

Универзитет у Београду

Факултет за физичку хемију

Nove fizičkohemiske metode

NEKOVALENTNE INTERAKCIJE

Milena Petković

**predmet: Nove fizičkohemische metode
predavanje: Nekovalentne interakcije**

?

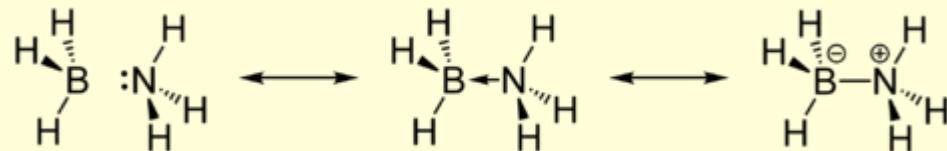
Luisova kiselina i Luisova baza



A – Luisova kiselina (akceptor elektronskog para)

B – Luisova baza (donor elektronskog para)

AB – sistem sa nekovalentnim interakcijama



Nekovalentne interakcije (NI)

Sistemi sa nekovalentnim interakcijama:
jedinjenja koja formira bar jedan par Luisove kiseline i Luisove baze.

poreklo informacija o NI:

- eksperiment (kristalne strukture, spektroskopija)
- teorijski proračuni → kooperativnost

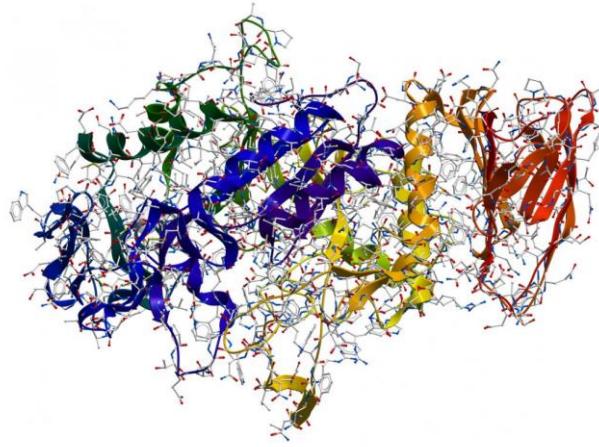
Analizirani sistemi u čvrstom i gasovitom stanju.

Problem: rastvori

Najpoznatiji predstavnici NI:

- vodonične veze
- steking interakcije

Vodonične veze: značaj



Vodonične veze: donori i akceptori

donori vodonika

atomi velike elektronegativnosti: O, N i F

- svi halogeni elementi
- većina halkogenih elemenata
- većina pnikogenih elemenata
- atomi pojedinih metala

akceptori vodonika

atomi sa slobodnim e^- parovima: O, N i F

- sistemi sa πe^-
- pojedine σ veze
- ...



- 1) dokaz da je formirana veza;
- 2) dokaz da se ova veza ostvaruje preko H koji je već vezan za D.

Vodonične veze: uzroci stabilnosti

- elektrostatičke interakcije
- perturbacija elektronske strukture dveju vrsta pri njihovom približavanju i kovalentni doprinos
- sterna odbijanja

Primer netipične vodonične veze: CH...O

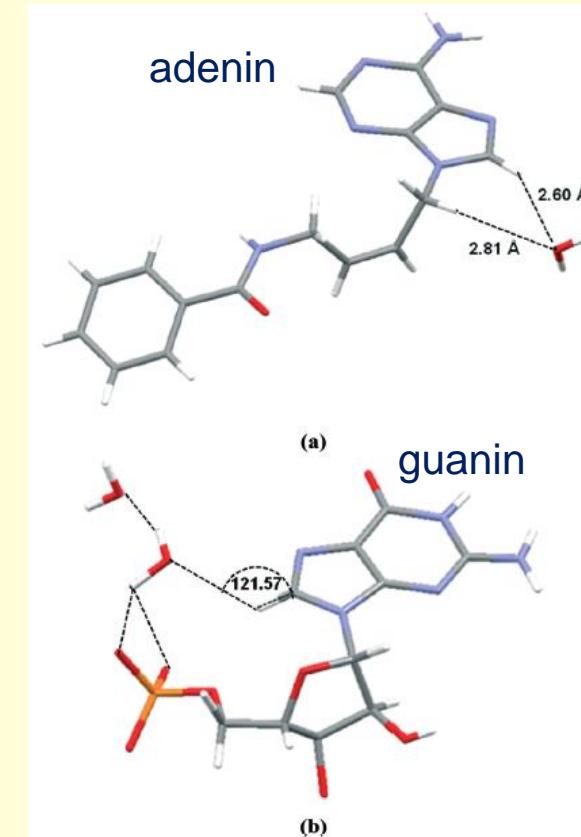
povećanje polarnosti C-H veze

- promena hibridizacije C atoma, $sp^3 \rightarrow sp$ ($HC\equiv CH$, $N\equiv CH$)
- supstituenti na C atomu koji privlače elektrone (peptidne grupe u proteinima)

značaj:

- struktura
- mehanizmi enzimskih reakcija
- ...

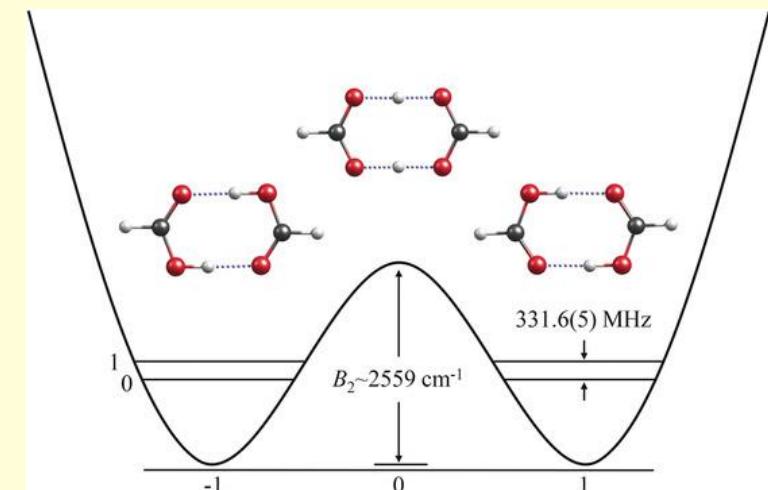
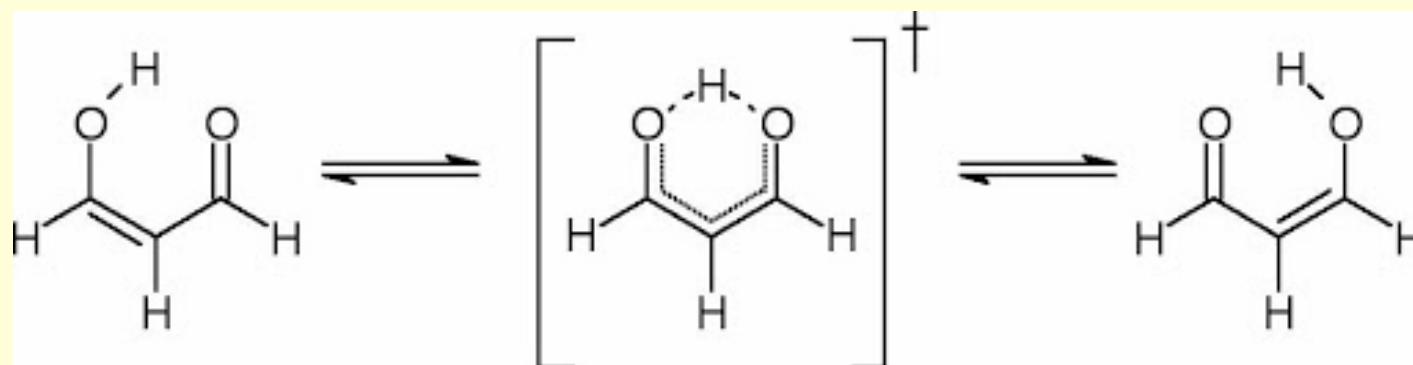
D. Ž. Veljković et al. *CrystEngComm.* 16, 2014, 10089



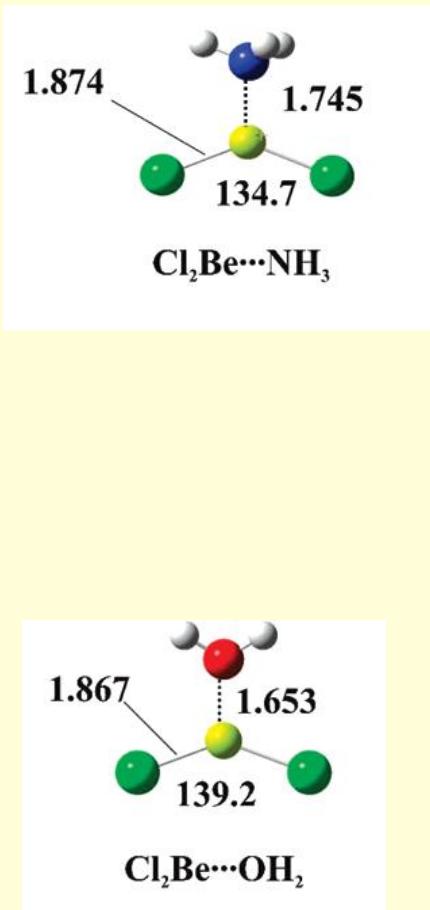
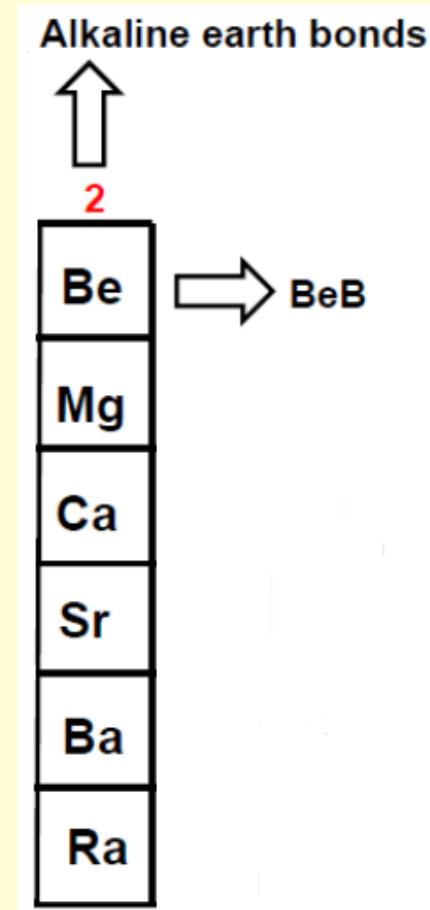
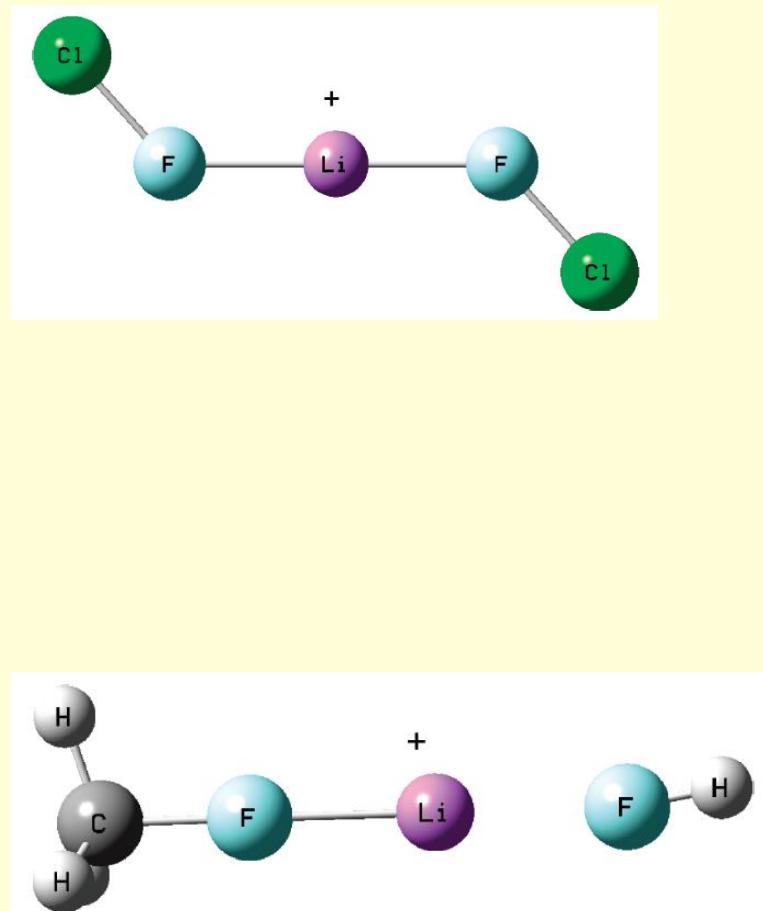
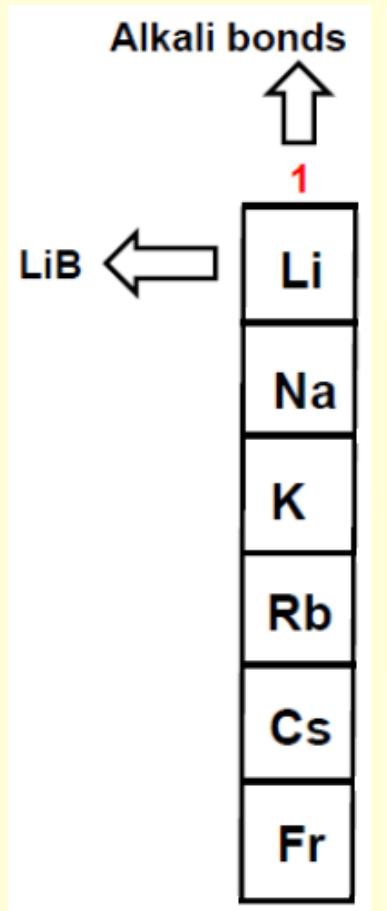
Vodonične veze: prenos H

prenos:

- vodonika ili protona
- intramolekulski i intermolekulski
- u osnovnom i u pobuđenim elektronskim stanjima
- jednostruki ili dvostruki
- simetričan i asimetričan
- ...

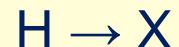


Alkalne i zemnoalkalne veze



Nova definicija → nove interakcije

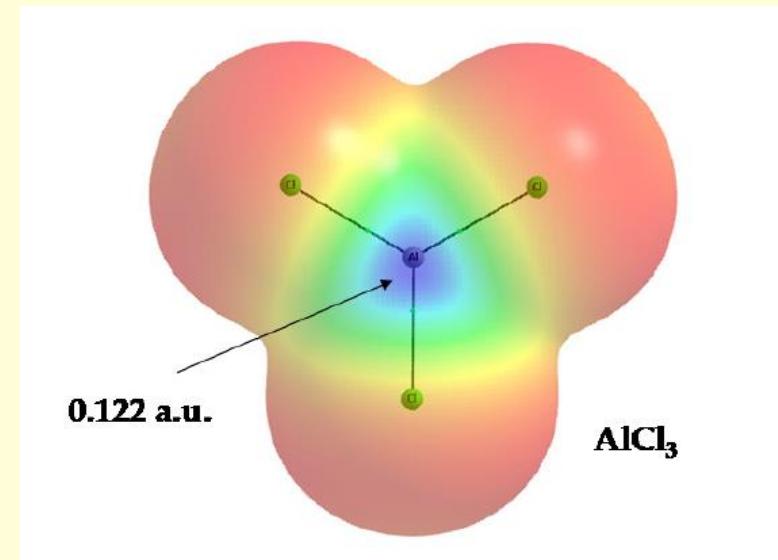
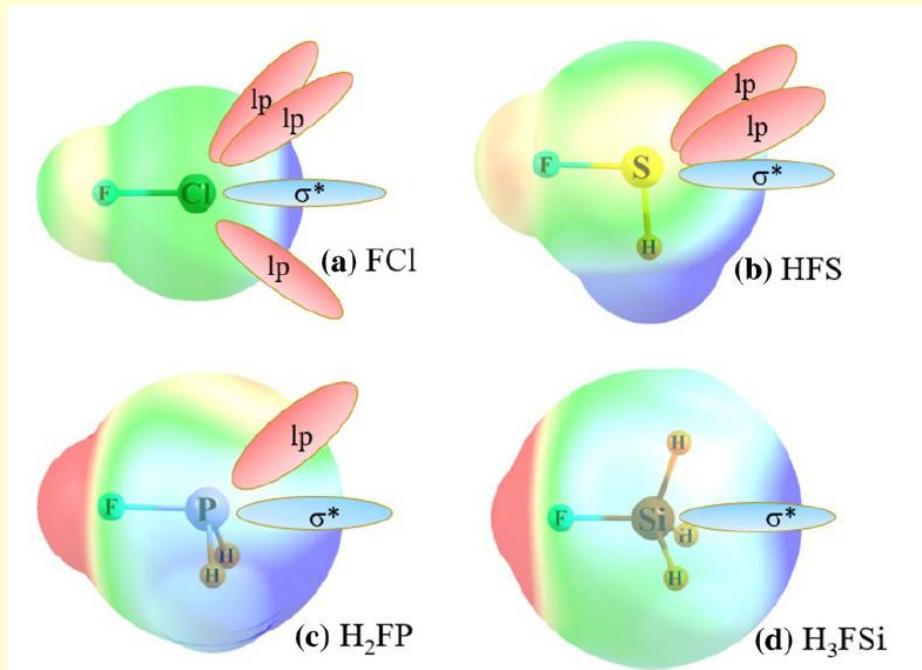
Vodonična veza: interakcija koja uključuje **premošćujući** atom vodonika.



X atom 14-18. (13) grupe periodnog sistema i ima anizotropnu raspodelu naelektrisanja

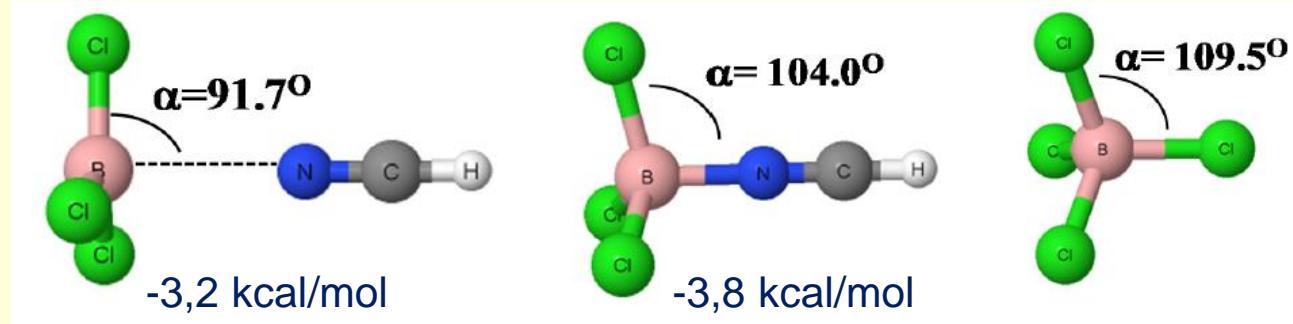


σ (π) šupljina



Trielne veze

Triel bonds
↑
13

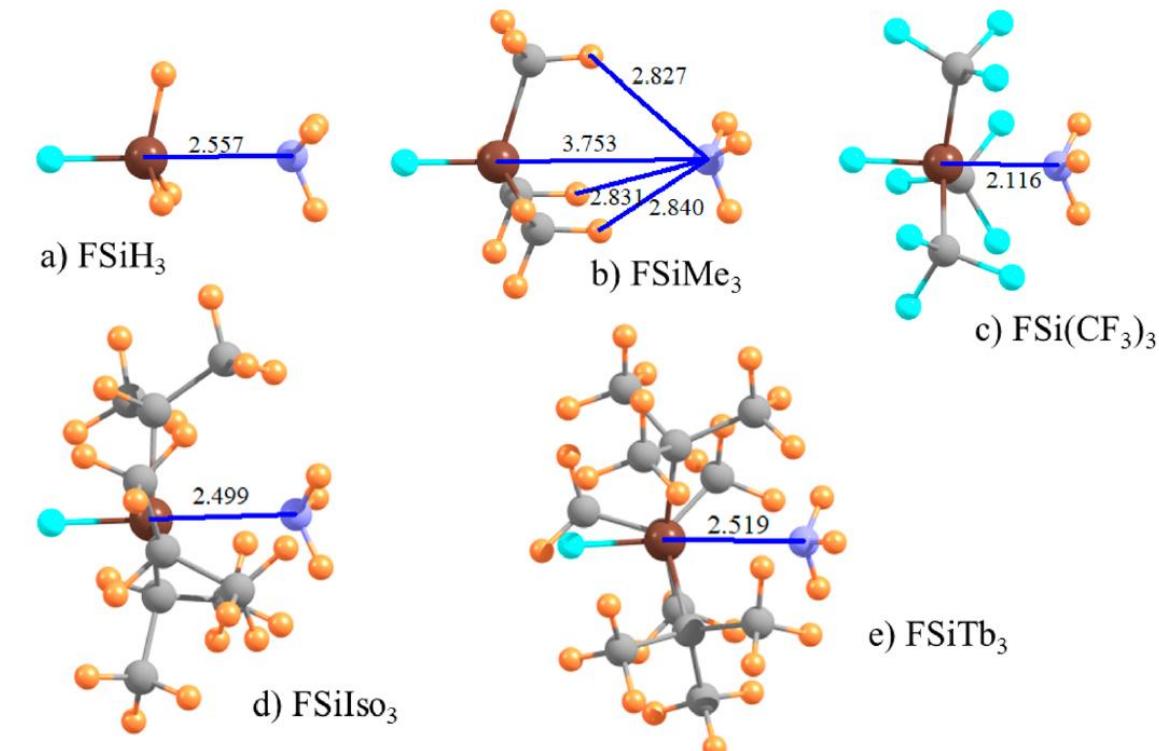


B
Al
Ga
In
Tl
Nh

Sistem	Energija veze kcal/mol
$\text{BCl}_3 \cdots \text{N}_2$	-1,5
$\text{AlH}_3 \cdots \text{NCH}$	-17,7
$\text{BH}_3 \cdots \text{NH}_3$	-30,8
$\text{AlCl}_3 \cdots \text{NH}_3$	-38,8
$\text{AlH}_3 \cdots \text{Cl}^-$	-52,2

Tetrelne veze

Tetrel bonds	↑
14	
C	
Si	
Ge	
Sn	
Pb	
Fl	



Sistem	Energija veze sa NH_3 kcal/mol
FSiH_3	-5,5
FSiMe_3	-2,2
$\text{FSi}(\text{CF}_3)_3$	-18,2
FSiIso_3	+0,2
FSiTb_3	+10,8

uticaj:

- veličine T atoma
- veličine supstituenta
- prirode supstituenta

Pnikogene i halkogene veze

Pnictogen bonds



15

N

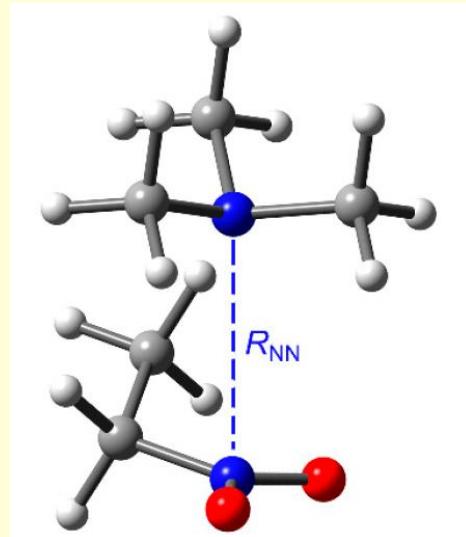
P

As

Sb

Bi

Mc



Chalcogen bonds



16

O

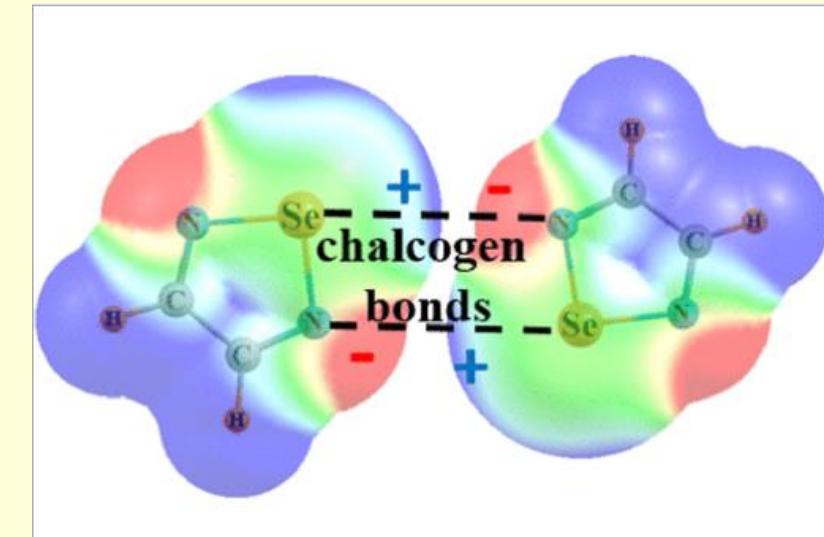
S

Se

Te

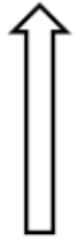
Po

Lv



Halogene veze

Halogen bonds



17

F

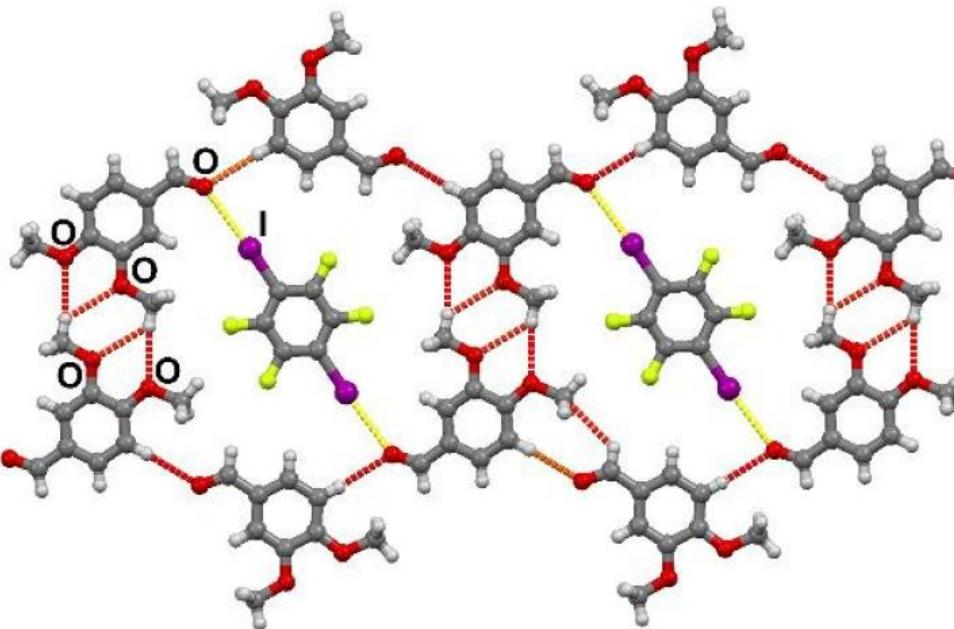
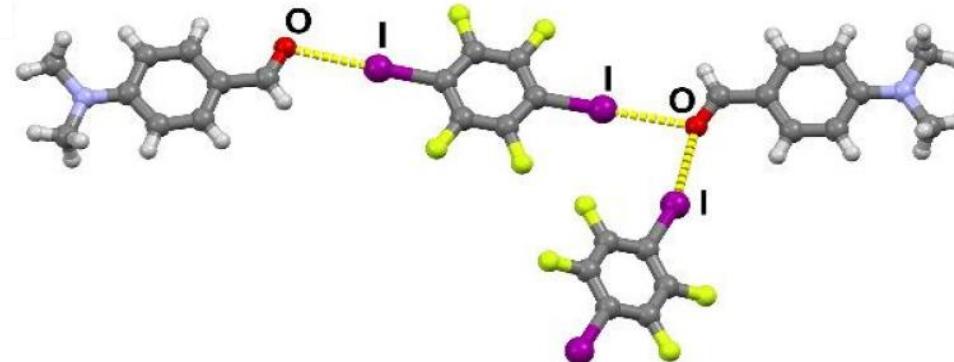
Cl

Br

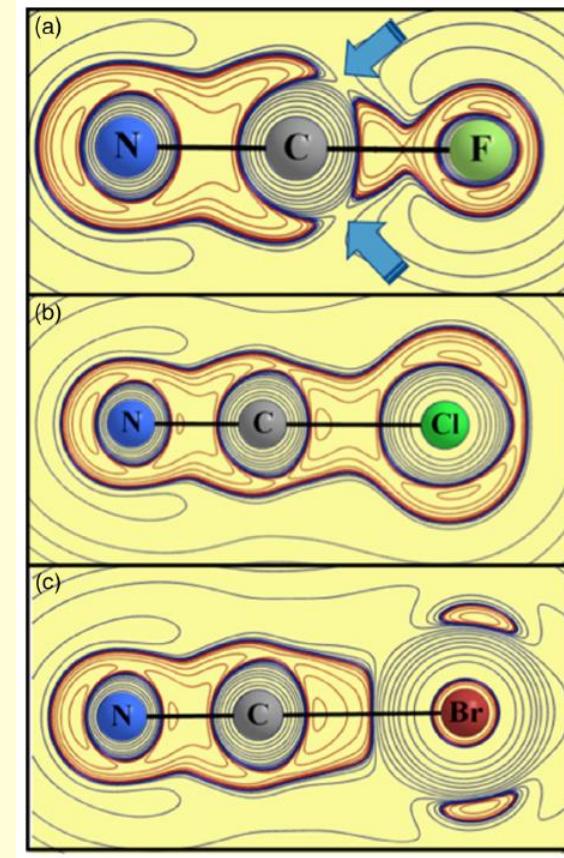
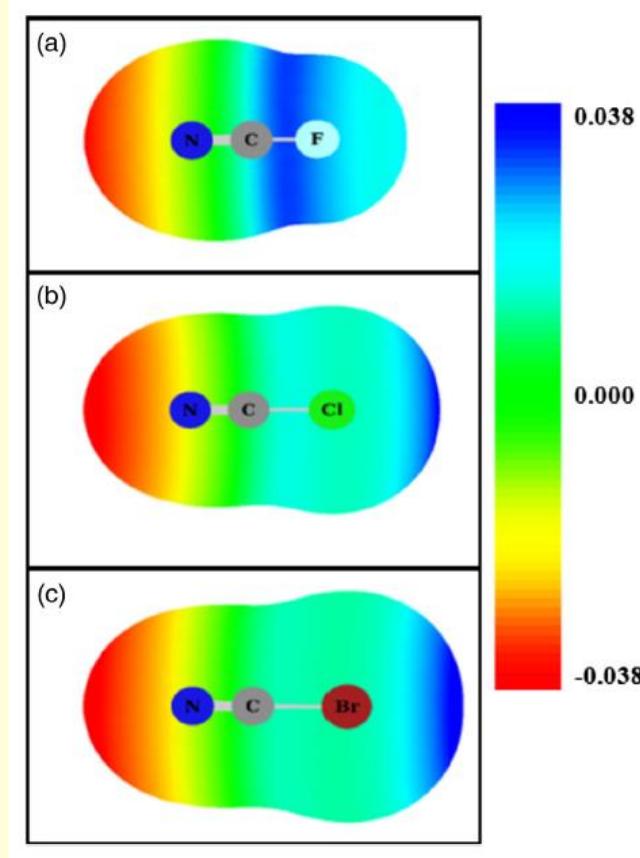
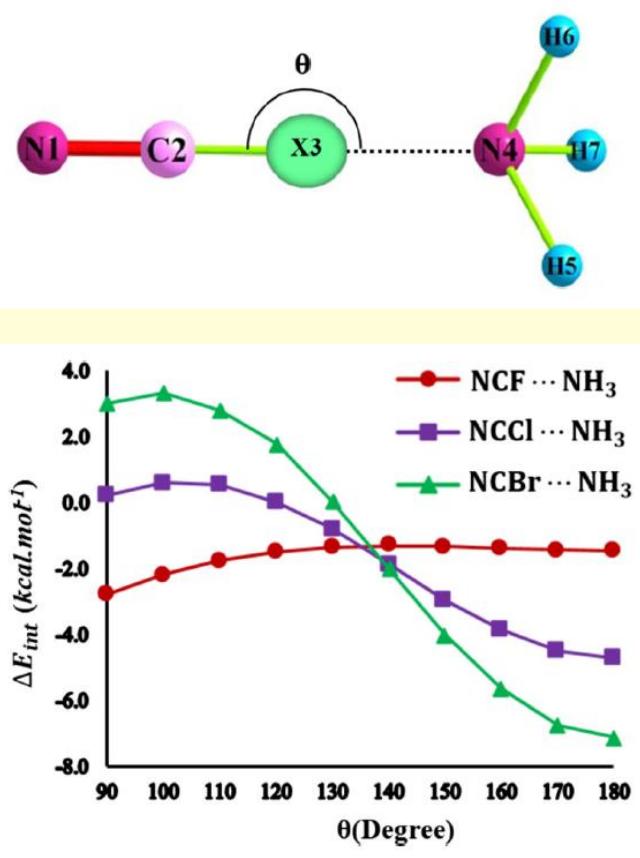
I

At

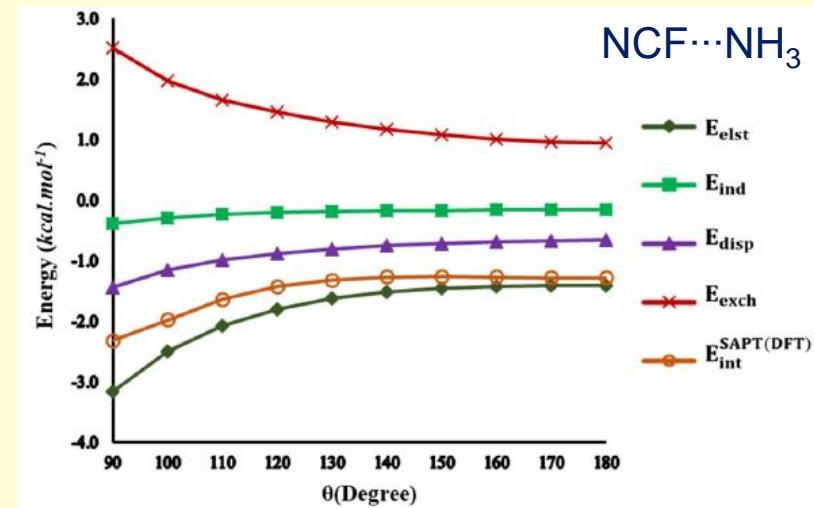
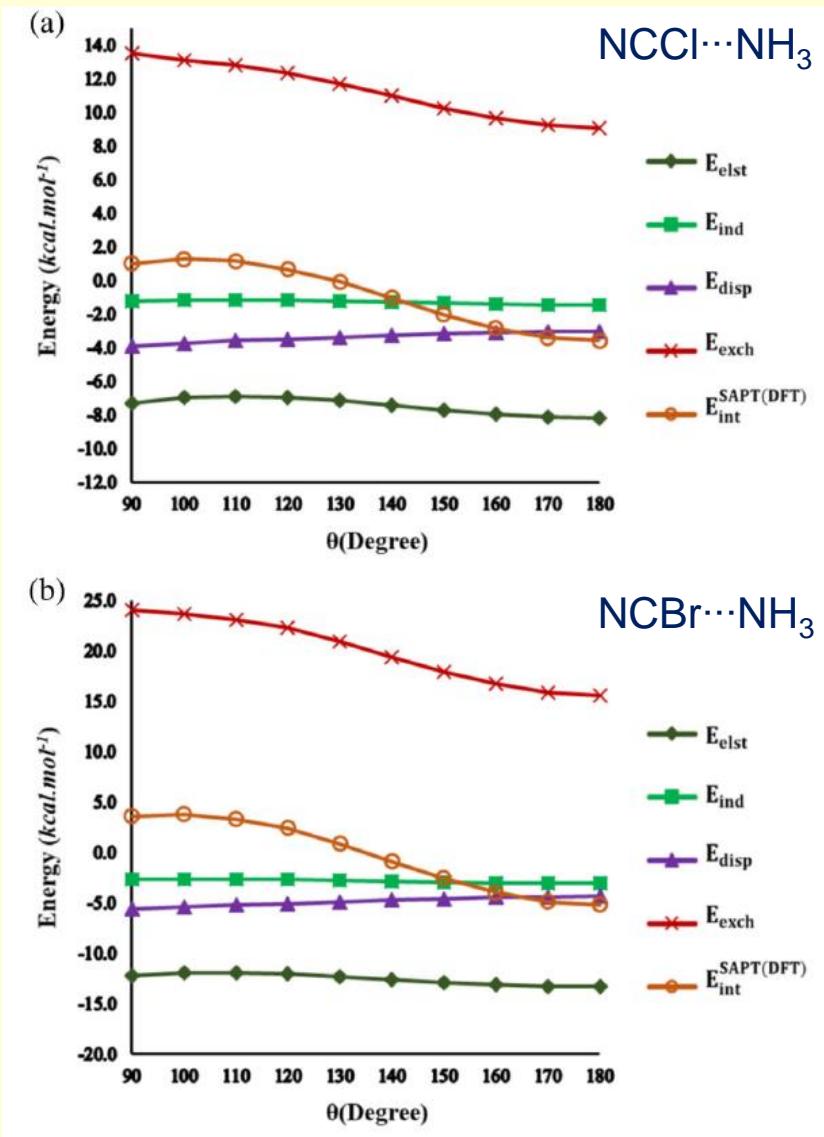
Ts



NCX...NH₃ dimeri (1)



NCX \cdots NH₃ dimeri (2)



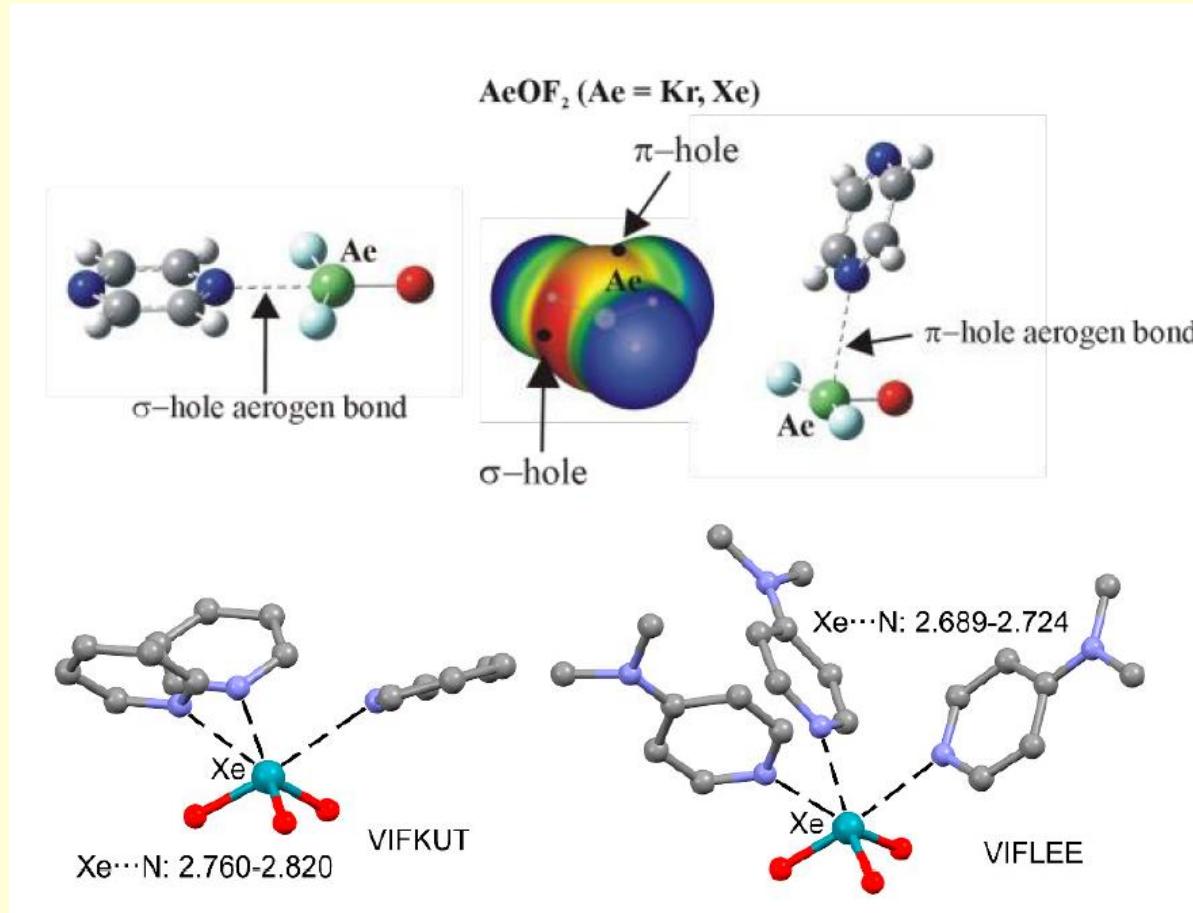
N. Orangi, K. Eskandari, *J. Comp. Chem.*
41, 2020, 1598

Aerogene veze

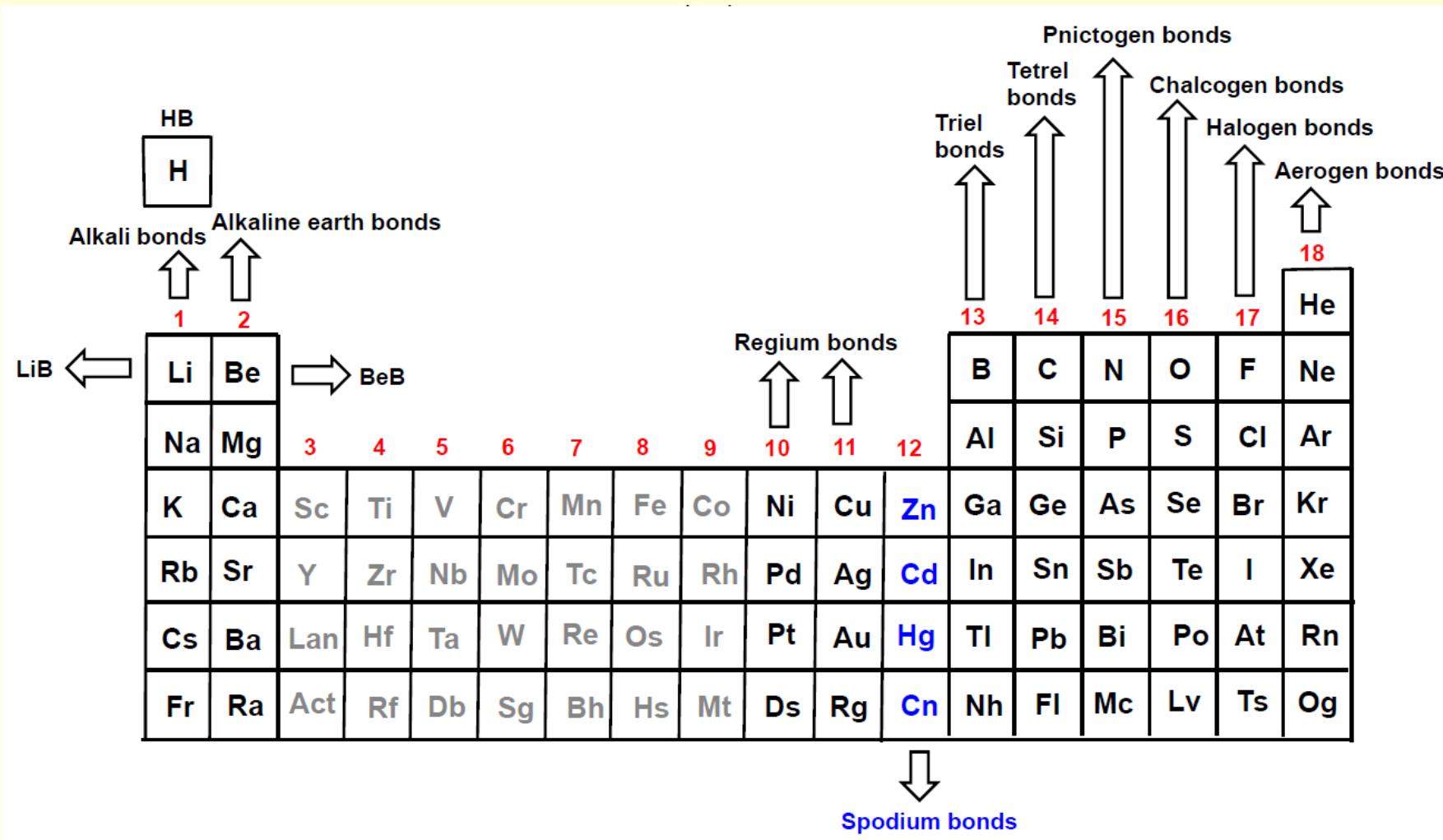
Aerogen bonds



He
Ne
Ar
Kr
Xe
Rn
Og



Naziv tipa NI potiče od Luisove kiseline



Luisove baze

anjoni

neutralni molekuli:

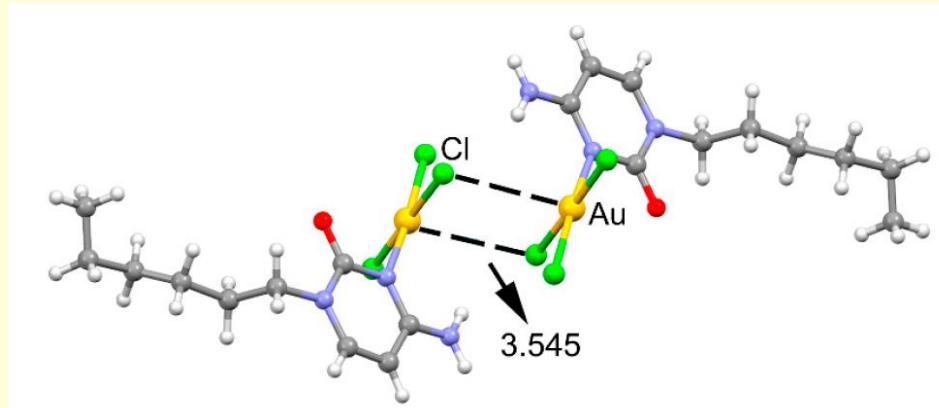
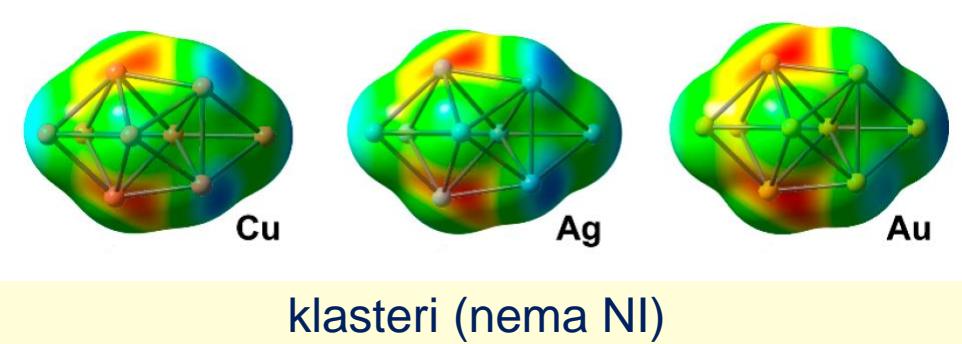
- atomi
- višestruke veze
- aromatični prstenovi
- funkcionalne grupe

Regijumske veze

Regium bonds



Ni	Cu
Pd	Ag
Pt	Au
Ds	Rg



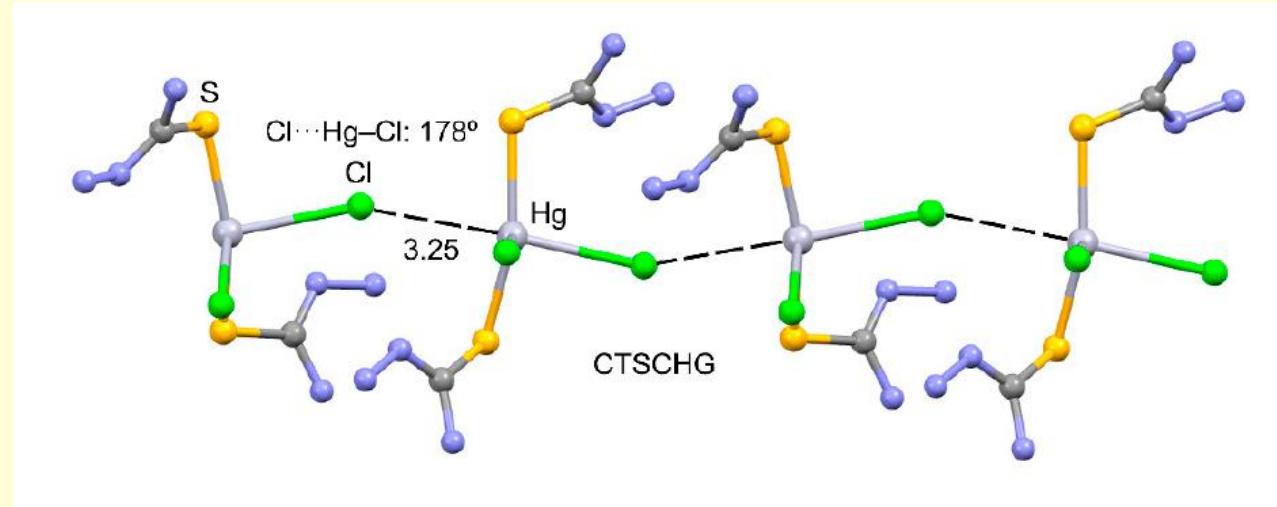
trihloro-(1-heksilcitozin)srebro(III) kompleks

Spodiumske veze

12	Zn
	Cd
	Hg
	Cn

↓

Spodium bonds



ZnO – spodium (lat)

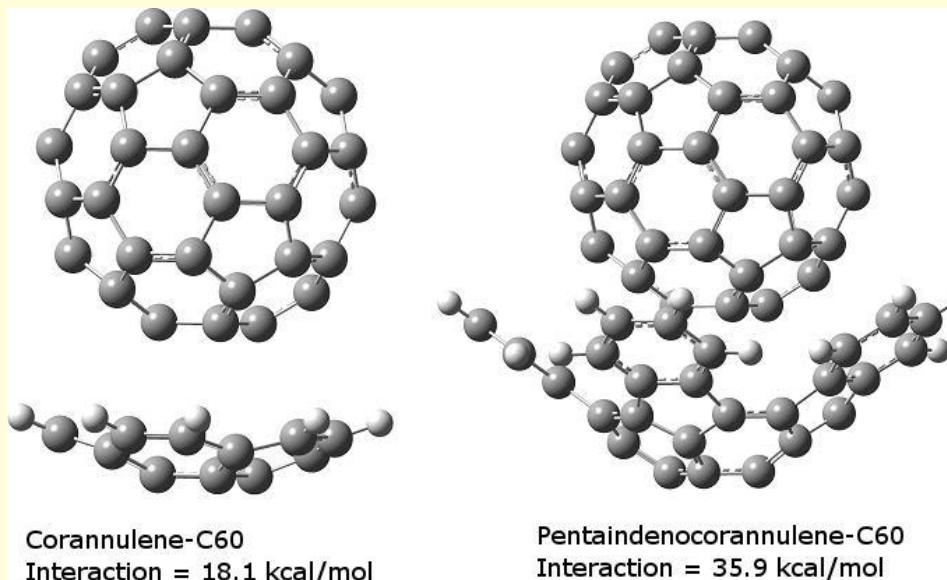
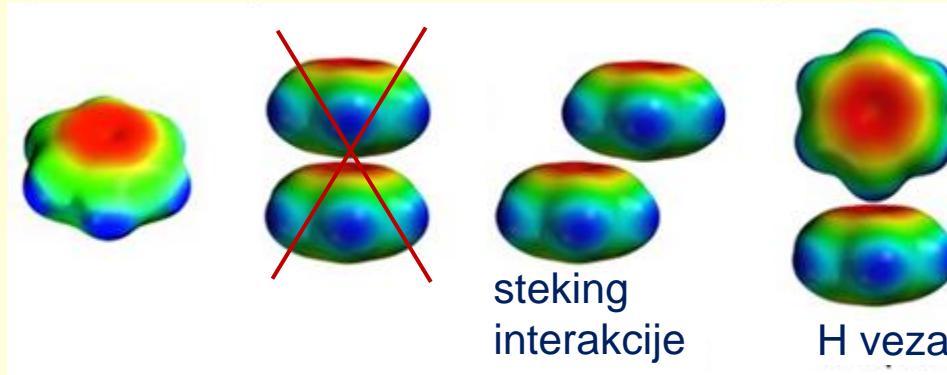
Hg-Cl veza:

- zbir van der Valsovih radijusa: 3,30 Å
- dužina Hg...Cl veze: 3,25 Å
- zbir kovalentnih radijusa: 2,39 Å

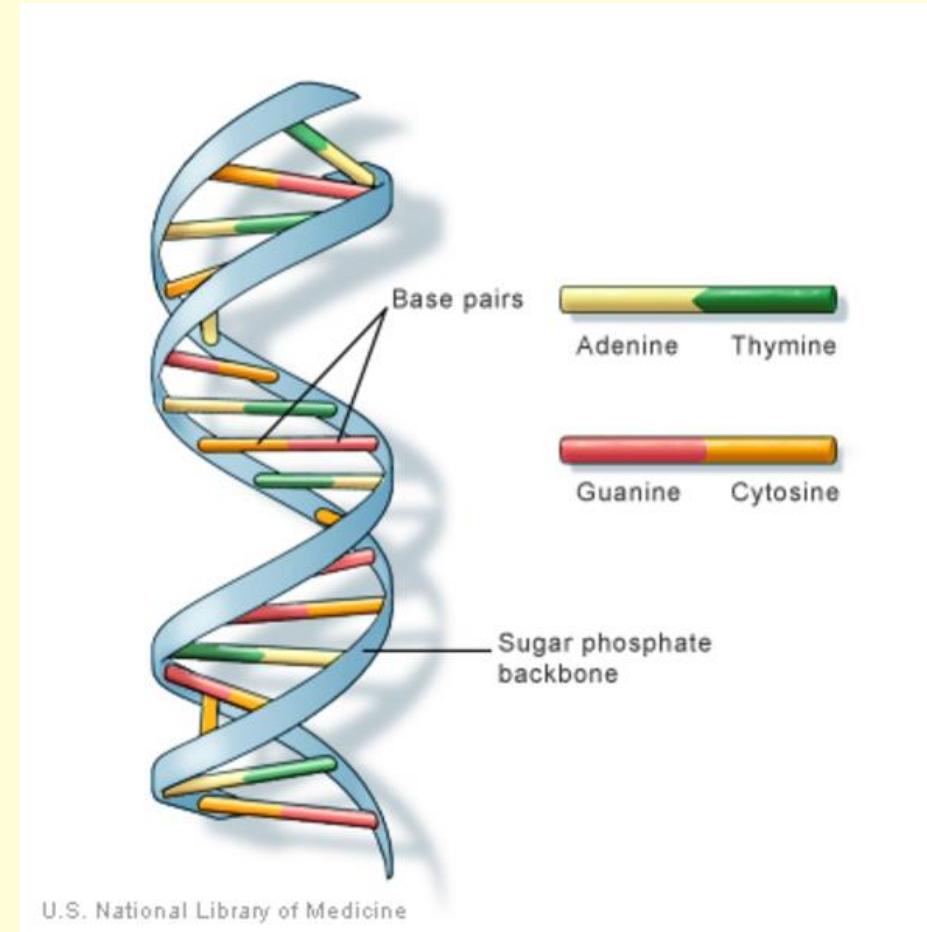
3-9. grupe periodnog sistema

3	4	5	6	7	8	9
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh
Lan	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir
Act	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt

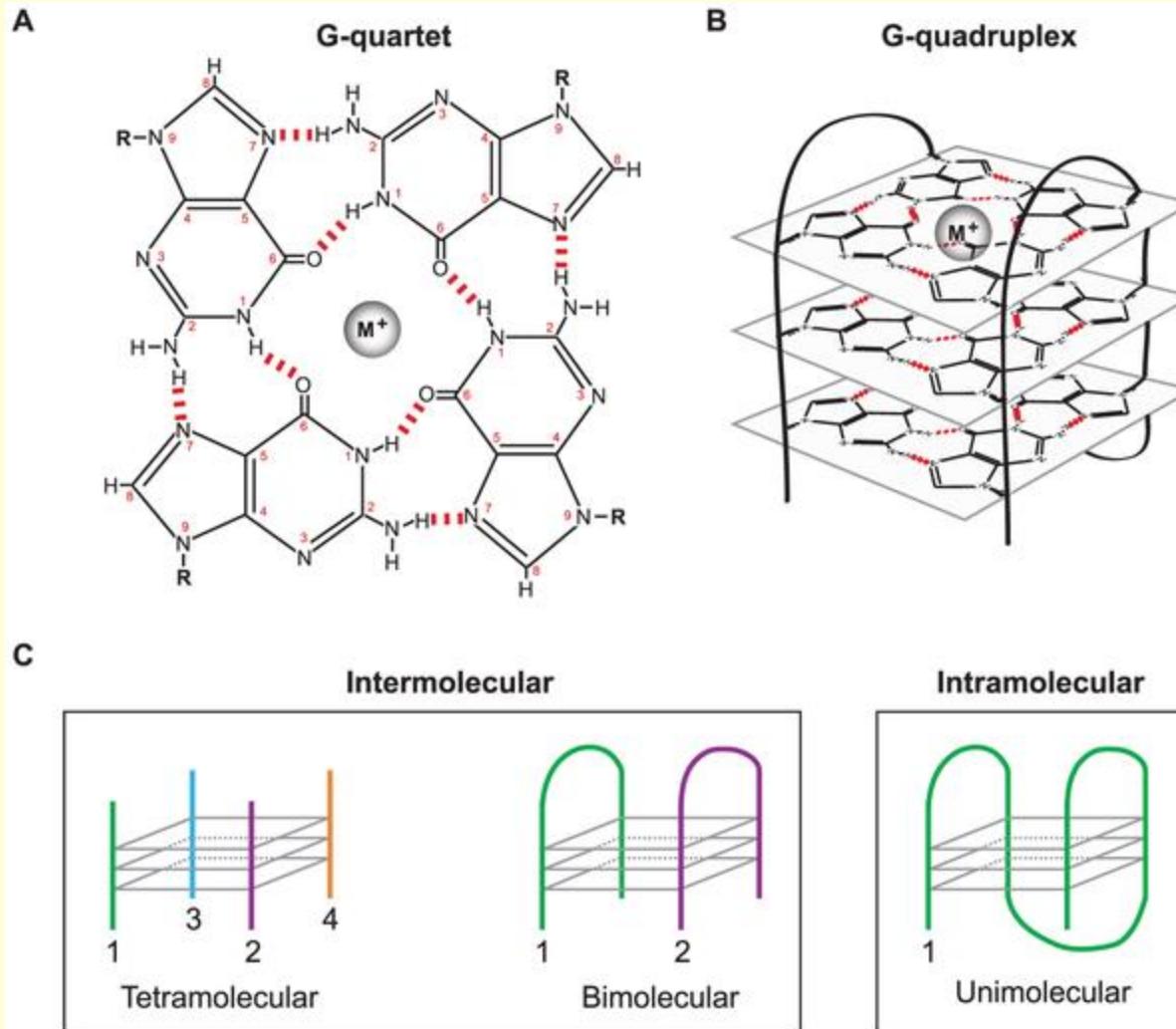
Steking interakcije



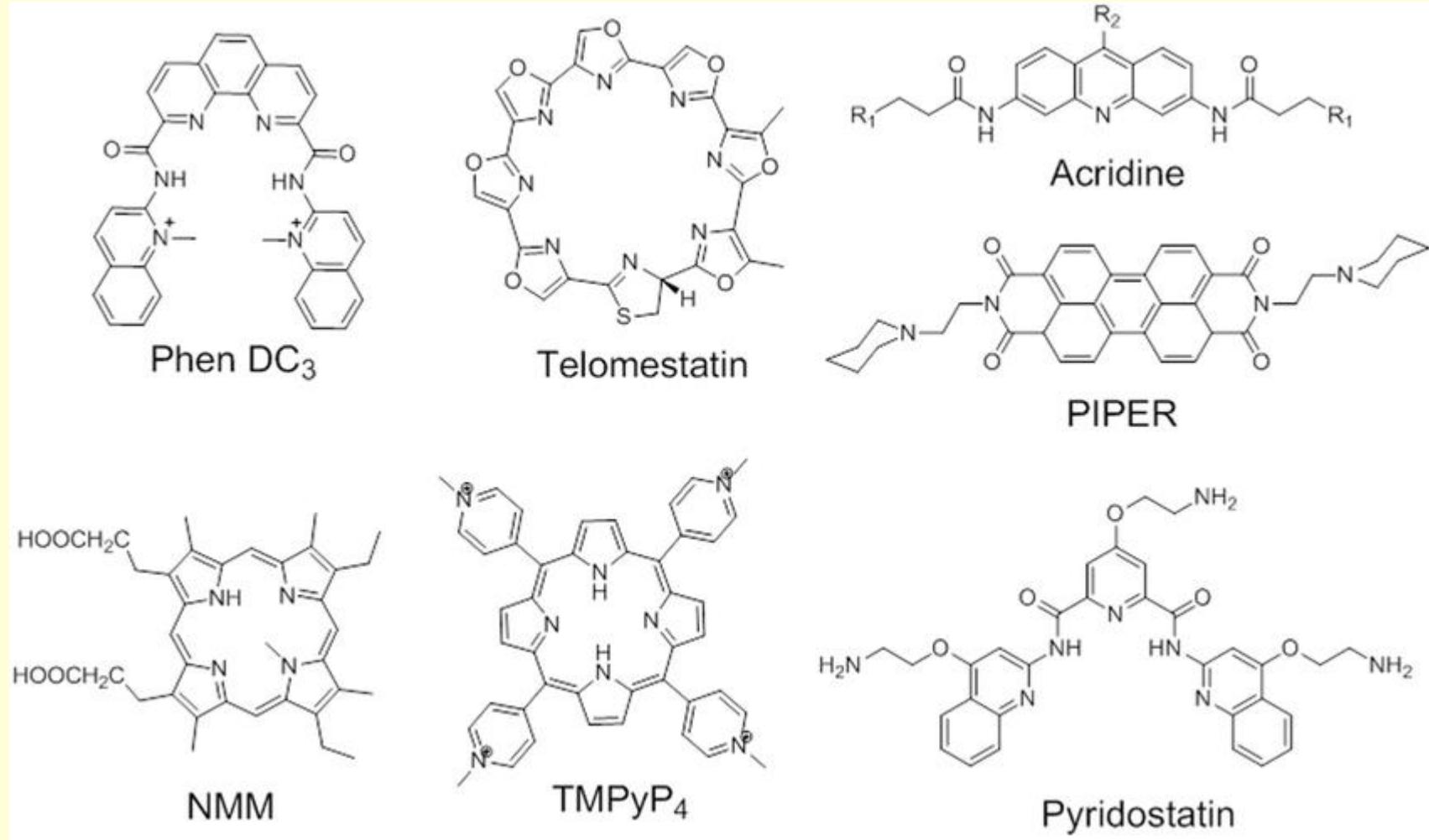
Primer: DNK



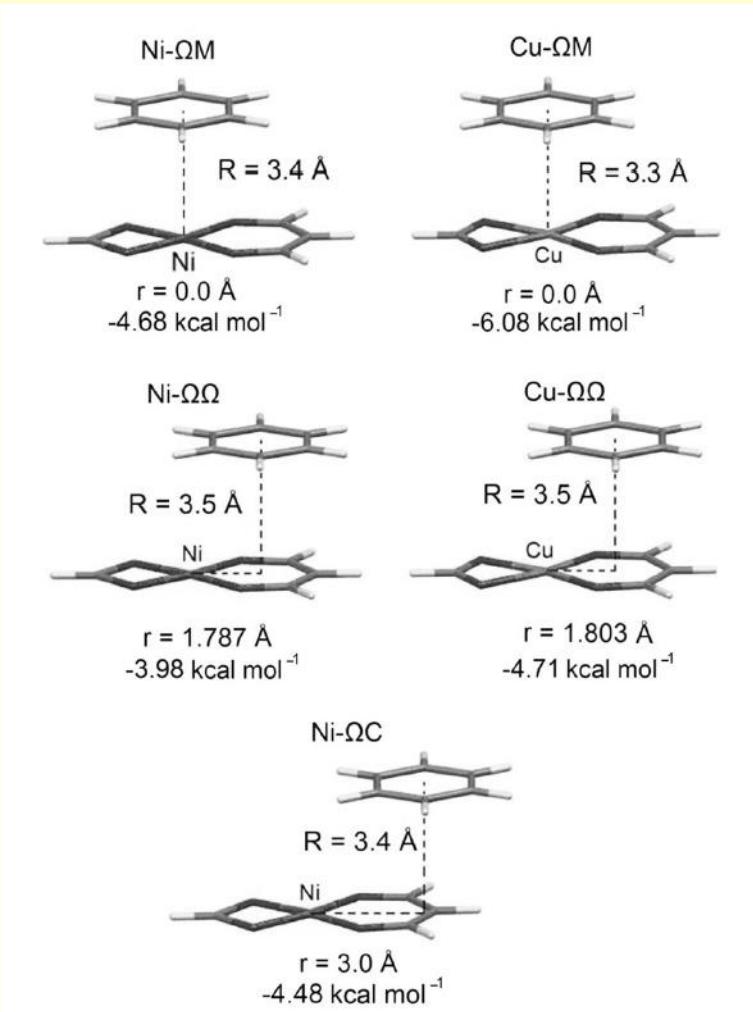
Primer: kvadrupleks guanina



Primer: kvadrupleks guanina – ligandi



Steking interakcije i helatni prstenovi



$$E_{\text{benzen-benzen}} = -2.73 \text{ kcal/mol}$$

Steking interakcije i koordinacija sa prelaznim metalima

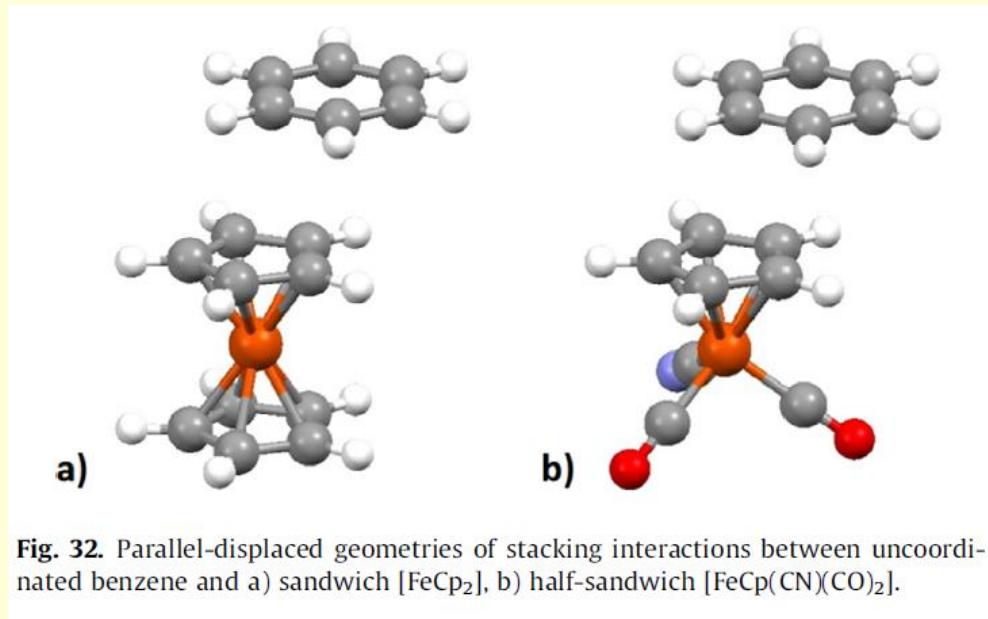
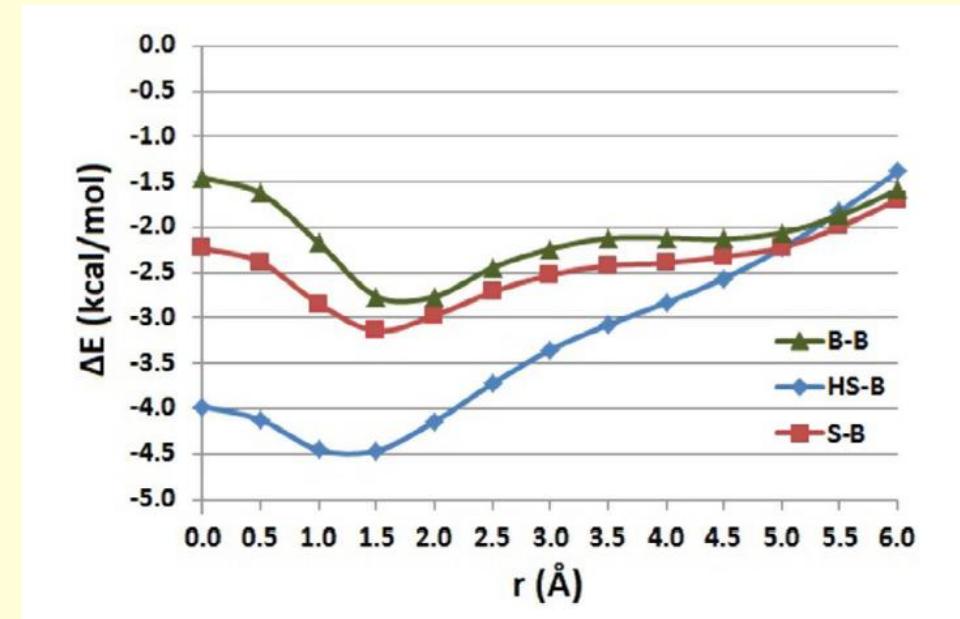
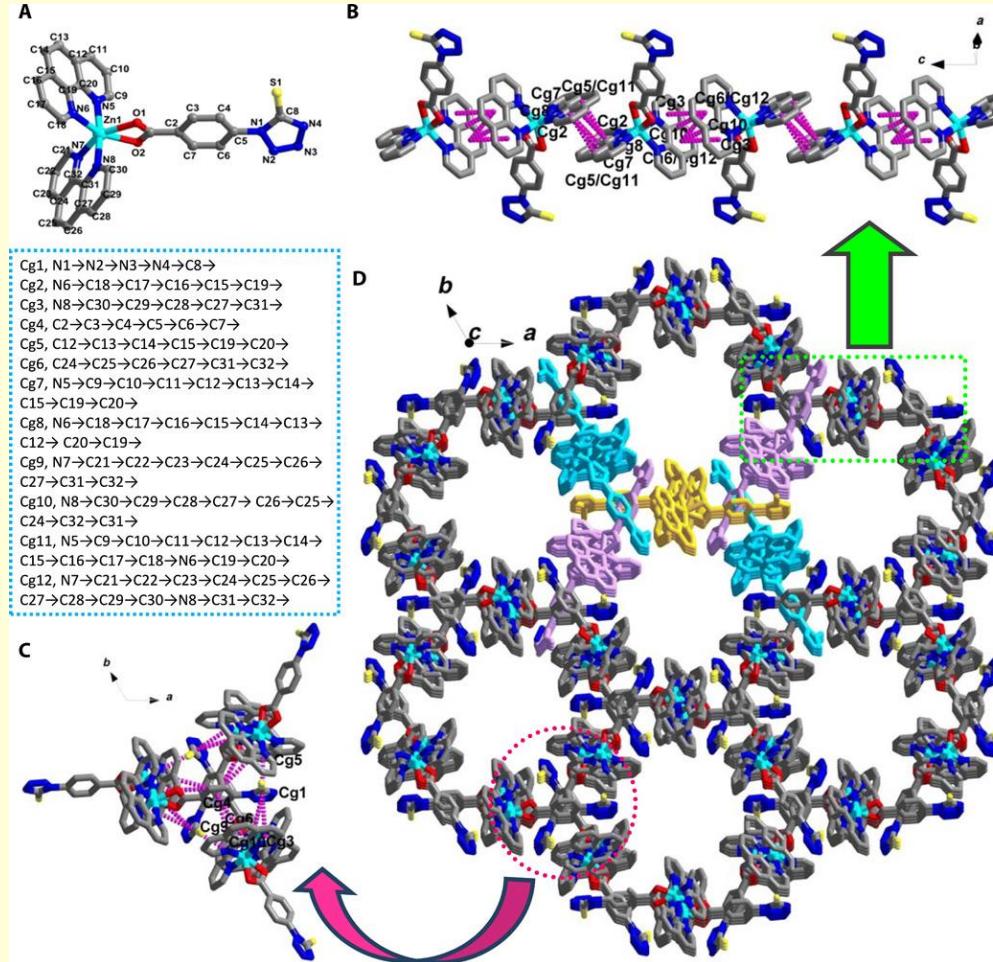


Fig. 32. Parallel-displaced geometries of stacking interactions between uncoordinated benzene and a) sandwich $[\text{FeCp}_2]$, b) half-sandwich $[\text{FeCp}(\text{CN})(\text{CO})_2]$.

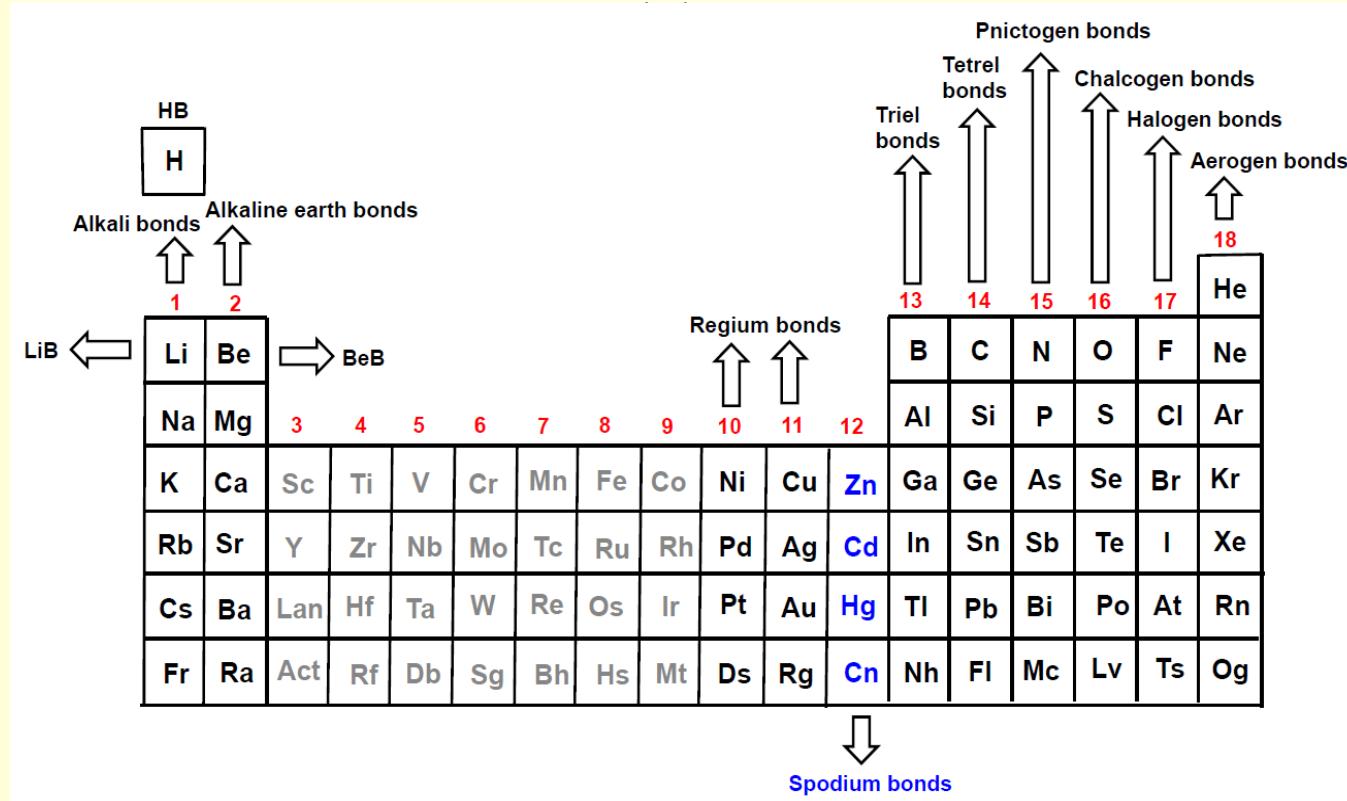


Primer: porozne supramolekulske strukture



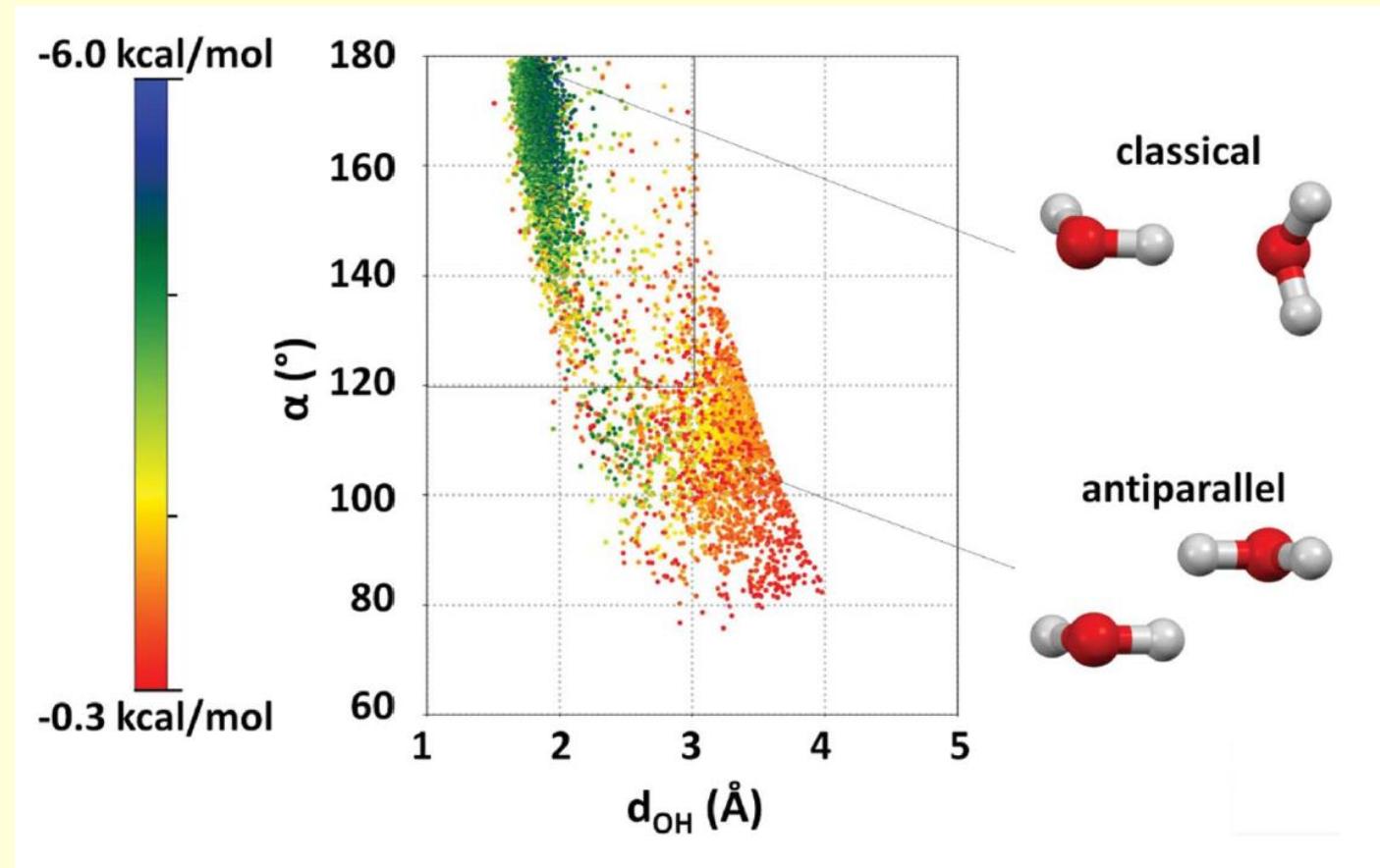
Deng et al. *Sci. Adv.* 6, 2020, eaax9976

Vrstste nekovalentnih interakcija



➤ steking interakcije

Antiparalelni molekuli vode



Apstrakt

Napisati apstrakt o pnikogenim vezama.