingerprint brakedown“ spoja mDo5R.

Opće informacije o površini

Tip	Hirshfeld
Rezolucija	Visoka (standard)
Izovrijednost	0.5
Volumen	505.93 Å ³
Površina	417.82 Å ²
Globularnost	0.735
Asferičnost	0.141

Informacije o površinskim svojstvima
7 svojstava

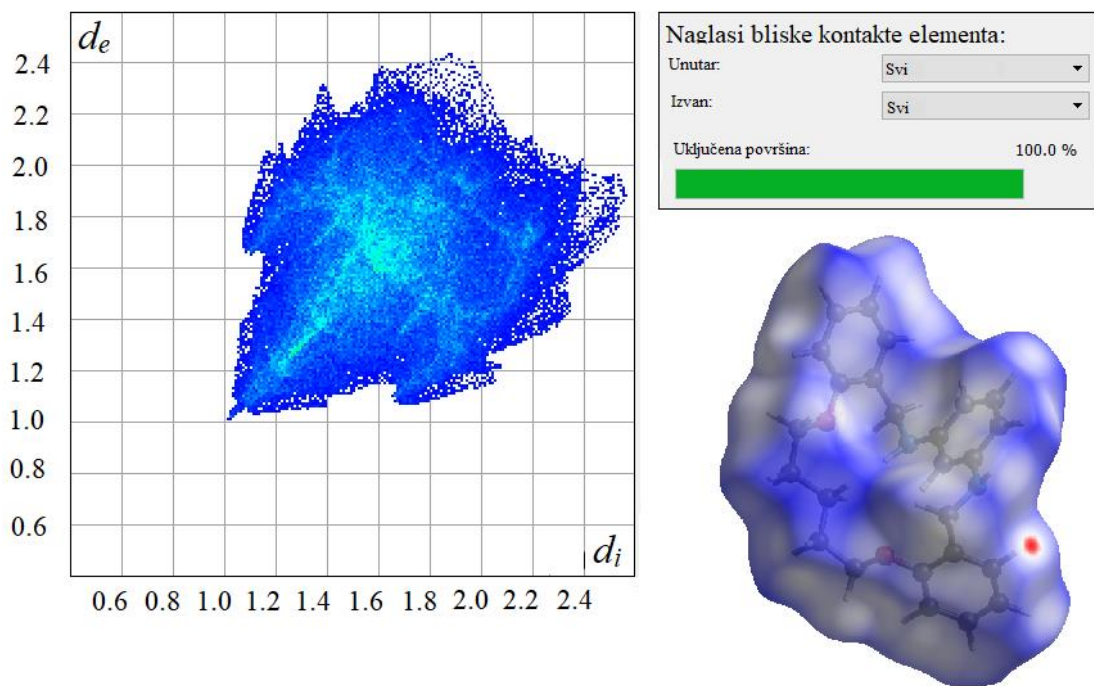
Naziv	Min	Prosjeak	Max	Jedinica
d i	1.029	1.653	2.593	Å
d e	1.028	1.654	2.469	Å
d norm	-0.113	0.519	1.296	
Indeks oblika	-0.998	0.198	0.997	
Zaobljenost	-3.521	-0.974	0.167	

„Fingerprint Breakdown“

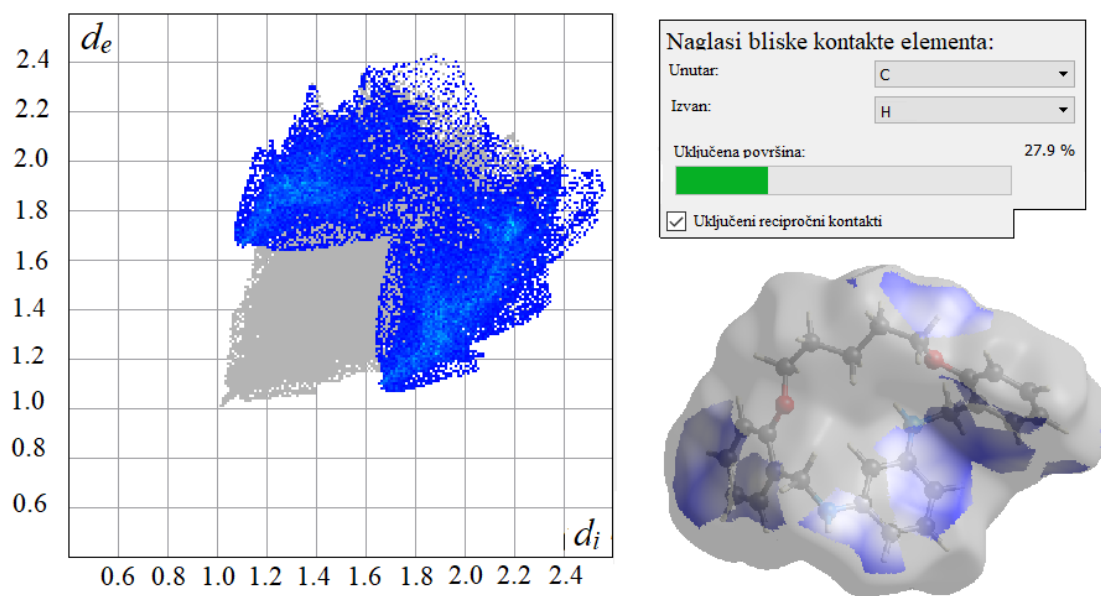
Filtriranje "otisaka prstiju" po elementima

Uključena površina (kao postotak ukupne površine)
za bliske kontakte među atomima u i izvan površine.

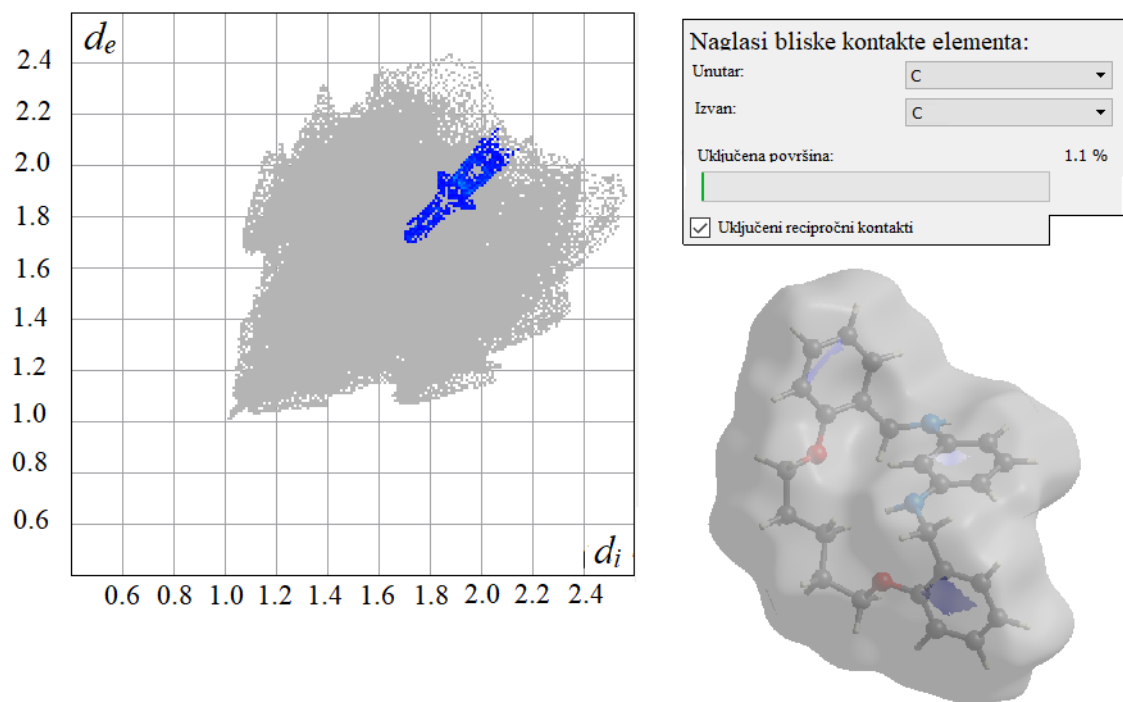
Unutarnji atom	Vanjski atom				
	O	N	C	H	
C	.	0.4	1.1	16.3	17.8
H	1.7	0.7	11.6	65.0	79.0
N	.	0.1	0.4	0.7	1.1
O	.	.	.	2.1	2.1
	1.7	1.1	13.2	84.0	



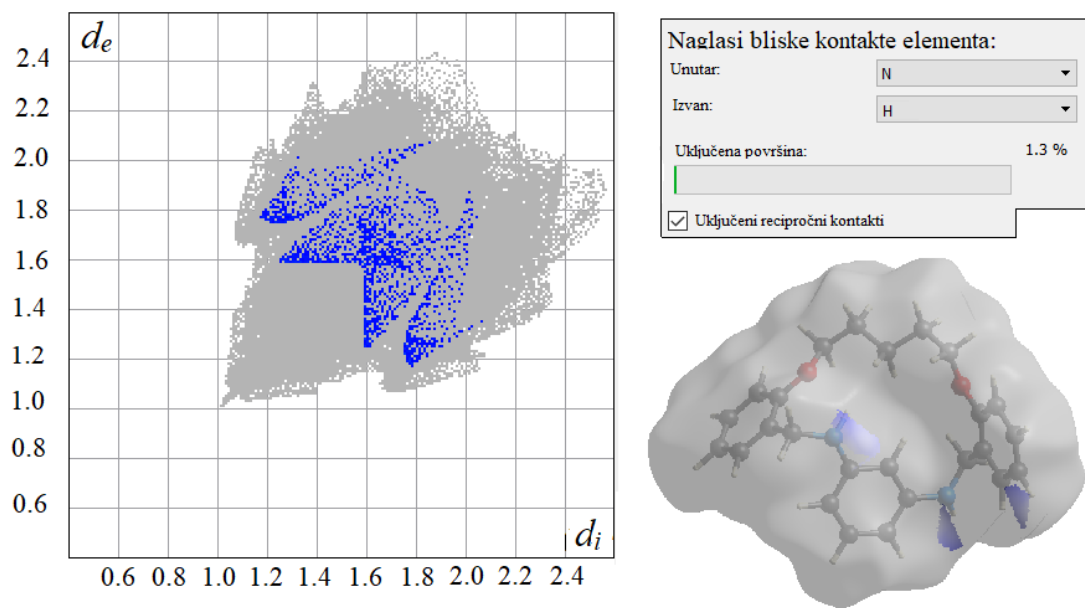
Slika 21. Graf „otiska prsta“ molekule spoja mDo5R.



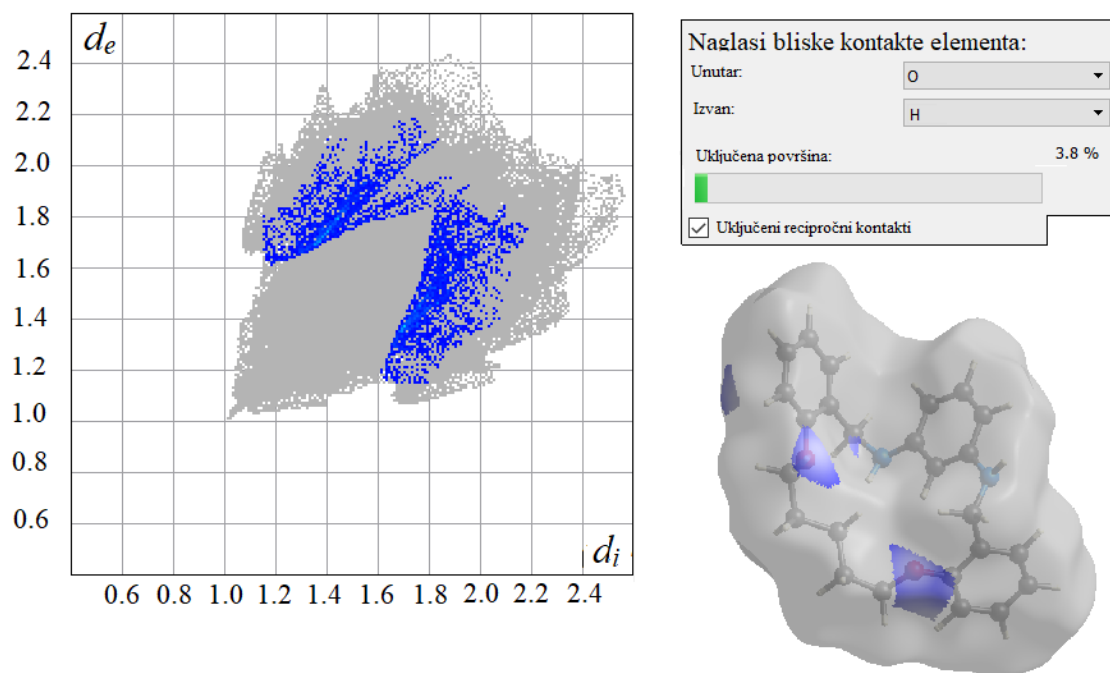
Slika 22. Graf „otiska prsta“ C-H interakcija spoja mDo5R.



Slika 23. Graf „otiska prsta“ C-C interakcija spoja mDo5R.



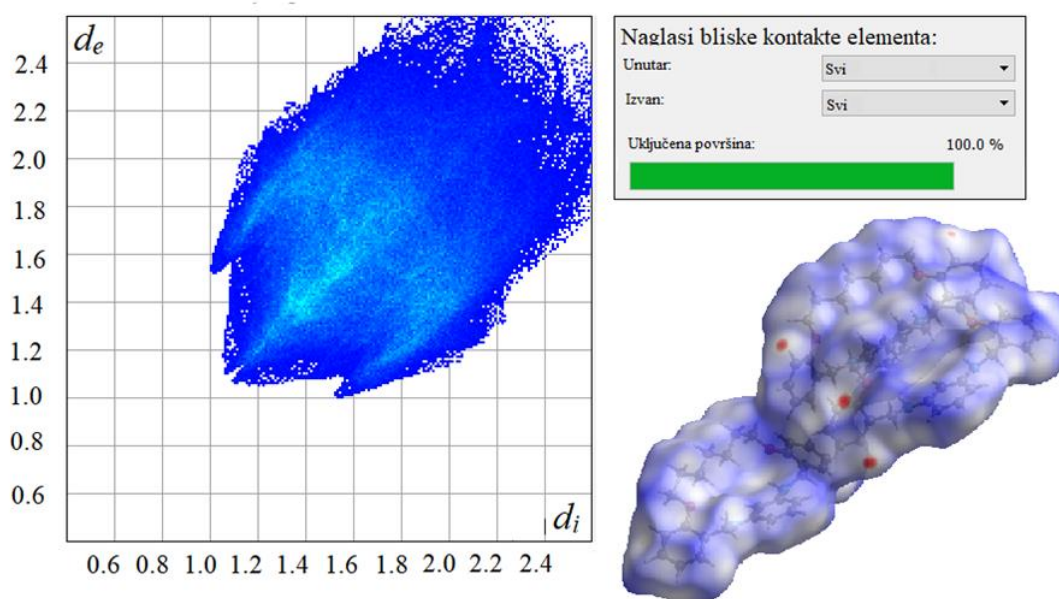
Slika 24. Graf „otiska prsta“ N-H interakcija spoja mDo5R.



Slika 25. Graf „otiska prsta“ O-H interakcija spoja mDo5R.

4.5. Rezultati analize Hirshfeldove površine spoja mDo7R

Prije početka analize o spoju su bile poznate kristalografske informacije navedene u Tablici 9. Hirshfeldovom analizom površine u programu Crystal Explorer 17.5 dobiju se podaci u Tablici 18. i Hirshfeldova površina sa svim mapiranim kontaktima (Slika 26.). Analizom grafova „otiska prsta“ međumolekulskih interakcija uočene su rendgenskom difrakcijom pretpostavljene interakcije. Slika 27. pretpostavlja postojanje C-H...N interakcija na ~ 4% Hirshfeldove površine, a Slika 28. Moguće C-H...O interakcije (Slika 29.) uočene su na ~2% površine.



Slika 26. Graf „otiska prsta“ molekule spoja mDo7R.

Tablica 18. Opće informacije o Hirshfeldovoj površini i „fingerprint brakedown“ spoja mDo7R.

Opće informacije o površini

Tip	Hirshfeld
Rezolucija	Visoka (standard)
Izornjednost	0.5
Volumen	1073.20 Å ³
Površina	727.81 Å ²
Globularnost	0.696
Asferičnost	0.127

Informacije o površinskim svojstvima

7 svojstava

Naziv	Min	Prosjek	Max	Jedinica
d i	0.945	1.651	2.601	Å
d e	0.946	1.659	2.521	Å
d norm	-0.127	0.537	1.428	
Indeks oblika	-0.998	0.153	0.997	
Zaobljenost	-4.111	-0.971	0.452	

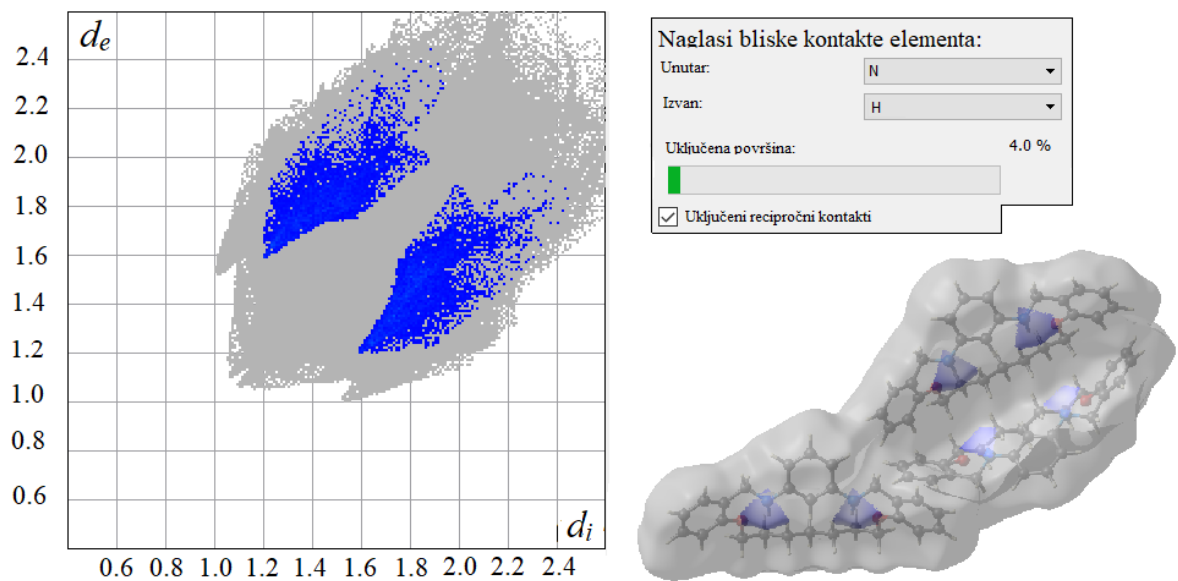
„Fingerprint Breakdown“

Filtriranje "otisaka prstiju" po elementima

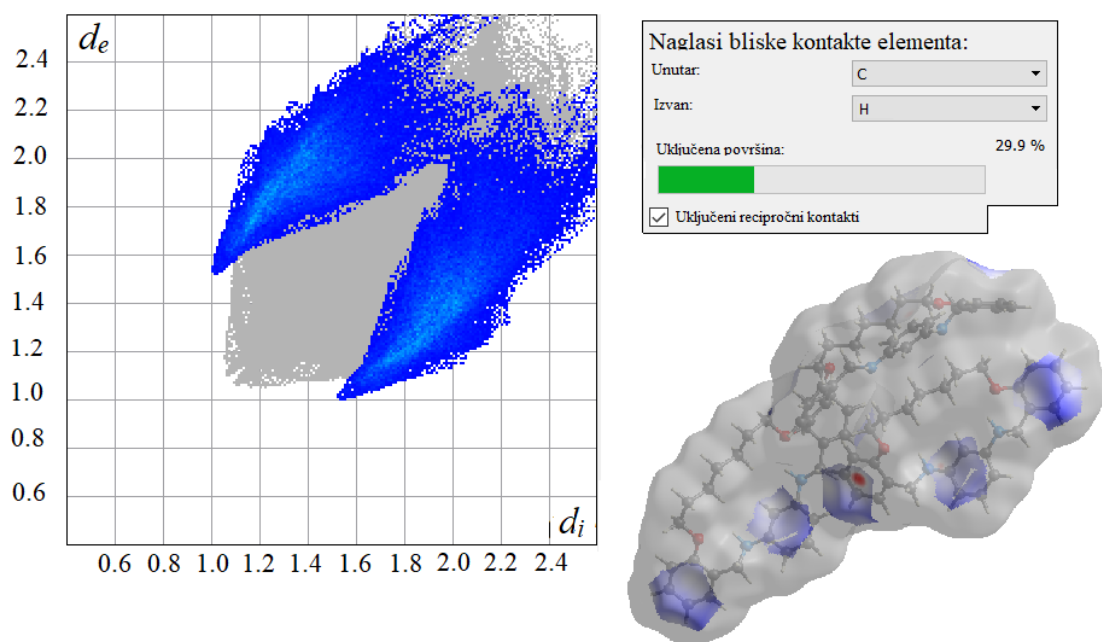
Uključena površina (kao postotak ukupne površine)

za bliske kontakte među atomima u i izvan površine.

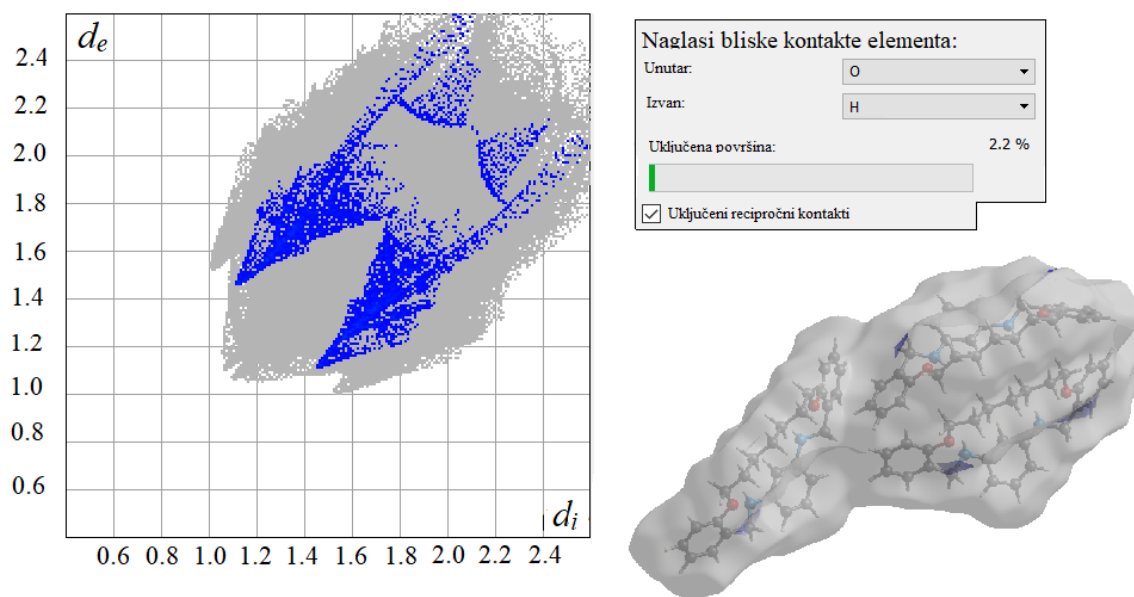
Unutarnji atom	Vanjski atom				
	O	N	C	H	
C	0.0	.	0.2	16.8	17.0
H	1.6	1.9	13.1	62.1	78.7
N	.	.	.	2.7	2.7
O	.	.	0.0	1.6	1.6
	1.6	1.9	13.3	83.2	



Slika 27. Graf „otiska prsta“ N-H interakcija spoja mDo7R.



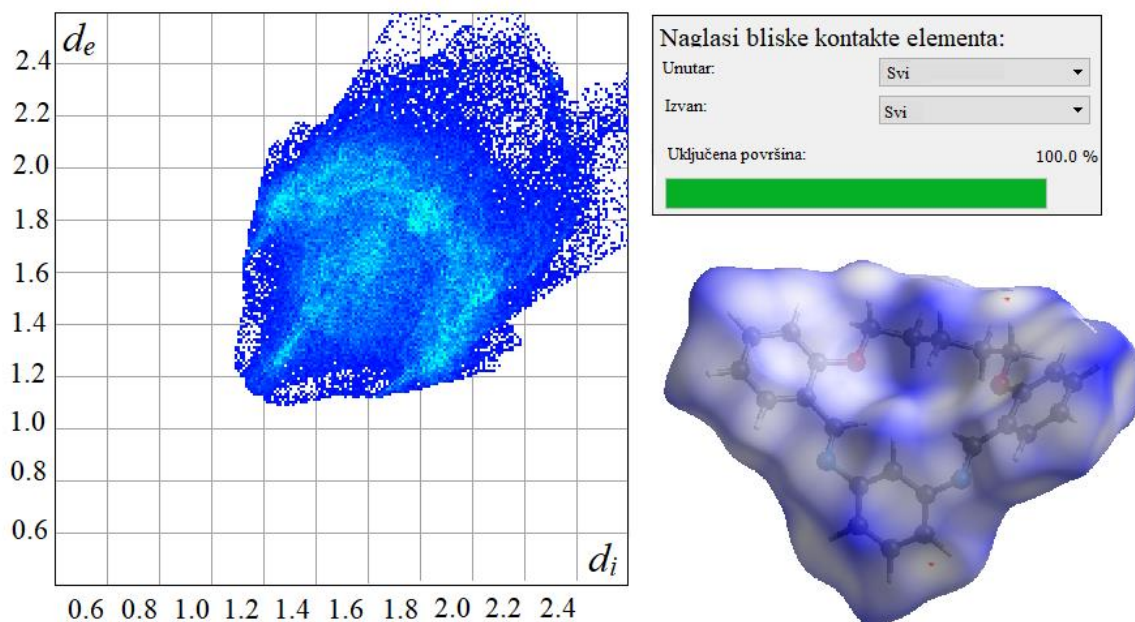
Slika 28. Graf „otiska prsta“ C-H interakcija spoja mDo7R.



Slika 29. Graf „otiska prsta“ O-H interakcija spoja mDo7R.

4.1. Rezultati analize Hirshfeldove površine spoja mD1

Prije početka analize o spoju su bile poznate kristalografske informacije navedene u Tablici 9. Hirshfeldovom analizom površine u programu Crystal Explorer 17.5 dobiju se podaci u Tablici 19. i Hirshfeldova površina sa svim mapiranim kontaktima (Slika 30.). Analizom grafova „otiska prsta“ međumolekulskih interakcija uočene su rendgenskom difrakcijom pretpostavljene interakcije. Slika 31. i slika 32. pretpostavljaju postojanje C-H \cdots π i $\pi\cdots\pi$ interakcija na ~ 33% Hirshfeldove površine. Slika 33. prikazuje pretpostavljene C-H \cdots N interakcije na 8% površine, a također su primijećene moguće C-H \cdots O interakcije (Slika 34.) na ~2% površine.



Slika 30. Graf „otiska prsta“ molekule spoja mD1.

Tablica 19. Opće informacije o Hirshfeldovoj površini i „fingerprint brakedown“ spoja mD1.

Opće informacije o površini

Tip	Hirshfeld
Rezolucija	Visoka (standard)
Izovrijednost	0.5
Volumen	505.02 Å ³
Površina	429.08 Å ²
Globularnost	0.715
Asferičnost	0.133

Informacije o površinskim svojstvima

7 svojstava

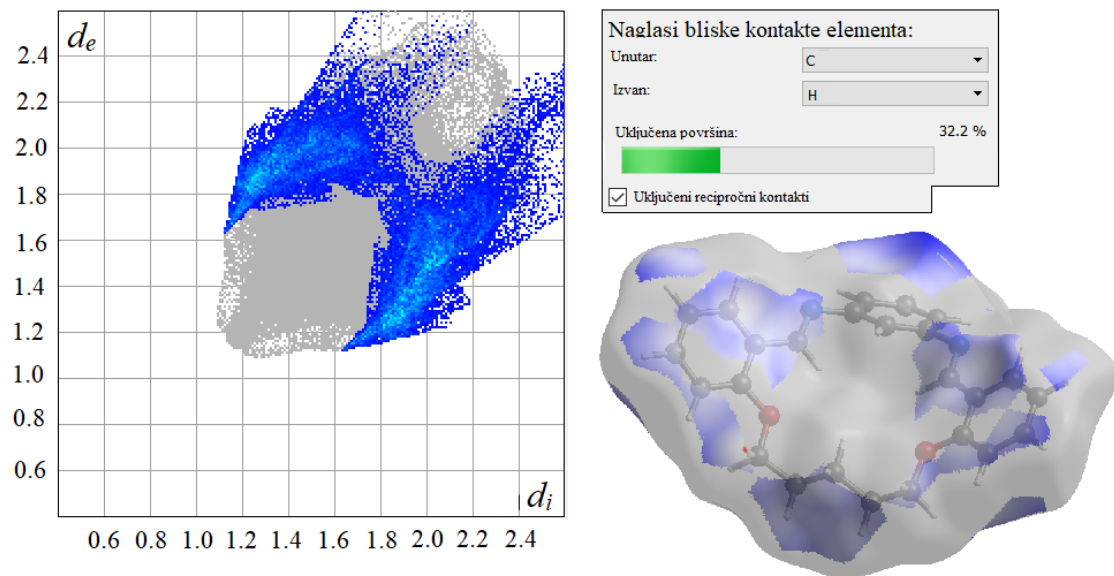
Naziv	Min	Prosjek	Max	Jedinica
d i	1.095	1.706	2.827	Å
d e	1.097	1.710	2.734	Å
d norm	-0.008	0.544	1.486	
Indeks oblika	-0.998	0.202	0.997	
Zaobljenost	-3.403	-1.005	0.130	

„Fingerprint Breakdown“

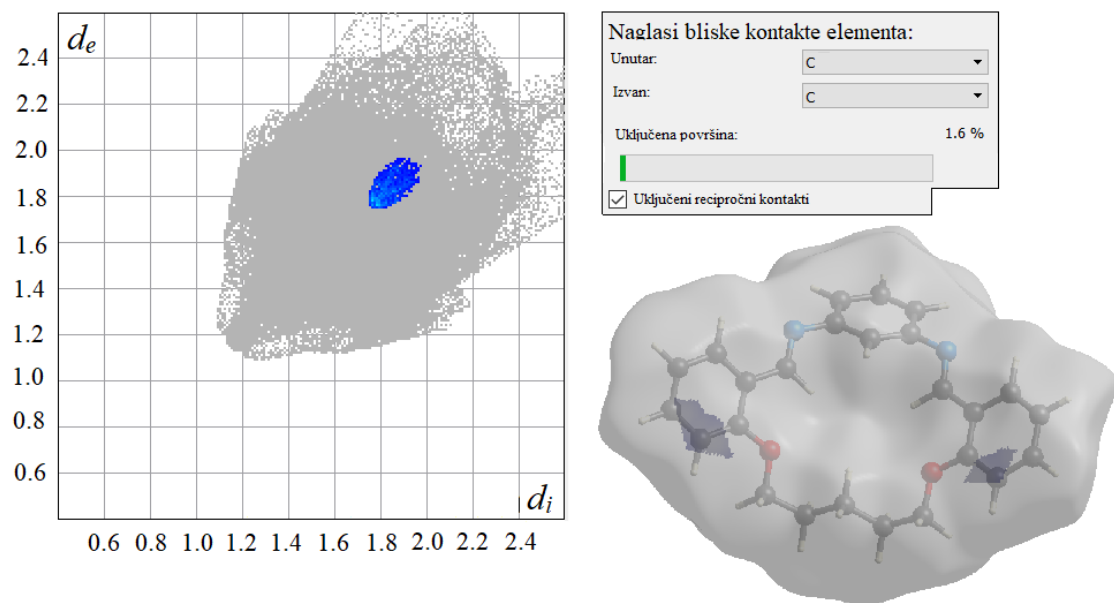
Filtriranje "otisaka prstiju" po elementima

Uključena površina (kao postotak ukupne površine)
za bliske kontakte među atomima u i izvan površine.

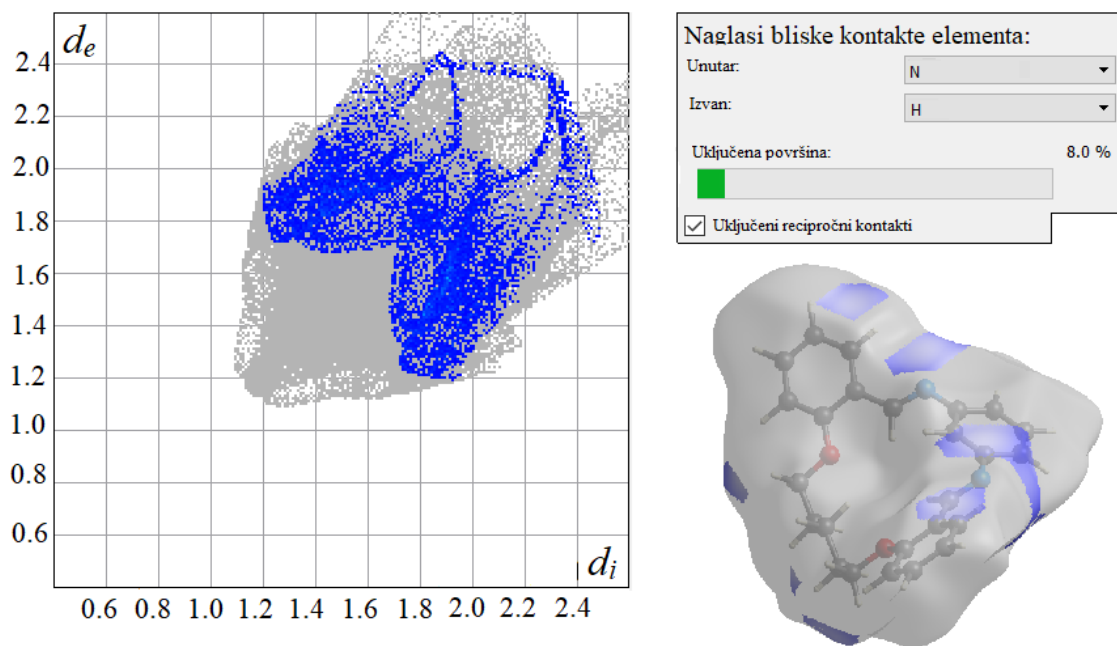
Unutarnji atom	Vanjski atom				
	N	O	C	H	
C	0.0	0.7	1.6	18.4	20.7
H	3.6	1.1	13.8	54.5	73.1
N	0.1	.	0.0	4.4	4.5
O	.	0.0	0.7	1.1	1.8
	3.7	1.8	16.1	78.4	



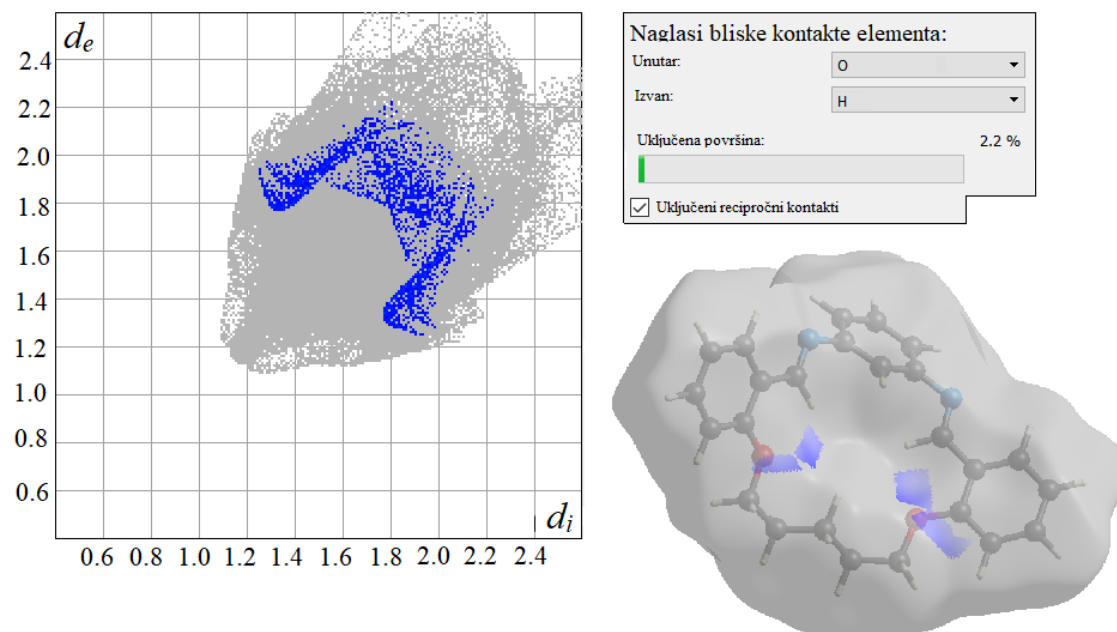
Slika 31. Graf „otiska prsta“ C-H interakcija spoja mD1.



Slika 32. Graf „otiska prsta“ C-C interakcija spoja mD1.



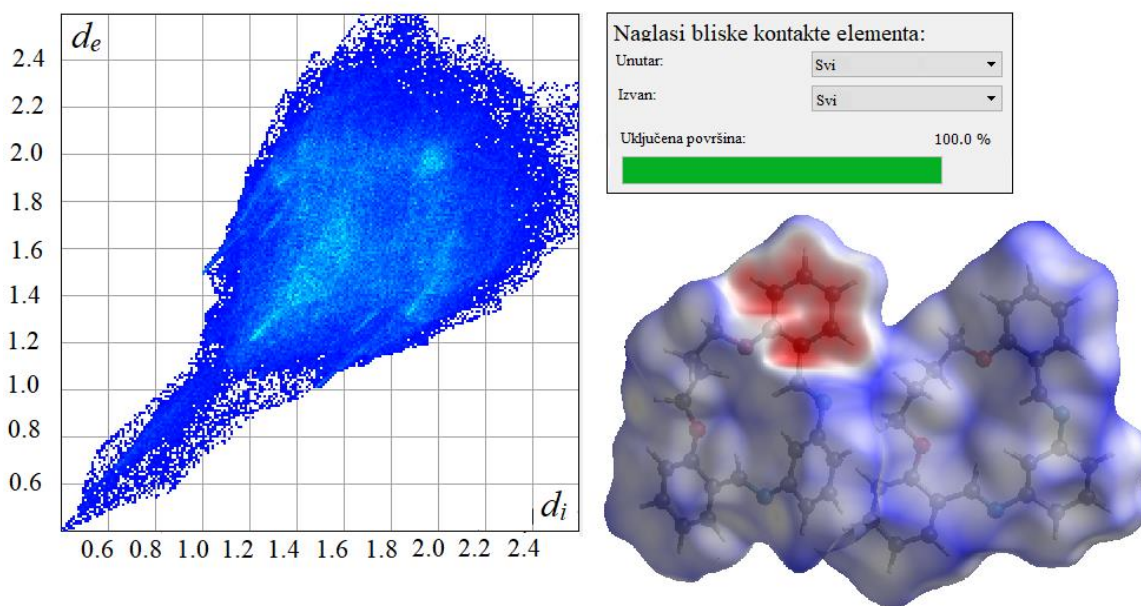
Slika 33. Graf „otiska prsta“ N-H interakcija spoja mD1.



Slika 34. Graf „otiska prsta“ O-H interakcija spoja mD1.

4.1. Rezultati analize Hirshfeldove površine spoja mD2

Hirshfeldovom analizom površine u programu Crystal Explorer 17.5 dobiju se podaci u Tablici 20. i Hirshfeldova površina sa svim mapiranim kontaktima (Slika 35.). Analizom grafova „otiska prsta“ međumolekulskih interakcija uočene su rendgenskom difrakcijom pretpostavljene interakcije. Slika 36. i Slika 37. pretpostavljaju postojanje C-H \cdots π i $\pi\cdots\pi$ interakcije na ~ 35% Hirshfeldove površine. Slika 38. mapira moguće C-H \cdots N interakcije na ~ 8%, a Slika 39. pretpostavlja i C-H \cdots O interakcije na ~ 8% Hirshfeldove površine.



Slika 35. Graf „otiska prsta“ molekule spoja mD2.

Tablica 20. Opće informacije o Hirshfeldovoj površini i „fingerprint brakedown“ spoja mD2.

Opće informacije o površini

Tip Hirshfeld
 Rezolucija Visoka (standard)
 Izvrijednost 0.5

Volumen 911.26 Å³
 Površina 753.41 Å²
 Globularnost 0.603
 Asferičnost 0.252

Informacije o površinskim svojstvima

7 svojstava

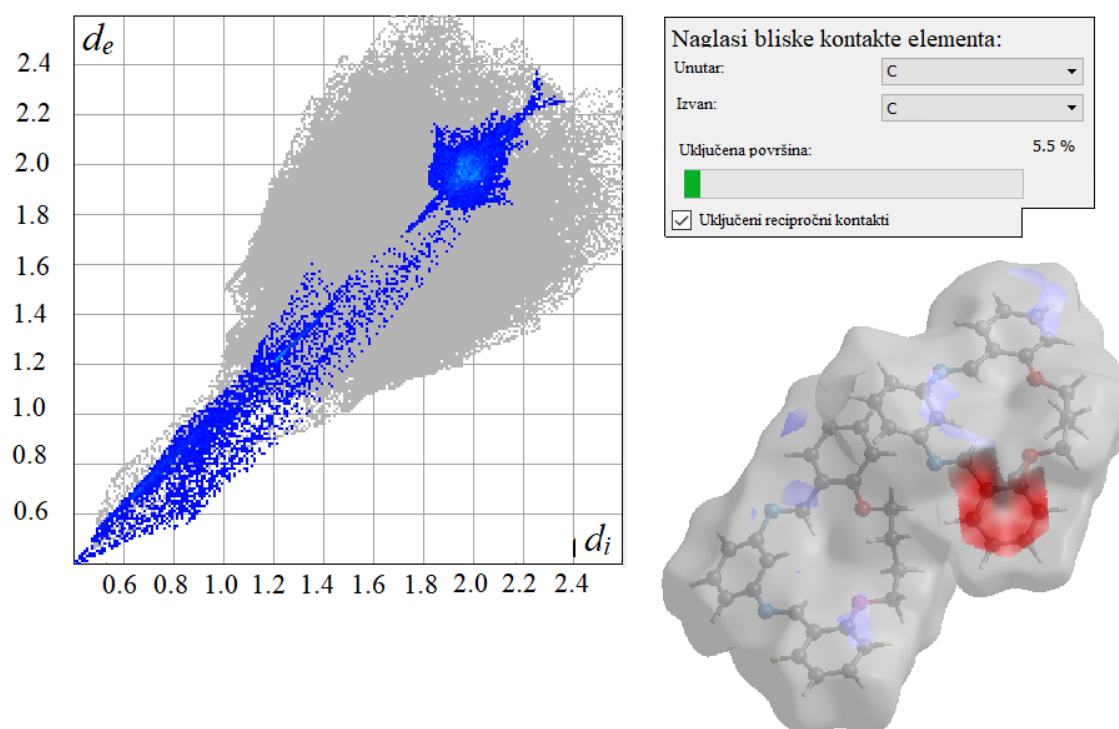
Naziv	Min	Prosjek	Max	Jedinica
d i	0.344	1.649	2.756	Å
d e	0.348	1.648	2.681	Å
d norm	-1.593	0.457	1.501	
Indeks oblika	-0.998	0.172	0.998	
Zaobljenost	-3.873	-0.982	0.545	

„Fingerprint Breakdown“

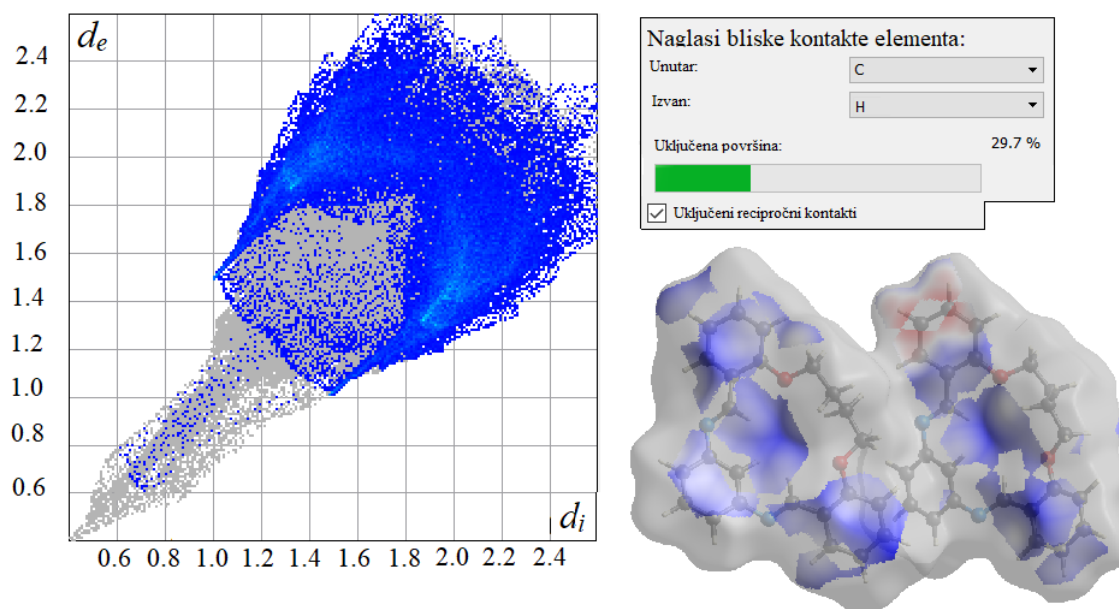
Filtriranje "otisaka prstiju" po elementima

Uključena površina (kao postotak ukupne površine)
 za bliske kontakte među atomima u i izvan površine.

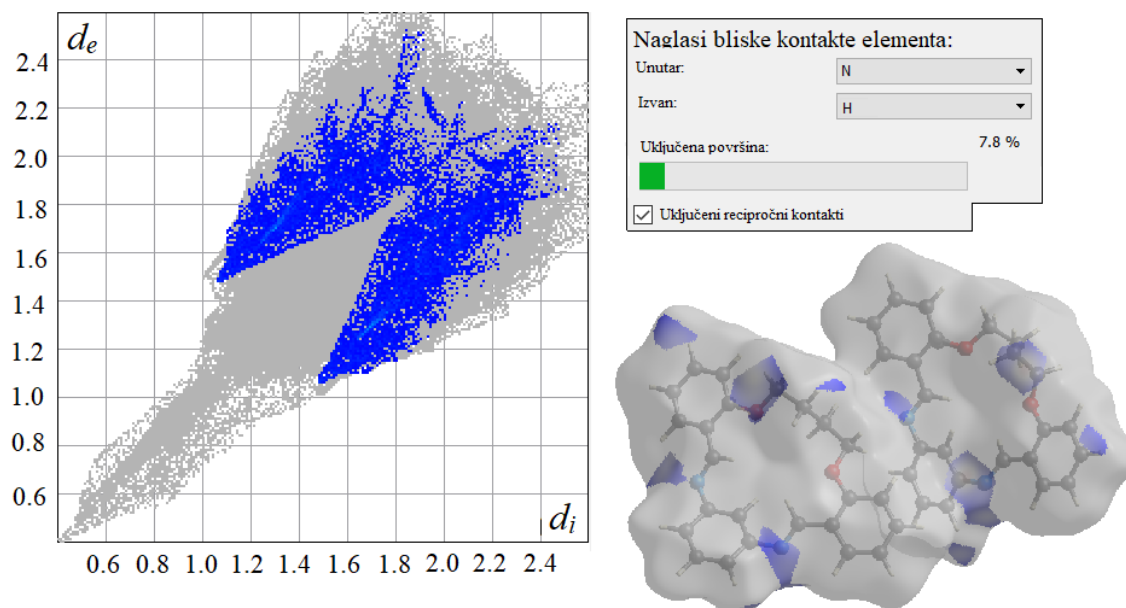
Unutarnji atom	Vanjski atom				
	N	O	C	H	
C	0.1	0.7	5.5	16.4	22.6
H	3.4	0.8	13.3	53.7	71.1
N	.	0.1	0.1	4.4	4.6
O	0.1	0.0	0.7	0.8	1.6
	3.5	1.6	19.5	75.3	



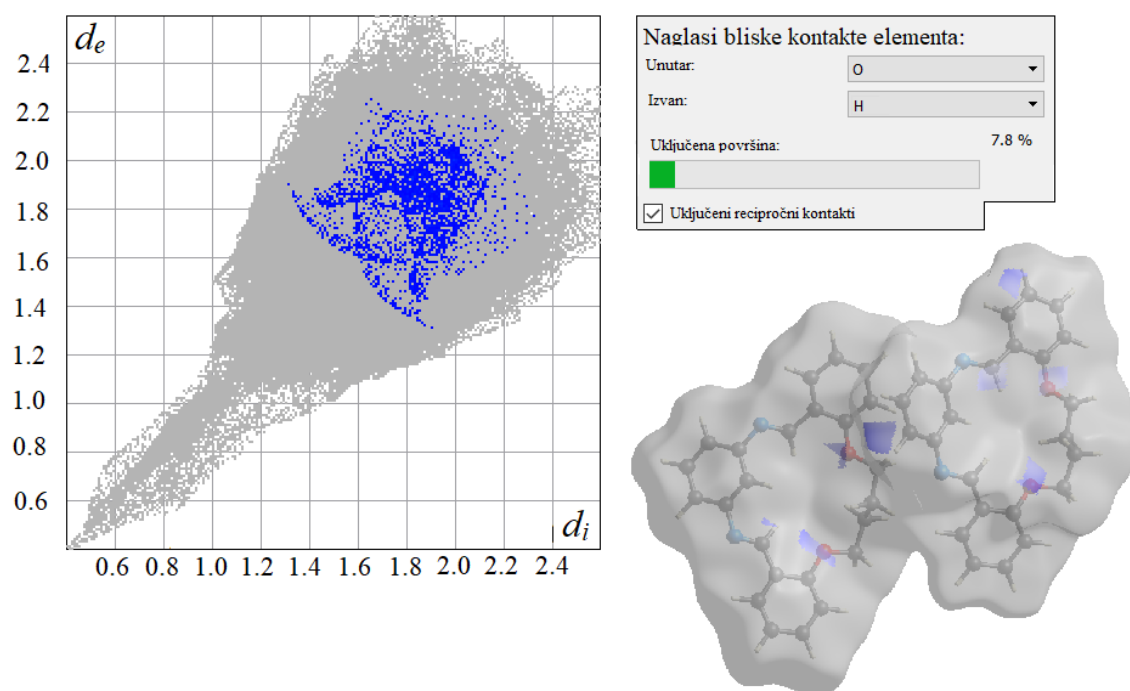
Slika 36. Graf „otiska prsta“ C-C interakcija spoja mD2.



Slika 37. Graf „otiska prsta“ C-H interakcija spoja mD2.



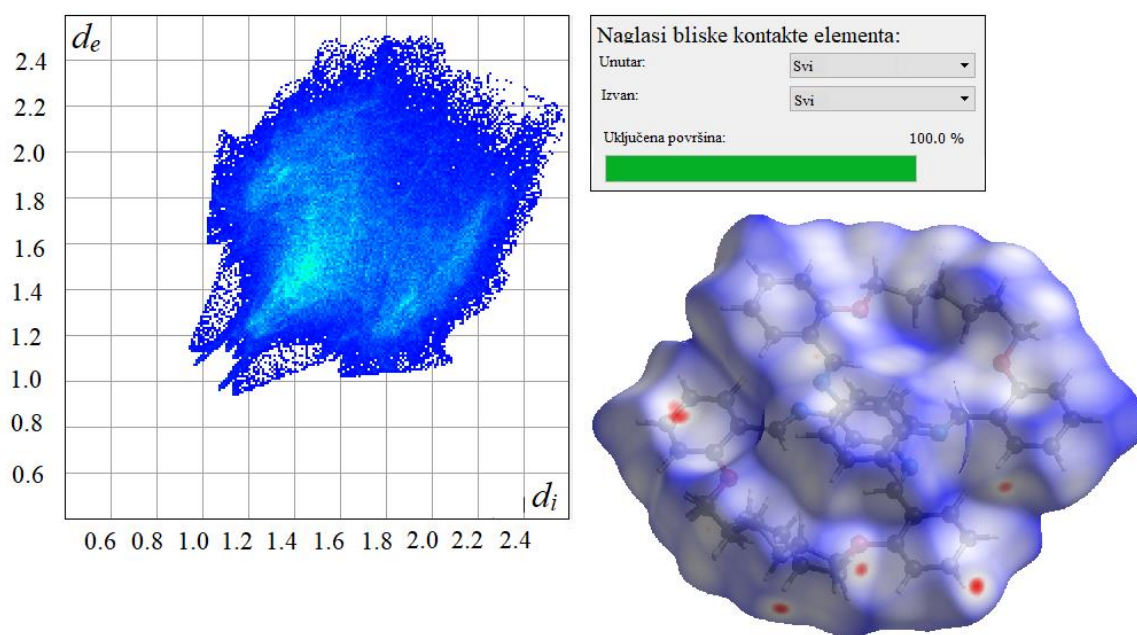
Slika 38. Graf „otiska prsta“ N-H interakcija spoja mD2.



Slika 39. Graf „otiska prsta“ O-H interakcija spoja mD2.

4.6. Rezultati analize Hirshfeldove površine spoja m3

Hirshfeldovom analizom površine u programu Crystal Explorer 17.5 dobiju se podaci u Tablici 21. i Hirshfeldova površina sa svim mapiranim kontaktima (Slika 40.). Analizom grafova „otiska prsta“ međumolekulskih interakcija uočene su rendgenskom difrakcijom pretpostavljene interakcije. Slika 41. i slika 42. pretpostavljaju postojanje $\pi \cdots \pi$ i C-H \cdots π interakcija na ~30 % Hirshfeldove površine. Moguće C-H \cdots N (Slika 43.) i C-H \cdots O interakcije (Slika 44.) uočene su na ~ 5% površine, odnosno ~3% Hirshfeldove površine.



Slika 40. Graf „otiska prsta“ molekule spoja m3.

Tablica 21. Opće informacije o Hirshfeldovoj površini i „fingerprint brakedown“ spoja m3.

Opće informacije o površini

Tip Hirshfeld
 Rezolucija Visoka (standard)
 Izvrijednost 0.5

Volumen 1073.20 Å³
 Površina 727.81 Å²
 Globularnost 0.696
 Asferičnost 0.127

Informacije o površinskim svojstvima

7 svojstava

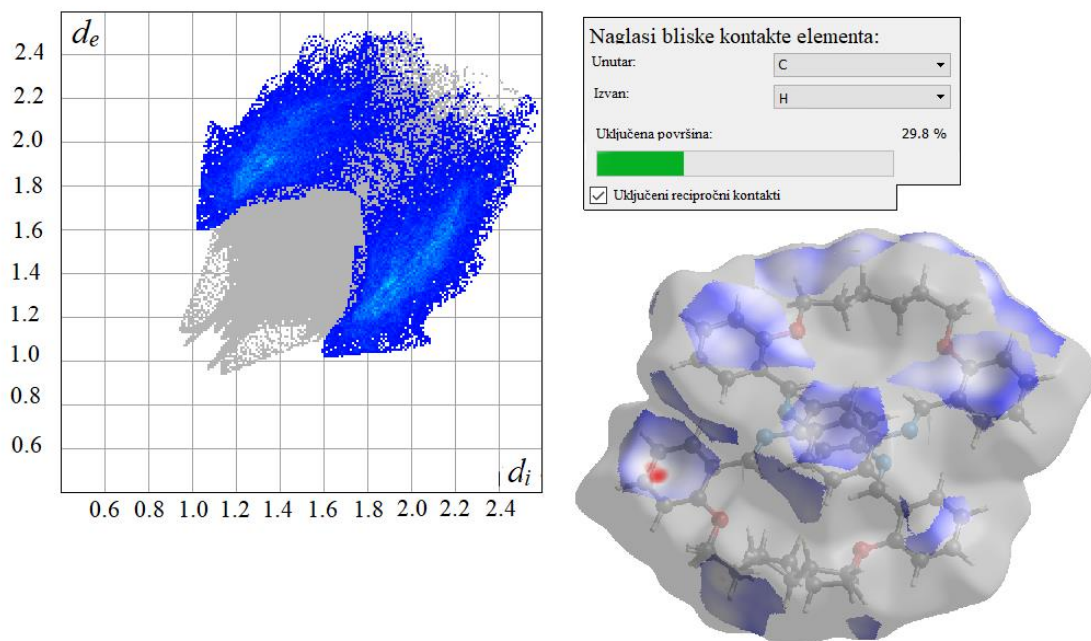
Naziv	Min	Prosjek	Max	Jedinica
d i	0.945	1.651	2.601	Å
d e	0.946	1.659	2.521	Å
d norm	-0.127	0.537	1.428	
Indeks oblika	-0.998	0.153	0.997	
Zaobljenost	-4.111	-0.971	0.452	

„Fingerprint Breakdown“

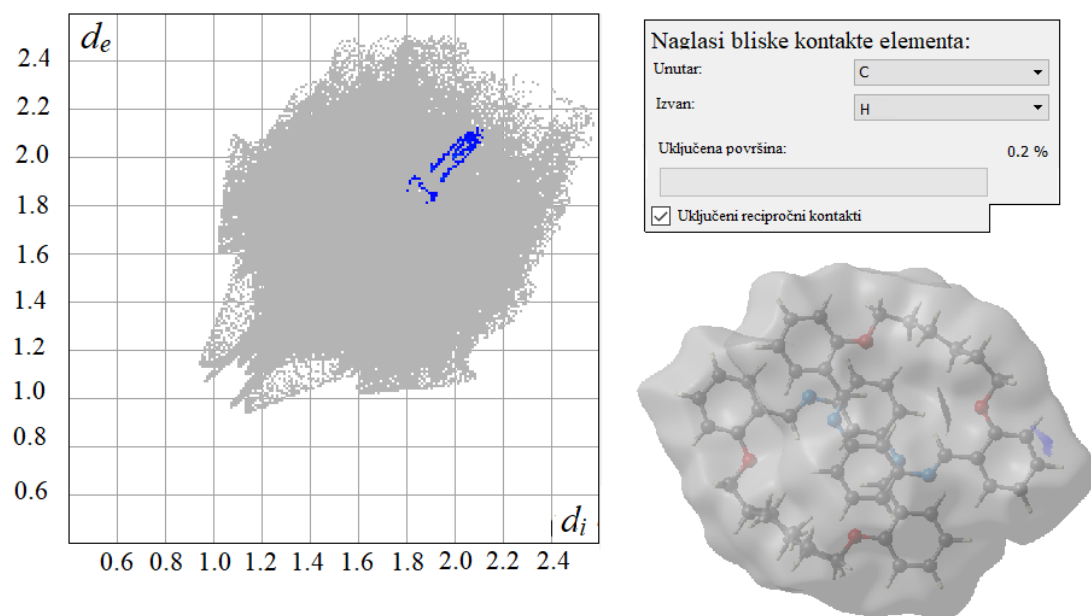
Filtriranje "otisaka prstiju" po elementima

Uključena površina (kao postotak ukupne površine)
 za bliske kontakte među atomima u i izvan površine.

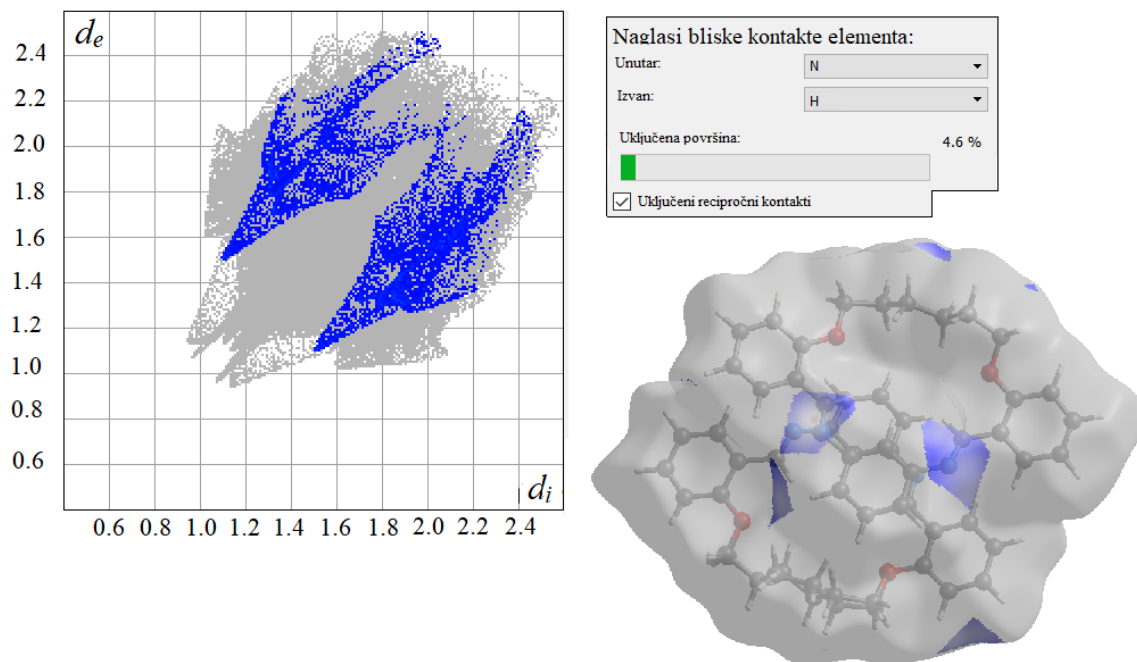
Unutarnji atom	Vanjski atom				
	O	N	C	H	
C	0.0	.	0.2	16.8	17.0
H	1.6	1.9	13.1	62.1	78.7
N	.	.	.	2.7	2.7
O	.	.	0.0	1.6	1.6
	1.6	1.9	13.3	83.2	



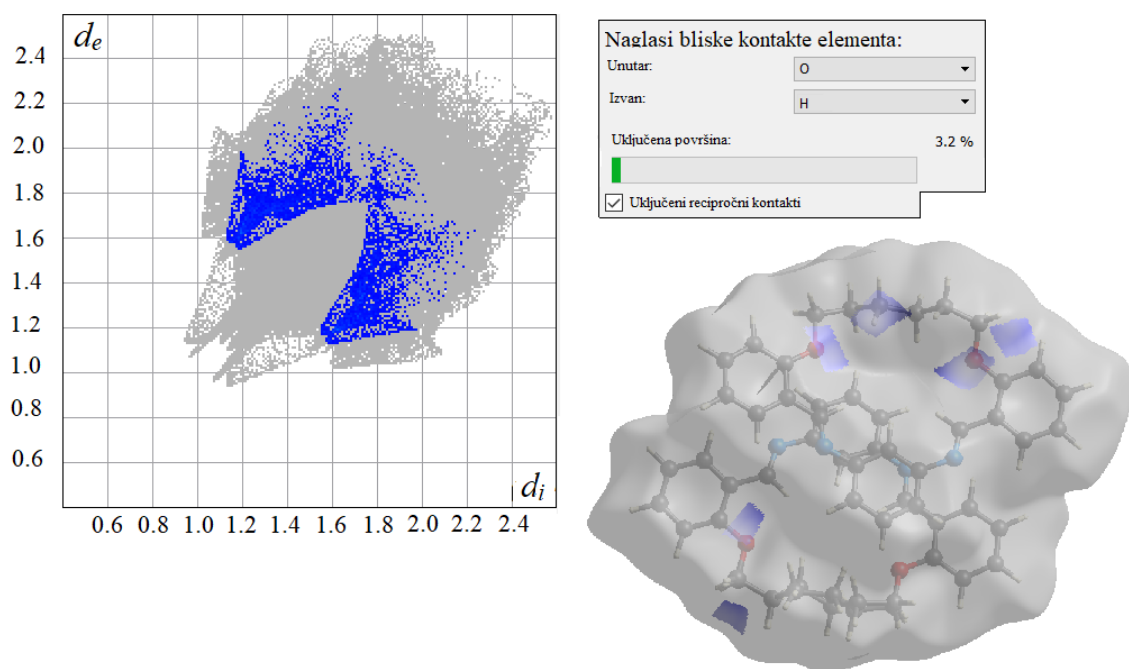
Slika 41. Graf „otiska prsta“ C-H interakcija spoja m3.



Slika 42. Graf „otiska prsta“ C-C interakcija spoja m3-



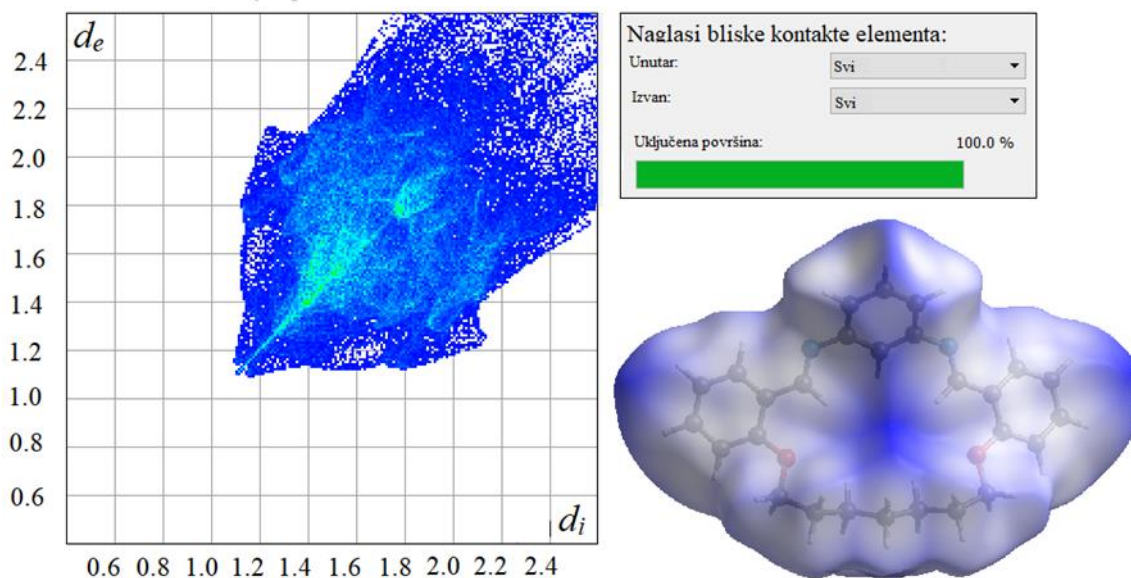
Slika 43. Graf „otiska prsta“ O-H interakcija spoja m3.



Slika 44. Graf „otiska prsta“ O-H interakcija spoja m3.

4.7. Rezultati analize Hirshfeldove površine spoja m4

Hirshfeldovom analizom površine u programu Crystal Explorer 17.5 dobiju se podaci u Tablici 22. i Hirshfeldova površina sa svim mapiranim kontaktima (Slika 45.). Analizom grafova „otiska prsta“ moguće je uočiti više vrsta interakcija od kojih je samo jedna pretpostavljena rendgenskom strukturnom analizom. Slika 46. i Slika 47. mapiraju postojanje C-H \cdots π interakcija, koje su pretpostavljene rendgenskom strukturnom analizom na ~ 25% Hirshfeldove površine. Na Hirshfeldovoj površini moguće je uočiti još i C-H \cdots N na ~ 6% (Slika 48.) i C-H \cdots O interakcije (Slika 49.), koje su uočene su na ~2% površine.



Slika 45. Graf „otiska prsta“ molekule spoja m4.

Tablica 22. Opće informacije o Hirshfeldovoj površini i „fingerprint brakedown“ spoja m4.

Opće informacije o površini

Tip	Hirshfeld
Rezolucija	Visoka (standard)
Izovrijednost	0.5
Volumen	580.23 Å ³
Površina	478.94 Å ²
Globularnost	0.702
Asferičnost	0.188

Informacije o površinskim svojstvima
7 svojstava

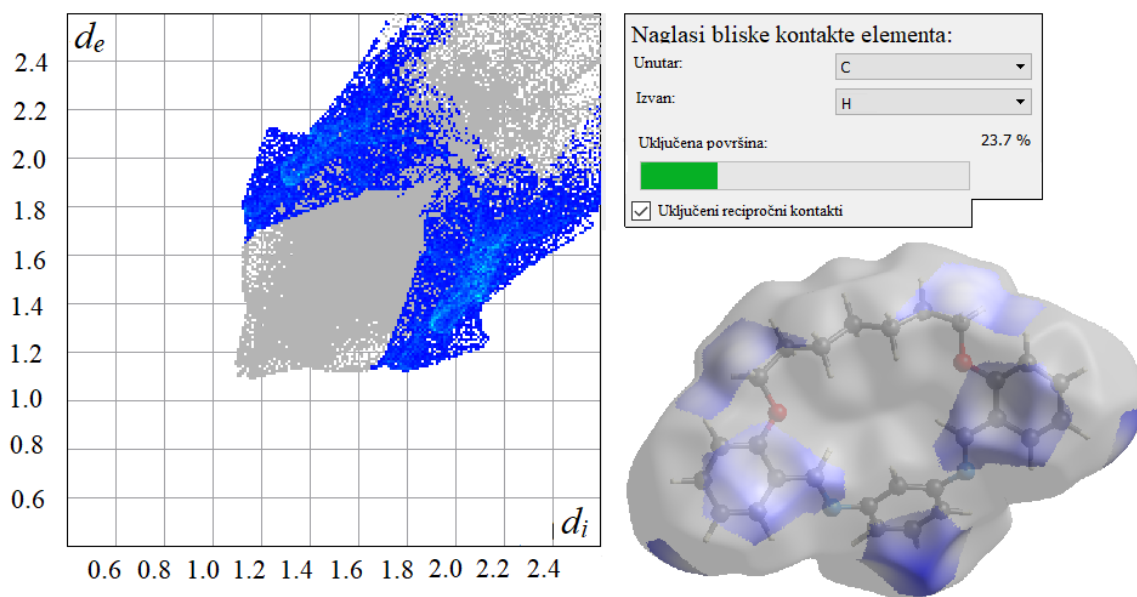
Naziv	Min	Prosjek	Max	Jedinica
d i	1.098	1.735	3.202	Å
d e	1.098	1.742	3.054	Å
d norm	0.005	0.622	2.102	
Indeks oblika	-0.996	0.203	0.996	
Zaobljenost	-3.612	-1.018	0.438	

„Fingerprint Breakdown“

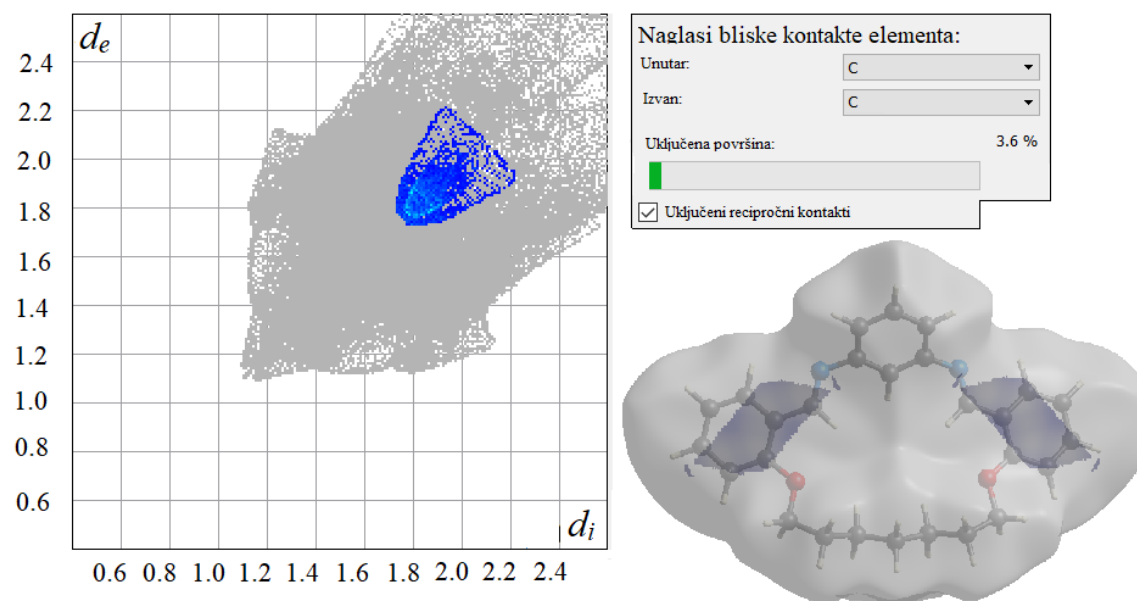
Filtriranje "otisaka prstiju" po elementima

Uključena površina (kao postotak ukupne površine)
za bliske kontakte među atomima u i izvan površine.

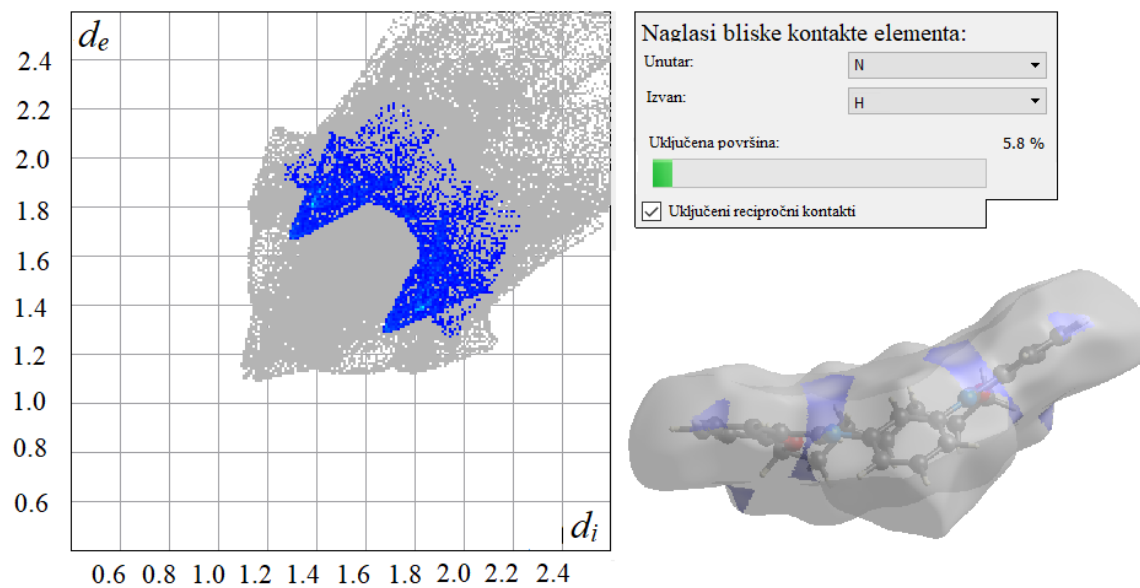
Unutarnji atom	Vanjski atom				
	C	H	O	N	
C	3.6	14.0	0.8	0.3	18.7
H	9.7	63.2	0.8	2.7	76.3
N	0.3	3.1	.	.	3.4
O	0.8	0.8	.	.	1.6
	14.4	81.0	1.6	3.0	



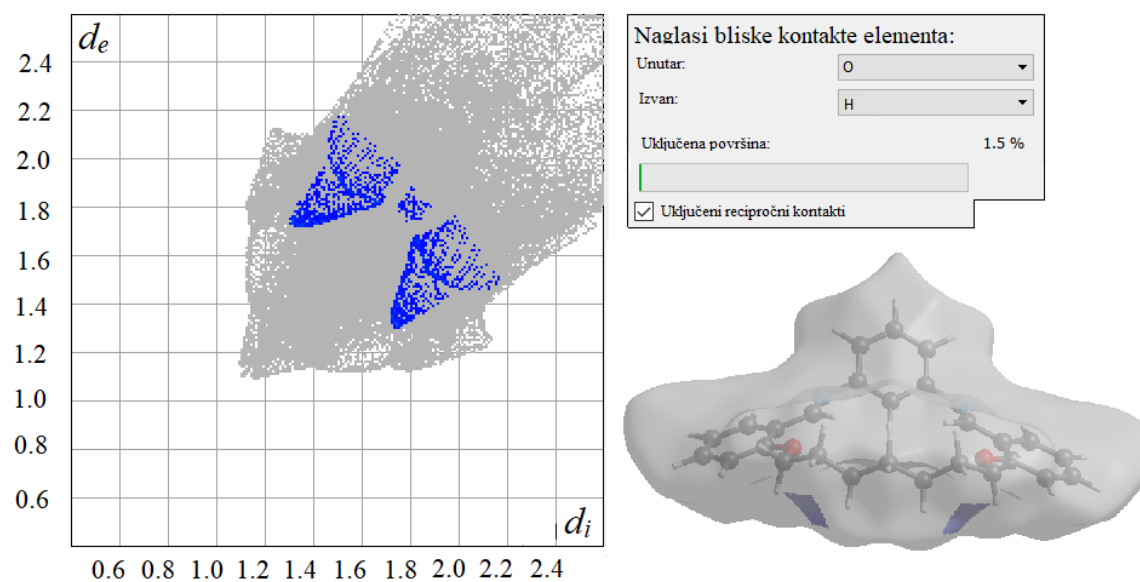
Slika 46. Graf „otiska prsta“ C-H interakcija spoja m4.



Slika 47. Graf „otiska prsta“ C-C interakcija spoja m4.



Slika 48. Graf „otiska prsta“ N-H interakcija spoja m3.



Slika 49. Graf „otiska prsta“ O-H interakcija spoja m4.

5. Zaključak

Analiza Hirshfeldove površine može služiti kao koristan dodatni dokaz međumolekulskih interakcija u kristalima čija je struktura već pretpostavljena rendgenskom difrakcijskom analizom. Metoda vezanih atomskih fragmenata vrlo dobro prikazuje elektronsku gustoću u okruženju svakoga od atoma, pa samim time i elektronsku gustoću te način pakiranja molekula u kristalu. U radu su pomoću analize d_{norm} Hirshfeldovih površina odabranih spojeva dokazanih rendgenskom difrakcijom pretpostavljeni međumolekulski kontakti te potencijalno moguće stabilizirajuće interakcije kristala koje doprinose smanjenju energije kristalnog sustava.

Analizom Hirshfeldove površine moguće je odrediti koliko prostora zauzima molekula u kristalu, gdje se nalaze najbliži kontakti među molekulama i koji atomi međusobno stupaju u takve interakcije. Program Crystal Explorer 17.5 omogućava 3D pregled Hirshfeldove površine molekule zasebno ili u kristalu te osim trodimenzionalnog prikaza omogućuje opciju proučavanja grafova „otiska prsta“ kojima se postojeći kontakti prikazuju u 2D prikazu. Analize Hirshfeldovih površina posebno su korisne prilikom proučavanja različitih polimorfa iste tvari. Pomoću Hirshfeldove površine moguće je odrediti dominantne kontakte, jačinu interakcija i razlike između energija različitih kristalnih sustava. Sve te informacije, dostupne iz Hirshfeldovih površina omogućuju znanstvenicima bolje razumijevanje polimorfnih kristala i razloga njihovog nastajanja.

Sve većim pomacima u područjima kristalnog inženjerstava i računalne kemije raste i potreba za što boljim razumijevanjem kristalnog slaganja i povezivanja. Poznavanje sastava i rasporeda prirodnih kristala ili već poznatih materijala, omogućuje znanstvenicima priliku da iskoriste željena svojstva prilikom proizvodnje novog materijala specifične uporabe. Analiza Hirshfeldove površine svojim daljnjim razvojem, kristalnom inženjerstvu može omogućiti jednostavan i vizualno atraktivan prikaz pakiranja elektronske gustoće u kristalu, a time i bolji opis kristalnog prostora.

6. Literatura

- [1] <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=34004> (21.7.2021.)
- [2] D. Grdenić, *Molekule i kristali*, Školska knjiga, 5. izdanje, Zagreb, 2005.
- [3] C. Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction*, International Union of Crystallography, Book Series, Oxford University Press, 1998.
- [4] M. Hanževački, *Primjena ONIOM metode u modeliranju međumolekulskih interakcija u kristalima*, Istraživački rad za rektorovu nagradu, Zagreb, 2014.
- [5] G.R. Desiraju, J.J. Vittal, A. Ramanan, *Crystal Engineering: A Textbook*, World Scientific Publishing Company Inc., New Jersey, 2011 (25-43)
- [6] G.R. Desiraju, *Crystal engineering: From Molecule to Crystal*, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 27, 9952–9967
- [7] <http://eskola.chem.pmf.hr/udzbenik/u104/Kristalografija.htm> (3.8.2021.)
- [8] <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=34011> (5.8.2021.)
- [9] http://www.minsocam.org/msa/collectors_corner/arc/hauyiv.htm (29.7.2021.)
- [10] M. Zelić, *Kemijski seminar I: Supramolekulska kemija i mehanokemijska sinteza*, Seminarski rad, Zagreb, 2017.
- [11] J. Mohanty, S. Dutta Choudhury, N. Barooah, H. Pal, and A.C. Bhasikuttan, *Mechanistic Aspects of Host–Guest Binding in Cucurbiturils: Physicochemical Properties*, Comprehensive Supramolecular Chemistry II, Volume 1, Elsevier Ltd. 2017 (435-455)
- [12] https://www.nature.com/collections/wypqwypccc?utm_source=natcomtwr_nr&utm_medium=social&utm_SupraChem18=naturemarketing (17.8.2021.)
- [13] <https://www.wur.nl/en/Research-Results/Chair-groups/Agrotechnology-and-Food-Sciences/BioNanoTechnology-2/Research/Supramolecular-interactions.htm> (15.8.2021.)
- [14] T. Balić, *Priprava i strukturna karakterizacija novih NO-donornih makrocikličkih Schiffovih baza i njihovih kompleksa*, Doktorski rad, 2013., Zagreb
- [15] M. Korica, *Priprava i karakterizacija poroznih makrocikličkih Schiffovih baza*, Diplomski rad, 2015., Osijek
- [16] J. W. Steed, D.R. Turner, K.J. Wallace, *Core and Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, Jon Wiley&Sons, West Sussex, England, 2007
- [17] M.S. Silberberg, *Chemistry: Molecular Nature of Matter and Change*, 6. edition, McGraw-Hill Higher Education, 2011
- [18] I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, 9. izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
- [19] C.A. Hunter, J.K.M. Sanders, *The Nature of π - π Interactions*, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 1990, (5525-5534)

- [20] J-H., Deng, J. Luo, Y-L. Mao, S. Lai, Y-N. Gong, D-C. Zhong, T-B. Lu, *π - π stacking interactions: Non-negligible forces for stabilizing porous supramolecular frameworks*, *Sci. Adv.*, 2020; 6
- [21] R. Thakuria, N. K. Nath, B.K. Saha, *The Nature and Applications of π - π Interactions: A Perspective*, *Cryst. Growth Des.*, 19, 2, 2019, (523–528)
- [22] D.E. Fagnani, A Sotuyo, R.K. Castellano, *π - π Interactions*, *Comprehensive Supramolecular Chemistry II*, Volume 1, Elsevier Ltd. 2017 (121-143)
- [23] A. West, *Interface Science and Technology*, Volume 21, Elsevier Ltd., 2018, (49-130)
- [24] E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich, *Angew. Chem., Int. Ed.* 42, 2003, (1210–1250); (b) F. J. M. Hoeben, P. Jonkheijm, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, *Chem. Rev.* 105, 2005, (1491–1546)
- [25] S. K. Seth, D. Sarkar, A. Roy, T. Kar, *CrystEngComm* 13 (2011) 6728–6741
- [26] M.K. Corpinot, D. K. Bučar, *A Practical Guide to the Design of Molecular Crystals*, University College London, *Crystal Growth & Design*, ACS Publications, 2018
- [27] (a) J. S. Murray, P. Lane, T. Clark, P. Politzer, *J. Mol. Model.* 13 (2007) 1033–1038.; (b) K. E. Riley, P. Hobza, *J. Chem. Theory Comput.* 4 (2008) 232–242.; (c) S. Triguero, R. Llusar, V. Polo, M. Furmigue, *Cryst. Growth Des.* 8 (2008) 2241–2247.
- [28] F.L. Hirshfeld, *Bonded-Atom Fragments for Describing Molecular Charge Densities*, *Theoret. Claim. Acta*, Berlin, 44, 1977 (129-138)
- [29] M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *Hirshfeld Surface Analysis*, *CrystEngComm*, 2009, 11, (19-32)
- [30] M. A. Spackman, Patrick G. Byrom, *A novel definition of a molecule in a crystal*, *Chemical Physics Letters* 267, 1997, (215-220)
- [31] J. J. McKinnon, A.S. Mitchell, M. A. Spackman, *Hirshfeld Surfaces: A New Tool for Visualising and Exploring Molecular Crystals*, *Chem. Eur. J.*, 4, No. 1, 1998, (2136-2141)
- [32] J.J. McKinnon, M. A. Spackman, A. S. Mitchell, *Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals*, *Acta Cryst.*, B60,2004, (627-668)
- [33] J. J. McKinnon, F.P.A. Fabbiani, M.A. Spackman, *Comparison of Polymorphic Molecular Crystal Structures through Hirshfeld Surface Analysis*, *Crystal Growth & Design*, Vol. 7, No. 4, 2007, (755-769)
- [34] T. Balić, B. Marković, J. Jazwinski, D. Matković-Čalogović, *Synthesis and structural characterization of microporous N_4O_4 -donor Schiff base macrocycle: Study of host-guest interactions and iodine sorption*, *Microporous and mesoporous Materials* 226 (2016), 53-60.

- [35] M. Paurević, A. Dandić, M. Šrajer Gajdošik, B. Vidović, F. Perdih, T. Balić, Efficient synthesis of new 17-,18-,19- and 20-membered N₂O₂-donor macrocycles by NaBH₄ reduction and metal picrate extraction studies, *J Incl Phenom Macrocycl Chem.* **97** (2020), 87–98.
- [36] T. Balić, B. Marković, J. Jazwinski, D. Matković-Čalogović, Synthesis and structural characterization of new N₂O₂-donor Schiff base macrocycles and their silver(I) coordination polymers, *Inorg. Chim. Acta* **435** (2015), 283–291.
- [37] T. Balić, B. Matasović, B. Marković, A. Šter, M. Štivojević, D. Matković-Čalogović, Synthesis, structural characterization and extraction studies of 17-, 18-, 19- and 20-membered N₂O₂-donor macrocyclic Schiff bases, *J Incl Phenom Macrocycl Chem*, **85** (2016), 217–226.

7. Dodatak

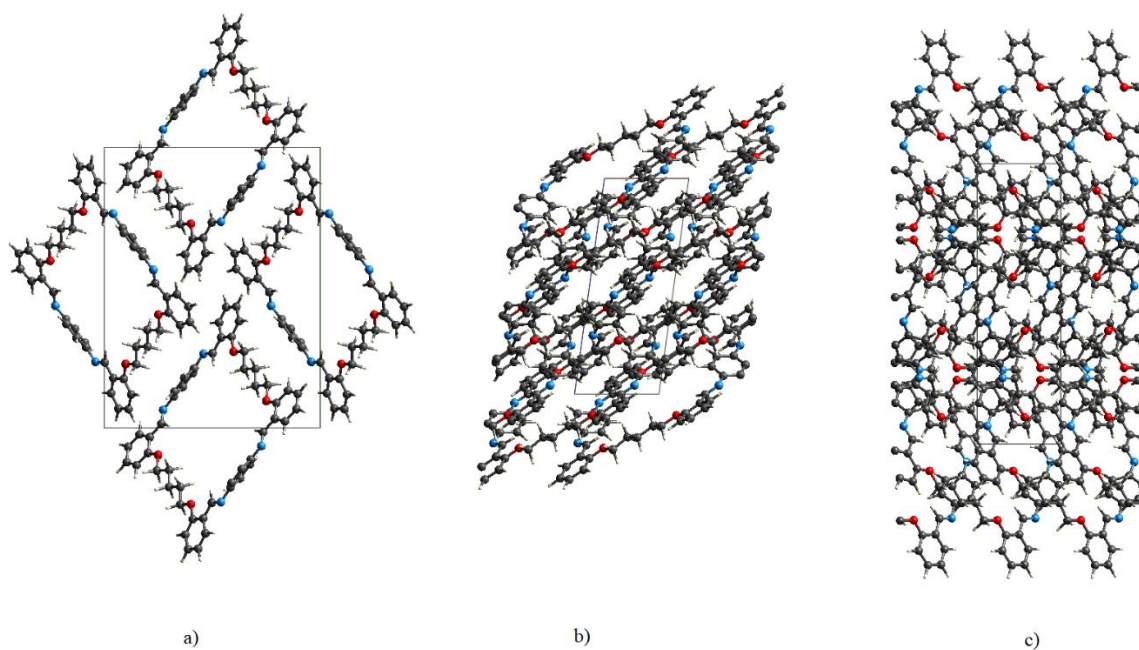
7.1. Objašnjenje kratica

MOF- „metal-organic framework compounds“ ili metalno-organske mreže

HOFs- „hydrogen-bonded organic frameworks“ ili vodikove organske mreže

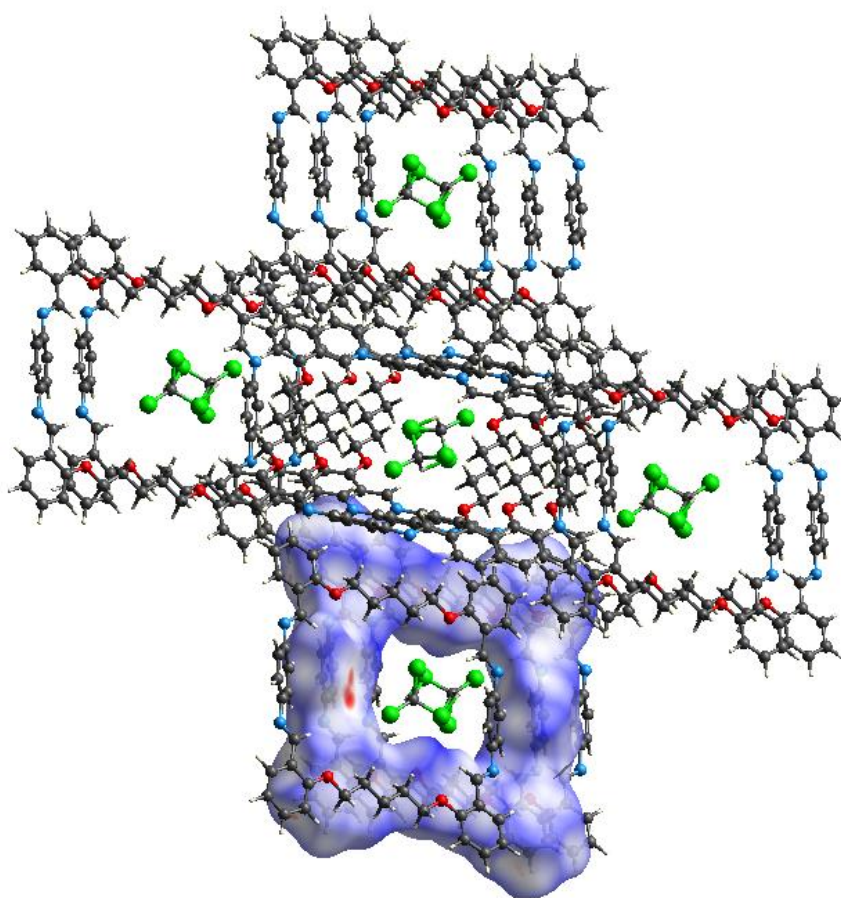
7.2. Strukture spojeva za analizu

7.2.1. Struktura spoja 1



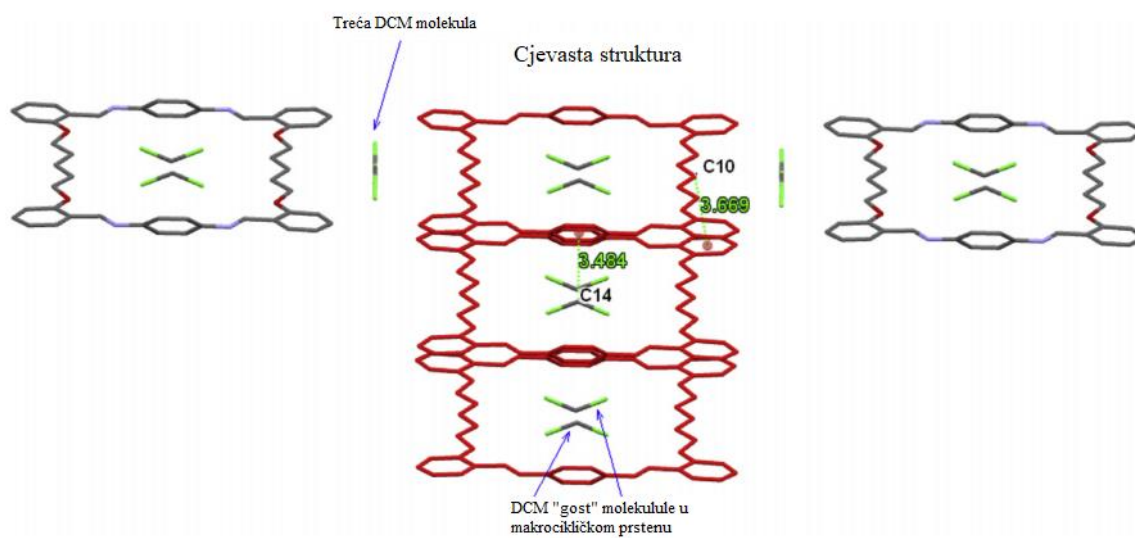
Slika 50. Pogled na jediničnu ćeliju spoja 1 kroz a) kristalnu os a, b) kristalnu os b i c) kristalnu os c.

7.2.2. Struktura spoja 1 x CLF



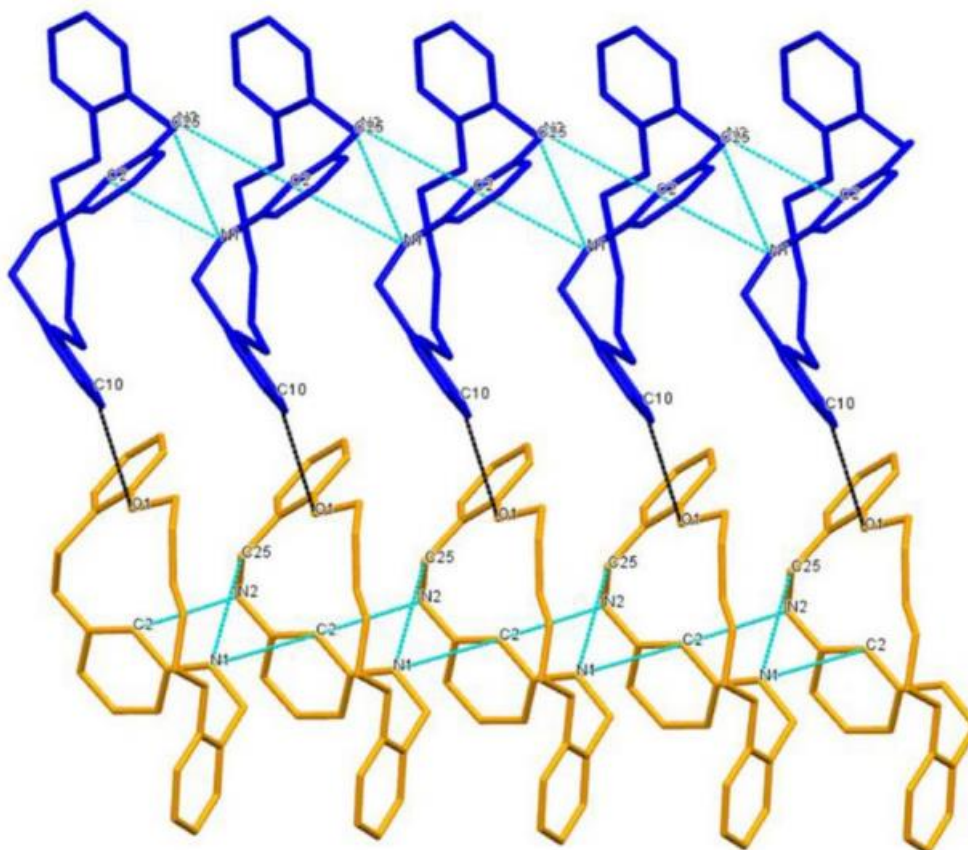
Slika 51. Prikaz Hirshfeldove površine unutar „cjevaste“ kristalne strukture spoja 1 x CLF.

7.2.3. Struktura spoja 1 x DCM



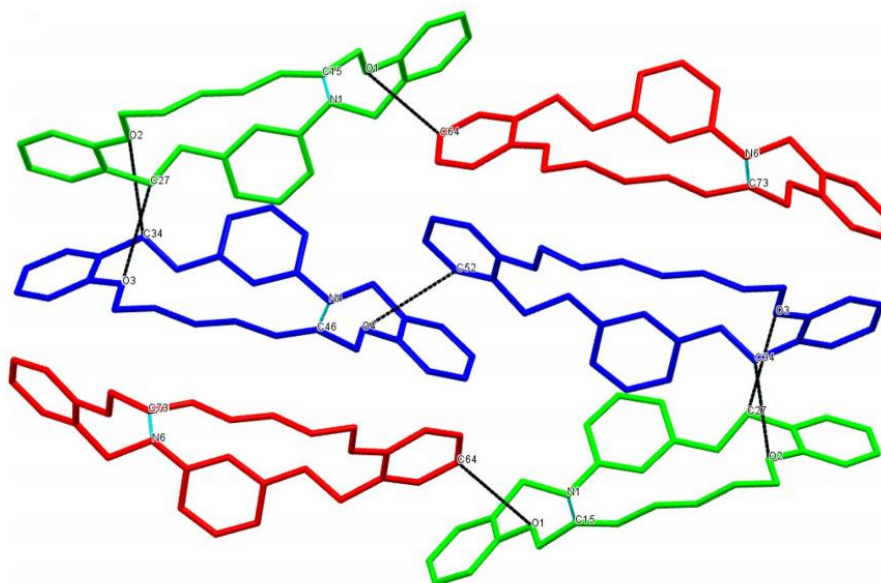
Slika 52. Struktura spoja 1 x DCM. [34]

7.2.4. Struktura spoja mDo5R



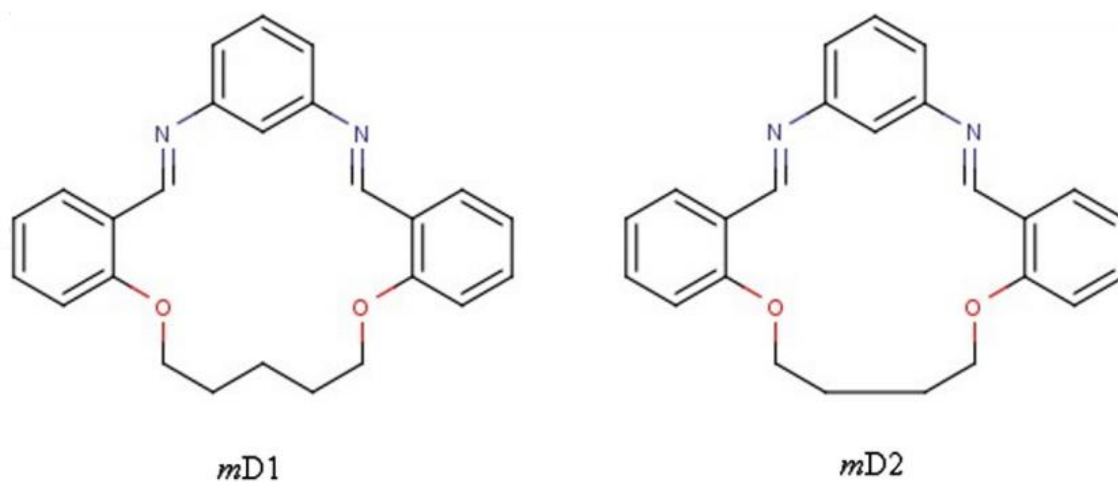
Slika 53. Struktura spoja mDo5R. [35]

7.2.5. Struktura spoja mDo7R



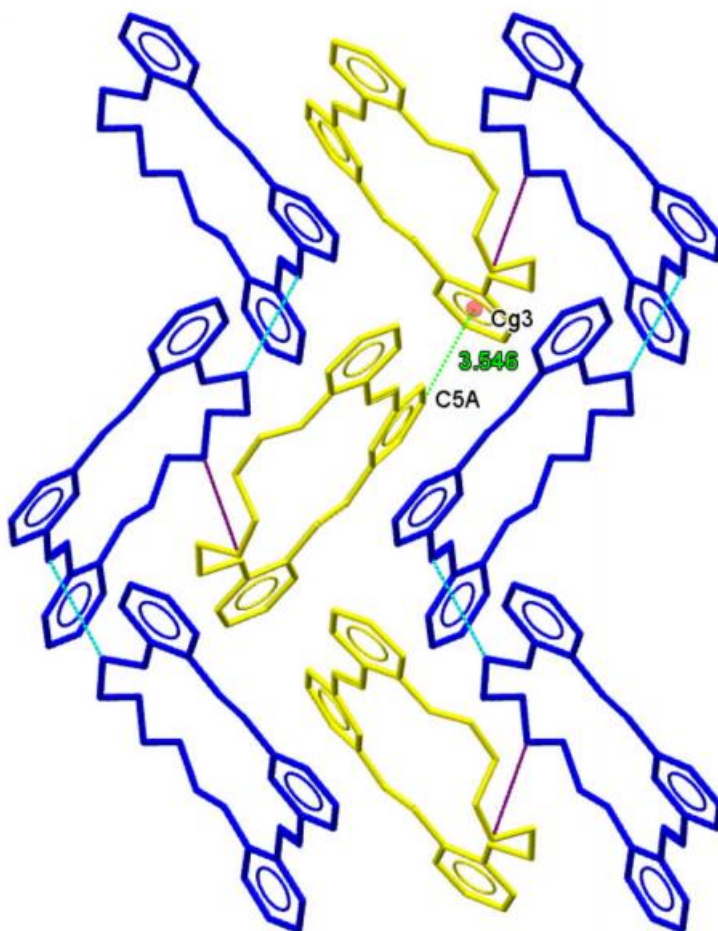
Slika 54. Struktura spoja mDo7R (različitim bojama prikazana su 3 konformera spoja). [35]

7.2.6. Struktura spoja mD1 i mD2.



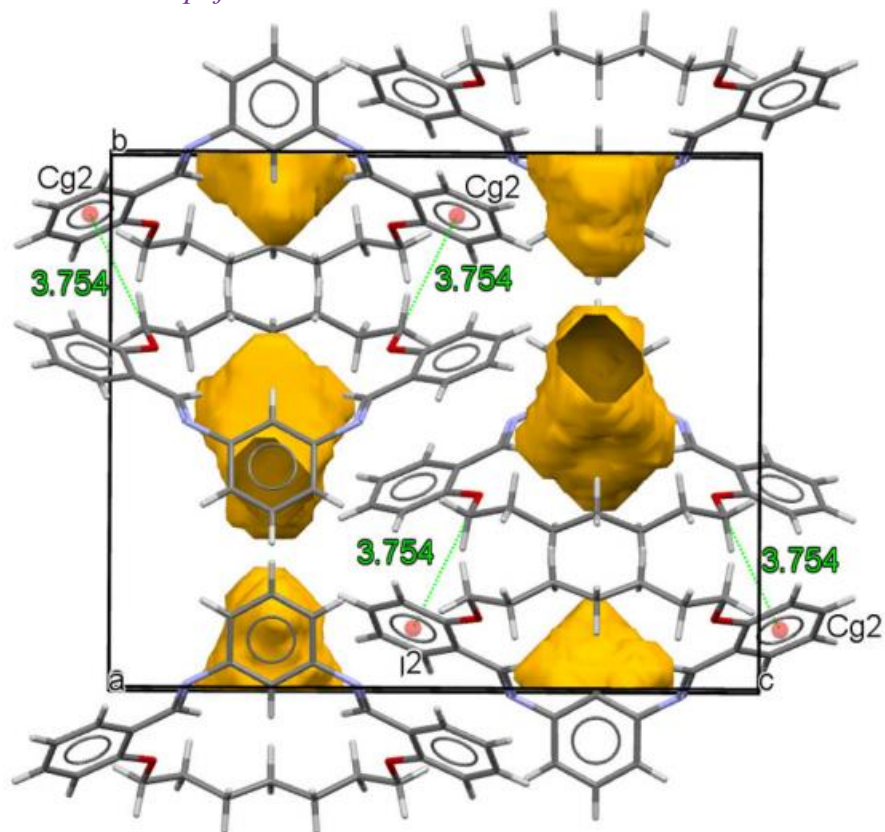
Slika 55. Strukture spojeva mD1 i mD2. [36]

7.2.8. Struktura spoja m3



Slika 56. Struktura spoja m3. [37]

7.2.9. Struktura spoja m4



Slika 57. Struktura spoja m4. [37]

7.3. Energetski izračuni

7.3.1. Energetski izračun za spoj 1.

Tablica 23. Interakcijske energije za spoj 1 u kJ/mol.

Interakcijske energije (kJ/mol)

R je udaljenost između molekularnih centroida (prosječne atomske pozicije) u Å.

Ukupne energije, za samo dva mjerena energetska modela, suma su četiri energetske komponente, primjereno razmjerni (tablica razmjernih faktora- dolje)

	N	Symop	R	El. gustoća	E_ele	E_pol	E_dis	E_rep	E_tot
	2	-x, y+1/2, -z+1/2	15.77	HF/3-21G	-12.5	-6.1	-55.6	22.4	-48.7
	2	-x, y+1/2, -z+1/2	19.82	HF/3-21G	-2.5	-1.9	-17.5	9.7	-11.7
	1	x, y, z	21.79	HF/3-21G	-1.2	-0.1	-0.9	0.0	-2.0
	1	x, y, z	6.56	HF/3-21G	-22.8	-10.9	-147.7	49.8	-123.0
	1	-x, y+1/2, -z+1/2	13.80	HF/3-21G	0.4	-2.7	-31.4	13.8	-18.4
	1	x, y, z	13.11	HF/3-21G	0.2	-0.4	-4.8	0.0	-4.3

Faktor razmjera za mjerene energetske modele

See Mackenzie et al. IUCr (2017)

Energetski model	k_ele	k_pol	k_disp	k_rep
CE-HF ... HF/3-21G elektronske gustoće	1.019	0.651	0.901	0.811
CE-B3LYP ... B3LYP/6-31G(d,p)elektronske gustoće	1.057	0.740	0.871	0.618

7.3.2. Energetski izračun za spoj 1 x CLF.

Tablica 24. Interakcijske energije za spoj 1 x CLF u kJ/mol.

Interakcijske energije (kJ/mol)

R je udaljenost između molekularnih centroida (prosječne atomske pozicije) u Å.

Ukupne energije, za samo dva mjerena energetska modela, suma su četiri energetske komponente, primjereno razmjerni (tablica razmjernih faktora- dolje)

	N	Symop	R	Electron Density	E_ele	E_pol	E_dis	E_rep	E_tot
	4	-x, y+1/2, -z+1/2	13.69	HF/3-21G	-0.5	-3.0	-34.3	18.2	-18.6
	2	-	13.69	HF/3-21G	0.0	nan	0.0	0.0	nan
	1	-	0.00	HF/3-21G	0.0	-3.0	0.0	0.0	-2.0
	2	-	13.69	HF/3-21G	-0.6	-0.0	-0.6	0.0	-1.2

Faktor razmjera za mjerene energetske modele

See Mackenzie et al. IUCr (2017)

Energy Model	k_ele	k_pol	k_disp	k_rep
CE-HF ... HF/3-21G electron densities	1.019	0.651	0.901	0.811
CE-B3LYP ... B3LYP/6-31G(d,p) electron densities	1.057	0.740	0.871	0.618

7.3.3. Energetski izračun za spoj mDo5R

Tablica 25. Interakcijske energije za spoj mDo5R u kJ/mol.

Interakcijske energije (kJ/mol)
R je udaljenost između molekularnih centroida (prosječne atomske pozicije) u Å.

Ukupne energije, za samo dva mjerena energetska modela, suma su četiri energetske komponente, primjereno razmjerni (tablica razmjernih faktora- dolje)

	N	Symp	R	Electron Density	E_ele	E_pol	E_dis	E_rep	E_tot
	2	x, y, z	4.93	HF/3-21G	-19.3	-14.1	-101.5	43.6	-85.0
	1	-x, -y, -z	11.66	HF/3-21G	2.5	-1.0	-20.2	8.4	-9.5
	2	-x+1/2, y+1/2, -z+1/2	11.23	HF/3-21G	-7.5	-2.7	-31.1	16.4	-24.1
	2	x+1/2, -y+1/2, z+1/2	10.98	HF/3-21G	-2.2	-0.6	-7.4	1.2	-8.3
	2	x+1/2, -y+1/2, z+1/2	11.03	HF/3-21G	-0.6	-0.4	-10.9	4.5	-7.1
	2	-x+1/2, y+1/2, -z+1/2	11.35	HF/3-21G	-6.3	-2.2	-28.5	15.3	-21.2
	1	-x, -y, -z	10.65	HF/3-21G	-9.5	-5.3	-33.4	16.5	-29.8
	1	-x, -y, -z	11.73	HF/3-21G	-6.4	-1.9	-23.2	7.5	-22.5
	1	-x, -y, -z	12.80	HF/3-21G	0.1	-0.6	-15.2	8.2	-7.4

Faktor razmjera za mjerene energetske modele
See Mackenzie et al. IUCrJ (2017)

Energy Model	k_ele	k_pol	k_disp	k_rep
CE-HF ... HF/3-21G electron densities	1.019	0.651	0.901	0.811
CE-B3LYP ... B3LYP/6-31G(d,p) electron densities	1.057	0.740	0.871	0.618

7.3.4. Energetski izračun za spoj mDo7R

Tablica 26. Interakcijske energije za spoj mDo7R u kJ/mol.

 Interakcijske energije (kJ/mol)

R je udaljenost između molekularnih centroida (prosječne atomske pozicije) u Å.

Ukupne energije, za samo dva mjerena energetska modela, suma su četiri energetske komponente, primjereno razmjerni (tablica razmjernih faktora- dolje)

	N	Symop	R	Electron Density	E_ele	E_pol	E_dis	E_rep	E_tot
	1	-	16.55	HF/3-21G	-0.3	-0.6	-8.9	5.1	-4.5
	0	-	17.02	HF/3-21G	0.0	nan	0.0	0.0	nan
	0	-	12.93	HF/3-21G	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0	-	10.12	HF/3-21G	0.3	-0.2	-2.6	0.0	-2.2
	0	-x, y+1/2, -z	18.98	HF/3-21G	0.4	-0.0	-0.5	0.0	-0.1
	0	-	18.81	HF/3-21G	-9.0	-7.5	-39.4	13.0	-38.9
	0	-	5.97	HF/3-21G	0.4	-0.0	-0.5	0.0	-0.1
	0	x, y, z	7.95	HF/3-21G	-9.0	-7.5	-39.4	13.0	-38.9
	0	-	13.50	HF/3-21G	-7.9	-1.8	-26.3	16.2	-19.8
	0	-x, y+1/2, -z	6.97	HF/3-21G	-3.1	-3.8	-49.3	20.5	-33.4
	0	-	15.56	HF/3-21G	-3.8	-1.2	-15.7	8.5	-11.8
	1	-	16.60	HF/3-21G	-2.7	-0.6	-10.4	6.6	-7.2
	0	-	6.05	HF/3-21G	0.4	-0.0	-0.5	0.0	-0.1
	0	-	13.56	HF/3-21G	-8.6	-1.6	-26.1	13.4	-22.4
	1	-	14.99	HF/3-21G	-0.2	-0.2	-2.8	0.0	-2.9
	0	-	17.02	HF/3-21G	0.4	-0.0	-0.6	0.0	-0.2
	0	-	13.70	HF/3-21G	0.1	-0.0	-0.0	0.0	0.1
	0	-	15.87	HF/3-21G	0.1	-0.0	-0.0	0.0	0.1
	0	-x, y+1/2, -z	16.66	HF/3-21G	0.5	-0.0	-0.4	0.0	0.2
	0	-	17.66	HF/3-21G	0.3	-0.0	-0.3	0.0	0.0
	0	-	12.80	HF/3-21G	0.0	-0.0	-0.1	0.0	-0.0
	0	-	29.95	HF/3-21G	0.5	-0.0	-0.4	0.0	0.2
	0	x, y, z	30.07	HF/3-21G	0.1	-0.0	-0.0	0.0	0.1
	0	x, y, z	29.00	HF/3-21G	0.1	-0.0	-0.0	0.0	0.1

 Faktor razmjera za mjerene energetske modele

See Mackenzie et al. IUCr (2017)

Energy Model	k_ele	k_pol	k_disp	k_rep
CE-HF ... HF/3-21G electron densities	1.019	0.651	0.901	0.811
CE-B3LYP ... B3LYP/6-31G(d,p) electron densities	1.057	0.740	0.871	0.618

7.3.5. Energetski izračun za spoj mD1.

Tablica 27. Interakcijske energije za spoj mD1 u kJ/mol.

 Interakcijske energije (kJ/mol)

R je udaljenost između molekularnih centroida (prosječne atomske pozicije) u Å.

Ukupne energije, za samo dva mjerena energetska modela, suma su četiri energetske komponente, primjereno razmjerni (tablica razmjernih faktora- dolje)

	N	Symop	R	Electron Density	E_ele	E_pol	E_dis	E_rep	E_tot
	1	-x, -y, -z	16.15	HF/3-21G	-0.6	-0.0	-0.8	0.0	-1.3
	2	-x, y+1/2, -z+1/2	13.51	HF/3-21G	0.0	-0.4	-7.2	2.2	-4.9
	1	x, -y+1/2, z+1/2	8.66	HF/3-21G	-11.5	-4.5	-38.0	15.5	-36.3
	1	-	6.09	HF/3-21G	0.0	nan	0.0	0.0	nan
	1	-	16.15	HF/3-21G	0.0	-0.0	0.0	0.0	-0.0
	1	-	11.97	HF/3-21G	0.0	-0.4	-7.2	2.2	-4.9
	1	-	8.15	HF/3-21G	0.7	-0.1	-1.8	0.0	-0.9
	1	x, y, z	16.46	HF/3-21G	0.2	-0.0	-0.2	0.0	0.1
	1	-x, -y, -z	13.96	HF/3-21G	0.8	-0.1	-0.8	0.0	-0.0
	1	x, -y+1/2, z+1/2	11.65	HF/3-21G	0.7	-0.1	-1.8	0.0	-0.9
	1	-	16.80	HF/3-21G	-0.2	-0.0	-0.1	0.0	-0.3
	1	-	15.16	HF/3-21G	0.3	-0.0	-0.1	0.0	0.2
	1	-	17.17	HF/3-21G	0.2	-0.0	-0.2	0.0	0.1
	1	-	13.49	HF/3-21G	0.8	-0.1	-0.8	0.0	-0.0
	1	x, y, z	10.95	HF/3-21G	-0.6	-0.2	-2.1	0.0	-2.6
	1	-x, -y, -z	17.89	HF/3-21G	-0.0	-0.1	-1.9	0.1	-1.7
	1	-	28.04	HF/3-21G	0.1	-0.0	-0.0	0.0	0.1
	1	-	12.90	HF/3-21G	-11.6	-2.4	-25.5	16.0	-23.4
	1	-	13.81	HF/3-21G	0.8	-0.1	-0.6	0.0	0.2
	1	-	24.91	HF/3-21G	-0.1	-0.0	-0.0	0.0	-0.1
	1	x, y, z	27.14	HF/3-21G	0.1	-0.0	-0.0	0.0	0.1
	1	-x, -y, -z	12.39	HF/3-21G	-11.6	-2.4	-25.5	16.0	-23.4
	1	-x, y+1/2, -z+1/2	14.29	HF/3-21G	0.8	-0.1	-0.6	0.0	0.2
	1	x, -y+1/2, z+1/2	24.57	HF/3-21G	-0.1	-0.0	-0.0	0.0	-0.1
	1	-	4.94	HF/3-21G	-0.6	-0.2	-2.1	0.0	-2.6
	1	-	17.58	HF/3-21G	0.1	-0.0	-0.0	0.0	0.0

 Faktor razmjera za mjerene energetske modele

See Mackenzie et al. IUCr (2017)

Energy Model	k_ele	k_pol	k_disp	k_rep
CE-HF ... HF/3-21G electron densities	1.019	0.651	0.901	0.811
CE-B3LYP ... B3LYP/6-31G(d,p) electron densities	1.057	0.740	0.871	0.618

7.3.6. Energetski izračun za spoj mD2.

Tablica 28. Interakcijske energije za spoj mD2 u kJ/mol.

 Interakcijske energije (kJ/mol)

R je udaljenost između molekularnih centroida (prosječne atomske pozicije) u Å.

Ukupne energije, za samo dva mjerena energetska modela, suma su četiri energetske komponente, primjereno razmjerni (tablica razmjernih faktora- dolje)

	N	Symp	R	Electron Density	E_ele	E_pol	E_dis	E_rep	E_tot
	1	-	9.00	HF/3-21G	-12.9	-8.5	-33.5	14.0	-37.5
	1	-x, -y, -z	10.31	HF/3-21G	-61.6	-4.5	-103.5	155.6	-32.8
	1	-	9.45	HF/3-21G	-4.3	-2.5	-21.5	5.2	-21.1
	2	x, y, z	15.67	HF/3-21G	6.1	-2.5	-15.7	5.8	-4.9
	1	-	10.99	HF/3-21G	11.3	-4.8	-25.7	9.6	-6.9
	1	-x, -y, -z	10.70	HF/3-21G	-81.4	-4.3	-73.5	201.5	11.5
	1	-	10.97	HF/3-21G	1.2	-4.2	-25.5	7.3	-18.6
	1	-x, y+1/2, -z+1/2	19.40	HF/3-21G	-0.8	-0.0	-0.1	0.0	-0.9
	1	-	12.96	HF/3-21G	-0.5	-0.2	-0.8	0.0	-1.4
	1	-	20.49	HF/3-21G	0.9	-0.0	-0.1	0.0	0.8
	1	x, -y+1/2, z+1/2	18.49	HF/3-21G	-1.4	-0.0	-0.1	0.0	-1.5
	1	-	9.46	HF/3-21G	-15.4	-4.2	-20.8	6.9	-31.6
	1	-x, -y, -z	6.73	HF/3-21G	-15.6	-14.7	-118.4	51.1	-90.8
	1	-	11.59	HF/3-21G	-4.0	-3.6	-25.4	14.1	-17.8
	1	-x, -y, -z	7.32	HF/3-21G	-35.2	-13.3	-87.0	33.5	-95.7
	1	-	10.30	HF/3-21G	-5.8	-1.5	-18.9	8.3	-17.2
	1	-	12.37	HF/3-21G	1.2	-2.1	-21.8	11.3	-10.6
	1	-x, y+1/2, -z+1/2	17.23	HF/3-21G	2.5	-0.1	-0.3	0.0	2.3
	1	x, y, z	7.47	HF/3-21G	12.2	-1.6	-7.4	0.0	4.7
	1	-	13.48	HF/3-21G	2.6	-0.3	-0.7	0.0	1.8
	1	-	15.27	HF/3-21G	-1.2	-0.3	-1.1	0.0	-2.3
	1	x, -y+1/2, z+1/2	16.67	HF/3-21G	-2.3	-0.1	-0.3	0.0	-2.6

 Faktor razmjera za mjerene energetske modele

See Mackenzie et al. IUCrJ (2017)

Energy Model	k_ele	k_pol	k_disp	k_rep
CE-HF ... HF/3-21G electron densities	1.019	0.651	0.901	0.811
CE-B3LYP ... B3LYP/6-31G(d,p) electron densities	1.057	0.740	0.871	0.618

7.3.7. Energetski izračun za spoj m4.

Tablica 29. Interakcijske energije za spoj m4 u kJ/mol.

 Interakcijske energije (kJ/mol)
 R je udaljenost između molekularnih centroida (prosječne atomske pozicije) u Å.
 Ukupne energije, za samo dva mjerena energetska modela, suma su četiri energetske komponente, primjereno razmjerni (tablica razmjernih faktora- dolje)

	N	Symop	R	Electron Density	E_ele	E_pol	E_dis	E_rep	E_tot
	2	x, y, z	8.01	HF/3-21G	-4.3	-3.0	-32.7	7.8	-29.5
	2	x+1/2, -y+1/2, -z+1/2	6.63	HF/3-21G	-9.5	-4.7	-68.1	23.6	-54.9
	1	-x, -y, -z	9.81	HF/3-21G	-4.4	-4.8	-66.5	25.0	-47.3
	3	-x+1/2, y+1/2, z+1/2	12.66	HF/3-21G	-0.9	-0.6	-10.6	5.8	-6.1
	1	x, y, z	18.92	HF/3-21G	1.3	-0.1	-0.9	0.0	0.4
	2	-x, -y, -z	12.17	HF/3-21G	-8.9	-2.9	-21.6	10.8	-21.7

 Faktor razmjera za mjerene energetske modele
 See Mackenzie et al. IUCrJ (2017)

Energy Model	k_ele	k_pol	k_disp	k_rep
CE-HF ... HF/3-21G electron densities	1.019	0.651	0.901	0.811
CE-B3LYP ... B3LYP/6-31G(d,p) electron densities	1.057	0.740	0.871	0.618

8. Životopis

Osobni podaci:

Ime i prezime: Valentina Novački

Datum rođenja: 3.3.1998.

Adresa: Stjepana Brodarića 62, 31221 Josipovac, Osijek

e-mail: valentinanovacki98@gmail.com

Obrazovanje:

Srednja škola- klasična gimnazija (2012.-2016.)

Isusovačka klasična gimnazija s pravom javnosti u Osijeku, Republika Hrvatska

Preddiplomski studij kemije (2016.-2019.)

Odjel za kemiju, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku

Završni rad: „Priprava makrocikličkih spojeva s orto-vanilinom“

Mentor: doc.dr.sc. Tomislav Balić

Diplomski studij kemije (2019.-2021.)

Istraživački smjer, Odjel za kemiju, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku

Radno iskustvo:

s.Oliver, Portanova, Osijek (2016.-2021.), s.Oliver, Županijska ulica, Osijek (2020.-2021.)

Osobne vještine i kompeticije:

Strani jezici: engleski jezik (aktivno korištenje), njemački jezik (čitanje i razumijevanje)

Tehničke vještine: Microsoft Office, ChemSketch, Olex2, Mercury, Crystal Explorer 17.5

Sudjelovanja i uspjesi:

Pisanje i sudjelovanje na studentskom projektu „MasKEMbal“, Odjel za kemiju, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku (veljača 2020.)

Pisanje i sudjelovanje na studentskom projektu „Kemijski bal pod maskama“, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku (2020./2021.)

Zamjenica predsjednika Studentskog zbora Odjela za kemiju u Osijeku (2019./2020.)

Predsjednica Studentskog zbora Odjela za kemiju u Osijeku (2020./2021.)

Predstavnica Studentskog zbora Odjela za kemiju u Studenskom zboru Sveučilišta J.J. Strossmayera u Osijeku (2019./2020. i 2020./2021.)

Sudjelovanje na smotri sveučilišta 2019. (Radionica: Kristali) i 2020. (organizacija i sudjelovanje u laboratorijskim eksperimentima inspiriranim „Harry Potter“ knjigama)

Sudjelovanje na Adventu kreativnosti Sveučilišta J.J. Strossmayera u Osijeku (2019.)

Sudjelovanje na Festivalu znanosti 2021. godine: poster (Glazba u kemijskoj formuli proteina), predavanje (Pigmenti i njihova primjena kroz povijest) i izrada videozapisa (Kemijski pokusi)