

UNIVERZITET U BEOGRADU

HEMIJSKI FAKULTET

Dušan N. Sredojević

**PROUČAVANJE STEKING  
INTERAKCIJA HELATNIH PRSTENOVA  
U KVADRATNO-PLANARNIM  
KOMPLEKSIMA PRELAZNIH METALA**

doktorska disertacija

Beograd, 2012

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF CHEMISTRY

Dušan N. Sredojević

**STUDY OF THE STACKING  
INTERACTIONS OF CHELATE RINGS IN  
SQUARE-PLANAR TRANSITION METAL  
COMPLEXES**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2012

MENTOR:

dr Snežana Zarić, redovni profesor  
Hemijskog fakulteta, Univerziteta u Beogradu

KOMISIJA:

dr Zoran Tomić, viši naučni saradnik  
Instituta za nuklearne nauke Vinča

dr Miloš Milčić, docent  
Hemijskog fakulteta, Univerziteta u Beogradu

Dr Veselin Maslak, docent  
Hemijskog fakulteta, Univerziteta u Beogradu

Datum odbrane:

*Ova doktorska disertacija je urađena na Katedri za neorgansku hemiju Hemijskog fakulteta, Univerziteta u Beogradu.*

*Temu ove disertacije je predložila i njenom izradom rukovodila dr Snežana Zarić, kojoj se posebno zahvaljujem, pre svega na ukazanoj pomoći i diskusijama tokom izrade rada.*

*Takođe se zahvaljujem članovima komisije dr Zoranu Tomiću, dr Milošu Milčiću i dr Veselinu Maslaku na pažljivo pročitanoj tekstu i stručnim sugestijama.*

*Zahvalio bih se dragim kolegama iz grupe, Goranu, Vesni, Dušanu, Draganu, Dubravki, Jeleni i Peđi, na sjajnim diskusijama i druženju.*

*Na kraju se posebno zahvaljujem mojoj porodici koja me je sve vreme podržala da istrajem.*

*Ovaj rad posvećujem svojoj supruzi Mileni i ćerci  
Mili*

## **Proučavanje steking interakcija helatnih prstenova u kvadratno – planarnim kompleksima prelaznih metala**

Nekovalentne interakcije aromatičnih i drugih  $\pi$ -sistema, uključujući steking interakcije, su veoma važne u različitim molekulskim sistemima, od biomolekula do kristalnog pakovanja.

U ovoj tezi je prvi put data evidencija o helat – helat steking interakcijama koje su dobijene analizirajući kristalne strukture kvadratno – planarnih kompleksa prelaznih metala iz Kembričke kristalografske banke podataka. Ova analiza je pokazala da helat – helat steking interakcije postoje u velikom broju kristalnih struktura neutralnih kvadratno – planarnih kompleksa. Geometrije ovih interakcija su slične geometrijama steking interakcija aromatičnih organskih molekula.

Steking interakcije u kristalnim strukturama kvadratno-planarnih kompleksa u kojima su helatni prstenovi kondenzovani sa  $C_6H_4$  prstenovima su takođe analizirani. Raspodela rastojanja između najbližih  $C_6H_4 - C_6H_4$  i  $C_6H_4 -$  helat kontakata pokazuju da je u velikoj frakciji intermolekulskih interakcija  $C_6H_4$  prsten jednog molekula bliži helatnom nego  $C_6H_4$  prstenu drugog molekula.

Energije steking interakcija helatnih prstenova sa bilo kojim aromatičnim prstenom do sada nisu bile poznate. U ovom radu, predstavljene su energije steking interakcija *acac*-helatnih prstenova i benzena dobijene kvantno-hemijskim (*ab initio* i DFT-D) izračunavanjima. Izračunate energije benzena i *acac*-kompleksa su u proseku dva puta veće od energija dva molekula benzena.

Takođe su date procene helat – helat steking interakcija koristeći DFT-D metode na sistemima  $[M(OC_3H_3O)(Cl)(CO)]_2$  ( $M = Ni, Pd, Pt$ ) i  $[Pd(acac)(Cl)(CO)]_2$ . Pokazalo se da su helat – helat steking interakcije jače od helat – benzen interakcija i da energije mogu da se kreću do 17 kcal/mol.

**Ključne reči:** helatni prstenovi, kvadratno-planarni kompleksi,  $C_6H_4 -$  prstenovi, steking interakcije, kvantno-hemijski proračuni, DFT-D metode, *ab initio* metode.

**Naučna oblast:** Hemija

**Uža naučna oblast:** Neorganska hemija

**UDK broj:** 546

## Study of stacking interactions of the chelate rings in square – planar transition metal complexes

Noncovalent interactions of aromatic and other  $\pi$ -systems, including stacking interactions, are very important in various molecular systems, from biomolecules to crystal packing.

In this thesis for first time it was given the evidence of chelate-chelate stacking interactions obtained by analyzing crystal structures of square-planar transition-metal complexes from the Cambridge Structural Database. This analysis showed that chelate-chelate stacking interactions occur in a large number of the crystal structures of neutral square-planar complexes. Geometries of these interactions are similar to the geometries of stacking interactions of organic aromatic molecules.

Stacking interactions in the crystal structures of square-planar complexes in which chelate rings are fused with  $C_6H_4$  rings were also analyzed. The distribution of distances between the closest  $C_6H_4 - C_6H_4$  and  $C_6H_4 -$  chelate contacts shows that in large fraction of the intermolecular interactions  $C_6H_4$ -ring of one molecule is closer to chelate than to  $C_6H_4$ -ring of the other molecule.

The energy of the stacking interaction of chelate rings with any aromatic ring is not known. In this work, the energies of stacking interactions with benzene obtained by the quantum chemical (*ab initio* and DFT-D) calculations are presented. The calculated energies of stacking interactions of benzene with *acac*-complexes are an average two times stronger than the stacking energy of two benzene rings.

Also energies of chelate – chelate stacking interactions were evaluated using DFT-D methods on  $[M(OC_3H_3O)(Cl)(CO)]_2$  ( $M = Ni, Pd, Pt$ ) and  $[Pd(acac)(Cl)(CO)]_2$  systems. It was shown that chelate – chelate stacking interactions are stronger than chelate – benzene interactions with interaction energy up to 17 kcal/mol.

**Keywords:** chelate rings, square-planar complexes,  $C_6H_4$  – rings, stacking interactions, quantum-chemical calculation, DFT-D method, *ab initio* method.

**Scientific area:** Chemistry

**Special scientific area:** Inorganic chemistry

**UDK number:** 546

# SADRŽAJ

<b>1. Teorija funkcionala gustine sa Londonovim disperzionim korekcijama</b>	1
1. 1. Uvod	1
1. 2. Teorija	2
1. 2. 1. Nedostaci Standardnih Funkcionala	2
1. 2. 2. Pregled i Klasifikacija Metoda	6
1. 2. 3. vdW–DF i Srodne Metode	7
1. 2. 4. Konvencionalni i Parametrizovani Funkcionalni (DF)	9
1. 2. 5. Jedno-elektronske korekcije (1ePOT)	10
1. 2. 6. DFT – D Metode	11
<b>1. 3. Primena DFT-D metoda za izračunavanje intermolekulskih interakcionih energija</b>	16
1. 3. 1. Poređenje DFT-D i SAPT rezultata	16
1. 3. 2. Poređenje DFT-D i CCSD(T) rezultata	19
1. 3. 3. Kompleksi polarnih aromatičnih molekula koranulena	24
1. 3. 4. Dimerizacija velikih $\pi$ -sistema	26
1. 3. 5. Gasni hidrati	28
1. 3. 6. Londonove disperzione sile nasuprot Kulonovom odbijanju	29
<b>1. 4. Primena DFT-D metoda za rešavanje intramolekulskih problema</b>	32
1. 4. 1. Steking interakcije u derivatima triptacena	32
1. 4. 2. Uvijanje u lancima alkana	34
1. 4. 3. Intramolekulska studija $\pi$ -stekinga u derivatu bis-tiofena	36
1. 4. 4. Nekovalentne metal – metal interakcije u bimetalnim indenil sistemima	39

<b>2. Steking interakcije <math>\pi</math>-sistema helatnih prstenova</b>	41
<b>2.1. Steking interakcije između helatnih i <math>C_6</math> aromatičnih prstenova</b>	41
<b>2. 2. Steking interakcije u kompleksima amino kiselina</b>	50
<b>3. Rezultati i diskusija</b>	54
<b>3. 1. Analiza interakcija na osnovu kristalografskih podataka</b>	55
<b>3. 1. 1. Helat – helat steking interakcije u kvadratno-planarnim kompleksima prelaznih metala</b>	55
3. 1. 1. 1. Steking interakcije izolovanih helatnih prstenova	58
3. 1. 1. 2. Steking interakcije kondenzovanih helatnih prstenova	66
<b>3. 1. 2. <math>C_6H_4</math>-helat nasuprot <math>C_6H_4</math>-<math>C_6H_4</math> steking interakcijama u kvadratno-planarnim kompleksima prelaznih metala koji sadrže kondenzovane helatne i <math>C_6H_4</math> prstenove</b>	73
<b>3. 2. Analiza interakcija na osnovu DFT-D izračunavanja</b>	84
<b>3. 2. 1. Poređenje rezultata DFT-D i CCSD(T) metoda za dimer benzena u geometriji licem-ka-licu</b>	84
<b>3. 2. 2. Steking interakcije bis-acetilacetonato kompleksa Ni, Pd, Pt i benzena</b>	87
<b>3. 2. 3. Poređenje DFT-D i <i>ab initio</i> rezultata za <math>[Ni(acac)_2]</math> – benzen sistem</b>	95
<b>3. 2. 3. Steking interakcije <math>[M(OC_3H_3O)_2]</math> model sistema i benzena (M = Ni, Pd i Pt)</b>	98
<b>3. 2. 4. Steking interakcije između helatnih prstenova u model sistemima <math>[M(OC_3H_3O)(Cl)(CO)]_2</math> (M = Ni, Pd i Pt)</b>	109
<b>3. 2. 5. Steking interakcije između helatnih prstenova u dimerima kompleksa <math>[Pd(acac)(Cl)(CO)]</math></b>	116
<b>4. Zaključak</b>	120
<b>5. Literatura</b>	123
<b>6. Biografija</b>	131



# 1. Teorija funkcionala gustine sa Londonovim disperzionim korekcijama

## 1. 1. UVOD

Van der Waalove (disperzione) interakcije između atoma i molekula igraju važnu ulogu u mnogim hemijskim sistemima. One su izbalansirane sa elektrostatičkim (ES) i interakcijama izmene i repulzije (ER), i zajedno kontrolišu, na primer, strukture DNK i proteina, kristalno pakovanje, formiranje raznih vrsta molekulskih agregata, „host-guest“ sistema, orijentacije molekula na površinama ili molekulskim filmovima.<sup>1</sup>

Elektrostatički (ES) i efekti izmene i repulzije (ER) mogu biti relativno tačno opisane na Hartri-Fockovom (HF) nivou teorije, dok disperzioni deo predstavlja efekte elektronske korelacije.<sup>1</sup> U okviru standardne *ab initio* teorije talasnih funkcija<sup>2</sup> disperzione interakcije mogu biti opisane dvostrukim ekscitacijama između okupiranih i virtuelnih orbitala supermolekula (kuplovane jednostruke ekscitacije monomera). Precizna izračunavanja koja su zasnovana, na primer, na metodama kuplovanih klastera kao što je CCSD(T)<sup>2</sup> zahtevaju veliko vreme računanja čak i za sisteme osrednje veličine, tako da se uglavnom primenjuju kao polazna tačka za studije kompleksa malih molekula. Računski manje zahtevna metoda, kao što je Møller-Plesset-ova perturbaciona teorija drugog reda (MP2)<sup>3,4</sup> je mnogo više u upotrebi. Međutim, standardna MP2 metoda sistematski precenjuje vezivne energije i podcenjuje intermolekulska ravnotežna rastojanja, posebno za disperzione  $\pi$ - $\pi$  interakcije.<sup>5</sup>

U današnje vreme najviše korišćeni teorijski prilaz za molekulske strukture, teorija funkcionala gustine (DFT)<sup>6,7</sup>, uključuje efekte elektronske korelacije na aproksimativan način. Međutim, jasno je da gotovo svi gradientno korigovani funkcionali gustine nisu u stanju da opišu disperzione interakcije.<sup>8,9,10</sup> Proteklih godina

ovaj problem je bio vrlo aktivno polje istraživanja kada je postalo jasno da je vrlo teško proceniti disperzione doprinose unutar standardne Kohn-Sham-ove slike DFT-a.

Po mišljenju većine naučnika, svi neempirijski pokušaji uvođenja van der Valsovih interakcija u DFT bi na kraju doveli do metoda koje bi bile isto tako kompleksne kao najjednostavnije metode koje koriste talasne funkcije (npr. MP2). Drugi empirijski prilaz rešavanju problema leži u modifikacijama<sup>11</sup> ili kombinacijama<sup>12</sup> postojećih funkcionala gustine kako bi se reprodukovali, na primer, interakcioni potencijali dimera inertnih gasova. Međutim, ovakvi prilazi ne bi bili uspešni ako modifikovani funkcionali ne bi bili primenljivi (transferabilni) za različite sisteme (npr. Ne<sub>2</sub> u odnosu na Kr<sub>2</sub> ili u odnosu na (citozin)<sub>2</sub> itd).<sup>11</sup>

Razvoj aproksimativnih teorija funkcionala gustine (DFT), koji precizno modeluju Londonove disperzione interakcije, su trenutno vrlo aktivno polje istraživanja.<sup>13-16</sup> Disperzione interakcije mogu biti empirijski definisane kao privlačni deo van der Valsovog (vdW) – tipa interakcionog potencijala između atoma i molekula koji nisu međusobno povezani hemijskom vezom, tako da se nazivi „disperzioni“ i „vdW“ često koriste kao sinonimi. Postalo je jasno, posebno u hemiji i fizici velikih sistema kao što su bio – ili nanoarhitekture, da je uključivanje ovih interakcija u teorijske simulacije nužno u cilju postizanja takozvane hemijske tačnosti. S obzirom da pomenuti efekti potiču od sveprisutne elektronske korelacije, oni takođe utiču i na tačnost teorijskih predviđanja termodinamike reakcije.

Iz razloga što svi ustaljeni DFT prilazi koji precizno procenjuju disperzione interakcije uključuju empirijske elemente na različite načine, neophodno je poređenje rezultata sa pouzdanim (neempirijskim) metodama kao što je CCSD(T).

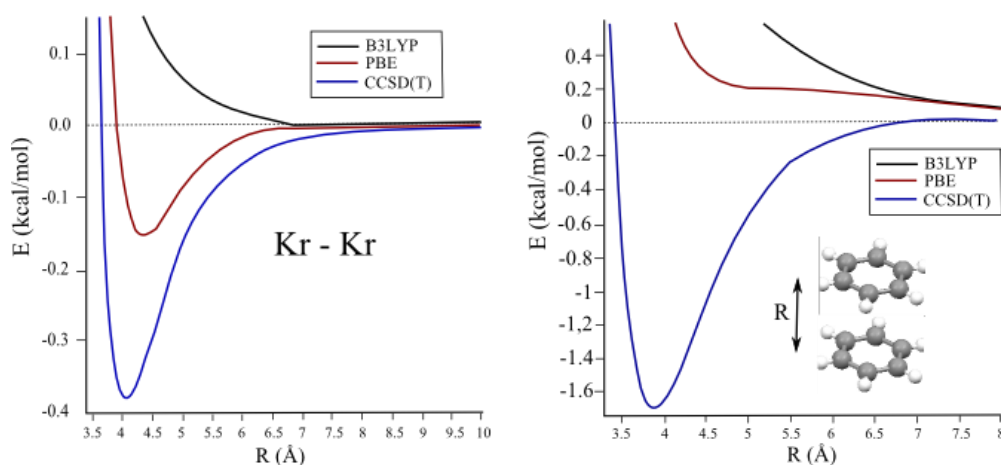
## **1. 2. TEORIJA**

### **1.2.1. Nedostaci Standardnih Funkcionala**

Više od decenije je poznato da uobičajeni funkcionali gustine nisu u stanju da korektno opišu disperzione interakcije dugog dometa. Ovo je prvo primećeno za dimere inertnih gasova<sup>17</sup> ali je kasnije uočeno i kod parova baza u steking formaciji,<sup>18</sup> kao i kod

dimera  $N_2$ .<sup>19</sup> Neke zabune u ranim danima su proizilazile iz toga što su takvi problemi visoko zavisni od samih funkcionala. Ako se posmatraju ravnotežna rastojanja za neke slabo vezane komplekse, neki funkcionali kao što je PW91<sup>20</sup> korektno opisuju interakcione potencijale, dok kod drugih funkcionala kao što su popularni BLYP<sup>21,22</sup> ili B3LYP<sup>23</sup> potencijali su odbojni.

Danas je postalo jasno da semilokalni funkcionali gustine i konvencionalni hibridni funkcionali (koji uključuju nelokalni Fokov operator izmene) ne mogu asimptotički korektno da opišu  $-C_6/R_6$  zavisnost disperzione energije na interatomskom (molekulskom) rastojanju  $R$ . Ovo ne važi za intermedijarna rastojanja gde se elektronske gustine fragmenata preklapaju i semilokalni funkcionali gustine doprinose vezivanju.



Slika 1. Krive potencijalne energije za  $Kr_2$  (levo)<sup>24</sup> i dimer benzena (desno,  $D_{6h}$  simetrija)<sup>25</sup> za dva različita funkcionala gustine u poređenju sa tačnim CCSD(T) potencijalom.

Na slici 1. su prikazana dva tipična primera koja ilustruju ovaj problem. Za oba dimera B3LYP je uvek odbojan i ne doprinosi vezivanju uopšte. Što se tiče Perdew-Burke-Ernzerhoff (PBE) funkcionala<sup>26</sup>, minimum za  $Kr_2$  postoji, ali je na suviše velikom rastojanju i sa nerealno malom energijom interakcije. Za dimer benzena PBE funkcional takođe ne predviđa minimum.

U slučaju  $Kr_2$ , u kojem jako dominiraju disperzione interakcije, za oba funkcionala, interakcioni potencijal se eksponencijalno smanjuje i skoro je jednak nuli za  $R > 6 \text{ \AA}$ ,

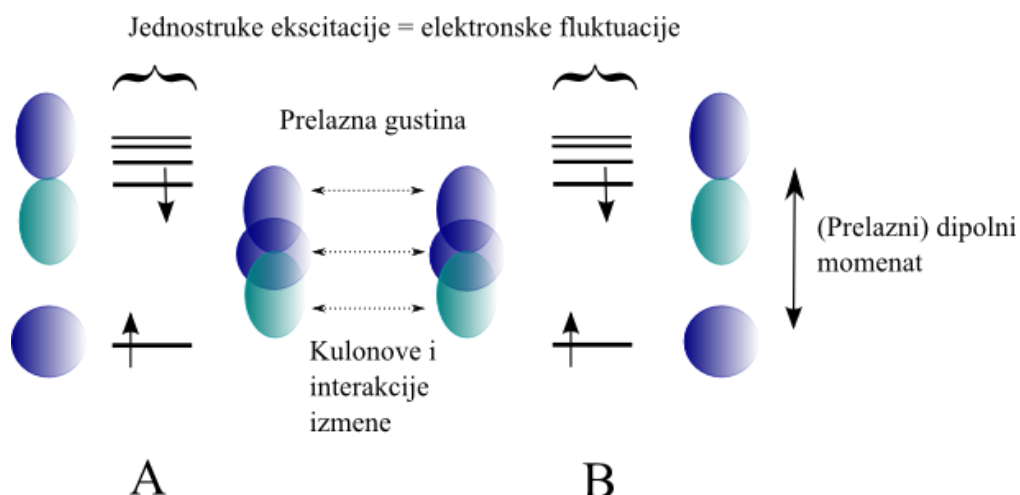
dok je opadanje  $-C_6/R_6$  terma manje, tako da je u CCSD(T) potencijalu interakcija značajna do oko 8 Å.

Nedostaci standardnih funkcionala gustine su lako razumljivi ako se posmatra 'prava' priroda disperzione energije koja se zasniva na talasnim funkcijama (*WF-based*). Na primer, u Møller-Plesset-ovoj perturbacionoj teoriji drugog reda (MP2)<sup>4</sup>, disperziona energija je data kulonovim i interakcijama izmene jedno-elektronskih prelaznih gustina koje se nalaze na interakcionim fragmentima A i B,

$$E_{\text{disp}}^{(2)} = - \sum_{ia} \sum_{jb} \frac{(ia|jb)[(ia|jb) - (ib|ja)]}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j} \quad (1)$$

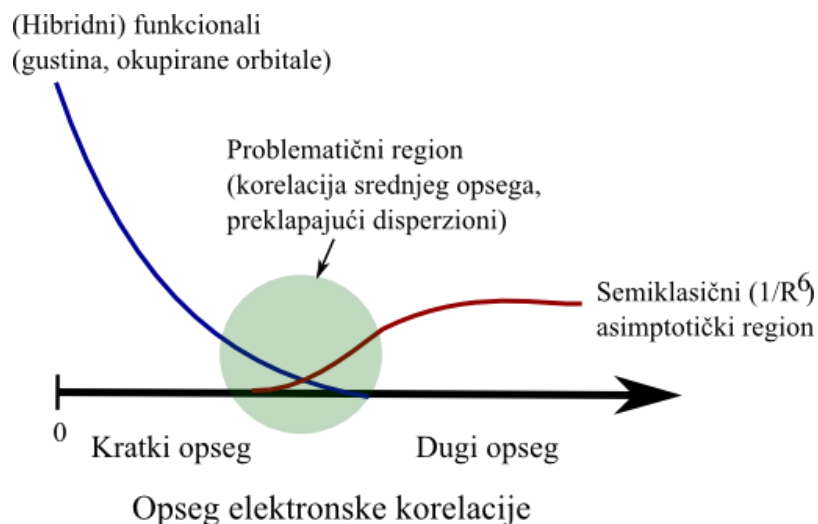
gde je suma duž svih mogućih jedno-elektronskih ekscitacija između orbitala  $i \rightarrow a$  (lokalizovanih na A) i  $j \rightarrow b$  (na B),  $(ia|jb)$  predstavlja dvo-elektronske integrale, a  $\epsilon$  su odgovarajuće energije orbitala. Ovo je šematski ilustrovano na slici 2. Treba naznačiti da A i B ne moraju nužno biti odvojeni atomi ili molekuli već mogu takođe biti fragmenti molekula što bi vodilo ka intramolekulskim disperzionim efektima.

Indukovani dipolni momenti na jednom fragmentu potiču od 'fluktuacije naelektrisanja' na drugom fragmentu, ali ovaj proces bi možda bolje bio sagledan kao trenutna elektronska korelacija. U nešto preciznijoj slici, elektromagnetne fluktuacije energije nulte-tačke (*zero-point energy fluctuations*) u vakumu vode do pojave 'virtuelnih' ekscitacija koje su u skladu sa atomskim ili molekulskim elektronskim nivoima. Odgovarajuće (pseudo) gustine interaguju elektrostatički (sa modifikacijama koje uključuju efekte izmene na manjim rastojanjima). One nisu predstavljene konvencionalnim (hibridnim) funkcionalima koji jedino uzimaju u obzir izmenu elektrona, ali ne uzimaju u obzir virtuelne orbitale (tj. koriste elektronska naelektrisanja ali ne uzimaju u obzir prelazne gustine naelektrisanja). Uzgred, disperzija se prenosi elektromagnetnim zračenjem, tako da postoji sveukupni efekat u materijalima koji može da se opiše efektivnom dielektričkom konstantom.



Slika 2. Šematski prikaz disperzione interakcije dva interagujuća fragmenta A i B (npr. atoma helijuma) na velikom rastojanju.

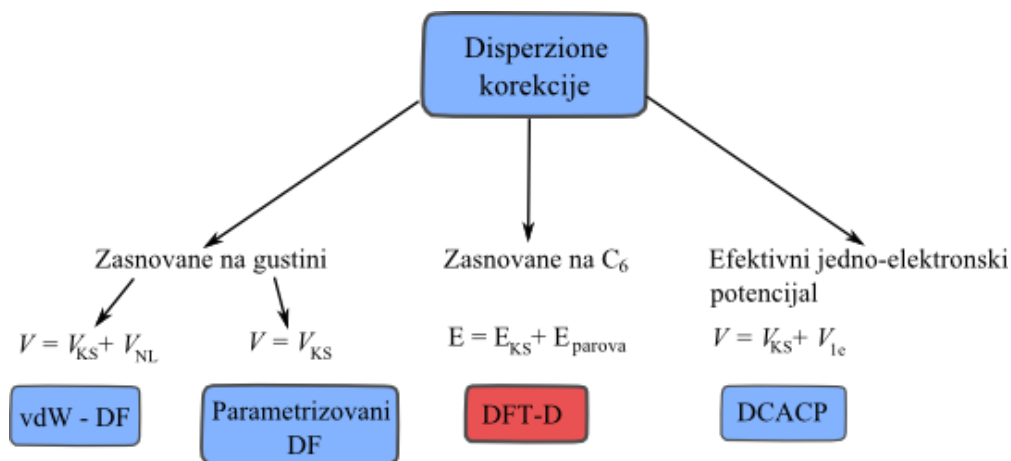
Većina ustaljenih disperziona-korigovanih DFT prilaza uključuje empirijske komponente na različite načine. Osnovni razlog za ovo leži u činjenici da je disperzija specijalna vrsta problema elektronske korelacije koja deluje jedino na skali dugog opsega (slika 3). Na kratkim elektron-elektron rastojanjima standardni funkcionali opisuju odgovarajuće efekte prilično dobro zbog njihove duboke veze sa odgovarajućim promenama elektronske gustine. Tako da je bilo koji DFT prilaz koji uključuje disperziju suočen sa problemom spajanja asimptotskog regiona kratkog i dugog opsega, koji se zasebno mogu dobro opisati. Elektronsku korelaciju u ovom problematičnom regionu je teško klasifikovati, ali ona se često opisuje talasnim funkcijama disperzionog tipa interakcija i danas se obično naziva korelacija srednjeg opsega (*'medium-range' correlation*).<sup>27</sup> Ona je od posebne važnosti za ravnotežne strukture mnogih vdW kompleksa kao i termodinamičke osobine većih molekula.



Slika 3. Šematska klasifikacija korelacionih i disperzionih problema na različitoj elektronskoj korelacionoj skali dužine.

## 1. 2. 2. Pregled i klasifikacija metoda

Različite disperziono-korigovane DFT metode koje su trenutno u upotrebi su grupisane u četiri klase (slika 4). Ovaj pregled uključuje nelokalne vdW funkcionalne gustine<sup>28,29</sup>, 'čiste' semilokalne (hibridne) funkcionalne gustine, koji su visoko parametrizovane forme standardnih metahibridnih aproksimacija (M0XX familija funkcionala)<sup>30</sup>, DFT-D metode (suma parova atoma u odnosu na  $-C_6/R^6$  potencijal)<sup>31-33</sup>, i disperziono-korigovane jedno-elektronske potencijale pozicionirane na atomima (1ePOT, takozvani DCACP<sup>34</sup>). U sledećim poglavljima ove metode su ukratko opisane, dok su DFT-D metode opširnije predstavljene, zato što su upravo one korišćene u ovom radu.



Slika 4. Pregled disperzionih korekcija unutar DFT teorije koje su trenutno u upotrebi.  $E_{KS}$  i  $V_{KS}$  se odnose na čiste Kohn-Sham-ove ukupne energije i potencijale.

### 1. 2. 3. vdW–DF i Srodne Metode

vdW-DF metode su neempirijski način računanja disperzione energije koje se jedino baziraju na elektronskoj gustini.<sup>28</sup> Takođe kao i u drugim prilazima, izračunavanje ukupne energije kompleksa i fragmenata se vrši da bi se dobila interakciona energija. Za računanje ukupne energije korelacije i izmene ( $E_{xc}$ ) sistema, koristi se sledeća aproksimacija koja je uključena u sve vdW-DF metode:

$$E_{xc} = E_x^{LDA/GGA} + E_c^{LDA/GGA} + E_c^{NL} \quad (2)$$

gde se standardne korelacione komponente i komponente izmene lokalnih aproksimacija gustine (LDA) ili semilokalnog (GGA) tipa koriste u regionu kratkog dometa, dok  $E_c^{NL}$  nelokalni deo opisuje disperzionu energiju.  $E_c^{NL}$  term je u modernim verzijama neprigušen i na kratkim elektron-elektron rastojanjima takođe doprinosi korelacionoj energiji. Postoji nova verzija, označena kao vdW-DF2,<sup>29</sup> koja daje poboljšane rezultate, posebno interakcione energije i geometrije kompleksa.

U opštem vdW-DF okviru, nelokalna korelaciona (disperziona) energija ima formu dvostrukog prostornog integrala:

$$E_c^{NL} = \frac{1}{2} \iint \rho(r) \varphi(r, r') \rho(r') dr dr' \quad (3)$$

gde je  $\rho$  elektronska gustina a  $r$  i  $r'$  označavaju elektronske koordinate. Različite verzije vdW-DFa se jedino razlikuju u različitom izboru nelokalnih korelacionih funkcija koje se nazivaju kernel  $\varphi(r, r')$ . Ovi kerneli su fizički zasnovani na lokalnoj aproksimaciji (srednje) dipolne polarizabilnosti na frekvenciji  $\omega$  (tj.  $\alpha(r, \omega)$ ), koja kada se izvrši integracija, daje totalnu polarizabilnost  $\alpha$ :

$$\alpha(\omega) = \int \alpha(r, \omega) dr \quad (4)$$

Poznavanje polarizabilnosti na svim (imaginarnim) frekvencijama automatski vodi ka čuvenoj Casimir-Polder-ovoj<sup>35</sup> vezi sa opsegom disperzione energije dugog dometa.  $C_6$  disperzioni koeficijenti interagujućih fragmenata A i B su dati jednačinom:

$$C_6^{AB} = \frac{3}{\pi} \int_0^\infty \alpha(i\omega)^A \alpha(i\omega)^B d\omega \quad (5)$$

Ovaj integral takođe čini jednu od formi baze modernog DFT-D prilaza u rešavanju disperzionog problema.

Najveće preimućstvo vdW-DF metoda u odnosu na druge metode je to što su disperzioni efekti prirodno uključeni preko gustine naelektrisanja tako da su i zavisnosti prenosa naelektrisanja (*charge-transfer*) od disperzije automatski uključene na fizički logičan način. Ovi funkcionali još uvek nisu detaljno testirani za rešavanje intramolekulskih i termodinamičkih problema.<sup>32a</sup>



## 1. 2. 4. Konvencionalni i Parametrizovani Funkcionalni (DF)

Ako specijalne korekcije za disperzione efekte nisu uključene, sve važeće Kohn-Sham-ove aproksimacije funkcionala gustine koji se zasnivaju jedino na elektronskoj gustini okupiranih orbitala, ne opisuju tačno interakcije dugog dometa u slabo preklapajućem režimu. Međutim, ako se posmatraju samo ravnotežne strukture ne tako velikih molekula, disperziono nekorigovani funkcionalni gustine mogu dati prilično dobre rezultate.

Becke-ov hibridni funkcional daje vezivne energije i površine potencijalne energije za  $\pi$  – stekovane geometrije supstituisanih benzena i piridina, kao i pirimidina i nukleotidnih baza<sup>36</sup> sa odstupanjem od 0.5 kcal/mol u odnosu na MP2 i CCSD(T) metode. Ovakvi rezultati verovatno potiču od poništavanja grešaka, po verovanju autora, dok su energije vodoničnih veza značajno precenjene sa ovim funkcionalom. Za vdW komplekse organskih molekula koji sadrže fluor, jedino PBE funkcional gustine predviđa vezivanje, međutim suviše slabo u poređenju sa prilično tačnim MP2 rezultatima.<sup>37</sup> X3LYP funkcional daje dobre rezultate za dimere inertnih gasova<sup>38</sup> i dimere molekula vode<sup>39</sup>, ali kvalitativno greši za steking interakcije.<sup>40</sup>

Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria (TPSS) i hibridni TPSS (TPSSh) funkcional<sup>41</sup> doprinose vezivanju u 10 dimera inertnih gasova sa  $Z \leq 36$ . Krive vezivnih energija dobijene sa TPSS i PBE funkcionalima, za osnovno stanje dimera inertnih gasova  $\text{Ne}_2$  i  $\text{Ar}_2$  kao i za  $\text{Be}_2$  su u prilično dobroj saglasnosti sa eksperimentalnim podacima, ali daju pogrešno asimptotičko ponašanje za velika internuklearna rastojanja.<sup>42</sup>

Zhao i Truhlar<sup>43</sup> su testirali 18 funkcionala gustine za izračunavanja dužina veza i vezivnih energija dimera inertnih gasova i dimera alkalnih metala. Set od 13 kompleksa sa biološkim značajem je testiran sa ovim novim DFT metodama. Zadovoljavajući rezultati su dobijeni za parove baza DNK u steking formaciji kao i za parove amino kiselina. Ove multikoefficientne DFT metode su korišćene i za izračunavanje energije dimera benzena.<sup>44</sup> M06-2X funkcional<sup>30</sup> je verovatno najtačniji disperziono-nekorigovani funkcional koji daje dobre rezultate za S22 set kao i za aromatične molekule u steking formaciji.

Glavni problem ovih i sličnih visoko parametrizovanih funkcionala sa mnogo članova u ekspanzionoj seriji je numerička nestabilnost koja može dovesti do veštačkih vdW minimuma i 'šuma' na krivama potencijalne energije.<sup>45</sup>

Ove visoko parametrizovane metode kao i vdW-DF metode su zasnovane jedino na elektronskoj gustini tako da imaju neke dobre osobine. Međutim, asimptotički, disperziona energija u ovim metodama je nula i one nisu pogodne za velike sisteme (npr. čvrsti materijali i biomolekuli) u kojima su doprinosi dugog opsega vrlo važni.

### 1. 2. 5. Jedno-elektronske korekcije (1ePOT)

Disperziona energija je efekat koji potiče od elektronske korelacije tako da ima više elektronsko poreklo. U teoriji talasnih funkcija, ovo je matematički redukovano na dvo-elektronske integrale sa amplitudama elektronske ekscitacije. Ovo može biti modelovano i nelokalnim, kernelom koji zavisi od simultanog položaja dve čestice i koji deluje na elektronske gustine. Imajući ovo u vidu, izgleda čudno opisivati disperziju efektivnim jednoelektronskim potencijalom (1ePOT). Međutim, bez obzira na računске zahteve, neki razlozi za ovo dolaze od činjenice da su disperzioni koeficijenti (polarizabilnosti) molekula predstavljeni prilično dobro dodatkom lokalnih, atomskih osobina (slično ćemo videti u DFT-D metodama). U suprotnosti sa DFT-D metodama, ove korekcije su definisane potencijalom i tako utiču na promene u elektronskoj gustini naelektrisanja.

Von Lilienfeld i saradnici su prvi put koristili ovaj koncept u njihovoj metodi.<sup>46,47</sup> Korišćeni su optimizovani nelokalni potencijali koji su centrirani na atomima (DCACP) i iskorišćeni u kontekstu pseudopotencijala za unutrašnje elektrone. Primene ovih metoda za modelovanje privlačnih vdW sila dugog opsega su ilustrovane za argon – argon, benzen – benzen, grafit – grafit, argon – benzen komplekse;  $Ar_n Kr_m$  ( $n + m \leq 4$ ) vdW klastere; i ciklooktatetraen i dimere bromovodonika. Ove metode su takođe primenjivane za izračunavanje interakcionih energija poliaromatičnih ugljovodonika od monocikličnih benzena do heksabenzokoronena<sup>48</sup> i adsorpcije Ar na grafitu.<sup>49</sup>

Najozbiljniji nedostatak ovih metoda je taj što trenutno korišćeni potencijali ne daju korektno asimptotičko  $R^{-6}$  ponašanje i opadaju prebrzo (eksponencijalno) sa

interatomskim rastojanjem. Kao rezultat toga, npr. podcenjena je vezivna energija slojeva grafita za 20% sa DCACP.<sup>50</sup> Potrebni su veliki napori da bi se odredili parametri potencijala (od dva za DCACP) do četiri za (DCP) po elementu) tako da je samo mala frakcija elemenata periodnog sistema pokrivena zasada. Nedostatak ovih metoda je takođe u činjenici da su atomski parametri fiksirani za svaki element i ne odražavaju promene disperzionih koeficijenata sa promenom hibridizacije ili oksidacionih stanja atoma u molekulu ili čvrstom stanju. Na primer, interakcione energije između ugljovodonika sastavljenih od  $sp^3$ ,  $sp^2$ , i  $sp$  hibridizovanih atoma ugljenika ukazuju da je kod dimer etana (sa malom  $C_6$  vrednošću) energija interakcije podcenjena za oko 26%, dok kod odgovarajućih kompleksa etena i etina energije su vrlo bliske referentnim vrednostima.<sup>13</sup>

U poređenju sa poslednjim verzijama DFT-D, metode 1ePOT-tipa su više empirijske zato što svaki element (tip atoma) zahteva podešavanje najmanje dva parametra potencijala. U DFT-D3, neophodni podaci koji se odnose na parove atoma (*cutoff* radijusi i  $C_6$  koeficijenti) se računaju DFTom i ne podešavaju se. Broj slobodnih parametara u DFT-D3 je samo dva, dok za DCACP broj parametara je jednak broju različitih atoma u sistemu.

### **1. 2. 6. DFT – D Metode**

Ideja da se (kvantno-mehaničke) složene disperzione interakcije tretiraju semiklasično i da se rezultujući potencijali kombinuju sa kvantno-hemijskim prilazom (vrsta kvantno mehaničke – molekulska mehaničke hibridne šeme, MQ/MM) datira iz 70ih godina prošlog veka, u kontekstu Hartree-Fock-ove teorije.<sup>51</sup> Metoda je bila napuštena skoro 30 godina i postala ponovo aktuelna pre oko 10 godina<sup>52</sup>, kada su DFT problemi postali evidentniji. Metoda je označena kao DFT-D (ili ponekad DFT + disp). Verovatno je prvi publikovani rad, u kojem su standardna DFT izračunavanja kombinovana sa prigušenom disperzionom energijom, rad Gianturco-a i saradnika<sup>53</sup> (za specijalni slučaj Ar – CO). Raniji prilaz, međutim, nije uključivao standardne funkcionalne gustine već LDA – zasnovane oblike repulzivnog terma kratkog-opsega

kombinovanog sa prigušenim tretmanom interatomskih parova<sup>54</sup>, što bi moglo da predstavlja prvi 'pravi' DFT-D rad.

U međuvremenu, mnoge modifikacije DFT-D prilaza su bile objavljene. Sve one su zasnovane na aditivnom tretmanu disperzione energije koji se odnosi na atomske parove (u novijim verzijama su uključeni neaditivni disperzioni efekti tri tela<sup>31</sup>). Glavna forma za disperzionu energiju (koja se prosto dodaje Kohn-Sham-ovoj DFT energiji) je:

$$E_{\text{disp}}^{\text{DFT-D}} = - \sum_{AB} \sum_{n=6, 8, 10, \dots} s_n \frac{C_n^{\text{AB}}}{R_{\text{AB}}^n} f_{\text{damp}}(R_{\text{AB}}) \quad (6)$$

gde je suma duž svih atomskih parova u sistemu,  $C_n^{\text{AB}}$  označava srednje (izotropne) disperzione koeficijente n-tog reda ( $n = 6, 8, 10, \dots$ ) za atomski par AB, dok se  $R_{\text{AB}}$  odnosi na njihovo internuklearno rastojanje. Globalni (DF-zavisni) skalirajući faktor  $s_n$  se koristi da bi se podesila korekcija do repulzivnog dela odgovarajućeg funkcionala gustine.

Doprinosi viših multipolnih termova  $n > 6$  su više povezani sa opisom elektronske korelacije zasnovane na funkcionalima gustine (kratkog opsega). Viši  $C_n$  termovi mogu biti korišćeni za podešavanje potencijala, specifično za odabrani funkcional gustine, u regionu srednjeg opsega. Koliko termova višeg reda je neophodno, zasada nije dovoljno jasno.  $C_8$  i  $C_{10}$  koeficijenti značajno doprinose u ravnotežnoj oblasti (približno 50%  $E_{\text{disp}}$  za teže atome). Veruje se da  $C_6$  koeficijenti sami nisu dovoljni da bi se korektno opisala disperzija kratkog i srednjeg opsega.<sup>31</sup>

U cilju izbegavanja singularnosti za male R vrednosti i dvostrukog-zbirnog efekta korelacije na intermedijernim rastojanjima, koriste se prigušujuće funkcije  $f_{\text{damp}}$ , koje određuju opseg disperzione korekcije. Prema radu Head-Gordon-a<sup>55</sup>  $f_{\text{damp}}$  funkcija ima oblik:

$$f_{\text{damp}}(R_{\text{AB}}) = \frac{1}{1 + 6(R_{\text{AB}}/(s_{r,n}R_0^{\text{AB}}))^{-\gamma}} \quad (7)$$

Dok prema radu Grimme-a<sup>56</sup>  $f_{\text{damp}}$  funkcija ima oblik:

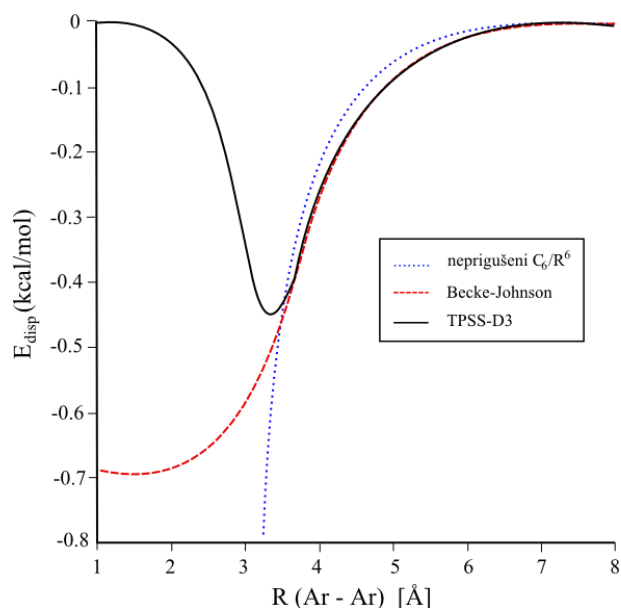
$$f_{\text{damp}}(R_{AB}) = \frac{1}{1 + e^{-\gamma (R_{AB}/s_{r,n} R_0^{AB} - 1)}} \quad (8)$$

gde je  $R_0^{AB}$  *cutoff* radius za par atoma AB,  $s_{r,n}$  predstavlja skalirajući faktor koji je zavistan od funkcionala, i  $\gamma$  je globalna konstanta koja određuje oblik funkcije za male R vrednosti. Za *cutoff* radijuse često se koriste empirijski atomski vdW radijusi.

Osnovna razlika između postojećih prigušujućih funkcija je njihovo ponašanje na malim R vrednostima. Mada u većini slučajeva prigušujuća funkcija teži nuli za  $R \rightarrow 0$ , Becke i Johnson<sup>57</sup> su koristili prigušenje unutar forme:

$$E_{\text{disp}} = - \sum_{AB} \frac{C_6}{R_6^{AB} + \text{const}} \quad (9)$$

Ovo vodi do konstantnog doprinosa  $E_{\text{disp}}$  totalnoj disperzionoj energiji koja potiče od svakog vezanog atomskog para. Mada ovo izgleda teorijski ispravno, u osnovi je neophodno specijalno podešavanje korišćenih funkcionala gustine, dok metode 'nultog – prigušenja' rade vrlo dobro sa standardnim funkcionalima i takođe su pogodne za termohemiju. Razlike između ova dva prilaza su prikazane na slici 5. Vidi se da je nedostatak prilaza nultog – prigušenja taj što na malim i srednjim rastojanjima (levo od minimuma, slika 5) atomi trpe odbojne sile što može dovesti, u specijalnim slučajevima, do većih interatomskih rastojanja. Primećuje se da minimum na TPSS-D3 krivoj na slici 5. ima fizičko značenje što potvrđuje korektnost opisa elektronske korelacije funkcionalima gustine. Danas se smatra da rastojanja koja su manja od ovog minimuma pripadaju kratkom do srednjem opsegu korelacionog regiona.



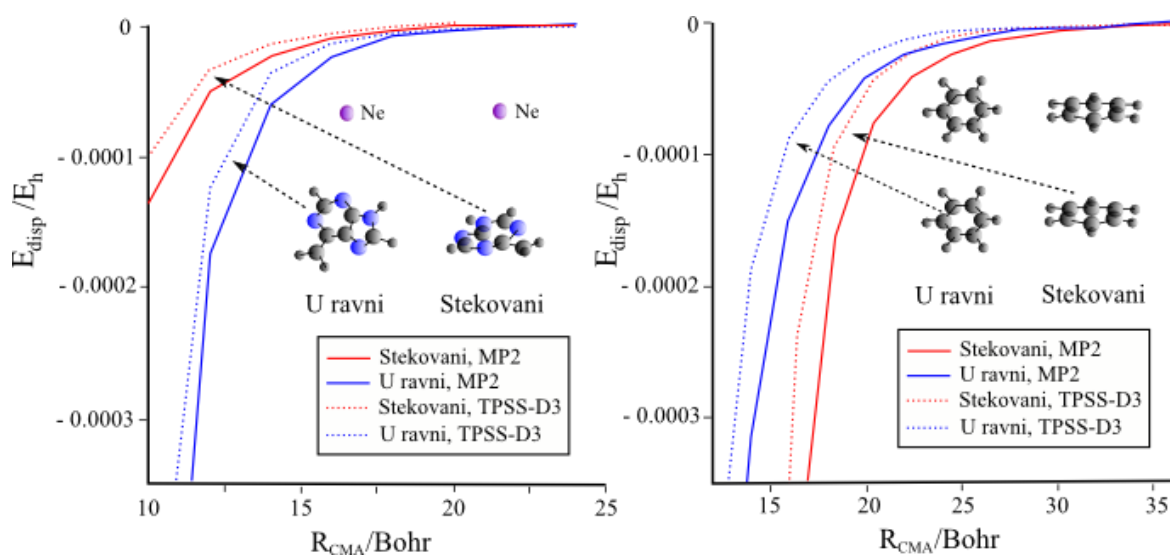
Slika 5. Disperziona korekcija za dva atoma argona (uključujući disperzione koeficijente šestog i osmog reda) sa nultim- i Becke-Johnsonovim – prigušenjem u poređenju sa neprigušenim –  $C_6/R^6$  termom.

Trenutno je u najširoj upotrebi verzija DFT-D metode iz 2006. godine<sup>56</sup> (poznata kao DFT-D2 metoda, koja je korišćena u ovom radu) koja predstavlja dopunjenu verziju DFT-D1 metode iz 2004. godine.<sup>39</sup> Metoda je skoro dopunjena, poboljšana i sadrži manje empirijskih parametara (DFT-D3).<sup>31</sup> Ova nova verzija DFT-D metode uključuje specifične disperzione koeficijente zavisne od atomskih parova, i novi set *cutoff* radijusa. Informacije koje su zavisne od geometrije sistema se prvi put koriste u DFT-D prilazu pomoću novog koncepta frakcionalnih koordinacionih brojeva. Ovo omogućava razlikovanje različitih hibridizacionih stanja atoma u molekulima, koji posebno za prva dva reda periodnog sistema elemenata, imaju prilično različite disperzione koeficijente. Tačni disperzioni koeficijenti i *cutoff* radijusi postoje za sve elemente do rednog broja 94 ( $Z \leq 94$ ).<sup>31</sup>

Prilaz u kojem se koriste aditivni efekti atomskih parova (kao što je DFT-D metoda) za računanje disperzione energije [slično kao u skoro svim empirijskim metodama polja sila (FF)] je dosta kritikovan zbog nedovoljnog uzimanja u obzir anizotropije molekulske disperzione energije. Zato što je ovo bitna tačka za razumevanje nekovalentnih interakcija, ukratko će biti razmotrena. Molekulske polarizabilnosti i odgovarajući disperzioni koeficijenti su tenzorske veličine i različiti su

u različitim prostornim pravcima. Ova anizotropija vodi do zavisnosti intramolekulske disperzione energije od relativne orijentacije interagujućih molekulskih fragmenata. Navedeno je da DFT-D i FF metode koriste izotropne usrednjene disperzione koeficijente i prema tome ne mogu opisati disperzionu anizotropiju korektno.<sup>58</sup> Ovaj zaključak je uglavnom zasnovan na sistematskom precenjivanju ili podcenjivanju disperzione energije računane FF metodama za vodonično-vezane i dimere u steking formaciji uracila u odnosu na tačne DFT-SAPT podatke.

U DFT-D i srodnim metodama, anizotropija je uzeta u obzir korektno zato što su  $C_6$  – koeficijenti veličine koje su centrirane na atomima. Njihov prostorni razmeštaj u osnovi odražava disperzionu anizotropiju celog sistema, tako da DFT-D disperziona energija između dva molekula zavisi od njihove međusobne orijentacije. Ovo je numerički ilustrovano u dva primera (neon – adenin i benzen dimer) na slici 6.



Slika 6. Asimptotički region interakcije između atoma neona i adenina (levo) i dva molekula benzena (desno). Intermolekulsko rastojanje je dato kao rastojanje centra masa.

Iz podataka se jasno vidi da D3 disperziona energija kvalitativno korektno prati odgovarajuće MP2 vrednosti za orijentacije u ravni i steking. Primećuje se inverzija između orijentacija u ravni i steking u odnosu na to koja geometrija ima nižu disperzionu energiju u ova dva primera, ovakav poredak prati i DFT-D3. Apsolutno niže vrednosti energije za MP2 mogu biti objašnjene sistematskim precenjivanjem

disperzione energije nezasićenih sistema ovom metodom. Zaključeno je da je opis disperzione anizotropije u aditivnom efektu atomskih parova kvalitativno korektan sa greškama koje su reda veličine tipične za takve neelektronske prilaze.

## 1. 3. PRIMENA DFT-D METODA ZA IZRAČUNAVANJE INTERMOLEKULSKIH INTERAKCIONIH ENERGIJA

### 1. 3. 1. Poređenje DFT-D i SAPT rezultata

U SAPT (Symmetry Adapted Perturbation Theory) metodi<sup>59</sup>, interakciona energija (do drugog reda) je predstavljena kao:

$$\Delta E = E_{es}^{(1)} + E_{exr}^{(1)} + E_{ind}^{(2)} + E_{exr-ind}^{(2)} + E_{disp}^{(2)} + E_{exr-disp}^{(2)} \quad (10)$$

Komponente interakcione energije u ovoj jednačini se nazivaju polarizacione energije i predstavljaju korekcije različitog reda u perturbacionoj teoriji. One imaju jasnu fizičku interpretaciju i odgovaraju elektrostatičkim (Kulonova interakcija između gustina naelektrisanja neperturovanih monomera), interakcijama izmene (efekat Paulijeve repulzije ili, ekvivalentno, anti-simetrizacije neperturovane talasne funkcije monomera), indukcijom (interakcije indukovanih multipolnih momenata sa permanentnim momentima partnera, ponekad se nazivaju polarizacijom), interakcijama izmene-indukcije (efekat anti-simetrizacije indukovanih talasnih funkcija), disperzije (interakcije trenutanih multipolnih momenata), i interakcijama izmene-disperzije (efekat anti-simetrizacije disperzionih talasnih funkcija).

U DFT-D metodama,  $E_{es}^{(1)}$ ,  $E_{ind}^{(2)}$ , i  $E_{exr-ind}^{(2)}$  članovi su spojeni i doprinose  $E_{es}$  članu, dok su  $E_{exr-disp}^{(2)}$  i  $E_{disp}^{(2)}$  članovi spojeni i doprinose  $E_{disp}$  članu (jednačina 10). Posmatrati članove  $E_{es}^{(1)}$  i  $E_{ind}^{(2)}$  zajedno kao 'elektrostatičke' je prihvatljivo za neutralne sisteme (nasuprot npr. katjon- $\pi$  kompleksima) zato što je indukciona energija mnogo



manja u poređenju sa  $E_{es}^{(1)}$ . U SAPT metodi kompleks se nikada ne tretira kao potpuni sistem u jednom izračunavanju, prema tome ovaj prilaz ima veliko preimućstvo zato što je oslobođen greške koja nastaje usled korišćenja nepotpunog basis seta (BSSE). Sa druge strane, jedino kompleksi sa odvojenim fragmentima mogu biti tretirani, što isključuje važne intramolekulske slučajeve. Cilj ovog poređenja je bio da se pokaže da DFT-D tretman slabih interakcija ima vrlo dobru fizičku osnovu.

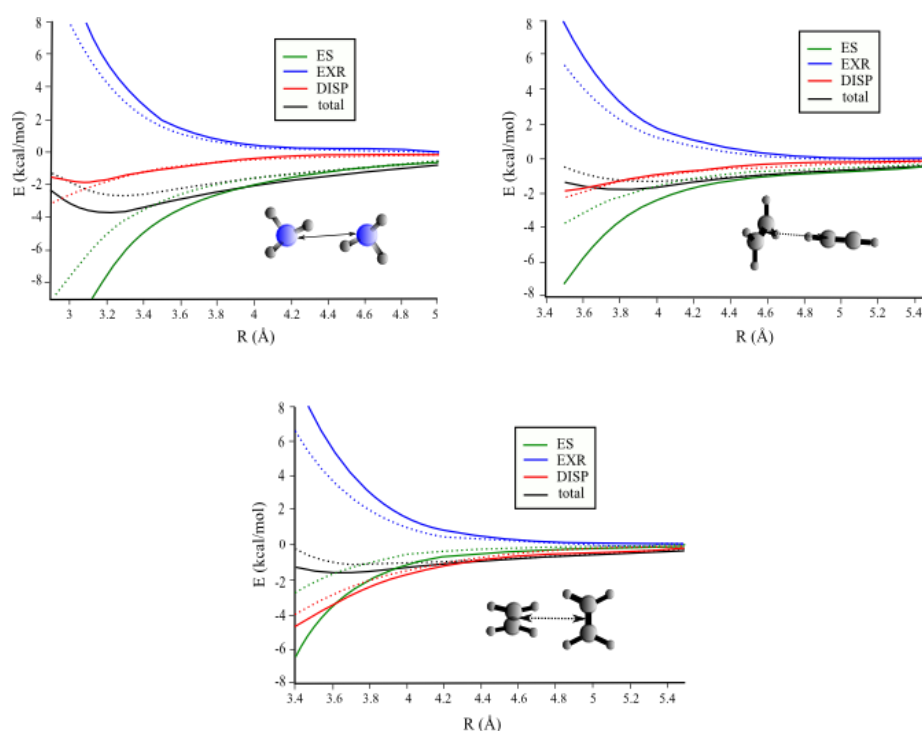
Raščlanjivanje interakcione energije supermolekulskog DFT-D izračunavanja se vrši takozvanom Morokuma-inom analizom dekompozicije energije (EDA).<sup>60</sup> Dokazano je da EDA daje detaljne informacije o prirodi hemijske veze, kao i o interakcijama u vodonično-vezanim sistemima<sup>61</sup>, i u supramolekulskim strukturama.<sup>62</sup> Formiranje veze između dva fragmenta je razdvojeno u tri fizički prihvatljiva koraka (Morokuma).<sup>60</sup> U prvom koraku, elektronske gustine fragmenata (u fiksiranoj geometriji super-molekula) su dominantne, što doprinosi kvazi-klasičnoj elektrostatičkoj energiji ( $E_{es}^{(1)}$ ). Renormalizacija i ortogonalizacija proizvoda talasnih funkcija monomera doprinosi terminu repulzione energije koji se odnosi na  $E_{exr}$ . U poslednjem koraku, molekulske orbitale se relaksiraju do njihove konačne forme, što doprinosi indukcionoj energiji (obično stabilizujućoj), i takođe su uključeni orbitalni i term prenosa naelektrisanja (charge-transfer) koji su delimično prisutni u SAPT metodi drugog reda. Ovaj član je dodat  $E_{es}^{(1)}$  članu što doprinosi  $E_{es}$ . Član disperzione energije (uglavnom  $E_{disp}^{(2)}$  u SAPT metodi) se računa kao vdW korekcija u DFT-D prilazu. Ukupna interakciona energija je data jednačinom:

$$\Delta E = E_{exr} + E_{es} + E_{disp} \quad (11)$$

Ova interakciona energija se razlikuje od prave interakcione energije jedino za energiju koja je neohodna da se prilagode optimalne geometrije monomera do forme koju imaju unutar super-molekula. Ova deformaciona energija je vrlo mala i u većini slučajeva ne prelazi vrednost od 2 %  $\Delta E$ . Tri člana  $E_{exr}$ ,  $E_{es}$ ,  $E_{disp}$  i ukupna interakciona energija koje daju EDA i SAPT su upoređivana za tri kompleksa malih molekula.<sup>14</sup>

Na slici 7 i 8. se vidi da su ne samo totalne interakcione energije, već i različiti članovi bliski jedni drugima u ova dva različita prilaza (SAPT i EDA). Ovo je posebno naglašeno za  $E_{disp}$  koja je jako slična u oba prilaza. Na kratkim rastojanjima efekti

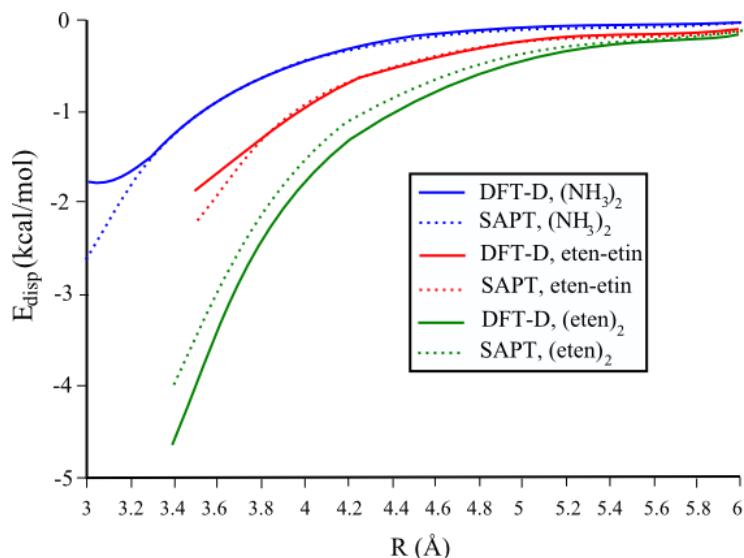
prigušujućih funkcija (koje su specifične za DFT-D, kako bi se izbegle korelacije dvostrukog zbirnog efekta i nemaju analogiju sa SAPT) su očigledne. Veće sistematske razlike između SAPT i EDA su opažene za  $E_{\text{exr}}$  i  $E_{\text{es}}$ , prva je viša dok je druga uvek niža u EDA prilazu. Razlozi za ovo nisu dovoljno jasni i zahtevaju podrobnija istraživanja. Basis set koji je korišćen u SAPT izračunavanju (aug-cc-pVTZ) nije dovoljno veliki da omogući konvergentne potencijale, što se vidi iz SAPT vezivnih energija koje su suviše male. Takođe, za polarnije sisteme, efekti višeg reda (npr. *charge-transfer*), koji su uzeti u obzir u EDA, kompletnom SCF procedurom, nisu posmatrani u SAPT metodi drugog reda.



Slika 7. Poređenje interakcionih energija i komponenta EDA (B97-D2/TZV(2df,2pd), označeni punom linijom) i SAPT-DFT (PBE0/aug-cc-pVTZ, označeni isprekidanom linijom) za dimer amonijaka (gore levo), eten-etin sistem (CH/ $\pi$  kompleks, gore desno) i dimer etena (dole).<sup>14</sup>

U svakom slučaju, individualni doprinosi interakcionim potencijalima omogućavaju klasifikaciju glavnih vezivnih motiva u ova tri kompleksa. U dimeru amonijaka, disperzija kvalitativno nije toliko važna i ukupnoj vezivnoj energiji na manjim rastojanjima najviše doprinosi  $E_{\text{es}}$ , što je karakteristično za komplekse polarnih

molekula koji su sposobni da grade vodonične veze. Dimer etena predstavlja drugi ekstremni slučaj gde je interakciona energija asimptotički data sa  $E_{\text{disp}}$  dok je  $E_{\text{es}}$  član manji za rastojanja veća od 4 Å. CH/ $\pi$  kompleks između etena i etina je između ova dva slučaja:  $E_{\text{es}}$  komponenta je vrlo važna blizu minimuma ali  $E_{\text{disp}}$  je još uvek značajna, i na većim rastojanjima obe komponente gotovo identično doprinose totalnoj vezivnoj energiji.



Slika 8. Poređenje disperzionih doprinosa totalnoj interakcionoj energiji sa EDA (B97-D2/TZV(2df,2pd)) i SAPT-DFT (PBE0)/aug-cc-pVTZ izračunavanjima za dimer amonijaka, eten-etin kompleks i dimer etena.<sup>14</sup>

### 1. 3. 2. Poređenje DFT-D i CCSD(T) rezultata

Baza podataka (JSCH-2005) koja sadrži podatke dobijene CCSD(T) metodom, na kompletnom basis set limitu, za intermolekulske interakcione energije 165 nekovalentno vezanih kompleksa je data od strane Hobza-e i saradnika.<sup>63</sup> Većinu kompleksa čine parovi baza DNK (128), ali je takođe uključeno i 19 parova aminokiselina i 18 kompleksa malih molekula. Veličina kompleksa varira od šest atoma u dimeru vode do 54 atoma u fenilalanin-triptofan paru. Takođe i interakcione energije jako variraju, od vodonično – vezanih parova baza DNK (prosečno -21

kcal/mol), parova baza u steking formaciji (-8 kcal/mol) do '*interstrand*' formacije (-1 kcal/mol). Za parove aminokiselina, interakcione energije dostižu vrednosti i do -113 kcal/mol za suprotno naelektrisane ostatke glutaminske kiseline i lizina. Ovaj isti set podataka je ponovo računat DFT-D metodom sa nekoliko standardnih funkcionala.<sup>64</sup> Rezultati za interakcione energije, manjeg podskupa ovih podataka, sa B97-D2, BLYP-D2 i PBE-D2 metodama su prikazani u tabeli 1. Iz tabele se vidi da sve tri DFT metode daju vrlo dobre rezultate. DFT-D vrednosti odstupaju u proseku manje od 1 kcal/mol ili 10 % u odnosu na referentne CCSD(T) vrednosti. Devijacije (*root-mean-square*) DFT-D  $\Delta E$  vrednosti u odnosu na CCSD(T) iznose 0.6 kcal/mol za BLYP-D2, 1.1 kcal/mol za PBE-D2, i 0.5 kcal/mol za B97-D2. Razlike između najveće pozitivne i najveće negativne devijacije iznose 2.0, 2.9, i 2.1 kcal/mol za ova tri funkcionala. Za B97-D2 funkcional,<sup>65</sup> najveća pozitivna devijacija postoji u vodonično-vezanom dimeru uracila ( $C_{2h}$ ) sa 1.2 kcal/mol, što je 6 % u odnosu na referentnu vrednost (CCSD(T)). Najveća negativna devijacija postoji u benzen- $H_2O$  kompleksu, sa vrednošću od -0.86 kcal/mol, što predstavlja najveću relativnu devijaciju (26%) u ovom skupu podataka u odnosu na B97-D2. Ono što je takođe bitno je to što postoji konzistentan opis kompleksa koji su vezani različitim tipom veze, npr. vodonično-vezani u odnosu steking strukture. U drugoj koloni u tabeli se nalaze BSSE korekcije, koje su u svim slučajevima jako male (apsolutna vrednost  $\leq 1$  kcal/mol) što je posebno zanemarljivo za veće molekule. CP korekcija sa TZV basis setom je manja od 5 % u odnosu na  $\Delta E$ , što je reda veličine normalnog basis set efekta, tako da nije neophodno koristiti CP korekcije.

Tabela 1. DFT-D/TZV(2df,2pd) energije intermolekulskih interakcija i devijacije u odnosu na CCSD(T) vrednosti (u kcal/mol).<sup>64</sup>

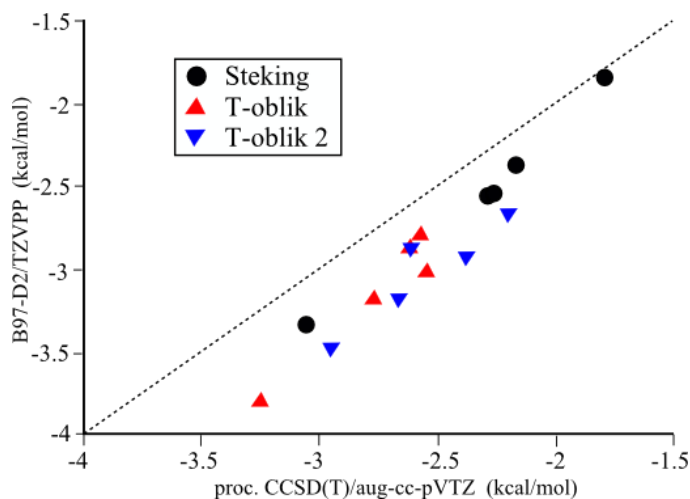
Kompleks (simetrija)	B97-D2			PBE-D2		BLYP-D2		CCSD(T)
	$\Delta E^b$	CP <sup>c</sup>	Dev <sup>d</sup>	$\Delta E^b$	Dev <sup>d</sup>	$\Delta E^b$	Dev <sup>d</sup>	$\Delta E_{ref}^a$
<b>Vodonično - vezani kompleksi</b>								
(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2h</sub> )	-3.72	-0.44	-0.55	-4.53	-1.36	-4.16	-0.99	-3.17
(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (C <sub>s</sub> )	-5.07	-0.68	-0.05	-6.31	-1.29	-5.80	-0.78	-5.02
Dimer mravlje kiseline (C <sub>2h</sub> )	-18.25	-0.64	0.36	-20.81	-2.20	-19.34	-0.73	-18.61
Dimer formamida (C <sub>2h</sub> )	-15.28	-0.58	0.68	-17.42	-1.46	-16.39	-0.43	-15.96
Dimer uracila (C <sub>2h</sub> )	-19.45	-0.45	1.20	-21.46	-0.81	-20.73	-0.08	-20.65
Adenin-Timin	-16.20	-0.58	0.17	-18.12	-1.75	-17.19	-0.82	-16.37
<b>Kompleksi sa pretežno disperzionim doprinosima</b>								
(CH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (D <sub>2h</sub> )	-0.57	-0.02	-0.04	-0.73	-0.20	-0.36	0.17	-0.53
(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (D <sub>2h</sub> )	-1.55	-0.05	-0.04	-1.99	-0.48	-1.55	-0.04	-1.51
Benzen - CH <sub>4</sub> (C <sub>s</sub> )	-1.51	-0.04	-0.01	-1.76	-0.26	-1.37	0.13	-1.50
Dimer benzena (C <sub>2h</sub> )	-2.67	-0.22	0.06	-2.64	0.09	-2.35	0.38	-2.73
Dimer pirazina (C <sub>s</sub> )	-4.07	-0.25	0.35	-4.17	0.25	-4.05	0.37	-4.42
Dimer uracila (C <sub>s</sub> )	-10.02	-0.63	0.10	-10.14	-0.02	-10.50	-0.38	-10.12
Adenin-Timin steking	-12.11	-0.80	0.12	-12.08	-0.15	-12.85	-0.62	-12.23
<b>Miksovani kompleksi</b>								
Eten-etin (C <sub>2v</sub> )	-1.73	-0.07	-0.20	-2.01	-0.48	-1.62	-0.09	-1.53
Benzen - H <sub>2</sub> O (C <sub>s</sub> )	-4.14	-0.71	-0.86	-4.58	-1.30	-4.16	-0.88	-3.28
Benzen - NH <sub>3</sub> (C <sub>s</sub> )	-2.75	-0.35	-0.40	-3.04	-0.69	-2.66	-0.31	-2.35
Benzen - HCN (C <sub>s</sub> )	-4.88	-0.08	-0.42	-5.32	-0.86	-4.87	-0.41	-4.46
Dimer benzena (C <sub>2v</sub> )	-2.93	-0.13	-0.19	-3.05	-0.31	-2.76	-0.02	-2.74
Dimer fenola	-6.60	-0.55	0.45	-7.56	-0.51	-7.35	-0.30	-7.05

<sup>a</sup>Procenjeni CCSD(T)/CBS. <sup>b</sup>Bez CP korekcije. <sup>c</sup>Counterpoise korekcija. <sup>d</sup> $\Delta E - \Delta E_{ref}$

Drugi test se odnosi na hetero dimere benzen – supstituisani benzen (R = CH<sub>3</sub>, OH, F, CN) u steking (*licem-ka-licu*) i konformaciji oblika slova T (*T-shaped*) (T sa supstituisanim benzenom kao CH-donorom i T2 u suprotnom poretku, kao CH-akceptorom).<sup>14</sup> Ovi sistemi su proučavani kako bi se razumeli efekti supstituenata na  $\pi$ - $\pi$  interakcije.<sup>66</sup> Teorijski rezultati Sinnokrot i Sherrill-a (procenjeni CCSD(T)/aug-cc-pVTZ),<sup>66</sup> koji su u suprotnosti sa pravilima Hunter i Sandersa,<sup>67</sup> su takođe potvrđeni B97-D2 izračunavanjima. Nezavisno od prirode substituenta (elektron – donorski ili – akceptorski) svi steking dimeri su jače vezani u odnosu na nesupstituisan dimer benzena. Što se tiče konformacije T-oblika, CH<sub>3</sub>/OH i F/CN substituenti podpadaju pod dve klase, što je očekivano, s obzirom da su ovde elektrostatički (ES) efekti dominantni.

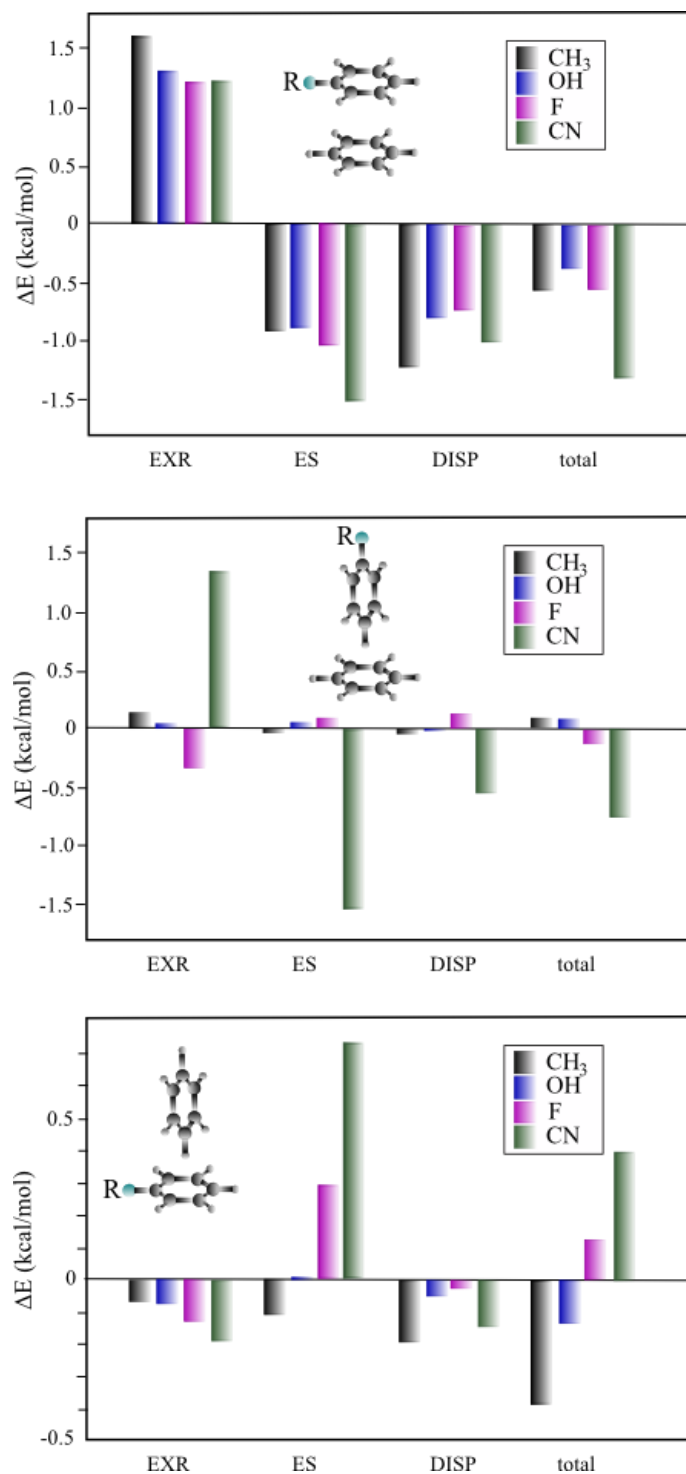
Kao što se vidi sa slike 9, DFT-D metoda daje vrlo tačne vezivne energije, i to ne samo na apsolutnoj skali; efekti supstituenata su takođe opisani vrlo dobro. Sistematski jače vezivanje daje B97-D2 (sve tačke se nalaze ispod isprekidane linije u proseku oko 0.3 kcal/mol). To je posledica podcenjivanja vezivnih energija CCSD(T) metode zbog korišćenja nekompletnog aug-cc-pVTZ AO basis seta. Dekompozicija

vezivnih energija je takođe urađena za ovaj sistem koristeći EDA prilaz. Na slici 10. su prikazane energijske promene i poređene sa odgovarajućim dimerima benzena u odnosu na EXC, ES, i disperzione doprinose.



Slika 9. Poređenje vezivnih energija (fiksiranih geometrija monomera) za benzen – supstutuisani benzen ( $R = H, OH, CH_3, F, CN$ ) B97-D2/TZV(2df,2pd) metodom i procenjenom CCSD(T)/aug-cc-pVTZ.<sup>14</sup>

Ova analiza ukazuje na različitu prirodu vezivanja u steking i strukturama T-oblika. U saglasnosti sa rezultatima Sinnokrot i Sherrilla, vidi se da je u steking strukturi elektrostatički (ES) doprinos veći za sve supstituente. Vrlo jako vezivanje za  $R = CN$  može biti objašnjeno jačim elektrostatičkim interakcijama u odnosu na druge supstituente, dok relativno dobro vezivanje za  $R = CH_3$  uglavnom potiče od velikog disperzionog člana. Za obe geometrije T-oblika postoji dominantan elektrostatički doprinos supstituenata, što je naznačeno u jednostavnoj slici interakcije neznatno polarne veze CH-donora sa  $\pi$ -gustinom akceptorskog prstena. Posebno velika razlika između ES i EXR komponente u slučaju T-oblika za  $R = CN$  je uglavnom povezana sa kraćim rastojanjima između prstena (4.9 Å) u odnosu na 5.0 Å koliko iznosi za ostale primere (slika 10).

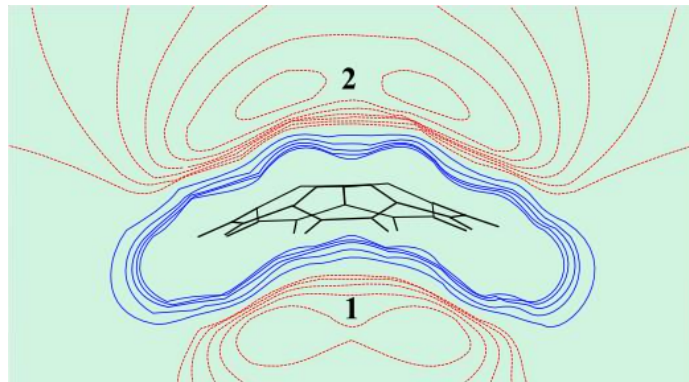


Slika 10. Doprinosi interakcionoj energiji za benzen – mono-supstutuisani benzen ( $R = \text{CH}_3, \text{OH}, \text{F}, \text{CN}$ ) u steking (gore), T-oblik (sredina) i T-oblik 2 (dole) konformaciji. Energije su računane EDA metodom na B97-D2/TZV(2df,2pd) nivou.<sup>14</sup>

### 1. 3. 3. Kompleksi polarnih aromatičnih molekula koranulena

Van der Waals-ovi kompleksi polarnih aromatičnih molekula su posebno interesantni zbog fino uravnoteženih disperzionih i elektrostatičkih efekata. Jedan od najinteresantnijih egzotičnih ugljovodonika u ovom kontekstu predstavlja koranulen. Zbog napona u prstenu ovaj molekul nije planaran nego je udubljenog oblika. S obzirom da poseduje 20  $\pi$ -elektrona ne pokorava se Huckel-ovom  $4n + 2$  pravilu, ali je i pored toga znatno stabilizovan rezonancionom energijom.<sup>68</sup>

Ovaj molekul može da posluži kao model za izučavanje fulerena i nanotuba, i zato su sistematski proučavani kompleksi koranulena sa malim molekulima kao što su  $H_2O$ ,  $NH_3$  i  $CH_4$ .<sup>14</sup> Koranulen poseduje dve različite vezivne strane koje su označene kao unutar (1) i izvan udubljenja (2). Sa slike 11. se vidi da je elektrostatički potencijal koranulena negativniji izvan (minimalna vrednost oko -12 kcal/mol) nego unutar (minimalna vrednost oko -8 kcal/mol) udubljenja, što je uporedivo sa odgovarajućim vrednostima od oko -10 kcal/mol za koronen, koji je slične veličine, ali je planaran.

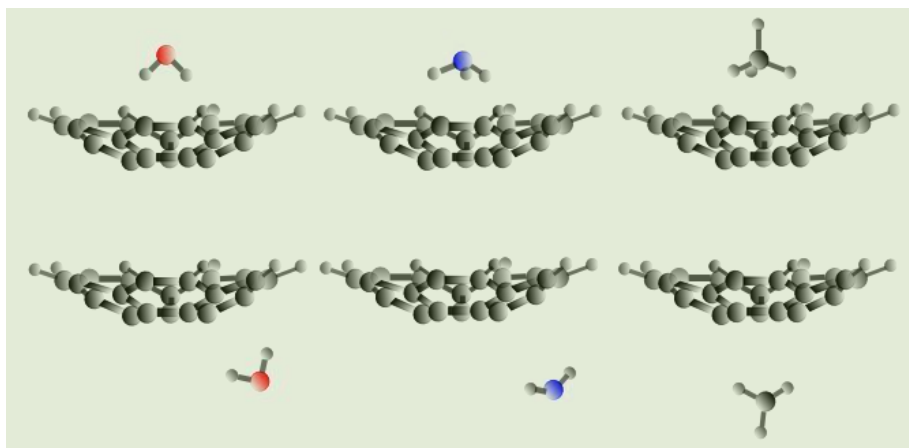


Slika 11. Elektrostatički potencijal koranulena. Crvene isprekidane linije se odnose na negativan potencijal. Globalni ESP minimum je negativniji izvan (2) udubljenja i iznosi oko - 12.4 kcal/mol.

Na slici 12. su prikazane optimizovane geometrije šest posmatranih kompleksa. U tabeli 2. su date odgovarajuće vezivne energije, i takođe vrednosti energije koje uključuju SCS-MP2 vrednosti za poređenje.<sup>14</sup> Ova metoda daje isti trend i kvalitativnu sliku, ali su vrednosti 2-3 kcal/mol manje u odnosu na DFT-D. Neznatno precenjivanje vezivnih energija za vodu i amonijak DFT-D metodom je primećeno čak i za benzen,



što bi moglo biti dovedeno u vezu sa procesom prenosa naelektrisanja koji je nešto veći u DFT metodama. SCS-MP2 vrednosti su sa druge strane nešto manje što je posledica korišćenja nekompletnog basis seta.<sup>14</sup>



Slika 12. Geometrije kompleksa koranulena koji su vezani unutar (gore) i izvan (dole) udubljenja sa vodom, amonijakom i metanom.

Strukture kompleksa su geometrijski vrlo slične jedna drugoj. Atomi vodonika su uvek okrenuti u pravcu prstena. U skladu sa specijalnim oblikom koranulena, sva tri molekula preferiraju položaj unutar udubljenja. Vezivne energije su 2 – 4 kcal/mol veće u odnosu na spoljnu stranu.<sup>14</sup> Ovo je suprotno očekivanju zato što bi spoljašnji deo trebalo da bude bolji akceptor vodonika (slika 11).

Za dublje razumevanje ovakvog ponašanja urađena je EDA analiza (tabela 2). Vidi se da su svi kompleksi sa unutrašnje strane više stabilizovani disperzijom u odnosu na one sa spoljašnje strane udubljenja. Na čistom DFT nivou spoljašnja strana je uvek energetski favorizovana i odnos  $E_{es}/E_{disp}$  je takođe veći sa spoljašnje strane. U saglasnosti sa slikom 11. elektrostatički doprinos na spoljašnjoj strani raste od CH<sub>4</sub> do H<sub>2</sub>O, dok je gotovo konstantan za unutrašnju stranu. Neobičan rezultat da amonijak formira iste ili jače veze od vode može se objasniti većim doprinosom disperzije koja je: jača za NH<sub>3</sub> i CH<sub>4</sub> nego za H<sub>2</sub>O (smanjenje polarizabilnosti), jača unutar udubljenja sa kraćim interatomskim rastojanjima i kompenzuje elektrostatičke doprinose.

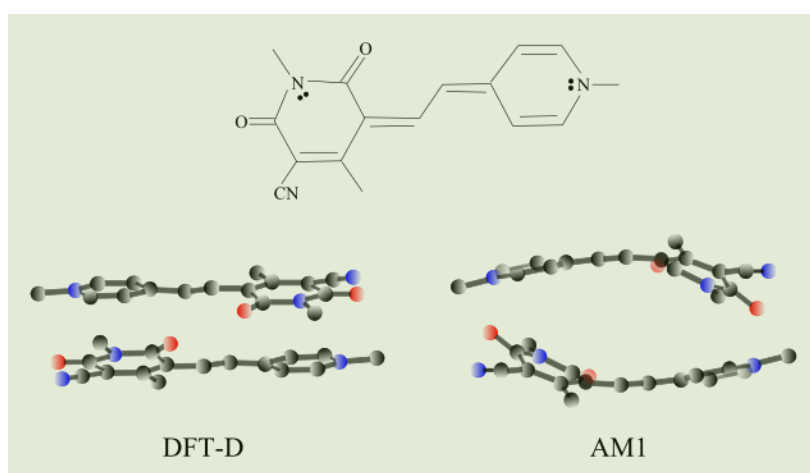
Tabela 2. Doprinosi vezivnim energijama dobijeni EDA metodom (BLYP-D2/TZV(2d,2p)) za različite komplekse koranulena i totalne vezivne energije DFT-D i SCS-MP2 (podaci su u kcal/mol)<sup>14</sup>

Kompleks sa: <sup>a</sup>	BLYP-D2 <sup>b</sup>				SCS-MP2 <sup>c</sup>
	E <sub>exr</sub>	E <sub>es</sub>	E <sub>disp</sub>	ΔE	ΔE
CH <sub>4</sub> (u)	18.0	-12.5	-11.0	-5.5	-4.3
NH <sub>3</sub> (u)	16.4	-13.1	-10.5	-7.3	-4.8
H <sub>2</sub> O (u)	11.5	-10.6	-8.6	-7.7	-4.6
CH <sub>4</sub> (i)	6.0	-3.9	-3.9	-1.8	-1.6
NH <sub>3</sub> (i)	6.9	-6.3	-3.8	-3.2	-
H <sub>2</sub> O (i)	8.8	-9.5	-4.3	-5.0	-

<sup>a</sup>Skraćenice: (u) unutar; (i) izvan. <sup>b</sup>TZV(2d,2p) korišćeni basis set.  
<sup>c</sup>CP - korektovani aug-cc-pVTZ basis set.

### 1. 3. 4. Dimerizacija velikih $\pi$ -sistema

Veliki organski  $\pi$ -sistemi imaju tendenciju da formiraju agregate (dimere) čak i u rastvoru pod običnim uslovima. Odgovarajuće spektroskopske osobine molekula boja merocijanina su detaljno proučavane.<sup>69</sup> Jedan od dimera ovih molekula je optimizovan DFT-D i AM1 metodom.<sup>70</sup>



Slika 13. Formula molekula merocijanina i optimizovane strukture dimera B97-D2/TZV (levo) i AM1 (desno).

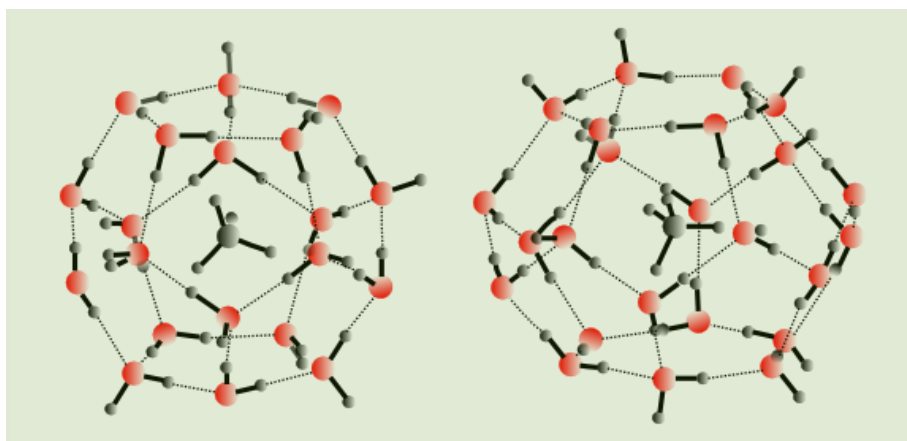
Ovaj molekul poseduje veliki dipolni momenat od 18.6 D i preferira anti-paralelnu orijentaciju u dimeru sa  $C_i$  simetrijom. Monomeri nisu tačno u konformaciji *licem-ka-licu* nego su blago smaknuti jedan u odnosu na drugi, kao što je slučaj sa mnogim drugim aromatičnim dimerima.<sup>71</sup> Njihova relativno jaka interakcija se ogleda u rastojanju između srednjih ravni koja iznosi između 3.2 i 3.3 Å. Ovi teorijski rezultati su u saglasnosti sa spektroskopskim merenjima<sup>69</sup> kao i grubom MP2/6-31G(d) optimizacijom.<sup>72</sup>

Ovakvi veliki  $\pi$ -sistemi se teško opisuju korišćenjem jednostavnijih metoda. Metode polja sila generalno nisu pogodne zato što ne uzimaju u obzir specijalni nezasićeni (delokalizovani) karakter koji doprinosi nejednakoj raspodeli naelektrisanja. Jedine alternative su jednostavnije AO metode kao što je AM1<sup>70</sup>, ali one ne daju zadovoljavajuće rezultate u ovom slučaju, što je evidentno sa slike 13, gde su geometrije dobijene optimizacijom sa ovom metodom jako iskrivljene. Primenom AM1 metode, dobija se da su monomeri pomereni jedan u odnosu na drugi i postoji jako iskrivljenje duž njihove dugačke ose kako bi se izbegli kontakti i sistem se drži zajedno uglavnom Kulonovim silama na krajevima molekula.

Ovi nedostaci su razumljivi ako se uzmu u obzir rezultati EDA analize na DFT-D nivou. Uzimajući u obzir polarni karakter merocijanina, očekivalo bi se da su elektrostatički doprinosi dominantni u vezivanju. Međutim, ovo je manje više pogrešno tj. veliki  $E_{es}$  član koji iznosi -68.8 kcal/mol je gotovo kompletno poništen sa  $E_{exr}$  (65.9 kcal/mol), tako da jedino vrlo slaba interakcija od -2.9 kcal/mol ostaje na čistom DFT nivou. Glavni deo vrlo velike totalne interakcione energije od -43.8 kcal/mol potiče od disperzije, koja stabilizuje dimer u odnosu na monomere za oko 41 kcal/mol. Ovaj doprinos ne postoji u AM1 metodi, što dovodi do vrlo neuravnoteženog tretmana interakcionih termova i konačno do nepouzdanе strukturne predstave. Takođe se primećuje da takvi kompleksi koji sadrže  $\pi$ -sisteme sa puno heteroatoma poseduju komplikovane elektrostatičke interakcije koje često nisu modelovane korektno semiempirijskim aproksimacijama. U svakom slučaju, velika energija dimerizacije od -41 kcal/mol (koja je reda veličine polovine disocijacione energije kovalentne C – C veze) je dobar primer kako je ponekad neprikladan naziv 'slaba interakcija', čak i u slučaju sistema srednje veličine.<sup>14</sup>

### 1. 3. 5. Gasni hidrati

Klatrati hidrata su inkluziona jedinjenja koja sadrže 'guest' molekule (kao što su gasoviti ili hidro-ugljenici) u uređenoj mreži molekula vode. Hidrat metana ima specijalni interes zato što predstavlja veliki rezervoar fosilnog goriva koji bi mogao da bude iskorišćen u budućnosti.



Slika 14. Model kompleksa metana u strukturi gasnog hidrata. Levo: CH<sub>4</sub> u 5<sup>12</sup> kavezu ((H<sub>2</sub>O)<sub>20</sub>). Desno: CH<sub>4</sub> u 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup> kavezu ((H<sub>2</sub>O)<sub>24</sub>).

Najčešća struktura hidrata metana sadrži pentagonalni dodekahedron (5<sup>12</sup> kavez) i tetrekidekahedron (5<sup>12</sup>6<sup>2</sup> kavez).<sup>73</sup> Ova dva kaveza su korišćena kao 'host' molekuli za metan u supramolekulskom DFT-D izračunavanju (slika 14).<sup>14</sup> Oni poseduju mnogo izomera sa različitim permutacijama unutrašnjih i spoljašnjih atoma vodonika, ali u ovom slučaju su optimizovani nasumično izabrani izomeri sa molekulom metana unutar kaveza. Kasnije su urađene 'single point' kalkulacije i optimizacija praznog kaveza vode. Poređene su energije optimizovanog praznog kaveza vode sa energijama metanskog kompleksa i energijama vodenog kaveza posle uklanjanja metana (tabela 3).  $\Delta E$  se odnosi na vezivnu energiju metana (poređenu sa optimizovanim praznim kavezom vode) i  $\Delta E_{\text{disp}}$  predstavlja odgovarajući disperzioni doprinos.

Vezivna energija nije značajno manja u 5<sup>12</sup> kavezu (-6.9 kcal/mol) u odnosu na veći 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup> kavez (-7.9 kcal/mol). Veći  $\Delta E_{\text{disp}}$  u dodekahedranskom kavezu je posledica manje praznine: C-O rastojanje je 3.88 Å u CH<sub>4</sub>/(H<sub>2</sub>O)<sub>20</sub> i 4.27 Å u CH<sub>4</sub>/(H<sub>2</sub>O)<sub>24</sub>. Relativna razlika u energiji metana u jednoj od dve šupljine je ispod 1 kcal/mol.

Promena u energiji vodene mreže posle optimizacije praznog kaveza ( $-\Delta E_{\text{def}}$ ) je zanemarljivo mala za oba kaveza vode.

Tabela 3. Energije (B97-D2/TZV(2d,2p)) modela hidrata metana u kcal/mol.<sup>14</sup>

	$\text{CH}_4/(\text{H}_2\text{O})_{20}$	$\text{CH}_4/(\text{H}_2\text{O})_{24}$
$\Delta E$	-6.9	-7.9
$\Delta E_{\text{disp}}$	-10.9	-7.4
$\Delta E_{\text{def}}(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}$	0.07	0.09

<sup>a</sup>Razlika između energija praznih kaveza vode u geometriji kompleksa posle optimizacije ( $E_{\text{cpx}} - E_{\text{opt}}$ )

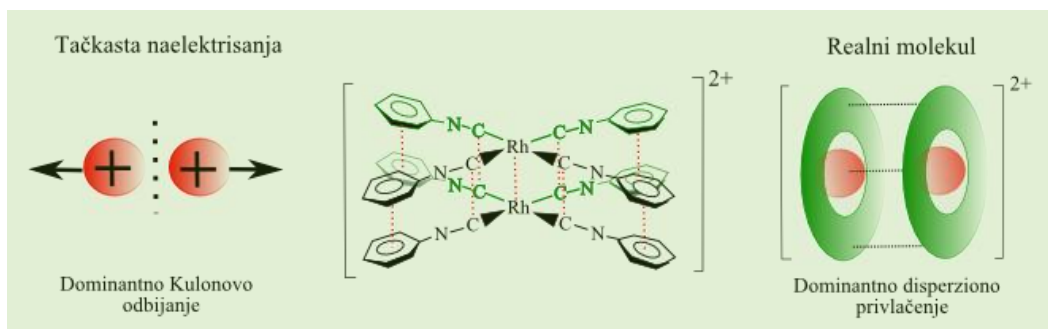
Može se zaključiti da uključivanje  $\text{CH}_4$  ne uzrokuje znatno iskrivljenje strukture klastera, niti utiče na stabilnost kaveza vode. Slične vezivne energije su objavljene na MP2 nivou (-7 kcal/mol), ali je korišćen samo basis set dabl-zeta kvaliteta bez BSSE korekcije.<sup>74</sup> Očigledno je na osnovu vrednosti  $\Delta E$  i  $\Delta E_{\text{disp}}$  da bi DFT izračunavanja bez disperzione korekcije pogrešno predvidela odsutnost vezivanja metana.

### 1. 3. 6. Londonove disperzione sile nasuprot Kulonovom odbijanju

Londonove disperzione sile su sveprisutne u prirodi i važne su u molekulskom inženjerstvu. Pažljivim podešavanjem njihovih energijskih doprinosa mogu se stabilizovati molekulski agregati, koji bi inače bili nestabilni usled dejstva jakih odbojnih termova. Jedan od takvih primera predstavlja serija izonitrilskih katjonskih kompleksa rodijuma(I) opšte formule  $[(\text{RNC})_4\text{Rh}]^+$ , koji su proučavani zadnjih 40 godina.<sup>75,76</sup> Sposobnost ovakvih kompleksa da grade oligomere je omogućena finim podešavanjem specifičnih hemijskih i fizičkih osobina.<sup>77,78</sup>

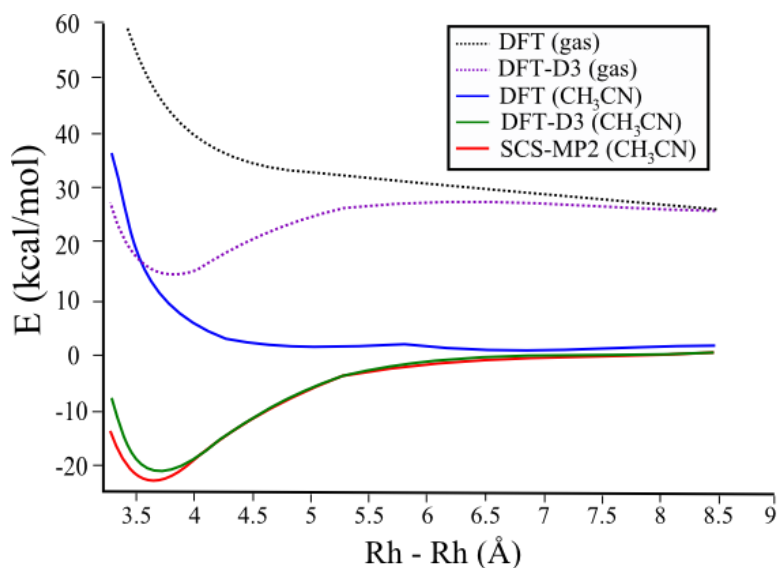
Formiranje dimera i trimera, koje je uvek praćeno promenama u elektronskim spektrima,<sup>79,80</sup> je povezano sa specifičnim  $d^8 - d^8$  interakcijama, za koje se smatralo da

predstavljaju vodeću silu agregacije.<sup>81,82</sup> Međutim, pokazano je da centralnu ulogu u formiranju bis-katjonskog kompleksa  $[(\text{PhNC})_4\text{Rh}]_2^{2+}$  igraju disperzione sile.<sup>83</sup> Za dimer  $[(\text{PhNC})_4\text{Rh}]_2^{2+}$ , DFT-D3<sup>31</sup> i SCS-MP2<sup>84</sup> kvantno-hemijska izračunavanja su pokazala da kada se osam fenil-izonitrilnih liganada postave na optimalan način za građenje steking interakcija, disperziona energija ne samo da nadvladava Kulonovo odbijanje, nego čak i gubitak entropije koji nastaje usled formiranja kompleksa.<sup>83</sup>



Slika 15. Kompleks dimera tetrakis fenil-izonitril rodijuma (I)  $[(\text{PhNC})_4\text{Rh}]_2^{2+}$ .

Naime, Kulonovo odbijanje između dva pozitivna naelektrisanja na rastojanju od 3.1 Å iznosi oko 110 kcal/mol. Ako su naelektrisanja delokalizovana duž molekulskih fragmenata srednje veličine (kao što je  $[(\text{PhNC})_4\text{Rh}]^+$  u ovom slučaju), odbijanje je prilično manje ali je još uvek oko 40 kcal/mol u ravnotežnoj strukturi. Postoje dva načina da se nadvladaju ove nepovoljne interakcije, tako da se nagradi dvostruko naelektrisan dimer. Prvi način je građenje jake kovalentne veze koja bi nadvladala Kulonovo odbijanje, ali ovo nije slučaj u ovom primeru. Drugu mogućnost predstavljaju Londonove disperzione sile osam PhCN liganda, koji su uređeni na optimalan način za građenje  $\pi$ -steking interakcija. U ovom slučaju disperzija je dominantna i dovodi do formiranja stabilnih kompleksa u rastvoru. Za dimer  $[(\text{PhNC})_4\text{Rh}]_2^{2+}$ , izračunata totalna interakciona energija fragmenata iznosi -25 kcal/mol.<sup>83</sup>

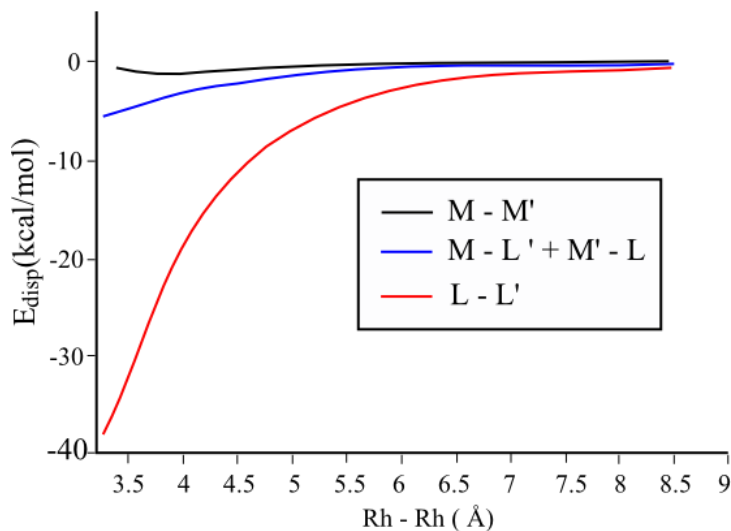


Slika 16. Krive potencijalne energije za  $[(\text{PhNC})_4\text{Rh}]_2^{2+}$  u gasnoj fazi i u rastvoru acetonitrila (COSMO),<sup>87</sup> sa i bez disperzione korekcije (TPSS//TPSS-D3). Za poređenje su korišćeni rezultati SCS-MP2/def2-TZVP metode koja se zasniva na talasnim funkcijama.<sup>83</sup>

Krive potencijalne energije za fiksirane geometrije monomera u  $D_{4h}$  simetriji dimera su date na slici 16. Potencijali koji ne uključuju disperzionu korekciju su uvek odbojni i pokazuju očekivano  $1/R$  asimptotičko ponašanje koje potiče od Kulonovog potencijala. Primećuje se da na krivama koje ne uključuju disperziju nema minimuma. Disperziono korigovane krive (označene D3) su kvalitativno drugačije. Čak i u gasnoj fazi, dimer poseduje minimum mada još uvek ima pozitivnu vrednost. Ispravnost DFT-D3 tretmana je proveren poređenjem sa SCS-MP2 izračunavanjima, koja su zasnovana na talasnim funkcijama i u svojoj osnovi uzimaju u obzir disperzionu energiju. S obzirom na veliko totalno naelektrisanje kompleksa koje može da utiče na tačnost DFT-D3, SCS-MP2 i TPSS-D3 podaci se vrlo dobro slažu posebno u srednjem opsegu rastojanja gde je disperzija još uvek važna.

U DFT-D3, disperziona energija može lako biti rasčlanjena na doprinose molekulskih fragmenata.<sup>85</sup> Disperziona energija između dva metala ( $M - M'$ ), između metala jednog molekula i liganda drugog ( $M - L'$  i  $M' - L$ ), i između liganada ( $L - L'$ ), na TPSS-D3 nivou je data na slici 17.  $L - L'$  term je ubedljivo najdominantniji što se i očekuje za tako velike ligande koji sadrže osam fenil prstenova. Apsolutna vrednost disperzione energije ovog člana iznosi oko 40 kcal/mol u blizini ravnotežnih rastojanja. Minimum predstavlja  $M - M'$  kriva koja potiče od neophodne prigušujuće funkcije

unutar DFT-D3, zato što su atomi metala veliki (*cutoff* rastojanje za Rh – Rh je oko 3.9 Å za TPSS-D3). Zaključuje se da disperzioni efekti između metala nisu toliko važni (predstavljaju oko 10 – 15 % totalnog disperzionog doprinosa u ukupnoj vezivnoj energiji).



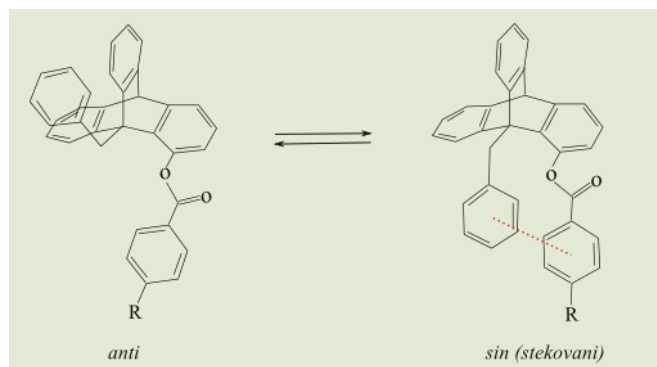
Slika 17. Disperzioni doprinosi (TPSS-D3) atoma metala i fragmenata liganada sve do disocijacije dimera  $[(\text{PhNC})_4\text{Rh}]_2^{2+}$ .<sup>83</sup>

## 1. 4. PRIMENA DFT-D METODA ZA REŠAVANJE INTRAMOLEKULSKIH PROBLEMA

### 1. 4. 1. Steking interakcije u derivatima triptacena

Ravnoteža između *sin* i *anti* oblika derivata triptacena (slika 18) je proučavana koristeći NMR spektroskopiju u hloroformu.<sup>86</sup> Dva konformera se uglavnom razlikuju u orijentaciji  $-\text{CH}_2\text{Ph}$  grupe u odnosu na R-PhCOO fragment. Dva aromatična prstena u *sin* obliku grade steking interakciju u *paralelno-pomerenom* uređenju. Ove interakcije između prstenova, koje takođe uključuju komponente karbonil grupe, stabilizuju *sin*-konformer u odnosu na *anti*-konformer, što je i eksperimentalno potvrđeno.





Slika 18. Strukture dva konformera derivata triptacena.

Eksperimentalne  $\Delta G$  vrednosti za *anti*  $\rightarrow$  *sin* rotaciju su određene za različite para-supstituente R na PhCOO fragmentu. Eksperimentalne vrednosti koje su ovde razmatrane (R = NO<sub>2</sub>, CN, F, H, Me) su u opsegu od -0.69 kcal/mol (steking forma je stabilnija) za R = NO<sub>2</sub> do 0.14 kcal/mol (R = Me). Važno je naglasiti da su ove vrednosti preuzete iz rastvora hloroforma i prema tome sadrže efekte solvatacije koji nisu sasvim uzeti u obzir u izračunavanjima modela dielektričkog kontinuuma (COSMO)<sup>87</sup> u gasnoj fazi. Dok se u *anti*-formi za oba fenil prstena očekuje da imaju kompletnu solvatacionu ljusku, u steking aranžmanu se ona delimično gubi. Prema tome, u poređenju sa gasnom fazom, *anti*-forma je više stabilizovana u rastvoru od *sin*-forme. Tako da su ovi teorijski rezultati korigovani u odnosu na eksperimentalne rezultate za vrednosti razlike u slobodnoj solvatacionoj energiji. Ova korekcija je procenjena kao razlika vrednosti između  $\Delta E(\text{calc})$  i  $\Delta G(\text{exp})$  za R = H, i vrednosti sa ovom korekcijom su prikazane kao druga kolona u tabeli 4.

Tabela 4. Poređenje teorijskih<sup>a</sup> i eksperimentalnih konformacionih energija *anti*  $\rightarrow$  *sin* (kcal/mol). Vrednosti u zagradama se odnose na one bez disperzione korekcije.<sup>14</sup>

R	$\Delta E^a$	$\Delta E$ (korigovano) <sup>b</sup>	$\Delta G(\text{exp})$
NO <sub>2</sub>	-2.02 (2.44)	-1.03 (-0.37)	-0.69
CN	-1.80 (1.99)	-0.81 (-0.82)	-0.55
F	-1.24 (2.81)	-0.25 (0.00)	-0.14
H	-0.97 (2.83)	0.02 (0.02)	0.02
Me	-0.96 (2.55)	0.03 (-0.26)	0.14

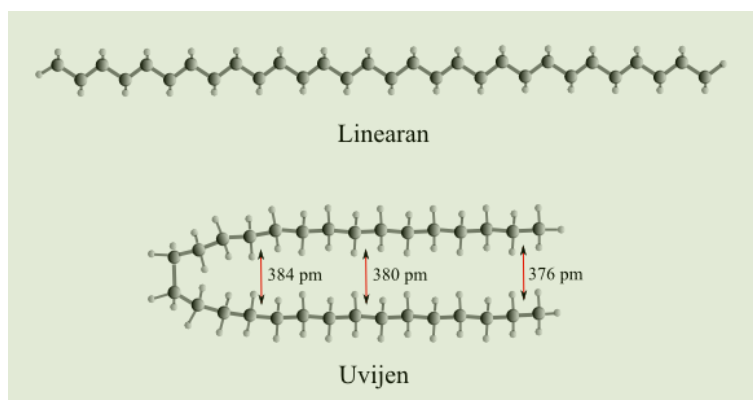
<sup>a</sup>B97-D2 + COSMO ( $\epsilon = 4.81$ )/TZV(2d,2p) nivo. <sup>b</sup>0.99 kcal/mol ili -2.81 kcal/mol (čist DFT) vrednosti su dodate (vrednosti preuzete od R = H) kako bi se uračunao efekat rastvarača.

Iz tabele 4. se vidi da postoji dobro slaganje između korigovanih teorijskih i eksperimentalnih vrednosti tj. efekti supstituenata su tačno opisani unutar greške od 0.3 kcal/mol. Efekat rastvarača od 1 kcal/mol za gubitak solvatacione ljuske supstituisanog benzena u hloroformu izgleda prihvatljiv. Primećuje se da su DFT vrednosti bez disperzione korekcije suviše velike (anti-forma je previše stabilna 3-4 kcal/mol), tako da su izračunati efekti supstituenata pogrešni za  $R = \text{NO}_2$  i  $R = \text{Me}$ . Jasno je da jedino sveobuhvatnim tretmanom svih interakcionih članova, uključujući disperziju, postaje moguće korektno opisati nekovalentne interakcije.

### 1. 4. 2. Uvijanje u lancima alkana

Uvijanje molekularskih struktura od prostorno izduženih linearnih konformacija do onih koje su više kondenzovane i prostorno-ispunjene je važan proces u proteinima. U ovom odeljku je prikazana studija koja prati energijske posledice prostog uvijanja nepolarnog model sistema u cilju praćenja efekata disperzije.<sup>88</sup>

Za male dužine lanaca, neračvasti alkani  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  su najstabilniji u linearnoj konformaciji (L),  $\text{C}_{2h}$  – simetrijska forma. U slučaju butana, relativna energija u odnosu na energetski viši *gauche* minimum iznosi oko 0.9 kcal/mol. Kada alkan postaje duži, uvijanje *gauche*-tipa na sredini lanca može dovesti do konformacije u kojoj su dva dela molekula prostorno bliska, kao što je prikazano na primeru  $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$  na slici 19.



Slika 19. Optimizovane strukture (BLYP-D2/TZV(d,p)) linearnog ( $\text{C}_{2h}$ ) i uvijenog ( $\text{C}_2$ ) konformera  $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ .<sup>14</sup>

Intramolekulske interakcije između ovih delova molekula mogu kompenzovati razliku u energiji između linearne i *gauche* konformacije za veće lance, tako da uvijeni alkani postanu stabilniji nego izduženi konformeri. U ovom odeljku su prikazane razlike u energiji između linearnih (L) i *gauche* (jednostruko-uvijenih, F) formi  $\Delta E_{LF}$  kao funkcija dužine lanca ( $n = 14, 22$  i  $30$ ). Optimizacija geometrije je urađena na BLYP-D2/TZV(d,p) nivou.<sup>14</sup> *Single-point* energije su izračunate sa nekoliko funkcionala, i rezultati su upoređeni sa MM3<sup>89</sup> metodom polja sila kao i sa MP2 metodom (tabela 5). BSSE korekcija (koja je važna u MP2 izračunavanjima) nije mogla biti primenjena ovde, zato su predstavljeni MP2 rezultati sa dva AO basis seta različite veličine.

Sa HF ili BLYP, koji kompletno zanemaruju disperzione interakcije, linearna forma postaje sve stabilnija kako dužina lanca raste. Za  $C_{30}H_{62}$ , uvijeni konformer je između 20 i 30 kcal/mol manje stabilan, što bi moglo biti uglavnom pripisano intramolekularnoj energiji izmene i repulzije između lanaca. Ovo je drastično različito sa metodama koje uključuju disperzione interakcije, gde je za  $n = 14$  linearna forma neznatno stabilnija, dok je za  $n = 22$  uvijena forma stabilnija.

Tabela 5. Energijska razlika između linearne i uvijene forme  $\Delta E_{LF}$  (u kcal/mol)<sup>14</sup>

Metoda	$\Delta E_{LF}$		
	$C_{14}H_{30}$	$C_{22}H_{46}$	$C_{30}H_{62}$
HF <sup>b</sup>	-8.9	-23.8	-30.6
BLYP <sup>b</sup>	-6.9	-16.5	-20.8
BLYP-D <sup>b</sup>	-1.4	6.8	12.7
B97-D <sup>b</sup>	-1.5	4.8	9.8
MP2 <sup>c</sup>	-2.6	1.8	5.9
MP2 <sup>d</sup>	-2.2	3.6	8.8
Polje sila (MM3) <sup>e</sup>	-5.1	-2.9	12.7

Negativan znak ukazuje da je linearna forma stabilnija

<sup>b</sup>TZV (2d,2p) basis set. <sup>c</sup>TZV(2df,2pd) basis set. <sup>d</sup>aug-cc-pVTZ basis set

<sup>e</sup>Potpuno optimizovana

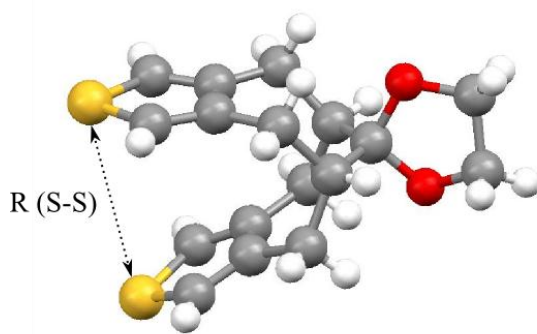
Za duže lance, energija dobijena uvijanjem je vrlo značajna i iznosi od 5 – 10 kcal/mol. Primećuje se da za najmanji sistem HF i BLYP relativne energije odstupaju 5 – 7 kcal/mol u odnosu na druge metode. MM3 metoda polja sila je takođe testirana za ovaj problem i pronađeno je da daje prihvatljive rezultate, ali nisu u potpunosti saglasni sa kvantno-hemijskim podacima. Efekat basis seta polazeći od TZV(2df,2pd)<sup>90</sup> do aug-cc-pVTZ<sup>91</sup> je očekivan (veća stabilizacija uvijene forme koja potiče od boljeg opisa

intramolekulske disperzije) ali su promene male. Primećuje se odlično slaganje između B97-D2 i MP2/aug-cc-pVTZ vrednosti.

### 1. 4. 3. Studija intramolekulskog $\pi$ -stekinga u derivatu bis-tiofena

Predviđanje molekulskih struktura je opšti izazov računarske hemije. Kada se napravi poređenje između teorije i eksperimenta za sisteme izolovanih molekula (gasna faza), čak i disperziono nekorigovani funkcionali gustine daju tačne rezultate za dužine kovalentnih veza u opsegu greške od nekoliko pm. Uobičajena praksa je da se porede rezultati teorijski optimizovane strukture izolovanih molekula sa strukturama koje su dobijene eksperimentima difrakcije X-zraka na odgovarajućim molekulskim kristalima. Ovo direktno poređenje zanemaruje intermolekulske, nekovalentne interakcije između susednih molekula u čvrstom stanju koje dovode do takozvanog efekta kristalnog pakovanja (CPE).

U ovom odeljku je prikazan uticaj CPE-a na geometriju komplikovanog organskog molekula sa *refcode*-om RESVAN (slika 20).<sup>92,93</sup> Primećeno je značajno odstupanje između izračunate i eksperimentalno izmerene vrednosti u kristalu za intramolekulsko sumpor – sumpor rastojanje. Najinteresantniji je motiv koji čine dva prstena tiofena između kojih postoji intramolekulska steking interakcija.



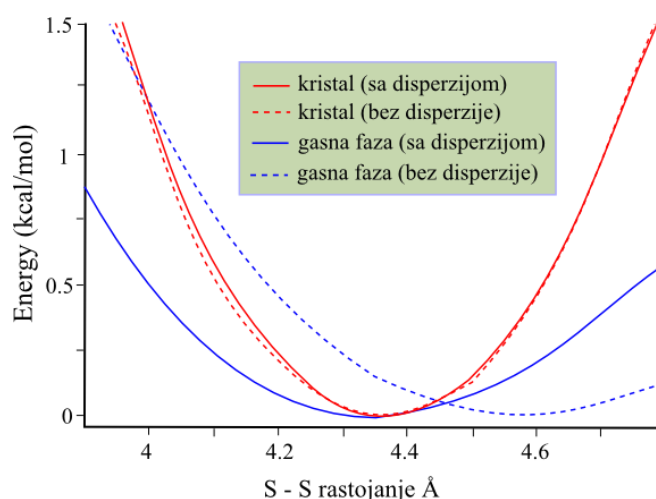
Slika 20. Struktura molekula RESVAN. Rastojanje sumpor – sumpor je označeno strelicom.<sup>93</sup>

Pokazano je da je predviđanje strukture za ovaj sistem vrlo teško i zavisi od mnogih detalja u teorijskim tretmanima. Čak i sofisticirane kvantno-hemijske metode

predviđaju strukture koje se dosta razlikuju od eksperimentalnih kristalnih podataka u pogledu rastojanja između dva prstena tiofena (merenih S-S rastojanjima).<sup>93</sup>

Da bi se procenio efekat kristalnog pakovanja (CPE), proučavan je ovaj molekul u gasnoj fazi i u kristalnoj strukturi na istom nivou teorije. Razlika između ova dva optimalna S–S rastojanja predstavlja teorijsku CPE vrednost koja je iskorišćena da bi se dobilo (teorijski korektno) 'eksperimentalno' S-S rastojanje u gasnoj fazi. Ova vrednost je uzeta kao referenca i poređena sa rezultatima različitih kvantno-hemijskih metoda (tabela 6).<sup>92</sup>

Na slici 21. su prikazane krive potencijalne energije dobijene PBE funkcionalom. Poređeni su rezultati izračunavanja sa i bez disperzione korekcije za čvrsto stanje i 'gasnu fazu'. DFT izračunavanja su takođe urađena sa malo prepravljenom verzijom (revPBE)<sup>94</sup> kao i sa trećom verzijom koja je posebno razvijena za čvrsto stanje (PBEsol).<sup>95</sup>



Slika 21. Potencijalne krive za izolovani RESVAN i u kristalu na PBE-D3 nivou.<sup>92</sup>

Na DFT-D3 nivou, promene energije su samo oko 0.5 kcal/mol kada S-S rastojanje varira od 4.0 do 4.6 Å. Efekat intramolekulske disperzije je značajan (razlika između DFT i DFT-D3 rezultata u gasnoj fazi) i iznosi 0.14, 0.22 i 0.55 Å za PBE, PBEsol odnosno revPBE. Sa PBE-D3, revPBE-D3 i PBEsol-D3 izračunata S-S rastojanja od 4.35, 4.24 odnosno 4.27, respektivno, su bliska eksperimentalnoj vrednosti u kristalu od 4.29 Å. Nekorigovani DFT predviđa suviše velika rastojanja i nije pogodan za ovakve sisteme. Krive potencijalne energije u gasnoj fazi se prilično razlikuju od onih u kristalu (slika 21). Za kristale, potencijali su oštiri što je posledica efekta

Paulijeve repulzije susednih molekula. Uticaj disperzije na S-S rastojanja je gotovo zanemarljiv u izračunavanjima na kristalu. Ovo je detaljno ispitano i pokazano je da intramolekulske tiofen – tiofen interakcije jako favorizuje manja S-S rastojanja dok je slučaj suprotan sa intermolekulskim doprinosima molekula iz okruženja. Ova dva efekta imaju gotovo istu apsolutnu vrednost ali suprotan predznak, tako da se poništavaju, i totalna disperziona energija gotovo nezavisna od S-S rastojanja. Međutim disperziona energija je bitna za tačan i konzistentan opis sistema.

Tabela 6. Eksperimentalna i teorijska intramolekulska sumpor-sumpor rastojanja za strukturu RESVAN<sup>92</sup>

Metoda/basis set	R(S-S)/Å
X - Zraci	4.29
Efekat kristalnog pakovanja <sup>a</sup>	-0.10
Procenjeni eksp. u gasnoj fazi	<b>4.19</b>
PBE/TZVP	4.54
TPSS/def2-TZVPP	4.58
B2PLYP/def2-TZVP	4.37
PBE-D3/TZVP	4.35
MP3/CBS <sup>b</sup>	4.22
TPSS-D3/def2-TZVPP	4.20
B2PLYP-D2/def2-TZVP	4.16
TPSS-D2/def2-TZVP	4.14
SCS-MP2/def2-TZVP	4.12
CCSD(T)/CBS <sup>b</sup>	4.00
MP2/QZVP	3.87

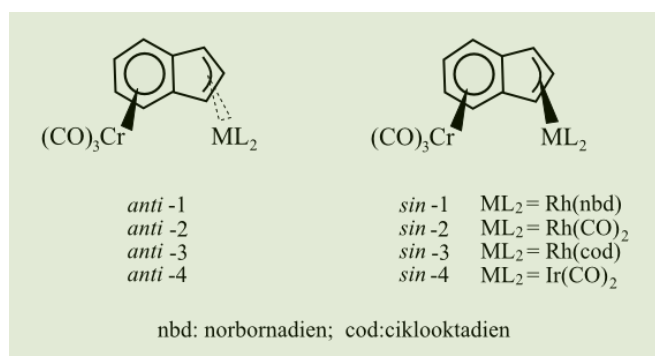
<sup>a</sup>Srednja vrednost PBE-D3, revPBE-D3 i PBEsol-D3

<sup>b</sup>Ekstrapolacija kompletnog basis seta

Iz tabele se vidi da svi nekorigovani funkcionali daju velika S-S rastojanja, dok disperziona korigovani B2PLYP<sup>96</sup> i MP3<sup>97</sup> predviđaju vrednosti koje su veoma bliske CCSD(T) vrednostima. SCS-MP2 i TPSS-D2 vrednosti su nešto kraće od referentne vrednosti, dok MP2 dramatično greši usled precenjivanja korelacije. Vrednosti na CCSD(T) nivou, koja bi trebalo da bude najpouzdanija od svih metoda sa fundamentalne teorijske tačke gledišta, su diskutabilne i jedino se može spekulirati o tome da je procedura procene kompletnog basis seta odgovorna za velika odstupanja. Takođe iz ovog razloga dobro slaganje na MP3/CBS nivou bi trebalo da bude posmatrano sa rezervom. Najbolje slaganje sa referentnom vrednošću je postignuto na TPSS-D3 nivou teorije.

## 1. 4. 4. Nekovalentne metal – metal interakcije u bimetalnim indenil sistemima

Priroda metal-metal veze u bimetalnom kompleksu indena je proučavana *ab initio* metodama visokog nivoa složenosti, sa specijalnim fokusom na doprinose Londonovih disperzionih efekata. Njihov tačan opis je bitan za implementaciju novih stereoselektivnih procesa pri čemu slabe interakcije mogu doprineti i omogućiti stereospecifičnost.<sup>98,99</sup> Jedan od primera koji ovo ilustruje predstavljaju *anti* i *sin*-facijalni izomeri rodijum(I) i iridijum(I) derivata trikarbonil( $\eta^6$ -inden)hroma, koji se razlikuju u poziciji  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  i  $\text{ML}_2$  liganada u odnosu na ravan indenil prstena (slika 22).<sup>100</sup> Cr – M rastojanja su tipično 3.1 Å u *sin*-facijalnim izomerima. Pokazano je da pod posebnim uslovima, *anti*-facijalni izomeri mogu biti konvertovani u termodinamički stabilniji produkt, *sin*-facijalni izomer. Teorijska iztraživanja su pokazala da i uprkos preferenciji ka *sin* izomeru ne postoji veza između dva metala,<sup>101</sup> već su za ovakvu stereohemijsku preferenciju odgovorne nekovalentne disperzione sile.



Slika 22. Strukture *sin*- i *anti*-facijalnih bimetalnih indenil kompleksa.

Značajne disperzione interakcije između fragmenata prelaznih metala su proučavane teorijski i pokazano je da postoje za različite elemente.<sup>102</sup> Za četiri primera sa slike 22. strukture i relativne energije *sin*- i *anti*-facijalnih izomera su računane koristeći BP86-D2<sup>103,104</sup> i TPSS-D2 funkcionalne, koji su provereni standardni funkcionali za komplekse prelaznih metala.<sup>105</sup> Za poređenje su takođe urađeni proračuni sa SCS-MP2 metodom. S obzirom da ova dva funkcionala daju veoma slične rezultate

prikazane su samo vrednosti dobijene TPSS funkcionalom. Svi proračuni su urađeni sa velikim tripl- $\zeta$ -tipom Gausijanskog AO basis seta (def2-TZVP).<sup>106</sup>

U tabeli 7. su date relativne energije *sin* i *anti* izomera.<sup>105</sup> Osim TPSS rezultata za slučaj **3**, *sin* izomeri su uvek niži u energiji u odnosu na *anti* izomere na odgovarajućim nivoima teorije. Ovo se kvalitativno slaže sa eksperimentalnim opažanjima. *Sin* izomeri su više favorizovani disperzionim interakcijama, tako da se odgovarajuće TPSS-D2 vrednosti bolje slažu sa SCS-MP2 rezultatima u odnosu na TPSS (ili BP86) vrednosti. Za voluminozniji *cod* ligand (**3**), nekorigovani funkcionali ne predviđaju korektno preferenciju ka *sin* izomeru. Ovo opažanje vodi do zaključka da je disperzija između liganada takođe bitan deo za stabilizaciju *sin* izomera.

Tabela 7. Relativne energije  $\Delta E(\textit{sin} - \textit{anti}) = E(\textit{sin}) - E(\textit{anti})$  za komplekse **1** – **4** (kcal/mol)<sup>105</sup>

Primer	HF	TPSS	TPSS-D2	SCS-MP2
1	+14.3	-2.3	-8.6	-5.6
2	+10.9	-2.5	-7.3	-4.5
3	+15.3	+0.3	-6.9	-3.6
4	+14.1	-3.5	-8.8	-5.7

Priroda metal – metal interakcije je karakterizovana detaljnije koristeći relativno novu proceduru analize.<sup>107</sup> U ovoj studiji, SCS-MP2 izračunavanja su urađena na osnovu lokalizovanih molekulskih orbitala (LMO) i odnose se na Pipek-Mezey<sup>108</sup> algoritam. Svaka popunjena orbitala je označena kao jedan fragment sistema na osnovu atoma na kom je lokalizovana. Ovakav LMO-SCS-MP2 prilaz omogućava raspodelu korelacione energije u odnosu na svaki par orbitala. U drugom koraku, razlika u intra- i interfragment-parovima korelacione energije za *sin* i *anti* konformaciju su izračunate i njihova suma predstavlja ukupni SCS-MP2 korelacioni energijski doprinos za  $\Delta E(\textit{sin} - \textit{anti})$ . Pokazano je da najveći *sin*-stabilizacioni doprinos dolazi od metala. Efekat se povećava za teže metale: npr. krećući se od Rh do Ir, odgovarajući Cr – M interfragment doprinosi rastu do -11 kcal/mol (M = Ir, *sin*-**4**) od -6.1 kcal/mol (M = Rh, *sin*-**2**). Ovo povećanje je u saglasnosti sa tim da je preferencija ka *sin* konformaciji posledica disperzionih efekata (veća polarizabilnost Ir).<sup>105</sup>

Zaključuje se da postoje dva odvojena disperziona efekta, ligand – metal i ligand – ligand, kao i neočekivano jake metal – metal interakcije, koje su odgovorne za 'heterodoksno vezivanje' u bimetalnim indenil sistemima.<sup>105</sup>

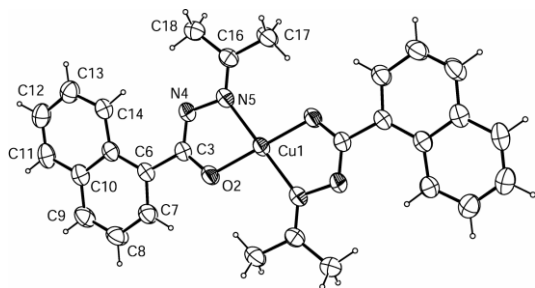


## 2. Steking interakcije $\pi$ -sistema helatnih prstenova

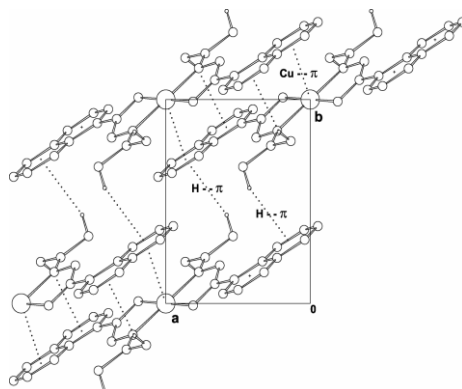
### 2.1. Steking interakcije između helatnih i $C_6$ aromatičnih prstenova

Jedan od prvih radova u kom se govori o steking interakcijama između helatnog i  $C_6$  aromatičnog prstena se odnosi na kristalnu strukturu *bis*(aceton-1-naftoilhidrazinato) bakar(II) kompleksa u kojem su analizirani postojeći nekovalentni kontakti.<sup>109</sup> U ovoj strukturi najkraće intermolekulske rastojanje između bakra(II) i aromatičnog ugljenika je 3.185(3) Å, što je ispod sume van der Waals-ovih radijusa, koji za ova dva molekula iznosi 4.05 Å (slika 23). U kristalnoj strukturi ovog kompleksa postoje interakcije susjednih molekula preko naftil grupa. Naime, naftil grupe jednog molekula interaguju sa bakrom i sa metil grupom drugog molekula. Međutim, geometrija kao i distribucija naelektrisanja u naftil kao i u helatnom prstenu, ukazuju na to da postoji steking interakcija između  $C_6$  prstena i, ne samo atoma bakra, već čitavog helatnog prstena. Nevalentne interakcije ugljenikovog atoma sa Cu(II) metalnim jonom su primećene još u nekim kristalnim strukturama.<sup>110-112</sup>

a.

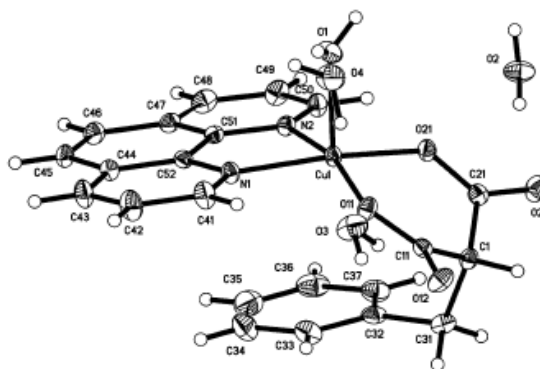


b.



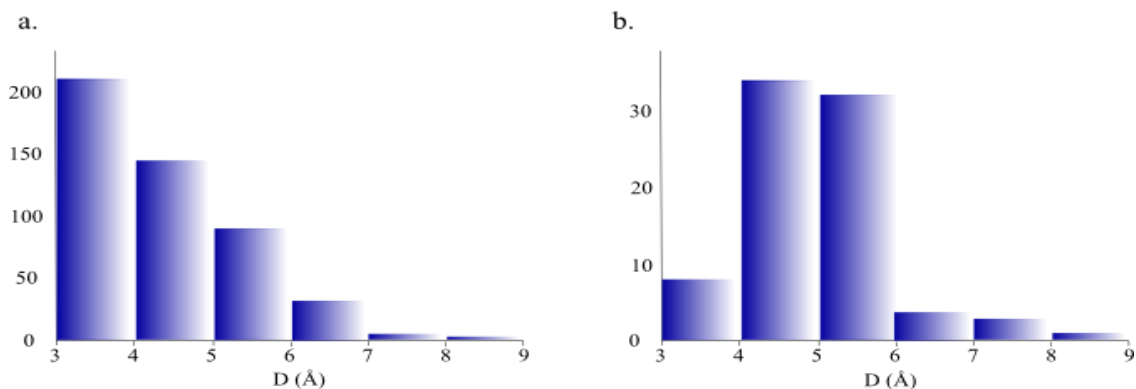
Slika 23. a. Molekulski prikaz *bis*(aceton-1-naftoilhidrazinato) bakar(II) kompleksa b. Deo elementarne ćelije sa označenim intermolekulskim kontaktima.

U isto vreme grupa španskih autora je uočila postojanje intramolekulskih steking interakcija između fenil grupe benzoilmalonato (*Bzmal*) liganda i helatnog prstena Cu(II)-( $\alpha, \alpha'$ -*diimina*) koji nastaje koordinovanjem fenantrolinskog liganda (*phen*) za Cu(II).<sup>113</sup> Konformacija ovog kompleksnog molekula ( $[\text{Cu}(\text{Bzmal})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), koja je određena u kristalnoj rešetki, je gotovo identična predhodno objavljenoj strukturi kompleksa ( $[\text{Cu}(\text{Bzmal})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).<sup>114</sup> U kristalnim strukturama ovih kompleksa fenil grupa se orijentiše paralelno helatnom Cu(II)-( $\alpha, \alpha'$ -*diimin*) prstenu, a konformacija dva prstena je „*licem-ka-licu*“ (slika 24). U ovim strukturama su takođe opažene i intermolekulske „benzil-benzil“, odnosno „piridil-piridil“ steking interakcije.



Slika 24. Molekulski prikaz ( $[\text{Cu}(\text{Bzmal})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )

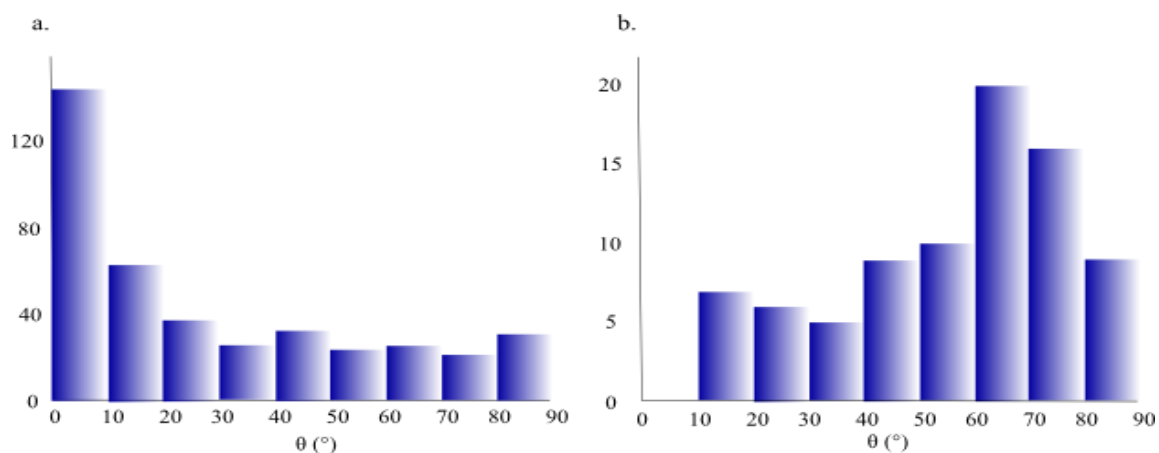
Ovakva zapažanja su dovela do pretpostavke da su Cu(II) – ugljenik kontakti posledica interakcije između helatnih i  $\text{C}_6$  prstenova, i inspirisala su proučavanje helat –  $\text{C}_6$  aromatičnih steking interakcija u kristalnim strukturama kvadratno – planarnih bakar(II) kompleksa.<sup>115</sup> Na analiziranom setu podataka od 487 kristalnih struktura, računata su najbliža intermolekulska rastojanja između bakra(II) i ugljenikovog atoma  $\text{C}_6$  prstena (D). Ova rastojanja se nalaze opsegu od 3.06 do 8.96 Å. U cilju ispitivanja da li prisustvo helatnog prstena ima uticaja na bakar(II) – ugljenik rastojanja, distribucija bakar(II) – ugljenik rastojanja (D) je poređena za komplekse sa i bez helatnih prstenova (slika 25).



Slika 25. Histogrami prikazuju distribuciju parametra D, bakar(II) – ugljenik rastojanja, u strukturama sa (a) i bez (b) helatnih prstenova.<sup>115</sup>

U kompleksima koji ne sadrže helatne prstenove pik distribucije je u regionu koji je veći od sume van der Waals-ovih radijusa (4.05 Å), dok je u kompleksima koji sadrže helatni prsten pik distribucije u regionu manjem od sume van der Waals-ovih radijusa (slika 25). Prema tome, u prisustvu helatnog prstena sa delokalizovanim  $\pi$ -vezama, postoji blizak kontakt između bakra(II) i ugljenikovog atoma C<sub>6</sub> prstena.

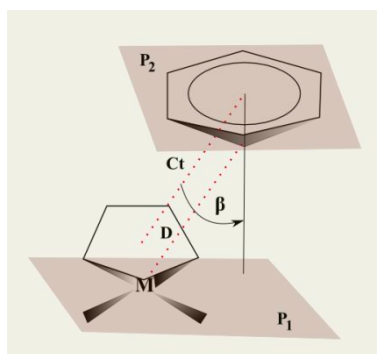
Druga važna razlika između kompleksa sa i bez helatnih prstenova se odnosi na razliku u distribuciji diedarskog ugla  $\theta$ , ugao između srednje ravni C<sub>6</sub> prstena i srednje koordinacione ravni (ravan koja sadrži bakar i koordinovane atome). U histogramu koji se odnosi na strukture sa helatnim prstenovima, pik distribucije je u regionu malih vrednosti ugla  $\theta$  ( $\theta < 10^\circ$ ), dok se u histogramu, koji se odnosi na strukture bez helata, pik distribucije je na velikim vrednostima ( $\theta > 60^\circ$ ) (slika 26).



Slika 26. Histogrami prikazuju razmeštaj diedarskih uglova  $\theta$ , u strukturama sa (a) i bez (b) helatnih prstenova.<sup>115</sup>

Podaci sa slike 25 i 26, kratka bakar(II) – ugljenik rastojanja, i tendencija ka paralelnoj orijentaciji  $C_6$  prstena u kompleksima koji poseduju helatni prsten, kao i korelacija između rastojanja  $D$  i rastojanja  $C_t$  (rastojanja između centra helatnog i  $C_6$  prstena), ukazuju na postojanje helat –  $C_6$  steking interakcija.

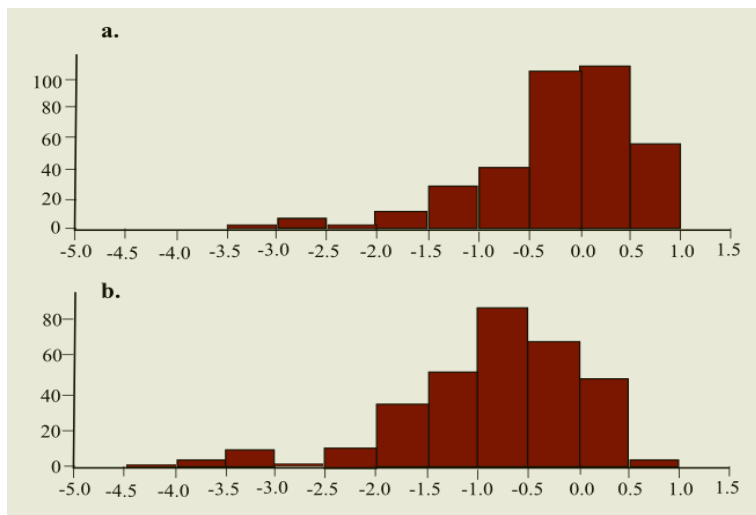
Kako bi se utvrdilo da li su steking interakcije između helatnih i  $C_6$  aromatičnih prstenova osobene samo za Cu(II) komplekse, ili se javljaju i u kompleksima drugih prelaznih metala, pretražena je Kembrička kristalografska banka podataka (CSD), kako bi se izdvojili svi kvadratno-planarni kompleksi koji sadrže  $C_6$  aromatične prstenove.<sup>116</sup> Interakcije između helatnih i  $C_6$  prstenova u kompleksima koji sadrže različite prelazne metale su uočene poredeći geometrijske parametre (slika 27) kompleksa koji sadrže, sa onim kompleksima koji ne sadrže helatne prstenove. Pronađeno je ukupno 604 kristalnih struktura takvih kompleksa. Od ukupnog broja struktura, 285 struktura sadrži, dok 319 struktura ne sadrži helatne prstenove.



Slika 27. Geometrijski parametri koji opisuju interakcije u kvadratno-planarnim kompleksima sa  $C_6$  aromatičnim prstenom.

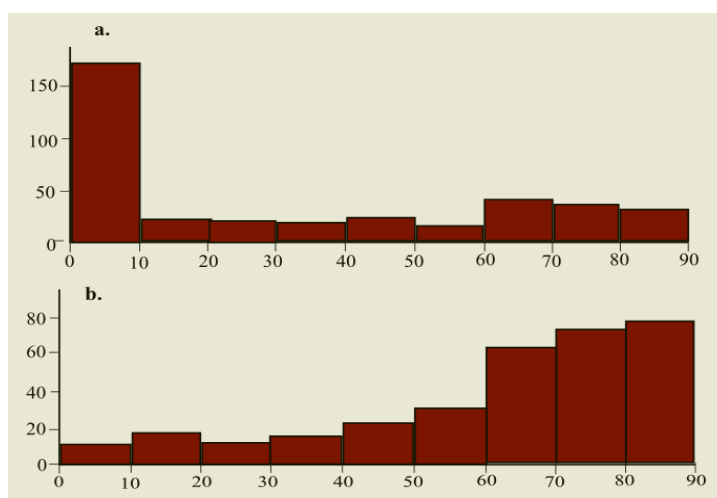
Analizirajući kristalne strukture sa i bez helatnih prstenova, pokazano je da prisutnost helatnog prstena utiče na metal –  $C_6$  ugljenik rastojanja. Histogrami koji prikazuju distribuciju broja struktura u odnosu na metal – ugljenik rastojanje, odnosno parametar  $\Delta$ , su prikazani na slici 28. Parametar  $\Delta$  predstavlja razliku između sume van der Waals-ovih radijusa<sup>117</sup> i rastojanja između metala i najbližeg  $C_6$  ugljenika ( $D$ ) ( $\Delta = \Sigma v d W - D$ ). Postoji različita distribucija broja struktura sa i bez helata. U kompleksima sa helatima, postoji veći procenat struktura u kojima su metal – ugljenik rastojanja manja od sume van der Waals-ovih radijusa ( $\Delta > 0$ ) nego u kompleksima bez helata.

Ovi podaci ukazuju na to da prisutnost helatnog prstena sa delokalizovanim  $\pi$ -vezama utiče na bliski kontakt između atoma metala i ugljenika  $C_6$  prstena.



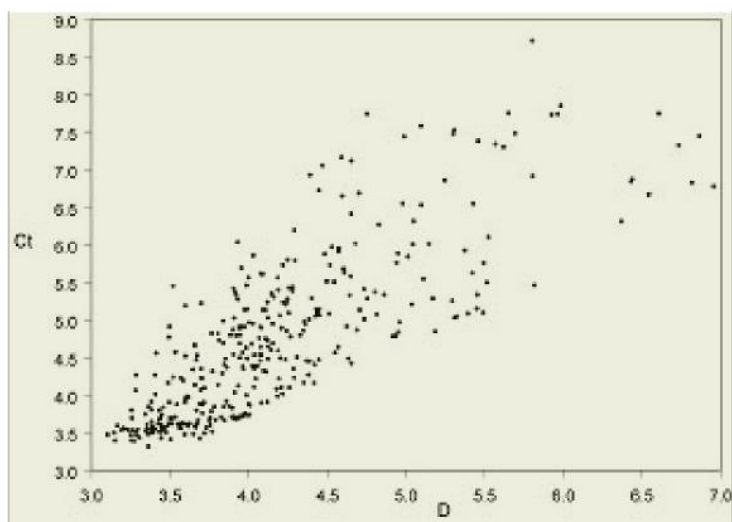
Slika 28. Histogrami prikazuju raspodelu parametra  $\Delta$  (Å) u kristalnim strukturama koje sadrže (a) odnosno ne sadrže (b) helatne prstenove.<sup>116</sup>

Distribucija diedarskog ugla  $\theta$ , između srednje koordinacione ravni i  $C_6$  prstena, u strukturama sa i bez helata je prikazana na slici 29. U strukturama sa helatnim prstenovima,  $C_6$  prsten ima veliku tendenciju da se orijentiše paralelno u odnosu na srednju koordinacionu ravan (slika 29a). Suprotno tome, u strukturama koje ne sadrže helate,  $C_6$  prsten ima veliku tendenciju da se orijentiše ortogonalno u odnosu na srednju koordinacionu ravan (slika 29b).



Slika 29. Histogrami prikazuju raspodelu diedarskog ugla  $\theta$  (°) u kristalnim strukturama koji sadrže (a) odnosno ne sadrže (b) helatne prstenove.<sup>116</sup>

Jedna od posledica preklapanja dva prstena predstavlja korelaciju rastojanja između centara helatnog i C<sub>6</sub> prstena (Ct) i metal – ugljenik rastojanja (D). Ova korelacija može biti opažena na slici 30. Podaci pokazuju da kada su rastojanja između centara ova dva prstena kratka, onda su i metal – ugljenik rastojanja takođe kratka. Ova korelacija može da postoji samo ako se helatni i C<sub>6</sub> prsten preklapaju.

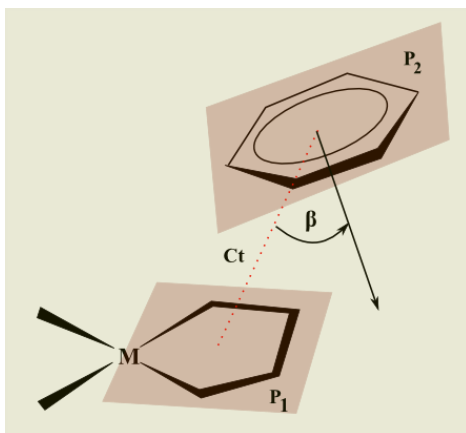


Slika 30. Grafik koji predstavlja odnos između rastojanja Ct (Å) i rastojanja D (Å).<sup>116</sup>

U cilju proveravanja da li tip metala ima uticaja na steking interakcije između helatnog i C<sub>6</sub> aromatičnog prstena u kvadratno-planarnim kompleksima, geometrijski parametri za Cu, Ni, Pd i Pt komplekse, sa i bez helatnih prstenova, su analizirani i poređeni.<sup>118</sup> Jedino je za ova četiri metala pronađen dovoljan broj struktura da bi podaci mogli statistički da se obrade. Rezultati pokazuju da kompleksi sva četiri metala sa helatnim prstenovima imaju tendencije za kraća metal-ugljenik rastojanja i za paralelne orijentacije C<sub>6</sub> prstena u odnosu na srednju koordinacionu ravan. Kompleksi koji ne sadrže helatne prstenove favorizuju duža metal-ugljenik rastojanja i ortogonalne orijentacije ova dva prstena. Prema tome, može da se zaključi, da tendencije helatnih prstenova za građenje steking interakcija sa C<sub>6</sub> prstenovima ne zavisi od tipa metala u helatnom prstenu.

Nakon objavljivanja ovih radova koji pružaju evidenciju o postojanju helat – C<sub>6</sub> steking interakcija, usledio je rad koji se odnosi na kompeticiju helatnog prstena za ulazak u građenje steking, odnosno CH/ $\pi$ <sup>119,120</sup> interakcija sa C<sub>6</sub> prstenom u kristalnim strukturama kvadratno-planarnih kompleksa prelaznih metala.<sup>121</sup> Posmatrane su CH/ $\pi$

interakcije u kojima vodonikovi atomi  $C_6$  grupe interaguju sa  $\pi$ -sistemima helatnih prstenova. Iz ovakve analize proizilazi činjenica da postoji svojevrsna kompeticija između steking i  $CH/\pi$  interakcija i da određeni tipovi helatnih prstenova pokazuju veću tendenciju prema jednim ili drugim interakcijama.

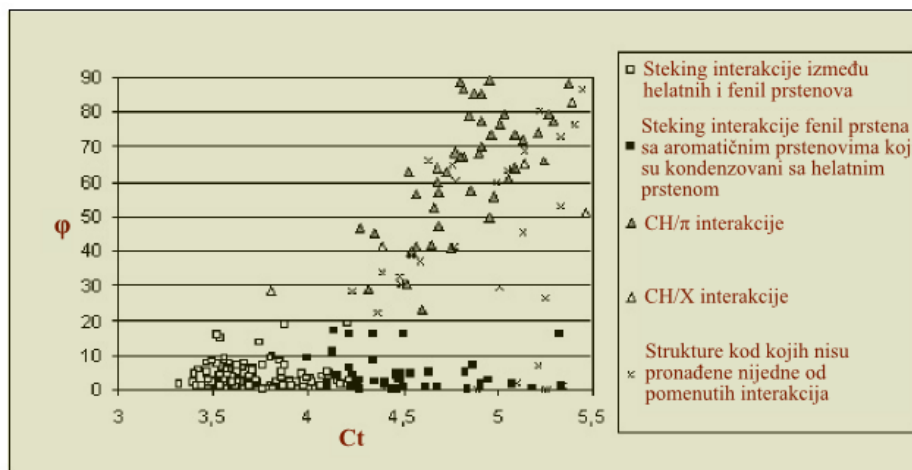


Slika 31. Geometrijski parametri koji opisuju interakcije između helatnog i  $C_6$  prstena. Helatni prstenovi mogu biti petočlani i šestočlani.

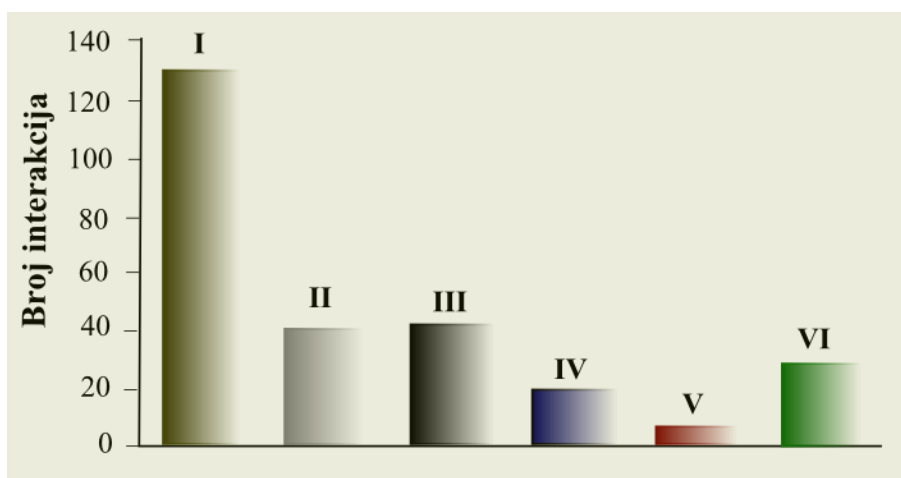
Za potrebe ovakve analize nije ponovo vršeno pretraživanje kristalografske banke podataka, već su u okviru prvobitne pretrage definisani dodatni parametri kako bi se odredile i neke druge nekovalentne interakcije različite od steking interakcija.<sup>116</sup> Iz prvobitnog skupa su odbačene strukture kod kojih je rastojanje između centra fenilnog i helatnog prstena veće od 5.5 Å. Pokazalo se da postoji 268 struktura gde su planarni helatni i  $C_6$  aromatični prstenovi u kontaktu sa rastojanjem između centara dva prstena manjim od 5.5 Å. Postoje mnogi primeri u kojima su ova dva prstena u bliskom kontaktu a geometrije ne odgovaraju steking interakcijama.

Dijagram koji prikazuje zavisnost ugla  $\phi$  (ugao između srednje ravni helatnog i  $C_6$  prstena) od rastojanja između centara helatnog i  $C_6$  prstena je predstavljen na slici 32. U većini struktura ugao  $\phi$  je mali i dva prstena su paralelna što je posledica steking interakcija. Međutim, raspored tačaka prikazan na slici 32. pokazuje da postoji priličan broj struktura sa velikim vrednostima ugla  $\phi$ , do  $90^\circ$ , što ukazuje na ortogonalnu orijentaciju dva prstena. Ortogonalna orijentacija ukazuje na mogućnost postojanja  $CH/\pi$  interakcija, što je i potvrđeno analiziranjem odgovarajućih parametara i vizuelnom analizom ovih struktura. U malom broju struktura pronađene su  $CH/X$  ( $X = O, N, S$ )<sup>122,123</sup> interakcije, gde vodonikov atom  $C_6$  grupe gradi interakciju sa X-atomom

iz helatnog prstena. Na slici 33. je prikazan, u vidu histograma, broj struktura sa različitim tipom nekovalentnih interakcija koje se javljaju između ova dva prstena.



Slika 32. Dijagram koji prikazuje zavisnost ugla  $\phi$  (diedarski ugao između srednje ravni helatnog i  $C_6$  prstena) i rastojanja između centara dva prstena (slika 31).<sup>121</sup>



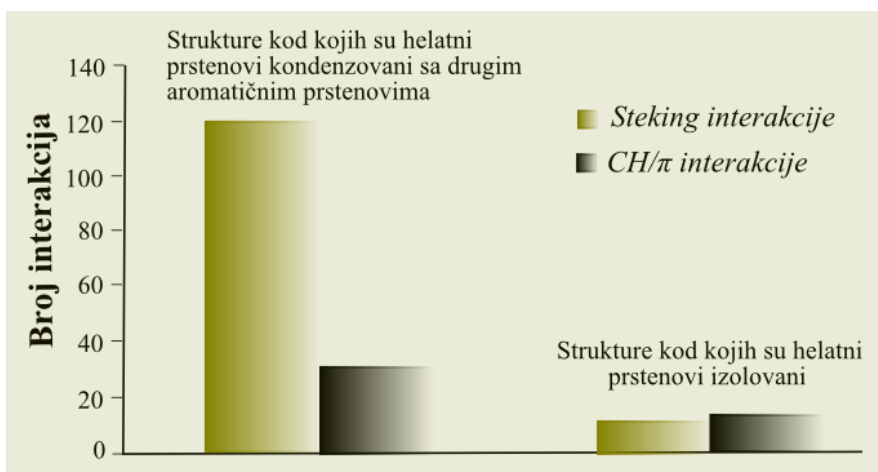
Slika 33. Histogram prikazuje odnos broja struktura kod kojih su opažene pojedine interakcije. I – Steking interakcije između helatnog i  $C_6$  prstena. II – Steking interakcije između  $C_6$  i aromatičnog prstena koji je kondenzovan sa helatom. III – CH/π interakcije između H-atoma  $C_6$  i helatnog prstena. IV – Ostale CH/π interakcije. V – CH/X interakcije. VI – Strukture kod kojih nije pronađena nijedan tip interakcija.<sup>121</sup>

U cilju analiziranja sklonosti  $\pi$ -sistema helatnih prstenova za građenje steking ili CH/π interakcija sa  $C_6$  prstenovima, posmatrane su samo strukture kod kojih postoji



direktna interakcija između ova dva prstena. Pronađeno je ukupno 173 takvih struktura. Podaci sa slike 33. pokazuju da postoji 130 steking i 43 CH/ $\pi$  interakcija, što ukazuje na to da postoji znatno veća tendencija helatnih prstenova za građenje steking u odnosu na CH/ $\pi$  interakcije sa C<sub>6</sub> prstenovima. Ovo je u saglasnosti sa predhodnim zaključcima da su C<sub>6</sub> i helatni prstenovi uglavnom uključeni u građenje steking interakcija.

Međutim, zapaženo je da su u ovim strukturama helatni prstenovi u najvećem broju primera deo većeg  $\pi$ -delokalizovanog sistema tj. kondenzovani su sa drugim prstenovima, aromatičnim ili drugim planarnim helatima. Da bi se proverilo da li postoji razlika između tendencije kondenzovanih i izolovanih helatnih prstenova za ulazak u građenje steking odnosno CH/ $\pi$  interakcija, odvojeno su analizirani podaci za kondenzovane i izolovane helatne prstenove. Pronađena je 151 struktura sa kondenzovanim i 22 strukture sa izolovanim helatnim prstenovima. Broj struktura koje grade steking odnosno CH/ $\pi$  interakcije su prikazane na histogramu na slici 34. Podaci pokazuju da postoji velika razlika između kondenzovanih i izolovanih helatnih prstenova, kondenzovani helatni prstenovi imaju znatno veću tendenciju za steking interakcije, dok izolovani helatni prstenovi ne pokazuju jasnu preferenciju za steking ili CH/ $\pi$  interakcije. Može se zaključiti da se povećanjem veličine delokalizovanog  $\pi$ -sistema favorizuju steking interakcije.



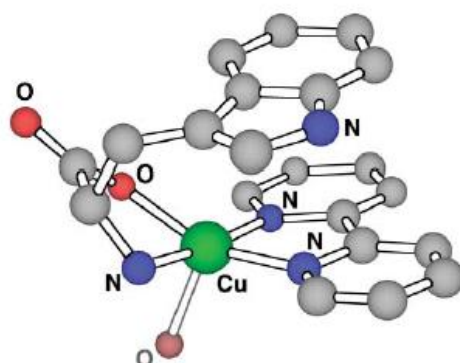
Slika 34. Histogram koji prikazuje odnos broja struktura u kojima su helatni prstenovi kondenzovani sa drugim aromatičnim prstenovima i struktura u kojima su helatni prstenovi izolovani, za steking i CH/ $\pi$  interakcije.

Vizuelna analiza kristalnih struktura dalje potkrepljuje zaključak da helatni i C<sub>6</sub> aromatični prstenovi pokazuju veću sklonost ka građenju steking u odnosu na CH/ $\pi$

interakcije. U najvećem broju struktura sa CH/ $\pi$  interakcijama postoje voluminozni supstituenti na helatnom prstenu, dok u strukturama sa steking interakcijama za helatne prstenove nisu vezani voluminozni supstituenti. Prema tome izgleda da su steking interakcije favorizovane, a da se CH/ $\pi$  interakcije uglavnom javljaju kada je geometrijom samog kompleksa onemogućeno formiranje steking interakcija.<sup>121</sup>

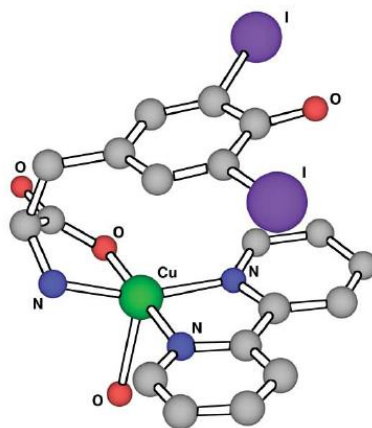
## 2. 2. Steking interakcije u kompleksima amino kiselina

Steking interakcije između helatnog i aromatičnog organskog prstena primećene su u kompleksima koji sadrže koordinovane aminokiseline fenilalanin, tirozin, triptofan i histidin.<sup>124</sup> Ustanovljeno je da aromatični prstenovi ostataka tirozina i histidina u proteinima predstavljaju vezivna mesta za metale, a da indolni prsten triptofana ima najveću hidrofobnost i elektronsku gustinu. Postoji opsežna studija o intramolekulskim steking interakcijama u kompleksima [M(*bipy*, X)], gde X mogu da budu nukleotidi, amino kiseline ili arilalkani.<sup>125-129</sup> Pronađeno je da tendencija aromatičnih grupa amino kiselina za formiranje steking interakcija sa helatima opada u sledećem nizu: indol > fenil > imidazol.<sup>130</sup> Intramolekulske steking interakcije koje uključuju amino kiseline i peptide su potvrđene za mnoge slučajeve u kristalnim strukturama. U kompleksima [Cu(*phen*)(*trp*)],<sup>131</sup> [Cu(*phen*)(AA)] (AA = *phe*, *tyr*),<sup>132</sup> [Cu(*bipy*)(*trp*)] (slika 35),<sup>133</sup> [Cu(*hista*)(*phe*)], i [Cu(*hista*)(*tyr*)],<sup>134</sup> aromatične grupe aminokiselinskih ostataka se nalaze iznad koordinacione sfere metala, gradeći steking interakcije sa helatnim prstenom (*phen*, *bipy*) u geometriji *licem-ka-licu*, na rastojanju od 3.5 Å. U ovim strukturama  $\alpha$  – ugljenikov atom amino kiselina znatno odstupa od planarnosti kako bi se omogućile intermolekulske steking interakcije.



Slika 35. Struktura  $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{trp})(\text{H}_2\text{O})]^+$  kompleksa.<sup>133</sup>

U strukturama kompleksa  $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{I}_2\text{tyr})]$ ,<sup>135</sup>  $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{I}_2\text{tyrO})]$ <sup>135</sup> (slika 36), i  $[\text{Cu}(\text{his})(\text{I}_2\text{tyrO})]$ <sup>136</sup> uočene su steking interakcije, bez ozira na deprotonaciju OH grupe. U ovim strukturama je zapaženo da su atomi joda u kontaktu sa aromatičnim prstenom i karbonilnim kiseonikovim atomom susednog molekula. Strukture Cu(II) kompleksa sa *bipy* i p-halogen supstituisanim *phe*, otkrivaju da p-jodofenil prstenovi, za razliku od p-Cl i p-Br supstituisanih analoga, grade steking interakcije sa *bipy*,<sup>137</sup> dok se p-aminofenilalanin ( $\text{NH}_2\text{phe}$ ) u  $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{NH}_2\text{phe})]$  kompleksu, takođe nalazi u steking formaciji. U strukturi  $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{phe})]$ , fenilalaninski ostatak može, a ne mora da bude u steking geometriji.<sup>132</sup> Ovi rezultati ukazuju na to da su steking interakcije fenilalanina osrednje jačine i da se na njih može uticati aksijalnom koordinacijom ili uslovima kristalizacije. U studiji na kompleksima  $[\text{Cu}(\text{X})(\text{L-phe})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$  ( $\text{X} = \text{phen}, \text{bipy}$ ), pokazano je da se kompleks  $\text{X} = \text{bipy}$  nalazi u steking geometriji u čvrstom stanju. Interkonverzija između forme sa steking interakcijama i forme bez njih se dešava u rastvoru na temperaturama višim od 323 K, razlika u energijama između ove dve konformacije je računata DFT metodama.<sup>138</sup>

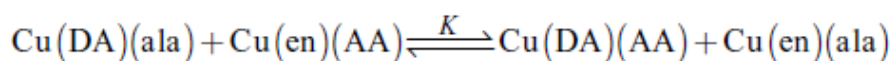


Slika 36. Struktura  $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{I}_2\text{tyrO})]$  pokazuje steking geometriju deprotonovanog diiodofenilnog liganda u odnosu na helatni prsten.<sup>135</sup>

Intramolekulske steking interakcije su ustanovljene u kompleksima prelaznih metala koji sadrže aromatične diiminske ligande (DA) i aminokiseline AA, opšte formule  $[\text{M}(\text{DA})(\text{AA})]$ . Njihove strukture kao i spektralne i termodinamičke osobine su opisane, dok su stabilizacije koje se odnose na intramolekulske steking interakcije procenjene na osnovu stabilizacionih konstanti.

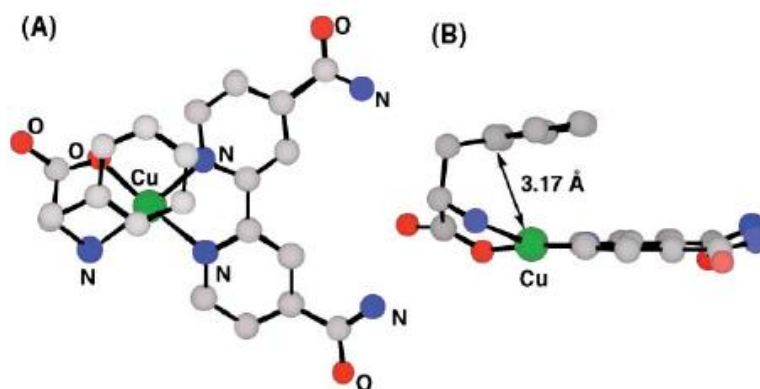
Efekti steking interakcija na stabilnost kompleksa su ispitivani za  $[\text{Cu}(\text{DA})(\text{AA})]$  gde je DA = bis(2-piridilmetil)amin (*dpa*), 2,2'-bipirimidin (*bpm*), i 4,4'-disupstituisani 2,2'-bipiridini ( $\text{Y}_2\text{bipy}$ ; Y = H, CH<sub>3</sub>, N(Et)<sub>2</sub>, COOEt, Cl) i AA = Trp, Tyr, i p-supstituisani fenilalanini (XPhe; X = H, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, halogeni).<sup>139,140</sup> Kristalne strukture  $[\text{Cu}(\text{dpa})(\text{trp})]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i  $[\text{Cu}((\text{CONH}_2)_2\text{bipy})(\text{phe})]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $(\text{CONH}_2)_2\text{bipy}$ =4,4'-dikarbamoil-2,2'-bipiridin) pokazuju da su indolni i fenil prstenovi locirani iznad Cu(DA) kordinacione ravni sa Cu(II) – C kontaktom od 3.06 odnosno 3.17 Å, što je kraće rastojanje nego rastojanje između dva prstena. Ovo ukazuje na  $L\pi$  interakcije sa metalnim centrom i sa  $M\pi$ -sistemom (slika 37).

Procenjena je stabilizacija kompleksa koja potiče od intramolekulskih interakcija za hipotetičku ravnotežu ka formiranju kompleksnih vrsta u kojima postoje intramolekulske interakcije, u odnosu na vrste u kojima ne postoje ove interakcije, sa  $[\text{Cu}(\text{en})(\text{ala})]$  kao standardom:<sup>140</sup>

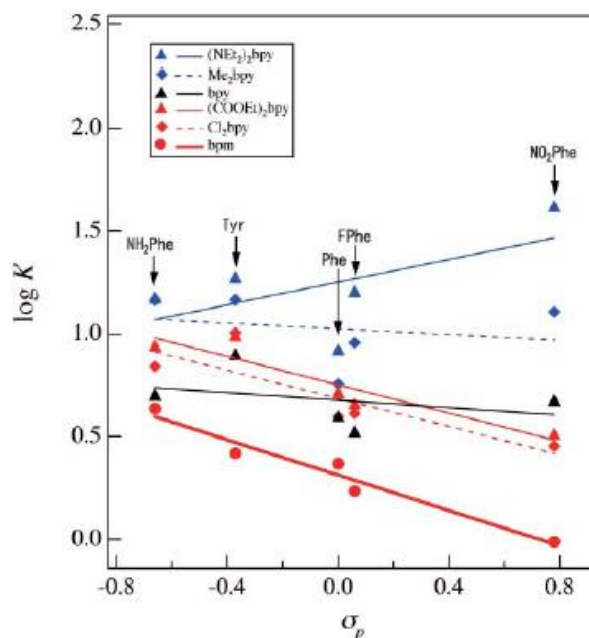


gde su ove interakcije jedino moguće u  $[\text{Cu}(\text{DA})(\text{AA})]$  kompleksima.

Vrednosti  $\log K$  su veće za  $\text{AA} = \text{trp}$  i  $\text{tyr}$  nego za  $\text{AA} = \text{phe}$ , i u blizini su linearnog odnosa sa Hammett-ovim  $\sigma_p$  vrednostima supstituenata na AA, za sisteme sa  $\text{AA} = \text{NH}_2\text{phe}$ ,  $\text{tyr}$ ,  $\text{phe}$ ,  $\text{Fphe}$ , i  $\text{NO}_2\text{phe}$  (slika 38).



Slika 37. Dva pogleda na strukturu  $[\text{Cu}((\text{CONH}_2)_2\text{bipy})(\text{phe})]^+$ .<sup>139</sup>



Slika 38. Zavisnost  $\log K$  vrednosti u odnosu na Hammett-ove  $\sigma_p$  vrednosti supstituenata X.<sup>140</sup>

### 3. Rezultati i diskusija

U ovom delu doktorske teze će biti prikazani rezultati kristalografskog ispitivanja steking interakcija između planarnih helatnih prstenova koji poseduju delokalizovane  $\pi$ -sisteme, u kvadratno-planarnim kompleksima prelaznih metala. Takođe će biti dati podaci o preferenciji  $C_6H_4$ -aril prstena za građenje steking interakcija sa helatnim prstenovima u odnosu na drugi  $C_6H_4$  prsten, u kompleksima u kojima su helatni prstenovi kondenzovani sa  $C_6H_4$ -aril prstenovima. Za procenu jačine i prirode helat –  $C_6$ -aril steking interakcija korišćene su DFT-D metode za izračunavanja na sistemima  $[M(acac)_2]$  – benzen i model sistemima  $[M(OC_3H_3O)_2]$  – benzen ( $M = Ni, Pd, Pt$ ), u kojima su metil grupe *acetilacetonato* liganada zamenjene vodonikovim atomima. Za relativnu procenu jačine helat - helat steking interakcija korišćeni su model sistemi  $[M(OC_3H_3O)(Cl)(CO)]_2$  ( $M = Ni, Pd, Pt$ ), u kojima su metil grupe *acac*-liganda takođe zamenjene vodonocima, kao i kompleks  $[Pd(acac)(Cl)(CO)]_2$ . Za relativnu procenu jačine helat – helat steking interakcija u rastvoru, korišćen je COSMO solvacioni model.

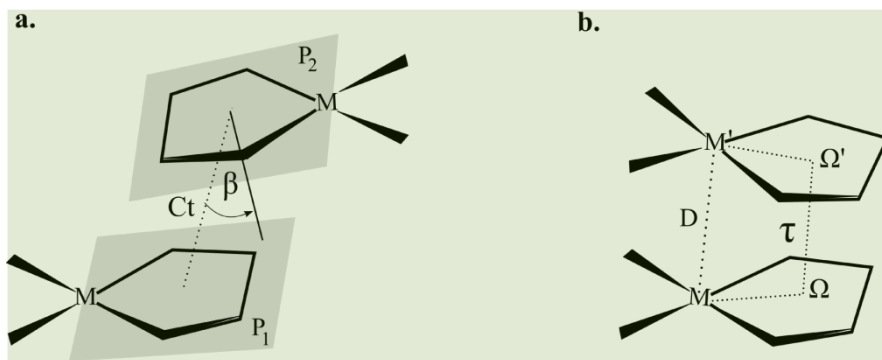
## 3.1. Analiza interakcija na osnovu kristalografskih podataka

### 3.1.1. Helat – helat steking interakcije u kvadratno-planarnim kompleksima prelaznih metala

Da bi se došlo do podataka i pružila sveobuhvatna evidencija o postojanju steking interakcija između helatnih prstenova, kao i o njihovim geometrijskim karakteristikama, izvršena je analiza strukturnih svojstava kojima se opisuju međusobni položaji helatnih prstenova u kvadratno-planarnim kompleksima prelaznih metala. Koristeći program ConQuest 1.12<sup>141</sup> pretražena je Kembrička Banka Kristalografskih Podataka (CSD) (verzija 5.31, Novembar 2009).<sup>142</sup> Pomoću ovog programa izdvojene su strukture koje zadovoljavaju sledeće kriterijume:

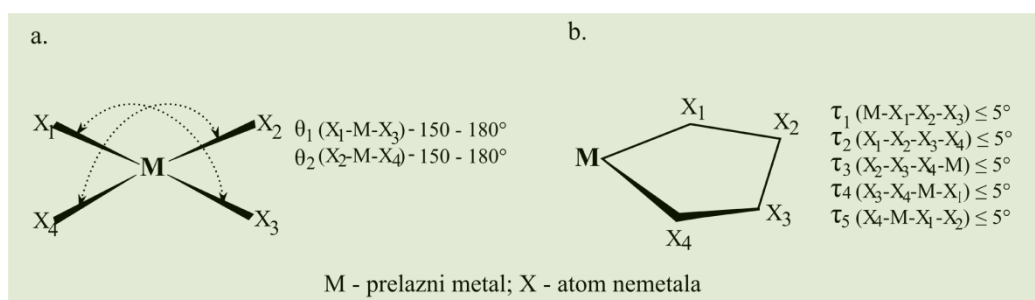
- Kristalografski R faktor  $\leq 10\%$
- Tačnost atomskih koordinata je potvrđena prema kriterijumima koji se koriste u CSD-u.
- Strukture ne sadrže atome sa neuređenim položajima.
- Nema polimernih struktura.
- Atom metala je koordinovan sa tačno četiri atoma u saglasnosti sa kriterijumima korišćenim u CSD sistemu.
- Prisutan je petočlani ili šestočlani helatni prsten.
- Položaji vodonikovih atoma su normalizovani.

Pretraga je zasnovana na fragmentima koji su definisani na slici 39. Da bi se osigurala kvadratno-planarna koordinacija, *trans* uglovi u  $ML_4$  fragmentu su ograničeni na vrednosti između 150 i 180°. U cilju izdvajanja planarnih helatnih prstenova, svi torzioni uglovi u prstenu su ograničeni na vrednosti manje od 5° (slika 40).



Slika 39. Geometrijski parametri koji opisuju interakcije između dva helatna prstena u kvadratno-planarnim kompleksima. Helatni prstenovi mogu biti petočlani i šestočlani. (a) Ct predstavlja rastojanje između centroida dva helatna prstena, P<sub>1</sub> i P<sub>2</sub> predstavljaju srednje ravni dva helatna prstena, β je ugao između normale na helatni prsten i linije koja povezuje centroide dva helatna prstena. (b) D je rastojanje između dva metala, i τ je torzioni ugao koji grade metal-centroid-centroid'-metal' (M-Ω-Ω'-M').

Da bi se izbegao mogući uticaj naelektrisanja na interakciju između dva kompleksa sa helatnim prstenovima, posmatrani su jedino neutralni kompleksi. U studiji koja uključuje komplekse koji poseduju izolovane helatne prstenove, strukture sa aromatičnim organskim fragmentima su isključene kako bi se izbegao mogući uticaj ovih delokalizovanih sistema na helat – helat interakcije.



Slika 40. Parametri koji obezbeđuju planarnost koordinacione sfere (a) i planarnost helatnih prstenova (b). U kompleksima sa šestočlanim helatnim prstenovima ograničeno je šest torzionih uglova.

Podaci koji se odnose na intermolekulske helat – helat steking interakcije su analizirani koristeći geometrijske parametre prikazane na slici 39. Smatra se da interakcije postoje u onim strukturama u kojima je diedarski ugao između srednjih ravni dva helatna prstena (P<sub>1</sub> i P<sub>2</sub>) (φ) manji od 10°, rastojanje između centara dva helatna



prstena (Ct) manje od 4.6 Å, i ugao između normale na helatni prsten i linije koja povezuje centroeide dva helatna prstena ( $\beta$ ) manji od 35°. U cilju dalje karakterizacije helat – helat steking interakcija, normalna rastojanja (R) od centroida jednog helatnog prstena do srednje ravni drugog, kao i torzioni uglovi  $\tau$  (ugao M- $\Omega$ - $\Omega'$ -M', slika 39) su takođe analizirani.

Naša analiza podataka iz CSD-a je pokazala da helat-helat steking interakcije postoje u velikom broju kristalnih struktura neutralnih kvadratno-planarnih kompleksa. Neutralni kvadratno-planarni kompleksi su analizirani u cilju izbegavanja uticaja naelektrisanja na interakcije između dva kompleksa. Broj struktura naelektrisanih i neutralnih kompleksa sa različitim tipovima helatnih prstenova pronađenih u CSD-u je prikazan u tabeli 8, dok je broj helat-helat interakcija prikazan u tabeli 9.

Tabela 8. Broj struktura naelektrisanih i neutralnih kvadratno-planarnih kompleksa koji sadrže različite tipove helatnih prstenova

		naelektrisani kompleksi	pozitivno naelektrisani kompleksi	negativno naelektrisani kompleksi	neutralni kompleksi	neutralni kompleksi sa helat-helat interakcijama
Strukture sa izolovanim helatima	227 petočlani	64	29	35	88	31
	šestočlani	12	12	0	63	32
	petočlani i šestočlani	0	0	0	1	1
	ukupan broj struktura	76	41	35	151	63
Strukture sa kondenzovanim helatima	2953 petočlani	502	399	103	1704	676
	šestočlani	139	127	12	655	250
	petočlani i šestočlani					80
	ukupan broj struktura	641	526	115	2322	892
Ukupan broj struktura	3180	717	567	150	2473	955

U CSD-u je pronađeno 717 struktura naelektrisanih kompleksa i 2473 struktura neutralnih kompleksa. U 955 struktura (38.6%) neutralnih kompleksa, pronađene su helat-helat steking interakcije. U velikom broju ovih struktura, postoje dve ili više interakcije; naime, u ovim strukturama je pronađeno ukupno 1866 helat-helat steking interakcija (tabela 9). Ove interakcije postoje u strukturama kompleksa sa različitim metalima i različitim ligandima.

Tabela 9. Broj interakcija u strukturama neutralnih kvadratno-planarnih kompleksa koji sadrže različite tipove helatnih prstenova.

Interakcije u neutralnim kompleksima		<i>paralelno</i>	<i>prelazno</i>	<i>antiparalelno</i>		
Interakcije izolovanih helata	89	petočlani	46	15	3	23
		šestočlani	42	4	0	38
		petočlani i šestočlani	1	1	0	0
		ukupno	89	20	3	61
Interakcije kondenzovanih helata	1777	petočlani	1229	139	201	655
		šestočlani	410	118	53	176
		petočlani i šestočlani	138	21	78	2
		ukupno	1777	278	332	833

Mnogi od kompleksa analiziranih u ovom radu sadrže više od jednog helatnog prstena u koordinacionoj sferi; ovi helatni prstenovi su u većini slučajeva kondenzovani. Helatni prstenovi takođe mogu biti kondenzovani sa aromatičnim organskim prstenovima. S obzirom da je pokazano da veličina delokalizovanog planarnog sistema ima uticaj na steking interakcije<sup>143-145</sup>, kristalne strukture kompleksa koji sadrže izolovane i kondenzovane helatne prstenove su analizirane odvojeno. Činjenica da postoje steking interakcije izolovanih helatnih prstenova ukazuje na to da ove interakcije nisu samo posledica preklapanja organskih fragmenata i velikih delokalizovanih sistema, već predstavljaju poseban tip steking interakcija.

### 3. 1. 1. 1. Steking interakcije izolovanih helatnih prstenova

Pronađeno je 150 kristalnih struktura neutralnih kvadratno-planarnih kompleksa koji sadrže izolovane helatne prstenove i koji ne sadrže aromatične organske fragmente, kako bi se smanjio mogući uticaj na helat-helat interakcije. Kompleksi sadrže jedan izolovani helatni prsten ili dva izolovana helatna prstena u *trans* poziciji. U 31 od 88 struktura koje sadrže petočlane helate i 32 od 63 strukture koje sadrže šestočlane helate uočene su steking interakcije između helatnih prstenova (tabela 8).

Podaci pokazuju da u velikom broju struktura ne postoje steking interakcije između helatnih prstenova. Sve strukture su vizuelno pregledane u cilju pronalaženja razlike u sastavu kompleksa kod kojih se javljaju ove interakcije u odnosu na one komplekse kod kojih se ne javljaju. Analiza sastava petočlanih helatnih prstenova je pokazala da ovi prstenovi mogu biti planarni i, u isto vreme, mogu da poseduju  $sp^3$ -atome u prstenu. Ovakvi helatni prstenovi ne formiraju steking interakcije.

Tabela 10. Broj helat-helat steking interakcija za određene tipove petočlanih i šestočlanih izolovanih helatnih prstenova

Petočlani helatni prstenovi		Šestočlani helatni prstenovi			
Au(SCCS)	2	Cu(ONCS)	2	Au(OCCCO)	1
Ni(NCCN)	13	Pd(NCCN)	5	Ni(SCCCS)	1
Ni(ONCN)	1	Pd(CNNC)	1	Ni(SCCCO)	4
Ni(SCCS)	3			Ni(OCCCO)	4
Ni(SSCS)	1			Ni(NCCCO)	2
Ni(NCNN)	1			Pd(OCCCO)	4
Ni(SNSN)	4			Pd(SCCCO)	1
Ni(SCNO)	2			Pd(NCCCO)	1
Pt(OCCO)	2			Pt(OCCCO)	1
Pt(NCCN)	6			Pt(OCCCN)	1
Pt(SCCS)	1			Cu(OCCCO)	13
Pt(SCNN)	1			Cu(NCCCO)	7
Pd(NOCN)	1			Cu(NCCCN)	2

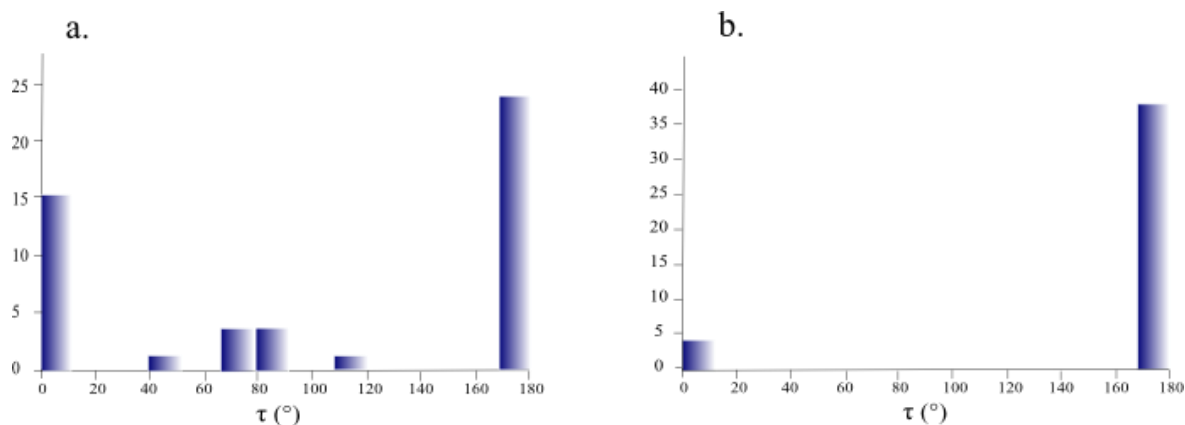
U saglasnosti sa kriterijumima definisanim pretragom, u mnogim strukturama postoji više od jedne interakcije. Naime, 63 kristalne strukture sa izolovanim helatima sadrži 46 interakcije između petočlanih helata, 42 interakcije između šestočlanih, i jednu interakciju između petočlanog i šestočlanog izolovanog helatnog prstena (tabela 9). Postoji 5 različitih atoma metala i 29 tipova helatnih prstenova uključenih u građenje helat-helat steking interakcije (tabela 10).

Sterno zahtevne grupe kao supstituenti na helatnom prstenu mogu da onemoguće formiranje steking interakcija između dva helata. Čak i udaljeni voluminozni ligandi, u *trans* položaju u odnosu na ligatorske helatne atome, mogu takođe da spreče građenje steking interakcija helatnih prstenova. Međutim, neki kompleksi koji sadrže velike grupe mogu da formiraju steking interakcije, ako te grupe mogu da prilagode svoje konformacije tako da omoguće formiranje ovih interakcija.

Sve strukture sa šestočlanim helatnim prstenovima poseduju  $\alpha$ ,  $\beta$  – nezasićene ligande kao analoge ili derivate acetilacetato kompleksa. U nekim strukturama, ligatorski atom je azot ili sumpor umesto atoma kiseonika kao što je slučaj sa *acac*. Strukture sa šestočlanim helatima su vizuelno pregledane i zaključeno je da helat-helat interakcije ne postoje ako su nezasićene grupe, kao što su CN, OCCH<sub>3</sub>, NCCH<sub>3</sub>, i OCOEt, supstituenti na  $\alpha$ - ili  $\beta$ -ugljenikovom atomu ovih helata. Izgleda da ove grupe utiču na smanjenje delokalizacije u helatnom prstenu i čine ga nepogodnim za građenje steking interakcija.

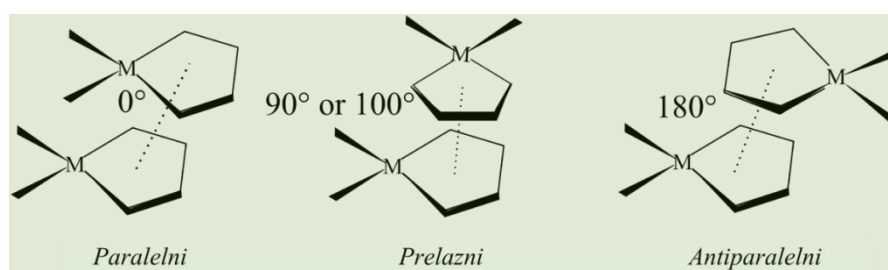
U cilju potvrđivanja da je blizak kontakt dva molekula posledica privlačnih helat-helat interakcija, a ne posledica drugih privlačnih interakcija između molekula, svi kontakti izolovanih helatnih prstenova su vizuelno posmatrani. Nisu pronađene nikakve vodonične veze između dva interagujuća molekula. U četiri strukture, kratka metal-metal rastojanja su opažena; u tri strukture, CH/O interakcije; i u jednoj strukturi je primećena CH/ $\pi$  interakcija. Ako se ima u vidu da postoji mali broj struktura sa dodatnim interakcijama, kao i činjenica da se pronađene interakcije ne smatraju jakim, može se zaključiti da su privlačne helat-helat interakcije zaslužne za blizak kontakt dva molekula.

Da bi se opisala geometrija helat-helat steking interakcija, analizirani su geometrijski parametri dati na slici 39. Raspodela torzionih uglova ( $\tau$ ), koji opisuju uzajamnu orijentaciju dva helatna prstena (slika 39), su prikazani na slici 41. Histogrami pokazuju da je u većini interakcija ugao  $\tau$  manji od 10° ili je blizu vrednosti od 180°; što ukazuje na to da su *paralelna* i *antiparalelna* konformacija dominantne (slika 42).



Slika 41. Histogrami prikazuju raspodelu vrednosti torzionih uglova  $\tau$  u kristalnim strukturama izolovanih (a) petočlanih i (b) šestočlanih helatnih prstenova.

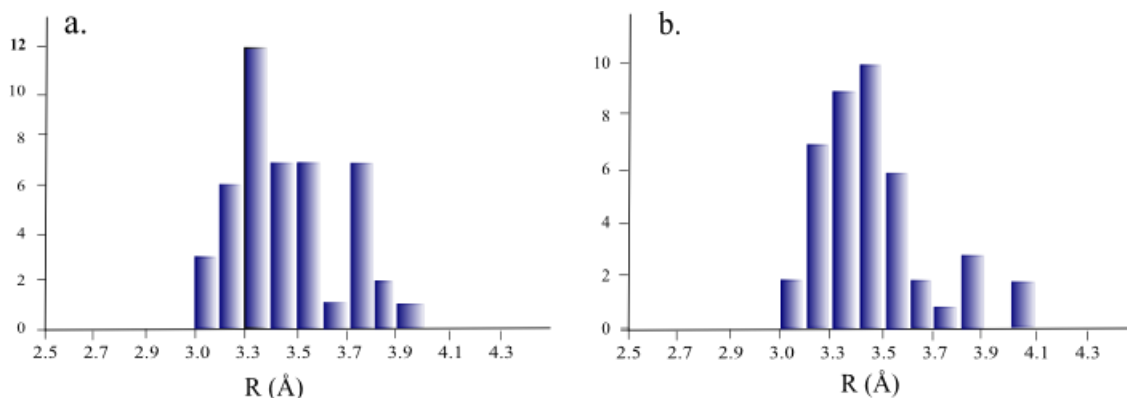
Za interakcije petočlanih helatnih prstenova, broj *paralelnih* i *antiparalelnih* orijentacija je približan dok u slučaju šestočlanih helatnih prstenova postoji svega nekoliko primera sa *paralelnom* orijentacijom, dok je većina u *antiparalelnoj* orijentaciji (slika 41). Podaci za petočlane prstenove (slika 41a) pokazuju da postoji nekoliko primera struktura sa konformacijom u kojoj je torzioni ugao blizak vrednosti od  $90^\circ$  ( $\tau \sim 90^\circ$ ) (slika 42).



Slika 42. Tri najčešće konformacije u kristalnim strukturama sa helat-helat steking interakcijama.

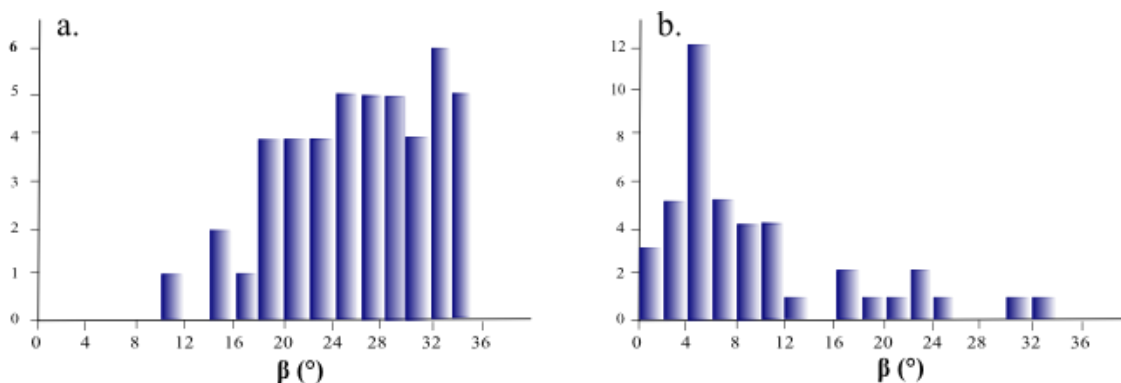
Histogrami koji prikazuju raspodelu normalnih rastojanja za steking interakcije petočlanih i šestočlanih helatnih prstenova su prikazani na slici 43. Mada je pik raspodele na nešto manjim rastojanjima za petočlane prstenove, najveći broj interakcija postoji na normalnim rastojanjima iznad  $3.3 \text{ \AA}$ . Razlike u normalnim rastojanjima

petočlanih i šestočlanih helatnih prstenova su posledica razlike u tipičnim steking konformacijama za petočlane i šestočlane helate. Ova normalna rastojanja za dva tipa helatnih prstenova su u opsegu tipičnom za steking interakcije.<sup>146</sup>



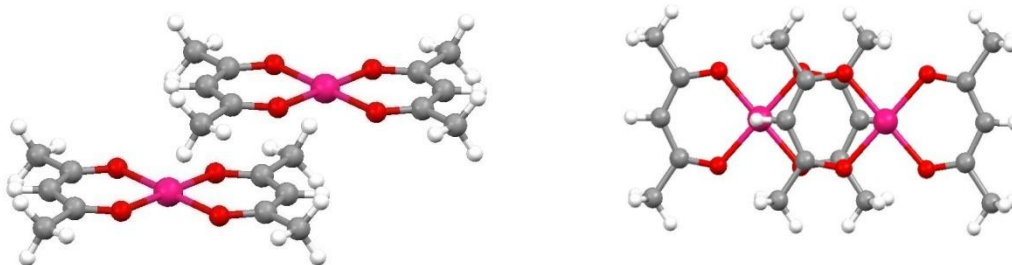
Slika 43. Histogrami prikazuju raspodelu normalnih rastojanja (R) za (a) petočlane i (b) šestočlane izolovane helatne prstenove.

Raspodela uglova  $\beta$  (slika 39) je vrlo različita za steking interakcije petočlanih i šestočlanih helatnih prstenova (slika 44). Za petočlane prstenove, vrednosti ugla  $\beta$  ispod  $10^\circ$  nisu zapažene, dok u većini interakcija vrednosti ovog ugla su u opsegu od  $18$  do  $35^\circ$ , bez jasne preferencije ka bilo kojoj vrednosti. Veće vrednosti ugla  $\beta$  za petočlane helate ukazuju da ovi kompleksi imaju težnju ka *paralelno-pomerenoj* orijentaciji, što je u skladu sa najstabilnijom konformacijom dva molekula benzena<sup>147-149,66</sup> i kao što smo primetili i u slučaju steking interakcija helatnih prstenova sa organskim aromatičnim molekulima.<sup>115,116,118,121</sup>



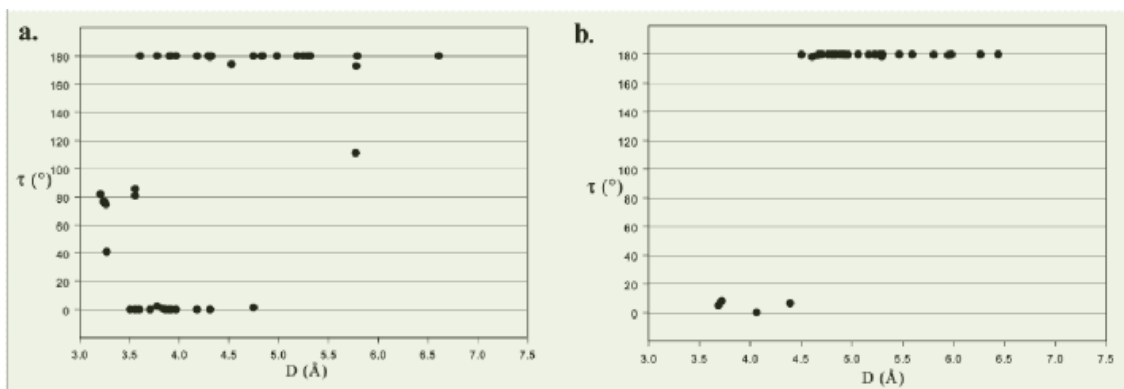
Slika 44. Histogrami prikazuju raspodelu ugla  $\beta$  za (a) petočlane i (b) šestočlane izolovane helatne prstenove.

Sa druge strane, za šestočlane prstenove, vrednosti ugla  $\beta$  su prilično male; većina ih je ispod  $12^\circ$ , sa pikom u opsegu od 4 do  $6^\circ$ . Male vrednosti ugla  $\beta$  ukazuju na to da su prstenovi gotovo u idealnoj u orijentaciji *licem-ka-licu* sa vrlo malim *offset* vrednostima. U cilju razjašnjenja ovakvog načina pakovanja šestočlanih helata, vizuelno su pregledane ove strukture. Većina ovih kompleksa poseduje dva šestočlana helatna prstena u *trans* poziciji sa supstituentima na helatnom prstenu. Kako bi se omogućile steking interakcije i izbeglo sterno nagomilavanje supstituenata, ove interakcije su u *antiparalelnoj* konformaciji sa malim vrednostima ugla  $\beta$  (slika 45).



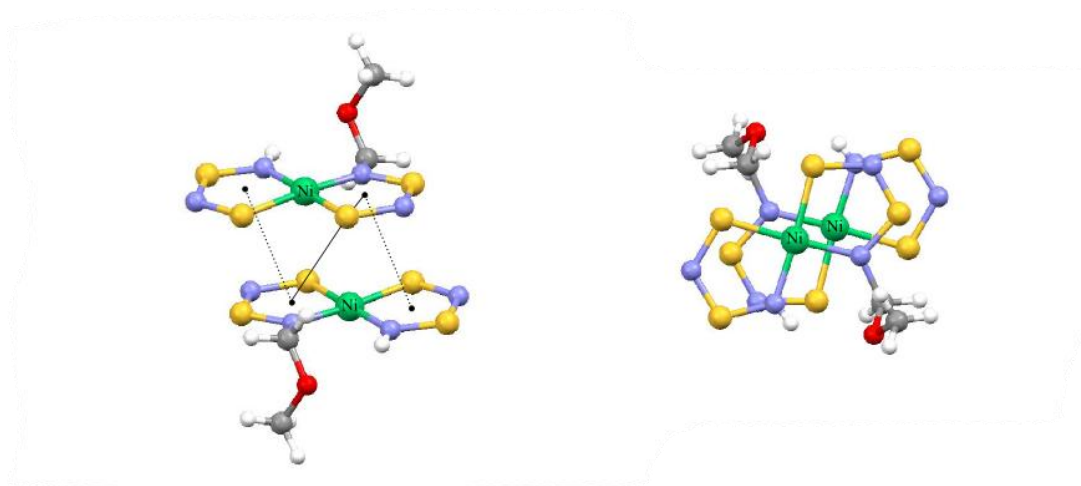
Slika 45. Dve perspektive šestočlane helat-helat steking interakcije u *antiparalelnoj* konformaciji ( $\tau \sim 180^\circ$ ;  $\beta = 8.5^\circ$ ) u strukturi bis(*acetylacetonato*)paladijum(II). Preuzeto iz kristalne strukture sa *refcode*-om ACACPD01.<sup>150</sup>

Grafici koji prikazuju distribuciju metal-metal rastojanja (D) za različite torziona uglove ( $\tau$ ) su predstavljeni na slici 46. Mada se mali broj interakcija nalazi u *paralelnoj* konformaciji ( $\tau \sim 0^\circ$ ), vidi se da su metal-metal rastojanja kratka ( $3.5 - 4.75 \text{ \AA}$ ) kako za petočlane tako i za šestočlane helate. Za interakcije sa prelaznom konformacijom za petočlane prstenove, rastojanja između dva metala su kratka, izuzev jedne interakcije (slika 46). Rastojanja za *antiparalelne* konformacije su u širem opsegu za oba tipa helata. Za petočlane helate rastojanja mogu biti prilično kratka, od  $3.5 \text{ \AA}$ , dok za šestočlane helate rastojanja nisu ispod  $4.2 \text{ \AA}$ . Veća rastojanja za šestočlane helate mogu biti objašnjena tipičnim konformacijama koje su gore diskutovane i prikazane na slici 45.



Slika 46. Grafici prikazuju rastojanja između dva metala  $D$  u odnosu na torzioni ugao  $\tau$  za strukture sa (a) petočlanim i (b) šestočlanim izolovanim helatnim prstenovima.

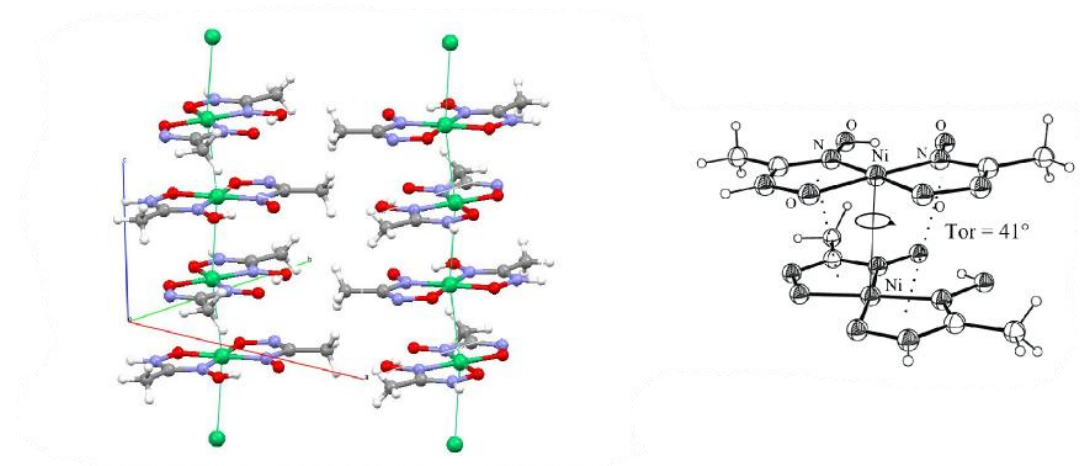
Sa druge strane, petočlani helatni prstenovi teže da formiraju *antiparalelnu* konformaciju sa vrlo kratkim metal-metal rastojanjima. Jedna od struktura sa kratkim metal-metal rastojanjem je prikazana na slici 47. Kompleksi sa dva petočlana helatna prstena u *trans* položaju kao što je ovaj simultano formiraju dve *paralelne* interakcije i jednu u *antiparalelnom* aranžmanu. Ovakav tip uređenja je sprečen u kompleksima sa šestočlanim helatnim prstenovima zbog sternih interakcija supstituenata (slika 45).



Slika 47. Dve perspektive steking interakcija u strukturi (N-(metoksimetil)disumpor-diazot)-(N-vodonik-disumpordiazot)nikal(II). U ovoj strukturi postoje tri helat-helat steking interakcije; dve su u *paralelnoj* konformaciji (označene isprekidanim linijama), i jedna je u *antiparalelnoj* (označena punom linijom). Metal-metal rastojanje  $D$  iznosi 3.78Å. Preuzeto iz kristalne strukture sa *refcode*-om MXNSNI.<sup>151</sup>



Interesantna je struktura u kojoj se interakcije petočlanih helata ne nalaze ni u jednoj od pomenutih konformacija (slika 46a). Ova struktura se odnosi na kompleks etilnitrosolato-(hidroksiacetamidoksimato)Ni(II) sa torzionim uglom između helata od  $41^\circ$  (slika 48). Ovaj kompleks kristališe u vidu beskonačnih nizova molekula duž kristalografske ose c, gde se atomi nikla nalaze jedan iznad drugog na interatomskom rastojanju od  $3.27 \text{ \AA}$ . U ovoj strukturi su helatni prstenovi rotirani oko ose koja spaja dva metala za  $41^\circ$ , kako bi se izbegle nepovoljne interakcije između dva para bočno vezanih metil grupa.

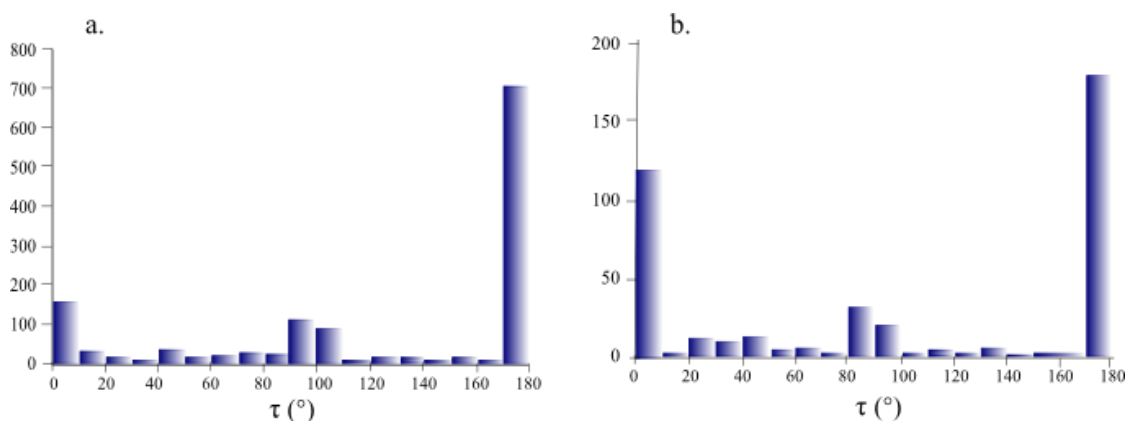


Slika 48. Kompleks etilnitrosolato-(hidroksiacetamidoksimato)Ni(II) sa torzionim uglom  $\tau$  između interagujućih helatnih prstenova od  $41^\circ$ . Preuzeto iz kristalne strukture sa *refcode*-om ENAXNI.<sup>152</sup>

### 3. 1. 1. 2. Steking interakcije kondenzovanih helatnih prstenova

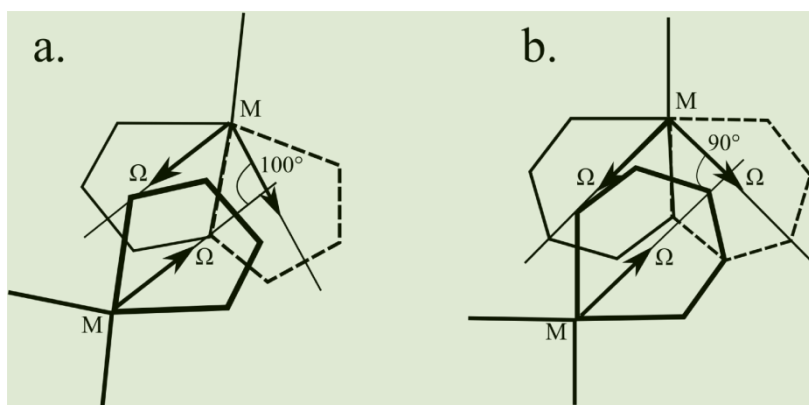
Pretragom Kembričke kristalografske banke podataka pronađene su 2322 strukture kvadratno-planarnih kompleksa u kojima su helatni prstenovi kondenzovani međusobno ili sa organskim aromatičnim prstenovima kao deo proširenog  $\pi$ -sistema. U 892 strukture, pronađene su steking interakcije između dva helatna prstena (tabela 8). Međutim, u velikom broju struktura, helatni prstenovi ne formiraju međusobne steking interakcije. Glavni razlog je veličina planarnog liganda. U kompleksima sa velikim planarnim ligandima (kao što su *bipy*, *phen*, *terpy*), aromatični organski fragmenti se međusobno preklapaju ili se preklapaju sa helatnim prstenovima, dok se dva helatna prstena ne preklapaju međusobno. Ovo je pokazano u analizi steking interakcija heteroaromatičnih liganada<sup>146</sup> i *terpy* kompleksa.<sup>153</sup>

U 892 strukture, pronađeno je 1777 steking interakcija između dva helatna prstena: 1229 interakcija između petočlanih helatnih prstenova, 410 interakcija između šestočlanih prstenova, i 138 interakcija između petočlanih i šestočlanih helatnih prstenova (tabela 9). Brojke pokazuju da u najvećem broju struktura postoji više od jedne interakcije, što je očekivano s obzirom da većina kompleksa sadrži dva ili više kondenzovana helatna prstena.



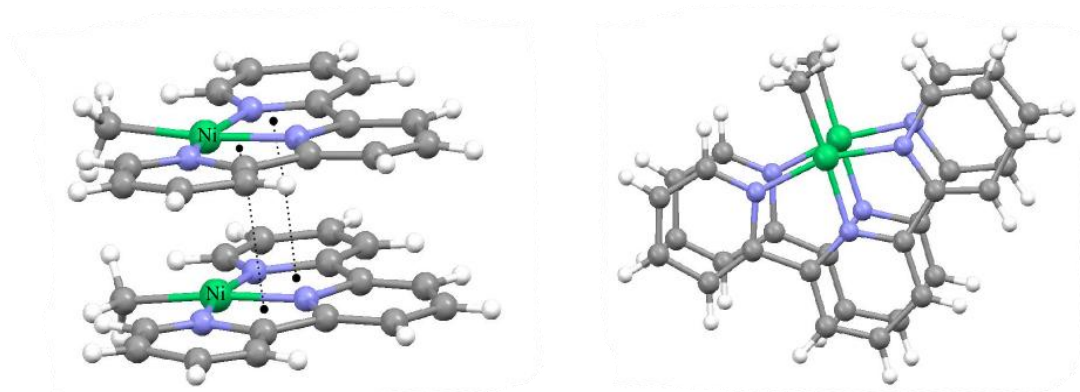
Slika 49. Histogrami prikazuju raspodelu torzionih uglova  $\tau$ , u kristalnim strukturama sa (a) petočlanim i (b) šestočlanim kondenzovanim helatnim prstenovima.

Podaci na slici 49. prikazuju raspodelu vrednosti torzionih uglova  $\tau$  (slika 39). Kao i u slučaju izolovanih helatnih prstenova torzioni uglovi imaju preferentne vrednosti, u najvećem broju interakcija, torzioni uglovi imaju vrednosti bliske  $180^\circ$ . Međutim, postoji veliki broj interakcija u kojima je ovaj ugao manji od  $10^\circ$ , i nešto manji broj interakcija u kojima su vrednosti torzionih uglova u opsegu od  $90$  do  $110^\circ$  za petočlane i od  $80$  do  $100^\circ$  za šestočlane helate. Ovi rezultati ukazuju da u kristalnim strukturama sa kondenzovanim helatnim prstenovima postoje takođe tri glavne konformacije interagujućih helatnih prstenova; *paralelna*, *antiparalelna*, i ona u kojoj je ugao  $\tau$  blizak vrednosti od  $90^\circ$  (slika 42).



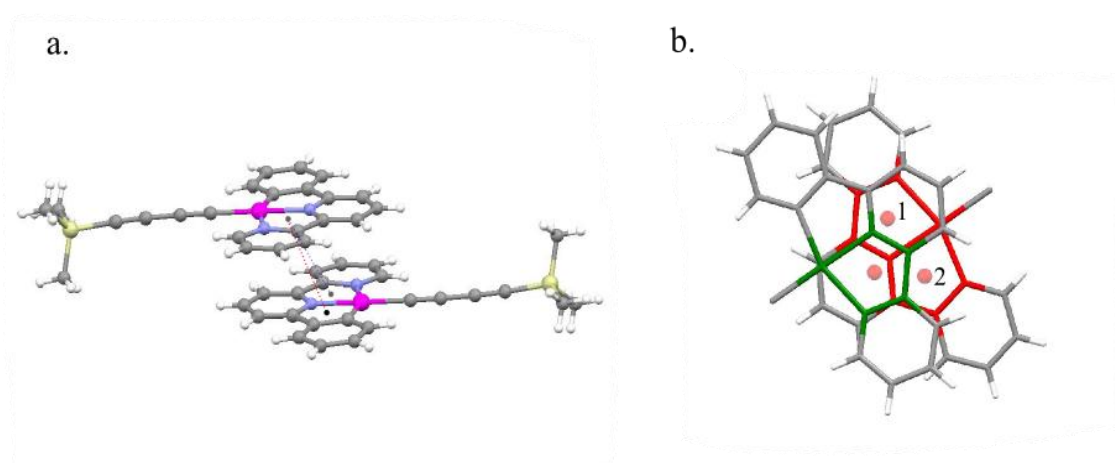
Slika 50. Torzioni uglovi za prelaznu konformaciju:  $100$  i  $90^\circ$  su posledica geometrije petočlanih odnosno šestočlanih helatnih prstenova. U ovim sistemima, postoje dve helat-helat steking interakcije: prva je sa torzionim uglom od  $180^\circ$  a druga sa torzionim uglom blizu  $100$  (a) ili  $90^\circ$  (b).

Interesantno je naglasiti da u *prelaznoj* konformaciji vrednosti torzionog ugla  $\tau$  za petočlane helate iznose  $100^\circ$ , dok za šestočlane helate iznose  $90^\circ$ . Ove strukture su vizuelno pregledane i pronađeno je da u svim ovim kompleksima postoje dva kondenzovana helatna prstena. Kada su helatni prstenovi kondenzovani, postoje dve simultane helat-helat steking interakcije: jedna sa torzionim uglom od  $0$  ili  $180^\circ$  i druga sa torzionim uglom blizu  $100$  ili  $90^\circ$  (slika 50). Prema tome, vrednosti ugla  $\tau$  za *prelaznu* konformaciju su posledica *paralelne* ili *antiparalelne* interakcije sa drugim prstenom. Na slici 50. je prikazano zašto su uglovi  $\tau$  za prelaznu konformaciju blizu  $100^\circ$  za petočlane i blizu  $90^\circ$  za šestočlane helate.



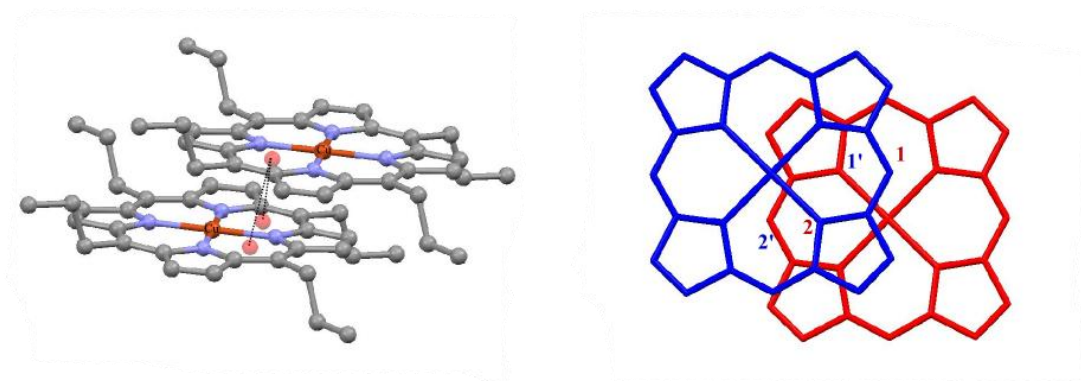
Slika 51. Struktura  $[\text{Ni}(\text{CH}_3)(\text{terpy})]$  u kojoj postoje dve helat-helat steking interakcije u *paralelnoj* konformaciji. Preuzeto iz kristalne strukture sa *refcode*-om ABAXIL.<sup>154</sup>

Na slici 51. je prikazan kompleks  $[\text{Ni}(\text{CH}_3)(\text{terpy})]$  u kom postoje paralelne helat-helat steking interakcije petočlanih prstenova.<sup>154</sup> Ovaj kompleks se u kristalnoj strukturi nalazi u obliku dimera sa gotovo idealnom konformacijom *licem-ka-licu*. U ovoj strukturi postoje dve helat-helat steking interakcije u *paralelnoj* konformaciji, dok su dva atoma nikla postavljena gotovo jedan iznad drugog na interatomske rastojanju od 3.2 Å. Vrednosti torzionih uglova  $\tau$  za ove dve paralelne interakcije iznose 0.97 i 2.46°.



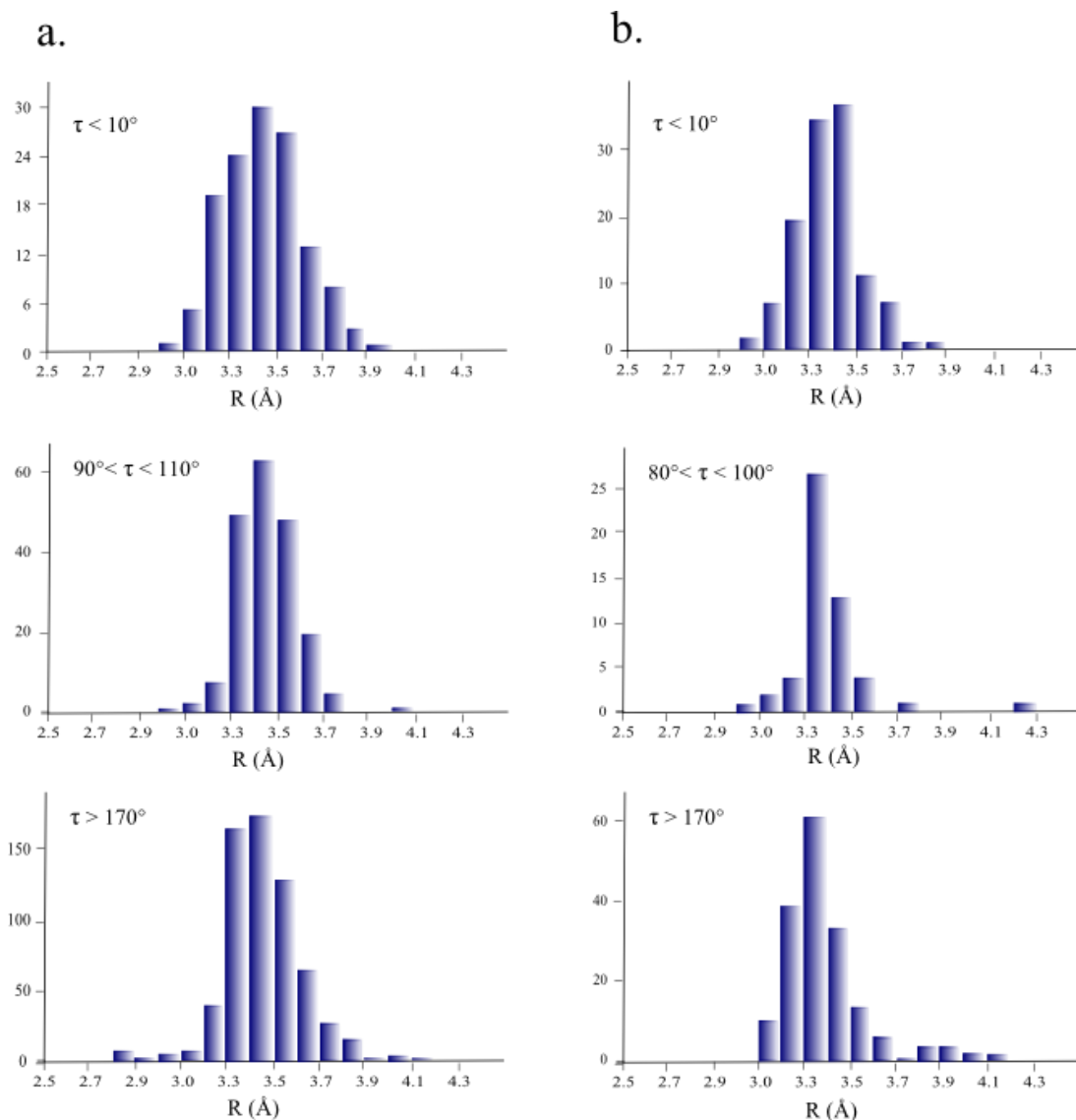
Slika 52. Primer struktura u kojima postoje dve helat-helat steking interakcije: jedna je u *antiparalelnoj*, a druga u *prelaznoj* konformaciji. Preuzeto iz kristalne strukture sa *refcode*-om BESHIR.<sup>155</sup>

Na slici 52. je predstavljen kompleks (2-o-fenilen-6-(2-piridil)piridin)-(4-trimethylsilylbuta-1,3-diinil)-platina(II) kao primer onih struktura u kojima se simultano javljaju dve helat-helat interakcije.<sup>155</sup> Dva helatna prstena sa PtNCCN sekvencom se nalaze u *antiparalelnoj* orijentaciji; zeleni i crveni prsten označen brojem 1 na slici 52b ( $\tau = 180^\circ$ ), dok PtNCCN helat jednog molekula gradi interakciju sa *prelaznom* geometrijom sa PtNCCC helatnim prstenom drugog molekula: zeleni i crveni prsten označen brojem 2 na slici 52b ( $\tau = 100,53^\circ$ ).



Slika 53. Primer kompleksa porfirina u kojima postoje helat-helat steking interakcije u *antiparalelnoj* i *prelaznoj* konformaciji. Preuzeto iz kristalne strukture sa *refcode*-om CPRPOR.<sup>156</sup> Vodonikovi atomi nisu predstavljeni radi jasnijeg prikaza.

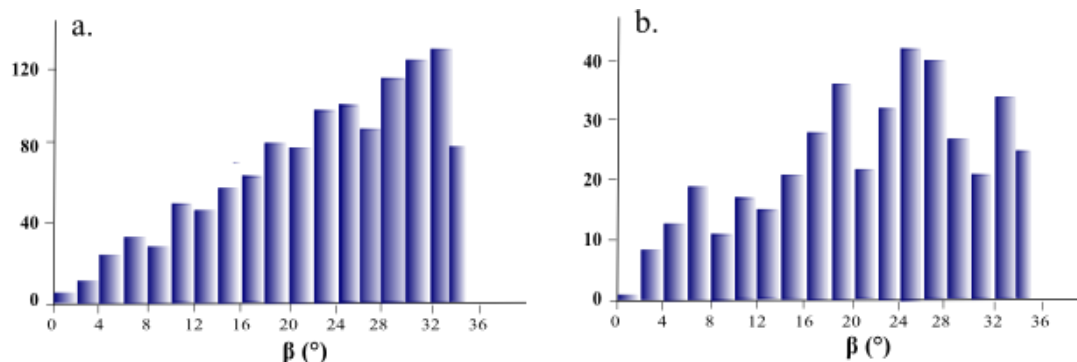
Čest primer struktura sa šestočlanim helatima u kojima se u isto vreme javlja više helat-helat interakcija, obično u *antiparalelnoj* i *prelaznoj* konformaciji, predstavljaju kompleksi prelaznih metala sa porfirinima. Na slici 53. je predstavljen kompleks ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  -tetra-n-propilporfirin)Cu(II) koji kristališe u obliku dimera sa smaknutom geometrijom.<sup>156</sup> U ovoj strukturi postoji široko preklapanje helatnih i pirazolovih prstena. Naime, postoje tri helat-helat interakcije, dve su u *prelaznoj* (prstenovi 1 i 1'; 2 i 2') i jedna u *antiparalelnoj* konformaciji (prstenovi 1' i 2) (slika 53).



Slika 54. Histogrami prikazuju raspodelu normalnih rastojanja ( $R$ ) za tri konformacije u kristalnim strukturama sa (a) petočlanim i (b) šestočlanim kondenzovanim helatnim prstenovima.

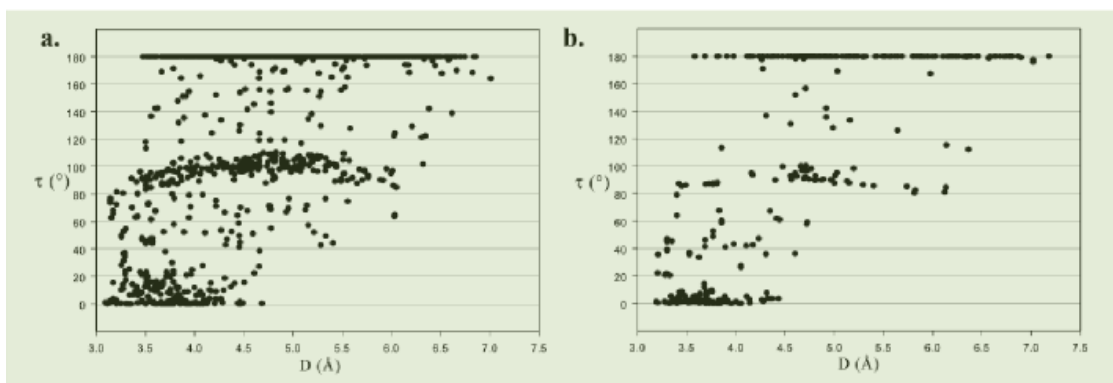
Raspodela normalnih rastojanja dva interagujuća helatna prstena, za tri konformacije petočlanih i šestočlanih helata, je prikazana na slici 54. Normalna rastojanja na svim histogramima su u tipičnom opsegu za steking interakcije.<sup>146</sup> Histogrami za oba tipa helatnih prstenova ne pokazuju značajne razlike za različite konformacije. Međutim, podaci pokazuju da su normalna rastojanja za sve konformacije kraća za šestočlane helatne prstenove. Ovo je verovatno posledica jačih disperzionih interakcija većih prstenova. Pikovi distribucije za interakcije šestočlanih prstenova su u opsegu od 3.3 do 3.4 Å za *antiparalelnu* i *prelaznu* konformaciju i u opsegu od 3.4 do

3.5 Å za *paralelno* konformaciju. Za interakcije petočlanih prstenova, pikovi su u opsegu od 3.4 do 3.5 Å za sve tri konformacije, sa velikim brojem interakcija sa normalnim rastojanjem iznad 3.5 Å (slika 54a).



Slika 55. Histogrami prikazuju raspodelu ugla  $\beta$  za (a) petočlane i (b) šestočlane kondenzovane helatne prstenove.

Histogrami koji prikazuju razmeštaj vrednosti ugla  $\beta$  su predstavljeni na slici 55. Dok kondenzovani šestočlani prstenovi pokazuju tendenciju ka nešto manjim vrednostima ugla  $\beta$ , razlika između petočlanih i šestočlanih prstenova je mnogo manje naglašena u odnosu na slučaj izolovanih helatnih prstenova (slika 44). Vrednosti ugla  $\beta$  za kondenzovane helatne prstenove su u širokom opsegu što ukazuje na *paralelno pomerenu* orijentaciju (vrednosti ugla  $\beta$  iznad 15°) ali takođe postoji i *licem-ka-licu* orijentacija (male vrednosti ugla  $\beta$ ), koja nije tipična za steking interakcije između molekula benzena i između helatnih i C<sub>6</sub>-aromatičnih prstenova.<sup>147-149,66 115,116,118,121</sup> Veliki opseg vrednosti ugla  $\beta$  za kondenzovane helatne prstenove je posledica preklapanja celog kondenzovanog, velikog planarnog sistema.



Slika 56. Grafici prikazuju rastojanja između dva metala  $D$  u odnosu na torzioni ugao  $\tau$  za strukture sa (a) petočlanim i (b) šestočlanim kondenzovanim helatnim prstenovima.

Grafici metal-metal rastojanja ( $D$ ) za različite torzione uglove ( $\tau$ ) su predstavljeni na slici 56. U *paralelnoj* konformaciji ( $\tau \sim 0^\circ$ ), metal-metal rastojanja su kratka, u opsegu od 3.0 do 4.7 Å. U strukturama u kojima je torzioni ugao oko  $100^\circ$ , rastojanja između dva metala mogu biti kraća i duža; nalaze se u opsegu od 3.0 do 6.0 Å. U *antiparalelnoj* konformaciji ( $\tau \sim 180^\circ$ ), metal-metal rastojanja nisu nikada kraća od 3.5 Å; najčešće imaju vrednosti od 3.5 do 7.0 Å. Dok za izolovane petočlane i šestočlane helatne prstenove postoje značajne razlike u raspodeli uglova  $\beta$  (slika 44) i zavisnosti rastojanja  $D$  u odnosu na torzioni ugao  $\tau$  (slika 46), u slučaju kondenzovanih helatnih prstenova su oni jako slični (slike 55 i 56). Ove sličnosti za kondenzovane petočlane i šestočlane helatne prstenove su posledica interakcije čitavog velikog delokalizovanog planarnog sistema.



### 3. 1. 2. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-helat nasuprot C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> steking interakcijama u kvadratno-planarnim kompleksima prelaznih metala koji sadrže kondenzovane helatne i C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> prstenove

U našim ranijim radovima je pokazano da steking aranžmani između helata i fenila postoje za različite tipove helatnih prstenova<sup>116</sup> i da su ove interakcije nezavisne od tipa metala u helatnom prstenu.<sup>118</sup> Naime, u kompleksima prelaznih metala planarni helatni prstenovi sa delokalizovanim  $\pi$ -vezama mogu da grade steking interakcije slično kao organski aromatični molekuli.<sup>147-149,66</sup> Ovo zapažanje može biti dovedeno u vezu sa spekulacijama o aromatičnosti helatnih prstenova koji poseduju delokalizovane  $\pi$ -sisteme.<sup>157</sup>

Jedan od faktora koji mogu da utiču na helat-fenil interakcije predstavljaju aromatični organski sistemi koji mogu biti u konkurenciji sa helatnim prstenom za formiranje steking kontakata. U ovom delu doktorskog rada će biti proučavani steking kontakti u specifičnim kvadratno-planarnim kompleksima, u kojima su C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> – prstenovi kondenzovani sa helatnim prstenovima.

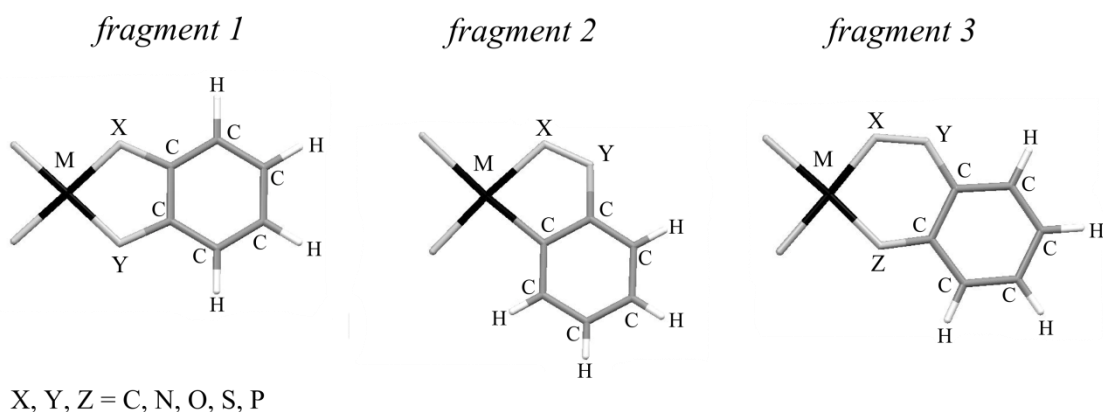
Pretraga Kembričke Kristalografske Banke Podataka (CSD)<sup>142</sup> je izvršena koristeći program ConQuest 1.12,<sup>141</sup> kako bi se izdvojile sve strukture kvadratno-planarnih kompleksa prelaznih metala koji sadrže petočlane ili šestočlane helatne prstenove kondenzovane sa C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> – prstenovima (slika 57). Pomoću ovog programa izdvojene su strukture koje zadovoljavaju sledeće kriterijume:

- Kristalografski R faktor  $\leq 10\%$
- Tačnost atomskih koordinata je potvrđena prema kriterijumima koji se koriste u CSD-u.
- Strukture ne sadrže atome sa neuređenim položajima.
- Nema polimernih struktura.
- Atom metala je koordinovan sa tačno četiri atoma u saglasnosti sa kriterijumima korišćenim u CSD sistemu.
- Prisutna je samo jedna hemijska vrsta u asimetričnoj jedinici.
- Položaji vodonikovih atoma su normalizovani.

Kako bi se osigurala relativna planarnost kompleksnog molekula, *trans* uglovi koje formiraju metal i koordinovani atomi su ograničeni na vrednosti od 150 do 180° (slika 40a). Kako bi se osigurala planarnost helatnih prstenova, svi torzioni uglovi unutar helata su ograničeni na vrednosti manje od 5° (slika 40b). Faktori kao što su molekuli rastvarača ili druge hemijske vrste, kao i naelektrisanje samih kompleksa mogu da utiču na asocijaciju molekula, tako da su posmatrane samo one strukture koje sadrže jednu hemijsku vrstu (kompleksni molekul) u asimetričnoj jedinici.

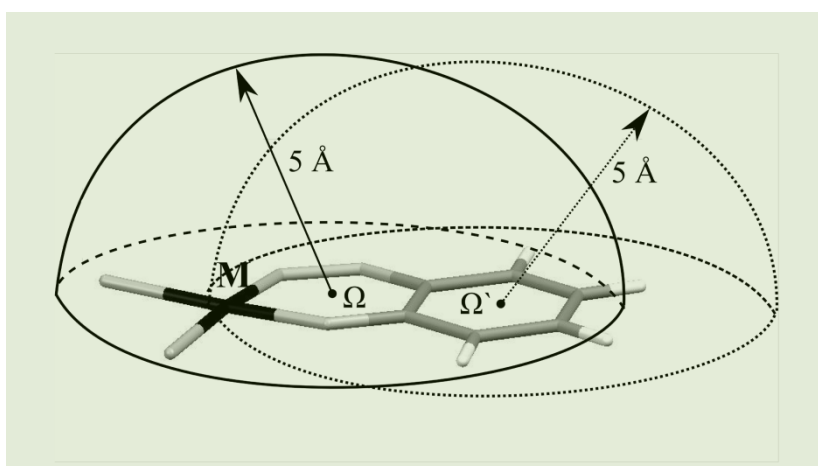
U cilju pronalaženja intermolekulskih paralelnih kontakata između prstenova, u ovakvim kompleksima, analizirane su samo one strukture u kojima je diedarski ugao ( $\phi$ ) između sednje ravni fragmenata manji od 20°. Posmatrane su samo steking interakcije C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> – prstena jednog kompleksnog molekula sa helatnim, odnosno C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> – prstenom drugog kompleksa, koristeći kriterijum da je rastojanje između centroida ovih prstenova manje od 5 Å.

Ovakvom pretragom su pronađena tri tipa kompleksa u kojima su C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> – prstenovi kondenzovani sa helatima. Dva tipa se odnose na komplekse sa petočlanim helatima (*fragmenti 1 i 2*) i treći tip na komplekse sa šestočlanim helatima (*fragment 3*) (slika 57). Fragmenti koji se odnose na komplekse sa petočlanim helatima se razlikuju po položaju C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> grupe kondenzovane za helatni prsten. Što se tiče kompleksa sa šestočlanim helatima tu su pronađeni samo oni primeri gde su C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> grupe u položaju datom na slici 57 (*fragment 3*). Podaci koji se odnose na komplekse sa ova tri fragmenta su dalje korišćena u analizi.



Slika 57. Fragmenti kvadratno-planarnih kompleksa sa petočlanim (*fragmenti 1 i 2*) i šestočlanim (*fragment 3*) helatnim prstenovima kondenzovanim sa C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> grupama, korišćeni u studiji intermolekulskih steking interakcija C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> prstena.

Drugi helatni ili aromatični prstenovi takođe mogu biti prisutni u molekulu, i dopušteno je da mogu da budu kondenzovani sa helatnim prstenovima ovih fragmenata. Pored metala i dva ugljenika koji su zajednički za helat i C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> grupu, dopušteno je da u sastav helata budu uključeni atomi C, N, O, S i P (X, Y i Z) (slika 57). Nikakvo ograničenje koje se tiče hibridizacije ovih atoma nije uzeto u obzir prilikom pretrage. Međutim, daljom analizom je pokazano da su atomi C, N i O u najvećem broju slučajeva *sp*<sup>2</sup> hibridizovani, atom sumpora može biti *sp*<sup>2</sup> ili *sp*<sup>3</sup> hibridizovan, dok su u svim primerima atomi fosfora, uvek ligatorski, *sp*<sup>3</sup> hibridizovani.



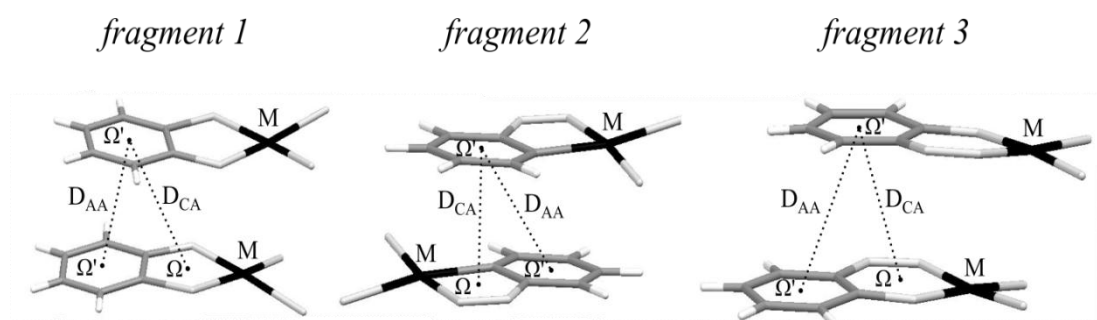
Slika 58. Šematski prikaz metode pretrage za intermolekulske steking interakcije C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> prstena sa helatnim, odnosno drugim C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> prstenom. U pretrazi su oba rastojanja, rastojanje između centra C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> prstena jednog molekula i centroida helatnog (Ω), odnosno C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - prstena (Ω') drugog molekula, ograničena na vrednosti manje od 5 Å.

Posmatrane su intermolekulske paralelne steking interakcije C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> prstena jednog kompleksnog molekula sa helatnim i C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> prstenovima drugog kompleksa koje zadovoljavaju opšte kriterijume za interakcije tj. da je rastojanje između centroida odgovarajućih prstenova manje od 5.0 Å. U nekim strukturama centriodi C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> prstenova se nalaze na intermolekulskim rastojanjima manjim od 5.0 Å u odnosu na oba prstena (helatni i C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). U takvim slučajevima uzeto je da se najkraće centroid – centroid rastojanje odnosi na najaču interakciju. Kako bi se uzele u obzir sve mogućnosti za C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> – helat i C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> interakcije urađene su dve odvojene pretrage. U prvoj pretrazi rastojanja između centara helata i C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> grupe (Ω) su ograničena na vrednosti manje od 5.0 Å. U drugoj pretrazi su rastojanja između centara dve C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> grupe (Ω') ograničena na rastojanja manja od 5.0 Å. Ovo je šematski predstavljeno na

slici 58. Rezultati ove dve pretrage su grupisani i podaci koji potiču od obe pretrage su odvojeno analizirani kako bi se eliminisali duplikati. Skup podataka dobiven ovakvim postupkom je korišćen u daljoj analizi.

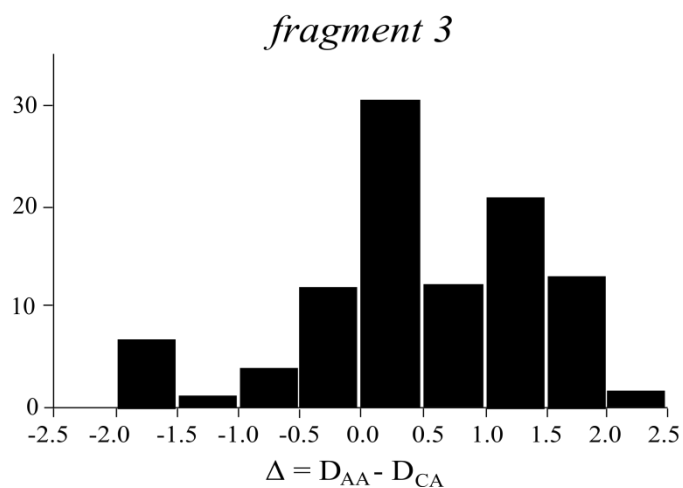
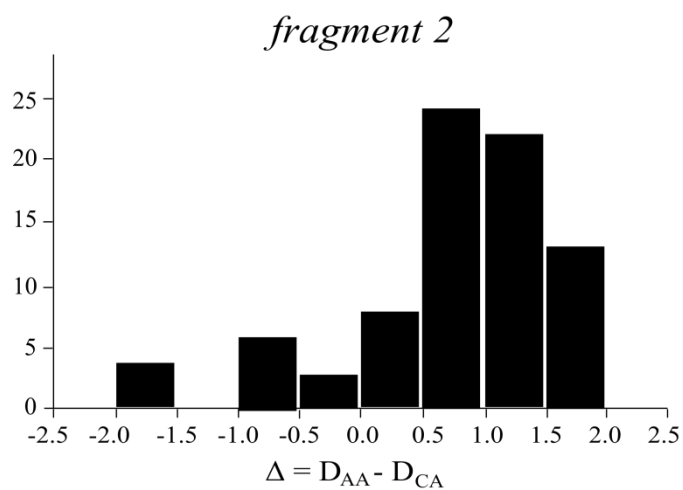
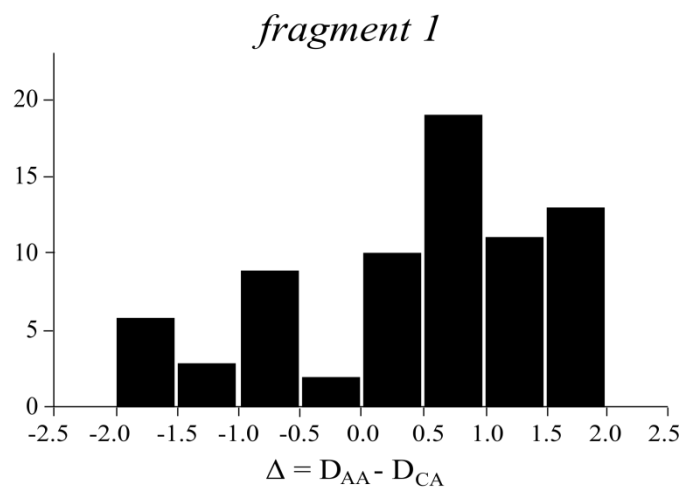
U 49, 43 i 50 kristalnih struktura koje sadrže fragmente 1, 2 i 3, pronađene su  $C_6H_4$  – helat ili  $C_6H_4$  -  $C_6H_4$  interakcije. U strukturama sa fragmentom 1 pronađeno je 80 kontakata, u strukturama sa fragmentom 2, takođe 80 kontakata, dok je u strukturama sa fragmentom 3 pronađeno 102 kontakta.

U cilju poređenja intermolekulskih steking interakcija  $C_6H_4$  prstena sa helatnim i sa  $C_6H_4$  prstenom drugog molekula, proučavana su rastojanja između centroida helatnog i  $C_6H_4$  prstena ( $D_{CA}$ ) i rastojanja između centroida dva  $C_6H_4$  prstena ( $D_{AA}$ ). Razlika između ova dva rastojanja ( $\Delta = D_{AA} - D_{CA}$ ) je iskorišćena kako bi se našlo najkraće centroid – centroid rastojanje. Pozitivna vrednost parametra  $\Delta$  ukazuje na to da je  $C_6H_4$  prsten jednog molekula bliži helatnom nego  $C_6H_4$  prstenu drugog molekula. Šematska prezentacija korišćenih parametara je prikazana na slici 59.



Slika 59. Shematska prezentacija intermolekulskih steking interakcija kvadratno-planarnih fragmenata i parametara;  $D_{CA}$  su rastojanja između centroida helatnog i  $C_6H_4$  prstena;  $D_{AA}$  su rastojanja između centroida dva  $C_6H_4$  prstena.

U analiziranim kristalnim strukturama u najvećem broju slučajeva parametar  $\Delta$  ima pozitivnu vrednost. U kompleksima sa petočlanim helatnim prstenovima pik distribucije parametra  $\Delta$  je u regionu od 0.5 do 1.0 Å, dok je u kompleksima sa šestočlanim helatnim prstenovima na manjim vrednostima, u regionu od 0 do 0.5 Å (slika 60). Međutim, odnos broja struktura je približno isti, za sva tri tipa fragmenta, u kojima je vrednost parametra  $\Delta$  pozitivna.



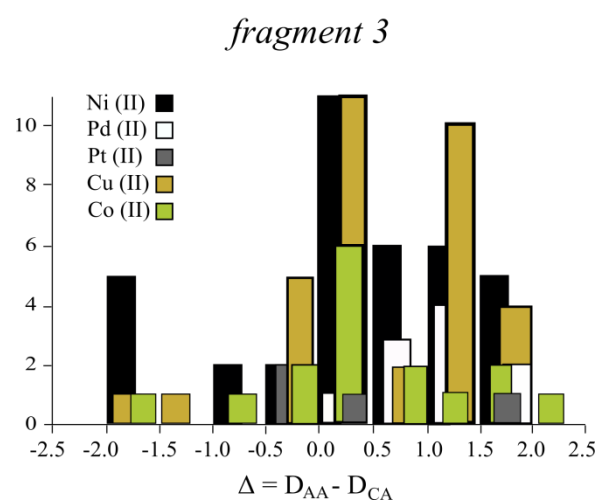
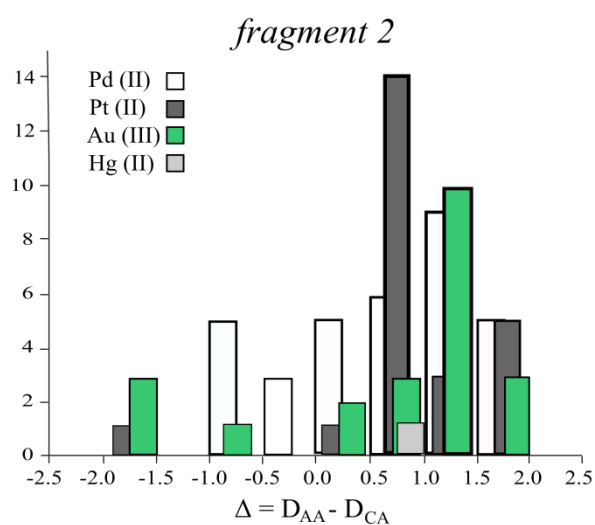
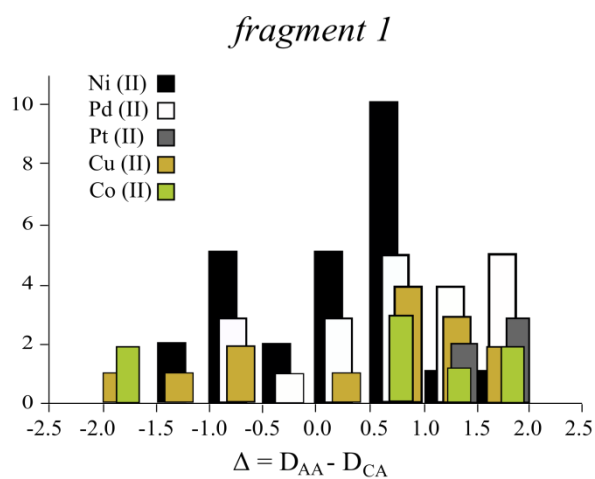
Slika 60. Histogrami prikazuju raspodelu parametra  $\Delta$  (Å) u kristalnim strukturama sa petočlanim (*fragmenti 1 i 2*) i šestočlanim (*fragment 3*)  $C_6H_4$ -helat fragmentima.

Vrednost parametra  $\Delta$  je pozitivna i iznosi 73 % za strukture koje poseduju prvi fragmenat, 84 % za strukture sa drugim fragmentom, i 78 % za strukture sa trećim fragmentom. Ovi rezultati pokazuju da su u najvećem broju intermolekulskih interakcija  $C_6H_4$  – prstenovi jednog molekula bliži helatnom nego  $C_6H_4$  – prstenu drugog molekula (slika 60).

Rezultati ukazuju na preferenciju  $C_6H_4$  – prstena za steking interakcije sa helatnim u odnosu na drugi  $C_6H_4$  – prsten, što je u saglasnosti sa zapažanjem da su steking interakcije organskih heteroaromatičnih molekula sa benzenom jače nego benzen-benzen steking interakcije.<sup>158,159</sup> Izračunavanja za steking interakcije benzena i piridina ukazuju da prisutnost heteroatoma smanjuje veličinu komponenata disperzije, indukcije i izmene i repulzije ukupne interakcione energije. Elektrostatički član je vrlo važan, značajno je stabilizujući i dominantan član ukupne interakcione energije *paralelno-pomerene* steking konformacije. Istaknuto je da ovakav generalni trend opažen kod benzen-piridin stekinga može da se očekuje i u većim i kompleksnijim  $\pi$ -sistemima koji sadrže heteroatome.<sup>158</sup> Zasnovano na ovim rezultatima može se pretpostaviti da su elektrostatičke interakcije zaslužne za preferenciju  $C_6H_4$  prstena za steking interakcije sa helatnim prstenovima.

Tabela 11. Sastav helatnih prstenova u fragmentima (slika 57) kvadratno-planarnih kompleksa.

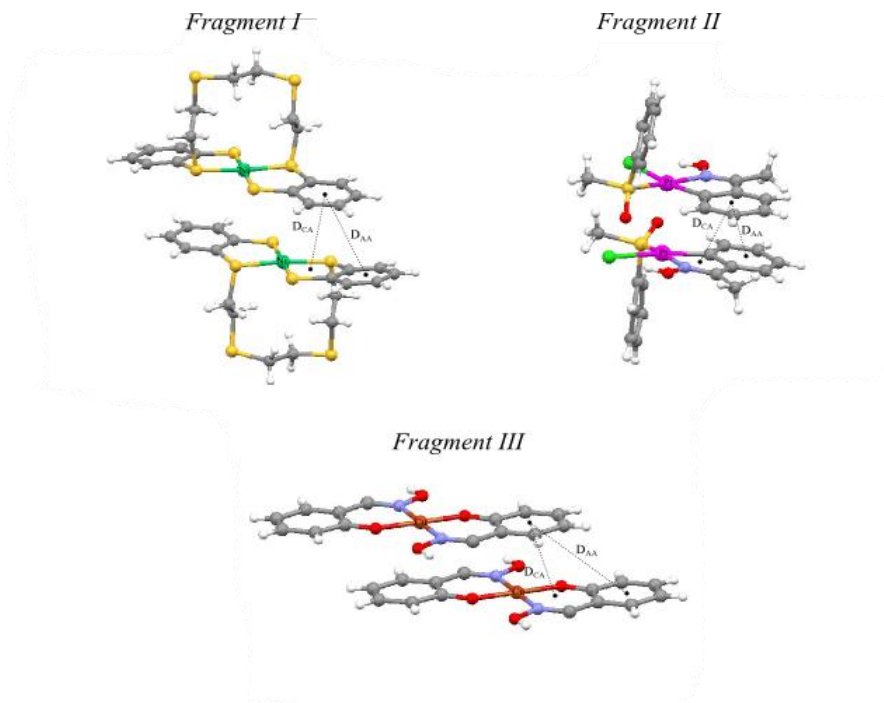
<i>Fragment I</i>		<i>Fragment II</i>		<i>Fragment III</i>	
Ni(NCCN)	6	Pd(NCCC)	19	Ni(NCCCCO)	17
Ni(NCCS)	4	Pd(NNCC)	5	Ni(NCCCN)	1
Ni(NCCP)	1	Pd(POCC)	1	Ni(NCCCS)	1
Ni(NCCO)	5	Pd(OCCC)	1	Pd(NCCCCO)	4
Ni(SCCS)	2	Pt(NCCC)	8	Pd(NNCCN)	1
Ni(SCCP)	1	Pt(ONCC)	1	Pt(NCCCCO)	3
Pd(NCCN)	6	Au(NCCC)	7	Cu(NCCCCO)	16
Pd(SCCC)	1	Hg(NCCC)	1	Cu(NCCCN)	1
Pd(NCCP)	1			Co(NCCCCO)	6
Pd(NCCS)	6				
Pd(SCCS)	1				
Pd(NCCO)	2				
Pt(NCCS)	2				
Pt(NCCN)	2				
Cu(NCCN)	6				
Cu(NCCO)	2				
Co(NCCN)	2				



Slika 61. Histogrami prikazuju raspodelu parametra  $\Delta$  (Å) za različite tipove metala u kristalnim strukturama sa petočlanim (*fragment 1 i 2*) i šestočlanim (*fragment 3*)  $C_6H_4$ -helat fragmentima.

Kvadratno-planarni kompleksi koji sadrže ove fragmente imaju različit sastav helatnih prstenova i sadrže različite metale. Sastav helatnih prstenova je dat u tabeli 11. U cilju ispitivanja uticaja tipa metala na steking interakcije, odvojeno su analizirane interakcije za svaki tip metala. Rezultati ovakve analize su predstavljeni u vidu histograma na slici 61. Rezultati pokazuju da kompleksi svih tipova metala imaju veću frakciju interakcija sa pozitivnom vrednošću parametra  $\Delta$ , što ukazuje na preferenciju  $C_6H_4$  prstena ka formiranju steking interakcija sa helatnim prstenom. Ovo ukazuje na to da je preferencija  $C_6H_4$  prstena za formiranje steking kontakata sa helatnim prstenovima rasprostranjena u kristalnim strukturama i ne zavisi od tipa metala.

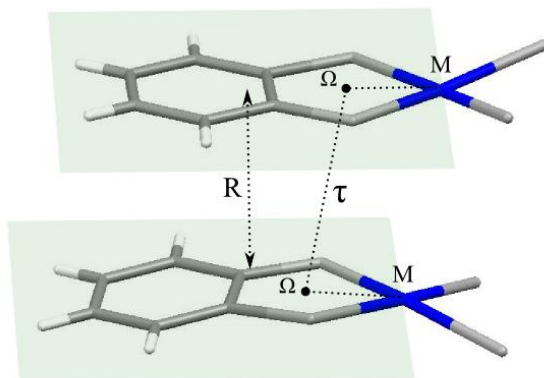
Najviše je pronađeno kompleksa sa metalima Ni, Pd, Pt i Cu koji su u oksidacionom stanju (II). Razlog za ovo je velika sklonost Ni, Pd, Pt i Cu (II) jona za građenje kvadratno-planarnih kompleksa. U strukturama koje sadrže fragment 2 postoje interakcije helata koje sadrže zlato u oksidacionom stanju (III) (slika 61). S obzirom da Au(III) kompleksi pokazuju isti trend kao i kompleksi u oksidacionom stanju (II), može se zaključiti da oksidaciono stanje metala ne igra značajnu ulogu za preferenciju  $C_6H_4$  grupe ka građenju steking interakcija sa helatima.



Slika 62. Izabrani primeri struktura u kojima postoji interakcija  $C_6H_4$  grupe sa helatnim odnosno  $C_6H_4$  prstenom; Fragment I-KIGWIG,<sup>160</sup> Fragment II-OGIGUG,<sup>161</sup> Fragment III-SALCOP01.<sup>162</sup>



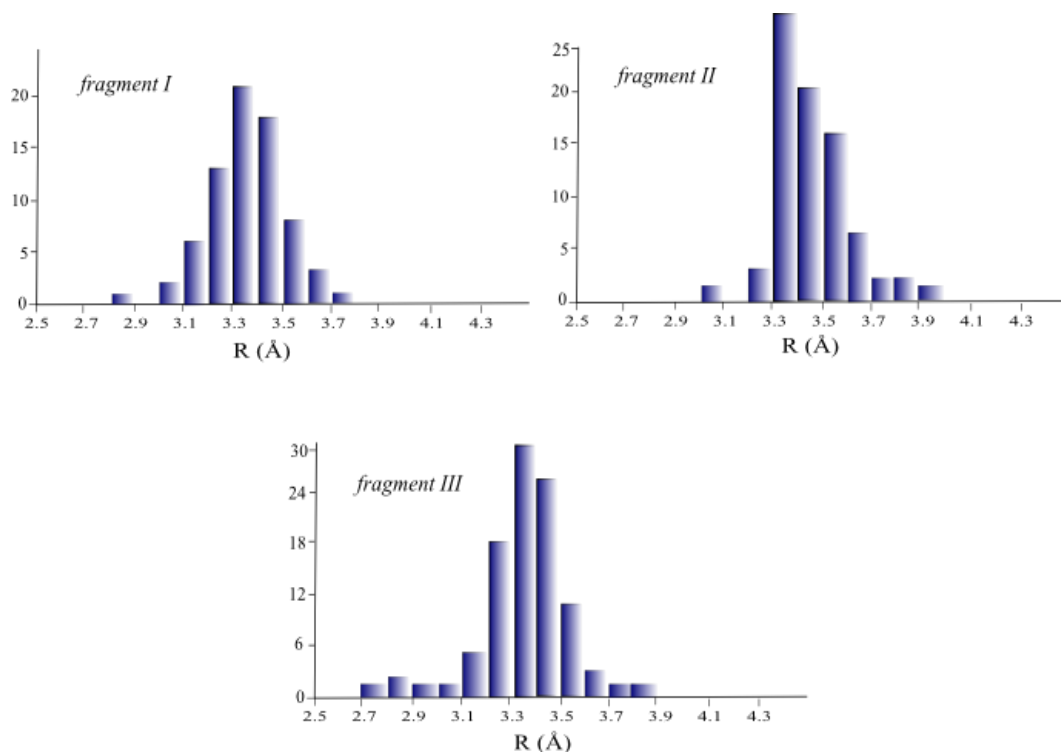
Na slici 62. su prikazani neki primeri u kojima postoje interakcije prstenova pomenutih fragmenata. U strukturama koje poseduju fragment 1 i 3 pored dva para  $C_6H_4$  – helat interakcija takođe postoje i helat – helat steking interakcije.



Slika 63. Shematski prikaz parametara koji se odnose na normalana rastojanja (R) između srednjih ravni fragmenata i torzionih uglova ( $\tau$ ) koji čine metali i centri helata ( $M_1$ - $\Omega_1$ - $\Omega_2$ - $M_2$ ). Na slici su predstavljeni parametri na primeru fragmenta 1, analogno je u slučaju fragmenta 2 i 3.

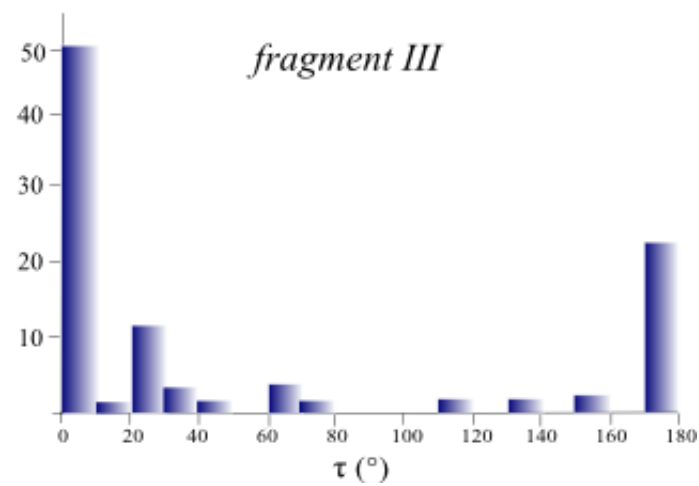
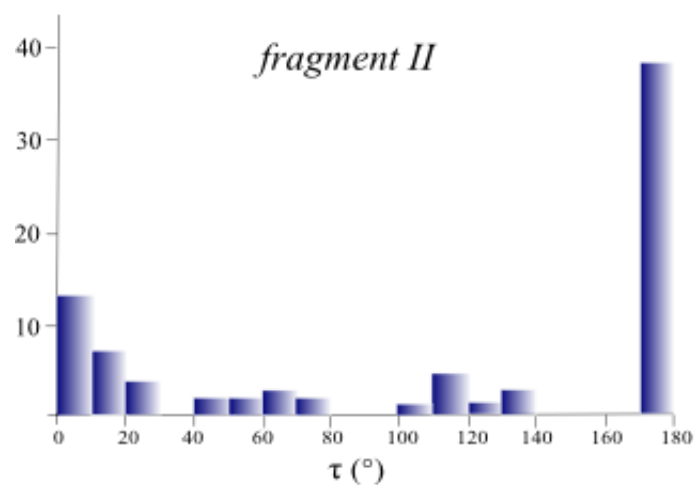
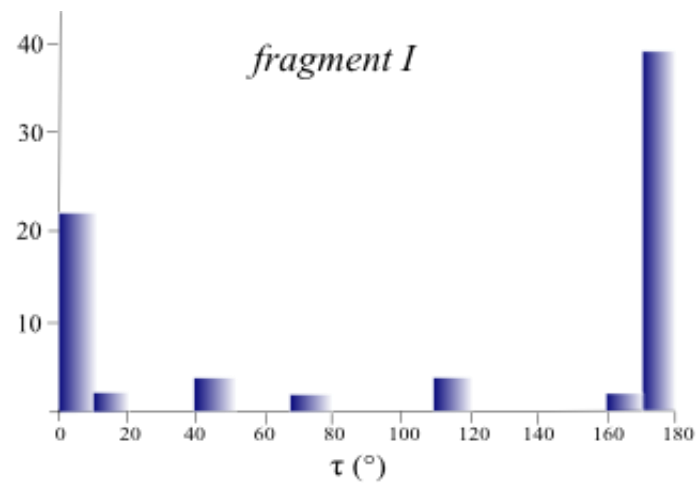
Na slici 63. su shematski predstavljena još dva analizirana parametra; normalna rastojanja između srednjih ravni fragmenata (R) i torzioni uglovi ( $\tau$ ) koji grade metali i centri helatnih prstenova. Histogrami koji prikazuju raspodelu normalnih rastojanja (R) za komplekse sa tri tipa fragmenta su dati na slici 64. Kod sva tri tipa kompleksa, vrednosti ovih rastojanja se nalaze u opsegu koji je tipičan za steking interakcije između organskih aromatičnih molekula. U najvećem broju slučajeva, kod sva tri tipa kompleksa, raspodela vrednosti R se nalazi u opsegu od 3.2 do 3.6 Å. U istom opsegu se javljaju i normalna rastojanja koja se odnose na helat – helat steking interakcije (slika 54). Pik distribucije za sva tri tipa kompleksa se nalazi u regionu od 3.3 do 3.4 Å, ali postoje male razlike ako se posmatra oblik histograma. Naime, kod prvog i trećeg tipa kompleksa, postoji znatan broj struktura u kojima je vrednost parametra R od 3.2 do 3.3 Å, dok je kod drugog tipa kompleksa broj struktura u ovom opsegu jako mali. Broj struktura sa vrednostima R većim od 3.7 i manjim od 3.1 Å, je u sva tri slučaja jako

mali, što je u skladu sa rastojanjima koja su pronađena u kristalnim strukturama organskih aromatičnih molekula, u kojima postoje steking interakcije.



Slika 64. Histogrami prikazuju raspodelu normalnih rastojanja R (Å) za strukture koji sadrže tri tipa fragmenata.

Parametar koji opisuje u kakvoj se međusobnoj orijentaciji nalaze ovi fragmenti predstavlja torzioni ugao  $\tau$ . Ovaj parametar se odnosi na torzioni ugao koji grade atomi metala i centri helatnih prstenova koji potiču od dva interagujuća molekula ( $M_1$ - $\Omega_1$ - $\Omega_2$ - $M_2$ ) (slika 63). Analiziranjem histograma raspodele ugla  $\tau$  dolazimo do zaključka da su kod ovakvih kompleksnih struktura uglavnom prisutne *paralelne* i *antiparalelne* orijentacije helatnih prstenova (slika 65). Najveći broj struktura ima vrednosti ugla  $\tau$  od 0 do 10° (*paralelna* konformacija) i od 170 do 180° (*antiparalelna* konformacija). Kod struktura koje poseduju petočlane helatne prstenove postoji veći broj primera u kojima je orijentacija dva helatna prstena *antiparalelna*, dok u slučaju struktura sa šestočlanim helatnim prstenovima *paralelna* konformacija helatnih prstenova je dominantna (slika 65).

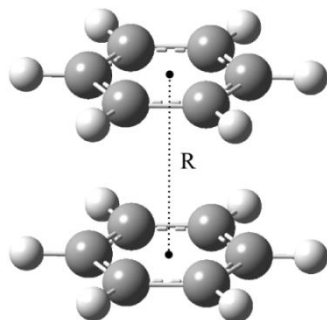


Slika 65. Histogrami prikazuju raspodelu torzionih uglova  $\tau$  (°) za strukture koje sadrže tri tipa fragmenata.

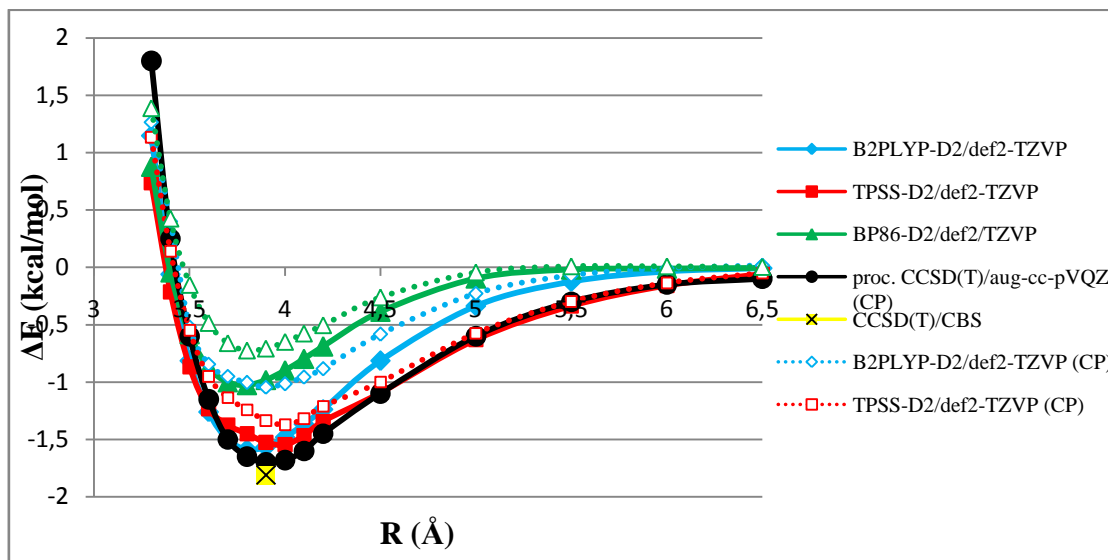
## 3. 2. Analiza interakcija na osnovu DFT-D izračunavanja

### 3. 2. 1. Poređenje rezultata DFT-D i CCSD(T) metoda za dimer benzena u geometriji *licem-ka-licu*

Kako bi se još jednom pokazalo da su DFT-D metode pogodne za procenu steking interakcija, urađeni su proračuni za dimer benzena u geometriji *licem-ka-licu* (*face-to-face, perfect alignment*) i poređeni sa referentnim vrednostima (CCSD(T)).<sup>165</sup> Urađen je niz "single point" izračunavanja tako što su normalna rastojanja R menjana u opsegu od 3.3 do 6.5 Å, dok su geometrije monomera fiksirane (slika 66). U poglavlju 1. 3. 2. (tabela 1) su date vrednosti za dimere benzena u  $C_{2v}$  i  $C_{2h}$  simetriji dobijene B97-D2, PBE-D2 i BLYP-D2 metodama, kao i standardne devijacije u odnosu na CCSD(T) referentne vrednosti.<sup>64</sup> Pokazalo se da se ove tri metode odlično slažu sa CCSD(T) vrednostima i da su devijacije u opsegu od 0.02 do 0.38 kcal/mol. U našem slučaju, proračuni su urađeni sa B2PLYP-D2, TPSS-D2 i BP86-D2 metodama koristeći def2-TZVP bazis.<sup>106</sup> Postoji niz radova koji se bavi ovim poređenjem,<sup>149,163,164,180</sup> kao i rad koji se odnosi na procenu energije na velikim *offset* rastojanjima.<sup>181</sup>



Slika 66. Dimer benzena u geometriji *licem-ka-licu* korišćen u DFT-D proračunima. R je normalno rastojanje između ravnih prstena.



Slika 67. Izračunate interakcione energije ( $\Delta E$ ) za benzen – benzen sistem, u geometriji *licem-ka-licu*, predstavljene u funkciji normalnih rastojanja R. CP se odnosi na rezultate koji su korigovani *counterpoise* metodom.

Na gornjem grafiku su prikazane energije interakcija dva benzena, u geometriji *licem-ka-licu*, dobijene proračunima sa različitim disperziono korigovanim funkcionalima. Vidi se da je najbolje slaganje, u celom računatom opsegu, sa procenjenim CCSD(T)/aug-cc-pVQZ<sup>165</sup> vrednostima, dobijeno koristeći TPSS-D2 metodu. B2PLYP-D2 metoda, pokazuje odlično slaganje na rastojanjima manjim od 4 Å, dok na većim rastojanjima znatno odstupa od referentnih vrednosti. Najlošije slaganje sa referentnim vrednostima daje BP86-D2 metoda, podcenjujući interakcionu energiju za oko 0.8 kcal/mol na minimumu energije. Kako bi se otklonila greška koja nastaje kao posledica korišćenja konačnog atomskog bazisa, poznata kao greška usled superpozicije bazisa (*Basis Set Superposition Error*, BSSE) korišćena je *counterpoise* metoda Boys-a i Bernardi-ja.<sup>166</sup> Međutim sa grafika se vidi da svaki od korišćenih funkcionala pokazuje bolje slaganje sa referentnim vrednostima kada se ne koristi *counterpoise* metoda tj. *counterpoise* korigovane vrednosti više odstupaju od referentnih CCSD(T) vrednosti u odnosu na nekorigovane. Razlog za ovo je taj što se u DFT-D metodama disperziona energija procenjuje poluempirijski, molekularno mehaničkim tretmanom, tako da rezultati ne zavise mnogo od primenjenog bazisa, dok su sa druge strane ove metode

tako podešene da daju dobre rezultate bez CP korekcije, dok su proračuni koji uključuju ovu korekciju često nekonzistentni. Minimum energije za B2PLYP-D2 se nalazi na 3.8 Å i iznosi 1.59 kcal/mol, dok se za TPSS-D2 nalazi na 4.0 Å i iznosi 1.55 kcal/mol. Procenjena vrednost minimuma energije na CCSD(T)/CBS nivou se nalazi na 3.9 Å i iznosi 1.81 kcal/mol.<sup>165</sup>

Tabela 12. Minimumi energije ( $\Delta E$ ) i optimalna normalna rastojanja (R) za benzen – benzen sistem, u geometriji *licem-ka-licu*, dobijeni različitim metodama.

Nivo Teorije	Minimumi energije (kcal/mol)	Normalna rastojanja (Å)
B2PLYP-D2//def2-TZVP	-1.59	3.8
TPSS-D2//def2-TZVP	-1.55	4.0
BP86-D2//def2-TZVP	-1.03	3.8
proc. CCSD(T)//aug-cc-pVQZ (CP) <sup>2</sup>	-1.70	3.9
CCSD(T)//CBS <sup>1</sup>	-1.81	3.9
B2PLYP-D2//def2-TZVP (CP) <sup>2</sup>	-1.05	3.9
TPSS-D2//def2-TZVP (CP) <sup>2</sup>	-1.37	4.0
BP86-D2//def2-TZVP (CP) <sup>2</sup>	-0.72	3.8

<sup>1</sup>Procenjena energija na kompletnom bazis set limitu.

<sup>2</sup>Counterpoise korekcija.

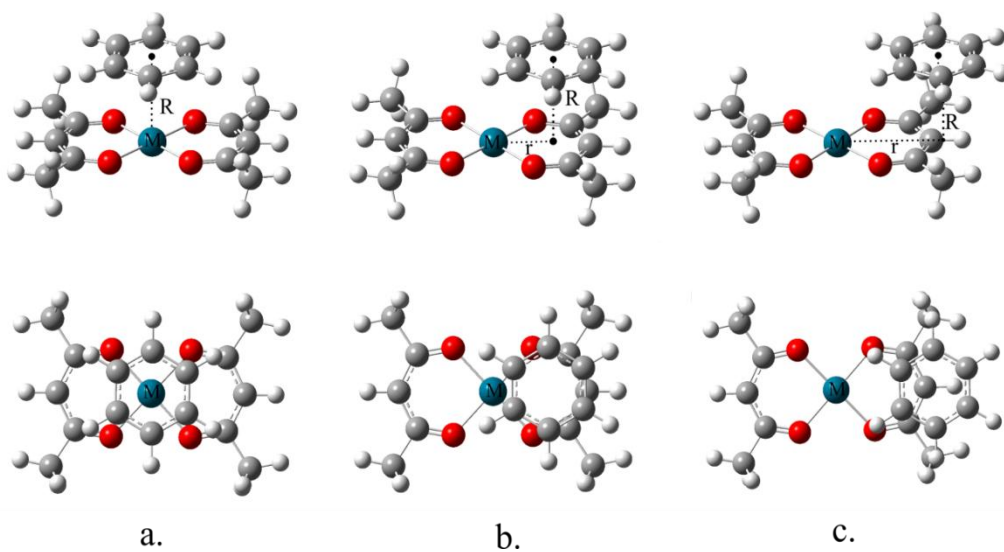
### 3. 2. 2. Steking interakcije *bis-acetilacetonato* kompleksa Ni, Pd, Pt i benzena

Najveći broj studija o steking interakcijama se odnosi na organske aromatične molekule. Međutim, kao što je pokazano u predhodnim poglavljima drugi planarni molekuli i fragmenti mogu takođe da budu uključeni u ove interakcije. Nedavni rezultati su pokazali da nekovalentne interakcije koje uključuju nearomatične prstenove ili molekule mogu da budu prilično jake.<sup>167,168</sup>

U poslednjoj deceniji su opisane steking interakcije planarnih helatnih prstenova.<sup>113-116,118</sup> Kao što je već pomenuto, u našim ranijim radovima je data evidencija o postojanju steking interakcija između helatnih i C<sub>6</sub> – aromatičnih prstenova u kristalnim strukturama kvadratno-planarnih kompleksa prelaznih metala.<sup>115,116,118,121</sup> Statistička analiza geometrijskih parametara je pokazala da su ove interakcije slične interakcijama dva molekula benzena.<sup>145,147,149,165</sup>

Međutim, jačina steking interakcija između helatnih i aromatičnih organskih prstenova do sada nije bila poznata. U ovom delu doktorskog rada, će biti predstavljene energije steking interakcija *bis-acetilacetonato* kompleksa Ni, Pd i Pt sa benzenom, dobijene DFT-D izračunavanjima. Treba naglasiti da su izračunate energije između benzena i *acac* kompleksa oko dva puta jače u odnosu na steking interakcije dva molekula benzena.

U cilju procene energije steking interakcija metal-helata sa benzenom, izračunavanja su urađena na [M(*acac*)<sub>2</sub>] – benzen sistemima (slika 68). Ranije je pokazano da priroda atoma metala u helatu može da utiče na CH/π interakcije između *acetilacetonato* kompleksa i benzena.<sup>169</sup> Kako bi se ispitaio uticaj tipa metala na steking interakcione energije između benzena i *acac* – helata, urađeni su proračuni za *bis-acetilacetonato* komplekse sa prelaznim, Ni(II), i mekim Luisovim kiselinama Pd(II) i Pt(II).



Slika 68.  $[M(acac)_2]$  – benzen sistemi korišćeni u DFT izračunavanjima ( $M = Ni, Pd$  i  $Pt$ ). Dve perspektive tri različite geometrije: (a) geometrija u kojoj je centar benzena iznad atoma metala, (b) geometrija u kojoj je centar benzena iznad centroida helatnog prstena (konformacija *licemka-licu*), (c) *paralelno-pomerena* geometrija. R predstavlja normalno rastojanje od ravni helatnog prstena do ravni benzena, dok r predstavlja *offset* vrednost (rastojanje od atoma metala do projekcije centroida benzena na ravan helata).

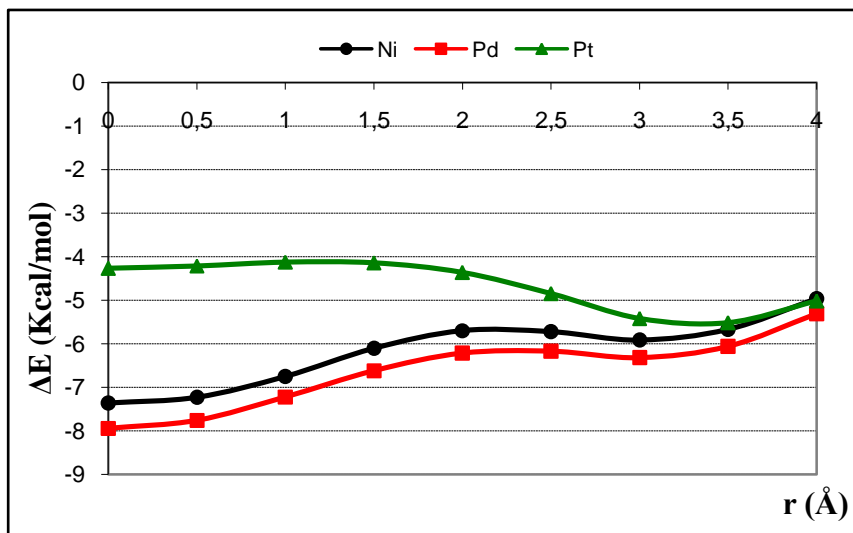
Geometrije izolovanih molekula, benzena i *acac* kompleksa, su predhodno optimizovane na B3LYP/lanl2dz/6-31g\*\* nivou teorije. Izračunavanja za steking interakcije na  $[M(acac)_2]$  – benzen sistemima su urađene tako što su *offset* vrednosti (r) i normalna rastojanja (R) između dva molekula sistematski menjana, dok su geometrije monomera očuvane. Većina izračunavanja je urađena koristeći dvostruki-hibridni funkcional gustine B2PLYP<sup>96</sup> sa članom za disperzionu korekciju, označenim kao B2PLYP-D2<sup>56</sup>, sa velikim polarizovanim tripl- $\zeta$ -tipom Gausijanskim AO *basis setom* (def2-TZVP)<sup>106</sup> implementiranim u programu ORCA (verzija 2.8).<sup>170</sup> Za metale je korišćen efektivni potencijal jezgra (SDD).<sup>171</sup>

Interakcione energije početne geometrije (sa centrom benzena iznad atoma metala, *offset*  $r = 0.0$  Å) (slika 68a) i *paralelno-pomerene* geometrije, u kojoj postoji drugi minimum (slika 68c) su ponovo računane koristeći Becke-Perdew (BP86)<sup>103,104</sup> i Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria (TPSS)<sup>41</sup> funkcionalne, kao i njihove disperziona korigovane partnere, koji su označeni kao BP86-D2 i TPSS-D2, sa def2-TZVP *basis setom*, takođe implementiranim u ORCA paketu.

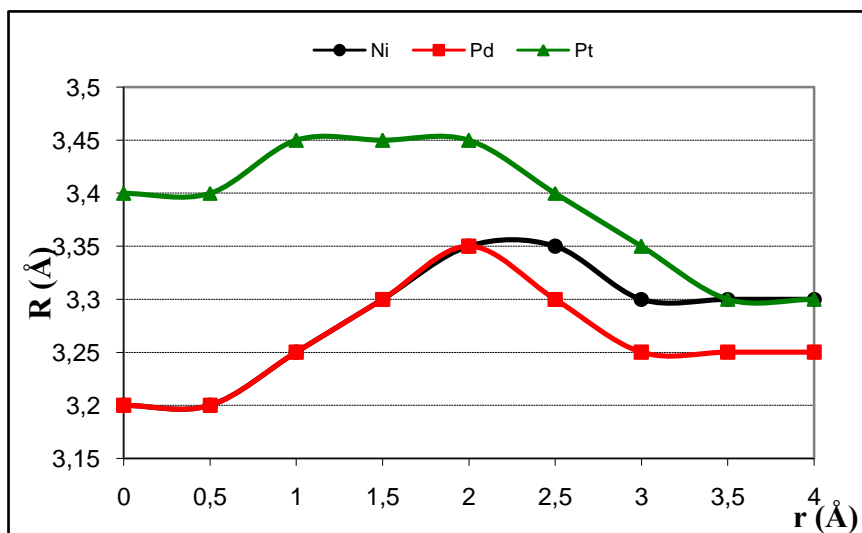


Energije ovih geometrija su takođe računane uz pomoć skalarnog relativističkog tretmana unutar metode regularne aproksimacije nultog reda (ZORA)<sup>172</sup> sa TZVP (ZORA) *basis setom* koji uključuje sve elektrone. RI (resolution of identity) aproksimacija<sup>173</sup> je korišćena kako bi se skratilo vreme izračunavanja. Rezultati izračunavanja su prikazani na slici 69. i sumirani u tabeli 13.

a.



b.



Slika 69. Izračunate interakcione energije ( $\Delta E$ ) za  $[M(acac)_2]$  – benzen sisteme ( $M = Ni, Pd$  i  $Pt$ ) (a) i optimalna normalna rastojanja  $R$  (b), predstavljeni u funkciji *offset* vrednosti  $r$ . Izračunavanja su urađena na B2PLYP-D2//def2-TZVP nivou teorije, efektivni potencijal jezgra (SDD) je korišćen za metale.

Geometrije interagujućih sistema  $[M(acac)_2]$  – kompleksa i benzena su sistematski menjane tako što je benzen u intervalima od 0.5 Å udaljavan u odnosu na  $C_2$  – osu *acac*-kompleksa (osa na kojoj se nalaze metal, centroidi helata i CH-grupe), počevši od geometrije u kojoj se centar benzena nalazi iznad metala (*offset* vrednost;  $r = 0.0$  Å). Za svaku *offset* vrednost  $r$ , sistematski je menjano normalno rastojanje  $R$  u intervalima od 0.05 Å, kako bi se pronašle optimalne vrednosti. Krive ovako izračunatih interakcionih energija za *offset* vrednosti od 0.0 do 4.0 Å su predstavljene na slici 69. Ove krive pokazuju da su u celom opsegu interakcije benzena najjače sa  $[Pd(acac)_2]$  kompleksom, a najslabije sa  $[Pt(acac)_2]$  kompleksom.

Rezultati pokazuju da su krive potencijalne energije za Ni i Pd komplekse slične, dok je kriva koja se odnosi na sistem sa Pt prilično drugačija. Za Ni i Pd komplekse interakcija je najjača za geometriju u kojoj je centar benzena iznad atoma metala ( $r = 0.0$  Å) (slika 68a). Ova geometrija se podudara sa najstabilnijom geometrijom katjon- $\pi$  interakcija u kojoj se katjon nalazi tačno iznad centra aromatičnog molekula.<sup>174,175</sup> U slučaju kompleksa Ni i Pd normalna rastojanja ( $R$ ) za najstabilniju geometriju (*offset* vrednost 0.0 Å) iznose 3.2 Å sa vrednostima interakcionih energija od -7.36 i -7.94 kcal/mol respektivno (tabela 13). Za Ni i Pd komplekse energija opada sa povećanjem *offset* vrednosti od 0.0 Å i dostiže maksimum na 2.0 Å (slika 69). *Offset* vrednost od 2.0 Å odgovara geometriji *licem-ka-licu*, u kojoj se centar benzena nalazi iznad centra helatnog prstena (slika 68). Ovo je najmanje stabilna geometrija. Dalje povećanje *offset* vrednosti dovodi do minimuma u kojem su benzen i *acac*-helatni prsten u *paralelno-pomerenoj* geometriji sa  $r$  vrednostima od 3.0 Å (slika 68c). Za  $[Ni(acac)_2]$  – benzen sistem energija u ovoj tački iznosi - 5.92 kcal/mol, dok za  $[Pd(acac)_2]$  – benzen sistem energija iznosi - 6.32 kcal/mol (slika 69a). U slučaju sistema  $[Pt(acac)_2]$  – benzen interakciona energija na *offset* vrednosti od 0.0 Å (u ovom slučaju optimalno normalno rastojanje je 3.4 Å) iznosi -4.27 kcal/mol, dok je najstabilnija geometrija na *offset* vrednosti od 3.5 Å (normalno rastojanje je 3.3 Å), sa interakcionom energijom od -5.52 kcal/mol (slika 69a). Za Pt kompleks maksimum na krivi potencijalne energije nije tako naglašen i nalazi se negde na opsegu *offset* vrednosti od 1.0 do 1.5 Å (- 4.12 kcal/mol na *offset* vrednosti od 1.0 Å).

Krive na slici 69b pokazuju da Ni i Pd sistemi imaju istu vrednost optimalnih normalnih rastojanja u opsegu *offset* vrednosti od 0.0 do 2.0 Å. Normalna rastojanja za

Pt sistem su veća za *offset* vrednosti manje od 3.5 Å. Razlika u normalnim rastojanjima za ova tri sistema je u saglasnosti sa vrednostima van der Waals-ovih radijusa ova tri metala (Ni – 1.63; Pd – 1.63; Pt – 1.72 Å).<sup>117</sup> Na većim *offset* vrednostima benzenov prsten je sve manje u kontaktu sa atomom metala, tako da su normalna rastojanja za ova tri sistema slična na *offsetima* iznad 3.5 Å. Za velike *offset* vrednosti i interakcione energije i normalna rastojanja su slična za ova tri sistema (slika 69), zato što je uticaj metala umanjen.

Tabela 13. Interakcione energije ( $\Delta E$ ) za  $[M(acac)_2]$  – benzen sistem (M = Ni, Pd, Pt) u kcal/mol.

Nivo Teorije	$[Ni(acac)_2]$	$[Pd(acac)_2]$	$[Pt(acac)_2]$
<b>Početna geometrija sa</b>			
<i>offsetom r = 0.0 Å<sup>a</sup></i>			
B2PLYP-D2//def2-TZVP <sup>1</sup>	-7.36	-7.94	-4.27
B2PLYP//def2-TZVP <sup>1</sup>	-0.82	-0.76	-0.99
B2PLYP-D2//TZVP (ZORA) <sup>2</sup>	-7.38	-8.02	-4.71
vdW korekcija <sup>3</sup>	<b>6.54</b>	<b>7.18</b>	<b>3.28</b>
TPSS-D2//def2-TZVP <sup>1</sup>	-7.10	-8.10	-2.27
TPSS//def2-TZVP <sup>1</sup>	4.81	4.95	3.69
TPSS-D2//TZVP (ZORA) <sup>2</sup>	-7.56	-8.58	-2.22
vdW korekcija <sup>3</sup>	<b>11.91</b>	<b>13.05</b>	<b>5.96</b>
BP86-D2//def2-TZVP <sup>1</sup>	-6.51	-7.44	-1.27
BP86//def2-TZVP <sup>1</sup>	5.99	6.27	4.98
BP86-D2//TZVP (ZORA) <sup>2</sup>	-6.96	-7.91	-1.21
vdW korekcija <sup>3</sup>	<b>12.55</b>	<b>13.71</b>	<b>6.27</b>
<b>Paralelno-pomerena</b>			
<b>geometrija minimuma<sup>b</sup></b>			
B2PLYP-D2//def2-TZVP <sup>1</sup>	-5.92	-6.32	-5.52
B2PLYP//def2-TZVP <sup>1</sup>	-0.88	-0.72	-1.49
B2PLYP-D2//TZVP (ZORA) <sup>2</sup>	-6.23	-6.82	-5.88
vdW korekcija <sup>3</sup>	<b>5.04</b>	<b>5.60</b>	<b>4.03</b>
TPSS-D2//def2-TZVP <sup>1</sup>	-5.87	-6.38	-4.78
TPSS//def2-TZVP <sup>1</sup>	3.28	3.80	2.55
TPSS-D2//TZVP (ZORA) <sup>2</sup>	-6.31	-6.80	-4.74
vdW korekcija <sup>3</sup>	<b>9.15</b>	<b>10.18</b>	<b>7.33</b>
BP86-D2//def2-TZVP <sup>1</sup>	-5.50	-6.05	-4.28
BP86//def2-TZVP <sup>1</sup>	4.11	4.64	3.42
BP86-D2//TZVP (ZORA) <sup>2</sup>	-5.72	-6.45	-4.20
vdW korekcija <sup>3</sup>	<b>9.61</b>	<b>10.69</b>	<b>7.70</b>

<sup>1</sup>Efektivni potencijal jezgra korišćen je za metale (SDD) <sup>2</sup>Basis set koji uključuje sve elektrone, ZORA relativistički tretman

<sup>3</sup>Razlika između disperziono korigovanih i nekorigovanih funkcionala.

<sup>a</sup>R = 3.2 Å za Ni i Pd; 3.4 Å za Pt    <sup>b</sup>r = 3.0 Å za Ni (R=3.3Å) i Pd (R=3.25Å); 3.5 Å za Pt (R=3.3Å)

U cilju procene disperzionih doprinosa totalnoj interakcionoj energiji između benzena i helatnih prstenova poređeni su rezultati dobijeni primenom tri DFT metode sa i bez disperzione (vdW) korekcije (tabela 13). Rezultati pokazuju da je u ovim interakcijama disperziona energija veoma bitan član u ukupnoj vezivnoj energiji. Interakcione energije za TPSS i BP86 funkcionalne koji ne sadrže član za disperzionu korekciju su odbojne. Za razliku od rezultata koji su dobijeni sa ova dva funkcionala, B2PLYP metoda daje male privlačne energije. Ovo je razumljivo zato što je B2PLYP hibridni funkcional (DFT + MP2) i parcijalno uzima u obzir korelacionu energiju. U svim primerima vdW korekcija je najveća za Pd i najmanja za Pt komplekse (tabela 13). Ovo je razlog zbog čega je interakciona energija za sistem  $[Pd(acac)_2]$  – benzen najveća u ovom nizu metala (slika 69).

Poređenje rezultata koji daju nekorigovani funkcionali za sisteme sa ova tri metala pokazuje da za Pt sistem, TPSS i BP86 funkcionali daju manje odbojne energije, više privlačne sa B2PLYP funkcionalom, nego za Ni i Pd sisteme za obe geometrije (tabela 13). Razlog za ovo delom leži u činjenici da je energija izmene i repulzije smanjena u slučaju Pt sistema, zato što je optimalno normalno rastojanje ( $3.4 \text{ \AA}$ ) veće u odnosu na Ni ( $3.2 \text{ \AA}$ ) i Pd ( $3.2 \text{ \AA}$ ) sisteme u kojima je benzen iznad metala ( $r = 0.0 \text{ \AA}$ ). Dok je za *paralalno-pomerenu* geometriju minimum za Pt sistem na većoj *offset* vrednosti ( $3.5 \text{ \AA}$ ) u odnosu na Ni ( $3.0 \text{ \AA}$ ) i Pd ( $3.0 \text{ \AA}$ ) sisteme. Energije koje daju disperziona nekorigovani funkcionali TPSS i BP86 za obe geometrije su manje nepovoljne tj. više privlačne sa B2PLYP funkcionalom, za Ni nego za Pd sistem, razlog za ovo su verovatno jače elektrostatičke interakcije u slučaju Ni kompleksa, što je u skladu sa NBO vrednostima (Ni-1.50; Pd-1.32; Pt-1.24) predhodno računatim za Ni, Pd i Pt *bis-acetolacetonato* komplekse.<sup>169</sup> Prateći ovaj trend izračunatih parcijalnih atomskih naelektrisanja (NBO vrednosti) rezultati sa nekorigovanim TPSS, BP86 i B2PLYP funkcionalima bi trebalo da za  $[Pt(acac)_2]$  – benzen kompleks daju najnepovoljnije interakcije. Međutim, kao što je pomenuto za ovaj sistem R vrednosti su veće za početnu i r vrednosti su veće za *paralelno-pomerenu* geometriju u odnosu na Ni i Pd sisteme, tako da je dominantan efekat smanjenja interakcije izmene i repulzije, što rezultira u manje odbojnim interakcijama tj. više privlačnim u slučaju B2PLYP rezultata.

Bez obzira na to, dominantne disperzione interakcije diktiraju energetski poredak za interakcije ova tri kompleksa sa benzenom, čineći interakcije sa Pd (**-7.18** – B2PLYP, **-13.05** TPSS, **-13.71** – BP86 kcal/mol) kompleksom povoljnijim u odnosu na Ni (**-6.54** – B2PLYP, **-11.91** – TPSS, **-12.55** – BP86 kcal/mol) i Pt (**-3.28** – B2PLYP, **-5.96** – TPSS, **-6.27** – BP86 kcal/mol) komplekse.

U cilju procene uticaja relativističke osnove, izračunavanja su urađena sa relativističkim tretmanom (ZORA). Dobijeni rezultati pokazuju nešto veće vrednosti interakcionih energija (tabela 13). Najbolje slaganje je dobijeno za  $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$  – benzen sistem. U geometriji gde je centar benzena iznad metala, sa B2PLYP funkcionalom energije iznose -7.36 i -7.38 (ZORA) kcal/mol (tabela 13). U ovim izračunavanjima je korišćen nešto manji *basis set* TZVP, bez „novih“ polarizacionih funkcija, koji je parametrizovan za ZORA izračunavanja.

Ovi rezultati pokazuju da su steking interakcije između benzena i  $[\text{M}(\text{acac})_2]$  kompleksa prilično jake i idu preko 8 kcal/mol. Ove energije su nekoliko puta jače u odnosu na energije steking interakcija dva molekula benzena (-2.7 kcal/mol)<sup>149,163,164,165</sup> i čak značajno jače u odnosu na steking interakcije benzen-naftalen kompleksa (-4.23 kcal/mol)<sup>145</sup> ili dimera naftalena (-6.23 kcal/mol).<sup>145</sup> Energije i najpovoljnije geometrije interakcija dosta zavise od tipa metala u kompleksu. Najjače interakcije za Ni i Pd komplekse postoje u geometriji u kojoj je centar benzena iznad metala, dok je za Pt kompleks najpovoljnija *paralelno-pomerena* geometrija sa *offset* vrednošću od 3.5 Å. Najjača dobijena interakcija je sa Pd kompleksom i iznosi **-8.58** kcal/mol na TPSS-D2//TZVP(ZORA) nivou teorije, dok je interakcija sa Ni kompleksom **-7.56** kcal/mol. Najveći doprinos privlačnoj energiji je disperzioni.

Kako bi se procenio uticaj primenjenog bazisa na dobijene rezultate, rađeni su proračuni koristeći B2PLYP-D2 metodu sa Ahlrichs-ovim bazisom različite veličine.<sup>106,177,178</sup> Za sistem  $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$  – benzen računati su energije interakcije u početnoj geometriji (centar benzena iznad nikla) i *paralelno-pomerenoj* ( $r = 3.0$  Å), koristeći SVP (*Split Valence Polarized*), TZVP (*Triple Zeta Valence Polarized*), TZVPP (*Triple Zeta double Valence Polarized*), QZVP (*Quadrupole Zeta Valence Polarized*) kao i def2-TZVP, def2-TZVPP i def2-QZVP bazise (tabela 15). Efektivni potencijal jezgra (SDD), koji se odnosi na 10 unutrašnjih elektrona, je korišćen prilikom izračunavanja. Pored polarizovanih bazisa split-valence, tripl i kvadrupol zeta kvaliteta,

korišćen je dvostruko polarizovani tripl-zeta bazis kao i bazisi def2-tipa koji sadrže „dodatne“ polarizacione funkcije. U tabeli 15. su date procenjene vrednosti energije na kompletnom basis set limitu (CBS), koristeći ekstrapolacionu metodu, koja se odnosi na SVP, TZVP i QZVP bazise.

Tabela 14. Interakcione energije (kcal/mol) za dve geometrije sistema  $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$  – benzen dobijene izračunavanjima na B2PLYP-D2 nivou sa različitim bazisima.

<b>Basis set<sup>1</sup></b>	<b>Početna geometrija sa offsetom <math>r = 0.0 \text{ \AA}</math></b>	<b>Paralelno-pomerena geometrija minimuma</b>	<b>Broj baznih funkcija</b>
SVP	-8.76	-6.69	423
TZVP	-7.93	-6.32	543
TZVPP	-7.32	-5.75	943
QZVP	-7.19	-5.39	1783
def2-TZVP	-7.36	-5.92	783
def2-TZVPP	-7.38	-5.82	943
def2-QZVP	-7.21	-5.68	1783
CBS <sup>2</sup>	-6.66	-4.98	-

<sup>1</sup> Efektivni potencijal jezgra korišćen je za metale (SDD), <sup>2</sup> Procena energije na kompletnom basis set limitu.

Iz tabele se vidi da energije opadaju sa povećanjem bazisa krećući se od SVP ka QZVP i od def2-TZVP ka def2-QZVP za obe geometrije. Na osnovu broja baznih funkcija može se zaključiti da energije jako sporo opadaju ako uporedimo TZVPP (def2-TZVPP) i znatno veći QZVP (def2-QZVP) bazis, što nam ukazuje na blizinu basis set limita. TZVPP i QZVP bazisi se ne razlikuju po broju baznih funkcija od njihovih def2-analoga, dok se energije vrlo malo razlikuju. Značajnija je razlika između TZVP i def2-TZVP bazisa kako po kvalitetu tako i po dobijenim rezultatima (tabela 15). Pokazano je da se za DFT izračunavanja sa def2-TZVP bazisom dobijaju zadovoljavajući rezultati koji ne odstupaju puno u odnosu na kompletan basis set limit.\* U našem slučaju je energija dobijena ovim bazisom samo 0.15 kcal/mol veća u odnosu na energiju dobijenu def2-QZVP bazisom i 0.7 kcal/mol veća u odnosu na procenjeni basis set limit.

### 3. 2. 3. Poređenje DFT-D i *ab initio* rezultata za [Ni(*acac*)<sub>2</sub>] – benzen sistem

U cilju poređenja rezultata dobijenih DFT-D metodama sa *ab initio* rezultatima, izračunavanja su urađena sa MP2 (Møller-Plesset-ova perturbaciona teorija drugog reda)<sup>4</sup>, SCS-MP2 (Spin-Component Scaled Møller-Plesset-ova perturbaciona teorija) i LCCSD(T) (Lokalna metoda kuplovanih klastera sa jednostrukim i dvostrukim ekscitacijama i perturbativnim tretmanom trostrukih ekscitacija)<sup>x</sup> metodama na [Ni(*acac*)<sub>2</sub>] – benzen sistemu.

Metoda kuplovanih klastera sa jednostrukim i dvostrukim ekscitacijama i neiterativnim trostrukim ekscitacijama (CCSD(T)) se smatra „Zlatnim Standardom“ u kvantnoj hemiji, i važi za najtačniju metodu za računanje disperzionih interakcija. Jedna od najuspešnijih primena CCSD(T) metode se odnosi na dimer benzena u gasnoj fazi.<sup>165</sup> Međutim, CCSD(T) je kompjuterski vrlo zahtevna metoda, tako da nije pogodna za veće molekulske sisteme. Nedavno je razvijena efikasna lokalna metoda kuplovanih klastera (LCCSD(T)), koja koristi lokalne orbitale, i linearno skaliranje može biti postignuto kada je uključena aproksimacija lokalnog podešavanje gustine. Ovakav tretman proširuje primenu metode kuplovanih klastera na molekule koji sadrže od 50 do 100 atoma i više od 1000 baznih funkcija. Tačnost i efikasnost ove metode je već pokazana.<sup>182,183</sup>

U SCS-MP2 metodi, korelaciona korekcija drugog reda je skalirana u skladu sa sledećom jednačinom:

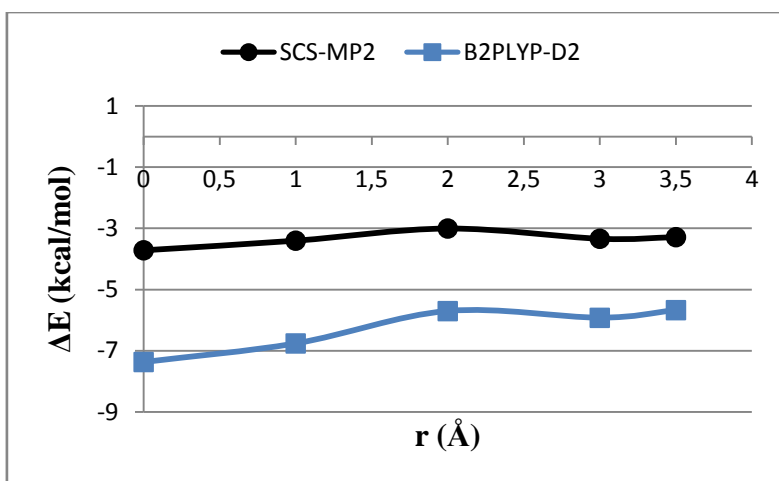
$$E^{\text{corr}}(\text{SCS - MP2}) = p_{\text{S}}E_{\uparrow\downarrow} + p_{\text{T}}E_{\uparrow\uparrow+\downarrow\downarrow} \quad (12)$$

Gde su  $E_{\uparrow\uparrow+\downarrow\downarrow}$  i  $E_{\uparrow\downarrow}$  perturbacioni doprinosi drugog reda koji se odnose na dvostruke ekscitacije elektronskih parova sa paralelnim i antiparalelnim spinom,  $p_{\text{S}} = (6/5)$  i  $p_{\text{T}} = (1/3)$  su skalirajući parametri.<sup>84</sup> Iako SCS-MP2 metoda nije razvijana posebno za slabo vezane vdW komplekse, generalno predstavlja poboljšanje MP2 metode. Na *basis set*

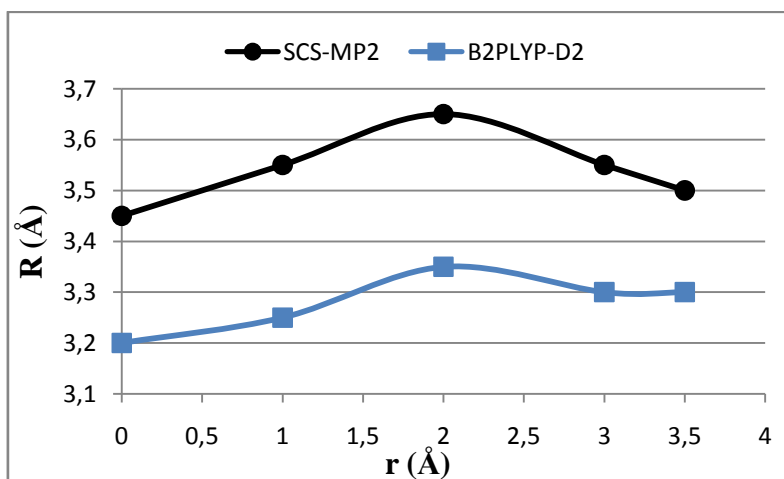
limitu SCS-MP2 prevazilazi standardnu MP2 metodu, i interakcione energije su vrlo blizu CCSD(T) referentnih vrednosti za većinu nezasićenih ( $\pi$ -steeking) sistema.<sup>176</sup>

Za MP2, SCS-MP2 i LCCSD(T) izračunavanja je takođe korišćen veliki gausijanski def2-TZVP *basis set*.<sup>106</sup> Efektivni potencijal jezgra (SDD)<sup>171</sup> je korišćen za nikal, kako bi se skratilo vreme računanja i uzeli u obzir relativistički efekti unutrašnjih elektrona. Kako bi se uklonila greška usled korišćenja nekompletnog basisa (BSSE), primenjena je *counterpoise* (CP) korekcija za MP2, SCS-MP2 i LCCSD(T) izračunavanja.

a.



b.



Slika 70. Interakcione energije ( $\Delta E$ ) za  $[\text{Ni}(\text{aac})_2]$  – benzen sistem (a) i optimalna normalna rastojanja  $R$  (b), predstavljene u funkciji *offset* vrednosti  $r$ . Izračunavanja su urađena sa SCS-MP2 i B2PLYP-D2 metodama. Za obe metode je korišćen def2-TZVP *basis set* sa efektivnim potencijalom jezgra (SDD) za nikal.



Tabela 15. Interakcione energije ( $\Delta E$ ) za  $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$  – benzen sistem u kcal/mol dobijene različitim metodama.

Nivo Teorije	Početna geometrija sa <i>offsetom</i> $r = 0.0 \text{ \AA}$	Paralelno-pomerena geometrija $r = 3.0 \text{ \AA}$
B2PLYP-D2	-7.36	-5.92
TPSS-D2	-7.10	-5.87
BP86-D2	-6.51	-5.50
MP2 (CP)	-5.87	-5.20
SCS-MP2 (CP)	-3.71	-3.34
LCCSD(T) (CP)	-3.24	-

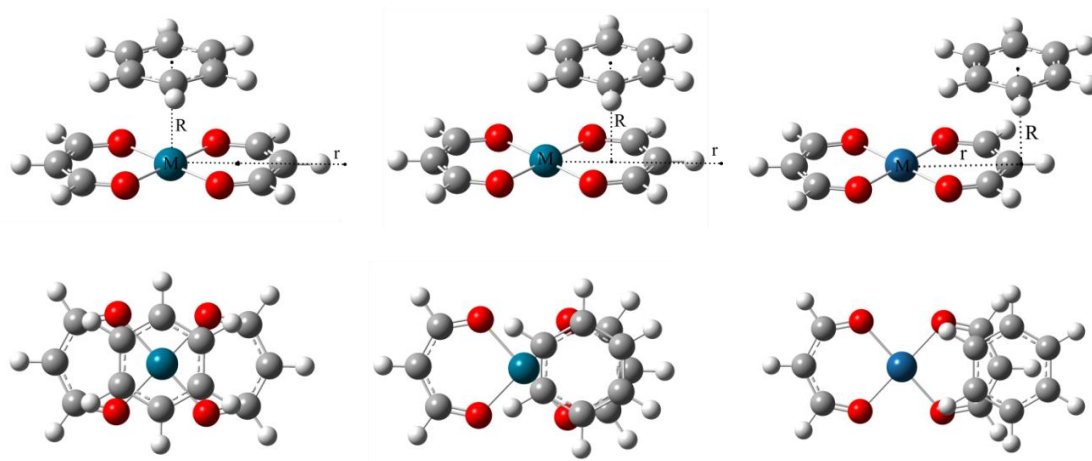
def2-TZVP basis set je korišćen za sve proračune  
 Efektivni potencijal jezgra korišćen je za nikal (SDD)  
 CP - Counterpoise korekcija

Sa slike 70a. i tabele 15. se vidi da DFT-D metode precenjuju energije interakcije od 3 do 4 kcal/mol u poređenju sa SCS-MP2 i LCCSD(T) metodama. Ove metode čak precenjuju vrednosti energije i u odnosu na MP2 metodu za 1 - 1.5 kcal/mol. Sa druge strane, SCS-MP2 metoda daje rezultate koji ne odstupaju mnogo ( $\sim 0.5$  kcal/mol) u poređenju sa LCCSD(T) vrednostima. Iz tabele 15. se vidi da se svi disperziono korigovani funkcionali prilično dobro slažu sa najvećim odstupanjem od 0.85 kcal/mol. Može se zaključiti da iako DFT-D metode daju odlično slaganje sa procenjenim CCSD(T) vrednostima na kompletnom *basis set* limitu za dimer benzena (slika 67), ne daju dobre rezultate za  $[\text{M}(\text{acac})_2]$  – benzen sisteme, tj. precenjuju interakcione energije za 3 – 4 kcal/mol. Ovo je verovatno posledica nedovoljno tačnog modelovanja tj. precenjivanja disperzionih doprinosa metala.

Optimalna normalna rastojanja se takođe razlikuju za DFT-D proračune u odnosu na SCS-MP2 i LCCSD(T) (slika 70b). Naime, optimalna normalna rastojanja dobijena DFT-D izračunavanjima iznose  $3.2 \text{ \AA}$  za početnu geometriju (*offset*  $r = 0.0 \text{ \AA}$ ) i  $3.3 \text{ \AA}$  za *paralelno-pomerenu* geometriju (*offset*  $r = 3.0 \text{ \AA}$ ). SCS-MP2 i MP2 metode daju optimalna normalna rastojanja na  $3.45 \text{ \AA}$  za početnu i  $3.5 \text{ \AA}$  za *paralelno-pomerenu* geometriju (slika 70b), dok LCCSD(T) metoda predviđa optimalno normalno rastojanje od  $3.3 \text{ \AA}$  za početnu geometriju.

### 3. 2. 4. Steking interakcije $[M(OC_3H_3O)_2]$ model sistema i benzena (M = Ni, Pd, Pt)

Kako bi se procenila energija steking interakcija  $\pi$ -sistema *acac*-helatnog prstena i benzena, tj. izbegli uticaji metil grupa na ove interakcije, napravljeni su pojednostavljeni model sistemi. Tri model sistema koji se odnose na Ni(II), Pd(II) i Pt(II) bis-*acetilacetonato* komplekse, u kojima su metil grupe zamenjene vodonikovim atomima, optimizovana su koristeći B2PLYP-D2 metodu. Kao i u slučaju realnih *acac*-kompleksa posmatrana je samo jedna paralelna konformacija benzena u odnosu na  $C_6$ -osu koja je normalna na obe molekulske ravni.

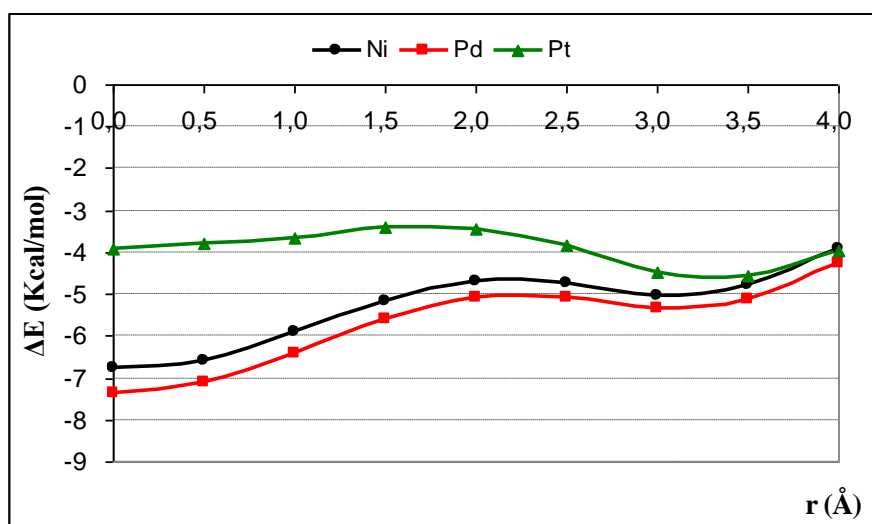


Slika 71.  $[M(OC_3H_3O)_2]$  – benzen sistemi korišćeni u DFT izračunavanjima (M = Ni, Pd i Pt). Dve perspektive tri različite geometrije: (a) geometrija u kojoj je centar benzena iznad atoma metala, (b) geometrija u kojoj je centar benzena iznad centroida helatnog prstena (konformacija *licem-ka-licu*), (c) *paralelno-pomerena* geometrija. R predstavlja normalno rastojanje od ravni helatnog prstena do ravni benzena, dok r predstavlja *offset* vrednost (rastojanje od atoma metala do projekcije centroida benzena na ravan helata).

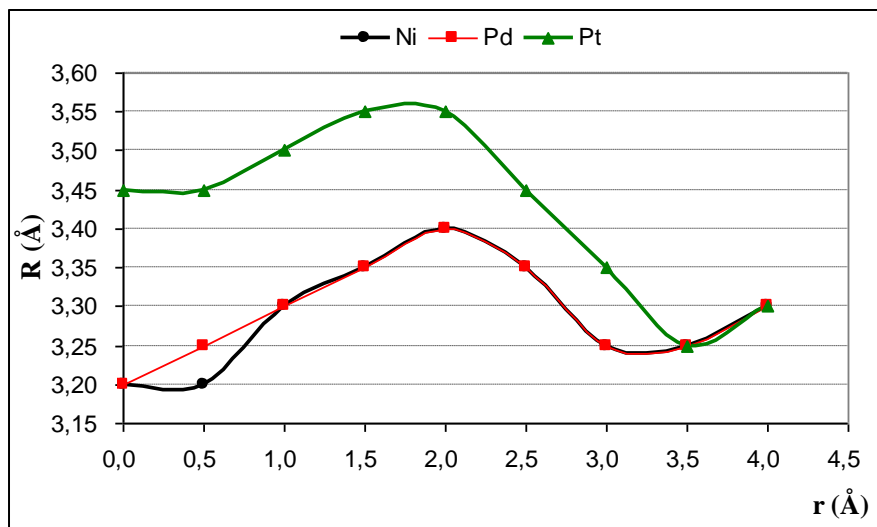
Isto kao i u slučaju realnih *acac* kompleksa urađena je serija '*single point*' izračunavanja tako što su normalna rastojanja R i *offset* vrednosti r sistematski menjane, dok su geometrije  $[M(OC_3H_3O)_2]$  model sistema i benzena očuvane. Na slici 72. su prikazane krive potencijalne energije za interakcije ova tri model sistema sa benzenom. Kao i u slučaju realnih *acac*-kompleksa najače su interakcije  $[Pd(OC_3H_3O)_2]$ , dok su najslabije interakcije  $[Pt(OC_3H_3O)_2]$  model sistema sa benzenom, na svim *offset*

vrednostima. Sledeća analogija sa predhodnim izračunavanjima je ta što su krive za Pd i Ni gotovo identičnog oblika sa globalnim minimumom u početnoj konformaciji ( $r = 0.0$  Å), dok je kriva za Pt nešto drugačijeg oblika sa minimumom u *paralelno-pomerenoj* konformaciji ( $r = 3.5$  Å). Energije ovih interakcija su manje u proseku za oko 0.6 kcal/mol za Ni i Pd i oko 0.3 kcal/mol za Pt-model sistema u odnosu na odgovarajuće interakcije realnih *acac*-kompleksa i benzena za geometriju u kojoj se centar benzena nalazi iznad metala. Ovakav trend se može objasniti odsustvom pozitivnih induktivnih efekta dve metil grupe koje su zamenjene vodonikovim atomima, što rezultuje većim deficitom elektrona u  $\pi$ -sistemu helatnog prstena model sistema, u odnosu na realne *acac*-komplekse. Samim tim su i disperzione interakcije umanjene (tabela 16). Što se tiče *paralelno-pomerene* geometrije u kojoj se javlja drugi minimum interakcione energije model sistema su manje oko 0.9 kcal/mol u odnosu na realne *acac*-komplekse za sva tri tipa metala. Uzrok povećane razlike u energijama predstavljaju CH/ $\pi$  interakcije dve metil grupe sa benzenom koje dodatno utiču na stabilizaciju  $[M(acac)_2]$  – benzen sistema. Ovo je u skladu sa većim razlikama u disperzionoj energiji između model sistema i realnih kompleksa za ovu geometriju.

a.



b.



Slika 72. Krive potencijalne energije za  $[M(OC_3H_3O)_2]$  – benzen sisteme ( $M = Ni, Pd$  i  $Pt$ ) (a) i optimalna normalna rastojanja  $R$  (b), predstavljeni u funkciji *offset* vrednosti  $r$ . Izračunavanja su urađena na B2PLYP-D2//def2-TZVP nivou teorije, efektivni potencijal jezgra (SDD) je korišćen za metale.

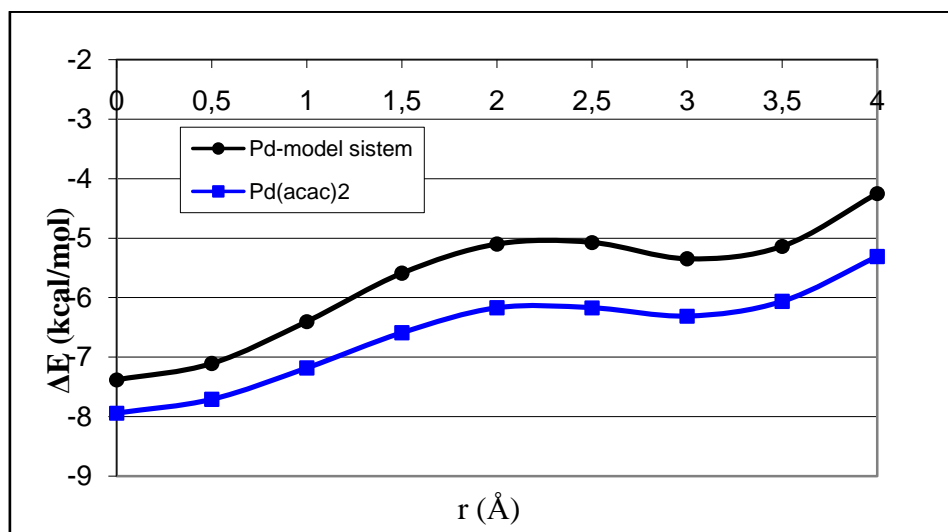
Što se tiče optimalnih normalnih rastojanja  $R$ , takođe postoji analogija sa rezultatima dobijenim za realne *acac* komplekse. Naime, interakcije Pt-model sistema i benzena su na nešto većim normalnim rastojanjima (u proseku  $0.2 \text{ \AA}$ ) u odnosu na Ni i Pd sisteme koji su na gotovo identičnim rastojanjima  $R$  (slika 72b). Ova rastojanja se najviše razlikuju za geometriju *licem-ka-licu* gde se veće vrednosti u slučaju model sistema odnose na slabije interakcije u poređenju sa realnim *acac*-kompleksima.

Tabela 16. Interakcione energije ( $\Delta E$ ) za  $[M(OC_3H_3O)_2]$  – benzen sistem (M = Ni, Pd, Pt) u kcal/mol.

Nivo Teorije	Ni-model sistem	Pd-model sistem	Pt-model sistem
<b>Početa geometrija sa</b>			
<i>offsetom r = 0.0 Å<sup>a</sup></i>			
B2PLYP-D2//def2-TZVP <sup>1</sup>	-6.76	-7.38	-3.90
B2PLYP//def2-TZVP <sup>1</sup>	-0.92	-0.83	-1.33
B2PLYP-D2//TZVP (ZORA) <sup>2</sup>	-6.73	-7.51	-4.19
vdW korekcija <sup>3</sup>	<b>5.83</b>	<b>6.55</b>	<b>2.57</b>
TPSS-D2//def2-TZVP <sup>1</sup>	-6.48	-7.57	-1.91
TPSS//def2-TZVP <sup>1</sup>	4.12	4.34	2.76
TPSS-D2//TZVP (ZORA) <sup>2</sup>	-7.56	-8.20	-1.83
vdW korekcija <sup>3</sup>	<b>10.60</b>	<b>11.91</b>	<b>4.67</b>
BP86-D2//def2-TZVP <sup>1</sup>	-6.07	-7.07	-1.12
BP86//def2-TZVP <sup>1</sup>	5.07	5.44	3.79
BP86-D2//TZVP (ZORA) <sup>2</sup>	-6.62	-7.70	-1.03
vdW korekcija <sup>3</sup>	<b>11.13</b>	<b>12.50</b>	<b>4.91</b>
<b>Paralelno-pomerena geometrija minimuma<sup>b</sup></b>			
B2PLYP-D2//def2-TZVP <sup>1</sup>	-5.04	-5.35	-4.58
B2PLYP//def2-TZVP <sup>1</sup>	-0.99	-0.94	-1.52
B2PLYP-D2//TZVP (ZORA) <sup>2</sup>	-5.30	-5.86	-4.93
vdW korekcija <sup>3</sup>	<b>4.05</b>	<b>4.41</b>	<b>3.06</b>
TPSS-D2//def2-TZVP <sup>1</sup>	-5.03	-5.49	-3.93
TPSS//def2-TZVP <sup>1</sup>	2.32	2.55	1.64
TPSS-D2//TZVP (ZORA) <sup>2</sup>	-5.36	-5.97	-3.89
vdW korekcija <sup>3</sup>	<b>7.35</b>	<b>8.04</b>	<b>5.57</b>
BP86-D2//def2-TZVP <sup>1</sup>	-4.74	-5.19	-3.51
BP86//def2-TZVP <sup>1</sup>	2.98	3.23	2.34
BP86-D2//TZVP (ZORA) <sup>2</sup>	-5.02	-5.66	-3.43
vdW korekcija <sup>3</sup>	<b>7.72</b>	<b>8.42</b>	<b>5.85</b>

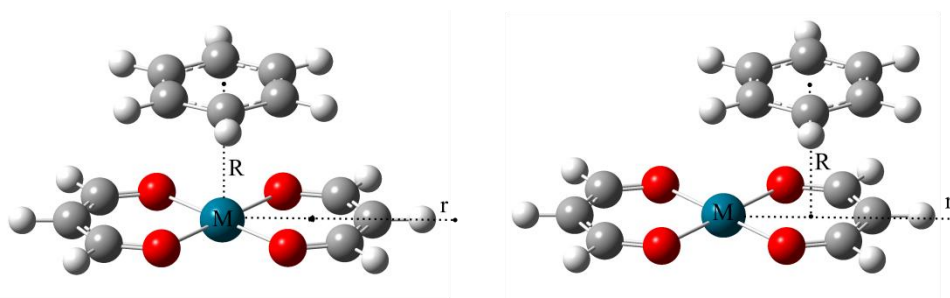
<sup>1</sup>Efektivni potencijal jezgra korišćen je za metale (SDD) <sup>2</sup>Basis set koji uključuje sve elektrone, ZORA relativistički tretman  
<sup>3</sup>Razlika između disperziona korigovanih i nekorigovanih funkcionala.

<sup>a</sup>R = 3.2 Å za Ni i Pd; 3.45 Å za Pt    <sup>b</sup>r = 3.0 Å za Ni i Pd (R=3.25Å); 3.5 Å za Pt (R=3.25Å)



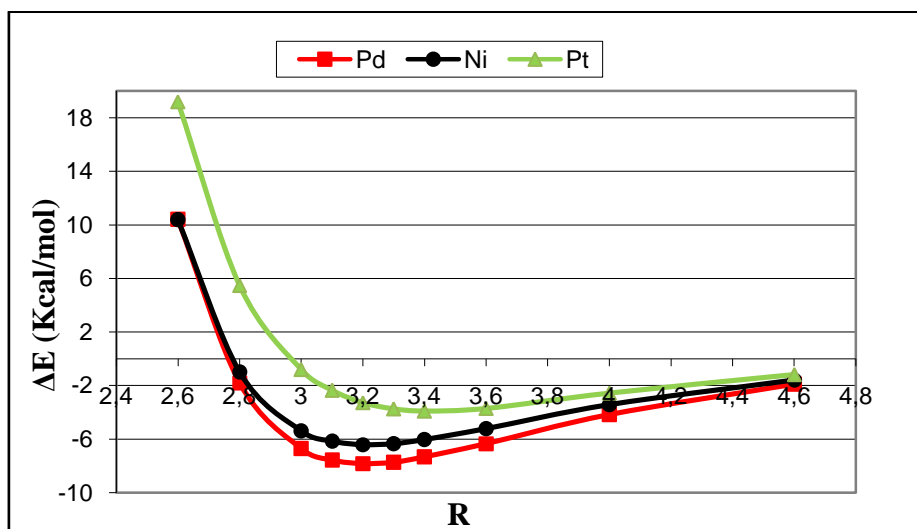
Slika 73. Krive potencijalne energije koje se odnose na sisteme:  $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$  - benzen (plava linija) i  $[\text{Pd}(\text{OC}_3\text{H}_3\text{O})_2]$  - benzen (crna linija).

Na slici 73. je prikazano poređenje interakcionih energija između benzena i  $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$  kompleksa odnosno  $[\text{Pd}(\text{OC}_3\text{H}_3\text{O})_2]$  model sistema. Sa slike se vidi da su u celom opsegu *offset* vrednosti energije veće za  $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$  - benzen sistem u odnosu na odgovarajući model sistem - benzen. Međutim najmanja razlika je u početnoj geometriji u kojoj je benzen tačno iznad paladijuma, dok se sa povećanjem *offset* vrednosti razlike povećavaju i iznose oko 1 kcal/mol. Razlog za ovo je taj što u slučaju  $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$  - benzen sistema povećanjem *offset* vrednosti benzen postaje sve više u kontaktu sa metil grupama *acac*-helata koje dodatno stabilizuju ovaj sistem.

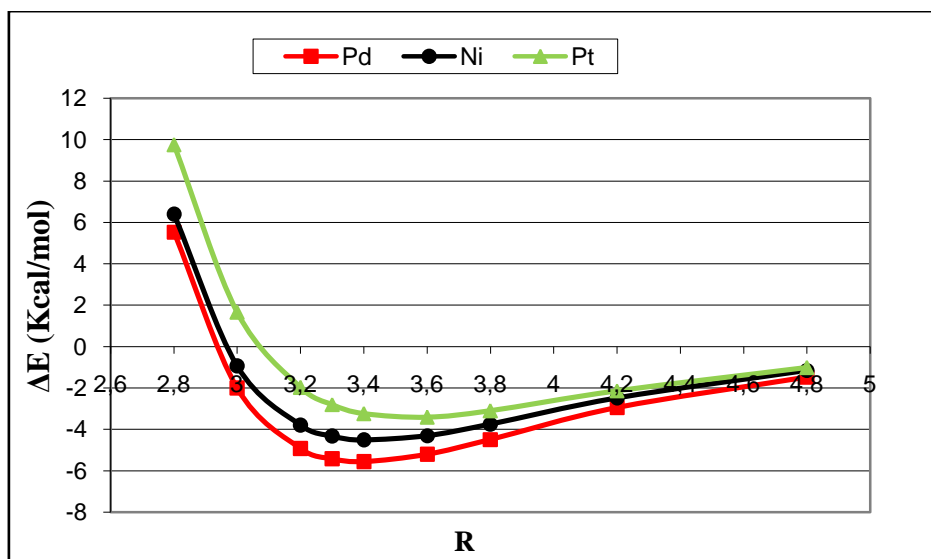


Slika 74. Dve geometrije  $[\text{M}(\text{OC}_3\text{H}_3\text{O})_2]$  - benzen sistema ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ), za koje su računane zavisnosti interakcione energije ( $\Delta E$ ) od normalnih rastojanja R.

a.



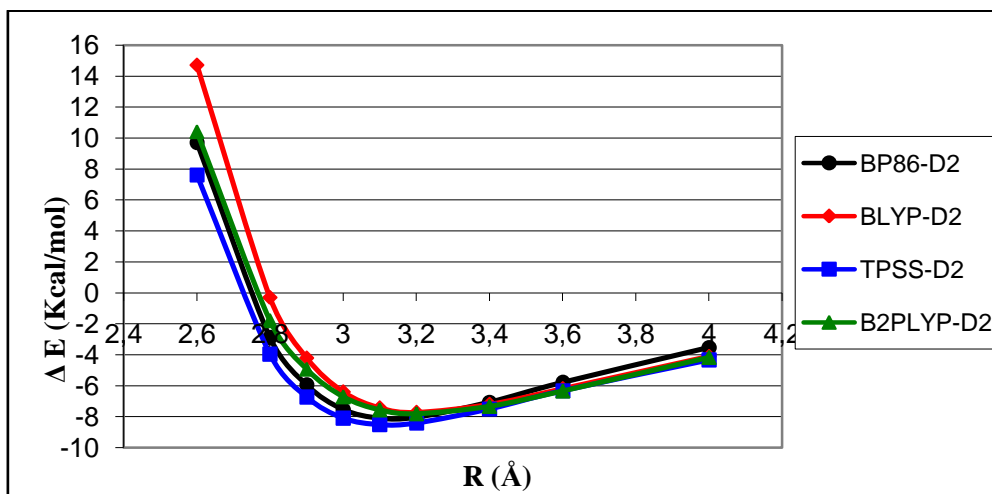
b.



Slika 75. Krive potencijalne energije za  $[M(OC_3H_3O)_2]$  – benzen sisteme ( $M = Ni, Pd$  i  $Pt$ ) koje se odnose na geometriju u kojoj je centar benzena iznad metala (a) i geometriju *licem-ka-licu* (b) (slika 74). Izračunavanja su urađena na B2PLYP-D2//def2-TZVP nivou teorije, efektivni potencijal jezgra (SDD) je korišćen za metale. Normalno rastojanje  $R$  je dato u angstromima.

Na slici 75. su prikazane krive zavisnosti energije interakcije model sistema Ni, Pd, Pt i benzena u odnosu na normalno rastojanje R za dve geometrije. Za geometriju u kojoj je centar benzena iznad metala krive za Ni i Pd su slične, posebno na rastojanjima manjim od 2.8 Å i većim od 4 Å. Minimumi su na normalnom rastojanju od 3.2 Å i iznose -6.76 kcal/mol za Ni i -7.38 kcal/mol za Pd – model sistem. Interakcije Pt-model sistema i benzena su slabije što je posebno izraženo na manjim vrednostima normalnih rastojanja. Minimum se nalazi na 3.4 Å i iznosi -3.9 kcal/mol. Ovo je u skladu sa van der Walls-ovim radiusima ova tri metala (Ni – 1.63; Pd – 1.63; Pt – 1.72 Å).<sup>117</sup> Što se tiče geometrije *licem-ka-licu* koja predstavlja maksimum duž C<sub>2</sub> – ose simetrije *acac*-model sistema (slika 74), krive za ova tri model sistema se manje razlikuju (slika 75b). Razlog za ovo leži u činjenici da je u ovoj geometriji benzen manje u kontaktu sa metalom.

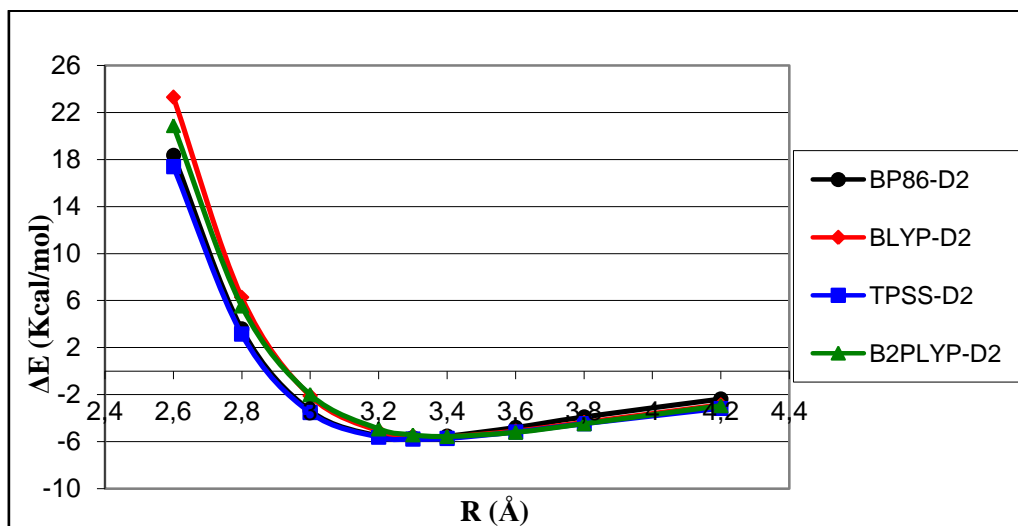
U cilju ispitivanja zavisnosti dobijenih rezultata u odnosu na primenjen nivo teorije, i za različite orijentacije helata i benzena, urađeni su proračuni za [Pd(OC<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>] – benzen sistem sa različitim disperziono korigovanim funkcionalima gustine. Naime za dve, gore pomenute geometrije, normalna rastojanja su sistematski menjana, dok su za druge dve geometrije normalna rastojanja bila konstantna (3.2 Å) dok su vršena različita pomeranja benzena u odnosu na helatni prsten. Izračunavanja su urađena koristeći BP86-D2, BLYP-D2, TPSS-D2 i B2PLYP-D2 funkcionalne sa velikim gausijanskim def2-TZVP basis setom.



Slika 76. Krive potencijalne energije za [Pd(OC<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>] – benzen sistem, koje se odnose na geometriju u kojoj je centar benzena iznad metala. Izračunavanja su urađena sa BP86-D2, BLYP-D2, TPSS-D2 i B2PLYP-D2 funkcionalima sa def2-TZVP basis setom. Efektivni potencijal jezgra (SDD) je korišćen za paladijum.

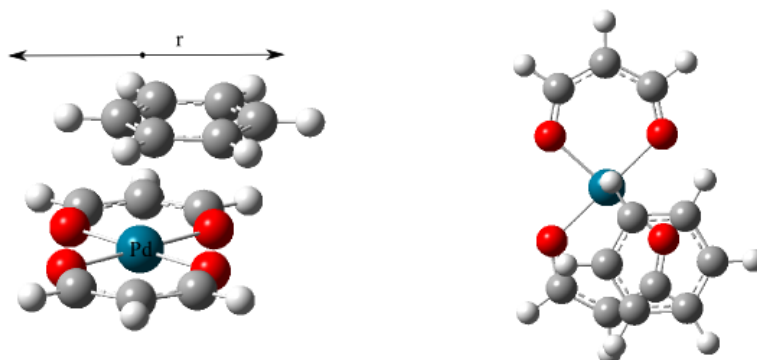


Sa slike 76. se vidi da se rezultati koje daju različiti funkcionali gustine jako dobro slažu posebno na rastojanjima većim od 3.2 Å. Postoji jako dobro slaganje između BP86 i B2PLYP funkcionala na malim rastojanjima (ispod 2.8 Å), dok su razlike u odnosu na BLYP nešto veće.

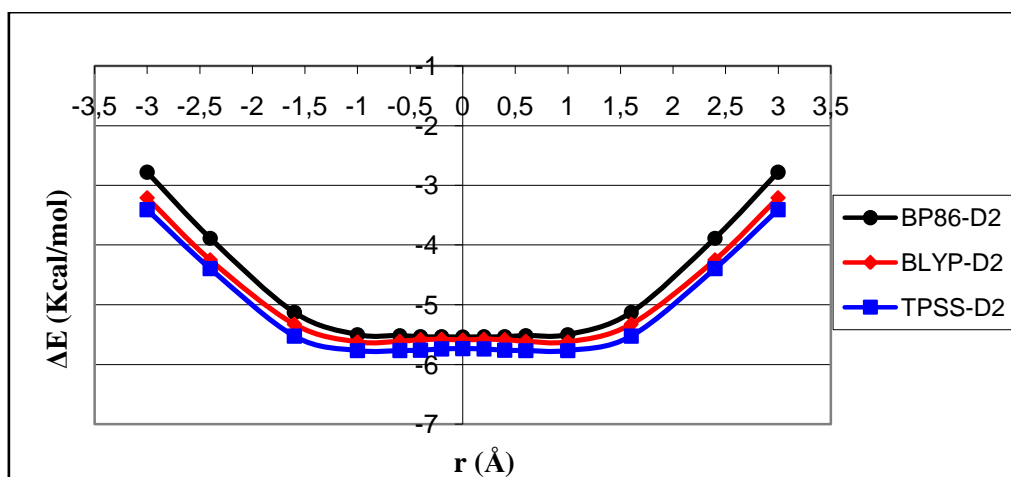


Slika 77. Krive potencijalne energije za  $[\text{Pd}(\text{OC}_3\text{H}_3\text{O})_2]$  – benzen sistem, koje se odnose na geometriju *licem-ka-licu*. Izračunavanja su urađena sa BP86-D2, BLYP-D2, TPSS-D2 i B2PLYP-D2 funkcionalima sa def2-TZVP basis setom. Efektivni potencijal jezgra (SDD) je korišćen za paladijum.

Što se tiče geometrije *licem-ka-licu*, slaganje između različitih funkcionala je bolje u odnosu na predhodnu geometriju (slika 77). Krive se gotovo preklapaju za rastojanja veća od 3.2 Å. Na kraćim rastojanjima TPSS i BP86 funkcionali daju gotovo identične rezultate dok se BLYP i B2PLYP rezultati dobro slažu. U ovoj geometriji uticaj metala je umanjen a samim tim i greške koje se odnose na modelovanje disperzije kratkog opsega različitih funkcionala, što je posebno naglašeno za teže atome.



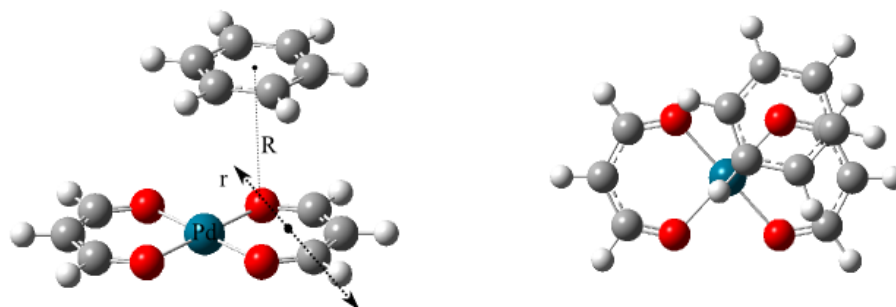
Slika 78. Geometrija u kojoj je centar benzena pomeren za 1 Å u odnosu na centar helata duž prave koja je normalna na  $C_2$  – osu simetrije helata. Normalno rastojanje R iznosi 3.2 Å.



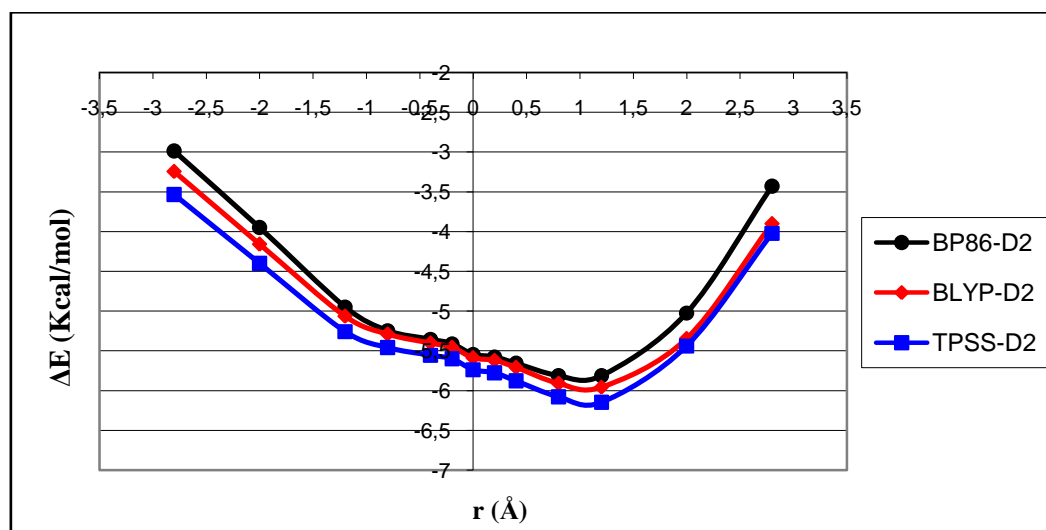
Slika 79. Krive potencijalne energije za  $[Pd(OC_3H_3O)_2]$  – benzen sistem, koje se odnose na geometrije u kojima je benzen pomeran porečno u odnosu na helatni prsten (slika 78). Izračunavanja su urađena sa BP86-D2, BLYP-D2 i TPSS-D2 funkcionalima sa def2-TZVP basis setom. Efektivni potencijal jezgra (SDD) je korišćen za paladijum.

Niz geometrija koji je dobijen pomeranjem benzena duž prave koja je normalna na  $C_2$  – osu simetrije helatnog prstena, u dva suprotna smeru, u intervalima od 0.2, 0.4 i 0.6 Å, pri čemu je normalno rastojanje bilo ograničeno na 3.2 Å, pokazuje odlično slaganje rezultata dobijenih sa ova tri funkcionala za *offset* vrednosti manje od 1 Å (slika 79). BLYP i TPSS funkcionali daju vrednosti energije koje se dobro slažu u celom računatom opsegu, dok energije dobijene BP86 funkcionalom brže opadaju na većim rastojanjima, što je verovatno posledica nepreciznog modelovanja disperzije

dugog opsega. B2PLYP-D2 metoda nije korišćena za ovaj niz geometrija, s obzirom da rezultati dobijeni ovom metodom ne odstupaju značajno u odnosu na druge korišćene funkcionalne, a vremenski je mnogo zahtevnija. Tačke na grafiku koje leže na y-osi ( $r = 0$ ) se odnose na geometriju *licem-ka-licu*.



Slika 80. Geometrija u kojoj se centar benzena nalazi iznad kiseonikovog atoma helatnog prstena. Normalno rastojanje R iznosi 3.2 Å.



Slika 81. Krive potencijalne energije za  $[Pd(OC_3H_3O)_2]$  – benzen sistem, koje se odnose na geometrije u kojima je benzen pomeran duž prave koja spaja kiseonik i  $\alpha$ -ugljenikov atom helata (slika 80). Izračunavanja su urađena sa BP86-D2, BLYP-D2 i TPSS-D2 funkcionalima sa def2-TZVP basis setom. Efektivni potencijal jezgra (SDD) je korišćen za paladijum.

Energije koje se odnose na geometrije koje su dobijene pomeranjem benzena u odnosu na pravu koja spaja kiseonikov i  $\alpha$ -ugljenikov atom helatnog prstena (slika 80), dok je normalno rastojanje fiksirano na 3.2 Å, su prikazane na slici 81. Pozitivne *offset* vrednosti ( $r$ ) se odnose na geometrije u kojima je benzen pomeran u pravcu kiseonikovog atoma, dok se negativne *offset* vrednosti odnose na one geometrije u kojima je benzen pomeran u pravcu  $\alpha$ -ugljenikovog atoma (slika 80). Tačke koje se nalaze na  $y$ -osi ( $r = 0.0$  Å) se gotovo podudaraju sa geometrijom *licem-ka-licu*. Krive pokazuju dva različita trenda u odnosu na smer pomeranja benzena. Naime, energije rastu kada se benzen pomera u pravcu kiseonikovog atoma, a opadaju kada se pomera u pravcu  $\alpha$ -ugljenikovog atoma. Postoje dva razloga za ovo, prvi razlog je taj što je kiseonik, s obzirom da je ligatorski atom, elektropozitivniji od  $\alpha$ -ugljenikovog atoma. Drugi razlog leži u činjenici da se pomeranjem ka kiseoniku benzen manje udaljava od metala nego što je to slučaj kada se pomera u pravcu  $\alpha$ -ugljenika. Samim tim i elektrostatički i disperzioni doprinosi rastu za geometrije sa pozitivnim *offset* vrednostima. Minimum se nalazi na vrednosti od 1.2 Å sa vrednostima energije od -5.81 kcal/mol (BP86-D2), -5.96 kcal/mol (BLYP-D2) i -6.15 kcal/mol (TPSS-D2). Geometrija koja je predstavljena na slici 80, u kojoj je centar benzena tačno iznad kiseonikovog atoma, se nalazi na *offset* vrednosti od 1.55 Å. Krive koje se odnose na različite disperziona korigovane funkcionalne pokazuju dobro slaganje u celom opsegu. Izračunavanja sa B2PLYP funkcionalom su izostavljena iz već pomenutih razloga.

### 3. 2. 5. Steking interakcije između helatnih prstenova u model sistemima $[M(OC_3H_3O)(Cl)(CO)]_2$ (M = Ni, Pd i Pt)

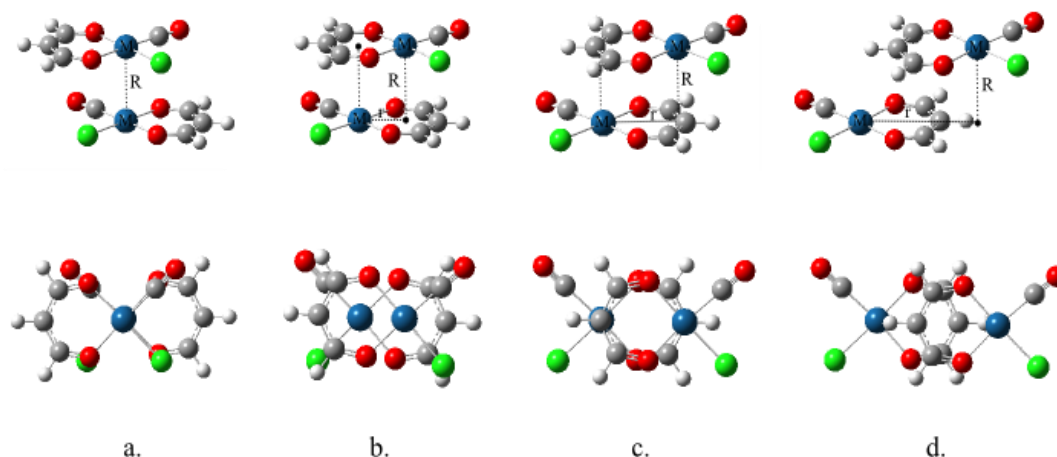
U poglavlju 3. 1. 1. su dati podaci o helat – helat steking interakcijama u kristalnim strukturama kvadratno-planarnih kompleksa prelaznih metala. Utvrđeno je da planarni helatni prstenovi koji poseduju delokalizovane  $\pi$ -sisteme često ulaze u građenje međusobnih steking interakcija i da je ovakav način pakovanja u kristalima čest. Takođe je pokazano da se helatni prstenovi nalaze u *paralelno-pomerenoj* geometriji, što je analogno steking interakcijama organskih aromatičnih molekula, i da se uglavnom javljaju u tri konformacije: *paralelnoj*, *prelaznoj* i *antiparalelnoj*.

U ovom delu rada će biti dati podaci o jačinama helat – helat steking interakcija tj. energijama dobijenim DFT-D proračunima na model sistemima  $[M(OC_3H_3O)(Cl)(CO)]$  dimera (M = Ni, Pd i Pt), koji su dobijeni tako što su metil grupe odgovarajućih *acetilacetato* kompleksa zamenjene vodonikovim atomima (slika 82). Korišćenjem ovakvih model sistema izbegnuti su doprinosi koji potiču od CH/ $\pi$  interakcija metil grupa i helatnog prstena. Proračuni su urađeni za dimere koji su u *antiparalelnoj* konformaciji. Uporedo su dati podaci o energijama između helatnih prstenova 'realnih' *acac*-kompleksa, proračuni su urađeni za  $[Pd(acac)(Cl)(CO)]$  –  $[Pd(acac)(Cl)(CO)]$  sistem, takođe u *antiparalelnoj* konformaciji (slika 85).

Geometrije izolovanih molekula,  $[M(OC_3H_3O)(Cl)(CO)]$  model sistema (M = Ni, Pd i Pt) kao i  $[Pd(acac)(Cl)(CO)]$  kompleksa su optimizovane koristeći B2PLYP-D2 metodu sa def2-TZVP bazisom. Slično kao u prethodnom slučaju, urađen je niz „*single point*“ izračunavanja, na B2PLYP-D2//def2-TZVP nivou, tako što su *offset* vrednosti (r) i normalna rastojanja (R) sistematski menjana. Efektivni potencijal jezgra (SDD) je korišćen za metale, kako bi se skratilo vreme izračunavanja i uzeli u obzir relativistički efekti unutrašnjih elektrona. RI (*Resolution of Identity*) aproksimacija je takođe korišćena kako bi se skratilo vreme izračunavanja.

S obzirom da se svi ovi proračuni odnose na molekule u gasnoj fazi, ovde su urađeni proračuni koji uključuju efekte rastvarača kao dielektričnog kontinuuma unutar COSMO (*COnductor-like Screening Model*) modela.<sup>87,179</sup> Tako da je procenjena

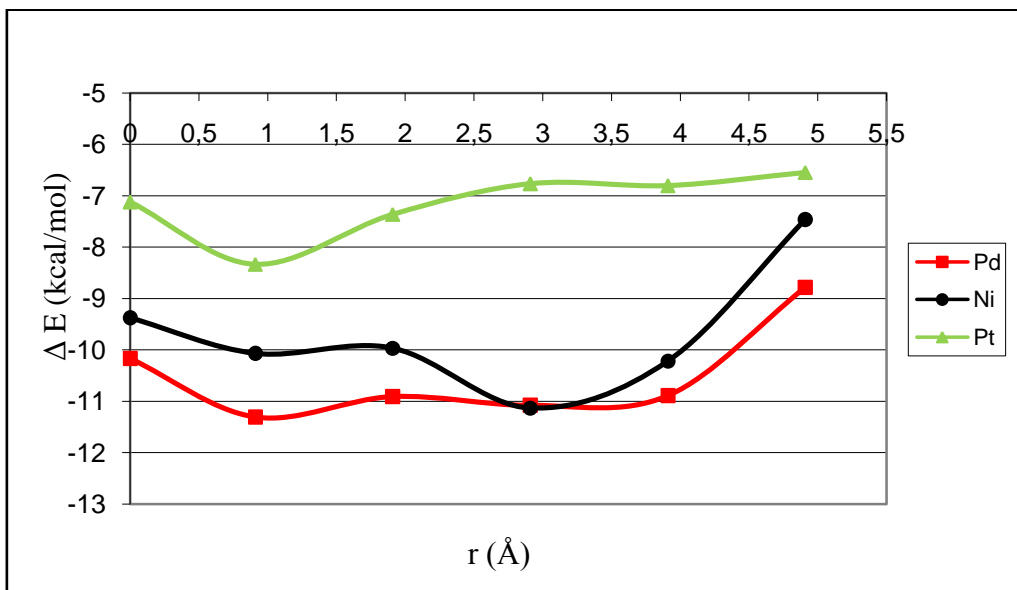
energija helat – helat interakcija u nekim uobičajenim rastvaračima kao što su heksan,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  i voda.



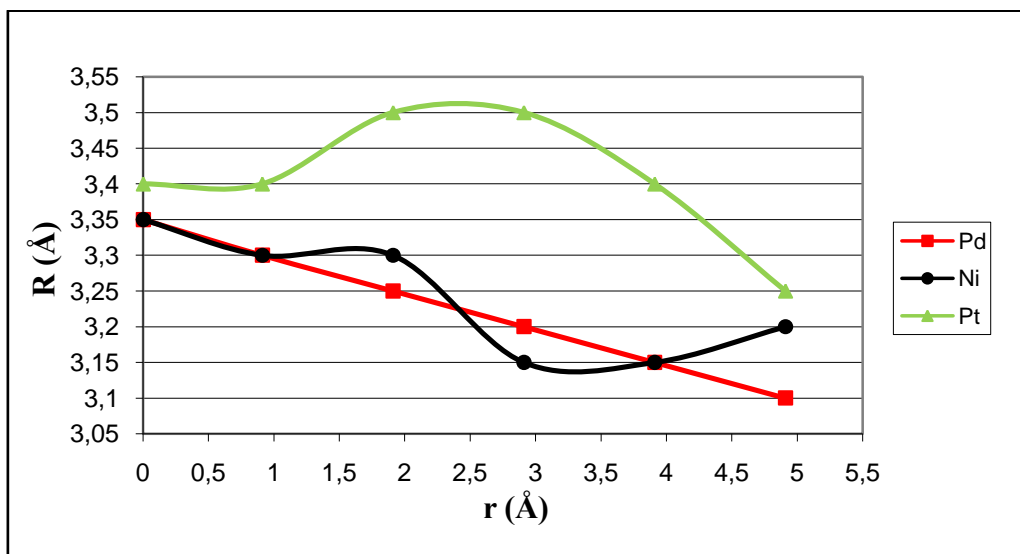
Slika 82.  $[\text{M}(\text{OC}_3\text{H}_3\text{O})(\text{Cl})(\text{CO})]_2$  model sistemi korišćeni u DFT izračunavanjima ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$  i  $\text{Pt}$ ). Dve perspektive četiri različite geometrije: (a) geometrija u kojoj je metal iznad metala, (b) geometrija u kojoj je metal iznad centroida helatnog prstena (c) geometrija u kojoj su centriodi helatnih prstenova jedan iznad drugog (*licem-ka-licu*) (d) geometrija u kojoj je centroid helatnog prstena iznad središnjeg C-atoma *acac*-helata (*paralelno-pomerena* geometrija). R predstavlja normalno rastojanje od ravni dva helatna prstena, dok r predstavlja *offset* vrednost (rastojanje od jednog metala do projekcije drugog metala). Model sistemi se nalaze u *antiparalelnoj* konformaciji.

Geometrije  $[\text{M}(\text{OC}_3\text{H}_3\text{O})(\text{Cl})(\text{CO})]$  dimera su sistematski menjane, tako što je jedan molekul  $[\text{M}(\text{OC}_3\text{H}_3\text{O})(\text{Cl})(\text{CO})]$  pomeran u odnosu na drugi duž ose koja prolazi kroz metal i centroid helata, počevši od geometrije u kojoj je jedan metal iznad drugog (*offset* vrednost;  $r = 0.0 \text{ \AA}$ ). *Offset* vrednost je povećavana u intervalima od  $1 \text{ \AA}$ , osim prve tačke u kojoj je *offset* vrednost  $0.91 \text{ \AA}$  (ovo je urađeno zato što je konformacija u kojoj je metal iznad centroida helata na *offset* vrednosti od  $1.91 \text{ \AA}$ ). Ovo važi za Pd i Pt model sisteme, dok u slučaju Ni model sistema centroid helata je udaljen od metala za  $1.78 \text{ \AA}$ . Za svaku *offset* vrednost, sistematski je menjano normalno rastojanje u intervalima od  $0.05 \text{ \AA}$ , kako bi se pronašle optimalne vrednosti. Krive ovako izračunatih interakcionih energija za *offset* vrednosti od  $0.0$  do  $4.91 \text{ \AA}$  su predstavljene na slici 83. Kao i u slučaju  $[\text{M}(\text{acac})_2]$  – benzen steking interakcija, ove krive pokazuju da su u celom opsegu interakcije najjače za  $[\text{Pd}(\text{OC}_3\text{H}_3\text{O})(\text{Cl})(\text{CO})]_2$ , a najslabije sa  $[\text{Pt}(\text{OC}_3\text{H}_3\text{O})(\text{Cl})(\text{CO})]_2$  model sistem.

a.



b.



Slika 83. Interakcione energije za  $[M(OC_3H_3O)(Cl)(CO)]_2$  model sisteme ( $M = Ni, Pd$  i  $Pt$ ) (a) i optimalna normalna rastojanja  $R$  (b), predstavljeni u funkciji *offset* vrednosti  $r$ . Izračunavanja su urađena na B2PLYP-D2//def2-TZVP nivou teorije, efektivni potencijal jezgra (SDD) je korišćen za metale.

Krive potencijalne energije za model sisteme Ni i Pd su sličnije po obliku i energijama u odnosu na krivu koja se odnosi na Pt-model sistem. Položaji tačaka na grafiku u kojima su metali jedan iznad drugog ( $r = 0.0 \text{ \AA}$ ) ukazuju na to da ne postoji nikakav poseban stabilizacioni efekat koji potiče od metal-metal interakcija (slika 82a). Štaviše, ove tačke predstavljaju jedan od maksimuma na grafiku. Ovo ukazuje na to da su nepovoljne elektrostatičke interakcije parcijalno pozitivnih metala jače u odnosu na stabilizaciju koja potiče od disperzionih efekata. Međutim, u ovoj geometriji ne postoji preklapanje između helatnih prstenova, već se helatni prsten jednog molekula preklapa sa C-M-Cl fragmentom drugog molekula (slika 82a). Sledeća tačka u kojoj je *offset* vrednost  $0.91 \text{ \AA}$ , predstavlja globalni minimum za Pd i Pt-model sisteme, za ovaj set geometrija, sa energijama interakcije od  $-11.31$  i  $-8.33 \text{ kcal/mol}$  respektivno. Daljim povećanjem *offset* vrednosti za  $1 \text{ \AA}$ , dolazi se do geometrije u kojoj su metali iznad centroida helata (slika 82b), za Ni i Pd sisteme ova tačka predstavlja drugi maksimum, dok je u slučaju Pt sistema energija u blagom porastu. Sledeća geometrija, *licem-kalicu*, predstavlja globalni minimum za  $[\text{Ni}(\text{OC}_3\text{H}_3\text{O})(\text{Cl})(\text{CO})]_2$  sistem, sa energijom interakcije od  $-11.13 \text{ kcal/mol}$  (slika 82c). U ovoj geometriji se metali nalaze gotovo iznad parcijalno negativnih ugljenika, međutim, jedino je u slučaju Ni-sistema primećena dodatna stabilizacija, oko  $1 \text{ kcal/mol}$  u odnosu na Pd-sistem (slika 83a). U slučaju Pt-sistema ne postoji nikakva stabilizacija, već ova tačka predstavlja maksimum na grafiku. U daljem nizu *paralelno-pomerenih* geometrija, helatni prstenovi su u sve manjem kontaktu, tako da interakcione energije sve više opadaju.

Što se tiče optimalnih normalnih rastojanja između ravni helata, za sva tri model sistema, trend je takav da povećanjem *offset* vrednosti, optimalna normalna rastojanja opadaju (slika 83b). Kao i u slučaju  $[\text{M}(\text{acac})_2]$  – benzen i  $[\text{M}(\text{OC}_3\text{H}_3\text{O})_2]$  – benzen interakcija, i u ovom slučaju su normalna rastojanja za Ni i Pd – model sisteme sličnija međusobno u odnosu na model sistem sa platinom. Opadanje vrednosti normalnih rastojanja, sa povećanjem *offset* vrednosti, je linearno za  $[\text{Pd}(\text{OC}_3\text{H}_3\text{O})(\text{Cl})(\text{CO})]_2$  sistem, sa manjim odstupanjem od linearnosti za  $[\text{Ni}(\text{OC}_3\text{H}_3\text{O})(\text{Cl})(\text{CO})]_2$  sistem, dok su u slučaju  $[\text{Pt}(\text{OC}_3\text{H}_3\text{O})(\text{Cl})(\text{CO})]_2$  sistema R-vrednosti veće i prate drugačiji trend (slika 83b). Ovo je u skladu sa većim vrednostima vdW radijusa platine ( $1.72 \text{ \AA}$ ) u odnosu na nikal i paladijum ( $1.63 \text{ \AA}$ ).<sup>117</sup>



Može se zaključiti da su ovako dobijene energije helat – helat steking interakcija jače u proseku za 4 – 4.5 kcal/mol u odnosu na helat – benzen steking interakcije izračunate za  $[M(OC_3H_3O)_2]$  – benzen sisteme, na istom nivou teorije (B2PLYP-D2//def2-TZVP).

Tabela 17. Interakcione energije ( $\Delta E$ ) za  $[M(OC_3H_3O)(Cl)(CO)]_2$  sisteme (M = Ni, Pd, Pt) u kcal/mol.

Nivo Teorije	Ni	Pd	Pt
<b>Početa geometrija sa offsetom <math>r = 0.0 \text{ \AA}</math><sup>a</sup></b>			
B2PLYP-D2//def2-TZVP	-9.38	-10.16	-7.12
B2PLYP//def2-TZVP	-3.59	-3.70	-5.62
vdW korekcija <sup>1</sup>	<b>5.79</b>	<b>6.46</b>	<b>1.50</b>
TPSS-D2//def2-TZVP	-10.27	-12.34	-5.42
TPSS//def2-TZVP	1.51	1.48	-0.50
vdW korekcija <sup>1</sup>	<b>11.78</b>	<b>13.82</b>	<b>4.92</b>
BP86-D2//def2-TZVP	-9.86	-12.02	-4.37
BP86//def2-TZVP	2.51	2.49	0.80
vdW korekcija <sup>1</sup>	<b>12.37</b>	<b>14.51</b>	<b>5.17</b>
<b>Geometrija licem-ka-licu<sup>b</sup></b>			
B2PLYP-D2//def2-TZVP	-11.13	-11.08	-6.76
B2PLYP//def2-TZVP	-3.17	-3.19	-4.64
vdW korekcija <sup>1</sup>	<b>7.96</b>	<b>7.89</b>	<b>2.12</b>
TPSS-D2//def2-TZVP	-12.17	-12.11	-4.02
TPSS//def2-TZVP	2.02	2.22	-0.14
vdW korekcija <sup>1</sup>	<b>14.19</b>	<b>14.33</b>	<b>3.88</b>
BP86-D2//def2-TZVP	-11.36	-11.77	-3.12
BP86//def2-TZVP	3.53	3.29	0.93
vdW korekcija <sup>1</sup>	<b>14.89</b>	<b>15.06</b>	<b>4.05</b>

<sup>1</sup>Razlika između disperziono korigovanih i nekorigovanih funkcionala.

<sup>a</sup>U ovoj geometriji metali se nalaze jedan iznad drugog na rastojanju od 3.35 Å za Ni i Pd; 3.4 Å za Pt - model sistem.

<sup>b</sup>U ovoj geometriji offset vrednosti iznose 2.91 Å za Pd i Pt; 2.78 Å za Ni - model sistem.

U tabeli 17. su date vrednosti interakcionih energija ( $\Delta E$ ) za sisteme  $[M(OC_3H_3O)(Cl)(CO)]_2$  koje se odnose na početnu geometriju ( $r = 0.0 \text{ \AA}$ ) i geometriju *licem-ka-licu*. Pored B2PLYP, korišćeni su TPSS i BP86 funkcionali kao i njihovi disperziono korigovani partneri: B2PLYP-D2, TPSS-D2 i BP86-D2. Svi proračuni su urađeni sa def2-TZVP bazisom. Razlika u vrednostima energije između korigovanih i nekorigovanih funkcionala (vdW korekcija) se odnosi na disperzionu energiju. Kao i u slučaju  $[M(acac)_2]$  – benzen i  $[M(OC_3H_3O)_2]$  – benzen interakcija, i kod ovih

interakcije disperziona energija je veoma bitan član ukupne interakcione energije. Energije koje daju nekorigovani TPSS i BP86 funkcionali su odbojne, dok B2PLYP (DFT + MP2) funkcional daje male privlačne energije. U svim primerima vdW korekcija je najveća za Pd i najmanja za Pt komplekse (tabela 17). Ovo je razlog zbog čega je interakciona energija za sistem  $[\text{Pd}(\text{OC}_3\text{H}_3\text{O})(\text{Cl})(\text{CO})]_2$  najveća u ovom nizu metala (slika 83).

U geometriji *licem-ka-licu* vrednosti energije, koje daju svi funkcionali, su jako slične za Ni i Pd sisteme (tabela 17). U ovoj tački postoji dodatna stabilizacija od oko 1 kcal/mol za  $[\text{Ni}(\text{OC}_3\text{H}_3\text{O})(\text{Cl})(\text{CO})]_2$  sistem, koja potiče od dva Ni – C kontakata. Ovo ukazuje na to da Ni gradi jače aksijalne veze sa ugljenikom u odnosu na Pd i Pt. Vrednosti disperzionih energija su veće za geometriju *licem-ka-licu* u odnosu na početnu geometriju ( $r = 0.0 \text{ \AA}$ ) (tabela 17). Ovo je razumljivo zato što su energije računane za helat – helat steking interakcije u *antiparalelnoj* konformaciji, tako da u početnoj geometriji, u kojoj su metali jedan iznad drugog, uopšte nema preklapanja između helata (slika 82a), već se helatni prstenovi preklapaju sa C – M – Cl fragmentom, dok se u geometriji *licem-ka-licu* helatni prstenovi nalaze tačno jedan iznad drugog.

Kako se svi dosadašnji proračuni odnose na izolovane sisteme (u vakuumu), za ovaj tip interakcija data je procena interakcione energije u rastvoru koristeći COSMO (*COnductor-like Screening Model*) solvatacioni model.<sup>87,179</sup> U ovom modelu rastvarač je predstavljen kao dielektrični polarizabilni kontinuum. U COSMO prilazu se uzima da je rastvarač idealni provodnik koji kompletno "zaklanja" gustinu naelektrisanja rastvorene supstance. Interakcija se onda modeluje u skladu sa konačnom dielektričnom konstantom koristeći jednostavan faktor:

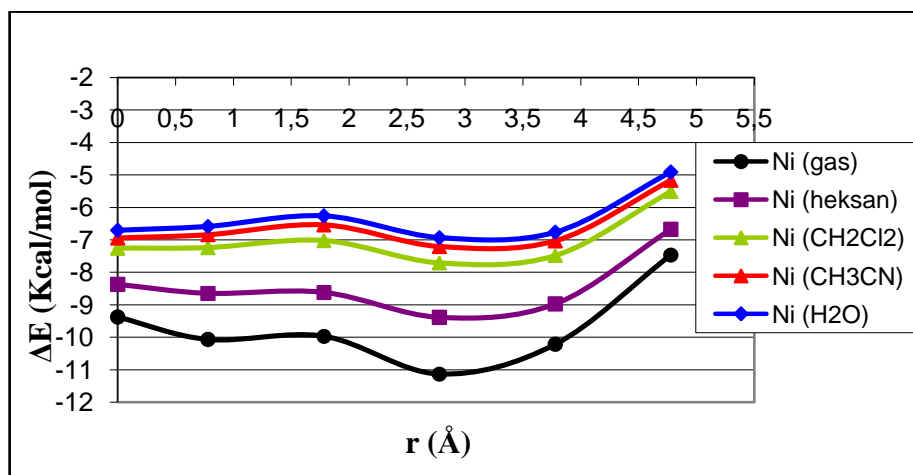
$$f(\epsilon) = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + x} \quad (13)$$

gde je utvrđeno da je  $x = \frac{1}{2}$  najbolja vrednost.<sup>179</sup> Najvažniji korak je konstrukcija molekulske površine koja okružuje rastvorenu supstancu. Pokazalo se da je najbolja vrednost ona koja je 1.2 puta veća od van der Waals-ove površine.<sup>179</sup> Osnovna ideja je da gustina naelektrisanja rastvorene supstance (nuklearna i elektronska) stvara kompenzujuće naelektrisanje na površini koje tada, zauzvrat, interaguje sa molekulskom

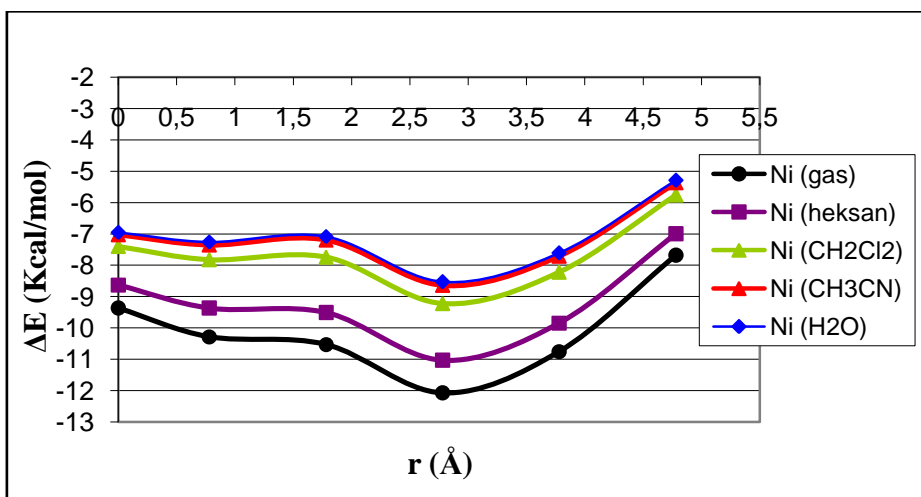
gustinom naelektrisanja. Tako da su neophodni iterativni procesi u cilju pronalaženja samo-saglasnih vrednosti "zaklonjenih" naelektrisanja i molekulske gustine naelektrisanja. Ovo je uključeno u proces samo-saglasnog polja sa razumnim povećanjem kompjuterskih zahteva (30-40% se povećava vreme izračunavanja).<sup>179</sup>

Proračuni su urađeni za  $[\text{Ni}(\text{OC}_3\text{H}_3\text{O})(\text{Cl})(\text{CO})]_2$  sistem koristeći B2PLYP-D2 i TPSS-D2 metode, kako bi se procenila jačina helat – helat steking interakcija u heksanu,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , acetonitrilu i vodi. Rastvarači su izabrani i poređani po porastu dielektrične konstante krećući se od nepolarnih kao što je heksan ( $\epsilon = 1.89$ ), nešto polarnijeg  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\epsilon = 9.08$ ) do polarnog acetonitrila ( $\epsilon = 36.6$ ) i vode ( $\epsilon = 80.4$ ).

a.



b.

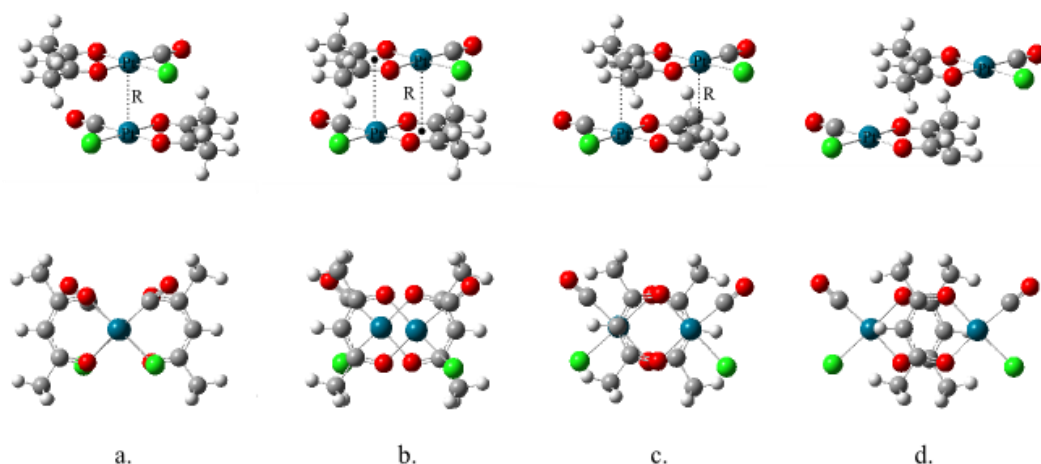


Slika 84. Interakcione energije ( $\Delta E$ ) predstavljene u funkciji *offset* vrednosti  $r$ , za  $[\text{Ni}(\text{OC}_3\text{H}_3\text{O})(\text{Cl})(\text{CO})]_2$  model sistem. Izračunavanja su urađena koristeći COSMO model na (a) B2PLYP-D2//def2-TZVP (b) TPSS-D2//def2-TZVP nivou teorije, efektivni potencijal jezgra (SDD) je korišćen za metale.

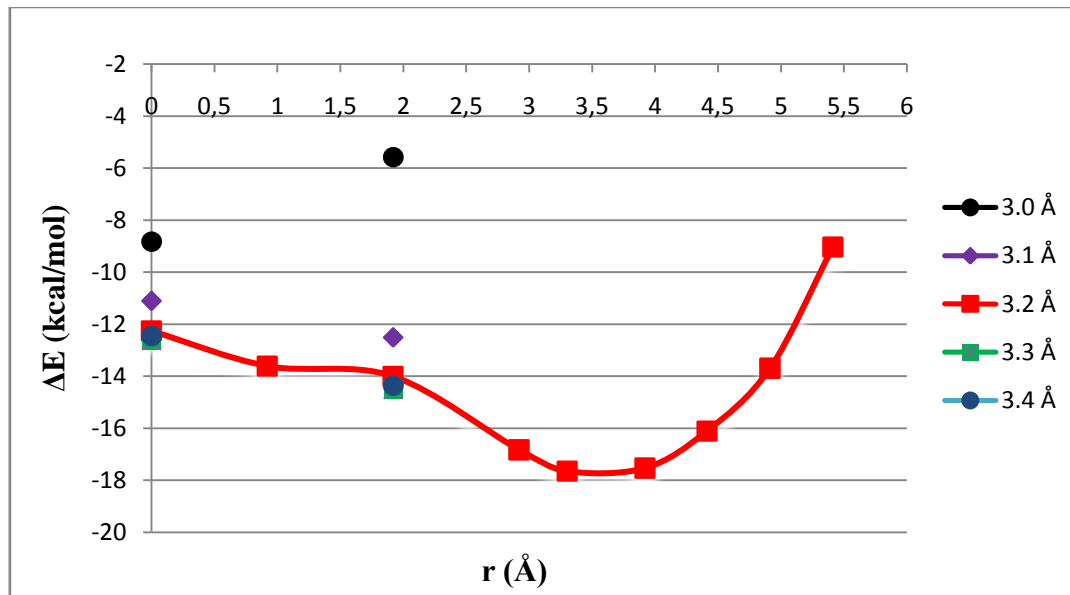
Sa grafika na slici 84. se vidi da su interakcije sve slabije kako polarnost rastvarača raste. Ovakav trend je isti za oba korišćena funkcionala gustine. Već u nepolarnom heksanu ( $\epsilon = 1.89$ ) interakcije su slabije u odnosu na gasnu fazu od 1 do 2 kcal/mol. U  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\epsilon = 9.08$ ), vrednosti energije opadaju sličnom stopom. Krećući se dalje ka acetonitrilu ( $\epsilon = 36.6$ ) i vodi ( $\epsilon = 80.4$ ) vrednosti interakcionih energija vrlo malo opadaju. Daljim povećavanjem dielektričkih konstanti, hipotetičkih rastvarača, bi se prešlo u kontinuum. Može se zaključiti, na osnovu primene ovog modela, da bi vrednosti energije interakcije opale za oko 5 kcal/mol, kada bi, hipotetički, ovi sistemi iz gasne faze prešli u krajnje polarni rastvarač kao što je voda. Naravno, ovakvo predviđanje je zasnovano samo na modelu dielektričnog polarizabilnog rastvarača koji "zaklanja" naelektrisanja, dok se u realnim slučajevima mora posmatrati i entropijski efekat, posebno hidrofobni efekat vode.

### **3. 2. 6. Steking interakcije između helatnih prstenova u dimerima kompleksa $[\text{Pd}(\textit{acac})(\text{Cl})(\text{CO})]$**

Kako bi se procenila jačina helat – helat steking interakcija u "realnim" *acetilacetonato* kompleksima i poredila sa predhodnim izračunavanjima, na odgovarajućim model sistemima, urađeni su proračuni na sistemu dimera kompleksa  $[\text{Pd}(\textit{acac})(\text{Cl})(\text{CO})]$ . Takođe su uzeti u obzir dimeri u kojima su helatni prstenovi u *antiparalelnoj* konformaciji, počevši od geometrije u kojoj su metali jedan iznad drugog ( $r = 0.0 \text{ \AA}$ ). Niz geometrija je, kao i u predhodnom slučaju, dobijen tako što je jedan molekul pomeran, duž ose koja spaja metal i centroid helata, prvo za vrednost od  $0.91 \text{ \AA}$ , a zatim za  $1$  i  $0.5 \text{ \AA}$ , dok je normalno rastojanje fiksirano na vrednost od  $3.2 \text{ \AA}$  (slika 85). Jedino su za početnu, i geometriju u kojoj je metal iznad centroida helata, računane vrednosti energije na različitim vrednostima normalnih rastojanja. Proračuni su urađeni uz pomoć B2PLYP-D2 metode koristeći def2-TZVP bazis. Takođe je korišćen efektivni potencijal jezgra (SDD), kao i RI aproksimacija.

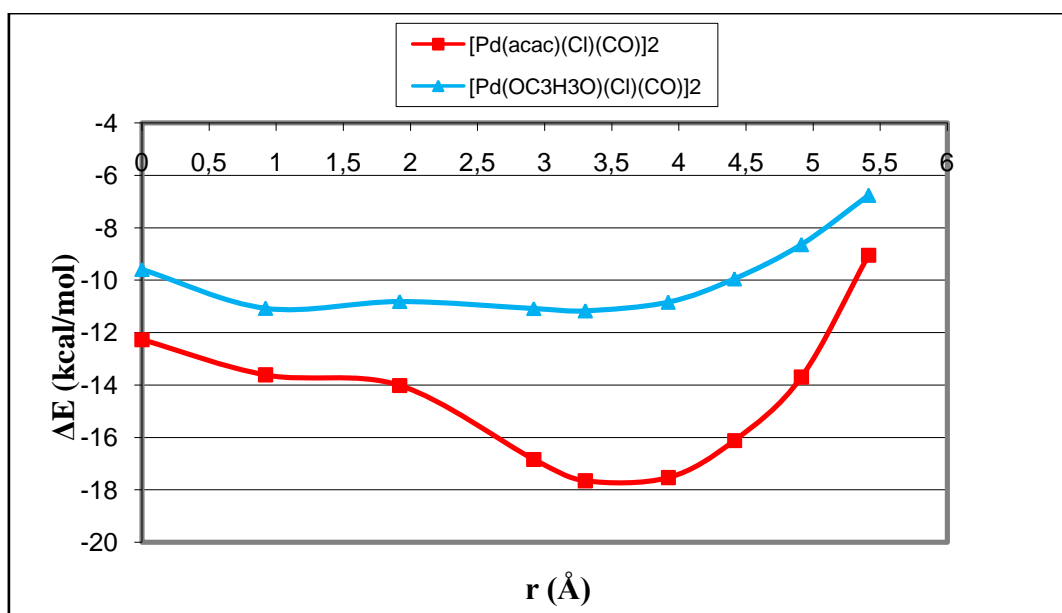


Slika 85.  $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{Cl})(\text{CO})]_2$  sistem korišćen u DFT izračunavanjima. Dve perspektive četiri različite geometrije: (a) geometrija u kojoj je paladijum iznad paladijuma, (b) geometrija u kojoj je paladijum iznad centroida helatnog prstena (c) geometrija u kojoj su centri helatnih prstenova jedan iznad drugog (*licem-ka-licu*) (d) geometrija u kojoj je centroid helatnog prstena iznad središnjeg C-atoma *acac*-helata (*paralelno-pomerena* geometrija). Vrednosti normalnog rastojanja R iznose 3.2 Å, dok r predstavlja *offset* vrednost (rastojanje od jednog metala do projekcije drugog metala). Kompleksi se nalaze u *antiparalelnoj* konformaciji.



Slika 86. Interakcione energije ( $\Delta E$ ) predstavljene u funkciji *offset* vrednosti r, za  $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{Cl})(\text{CO})]_2$  sistem. Izračunavanja su urađena na B2PLYP-D2//def2-TZVP nivou teorije, efektivni potencijal jezgra (SDD) je korišćen za paladijum.

Sa grafika se vidi da su vrednosti energije interakcija, za dve pomenute geometrije, gotovo identične u rasponu normalnih rastojanja od 3.2 – 3.4 Å, sa minimumom na 3.3 Å. Smanjenjem normalnih rastojanja do vrednosti od 3 Å, dolazi do značajnog smanjenja interakcionih energija. Ovo je u skladu sa distribucijom normalnih rastojanja u kristalnim strukturama koje sadrže izolovane šestočlane helate (slika 43b; poglavlje 3.1.1.1). Pik distribucije je u regionu od 3.3 do 3.5 Å, dok interakcije sa vrednostima normalnih rastojanja manjim od 3 Å, uopšte nisu pronađene. Sa grafika se vidi da je minimum u tački sa *offset* vrednošću od oko 3.3 Å. U ovoj geometriji atom paladijuma se nalazi iznad središnjeg C-atoma *acac*-helata, dok su vodonikovi atomi metil grupa u bliskom kontaktu sa O – atomima helata (na prosečnom rastojanju od 3.15 Å). Ukupnoj energiji interakcije u ovoj tački, koja iznosi 17.65 kcal/mol, značajno doprinose četiri CH...O interakcije. Daljim povećanjem *offset* vrednosti, metil grupe se sve više međusobno približavaju tako da dolazi do znatnog pada energije (slika 86).



Slika 87. Krive potencijalne energije koje se odnose na sisteme:  $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{Cl})(\text{CO})]_2$  (crvena linija) odnosno  $[\text{Pd}(\text{OC}_3\text{H}_3\text{O})(\text{Cl})(\text{CO})]_2$  (plava linija). Proračuni urađeni uz pomoć B2PLYP-D2 metode sa def2-TZVP bazisom. Efektivni potencijal jezgra (SDD) je korišćen za paladijum.

Na slici 87. je prikazano poređenje interakcionih energija za sisteme  $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{Cl})(\text{CO})]_2$  i  $[\text{Pd}(\text{OC}_3\text{H}_3\text{O})(\text{Cl})(\text{CO})]_2$ . Sa slike se vidi da su u celom opsegu *offset* vrednosti energije veće za  $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{Cl})(\text{CO})]_2$  sistem, u odnosu na  $[\text{Pd}(\text{OC}_3\text{H}_3\text{O})(\text{Cl})(\text{CO})]_2$  model sistem. Razlika u energijama, za prve tri geometrije, iznosi oko 2 kcal/mol, dok se daljim povećanjem *offset* vrednosti ova razlika znatno povećava. U početnim geometrijama metil grupe su daleko od helatnog prstena, tako da povećanje energije potiče jedino od elektronskih efekata,  $\pi$ -sistema *acac*-helata koji je nešto bogatiji elektronima, u odnosu na  $\text{OC}_3\text{H}_3\text{O}$  – helat, kome su uklonjene metil grupe (slika 87). Krećući se dalje, od geometrije u kojoj je paladijum iznad centroida helata ka geometrijama *licem-ka-licu* i *paralelno-pomeranim*, razlika u energijama se povećava i dostiže maksimum od 6.5 kcal/mol. Kao što je već pomenuto razlog za ovo leži u činjenici da se H-atomi metil grupa nalaze u sve bližem kontaktu sa O-atomima helata gradeći četiri  $\text{CH}\cdots\text{O}$  interakcije. Ako se od ove razlike od 6.5 kcal/mol, oduzmu vrednosti koje potiču od elektronske stabilizacije (oko 2 kcal/mol), dobija se da svaka  $\text{CH}\cdots\text{O}$  interakcija doprinosi stabilizaciji sistema za 1.12 kcal/mol. U kristalnim strukturama je pronađeno da *acetilacetonato* kompleksi kristališu u konformaciji koja se poklapa sa minimumom na grafiku (koja je vrlo blizu geometiji *licem-ka-licu*) (slika 44b; poglavlje 3.1.1.1).

## 4. Zaključak

Analizom podataka iz Kembričke kristalografske banke (CSD) data je evidencija o helat – helat steking interakcijama koje postoje u velikom broju kristalnih struktura neutralnih kvadratno – planarnih kompleksa. Pronađeno je 955 struktura u kojima postoje helat – helat steking interakcije. U velikom broju ovih struktura postoje dve ili više interakcija, tako da je pronađeno ukupno 1866 helat – helat steking interakcija. Podaci iz kristalnih struktura kompleksa u kojima su helatni prstenovi izolovani i kondenzovani, su analizirani odvojeno. Činjenica da postoje steking interakcije izolovanih helatnih prstenova ukazuje na to da helat – helat steking raspored nije samo posledica preklapanja organskih fragmenata i velikih delokalizovanih sistema. Analiza geometrija ovih interakcija pokazuje da se u najvećem broju slučajeva dva helatna prstena nalaze u *paralelnoj* ili *antiparalelnoj* orijentaciji. Normalna rastojanja su slična normalnim rastojanjima koja postoje u steking rasporedu organskih aromatičnih molekula. Međutim, *offset* vrednosti dva interagujuća helatna prstena, definisana uglom  $\beta$ , mogu biti različite od onih koje su primećene u drugim sistemima. Naime, u drugim sistemima, dva interagujuća prstena su u *paralelno – pomerenj* geometriji, dok dva interagujuća helatna prstena mogu biti pronađena i u geometriji *licem-ka-licu* (ili vrlo bliskoj). Veliki opseg vrednosti ugla  $\beta$  za helat – helat steking interakcije, je posledica interakcija celog velikog planarnog sistema.

U drugom poglavlju je data analiza steking interakcija u kristalnim strukturama kvadratno-planarnih kompleksa prelaznih metala, koji sadrže petočlane i šestočlane helatne prstenove kondenzovane sa  $C_6H_4$  prstenovima. Pronađena su dva tipa fragmenta za petočlane i jedan za šestočlane helatne prstenove. Vrednosti rastojanja između centroida  $C_6H_4 - C_6H_4$  ( $D_{AA}$ ) i  $C_6H_4 - helat$  ( $D_{CA}$ ) prstenova, pokazuje da je u najvećem broju intermolekulskih interakcija,  $C_6H_4$  prsten jednog molekula bliži helatnom nego  $C_6H_4$  prstenu drugog molekula. Parametar  $\Delta$  koji predstavlja razliku između ova dva rastojanja ( $\Delta = D_{AA} - D_{CA}$ ) u kompleksima koji sadrže sva tri fragmenta, u najvećem broju primera, ima pozitivnu vrednost ( $\Delta > 0$ ). Ovi rezultati ukazuju na preferenciju



C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> prstena za formiranje steking kontakata sa helatnim prstenovima. Ova preferencija je sveprisutna i ne zavisi od tipa metala.

U drugom delu ovog rada koji se odnosi na rezultate dobijene DFT-D proračunima, prvo su poređene energije za dimer benzena (*licem-ka-licu*) dobijene ovim metodama sa referentnim CCSD(T) podacima, a zatim su date i analizirane energije, prvo helat – benzen, a zatim i helat – helat steking interakcija. Što se tiče helat – benzen steking interakcija, proračuni su prvo urađeni na [M(*acac*)<sub>2</sub>] – benzen sistemima, a zatim na analognim model sistemima [M(OC<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>] – benzen (M = Ni, Pd, Pt), u kojima su metil grupe *acac*-helata zamenjene vodonicima. Proračuni su urađeni uz pomoć DFT-D (B2PLYP-D2, TPSS-D2 i BP86-D2) metoda sa def2-TZVP bazisom. Kako bi se ispitaio uticaj relativističke osnove na dobijene rezultate, urađeni su proračuni koristeći ZORA relativističku aproksimaciju. Takođe je ispitan uticaj primenjenog bazisa na dobijene rezultate i data procena energije na bazis set limitu. Poređenjem ovih rezultata sa SCS-MP2 i LCCSD(T) vrednostima dobijenim na [Ni(*acac*)<sub>2</sub>] – benzen sistemu, utvrđeno je da DFT-D metode precenjaju interakcione energije za 3 do 4 kcal/mol. Što se tiče [M(OC<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>] – benzen interakcija, pokazano je da su one u proseku 1 kcal/mol slabije. Može se zaključiti da su helat – benzen steking interakcije dva puta jače u odnosu na steking interakcije dva benzena, i slične po jačini steking interakcijama između benzena i naftalena. Energije i preferentne geometrije interakcija zavise od tipa metala u kompleksu. Za Ni i Pd komplekse najjače interakcije postoje u geometriji u kojoj se centar benzena nalazi iznad metala, dok u Pt kompleksima, najpovoljnija je *paralalno-pomerena* geometrija sa *offset* vrednošću od 3.5 Å. I u slučaju "realnih" *acac*-kompleksa i model sistema, najjače su interakcije za paladijum, a najslabije za platinu. Najveći doprinos privlačnoj energiji je disperziona.

Kako bi se procenila jačina helat – helat steking interakcija, urađeni su DFT-D (B2PLYP-D2, TPSS-D2 i BP86-D2) proračuni na model sistemima [M(OC<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O)(Cl)(CO)]<sub>2</sub> (M = Ni, Pd, Pt), kao i na [Pd(*acac*)(Cl)(CO)]<sub>2</sub> sistemu. Proračuni su urađeni za dimere koji su u *antiparalelnoj* konformaciji. Energije helat – helat steking interakcija, dobijene izračunavanjima na model sistemima, su jače od helat – benzen interakcija. Kao i u predhodnom slučaju interakcije su najače za Pd a najslabije za Pt sisteme. Što se tiče helat – helat steking interakcija u "realnim" *acac*-kompleksima, računatim za [Pd(*acac*)(Cl)(CO)]<sub>2</sub> sistem, energija dostiže vrednost od

17.65 kcal/mol u geometriji *licem-ka-licu*. U ovoj geometriji četiri CH $\cdots$ O interakcije doprinose stabilizaciji. Kako bi se procenila energija helat – helat steking interakcija u rastvoru, urađeni su proračuni koristeći COSMO solvatacioni model. Pokazano je da energije interakcije opadaju kako polarnost rastvarača raste.

## 5. Literatura

1. S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2004**, 25, 1463–1473.
2. T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen, *J. Molecular Electronic-Structure Theory*; J. Wiley: New York, **2000**.
3. S. Tsuzuki, T. Uchimaru, *Curr. Org. Chem.* **2006**, 10, 745.
4. D. Cremer, *Møller-Plesset Perturbation Theory*. WIREs *Comput. Mol. Sci.* **2011**.
5. S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimura, M. Mikami, *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 647.
6. R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press: Oxford, **1989**.
7. W. Koch, M. C. Holthausen, M. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*; Wiley-VCH: New York, **2001**.
8. M. Allen, D. J. Tozer, *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 11113.
9. U. Zimmerli, M. Parrinello, P. Koumoutsakos, *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 2693.
10. S. Tsuzuki, H. P. Luethi, *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 3949.
11. N. Kurita, H. Inoue, H. Sekino, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 370, 161.
12. X. Xu, W. A. Goddard, III, *Proc Natl Acad Sci USA* **2004**, 101, 2673.
13. S. Grimme, *Comput. Mol. Sci.* **2011**, 1, 211.
14. S. Grimme, J. Antony, T. Schwabe, C. Muck-Lichtenfeld, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, 5, 741.
15. J. Grafenstein, D. Cremer, *J. Chem. Phys.* **2009**, 130, 124105.
16. E. Johnson, I. Mackie, G. DiLabio, *J. Phys. Org. Chem.* **2009**, 22, 1127.
17. N. Kurita, H. Sekino, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 348, 139.
18. J. Sponer, J. Leszczynski, *J. Comput. Chem.* **1996**, 17, 841.
19. O. Couronne, Y. Ellinger, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 306, 71.
20. J. Perdew, P. Ziesche, H. Eschrig, eds. *Proceedings of the 21st Annual International Symposium on the Electronic Structure of Solids*. Akademie Verlag, Berlin, Germany; 1991.
21. A. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
22. C. Lee, W. Yang, R. Parr, *Phys. Rev B* **1988**, 37, 785.
23. A. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
24. P. Slavicek, R. Kalus, P. Paska, I. Odvarkova, P. Hobza, A. Malijeovsky, *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 2102.

25. C. Sherrill, T. Takatani, E. Hohenstein, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 10146.
26. J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
27. S. Grimme, *Angew. Chem. Int Ed.* **2006**, 45, 4460.
28. M. Dion, H. Rydberg, E. Schroder, D. Langreth, B. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 246401.
29. K. Lee, E. Murray, L. Kong, B. Lundqvist, D. Langreth, *Phys. Rev. B* **2010**, 82, 081101.
30. Y. Zhao, D. Truhlar, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41,157.
31. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104.
32. S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2004**, 25, 1463.
- 32a. L. Goerigk, S. Grimme S. *J. Chem. Theor. Comput.* **2010**, 6, 107.
33. P. Jurecka, J. Cerny, P. Hobza, D. Salahub, *J. Comput. Chem.* **2007**, 28, 555.
34. O. Lilienfeld, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, D. Sebastiani, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93, 153004.
35. H. B. G. Casimir, D. Polder, *Phys. Rev.* **1948**, 73, 360.
36. M. P. Waller, A. Robertazzi, J. A. Platts, D. E. Hibbs, P. A. Williams, *J. Comp. Chem.* **2006**, 27, 491.
37. I. Hyla Kryspin, G. Haufe, S. Grimme, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 3411.
38. X. Xu, W. A. Goddard, *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A* **2004**, 101, 2673.
39. X. Xu, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 2305.
40. J. Cerny, P. Hobza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 1624.
41. V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 12129.
42. A. Ruzsinszky A, J. P. Perdew, G. I. Csonka, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 11015.
43. Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 5121.
44. Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 4209.
45. E. G. Hohenstein, S. T. Chill, C. D. Sherrill, *J. Chem. Theory. Comput.* **2008**, 4,1996.
46. O. A. von Lilienfeld, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, D. Sebastiani, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93,153004.
47. O. A. von Lilienfeld, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, D. Sebastiani, *Phys. Rev. B* **2005**, 71, 195119.
48. G. Cinacchi, *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 057101.
49. T. Tkatchenko, O. A. von Lilienfeld, *Phys. Rev. B* **2006**, 73, 153406.

50. E. Tapavicza, I. Lin, O. A. von Lilienfeld, I. Tavernelli, M. Coutinho-Neto, U. Rothlisberger, *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, 3, 1673.
51. R. Ahlrichs, R. Penc, G. Scoles, *Chem. Phys.* **1977**, 19, 119.
52. Q. Wu, W. Yang, *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 515.
53. F. A. Gianturco, F. Paesani, M. Laranjeira, V. Vassilenko, M. Cunha, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 7832.
54. J. S. Cohen, R. T. Pack, *J. Chem. Phys.* **1974**, 61, 2372.
55. J-D. Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 106615.
56. S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, 27,1787.
57. A. D. Becke, E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 154101.
58. M. Zgarbova, M. Otyepka, J. Sponer, P. Hobza, P. Jurecka, *Phys Chem Chem Phys.* **2010**, 12, 10476.
59. B. Jeziorski, K. Szalewicz, 'Intermolecular Interactions by Perturbation Theory', in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, ed. P. von Rague-Schleyer, J. Wiley, New York, **1998**, 2, 1376.
60. K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **1971**, 55, 1236.
61. M. Swart, C. F. Guerra, F. M. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 16718.
62. M. Parac, M. Etinski, M. Perić, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.*, **2005**, 1, 1110.
63. P. Jurecka, J. Sponer, J. Cerny, P. Hobza, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, 8, 1985.
64. J. Antony, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 5287.
65. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 8554.
66. M. O. Sinnokrot, C. D. Sherrill, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 10656.
67. C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5525.
68. S. Tsuzuki, T. Uchimaru, K. Tanabe, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 102, 740.
69. S. Yao, U. Beginn, T. Gress, M. Lysetska, F. Wurthner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 8336.
70. M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 3902.
71. M. Rapacioli, F. Calvo, F. Spiegelman, C. Joblin, D. J. Wales, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 2487.
72. U. Rosch, S. Yao, R. Wortmann, F. Wurthner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, 45, 7026.
73. W. F. Claussen, *J. Chem. Phys.* **1951**, 19, 1425.
74. A. Khan, *J. Chem. Phys.*, **1999**, 110, 11884.

75. J. W. Dart, M. K. Lloyd, J. A. McCleverty, R. Mason, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 1197.
76. P. R. Branson, M. J. Green, *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1303.
77. R. Johnson, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1999**, 34, 203.
78. Y. Cohen, L. Avram, L. Frish, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 520.
79. S. Miya, Y. Yamamoto, H. Yamazaki, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1486.
80. A. L. Balch, V. J. Catalano, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3934.
81. C.-K. Koo, K.-L. Wong, K. C. Lau, W. Y. Wong, M. H. Lam, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 7689.
82. I. V. Kurnikov, L. D. Zusman, M. G. Kurnikova, R. S. Farid, D. N. Beratan, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5690.
83. J-P. Djukić, S. Grimme, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 2619.
84. S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 9095.
85. R. Huenerbein, B. Schirmer, J. Moellmann, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 6940.
86. B. W. Gung, X. Xue, H. J. Reich, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 364.
87. A. Klamt, G. Schurmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1993**, 2, 799.
88. Q. Wu, W. Yang, *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 515.
89. N. L. Allinger, Y. H. Yuh, J.-H. Lii, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8551.
90. A. Schafer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **1994**, 100, 5829.
91. D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr. *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 1358.
92. J. Moellmann, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 8500.
93. K. Pluhackova, S. Grimme, P. Hobza, *J. Phys. Chem. A*, **2008**, 112, 12469.
94. Y. Zhang, W. Yang, *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, 80, 890.
95. J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, 100, 136406.
96. T. Schwabe, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, 9, 3397.
97. J. A. Pople, R. Seeger, R. Krishnan, *Int. J. Quant. Chem.* **1977**, 12, 149.
98. J. R. Knowles, *Nature*, **1991**, 350, 121.
99. S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *Mod. Coord. Chem.* **2002**, 45.
100. C. Bonifaci, A. Ceccon, A. Gambaro, F. Manoli, L. Mantovani, P. Ganis, S. Santi, A. Venzo, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 577, 97.

101. C. Bonifaci, A. Ceccon, S. Santi, C. Mealli, R. W. Zoellner, R. *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, 240, 541.
102. P. Pyykko, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 597.
103. A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
104. J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822.
105. T. Schwabe, S. Grimme, J-P. Djukić, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14156.
106. a) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297; b) F. Weigend, M. Haser, H. Patzelt, R. Ahlrich, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 294, 143.
107. S. Grimme, C. Muuck-Lichtenfeld, J. Antony, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 3327.
108. J. Pipek, P. G. Mezey, *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 4916.
109. Z. D. Tomić, V. Leovac, S. Pokorni, D. Zobel, S. Zarić, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1222.
110. R. Fazlić, V. Divjaković, V. M. Leovac, S. Y. Chundak, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1991**, 47, 714.
111. H. Masuda, A. Odani, O. Yamauchi, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 624.
112. O. R. Nascimento, A. J. Costa-Filho, D. I. De Moraes, J. Ellena, L. F. Delboni, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 312, 133.
113. A. Castineiras, A. G. Sicilia-Zafra, J. M. Gonzalez-Perez, D. Choquesillo-Lazarte, Niclos-Gutierrez *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 6956.
114. W. Guan, J. Y. Sun, X. D. Zhang, Q. T. Liu, *Chem. Res. Chin. Univ.* **1998**, 19, 5.
115. Z. D. Tomić, S. B. Novaković, S. D. Zarić, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2215.
116. Z. D. Tomić, D. Sredojević, S. D. Zarić, *Crystal Growth & Design*, **2006**, 6, 29.
117. A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441.
118. D. Sredojević, Z. D. Tomić, S. D. Zarić, *Central European Journal of Chemistry* **2007**, 5(1), 20.
119. M. Nishio, M. Hirota, Y. Umezawa: *The CH/π interactions, Evidence, Nature and Consequences*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1998**.
120. M. Nishio, *Cryst. Eng. Comm.* **2004**, 6, 130.
121. D. Sredojević, G. A. Bogdanović, Z. D. Tomić, S. D. Zarić, *CrystEngComm*, **2007**, 9, 793.
122. G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1991**, 24, 290.
123. T. Steiner, G. R. Desiraju, *Chem. Commun.*, **1998**, 891.
124. O. Yamauchi, A. Odani, M. Takani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 3411.
125. H. Sigel, in *Coordination Chemistry-20*, ed. D. Banerjee, Pergamon Press, Oxford, **1980**, 27.

126. H. Sigel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1982**, 21, 389.
127. H. Sigel, *Pure Appl. Chem.*, **1989**, 61, 923.
128. H. Sigel, B. Song, *Met. Ions Biol. Syst.*, **1996**, 32, 135.
129. O. Yamauchi, A. Odani, H. Masuda, H. Sigel, *Met. Ions Biol. Syst.*, **1996**, 32, 207.
130. R. Malini-Balakrishnan, K. H. Scheller, U. K. Haring, R. Tribolet, H. Sigel, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 2067.
131. H. Masuda, O. Matsumoto, A. Odani, O. Yamauchi, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1988**, 783.
132. T. Sugimori, H. Masuda, N. Ohata, K. Koiwai, A. Odani, O. Yamauchi, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 576.
133. H. Masuda, T. Sugimori, A. Odani, O. Yamauchi, *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, 180, 73.
134. O. Yamauchi, A. Odani, T. Kohzuma, H. Masuda, K. Toriumi, K. Saito, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 4066.
135. F. Zhang, A. Odani, H. Masuda, O. Yamauchi, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 7148.
136. F. Zhang, T. Yajima, H. Masuda, A. Odani, O. Yamauchi, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 5777.
137. T. Sugimori, H. Masuda, O. Yamauchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1994**, 67, 131.
138. P. S. Subramanian, E. Suresh, P. Dastidar, S. Waghmode, D. Srinivas, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 4291.
139. T. Yajima, R. Takamido, Y. Shimazaki, A. Odani, Y. Nakabayashi, O. Yamauchi, *Dalton Trans.*, **2007**, 299.
140. Y. Shimazaki, M. Takani, O. Yamauchi, *Dalton Trans.*, **2009**, 7854.
141. F. H. Allen, J. E. Davies, J. J. Galloy, O. Johnson, O. Kennard, C. F. Macrae, E. M. Mitchell, G. F. Mitchell, J. M. Smith, D. G. Watson, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1991, 31, 187.
142. F. H. Allen, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 2002, 58, 380.
143. T. Sato, T. Tsuneda, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* 2005, 123, 104307.
144. E. J. Yurtsever, *Phys. Chem. A* 2009, 113, 924.
145. M. Rubes, O. Bludsky, P. Nachtigall, *ChemPhysChem* 2008, 9, 1702.
146. C. J. Janiak, *Chem. Soc., Dalton Trans.* 2000, 3885.
147. E. C. Lee, D. Kim, P. Jurecka, P. Tarakeshwar, P. Hobza, K. S. Kim, *K. J. Phys. Chem. A* 2007, 111, 3446.
148. R. Podeszwa, R. Bukowski, K. Szalewicz, *J. Phys. Chem. A* 2006, 110, 10345.
149. M. Pitonak, P. Neogrady, J. Rezac, P. Jurecka, M. Urban, P. Hobza, *J. Chem. Theory Comput.* 2008, 4, 1829.



150. M. Hamid, M. Zeller, A. D. Hunter, M. Mazhar, A. A.Tahir, Acta Crystallogr.,Sect.E, 2005, 61, 181.
151. U.Thewalt, Z.Anorg.Allg.Chem.1979, 451, 123.
152. P. Gouzerh, Y. Jeannin, F. Valentini, Transition Met.Chem. 1976, 1, 135.
153. G. V. Janjić, G. J. Andrić, A. Kapor, Ž. D. Bugarčić, S. D. Zarić, CrystEngComm, 2010,
154. T. J. Anderson, G. D. Jones, D. A. Vicic, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 8100.
155. W. Lu, B. X. Mi, M. C. W. Chan, Z. Hui, C-M. Che, N. Zhu, S-T. Lee, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 4958.
156. I. Moustakali, A. Tulinsky, J. Am. Chem. Soc. 1973, 95, 6811.
157. M. K. Milčić, B. D. Ostojić, S. D. Zarić, Inorg. Chem., 2007, 46, 109.
158. E. G. Hohenstein, C. D. Sherrill, J. Phys. Chem. A 2009, 113, 878.
159. D. M. Bates, J. A. Anderson, P. Oloyede, G. S. Tschumper, Phys. Chem. Chem. Phys., 2008, 10, 2775.
160. D. Sellmann, S. Funfgelder, G. Pohlmann, F. Knoch, M. Moll, Inorg. Chem. 1990, 29, 4772.
161. A. D. Ryabov, S. Otto, P. V. Samuleev, V. A. Polyakov, L. Alexandrova, G. M. Kazankov, S. Shova, M. Revenco, J. Lipkowski, M. H. Johansson, Inorg. Chem. 2002, 41, 4286.
162. J. Wan. S. Wang, Y. Wen, S. Ye, P. Ouyang, S. Zhang, Chem.Res.Chin.Univ. 2005, 21, 415.
163. O. Bludský, M. Rubeš, P. Soldán, P. Nachtigall, J. Chem. Phys. 2008, 128, 114102.
164. A. Puzder, M. Dion, D. C. Langreth, J. Chem. Phys. 2006, 124, 164105.
165. M. O. Sinnokrot, C. D. Sherrill, J. Phys. Chem. A 2004, 108,10200.
166. S. F. Boys, F. Bernardi, Mol. Phys. 1970, 19, 553.
167. J. W. G. Bloom, S. E. Wheeler, Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 7847.
168. S. Grimme, Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 3430.
169. M. K. Milčić, V. B.Medaković, D. N. Sredojević, N.O. Juranić, S. D. Zarić, Inorg. Chem. 2006, 45, 4755.
170. F. Neese, ORCA 2.8, University of Bonn, Bonn, Germany, <http://www.thch.uni-bonn.de/tc/orca/>.
171. <http://www.theochem.uni-stuttgart.de/pseudopotentials>
172. E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, J. Chem. Phys. 1993, 99, 4597.
173. F. Neese, J. Comp. Chem. 2003, 24, 1740.
174. D. A. Daugherty, Science, 1996, 271, 163.

175. J. C. Ma, D. A. Daugherty, *Chem. Rev.* 1997, 97, 1303.
176. J. Antony, S. Grimme, *J. Phys. Chem. A*, 2007, 111, 4862.
177. A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* 1992, 97, 2571.
178. A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* 1994, 100, 5829.
179. S. Sinnecker, A. Rajendran, A. Klamt, M. Diedenhofen, F. Neese, *J. Phys. Chem. A* 2006, 110, 2235.
180. J. C. Sancho-Garcia, A. J. Perez-Jimenez, *J.Chem.Phys.* 2009, 131, 084108/1.
181. D. B. Ninković, G. V. Janjić, D. Ž. Veljković, D. N. Sredojević, S. D. Zarić, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011,
182. H. J. Werner, M. Schutz, *J. Chem. Phys.* 2011, 135.
183. H. J. Werner, K. Pflüger, In *Annual Reports in Computational Chemistry*; C. S. David, Ed.; Elsevier: 2006, 2, 53.

## 5. Biografija

Dušan N. Sredojević je rođen 24. decembra 1979. godine u Kruševcu. Osnovnu školu završio je u Jasici, a srednju u Kruševcu. Na Hemijski fakultet, Univerziteta u Beogradu, studijska grupa diplomirani hemičar, upisao se školske 1998-99. godine. Diplomirao je u oktobru 2004. godine.

Novembra 2004. godine upisao je poslediplomske studije na Hemijskom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, pri Katedri za neorgansku hemiju. Od 2005. godine je zaposlen na Hemijskom fakultetu, Univerziteta u Beogradu kao istraživač pripravnik. Magistarsku tezu pod nazivom: „*Steking interakcije između helatnih i fenil prstenova u kvadratno-planarnim kompleksima prelaznih metala*“ odbranio je na Hemijskom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, marta 2009. godine, iz oblasti teorijske hemije. Rezultate svojih istraživanja objavio je u devet naučnih radova publikovanih u međunarodnim časopisima.<sup>1-9</sup>

1. Z. D. Tomić, **D. N. Sredojević** and S. D. Zarić, *Crystal Growth & Design.*, 2006, 6, 29-31.
2. M. K. Milčić, V. B. Medaković, **D. N. Sredojević**, N. O. Juranić and S. D. Zarić, *Inorg Chem.*, 2006, 45, 4755-4763.
3. **D. N. Sredojević**, Z. D. Tomić and S. D. Zarić, *Central European Journal of Chemistry.*, 2007, 5(1), 1-11.
4. **D. N. Sredojević**, G. A. Bogdanović, Z. D. Tomić and S. D. Zarić, *CrystEngComm.*, 2007, 9, 793-798.
5. Jean Pierre Djukić, Cédric Boulho, **Dušan Sredojević**, Carla Scheeren, Snežana Zarić, Louis Ricard and Michel Pfeffer, *Chemistry - A European Journal*, 2009, 15(41), 10830-10842.
6. P. H. Woebkenberg, J. G. Labram, J-M. Swiecicki, K. Parkhomenko, **D. Sredojević**, J-P. Gisselbrecht, D. M. de Leeuw, Bradley, D. S. Donal, J-P. Djukic, T. D. Anthopoulos, *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(18), 3673-3680.
7. **D. N. Sredojević**, Z. D. Tomić, S. D. Zarić, *Crystal Growth & Design*, 2010, 10(9), 3901-3908.
8. D. B. Ninković, G. V. Janjić, D. Ž. Veljković, **D. N. Sredojević**, S. D. Zarić, *ChemPhysChem*, 2011, 12 (18), 3511-3514.
9. **D. N. Sredojević**, D. Vojislavljević, Z. D. Tomić, S. D. Zarić, *Acta Crystallographica*. 2012, B68, 261-265.

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а DUŠAN N. SREDOJEVIĆ

број индекса \_\_\_\_\_

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

PROUČAVANJE STERICH INTERAKCIJA NIKELIJNIH PRSTENOVA  
U KVADRATNO-PLANSKIM KOMPLEKSIMA PRELAZNIH METALA

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 4. јун 2012.

D. Sredojević

Прилог 2.

### Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора DUŠAN SRĐKOJEVIĆ

Број индекса \_\_\_\_\_

Студијски програм DOKTOR HEMIJSKIH NAUKA

Наслов рада PROUČAVANJE STEKING INTERAKCIJA NEKATJIM PROSTOROVA U

Ментор DR. SVEŽANA ZARIĆ

XVODPAJKO-PLAZMIRNIM  
KOMPLESIMA  
PRELAZNIH  
METALA

Потписани/а DUŠAN SRĐKOJEVIĆ

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

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

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

Потпис докторанда

У Београду, 4. JUN 2012.

DS

Прилог 3.

### Изјава о коришћењу

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

PROUČAVANJE STEKING INTERAKCIJA HELATJIM PRSTEKNOVA  
U KVADRATNO-PLAVANARJIM KOMPLEKSIMA PELAALIN MATAIA

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 4. JUN, 2012

J. E. RA

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

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

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

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

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

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