

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ

ХЕМИЈСКИ ФАКУЛТЕТ

Ивана С. Ђорђевић

**Рачунарско моделовање октаедарских
комплекса хрома(III) и кобалта(III):
структурни, електронски и
спектроскопски аспекти**

Докторска дисертација

Београд, 2017

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF CHEMISTRY

Ivana S. Đorđević

**Computational modeling of the octahedral
complexes of chromium(III) and cobalt(III):
structural, electronic and
spectroscopic aspects**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2017

МЕНТОРИ И ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

МЕНТОРИ:

др Соња Грубишић, виши научни сарадник
ИХТМ, Универзитет у Београду

др Марио Златовић, ванредни професор
Хемијски факултет, Универзитет у Београду

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ:

др Милош Милчић, ванредни професор
Хемијски факултет, Универзитет у Београду

др Ненад Филиповић, ванредни професор
Пољопривредни факултет, Универзитет у Београду

др Наталија Половић, ванредни професор
Хемијски факултет, Универзитет у Београду

Датум одбране: _____

ЗАХВАЛНИЦА

Докторска дисертација је урађена на Катедри за Општу и неорганску хемију, Хемијског факултета, Универзитета у Београду.

Захваљујем се професору др Светозару Р. Никетићу, мом првом ментору, на указаном поверењу и пренетом знању из координационе и теоријске хемије.

Моји ментори, др Соња Грубишић и др Марио Златовић, несебично су ми пружали подршку и правим саветима омогућили реализацију ове дисертације, на чему сам им искрено захвална.

Захваљујем се др Ненаду Филиповићу, др Милошу Милчићу и др Наталији Половић, на драгоцену помоћу током израде и писања дисертације.

Својој породици и свима који су били уз мене, захваљујем се на великом стрпљењу и разумевању.

Мојој мајци
за сву љубав и пожртвовање

Рачунарско моделовање октаедарских комплекса хрома(III) и кобалта(III): структурни, електронски и спектроскопски аспекти

Резиме

Упркос четвородеценијским студијама, биохемија хром(III) јона и даље остаје права енигма. Тек на основу недавних студија и сазнања, створена је јаснија представа о значају хром(III) јона и његовој улози у метаболизму угљених хидрата и липида. Такође, захваљујући спектроскопским студијама, данас се значајно више зна о структури и улози олигопептида хромодулина, као и о његовим аминокиселинским остацима који координују хром(III) јон.

Доминантност експерименталних над теоријским студијама о хром(III) комплексима, послужила је као инспирација за развој новог молекулско-механичког модела. Током секвенцијалног развоја поља сила за октаедарске комплексе Cr(III), показано је да се фитовањем параметара поља сила наспрам структурних података и положаја вибрационих фреквенција, добија побољшано поље сила (VOFF). Такође, указано је на значај примене атомских наелектрисања израчунатих коришћењем савремених квантно-механичких приступа. Валидација новоразвијеног поља сила урађена је за серију биолошки релевантних хром(III) комплекса. Анализом резултата, потврђено је да ново развијено поље сила правилно репродукује структурне параметре, као и врсту и положаје вибрационих фреквенција.

Познато је да кобалт има кључну улогу у многим важним биолошким функцијама. Овај есенцијални метал прелазне серије је саставни део многобројних ензима, у којима је његова способност координације лиганда у директној вези са активношћу ових биомолекула. И поред тога, комплекси кобалта нису детаљно проучавани као потенцијални фармацеутски производи. Комплекси Co(III) са тио- и селеносемикарбазонима, дериватима Schiff-ових база,

привукли су пажњу истраживача, због широког спектра деловања (антифунгално, антибактеријско, антитуморно и цитотоксично).

Ради бољег разумевања физичко-хемијских својстава Co(III) комплекса са тио- и селеносемикарбазонима, примењене су модерне квантно-механичке методе. На основу анализе, одабран је DFT приступ са најбољим перформансама за предвиђање структурних, спектроскопских и електронских својстава ових једињења. Поред тога, примена TD-DFT прорачуна омогућила је боље разумевање електронских апсорпционих спектра, који су носиоци битних информација о електронским својствима и реактивности комплекса. Анализом вредности Fukui функција и дуалног дескриптора, идентификовани су нуклеофилни и електрофилни центри кобалт(III) комплекса.

Кључне речи: хром (III) комплекси, поље сила, молекулско моделовање, кобалт (III) комплекси, TD-DFT, Fukui функције, UV-Vis

Научна област: Хемија

Ужа научна област: Неорганска хемија

УДК број: 546

Computational modeling of the octahedral complexes of chromium (III) and cobalt (III): structural, electronic and spectroscopic aspects

Summary

Despite four-decade studies, the biochemistry of chromium (III) ion has remained a true enigma. Recent studies and findings have been provided a clearer notion of the importance of chromium (III) ion and its role in the carbohydrate and lipid metabolism. Thanks to spectroscopic studies as well, much more is known today about the structure and role of oligopeptide chromodulin, and its amino-acid residue which coordinates Chromium (III) ion.

The development of a new molecular-mechanical model has been inspired by the prevalence of experimental over theoretical studies of Chromium (III) complexes. During sequential development of the force field for octahedral Cr(III) complexes, it is shown that fitting the force field parameters to structural data and vibrational frequencies improved force field (VOFF) can be derived. Also, the significance of using atomic charges calculated by applying modern quantum mechanical approach, has been stressed. New force field has been validated for the series of biologically relevant Chromium (III) complexes. The analysis of the results has confirmed that newly developed force field properly reproduces structural parameters, the types and location of vibrational frequencies.

It is known that cobalt plays a crucial role in many significant biological functions. This essential transition metal element is a component of numerous enzymes, in which its ability to coordinate ligands is directly related to the activity of these biomolecules. Even so, cobalt complexes as inorganic pharmaceuticals haven't been thoroughly studied. Co(III) complexes with thio- and selenosemicarbazones, Schiff bases derivatives, have drawn researchers' attention due to their wide range of biological properties (antifungal, antibacterial, anticancer and cytotoxic).

Modern quantum mechanical approaches have been used to better understand the physical and chemical properties of Co (III) complexes with thio- and selenosemicarbazones. Based on the analysis, proper DFT method has been chosen, with its best performances in predicting structural, spectroscopic and electronic properties of these compounds. Additionally, the use of TD-DFT methods enabled better understanding of electronic absorption spectra, which carry important information on electronic properties and reactivity of complexes. The analysis of Fukui functions and dual descriptor has identified nucleophilic and electrophilic centres of Cobalt (III) complexes.

Keywords: Chromium (III) complexes, Cobalt (III) complexes, force field, Molecular modeling, TD-DFT, Fukui functions, UV-Vis

Area of science: Chemistry

Sub-area of science: Inorganic chemistry

UDC number: 546

Садржај

1. Увод	1
1.1. Биолошки релевантни хром(III) комплекси	1
1.2. Биолошки релевантни кобалт(III) комплекси	4
2. Молекулско моделовање	7
2.1. Молекулска механика	8
2.1.1. Конзистентно поље сила	10
2.2. Квантно-механичке методе	15
2.2.1. Hartree-Fock методе	17
2.2.2. Методе теорије функционала густине	18
2.2.3. Парцијална атомска наелектрисања	19
2.2.3.1. RESP наелектрисања	20
2.2.4. Fukui функције	21
2.3. Рачунарски детаљи	23
3. Резултати и дискусија: ММ моделовање хром(III) комплекса	24
3.1. Тестирање CFF алгоритма	24
3.2. Тестирање RESP методе	32
3.3. Примена ESP наелектрисања и генерисање CFF параметара	41
3.3.1. Моделовање пентааминхалогенидохром(III) комплекса	42
3.3.2. Моделовање хексааквахром(III) комплекса	47
3.3.3. Моделовање <i>tris</i> (оксалато)хромат(III) комплекса	49
3.3.4. Моделовање <i>tris</i> (глицинато)хром(III) комплекса	51
3.4. Валидација новог поља сила	53
3.4.1. Комплекс <i>trans</i> -тетрааквадихлоридохром(III)	54
3.4.2. Комплекси хрома(III) са пиколинском киселином	55

3.4.2.1. Комплекс <i>tris</i> (пиколинато)хром(III)	56
3.4.2.2. Комплекс <i>tris</i> (6-метилпиколинато)хром(III)	58
3.4.2.3. Комплекс диаква <i>bis</i> (6-аминопиколинато)хром(III)	59
3.4.2.4. Комплекс <i>bis</i> (μ -хидроксо) <i>tetrakis</i> (пиколинато)дихром(III)	61
3.4.3. Комплекс <i>bis</i> (цитрато)хромат(III)	62
3.4.4. Комплекс <i>bis</i> (етилендиамин)салицилато хромат(III)	64
3.4.5. Комплекс ди- μ -хидроксо- <i>bis</i> { <i>bis</i> [(L)аланинато]хром(III)}	66
4. Резултати и дискусија: QM моделовање кобалт(III) комплекса	69
4.1. Опис кристалних структура	69
4.2. Избор функционала и базис сета	72
4.3. UV-Vis спектри	78
4.4. Реактивност кобалт(III) комплекса	86
5. Закључак	96
6. Литература	99
7. Прилози	118

1. Увод

1.1. Биолошки релевантни хром(III) комплекси

Хром (Cr) је метал прелазне серије, релативно заступљен у природи, а најчешће је присутан у оксидационим стањима Cr(III) и Cr(IV). Још од првих студија 1950-тих година о биолошкој активности хрома,^{1,2} које су привукле пажњу јавности, улога овог метала у биолошким системима остаје неразјашњена. Такође, дискусија о хрому као есенцијалном елементу, још увек није добила коначан закључак. Насупрот научним недоумицама, конзумација и продаја суплемената који садрже хром бележи константан раст током претходних деценија.³ Због тога је 2004. године Национална академија наука Сједињених Америчких Држава издала препоруку о дневном уносу хрома(III) за одрасле.⁴

За разлику од хрома, биохемијска проучавања осталих метала прелазне серије значајно су напредовала, тако да је бар један тип металобиомолекула добро окарактерисан у смислу његове структуре, функције и начина деловања.⁵ И поред тога што је у најранијим биохемијским студијама,^{1,2} хром(III) идентификован као саставни део протеина под називом фактор толеранције на глукозу (**G**lucose **T**olerance **F**actor, **GTF**), његова структура и начин деловања, као и биомолекула одговорних за везивање хрома(III) није утврђена.

У биолошким системима, Cr(IV) се углавном налази у облику хроматног анјона, који се попут сулфата и фосфата, лако транспортује кроз ћелијске мембране.⁶ Насупрот томе, у биолошким системима Cr(III) формира велике молекуле попут тернарних комплекса са аминокиселинама и протеинима које ћелија тешко апсорбује.⁷ Сматра се да хром у тровалентном оксидационом стању има значајну улогу за правилан метаболизам угљених хидрата и липида.⁸⁻¹¹ Комерцијално најраспрострањенији суплемент, хром(III) хлорид ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), чији је активни облик *trans*- $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,^{12,13} замењен је хром(III) комплексима са органским лигандима, јер се боље апсорбују од неорганских хром(III) једињења.¹⁴ Како лиганди имају значајан утицај, нови Cr(III) комплекси се континуирано истражују, са циљем проналаaska лигатора који би побољшали

перформансе, у смислу веће биоактивности и биорасположивости, а снижене токсичности Cr(III) комплекса.¹⁵ Хром(III) комплекс са пиколинском киселином, највише је проучаван због свог позитивног утицаја у метаболизму угљених хидрата.¹⁶⁻¹⁹ Такође, повољан утицај у метаболизму угљених хидрата и липида утврђен је за хром(III) комплексе са ниацином,²⁰⁻²² салицилном,²³ лимунском,²⁴ јабучном,^{25,26} и пропионском киселином,^{27,28} метформином,³⁰ као и за хром(III) комплексе са аминокиселинама попут хистидина,³¹ метионина,³² глицина.³³ Велика пажња је посвећена истраживању Cr(III) комплекса са фениланилином у третману дијабетеса^{33,34} и кардиоваскуларних обољења,³⁵ нарочито због тога што не изазива оштећења дезоксирибонуклеинске киселине (ДНК), за разлику од комплекса Cr(III) са пиколинском киселином.³³

На основу истраживања о транспорту Cr(III),³⁶⁻³⁹ позната су само два биомолекула која везују Cr(III) јон - трансферин и олигопептид хромодулин, који се такође се назива и Low-molecular-weight chromium-binding substance, LMWCr. Сматра се да хром пасивном апсорпцијом из дигестивног тракта доспева у крвоток, одакле се транспортује трансферином у ткива и излучује из ткива помоћу хромодулина, који се сматра активним обликом хрома у биолошким системима.³⁹ Хромодулин се састоји само од одређених аминокиселина (глицина, аспартата, глутамата и цистеина) и чврсто везује четири јона хрома.^{40,41} Захваљујући спектроскопским студијама данас се значајно више зна о структури и улози хромодулина.^{37,42} Значајне информације о везивању јона хрома за С- или N-крај пептида, као и утврђивање који аминокиселински остаци координују хром(III) јон могу се добити на основу инфрацрвене (IR) спектроскопије.³⁹

За координациону преферентност Cr(III) јона скоро ексклузивно важи октаедарско окружење, што отежава карактеризацију биолошких врста чији је хром саставни део.⁵ Такође, спектроскопска карактеризација (UV-VIS, Ramman, NMR, Mossbauer) хром(III) комплекса је проблематична због његове d^3 електронске конфигурације и парамагнетичне природе.⁵ И поред ових потешкоћа, неупоредиво је већи број експерименталних у односу на број квантно-механичких студија које би могле да допринесу карактеризацији и разјашњењу улоге ових биоактивних комплекса.^{12,43-49} С друге стране, приметан је сталан развој и усавршавање молекулско-механичких (ММ) модела, који су погоднији за

моделовање великих система.⁵⁰⁻⁵² Због тога је као један од циљева постављен развој молекулско-механичког (ММ) модела који би омогућио карактеризацију структурних, конформационих и спектроскопских особина биолошки активних хром(III) комплекса. Употребом егзактних или приближних вредности експериментално одређених величина за опис молекулских система у својству параметара поља сила постиже се развој бољих и физички реалнијих молекулско-механичких модела. Парцијална наелектрисања атома су веома битни ММ параметри, јер на доминантан начин условљавају конформације и међумолекулске интеракције. У стандардној ММ процедури, наелектрисања се унапред додељују на основу типа атома, што може имати за последицу предефинисање атомских наелектрисања и занемаривање молекулског окружења атома. Алтернатива за одређивање експериментално немерљивих величина, попут атомских наелектрисања, свакако јесте израчунавање њихових вредности квантно-механичким приступом и методама које су из њега проистекле.

1.2. Биолошки релевантни кобалт(III) комплекси

Кобалт (Co) је метал прелазне серије, који је у природи најчешће присутан у оксидационим стањима Co(II) и Co(III). Убраја се у есенцијалне елементе и познато је неколико кобалт(III) комплекса са значајном биохемијском улогом. Витамин B12 (кобаламин), познат је и добро окарактерисан природни органометални комплекс, у коме се Co(III) јон налази у октаедарском, координационом окружењу.⁵³ Витамин B12 је кофактор бројних ензима, попут изомераза, метил-трансфераза и дехалогеназа.⁵⁴⁻⁵⁶ У остале изоловане и окарактерисане ензиме који садрже кобалт убрајају се: нитрил-хидратаза, пролидаза, глукозо-изомераза, метилмалонил-CoA карбокситрансфераза, алдехид-декарбонилаза, лизил-2,3-аминомутаза, метионил-аминопептидаза и бромопероксидаза.⁵⁵ Међутим, само нитрил-хидратаза поседује кобалт у тровалентном оксидационом стању,⁵⁵ као и у одређеним протеинима у којима Co(III) координира порфирински лиганд.⁵⁷

Иако кобалт има кључне улоге у многим важним биолошким функцијама и способност координације лиганата у активним местима ензима, комплекси кобалта нису детаљно проучавани као потенцијали фармацеутски производи, у поређењу са другим металима.⁵⁸

Комплексни Co(III) јон је нестабилан у води и подложен редукцији у Co(II) оксидациони облик. Координацијом са лигандима формирају се стабилни Co(III) комплекси, а најчешћи тип лиганда који се користи за стабилизацију Co(III) јона у воденим растворима су хелатни N,O доворски лиганди.⁵⁶ Комплекси кобалта(III) и N,O лигатора, деривата Schiff-ових база, пронашли су примену као антибактеријски или антивирусни агенси.⁵⁶ Познати, а можда и једини терапеутик на бази кобалта који је доспео до клиничких испитивања је Doxovic, комплекс Co(III) јона и Schiff-ове базе, који се показао ефикасан у борби против вируса херпеса, отпорног на лекове.^{58,59}

Schiff-ове базе се могу сврстати у најчешће коришћена органска једињења са разним индустријским применама као пигменти и боје,^{60,61} ласери и нелинеарни оптички системи,^{62,63} оптички системи чувања података,⁶⁴

сензитивних соларних хелија,^{65,66} али и са веома разноврсним фармаколошким применама.⁶⁷ Такође, релативно лака синтеза ових једињења, чини их лако доступним, а склоност ка формирању комплекса са готово свим металним јонима, значајно је допринела развоју координационе хемије.⁶⁸

Деривати хидразона и семикарбазона чине велику подкласу Schiff-ових база, а привукли су интересовање истраживача захваљујући својим разноврсним структурним карактеристикама и различитим хелирајућим својствима. Ови лиганди могу садржати различите донорске атоме (NNN, NNO или NNS),⁶⁹ што им омогућава монодентантни и вишедентантни начин координације металног центра. Поред тога, због постојања таутомерне равнотеже, постоји могућност координовања ових лиганда у неутралним и ањонским облицима, при чему настају моно- или бинуклеарни комплекси метала.^{70,71}

Пажњу научника привукла је студија четрдесетих година прошлог века, која је указала на антитуберкулозну активност испитиваних тиосемикарбазона и њихових комплекса са прелазним металима.⁷² Од тада су ови комплекси интензивно проучавани као потенцијална биолошки активна једињења, која показују широк спектар деловања као што су антифунгално, антибактеријско, антитуморно и цитотоксично.⁷³⁻⁷⁷

Комплекси кобалта са тиосемикарбазонима показали су израженију биолошку активност у поређењу са слободним лигандима.⁷⁴ Једињења сумпора и селена, аналога кетона и етара, позната су по својим антиоксидативним својствима и могу спречити оксидативна оштећења. Постоје бројне студије о учинку ових једињења у спречавању оксидативног стреса, који представља основни узрок кардиоваскуларних обољења, Alzheimer-ове болести и карцинома.⁷⁸ Такође, у једној компаративној студији утврђено је да су селеносемикарбазони бољи антиоксиданти од њихових сумпорних аналога.⁷⁹

Постоји мањи број студија о селеносемикарбазонима и њиховим комплексима у односу на аналоге сумпора и кисеоника. Познато је да селен може заменити сумпор код аминокиселина цистеина и метионина и да игра значајну улогу у биохемијским процесима као саставна компонента селенопротеина. Боље разумевање природе и последица ове супституције главни циљ је многих недавних биохемијских и теоријских студија.^{80,81}

Иако је значајан број Co(III) комплекса са дериватима Schiff-ових база, структурно и спектроскопски окарактерисан, а за већину утврђено постојање одређене биоактивности, још увек не постоји рационални дизајн ових једињења, као ни објашњење механизма њиховог деловања.⁵⁸ Боље разумевање физичко-хемијских својстава ових комплекса неопходно је за развој лекова на бази кобалта. Због тога је као други циљ овог рада постављено спровођење систематичне, теоријске анализе Co(III) комплекса са тио- и селеносемикарбазонима.

2. Молекулско моделовање

Рачунарска хемија је научна дисциплина која се веома брзо развија и постала је незаобилазна у савременом научном раду. Она обухвата примену хемијских, математичких и компјутерских вештина у циљу решавања различитих хемијских проблема. Битан аспект компјутерске хемије је теоријска хемија, која се може посматрати као математички опис хемијских система. Рачунарска хемија се бави моделовањем и компјутерском симулацијом молекулских система, па се често назива молекулско моделовање. Под називом молекулско моделовање подразумева се примена одређеног модела, којим је на математички начин описан систем. Одабрани модел користи се за добијање информација о особинама молекулског система, као и за симулацију или предвиђање експерименталних података.

У оквиру рачунарске хемије постоји више приступа молекулског моделовања, који користе различите математичке моделе. Најопштија подела укључује квантно-механички и молекулско-механички приступ. Како је теоријска хемија саставни део сваког модела за молекулско моделовање, то сваки од приступа подразумева увођење одређених апроксимација, које потичу из саме теорије, или су неопходне за конструкцију модела као математичког приказа реалног (хемијског) система. Оба поменута приступа молекулског моделовања заснивају се на Born-Oppenheimer-овој апроксимацији,⁸² по којој се кретања језгара и кретања електрона у молекулу могу посматрати одвојено, али је њихова интерпретација различита.

2.1. Молекулска механика

Молекулско-механички приступ детаљно је разматран у многобројној литератури.⁸³⁻⁸⁵ Код молекулско-механичког приступа Born-Oppenheimer-ова апроксимација се интерпретира на тај начин да се кретање електрона, као засебне честице, занемарује.⁸³ Молекул се посматра као скуп атома распоређених на потенцијалној енергетској површини, па се укупна енергија молекула у основном електронском стању изражава као функција координата језгара атома који чине посматрани молекулски систем. С теоријске стране, математички изрази енергија међуатомских интеракција представљају законе класичне механике (Newton-ова механика). У математичком погледу, типичан молекулско-механички модел укупну енергију молекула дату једначином (2.1.1) изражава као збир појединачних енергетских доприноса свих међуатомских интеракција, а ови доприноси су међусобно независни.

$$\begin{aligned} E_{\text{укупна}} &= \sum E_{\text{везивна}} + \sum E_{\text{невезивна}} = \\ &= \sum E_r + \sum E_\theta + \sum E_\phi + \sum E_{vdW} + \sum E_e \end{aligned} \quad (2.1.1)$$

Енергија везивних међуатомских интеракција $E_{\text{везивна}}$, обухвата енергије деформација дужина веза E_r , деформација углова E_θ и торзија E_ϕ , чији се доприноси представљају једначином хармонијског осцилатора (Hooke-ов закон). Енергија неvezивних међуатомских интеракција $E_{\text{невезивна}}$, изражава се у склопу van der Waals-ових E_{vdW} и Coulomb-ових доприноса E_e .

Иако се у молекулско-механичком приступу, молекулски системи представљају моделом који одражава законе класичне механике, а укупну енергију молекула изражава као функцију положаја језгара, битно је истаћи да су градивне јединице модела, атоми као целине. То значи да у молекулско-механичком моделу нису апсолутно елиминисани електронски доприноси, већ су

индиректно укључени путем адекватних вредности параметара, а најочигледније у склопу van der Waals-ових и електростатичких доприноса.

Енергетски доприноси изражавају се одговарајућим функцијама. Додељивањем параметара одговарајућем енергетском изразу (функцији) постиже се параметризација молекулског модела у молекулско-механичком приступу. Скуп свих параметара и функција назива се поље сила, па се молекулско-механичке методе често називају и методе поља сила.

Поред одговарајућих вредности, параметри поља сила морају задовољити и друге критеријуме. Адитивност параметара је битан критеријум, јер се укупна енергија молекула изражава као збир појединачних и независних енергетских доприноса. Преносивост параметара има кључну улогу у свестранијој примени одређеног поља сила. Стога треба да постоји могућност да се параметри, изведени из опсервабли једног молекула или мање групе молекула, примене за адекватну симулацију опсервабли другог, сродног молекула или више различитих врста молекула. Конзистентност поља сила одражава мултифункционалност одређеног поља сила и подразумева коришћење истих параметара за репродукцију већег броја различитих молекулских карактеристика.

За практичну реализацију молекулско-механичких прорачуна постоји већи број компјутерских програма (AMBER16,⁸⁶ UFF,⁸⁷ DREIDING⁸⁸) који се међусобно разликују по интерпретацији примењеног поља сила. Проблеми параметризације и преносивости параметара, довели су до развоја значајно реалистичнијих поља сила, која уместо параметара теже употреби правих вредности константи. Недовољна прецизност у репродукцији мерљивих особина попут инфрацрвених спектра, довела је до настанка поларизабилних поља сила, која користе специфичне функције за опис невезивних међуатомских интеракција и експанзије у истраживању могућности што квалитетнијих израчунавања (молекулско-механичког моделовања) поларизабилности и парцијалних атомских наелектрисања.

2.1.1. Конзистентно поље сила

Конзистентно поље сила (Consistent Force Field, CFF) је конформациони програм,⁸⁹ који је примењен за све молекулско-механичке прорачуне у оквиру овог рада. Овај програм развијен је за моделовање, пре свега, координационих једињења прелазних метала, са алгоритмом који испуњава специфичне захтеве за симулацију координационог окружења. Као и све молекулско-механичке методе, CFF методологија заснива се на израчунавању укупне потенцијалне енергије молекула као збира емпиријских функција потенцијалне енергије, које адекватно описују различите и појединачне међуатомске интеракције у молекулу.

Одабрани молекулски систем, као и специфични структурни и/или конформациони захтеви, одређују избор потенцијалних функција поља сила. У оквиру CFF алгоритма постоји могућност избора потенцијалних функција:

- За опис енергије која потиче од промене дужина веза доступне су хармонијска (квадратна) и Morse-ова функција;
- За опис енергије деформације углова могу се применити функције за везивни (bonded) или неvezивни (nonbonded) модел, као и функцију за деформације ван равни молекула;
- За опис енергије торзионих углова користе се почетни чланови Fourier-ове функције;
- За опис енергије неvezивних интеракција могуће је применити неколико Lennard-Jones-ових функција, док су електростатичке интеракције дефинисане помоћу Coulomb-овог закона.

Због већег броја имплементираних потенцијалних функција, Конзистентно поље сила превазилази могућности типичног молекулско-механичког модела. Такође, постоји могућност модификације, проширења имплементираних израза за потенцијалне енергије и увођења нових потенцијалних функција са циљем унапређења постојећег поља сила.

Развој молекулско-механичког модела за комплексе Ст(III), применом CFF програма отпочео је одабиром модел-једињења. Након иницијалног тестирања доступних CFF функција на модел-једињењима, била је могућа селекција потенцијалних функција које најбоље репрезентују прикупљене експерименталне податке.

Применом закона адитивности на појединачне енергетске доприносе међуатомских интеракција, у новом пољу сила укупна енергија молекула има математичку форму дату једначином:

$$E_t = \sum_r \frac{1}{2} k_r (r - r_0)^2 + \sum_\theta \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_\phi \frac{1}{2} k_\phi (1 + \cos n\phi) + \sum_{ij} \left[\frac{2}{3} \varepsilon \left(\frac{r}{r^*} \right)^{12} - \varepsilon \left(\frac{r}{r^*} \right)^6 \right] + \sum_{ij} \frac{e_i e_j}{D r_{ij}} \quad (2.1.1.1)$$

Израз за укупну енергију молекула садржи енергетске доприносе који потичу од интеракције између: два атома (везе, невезивне интеракције), три атома (валенциони углови) и четири атома (торзиони углови и деформације).

Интеракције у којима учествује пет или више атома експлицитно нису разматране, јер су индиректно укључене у комбинације претходно наведених интеракција. Такође, енергетски доприноси унакрсних чланова (cross-terms), којима се описује спрега између деформација дужина веза, валенционих углова и торзионих углова нису разматрани.

Први члан у једначини 2.1.1.1 представља потенцијалну енергију деформације дужине везе E_r . Овај допринос је исказан применом хармонијске (квадратне) једначине и представља функцију дужине везе у молекулу r , равнотежне дужине везе r_0 и константом силе за везу k_r .

Други члан одржава потенцијалну енергију деформације угла E_θ , која је изражена као хармонијска (квадратна) функција оптималног валенционог угла θ_0 , угла који није под напоном θ и константе силе за угао k_θ .

Потенцијална енергија деформације торзионог угла E_ϕ је изражена помоћу торзионог угла у молекулу ϕ , периодичности n и ротационе баријере k_ϕ .

За моделовање метал-лиганд везе одабран је везивни приступ на основу претходних молекулско-механичких проучавања октаедарских комплекса хрома са хелатним лигандима,⁹⁰⁻⁹³ која су указала на оправданост примене овог модела. У везивном приступу, метал-лиганд веза се моделује као ковалентна веза, са одговарајућим параметрима за везу (r , r_0 , k_r) и углове (θ , θ_0 , k_θ), док се у невезивном приступу метал-лиганд веза описује невезивним и електростатичким интеракцијама. У оквиру везивног модела, засебно су моделоване деформације *cis* и *trans* лиганд-метал-лиганд углова применом двеју потенцијалних функција са минимумима од 90° и 180° , уз примену одговарајућих константи углова k_θ (*cis*) и k_θ (*trans*).

Трећи члан у једначини за укупну енергију молекула E_ϕ представља торзиони потенцијал за сваку везу и исказан је водећим члановима Fourier-ове функције. На овај начин, допринос торзионих потенцијала је функција ротационе баријере k_ϕ , периодичности n (број минимума при пуној ротацији од 360° око осе везе) и торзионог угла у молекулу. Свака двострука веза описана је са четири торзиона угла, док за једноструку везу постоји девет торзионих углова. Иако се торзиони потенцијали једноструких и двоструких веза описују истом врстом функција, у њима фигуришу различите вредности за константу силе k_ϕ и за мултиплетност n . За један тип везе користе се исте висине торзионих баријера и подешене су тако да њихова сума одражава ефективну баријеру посматране везе.

Четврти члан E_ω представља потенцијалну енергију која потиче од деформација ван равни молекула (out of plane bending), а карактеристична је за молекуле који садрже атоме са три копланарне везе, односно структуре са sp^2 хибридованим атомима. У примењеној верзији CFF програма степен деформације ван равни се дефинише као висина пирамиде коју образују централни атом и раван коју дефинишу три периферна атома у тригоналном фрагменту. Овакво моделовање деформација ван равни, засновано на методи висине пирамиде, представља најопштији приступ и независно је од дужина веза, па је примењиво на све физички могуће тригоналне фрагменте. Енергија одступања од планарности за посматрани тригонални фрагмент израчунава се применом хармонијске једначине као функције константе деформација ван равни

k_o и висине пирамиде h . Овај допринос је обрачунаван за све хром(III) комплексе чији лиганди садрже карбоксилну групу или планарне цикличне фрагменте.

Пети члан E_{vdW} у једначини (2.1.1.1) одражава енергетски допринос van der Waals-ових и London-ових интеракција и израчунава се применом Lennard-Jones-ове "12-6" функције. У овој функцији фигурира параметар за дубину Lennard-Jones-ове јаме ϵ , равнотежно растојање молекула на основу Lennard-Jones-ове функције r^* и међуатомско растојање у молекулу r_{ij} .

Шести члан E_e представља енергију електростатичких интеракција између два центра наелектрисања q , на растојању r_{ij} и диелектричном константом средине D у којој се ови центри налазе. Енергетски доприноси ових интеракција израчунавају се на основу Coulomb-овог закона, а парцијална атомска наелектрисања добијена су применом квантно-механичких метода.

Уколико другачије није наведено, поља сила је у параметризовано на основу две различите врсте атома угљеника, кисеоника и азота (sp^2 и sp^3) и један тип за сваки од водоника, халогеног атома и метала. Параметризација поља сила рађена је систематски како би се постигло најбоље слагање између израчунатих и експерименталних структурних вредности.

Реоптимизација параметара поља сила након увођења нових парцијалних атомских наелектрисања, као и оор функција, првенствено је рађена на једноставнијим модел-једињењима, а затим је проширена на знатно сложеније Cr(III) комплексе.

Оптимизација молекула представља налажење равнотежне (оптималне) конформације молекула. Како је у CFF програмском логаритму E_{total} функција координата атома, $E_{total} = f(x_i, y_j, z_k)$, диференцијал укупне енергије по координатама даје минимум функције који одговара оптималној конформацији.

CFF програм користи три методе минимизације укупне енергије молекула:

- Метода најстрмијег спуста (steepest-descent) испитује ток $E_{total} = f(x_i, y_j, z_k)$ функције налажењем првог извода по координатама у релативно великим, па тиме и недовољно прецизним итеративним корацима.
- Fletcher-Powell-ова метода такође налази први извод енергије по координатама, али су итеративни кораци мањи и прецизнији. Њеном применом молекула се налази у близини минимума уз спору конвергенцију.
- Newton-Raphson-ова метода је крајња метода минимизације енергије која проналази други извод $E_{total} = f(x_i, y_j, z_k)$ функције, односно минимум на површини потенцијалне енергије.

Геометријска оптимизација траје све док квадратни корен суме квадрата извода укупне енергије (rms градијент) не буде мањи од $10^{-6} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$.

2.2. Квантно-механичке методе

Квантно-механичке методе заснивају се на принципима (постулатима) квантне теорије којом се описују атомски и субатомски системи и појаве. Schrödinger-ова једначина представља математички опис вишеелектронског система:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.2.1)$$

у којој Хамилтонијан \hat{H} представља квантно-механички оператор енергије и садржи све енергетске доприносе за дати систем:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^{el.} \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_A^{nu.} \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \sum_i^{el.} \sum_A^{nu.} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i \neq j}^{el.} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A \neq B}^{nu.} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.2.2)$$

у коме се ознаке А и В се односе на језгра, i и j означавају електроне, а Z и M на наелектрисање и масу. Први и други члан у једначини 2.2.2, су кинетичке енергије електрона и језгара. Последња три члана описују редом електростатичке интеракције језгро-електрон, електрон-електрон и језгро-језгро.

Све квантно-механичке методе молекулског моделовања имају за циљ решавање Schrödinger-ове једначине. До квантно-механичких модела долази се применом низа апроксимација путем којих се комплексне функцијске форме замењују поједностављеним функцијама, користе просечне вредности, или налазе приближна решења диференцијалних једначина. Применом Born-Oppenheimer-ове апроксимације значајано се редукује комплексност Schrödinger-ове једначине и омогућава раздвајање на део који описује нуклеарну таласну функцију и део који представља електронску таласну функцију. На тај начин могуће је пронаћи решење електронског дела при чему је зависност електронске таласне функције

од нуклеарне таласне функције сведена само на параметарску зависност од положаја (координата) језгара:

$$\hat{H}^{el}\Psi^{el} = E^{el}\Psi^{el} \quad (2.2.3)$$

$$\hat{H}^{el} = -\frac{1}{2}\sum_i^{el.} \nabla_i^2 - \sum_i^{el.} \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i \neq j}^{el.} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.2.4)$$

Члан који представља кинетичку енергију језгара се занемарује, а члан који описује интеракције између језгара постаје константан. Укупна енергија система добија се као збир електронске енергије и енергије интеракције језгара.

Међутим, опис вишеелектронских система и даље је веома комплексан, па све квантно-механичке методе користе модел независних честица, по коме се кретање посматраног електрона сматра независним од кретања других електрона у систему. Овом апроксимацијом се интеракције између честица значајно поједностављују, па се разматрају само одређене интеракције, или се урачунавају њихови просечни доприноси.

Методе које имају за циљ решавање електронске Schrödinger-ове једначине често се називају "методе електронске структуре". Такође је честа подела квантно-механичких методе на "Ab-initio" и "Semi-empirical" методе. Ab-initio методе не користе експерименталне податке директно приликом решавања Schrödinger-ове једначине, али их користе за упоређивањ израчунатих вредности и побољшање модела. Код semi-empirical метода интегрални у Schrödinger-овој једначини се одређују директно из експерименталних података, израчунавају из аналитичких формула помоћу ab-initio метода, или применом погодних параметарских израза.

Постоји многобројна литература у којој се може наћи детаљан опис квантно-механичких метода.⁹⁴⁻⁹⁶ Овде ће укратко бити размотрене квантно-механичке методе које су коришћене за моделовање испитиваних хром(III) и кобалт(III) комплекса.

2.2.1. Hartree-Fock методе

По Hartree-Fock методи, сваки електрон је описан таласном функцијом, односно обрбиталом. Schrödinger-ова једначина се решава итеративно, проналажењем одговарајућих коефицијената таласне функције.

Како сваки електрон има различиту таласну функцију, скуп свих таласних функција за електроне и њиховим комбиновањем добија се скуп таласних функција које се називају атомске орбитале. Затим, да би се изградио молекул из атома, формира се скуп и комбинују све атомске орбитале у једну молекулску орбиталу.

Почиње се са пробном функцијом, односно додељивањем одређених орбиталних коефицијената. Она се користи за израчунавање очекиване енергије и новог сета орбиталних коефицијената, који се онда користи за добијање нове енергије и новог сета орбитала. Процедура се наставља итеративно све док енергије и орбитални коефицијенти не остану константни из једне у другу итерацију.

Ова метода не укључује електронску корелацију, већ узима просечан ефекат електронског одбијања, што често има за последицу недовољно прецизно израчунавање енергија система. Међутим, полазећи од Hartree-Fock методе, временом су развијени нови приступи (post Hartree-Fock), који на различите начине урачунавају међуелектронске интеракције, те дају значајно боље вредности израчунатих енергија.

2.2.2. Методе теорије функционала густине

Теорија функционала густине (**Density Functional Theory, DFT**) заснива се постојању везе између електронске густине и укупне енергије система. На основу ове везе енергија система се може једнозначно дефинисати његовом електронском густином. Главни циљ ове методе је коришћење функције електронске густине $\rho(x, y, z)$, као основне величине уместо сложених електронских таласних функција. Предност DFT приступа огледа се у томе што је густина електрона експериментално мерљива величина и може се одредити применом дифракције X-зрака или дифракцијом електрона.⁹⁷ Такође, густина електрона је функција само позиције, а то значи да зависи само од три променљиве (x, y и z), односно координата, док је таласна функција молекула са n електрона функција $4n$ променљивих. Данашње DFT методе користе Kohn-Sham-ове једначине чијим се решавањем проналази густина основног стања и енергија почетног система. Прецизност DFT метода зависи само од апроксимација уведених у дефинисање функционала који третира ефекат измене и корелације електрона. То је уједно и главни проблем DFT метода, јер тачне вредности (форме) функционала измене и корелације електрона нису познате, осим у случају слободног електронског гаса и тешко их је конструисати.

2.2.3. Парцијална атомска наелектрисања

Познати су многи начини за добијање парцијалних атомских наелектрисања молекула. Неки су дефинисани у Hilbert-овом, а други у Euclidean-овом простору. Међу првим методама, које се заснивају на таласној функцији су Mulliken-ова популациона анализа,⁹⁸ а касније и побољшане верзије Lowdin-a⁹⁹ и NPA.¹⁰⁰ Бадер-ова теорија атома у молекулима (AIM)⁹⁷ такође се може класификовати као метода Hilbert-овог простора.

У последње време, више се користе методе засноване на фитовању вредности наелектрисања (методом најмањег квадрата) у односу на молекулски електро-статички потенцијал (**M**olecular **E**lectrostatic **P**otential, MEP), при чему се прорачуни раде на више тачака у Euclidean-овом простору око молекула. Следеће методе спадају у поменућу групу CHELP,¹⁰¹ CHELPG,¹⁰² Merz-Kollman (МК),¹⁰³ ESP¹⁰⁴ и RESP,¹⁰⁵ а међусобно се разликују углавном при избору тачака. Нажалост, ни једна од метода не даје тачне вредности парцијалних атомских наелектрисања, јер ове величине нису квантно-механичке обсервабле и не могу се мерити експериментално.

2.2.3.1. RESP наелектрисања

У RESP (**R**estrained **E**lectrostatic **P**otential, RESP) процедури,¹⁰⁵ парцијална атомска наелектрисања добијају се итеративно оптимизацијом фитовања вредности атомских наелектрисања χ_{esp} у односу на молекулски електростатички потенцијал V_{QM} и Coulomb-ове апроксимације монополних интеракција (последњи члан) према једначини:

$$\chi_{esp}^2 = \sum_i^{points} \left(V_{QM} - \sum_j^{atoms} \frac{q_j}{R_{ij}} \right)^2 \quad (2.2.3.1.1)$$

Такође, алгоритам омогућава контролу вредности парцијалних атомских наелектрисања помоћу хиперболичне, рестрикционе функције:

$$\chi_{resp}^2 = \chi_{esp}^2 + \chi_{rstr}^2 = \chi_{esp}^2 + \kappa_{rstr} \sum_j^{atoms} \left[(q_j^2 + b^2)^{\frac{1}{2}} - b \right] \quad (2.2.3.1.2)$$

у којој се параметром κ_{rstr} контролише степен рестрикције. Применом овог рестрикционог параметра, могуће је смањити разлику између поларних атома, што је често важно код органских молекула.¹⁰⁸

2.2.4. Fukui funkcije

Развој теорије функционала густине хемијске реактивности омогућио је увођење многих емпиријских хемијских појмова као што су електронегативност,¹⁰⁹ тврдоћа,¹¹⁰ Fukui функције,¹¹¹ електрофилност,¹¹² и други. Анализа електронске густине је од фундаменталног значаја за разумевање хемијске реактивности молекула. Један од најефикаснијих приступа за истраживање молекулске реактивности предложили су Parr and Yang,^{111,113-115} који су показали да су делови молекула са највећим вредностима Fukui функција $f(r)$ уједно и најреактивнији. Fukui функција $f(r)$ се дефинише као промена густине електрона при датом положају након промене у броју електрона (једначина 2.2.4.1), где $\rho(r)$ је укупна густина електрона молекула, N је број електрона и $v(r)$ је спољашњи потенцијал који потиче од језгра. Генерално спољни потенцијал потиче само од наелетрисања језгра, тако да се $v(r)$ за изоловани хемијски систем може посматрати у смислу координата језгра.

$$f(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (2.2.4.1)$$

Вредности Fukui функција могу се израчунати на основу електронске густине молекула за процену реактивности хемијског система према нуклеофилном, електрофилном и радикалном нападу (јед. 2.2.4.2, 2.2.4.3 и 2.2.4.4) где $\rho_N(r)$, $\rho_{N+1}(r)$ и $\rho_{N-1}(r)$ су електронске густине молекула у неутралном, анјонском и катјонском облику:

$$f^+(r) = \rho_{N+1}(r) - \rho_N(r) \approx \rho^{LUMO}(r) \quad (2.2.4.2)$$

$$f^-(r) = \rho_N(r) - \rho_{N-1}(r) \approx \rho^{HOMO}(r) \quad (2.2.4.3)$$

$$f^0(r) = \frac{f^+(r) + f^-(r)}{2} = \frac{\rho_{N+1}(r) - \rho_{N-1}(r)}{2} \approx \frac{\rho^{HOMO}(r) + \rho^{LUMO}(r)}{2} \quad (2.2.4.4)$$

За карактеризацију реактивних центара молекула често се користи и дуални дескриптор Δf ,¹¹⁶ чија је веза са Fukui функцијама дата једначином:

$$\Delta f(r) = f^+(r) - f^-(r) = \rho_{N+1}(r) - 2\rho_N(r) + \rho_{N-1}(r) \quad (2.2.4.5)$$

За разлику од Fukui функција, анализом вредности и знака дуалног дескриптора истовремено се могу открити оба типа реактивних центара. Ако је за посматрани центар вредност $\Delta f > 0$, онда је тај центар повољан за нуклеофилни напад. Уколико је израчуната вредност $\Delta f < 0$, онда је центар преферентан за електрофилни напад.

Такође је веома распрострањен приступ израчунавања Fukui функција и дуалног дескриптора заснован на примени различитих метода популационе анализе. Овим приступом израчунавају се вредности кондензованих Fukui функција и кондензованог дуалног дескриптора. За процену реактивности хемијског система према нуклеофилном, електрофилном и радикалном нападу (јед. 2.2.4.6, 2.2.4.7, 2.2.4.8 и 2.2.4.9), где q_N , q_{N+1} и q_{N-1} су делимична наелектрисања атома A у неутралном, анјонском и катјонском облику молекула:

$$f_A^+ = q_N^A - q_{N+1}^A \quad (2.2.4.6)$$

$$f_A^- = q_{N-1}^A - q_N^A \quad (2.2.4.7)$$

$$f_A^0 = \frac{1}{2}(q_{N-1}^A - q_{N+1}^A) \quad (2.2.4.8)$$

$$\Delta f_A = f_A^+ - f_A^- = 2 \cdot q_N^A - q_{N+1}^A - q_{N-1}^A \quad (2.2.4.9)$$

2.3. Рачунарски детаљи

Сви молекулско-механички прорачуни урађени су у оквиру CFF програма.⁸⁹

За све квантно-механичке HF методе коришћен је GAMESS-R1 програм.¹¹⁷ Приликом израчунавања MEP-а за хром(III) комплексе примењивана је ROHF метода.

За све DFT прорачуне примењиван је GAUSSIAN09 програмски пакет.¹¹⁸ Електронски спектри комплекса су рачунати применом TD-DFT (Time-dependent density functional theory, TD-DFT) приступа.

У раду су коришћени следећи функционали: B3LYP,¹¹⁹⁻¹²¹ BVP86,¹²²⁻¹²⁴ LSDA,^{123,125} WB97XD,¹²⁶ B3PW91,^{119,127-131} CAM-B3LYP,¹³² MPWB95,^{133,134} B3P86,^{119,124} и MPWB1K.¹³⁵

У квантно-механичким прорачунима примењивани су следећи базис сетови:

6-31G и његове поларизоване варијанте 6-31G(d) and 6-31G(d,p),¹³⁶⁻¹⁴⁰ 6-311G(d,p),^{138,141-149} DZV,¹⁵⁰ TZV,¹⁵¹ SBKJC,^{152,153} LanL2DZ,^{150,154-156} cc-pVTZ и aug-cc-pVTZ,¹⁵⁷⁻¹⁶⁰ cc-pVDZ и aug-cc-pVDZ.^{157-159,161}

Утицај растварача диметилсулфооксида (Dimethyl sulfoxide, DMSO) у прорачунима је симулиран применом PCM модела (Polarizable Continuum Model, PCM).¹⁶²

NPA парцијална атомска наелектрисања су израчуната применом NBO програма, имплементираног у GAUSSIAN09.¹⁶³

Програми коришћени у обради података, визуелизацији и графичким приказима су: Molekel,^{164,165} GaussView,¹⁶⁶ GaussSum,¹⁶⁷ Multiwfn,¹⁶⁸ Ortep3,¹⁶⁹ VEDA,¹⁷⁰ OriginPro,¹⁷¹ ViewerLite¹⁷² и Avogardo.¹⁷³

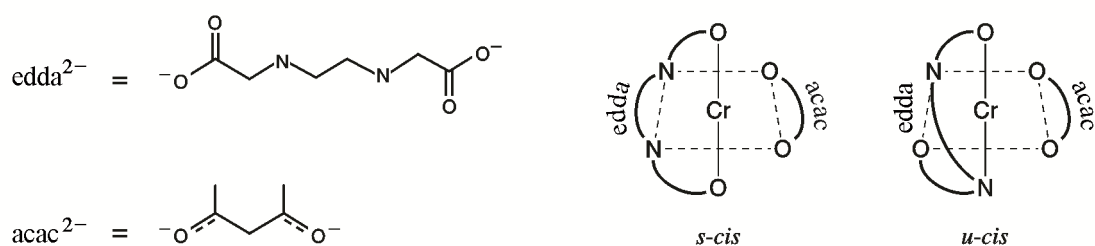
3. Резултати и дискусија: ММ моделовање хром(III) комплекса

У стандардној ММ процедури, наелектрисања се унапред додељују на основу типа атома, што може имати за последицу предефинисање атомских наелектрисања и занемаривање молекулског окружења атома. Тежња ка развоју прецизнијих и физички реалнијих третмана атомских наелектрисања у пољу сила, свакако је усмерена ка употреби наелектрисања израчунатих квантно-механичким приступом и методама које су из њега проистекле. Због тога је постављен циљ параметризације функција за опис електростатичких интеракција у CFF пољу сила употребом ESP парцијалних наелектрисања и развој новог поља сила за хром(III) комплексе, које би могло да репродукује структурне и IR спектроскопске податке.

3.1. Тестирање CFF алгоритма

Прелиминарно испитивање CFF алгоритма у репродукцији структурних и вибрационих података отпочело је моделовањем изомерног [Cr(edda)(acac)] комплекса (edda = етилендиамин-N,N'-диацетат, acac = ацетилацетонат). Лиганд етилендиамин-N, N'-диацетат (edda) има две ацетатне и две аминок групе, а може деловати као тетрадентантни лигатор у комплексирању хром(III) јона.

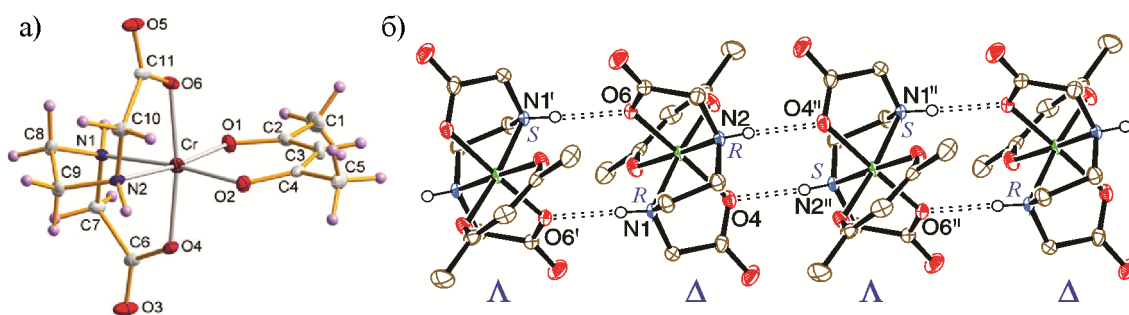
Координација ацикличног **edda** лиганда даје три могућа геометријска изомера [Cr(edda) L₂] комплекса (L = унидентанти). Ови изомери се обично означавају као *trans*, симетрични-*cis(s-cis)* и несиметрични-*cis(u-cis)*.^{174,175} Када је лиганд L бидентантни лиганд попут ацетилацетоната, могућа су само *s-cis* и *u-cis* геометријска дијастереоизомера (Слика 3.1.1), пошто се *trans* изомер не може очекивати са хелатним **acac** лигандом.



Слика 3.1.1. Дијастереоизомери $[\text{Cr}(\text{edda})(\text{acac})]$ комплекса.

Дифрактометријски подаци добијени на монокристалу показали су да је $[\text{Cr}(\text{edda})(\text{acac})]$ комплекс приближно октаедарске структуре и има симетричну *cis* (*s-cis*) конфигурацију.¹⁷⁶ Дисторзија је у великој мери узрокована рестриктивним *bite* угловима хелирајућих лиганата.

Сваки молекул *s-cis*- $[\text{Cr}(\text{edda})(\text{acac})]$ у кристалној структури формира два пара јаких интермолекулских водоничних веза, између аминске групе (NH) и координаног кисеоника карбоксилне групе (COO^-), чиме се везује за суседне молекуле с обе стране. На тај начин, молекули *s-cis*- $[\text{Cr}(\text{edda})(\text{acac})]$ формирају линеарне ланце у којима суседни молекули имају супротне апсолутне конфигурације (Слика 3.1.2).

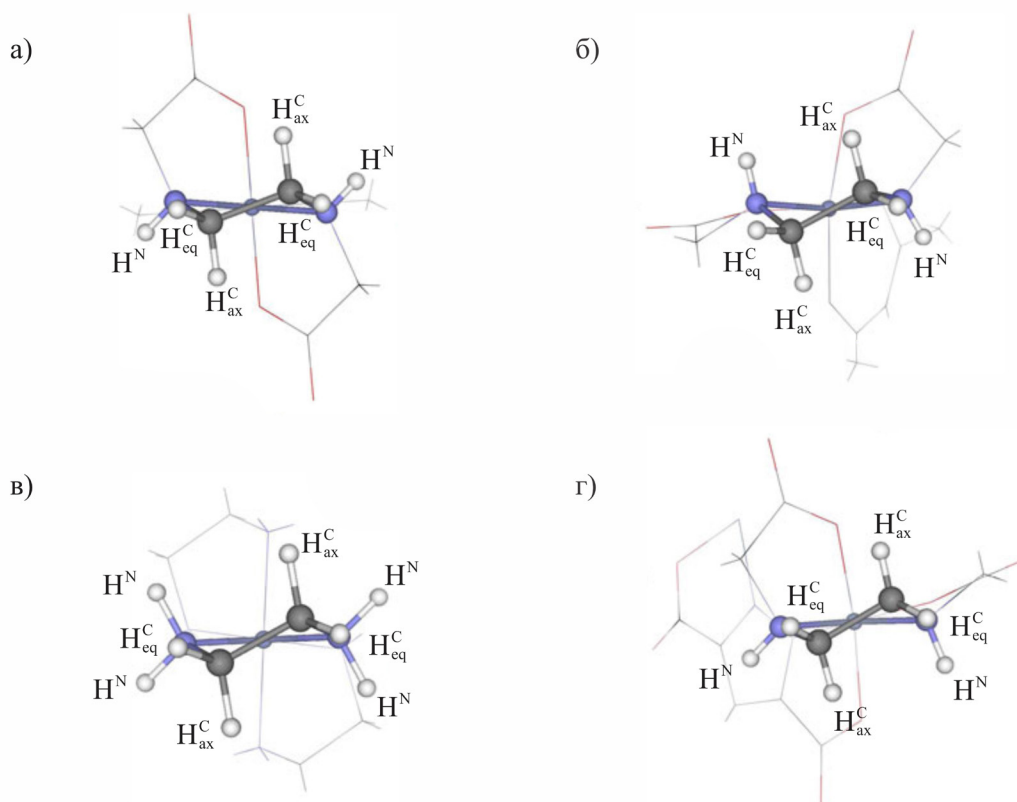


Слика 3.1.2. Кристална структура $[\text{Cr}(\text{edda})(\text{acac})]$ комплекса: а) молекулска структура Δ енантиомера, б) интермолекулске водоничне везе између Δ и Λ енантиомера.

Стереохемија октаедарских комплекса који садрже тетрадентантни **edda**²⁻ лиганд детаљно је описана.¹⁷⁷⁻¹⁷⁹ Молекулско моделовање [Cr(edda)(acac)] комплекса обухватило је разматрање свих теоријски могућих конфигурација и конформација које представљају локалне минимуме на потенцијалној енергији површине.

Систематском претрагом конформационог простора [Cr(edda)(acac)] пронађена су четири пара енантиомерних структура (два *s-cis* и два *u-cis* конфигурације). За *s-cis* дијастереоизомере (C₂ симетрије), иста хиралност два еквивалентна N лигатора одређује укупну апсолутну конфигурацију [Cr(edda)(acac)] комплекса, што се испоставило да је *S,S* за Λ (или *R,R* за Δ). Поред тога, **en** прстен може заузети једну од две нормалне *gauche* конформације (δ или λ) без промене хиралности на N атомима, што доводи до два енергетски различита облика, као што су $\Lambda(S,S;\lambda)$ и $\Lambda(S,S;\delta)$.

Претходно наведене ознаке дефинишу укупну апсолутну конфигурацију (у загради) и хиралност N атома (после зареза), као и хиралност **en** прстена **edda**²⁻ лиганда. Са друге стране, код *u-cis* дијастереоизомера (C₂ симетрије) два N лигатора су нееквивалентна: један лигатор (N^{fac}) припада фацијалном начину, а други (N^{mer}) меридијалном начину координовања **edda**²⁻ лиганда. Због тога је хиралност N^{fac} повезана са укупном апсолутном конфигурацијом [Cr(edda)(acac)] комплекса као код *s-cis* дијастереоизомера, са ознакама $\Lambda(R)$ или $\Delta(S)$, док се хиралност N^{mer} односи на конформацију **en** прстена, и може бити S или R. На основу наведеног, два енергетски различита облика, означавају се као $\Lambda(R^{fac}, R^{mer};\lambda)$ и $\Lambda(R^{fac}, S^{mer};\delta)$.



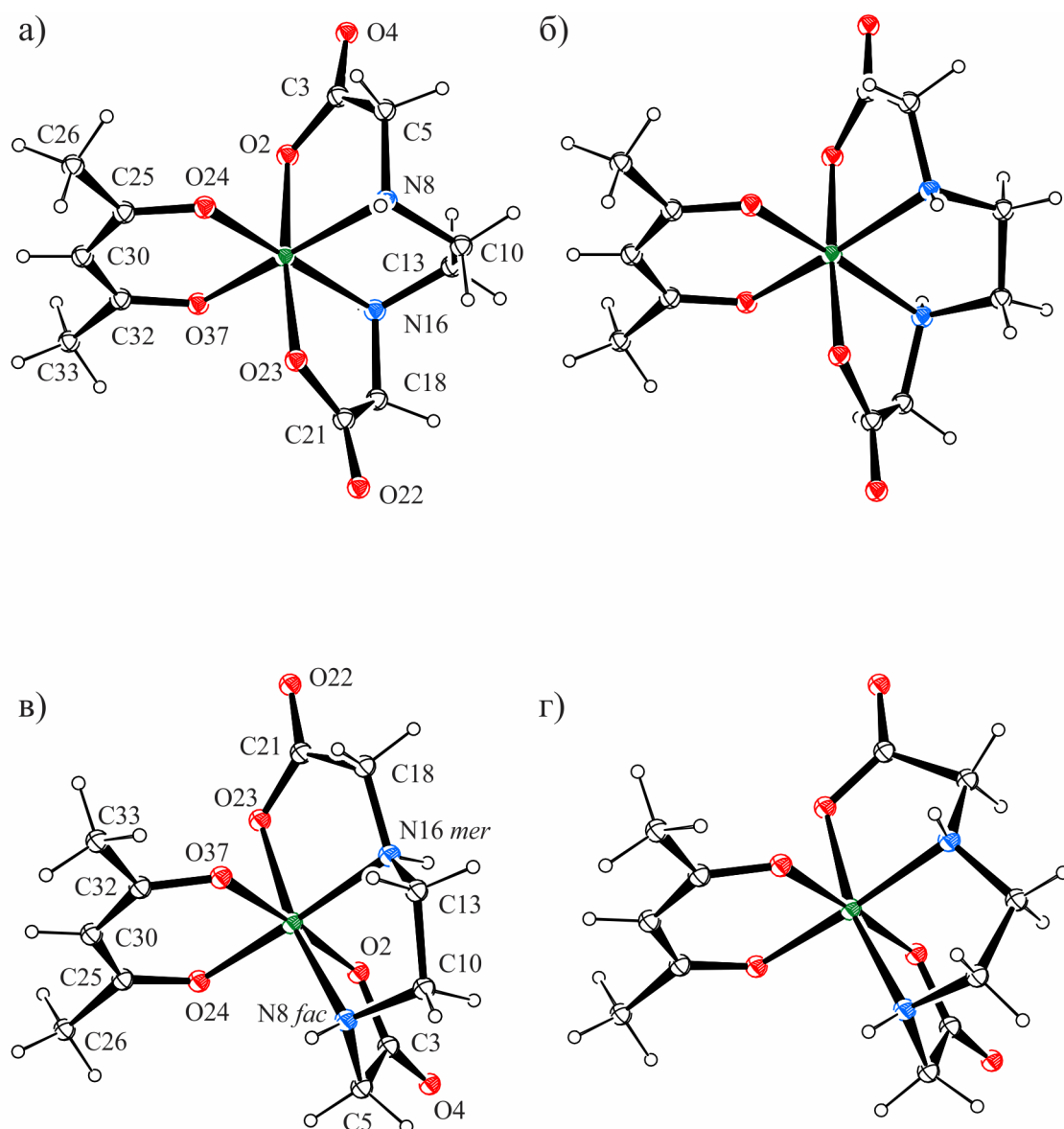
Слика 3.1.3. *Gauche* конформације етилендиаминског фрагмента у: а) *s-cis* и б) *u-cis* изомеру $[\text{Cr}(\text{edda})(\text{acac})]$ комплекса, в) кристалној структури $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ јона, г) бинуклеарном $[(\text{edda})\text{Cr}(\mu\text{-pzdc})\text{Cr}(\text{edda})]^-$ јону.

Планарност **acac** лиганда одржавана је применом "out-of-plane" функција и параметара сличних онима које су описали Morino и Shimanouchi.¹⁸⁰ Поље сила је параметризовано на основу три различите врсте атома угљеника (тетраедарски, тригонално ароматични и карбонилни угљеник), затим, три различите врсте атома кисеоника (карбоксилатни кисеоник лигатор, карбонилни кисеоник и ацетилацетонатни кисеоник лигатор), и један тип за сваки од атома азота, водоника и метала. Исти параметри су коришћени за алифатичне атоме угљеника, диаминског и карбоксилног хелатног прстена, као за метил групе на **acac** прстену.

Параметри наелектрисања су додељени на основу резултата Mulliken-ове популационе анализе израчунате квантно-механичким приступом, применом ORCA програма¹⁸¹ и аутоматски подешавана тако да је њихов збир нула.

Вредности параметара су одређиване фитовањем наспрам одговарајућих кристалографских структурних података и експериментлних вибрационих фреквенција.

Оптимизацијом почетних геометрија добијена је по једна стабилна конформација за сваки од четири наведена дијастереоизомера (Слика 3.1.4), а вредности израчунатих структурних параметара веза упоређене су са експерименталним вредностима (Табели 3.1.1).



Слика 3.1.4. Нумерација атома *s-cis* и *u-cis* изомера $[\text{Cr}(\text{edda})(\text{acac})]$ комплекса:

а) *s-cis*: $\Lambda(S,S;\lambda)$, б) *s-cis*: $\Lambda(S,S;\delta)$, в) *u-cis*: $\Lambda(R,R^{mer};\lambda)$, г) *u-cis*: $\Lambda(R,S^{mer};\delta)$.

Глобални минимум одговара $\Lambda(S,S;\lambda)$, (или $\Delta(R,R;\delta)$), конфигурацији *s-cis*-[Cr(edda)(acac)] комплекса, односно експериментално опаженој геометрији. Овакав резултат у складу је са претходним ММ прорачунима за системе који садрже **edda** лиганде,¹⁷⁴ као и са публикованим кристалографским подацима,^{178, 182-185} па је на основу свих наведених података уочљива тенденција тетрадентантног **edda** лиганда да се преферентно координује за Cr(III) јон у *s-cis* геометрији.

Табела 3.1.1. Вредности израчунатих и експерименталних дужина веза (Å) за [Cr(edda)(acac)] комплекса.

Везе	<i>s-cis</i>			<i>u-cis</i>		
	Екс. ^a	$\Lambda(S,S;\lambda)$	$\Lambda(S,S;\delta)$	$\Lambda(R,R^{mer};\lambda)$	$\Lambda(R,S^{mer};\delta)$	X-ray ^b
edda						
Cr–O2	1,9623	1,9623	1,9774	1,9675	1,9771	1,9654
Cr–O23	1,9733	1,9623	1,9774	1,9672	1,9595	1,9560
Cr–N8	2,0802	2,0857	2,0672	2,0838	2,0506	2,0731
Cr–N16	2,0856	2,0857	2,0672	2,0690	2,0111	2,0372
acac						
Cr–O24	1,9509	1,9433	1,9484	1,9452	1,9448	
Cr–O37	1,9444	1,9433	1,9484	1,9452	1,9531	

^a Експерименталне вредности.¹⁷⁶

^b Експерименталне вредности $\Delta(S,R^{mer};\lambda)$, односно $\Lambda(R,S^{mer};\delta)$ енантиомера.¹⁷⁸

Структурни детаљи геометрије оптимизованих *s-cis* и *u-cis* изомерних комплекса,¹⁷⁶ прате исти образац као у претходним ММ истраживањима комплекса **edda** типа.¹⁸⁶ Стога, минимизацијом енергије добија се *s-cis* структура са правом C_2 симетријом. У оба *s-cis* и *u-cis* изомера **en** прстен заузима енергетски повољнију увијена-лађа (*gauche*) конформацију, сличну оној пронађеној код изолованих M(en) хелатних прстена, попут $[M(en)_3]^{3+}$ структура са тровалентним металним јоном прве прелазне серије.

Претходно поље сила,¹⁸⁶ у коме су параметри фитовани само на основу структурних података, даје квалитативно исти резултат. Поменуто поље је такође предвидело да ће *u-cis* бити мање стабилан него *s-cis* облик, али са знатно већим енергетским разликама од оних приказаних у Табели 3.1.2. Напон је био већим делом локализован на централном **en** прстену, који је заузео асиметричну конформацију (налик коверти спљоштеној дуж Cr–N везе коју дели са аксијалним карбоксилним прстеном) због меридијално координованих екваторијалних карбоксилних прстена.

Табела 3.1.2. Релативна енергија ΔE (kcal mol⁻¹) за [Cr(edda)(acac)] комплекс.

Изомер	<i>s-cis</i>		<i>u-cis</i>	
	$\Lambda(S,S;\lambda)$	$\Lambda(S,S;\delta)$	$\Lambda(R,R^{mer};\lambda)$	$\Lambda(R,S^{mer};\delta)$
ΔE	0,00	3,55	2,05	2,47

Насупрот томе, садашње поље сила VOFF (Vibrationally Optimized Force Field) произвело је много мање напету структуру *u-cis* изомера, са јасно видљивим екваторијалним и аксијалним водоничима на оба метиленска угљеника **en** прстена, који има скоро нормалну *gauche* конформацију. Таква конформација Cr(edda) мотива је заиста пронађена у једном од кристалографских публикација¹⁷⁸ за бинуклеарни Cr(III) комплекс [(edda)Cr(μ -pzdc)Cr(edda)]⁻, (pzdc = пиразоле-3,5-дикарбоксилатни мост) у коме је једна од две Cr(edda) јединице пронађена у мање стабилној (и сматра се термодинамички нестабилном¹⁷⁸) *u-cis* конформацији. Заправо, јавља се у једном од девет јединствених кристалографских Cr(edda) фрагмената од свих CSD депонованих структура до краја 2009. године.¹⁷⁶

Овај резултат доводи до два закључка. Прво, *u-cis* координација **edda** је приступачнија ($\Delta E \approx 2$ kcal mol⁻¹, Табелу 3.1.2) него што се обично претпоставља, тако да је у случају [(edda)Cr(μ -pzdc)Cr(edda)]⁻ комплекса само једна интрамолекулска водонична веза вероватно¹⁷⁸ довољна за стабилизацију *u-cis* конформације. VOFF је тако у стању да понуди физички реалнији опис ове стереохемије, како у погледу енергетике, па чак и дистрибуције просторног напона у неповољним меридијалним једињењима петочланих метал-хелатним

прстенима. Друго, интеракције које обликују етилендиамински прстен (изолован или кондензован у мултидентатним структурама) доминантно доприносе *gauche* (увијена лађа) конформацији са различитим аксијалним и екваторијалним позицијама на метиленским угљеницима.

Према томе, конформација **en** прстена је у суштини иста код *s-cis* и *u-cis* изомерних [Cr(edda)(acac)] комплекса, као и код рендгенских структура [Cr(en)₃]³⁺ јона,¹⁸⁷ код већ поменутог фрагмента бинуклеарне [(edda)Cr(μ-przdc)Cr(edda)]⁻ структуре, што је приказано на Слици 3.1.3, као и у другим хром(III) комплексима за које су доступни кристалографски подаци.

Табела 3.1.3. Поређење експерименталних вибрација (cm⁻¹) за *s-cis*-[Cr(edda)(acac)] комплекс са одговарајућим израчунатим вредностима.

Вибрације	Екс.	VOFF
$\nu(\text{N-H})$	3131	3139
$\nu_s(\text{C-H})^{\text{Me}}$	2955	3104
$\nu_a(\text{C-H})^{\text{en}}$	2916	2932
$\nu_a(\text{C-O})^{\text{edda}}$	1687	1716
$\delta(\text{CNH}) + \delta(\text{NCH})$	1640	1674, 1671
$\nu_a(\text{C-C})^{\text{acac}} + \nu_a(\text{C-O})^{\text{acac}}$	1571	1579
$\nu_a(\text{C-O})^{\text{acac}} + \nu_a(\text{C-C})^{\text{acac}}$	1525	1453
$\delta(\text{CH}_2)^{\text{en, edda}} + \delta(\text{NCH})^{\text{en, edda}}$	1461, 1429	1426, 1423
$\delta(\text{CH}_2)^{\text{Me}}$	1381	1366, 1364
$\nu(\text{C=O})^{\text{edda}}$	1283	1229, 1228
$\nu_a(\text{C-N})^{\text{en, edda}}$	988	1001
$\nu_s(\text{C-C})^{\text{en}}$	975	975
$\nu_s(\text{Cr-O})^{\text{edda}}$	575	590
$\nu_s(\text{Cr-N})^{\text{en}}$	502	502
$\nu_a(\text{Cr-O})^{\text{acac}}$	479	485

Изимер *s-cis*-[Cr(edda)(acac)] припада C_2 симетријског групи и има 105 основних вибрација. Вибрационим фреквенцијама, израчунатим применом VOFF-a, асигнација је додељена визуелизацијом помоћу MOLEKEL програма и потврђена анализом дистрибуције потенцијалне енергије (**P**otential **E**nergy **D**istribution, **PE**D).¹⁸⁸ Најбитније вибрације приказане су заједно са експериментално добијеним вредностима у Табели 3.1.3.

Такође, асигнација вибрационих фреквенција применом VOFF-a веома добро се слаже са недавно објављеним асигнацијама за [Cr(acac)₃] комплекс,¹⁸⁹⁻¹⁹¹ као и за сличне **edta**-типа хром(III) комплексе.¹⁹²

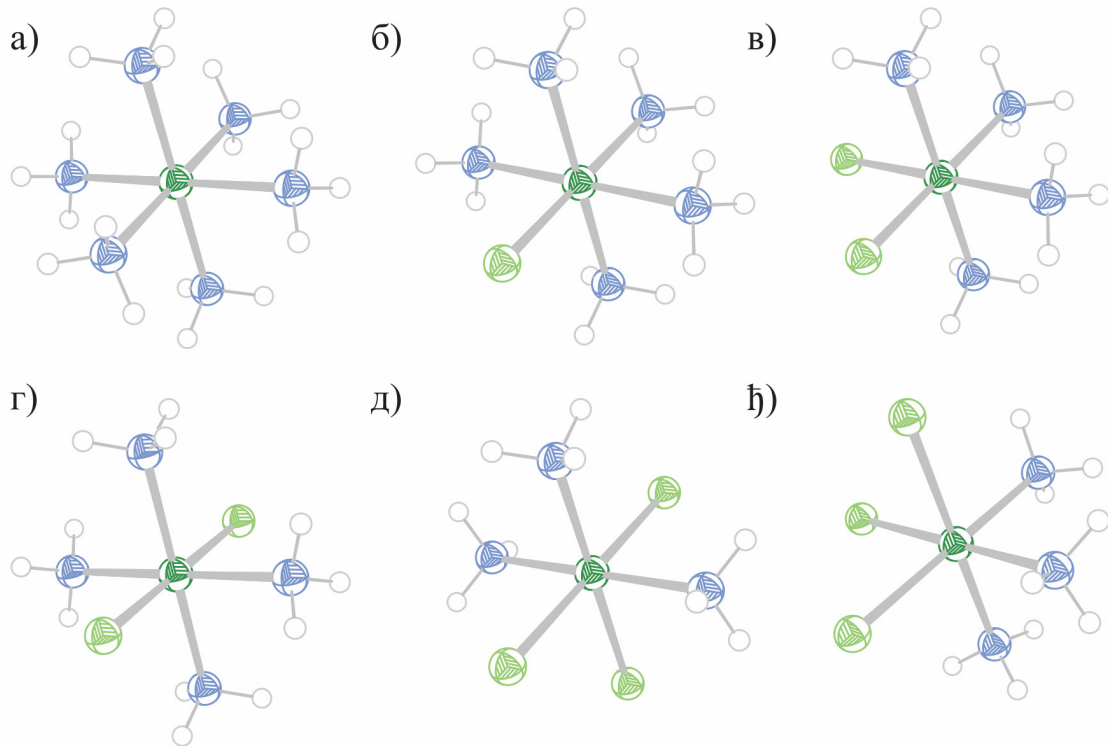
На основу наведеног, прелиминарно испитивање CFF алгоритма на модел-једињењу изомерног [Cr(edda)(acac)] комплекса, показало је да се фитовањем параметара поља сила наспрам структурних података и положаја вибрационих фреквенција добија побољшано поље сила (VOFF) које је поред репродукције структура и енергетике **edta**-типа хром(III) комплекса у стању да значајно допринесе разјашњењу стереохемије, као и да репродукује опажене вибрационе фреквенције.

3.2. Тестирање RESP методе

У оквиру развоја побољшаног поља сила за репродукцију структурних података и вибрационих фреквенција изомерног [Cr(edda)(acac)] комплекса, уочено је да параметари наелектрисања значајно утичу на израчунате положаје и интезитете фреквенција. Због тога је неизоставно било тестирати савременије методе за израчунавање парцијалних атомских наелектрисања са циљем замене старих параметара наелектрисања која су се заснивала на Mulliken-овој популационој анализи.

Избор RESP методе за израчунавање парцијалних атомских наелектрисања начињен је на основу предности које пружа RESP алгоритам у контроли фитовања, као и на основу све веће примене у оквиру савремених ММ модела, попут AMBER поља сила за различите биомолекуле.¹⁹³

За процену утицаја базис сета на израчунавање МЕР-а и парцијалних атомских наелектрисања применом RESP методе, одабрана је серија октаедарских комплекса $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_{6-x}(\text{Cl})_x]^{(3-x)+}$ ($x = 0, 1, 2, 3$) који су приказани на Слици 3.2.1.



Слика 3.2.1. Одабрана серија комплекса: а) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, б) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, в) *cis*- $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{Cl})_2]^+$, г) *trans*- $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{Cl})_2]^+$, д) *mer*- $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{Cl})_3]$, ж) *fac*- $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{Cl})_3]$.

Избор структура подразумевао је:

- Једноставне комплексе ослобођене или са минималним секундарним ефектима;
- Могућност низа координационих образаца;
- Широки интервал наелектрисања (од +3 до 0);
- Постојање геометријских изомера (*cis/trans* и *fac/mer*),
- Могућност процене разлике између стереохемијски нееквивалентних лиганда.

Дванаест базис сетова је одабрано за квантно-механичке прорачуне МЕР-а, чија се комплексност повећава у низу. Најпре је за све атоме примењен 6-31G

базис сет и његове поларизоване варијанте 6-31G(d) и 6-31G(d,p). Ови и комплекснији базис сетови Gaussian-ског типа показали су се успешни у описивању релативно малих органских молекула¹⁹⁴⁻¹⁹⁶ као лиганда неорганских комплекса.¹⁹⁷ Због тога су примењени сетови TZV/DZV (за метал и атоме лиганда), TZV (за све атоме), TZV/6-31G(d) (за метал и атоме лиганда) и TZVP (поларизован TZV за све атоме). Такође је примењен SBKJC базис сет, који је дао добре резултате за комплексе прелазних метала,^{198,199} као и корелациони сетови: cc-pVTZ/6-31G(d), cc-pVTZ/cc-pVDZ и сетови са дифузним функцијама: aug-cc-pVTZ/6-31G(d) и aug-cc-pVTZ/aug-cc-pVDZ (за Cr, N, и Cl атоме). Атоми водоника третирају се неполаризованим 6-31G базис сетом. Фитовање атомских наелектрисања наспрам квантно-механички израчунатог MEP-а урађено је помоћу RESP процедуре, са параметром рестрикције $k_{\text{str}} = 0$, пошто је утврђено да се применом овог параметра драстично смањује парцијално атомско наелектрисање метала $q(\text{Cr})$ до физички нереалних, негативних вредности.²⁰⁰

Вредности свих валентних углова у испитиваним Cr(III) комплексима практично су $\pi/2$ (или π) и у неколико кристалографски одређених структура не одступају од идеалне вредности²⁰¹⁻²⁰⁷ (осим у случајевима²⁰⁸⁻²¹⁰ где су наелектрисани делови повезани са већим и структурно знатно сложенијим контра јонима). Због тога су све структуре третиране као регуларни октаедар. Ротације NH_3 група око метал-лиганд веза су практично слободне и доводе до бројних ротамера, од којих су неки високе симетрије.²⁰⁰ Утврђено је да ESP наелектрисања нису значајно промењена услед различитих оријентација NH_3 група. Применом RESP процедуре, израчуната наелектрисања увек су била у опсегу вредности добијених просечних наелектрисања на стереохемијски еквивалентним NH_3 групама.

Вредности наелектрисања приказане у Табелама 3.2.1–3.2.6 добијене су за *орто*-аксијалну оријентацију комплекса. Након било које случајне Euler-ове ротације структура, промене у ESP наелектрисањима су мање од 1% за Cl, N, и H атоме, а за Cr атом мање од 5%, док се њихове релативне вредности мењају са избором базис сета по практично истом образцу.

Комплекс $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ поседује само један центросиметрични ротамер, симетријске групе S_6 , са нултим диполним моментом. ESP наелектрисања варирају у интервалима од 0,34, 0,15 и 0,03 а.у. за Cr, N, и H атом (Табела 3.2.1). Вредности наелектрисања на NH_3 групама су благо позитивне (0.24 ± 0.03 а.у.).

Табела 3.2.1. ESP атомска наелектрисања (а.у.) за $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ јон.

Бр.	Базис сет	$q(\text{Cr})$	$q(\text{N})$	$q(\text{H})$
1	6-31G	1,3667	-0,9581	0,4101
2	6-31G(d)	1,6903	-1,0712	0,4298
3	6-31G(d,p)	1,6618	-1,0694	0,4308
4	TZV/DZV	1,4323	-0,9648	0,4087
5	TZV	1,3273	-0,9419	0,4069
6	TZV/6-31G(d)	1,6911	-1,0605	0,4262
7	TZVP	1,6179	-1,0402	0,4235
8	SBKJC/6-31G(d)	1,7081	-1,0722	0,4292
9	cc-pVTZ/6-31G(d)	1,6240	-1,0425	0,4239
10	cc-pVTZ/cc-pVDZ	1,5973	-1,0311	0,4216
11	aug-cc-pVTZ/6-31G(d)	1,3991	-0,9274	0,3981
12	aug-cc-pVTZ/aug-cc-pVDZ	1,3748	-0,9167	0,3959

Комплекс $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ понаша се као дипол ($\mu \approx 12$ D). Један ротамер има раван симетрије (C_s), а остали припадају C_1 симетрији. Наелектрисања на Cr атому су незнатно нижа у поређењу са $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ комплексом, али њихове варијације за различите базис сетове задржавају исти образац (Табела 3.2.2).

Разликују се две врсте аминских лиганата: наелектрисање NH_3 лиганда *trans* у односу на Cl лиганд разликује се од наелектрисања четири NH_3 групе у равни, као резултат *trans*-утицаја.²¹¹ У фитовању наелектрисања RESP методом ово се уочава као благо смањење атомских наелектрисања N атома у *trans* положају према Cl атомима, са истовременим порастом укупног наелектрисања ових NH_3 група.

Табела 3.2.2. ESP атомска наелектрисања (а.у.) за $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ јон.

Бр.	Базис сет	$q(\text{Cr})$	$q(\text{Cl})$	$q(\text{N})$	$q(\text{H})$
1	6-31G	1,2668	-0,5741	-0,8246 ^c -1,0426 ^t	0,3666 ^c 0,4163 ^t
2	6-31G(d)	1,3054	-0,5012	-0,9123 ^c -0,7802 ^t	0,3825 ^c 0,3451 ^t
3	6-31G(d,p)	1,3051	-0,5003	-0,9174 ^c -0,8021 ^t	0,3844 ^c 0,3513 ^t
4	TZV/DZV	1,1360	-0,4831	-0,8508 ^c -0,7227 ^t	0,3723 ^c 0,3352 ^t
5	TZV	1,0771	-0,4840	-0,8163 ^c -0,7735 ^t	0,3661 ^c 0,3509 ^t
6	TZV/6-31G(d)	1,1801	-0,4400	-0,9087 ^c -0,5673 ^t	0,3819 ^c 0,2929 ^t
7	TZVP	1,1425	-0,4337	-0,8917 ^c -0,5764 ^t	0,3788 ^c 0,2961 ^t
8	SBKJC/6-31G(d)	1,1805	-0,4386	-0,9135 ^c -0,5702 ^t	0,3834 ^c 0,2936 ^t
9	cc-pVTZ/6-31G(d)	1,1333	-0,4365	-0,8827 ^c -0,5899 ^t	0,3770 ^c 0,2999 ^t
10	cc-pVTZ/cc-pVDZ	1,0859	-0,4243	-0,8731 ^c -0,5471 ^t	0,3756 ^c 0,2902 ^t
11	aug-cc-pVTZ/6-31G(d)	1,1034	-0,4183	-0,8790 ^c -0,5599 ^t	0,3761 ^c 0,2926 ^t
12	aug-cc-pVTZ/aug-cc-pVDZ	1,0719	-0,4122	-0,8700 ^c -0,5369 ^t	0,3745 ^c 0,2876 ^t

c = *cis*(Cl,NH₃); t = *trans*(Cl,NH₃)

Комплекс $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ има два дијастереоизомерна облика (*cis* и *trans*), са по четири ротамера нетривијалних симетрија.

Ротамери *cis* изомера припадају C_{2v} тачковној групи ($\mu \approx 15 \text{ D}$) и имају два нееквивалентна пара NH₃ група (Табела 3.2.3).

Табела 3.2.3. ESP атомска наелектрисања (а.у.) за *cis*-[Cr(NH₃)₄Cl₂]⁺ јон.

Бр.	Базис сет	$q(\text{Cr})$	$q(\text{Cl})$	$q(\text{N})$	$q(\text{H})$
1	6-31G	1,4512	-0,6358	-0,6915 ^c -1,1215 ^t	0,3189 ^c 0,4221 ^t
2	6-31G(d)	1,2503	-0,5595	-0,7198 ^c -0,9066 ^t	0,3222 ^c 0,3647 ^t
3	6-31G(d,p)	1,2596	-0,5593	-0,7290 ^c -0,9212 ^t	0,3247 ^c 0,3686 ^t
4	TZV/DZV	1,1200	-0,5423	-0,6966 ^c -0,8615 ^t	0,3218 ^c 0,3584 ^t
5	TZV	1,1836	-0,5582	-0,6663 ^c -0,9491 ^t	0,3137 ^c 0,3802 ^t
6	TZV/6-31G(d)	1,0530	-0,5063	-0,7091 ^c -0,7665 ^t	0,3204 ^c 0,3314 ^t
7	TZVP	1,0656	-0,5050	-0,6940 ^c -0,7927 ^t	0,3161 ^c 0,3369 ^t
8	SBKJC/6-31G(d)	1,0491	-0,5051	-0,7028 ^c -0,7735 ^t	0,3192 ^c 0,3331 ^t
9	cc-pVTZ/6-31G(d)	1,0402	-0,5047	-0,6793 ^c -0,7855 ^t	0,3135 ^c 0,3363 ^t
10	cc-pVTZ/cc-pVDZ	0,9669	-0,4895	-0,6670 ^c -0,7502 ^t	0,3121 ^c 0,3290 ^t
11	aug-cc-pVTZ/6-31G(d)	1,0084	-0,4904	-0,6706 ^c -0,7723 ^t	0,3106 ^c 0,3325 ^t
12	aug-cc-pVTZ/aug-cc-pVDZ	0,9672	-0,4822	-0,6629 ^c -0,7546 ^t	0,3096 ^c 0,3290 ^t

c = *cis*(Cl,NH₃); t = *trans*(Cl,NH₃)

Ротамери *trans* изомера су или центросиметрични (C_{2h} , C_{4h} и D_{2h}) или припадају диедралној тачковној групи (D_{2d}), од којих сви имају нулти диполни моменат (Табела 3.2.4). Разлике у ESP наелектрисуањима су супротне онима код $[Cr(NH_3)_5Cl]^{2+}$ комплекса (благи пораст наелектрисуања на N атомима у *trans* положају према Cl атомима и благи пад укупног наелектрисуања на овим NH_3 групама).

Табела 3.2.4. ESP атомска наелектрисуања (а.у.) за *trans*- $[Cr(NH_3)_4Cl_2]^+$ јон.

Бр.	Базис сет	$q(Cr)$	$q(Cl)$	$q(N)$	$q(H)$
1	6-31G	1,2494	-0,6588	-0,7504	0,3391
2	6-31G(d)	1,2475	-0,5849	-0,8090	0,3465
3	6-31G(d,p)	1,2582	-0,5850	-0,8210	0,3497
4	TZV/DZV	1,1359	-0,5688	-0,7890	0,3465
5	TZV	1,1095	-0,5806	-0,7525	0,3385
6	TZV/6-31G(d)	1,1411	-0,5284	-0,8062	0,3450
7	TZVP	1,1371	-0,5276	-0,8012	0,3436
8	SBKJC/6-31G(d)	1,1393	-0,5300	-0,8083	0,3461
9	cc-pVTZ/6-31G(d)	1,1024	-0,5280	-0,7811	0,3398
10	cc-pVTZ/cc-pVDZ	1,0470	-0,5131	-0,7703	0,3384
11	aug-cc-pVTZ/6-31G(d)	1,0829	-0,5145	-0,7784	0,3383
12	aug-cc-pVTZ/aug-cc-pVDZ	1,0485	-0,5061	-0,7705	0,3371

Код комплекса $[Cr(NH_3)_3Cl_3]$ такође су могућа два облика дијастереоизомера: *fac* (C_3 , $\mu \approx 17 D$) и *mer* (C_s , $\mu \approx 10 D$). Лиганди истог типа су еквивалентни код *fac* изомера (Табела 3.2.5).

Табела 3.2.5. ESP атомска наелектрисања (а.у.) за *fac*-[Cr(NH₃)₃Cl₃] комплекс.

Бр.	Базис сет	$q(\text{Cr})$	$q(\text{Cl})$	$q(\text{N})$	$q(\text{H})$
1	6-31G	1,7850	-0,6915	-1,1212	0,4059
2	6-31G(d)	1,4248	-0,6123	-0,9232	0,3535
3	6-31G(d,p)	1,4320	-0,6124	-0,9308	0,3553
4	TZV/DZV	1,2594	-0,5935	-0,8604	0,3447
5	TZV	1,5263	-0,5263	-1,0137	0,3785
6	TZV/6-31G(d)	1,1982	-0,5677	-0,8253	0,3312
7	TZVP	1,2986	-0,5754	-0,8817	0,3414
8	SBKJC/6-31G(d)	1,2046	-0,5662	-0,8323	0,3323
9	cc-pVTZ/6-31G(d)	1,2368	-0,5659	-0,8597	0,3378
10	cc-pVTZ/cc-pVDZ	1,1138	-0,5447	-0,8108	0,3281
11	aug-cc-pVTZ/6-31G(d)	1,2458	-0,5593	-0,8727	0,3389
12	aug-cc-pVTZ/aug-cc-pVDZ	1,1721	-0,5467	-0,8443	0,3334

За *mer* изомер на основу ESP анализе разликују се два нееквивалентна аминска лиганда, као у претходним примерима, али и два различита Cl лиганда: један *trans* према NH₃ групи и други *trans* према Cl атому (Табела 3.2.6).

У случају NH₃ групе ESP наелектрисања су благо смањена за NH₃ групе *trans* према Cl атому и у поређењу са наелектрисањима на N атому и на целој NH₃ групи. Такав исход, заједно са претходно разматраним (у [Cr(NH₃)₅Cl]²⁺ и *cis*-[Cr(NH₃)₄Cl₂]⁺) јасно показује да су приписана наелектрисања стереохемијски нееквивалентним лигандима исте врсте резултат више фактора, међу којима *cis* и *trans* утицаји²¹¹ би требало да буду подједнако разматрани.

Табела 3.2.6. ESP атомска наелектрисања (а.у.) за *mer*-[Cr(NH₃)₃Cl₃] комплекс.

Бр.	Базис сет	$q(\text{Cr})$	$q(\text{Cl})$	$q(\text{N})$	$q(\text{H})$
1	6-31G	1,4749	-0,6697 ^c	-0,6932 ^c	0,3122 ^c
			-0,7128 ^t	-1,0343 ^t	0,3894 ^t
2	6-31G(d)	1,2291	-0,5950 ^c	-0,6934 ^c	0,3078 ^c
			-0,6351 ^t	-0,7963 ^t	0,3241 ^t
3	6-31G(d,p)	1,2427	-0,5957 ^c	-0,7078 ^c	0,3112 ^c
			-0,6355 ^t	-0,8070 ^t	0,3265 ^t
4	TZV/DZV	1,1313	-0,5837 ^c	-0,6922 ^c	0,3128 ^c
			-0,6197 ^t	-0,7768 ^t	0,3254 ^t
5	TZV	1,2915	-0,6157 ^c	-0,6732 ^c	0,3047 ^c
			-0,6535 ^t	-0,9437 ^t	0,3644 ^t
6	TZV/6-31G(d)	1,0671	-0,5545 ^c	-0,6914 ^c	0,3073 ^c
			-0,5880 ^t	-0,6981 ^t	0,3002 ^t
7	TZVP	1,1330	-0,5620 ^c	-0,6792 ^c	0,3011 ^c
			-0,5969 ^t	-0,7700 ^t	0,3149 ^t
8	SBKJC/6-31G(d)	1,0667	-0,5523 ^c	-0,6807 ^c	0,3051 ^c
			-0,5908 ^t	-0,7112 ^t	0,3031 ^t
9	cc-pVTZ/6-31G(d)	1,0565	-0,5504 ^c	-0,6630 ^c	0,3000 ^c
			-0,5872 ^t	-0,7190 ^t	0,3043 ^t
10	cc-pVTZ/cc-pVDZ	0,9534	-0,5296 ^c	-0,6479 ^c	0,2988 ^c
			-0,5673 ^t	-0,6613 ^t	0,2916 ^t
11	aug-cc-pVTZ/6-31G(d)	1,0609	-0,5431 ^c	-0,6538 ^c	0,2951 ^c
			-0,5810 ^t	-0,7462 ^t	0,3091 ^t
12	aug-cc-pVTZ/aug-cc-pVDZ	1,0009	-0,5309 ^c	-0,6464 ^c	0,2948 ^c
			-0,5692 ^t	-0,7139 ^t	0,3021 ^t

За Cl лиганд: c = *cis*(Cl,Cl); t = *trans*(Cl,Cl); За NH₃ лиганд: c = *cis*(Cl,NH₃); t = *trans*(Cl,NH₃)

На основу доступних података за парцијална атомска наелектрисања за аминске лиганде у $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ комплексу,¹⁹⁷ координоване Cl^- лиганде у $[\text{ZrCl}_6]^{2-}$,¹⁹⁸ за Cr атом у $[\text{CrF}_6]^{3+}$ комплексу,¹⁹⁹ као и за координиране или слободне NH_3 групе,²¹² може се закључити да TZV, TZVP, SBKJC и cc-pVTZ базис сетови (у комбинацији са 6-31G(d), означени као 6, 7, 8 и 9 дају прихватљиве резултате. Применом ових базис сетова, израчуната просечна вредност наелектрисања хрома износи +1,6 а.у. у хексааминском окружењу, а $+1,2 \pm 0,2$ а.у. за све хлорокомплексе. Наелектрисање атома хлора $q(\text{Cl})$ износи $0,5 \pm 0,1$ а.у., док се вредности наелектрисања аминских лиганата крећу у интервалу од $+0,2 \pm 0,1$ а.у. Поред тога, због *trans* и разних *cis* утицаја у хлорокомплексима, наелектрисања аминок-лиганата повећава се до 20% (у моноклорним врстама), или се смањује за око 10% (код *cis*-дихлоро и *mer*-трихлоро врста).

Ова парцијална атомска наелектрисања представљају поуздан избор за оптимизацију поља нове генерације за хром(III) комплексе, које се заснива на неадитивном ММ приступу, а узима у обзир *trans* и *cis* утицаје у октаедарској координационој сфери.

3.3. Примена ESP наелектрисања и генерисање CFF параметара

За сваки од комплекса у Поглављима 3.3 и 3.4, израчунат је MEP применом GAMESS програма, ROHF методе, cc-pVTZ базис сета за Cr атом, 6-311G(d) за Br и I атоме, 6-31G за H атом, а за све остале атоме коришћен је 6-31G(d) базис сет. Такође, ради потврде врсте вибрација, сваки комплекс је оптимизован применом GAUSSIAN09 програмског пакета, DFT/B3LYP функционала, 6-31G(d,p) базис сета за све атоме (и 6-311G(d) за Br и I атоме) и израчунате су вибрационе фреквенције. Врсте вибрација су потврђене анализом PED доприноса и визуализацијом помоћу MOLEKEL и GaussView програма. Врсте вибрација означаване су следећим симболима: (ν = истезање, δ = савијање,

ρ_r = љуљање (rocking), ρ_w = превијање (wagging), ρ_{tw} = љуљање (twisting); s = симетрично, a = антисиметрично).

3.3.1. Моделовање пентааминхалогенидохром(III) комплекса

Применом RESP процедуре добијају се наелектрисања чија вредност зависи од распореда свих осталих атома лигатора, као и од међусобних утицаја лиганата (*trans*- или *cis*-утицаји^{211,213}) у октаедарској координационој сфери. Ови утицаји се не разматрају у молекулском моделовању, са ретким изузецима попут студија Deeth-ове групе за комплексе Werner-овог типа,²¹⁴ и студија Meuwly-a и осталих за органометале.²¹⁵

За примену нових параметара атомских наелектрисања и реоптимизацију осталих параметара CFF поља сила, одабрана је серија комплекса $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ (X = F, Cl, Br и I). Истовремено, неопходно је било утврдити примењивост ESP наелектрисања у погледу предвиђања *trans*-утицаја за X атоме дуж халогене серије, и да ли се њиховом применом могу репродуковати експерименталне вибрационе фреквенције у оквиру вибрационо оптимизованог поља сила (VOFF).

Избор структура Cr(III) комплекса је начињен тако да се само један лиганд разликује од осталих, чиме су избегнуте потенцијале комплексне интеракције са вишеструким (синергијским) утицајима лиганата.

У складу са уобичајеном праксом CFF,^{216,217} параметрима дужина веза, у потенцијалној функцији за истезање веза, додељене су вредности које након оптимизације геометрије репродукују средње вредности експерименталних дужина веза. На основу статистичке обраде експерименталних података за халогенидо-аминске комплексе хрома(III), из Cambridge банке структурних података (The Cambridge Structural Database, CSD), одређене су следеће референтне вредности за параметре дужина веза: Cr–F 1,883 Å, Cr–Cl 2,300 Å, Cr–Br 2,400 Å, Cr–I 2,620 Å, Cr–N 2,052 Å и N–H 0,950 Å.²¹⁸ За све Cr–N везе примењени су идентични параметри за дужину везе r и константу силе везе k_r , ради реалне процене поља сила у симулацији *trans*- и *cis*-утицаја.

За израчунавање MEP-а и ESP наелектрисања, тестирана су три различита базис сета како би се испитало да ли просечна вредност наелектрисања атома значајно варира.²¹⁸ Пошто није утврђена значајна зависност, израчуната атомска наелектрисања применом *cc-pVTZ / 6-31G(d) / 6-311G(d)* комбинације базис сетова за серију комплекса $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ и I) додељена су индивидуалним атомима као улазни параметри поља сила (Табели 3.3.1.1). У обележавању атома коришћене су ознаке *eq* за екваторијалне (*cis*- X, NH_3) и *ax* за аксијалне (*trans*- X, NH_3) лиганде.

Табела 3.3.1.1. ESP наелектрисања $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ и I) комплекса.

Комплекс	$q(\text{Cr})$	$q(\text{X})$	$q(\text{N}^{\text{eq}})$	$q(\text{N}^{\text{ax}})$	$q(\text{H}^{\text{eq}})$	$q(\text{H}^{\text{ax}})$
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{F}]^{2+}$	1,634	-0,594	-1,013	-1,072	0,405	0,409
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$	1,133	-0,436	-0,883	-0,590	0,377	0,300
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$	0,774	-0,339	-0,768	-0,204	0,351	0,209
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{I}]^{2+}$	0,484	-0,219	-0,590	-0,183	0,303	0,213

Општи трендови примећени за $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_{6-n}(\text{Cl})_n]^{(3-n)+}$ ($n = 0,1,2,3$) комплексе,²⁰⁰ понављају се као што је и очекивано: смањење наелектрисања халогенидо лиганда $q(\text{X})$ праћено је малим смањењем наелектрисања хрома $q(\text{Cr})$ и значајним смањењем наелектрисања аксијалног аминског лиганда $q(\text{N}^{\text{ax}})$. Штавише, поређење ових парцијалних атомских наелектрисања са другим објављеним подацима показује да су трендови (нпр. смањење $q(\text{Cr})$ после супституције X , или смањење $q(\text{X})$ у халогеној серији од F до I у пуној сагласности, без обзира на разлике у наведеним вредностима и примењеној методи.²¹⁸

Оптимизација геометрија за серију комплекса $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ и I) урађена је применом VOFF параметара^{176,186} наспрам кристалографских података и експерименталних вибрационих фреквенција. Положаји израчунатих и експериментално одређених вибрација, изражених као таласни бројеви (cm^{-1}) приказане су у Табели 3.3.1.2.

Табела 3.3.1.2. Поређење експерименталних вибрација (cm^{-1}) за $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ и I) комплексе са одговарајућим израчунатим вредностима.

Вибрације	X = F		X = Cl		X = Br		X = I	
	Екс. ^a	Изр.	Екс. ^a	Изр.	Екс. ^a	Изр.	Екс. ^a	Изр.
$\nu_a(\text{NH}_3)$		3277	3277 ^b	3275		3277		3277
		3270		3271		3270		3271
$\nu_s(\text{NH}_3)$		3162		3160		3161		3161
		3160						
$\delta_a(\text{H-N-H})$		1627		1618		1613		1611
		1589	1600 ^b	1583		1587		1586
$\delta_s(\text{H-N-H})$		1337		1303		1323		1318
		1323	1289 ^b	1293		1314		1309
$\rho_a(\text{NH}_3)$		748	774 ^b	758		765		759
		710		702		711		700
$\nu(\text{Cr-X})$	540 ^B	534	302 ^Г 306 ^Д	305	204 ^Г 206 ^Ђ	187	184 ^Г 195 ^Е	177
$\nu(\text{Cr-N})$	470 ^B	474	472 ^{Г, Д}	469	474 ^Г 470 ^Ђ	470	463 ^Г 467 ^Е	469
	462 ^B	439	460 ^Г 462 ^Д	448	463 ^Г 453 ^Ђ	449	457 ^Г 454 ^Е	450
	428 ^B	387	433 ^Г 434 ^Д	407	438 ^Ђ	403	440 ^Г 442 ^Е	402
	399 ^B	380	406	371	425 ^Г 427 ^Ђ	372	415 ^Г 417 ^Е	370

^a Н. Н. Schmidtke, М. Rosner²¹⁹; ^b N. Tanaka и др.²²⁰; контра-јон: в = перхлорат, г = нитрат, д = хлорид, ђ = бромид, е = јодид

Поред доброг слагања за цео спектрални опсег фреквенција,²¹⁸ уочљива је тенденција смањења положаја Cr-X истежуће вибрације са повећањем масе халогеног атома X, а која је такође присутна код експерименталних вредности. Варијације у другим скелетним модовима (Cr-N истезање и угао савијања на централном атому метала) су примећене, али помераји нису јасно дефинисани дуж низа X = F, Cl, Br и I. Може се претпоставити да на скелетне вибрације $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ не утиче само маса атома X, већ и најмање два додатна феномена: а) капацитет X да произведе редистрибуцију електронске густине на NH_3 лигандима преко *d*-орбитала у механизму познатијем као *trans*-утицај и б) интрамолекуларске стерне интеракције које зависе од величине X.

RESP програм омогућава једноставан и веома погодан начин за контролу израчунавања усредњених атомских шаржи на стереохемијски еквивалентим атомима. Овом функцијом је могуће разликовати аксијалне од екваторијалних аминских азота, где је разлика у $q(N)$ последица *trans*-утицаја атома халогена у $[Cr(NH_3)_5X]^{2+}$. Очекивана манифестација *trans*-утицаја лиганда X у $[Cr(NH_3)_5X]^{2+}$ комплексима огледа се у елонгацији аксијалних Cr–NH₃ веза уз истовремено померање положаја Cr–N истежуће вибрације ка нижим вредностима. Обе појаве су опажене у кристалографским и спектроскопским студијама октаедарских комплекса. Моделовањем $[Cr(NH_3)_5X]^{2+}$ комплекса у VOFF пољу сила уочено је продужење Cr–N везе *trans* према X лиганду (Табела 3.3.1.3) за X = Cl, Br и I у просеку од 0,011 (5) Å, примењујући исте параметре поља сила и функције за све N лигаторе.

Табела 3.3.1.3. Поређење израчунатих дужина Cr–N веза за серију Cr комплекса применом VOFF поља сила.

Комплекс	Cr–N ^{ax} (<i>trans</i> према X)	Cr–N ^{eq} (<i>cis</i> према X)*
$[Cr(NH_3)_5(F)]^{2+}$	2,0587	2,0589
$[Cr(NH_3)_5(Cl)]^{2+}$	2,0778	2,0672
$[Cr(NH_3)_5(Br)]^{2+}$	2,0976	2,0821
$[Cr(NH_3)_5(I)]^{2+}$	2,1049	2,0958

* Просечна вредност екваторијалних Cr–N дужина веза.

Ови резултати се квалитативно слажу са чињеницом да је Cr–NH₃ веза *trans* према X лиганду продужена у просеку за 0,03 Å у односу вредности Cr–NH₃ везе у 57 кристалних структура,²¹⁸ као и недавном констатацијом Shibahara, Akashi и др. за пентааминнитрозохром(III) комплексе код којих NO лиганд испољава веома јак *trans*-утицај.²²¹⁻²²⁴ Ови резултати су такође прихватљиви на основу редоследа у лигандном пољу, састављеном према *trans*-утицају који испољавају лиганди у квадратно-планарним металним комплексима.²²⁵

Разлике у дужинама веза Cr–N, као и разлике у њиховим вибрацијама, очекиване су због присуства халогенидо лиганата и њиховог *trans*-утицаја. Наиме, како су аксијалне Cr–N везе у свим молекулима краће у односу на екваторијалне, фреквенције Cr–N^{eq} веза треба да имају већу вредност у односу на фреквенције Cr–N^{ax}. На основу индивидуалних доприноса Cr–N вибрацијама, наведена правилност је очигледна (Табела 3.3.1.4). Прве израчунате фреквенције Cr–N везе (са највећим вредностима таласних бројева) потичу искључиво од екваторијалних Cr–N веза, док се вибрације аксијалних Cr–N веза јављају на нижим вредностима.

Табела 3.3.1.4. Доприноси Cr–N веза (PED, %) скелетним вибрацијама (ν , cm⁻¹) за комплексе [Cr(NH₃)₅X]²⁺ (X = F, Cl, Br и I).

Вибрације	[Cr(NH ₃) ₅ F] ²⁺			[Cr(NH ₃) ₅ Cl] ²⁺			[Cr(NH ₃) ₅ Br] ²⁺			[Cr(NH ₃) ₅ I] ²⁺		
	PED			PED			PED			PED		
ν (Cr–N)	474	49 ^{eq}		469	49 ^{eq}		470	40 ^{eq}		469	40 ^{eq}	
	439	54 ^{eq}	22 ^{ax}	448	14 ^{eq}	30 ^{ax}	449	16 ^{eq}	26 ^{ax}	450	14 ^{eq}	25 ^{ax}
	387	48 ^{eq}	26 ^{ax}	407	66 ^{eq}	10 ^{ax}	403	67 ^{eq}	15 ^{ax}	402	63 ^{eq}	11 ^{ax}
	380	67 ^{eq}	5 ^{ax}	371	76 ^{eq}	4 ^{ax}	372	71 ^{eq}	4 ^{ax}	370	67 ^{eq}	4 ^{ax}

Очекивано смањење ν (Cr–N^{ax}) је теже разликовати због купловања ν (Cr–X) и ν (Cr–N^{ax}) вибрација и додатних купловања са ν (Cr–N^{eq}) вибрацијама. Овај приступ моделовања *trans*-утицаја у потпуности припада парадигми поља сила (молекулске механике), с обзиром да параметријски опис површине потенцијалне енергије омогућава стереохемијске феномене другог реда и стога не пружа објашњење за порекло *trans*-утицаја. Као такво, или са могућим побољшањима, ово поље сила може имати неку концептуалну сличност са моделовањем *trans*-утицаја помоћу VALBOND-TRANS поља сила.^{215,226}

На основу добијених резултата може се закључити да разлике у ESP парцијалним наелектрисањима између аксијалних и екваторијалних аминских лиганата у [Cr(NH₃)₅X]²⁺ комплексима, које су последица електронских ефеката,

омогућавају једноставан и директан начин инкорпорације *trans*-утицаја приликом молекулско-механичког моделовања координационих једињења, а који се манифестује у очекиваном издужењу/скраћењу метал-лиганд веза.

3.3.2. Моделовање хексааквахром(III) комплекса

За даље генерисање нових параметара поља сила моделован је $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ комплекс. На основу кристалографских података,²²⁷⁻²²⁹ као и података добијених применом EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) и LAXS (Large-Angle X-ray Scattering) техника,²³⁰ утврђена је референтна вредност дужине Cr–O везе од 1,960 Å.

У кристалним структурама Cr(III) јон координују шест молекула воде, а настали октаедар је незнатно искривљен. За ове структуре је карактеристична веома сложена мрежа водоничних веза.

Полазећи од кристале структуре,²²⁷ параметри поља сила су фитовани првенствено према структурним параметрима, а затим и према експерименталним вибрационим фреквенцијама. Као полазни параметри, такође су увршћена ESP парцијална атомска наелектрисања (Табела 3.3.2.1).

Табела 3.3.2.1. Поређење парцијалних атомских наелектрисања $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ комплекса израчунатих применом различитих метода.

Комплекс	$q(\text{Cr})$	$q(\text{O})$	$q(\text{H})$	Мет.	Реф.
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	1,40			NLDA	231
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	0,72			MEP	231
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	2,12				232
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	2,20				233
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	1,44	-0,81	0,54	ESP*	

Методе: NLDA = nonlocal density approximation, MEP = molecular electrostatic potential; ESP* = наелектрисања применом cc-pVTZ / 6-31G(d) базис сетова.

Уколико се упореде просечне дужине веза и израчуната наелектрисања $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ комплекса (Табела 3.3.2.2), може се закључити да се RESP процедуром заиста добијају смисаоне вредности парцијалних атомских наелектрисања. Код $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ комплекса већа вредност М–N везе упућује на њен слабији ковалентни карактер и сваки од центара претендује да задржи електронску густину. Код краће Cr–O везе боља је расподела електронске густине између металног јона и лигатора, па оба центра имају мање вредности парцијалних атомских наелектрисања у поређењу са Cr и N атомима у $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ комплексу.

Табела 3.3.2.2. Поређење дужине веза (Å) и израчунатих атомских наелектрисања (а.у.) за $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ комплексе

Комплекс	Дужина везе	Наелектрисања		
		$q(\text{Cr})$	$q(\text{N})$	$q(\text{H})$
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	Cr–N	$q(\text{Cr})$	$q(\text{N})$	$q(\text{H})$
	2,052	1,62	–1,04	0,42
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	Cr–O	$q(\text{Cr})$	$q(\text{O})$	$q(\text{H})$
	1,960	1,44	–0,81	0,54

Израчуната дужина Cr–O везе у оптимизованој геометрији применом VOFF поља сила износи 1,961 Å, а вредности израчунатих вибрација наведене су у Табели 3.3.2.3.

Табела 3.3.2.3. Поређење експерименталних вибрација (cm^{-1}) за $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ комплекс са одговарајућим израчунатим вредностима.

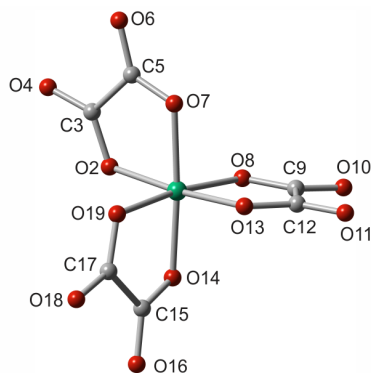
Вибрације	Екс. ^a	VOFF	DFT
$\nu_a(\text{O-H})$	3000	3337	3748
$\nu_s(\text{O-H})$		3275	3667
$\delta_a(\text{H-O-H})$	1618	1623	1659
$\rho_r(\text{H}_2\text{O})$	825	756	716
$\rho_w(\text{H}_2\text{O})$	575, 500	721, 538	497
$\nu(\text{Cr-O})$	546	526, 433	450
$\delta(\text{O-Cr-O})$	290	305, 261	
+	210	201	199
δ (скелетне)	190	176	140

^a V. Stefov и др.²³⁴

На основу поређења експерименталних и израчунатих структурних и спектроскопских података за $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ комплекс, може се констатовати висок степен слагања.

3.3.3. Моделовање *tris*(оксалато)хромат(III) комплекса

У оквиру развоја новог поља сила моделован је *tris*(оксалато)хромат(III) комплекс. Анализом кристалографских података,^{235,236} процењене су референтне вредности веза: Cr–O 1,973 Å, C–O 1,285 Å, C=O 1,220 Å и C–C 1,550 Å. Молекулске структуре $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ анјона (ox = оксалат), показују да се метални јон налази у октаедарском окружењу, координисан са три оксалатна анјона који делују као бидентатни лигатори. За израчунавање атомских наелектрисања и развијање поља сила примењена је кристална структура Λ изомера $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ комплекса²³⁵ приказана на Слици 3.3.3.1.



Слика 3.3.3.1. Структура Λ изомера $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ комплекса.

Вредности ESP атомских наелектрисања (Табела 3.3.3.1) коришћене су за опис Coulomb-ових интеракција у пољу сила. Парцијално атомско наелектрисање хрома(III) јона је мање у поређењу са $q(\text{Cr})=1,44$ а.у. у $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ комплексу.

Табела 3.3.3.1. ESP наелектрисања $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ комплекса.

Комплекс	$q(\text{Cr})$	$q(\text{O})$	$q(\text{O}^{\text{карб.}})$	$q(\text{C})$
$[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$	1,36	-0,73	-0,75	0,76

У поље сила за $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ комплекс пренети су параметри коришћени приликом оптимизације $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ комплекса. Додатни параметри који су недостајали за пун опис $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ структуре, генерисани су током саме процедуре фитовања.

Након оптимизације добијена је геометрија $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ комплекса са структурним параметрима: Cr–O 1,970 Å, C–O 1,298 Å, C=O 1,213 Å и C–C 1,532 Å. Израчунати положаји вибрација упоређени су са експерименталним и DFT вредностима (Табела 3.3.3.2).

Табела 3.3.3.2. Поређење експерименталних вибрација (cm^{-1}) за комплекс $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ са одговарајућим израчунатим вредностима.

Вибрације	Екс. ^a	Екс. ^б	VOFF	DFT
$\nu_s(\text{C}=\text{O})$	1707, 1681, 1666	1710, 1690, 1660	1700, 1639	1734, 1728
$\nu(\text{C}-\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{O})$	1403	1387	1421	1397
$\nu(\text{C}-\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{C})$	1268	1250	1229	1287
$\delta(\text{OCO})$	820	814, 802	791, 742	806
$\nu(\text{Cr}-\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{C})$	629	595	542	520
	546	560, 545	500	
$\delta_s(\text{CCO})$	476	500	468	

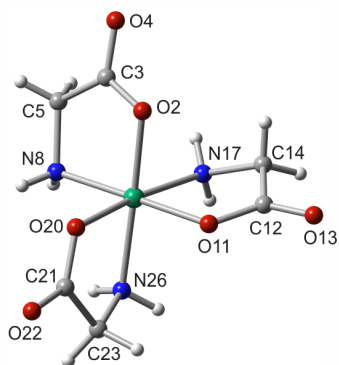
^aО. Е. Piroa и др.²³⁶; ^бJ. Gouteron.²³⁷

Поред доброг слагања израчунатих и експерименталних структурних параметара, евидентно је да новоразвијено поље сила омогућава и репродукцију вибрационих фреквенција.

3.3.4. Моделовање *tris*(глицинато)хром(III) комплекса

У завршној фази генерисања параметара за развој VOFF поља сила моделован је *tris*(глицинато)хром(III) комплекс $[\text{Cr}(\text{gly})_3]$ (gly = глицинат). Координацијом преко атома азота и кисеоника, три глицинато лиганда формирају хелатне прстене око хром(III) јона.

За референтни модел коришћена је кристална структура²³⁸ са фацијалним распоредом глицинато лигатора, чији хелатни прстени показују одређени степен непланарности (Слика 3.3.4.1).



Слика 3.3.4.1. Структура *fac*-[Cr(gly)₃] комплекса.

Средње вредности дужине веза и углова пронађене у глицинато лиганду блиске су онима који су примећени у слободном α -глицину.²³⁸ Ипак, опажено је да се приликом координације дужина C=O смањује, док веза C–O постаје дужа.²³⁸

Ексериментално одређене средње вредности дужина веза у *fac*-[Cr(gly)₃] комплексу Cr–N 2,068 Å, Cr–O 1,965 Å, N–C 1,479 Å, C–C 1,517 Å, C–O 1,290 Å и C=O 1,223 Å, коришћене су као референтне вредности приликом ММ моделовања. И у случају *fac*-[Cr(gly)₃] комплекса примењена су ESP наелектрисања као улазни параметри (Табела 3.3.4.1).

Табела 3.3.4.1. ESP наелектрисања *fac*-[Cr(gly)₃] комплекса.

Комплекс	$q(\text{Cr})$	$q(\text{O})$	$q(\text{O}^{\text{карб.}})$	$q(\text{C})$	$q(\text{C})^{\text{карб.}}$	$q(\text{N})$	$q(\text{H})^{\text{CH}}$	$q(\text{H})^{\text{NH}}$
<i>fac</i> -[Cr(gly) ₃]	1,14	-0,61	-0,65	0,21	0,69	-0,74	0,03	0,33

У оптимизованој геометрији *fac*-[Cr(gly)₃] комплекса дужине веза имају просечне вредности Cr–N 2,069 Å, Cr–O 1,960 Å, N–C 1,480 Å, C–C 1,511 Å, C–O 1,299 Å и C=O 1,221 Å, које указују на одлично слагање са кристалографским подацима.

На основу анализе положаја вибрација, може се констатовати добро слагање између експерименталних и израчунатих вредности (Табела 3.3.4.2).

Табела 3.3.4.2. Поређење експерименталних вибрација (cm^{-1}) за комплекс *fac*- $[\text{Cr}(\text{gly})_3]$ са одговарајућим израчунатим вредностима.

Вибрације	Екс. ^a	VOFF	DFT
$\nu_a(\text{N-H})$	3261	3280	3562
$\nu_s(\text{N-H})$		3220	3461
$\nu_a(\text{C-H})$	1637	2918	3127
$\nu_s(\text{C-H})$		2860	3076
$\nu_a(\text{C=O})$	1384	1656	1814
$\delta(\text{NH}_2)$		1592	1648
$\delta(\text{CH}_2)$	1122	1440	1490
$\nu_s(\text{C=O})$		1378	1300
$\rho(\text{NH}_2 + \text{CH}_2)$	916	1250	1164
		1122	1099
$\nu(\text{C-N})$	542	1022	1009
$\nu(\text{C-C})$		800, 750, 640 ^{oop}	910, 747, 612 ^{oop}
$\nu(\text{Cr-O})$	473	573	566
$\nu(\text{Cr-N})$		459	488

^a G. Galuszka и др.²³⁹

Такође, слагање VOFF и DFT резултата у погледу одређивања врсте вибрација, потврђује да поља сила правилно репродукује вибрационе фреквенције.

3.4. Валидација новог поља сила

Валидација новог поља сила (VOFF), базираног на употреби ESP парцијалних атомских наелектрисања, чији је циљ репродукција структурних и вибрационих података, урађена је за серију биолошки активних Cr(III) комплекса.

Ови комплекси садрже различите лигаторе попут пиколинске, лимунске, салицилне киселине и аминокиселина, а такође се јављају као моно- и бинуклеарна једињења.

Моделовање ових комплекса урађено је применом просечних вредности VOFF параметара који су генерисани за модел-једињења (Област 3.3), а наведени су у Прилогу (Прилог 1. Табела П1.1 и П1.2).

3.4.1. Комплекс *trans*-тетрааквадихлоридохром(III)

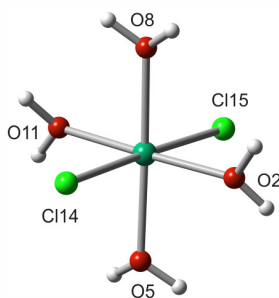
Применом VOFF поља сила са новогенерисаним параметрима моделован је $[\text{Cr}(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ комплекс. За почетну структуру и референтне вредности дужине веза и углова коришћени су кристалографски подаци.²⁴⁰⁻²⁴²

Применом ESP наелектрисања (Прилог 2), вредности структурних података (Табела 3.4.1.1) указују на добро слагање VOFF оптимизоване структуре Cr(III) комплекса (Слика 3.4.1.1) са структуром окарактерисаном рендгено-структурном анализом.

Табела 3.4.1.1. Поређење експериментално одређених дужина веза (Å) за комплекс *trans*- $[\text{Cr}(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ са одговарајућим израчунатим вредностима.

Везе	Cr–O	Cr–Cl
	1,976 (1,980)	2,312 (2,300)

*Кристалографски подаци су наведени у заградама.



Слика 3.4.1.1. Структура и нумерација атома *trans*- $[\text{Cr}(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ комплекса.

Такође, анализа положаја експерименталних и израчунатих вибрација показује добро слагање вредности, док је DFT прорачун потврдио исправан тип VOFF вибрација (Табела 3.4.1.2).

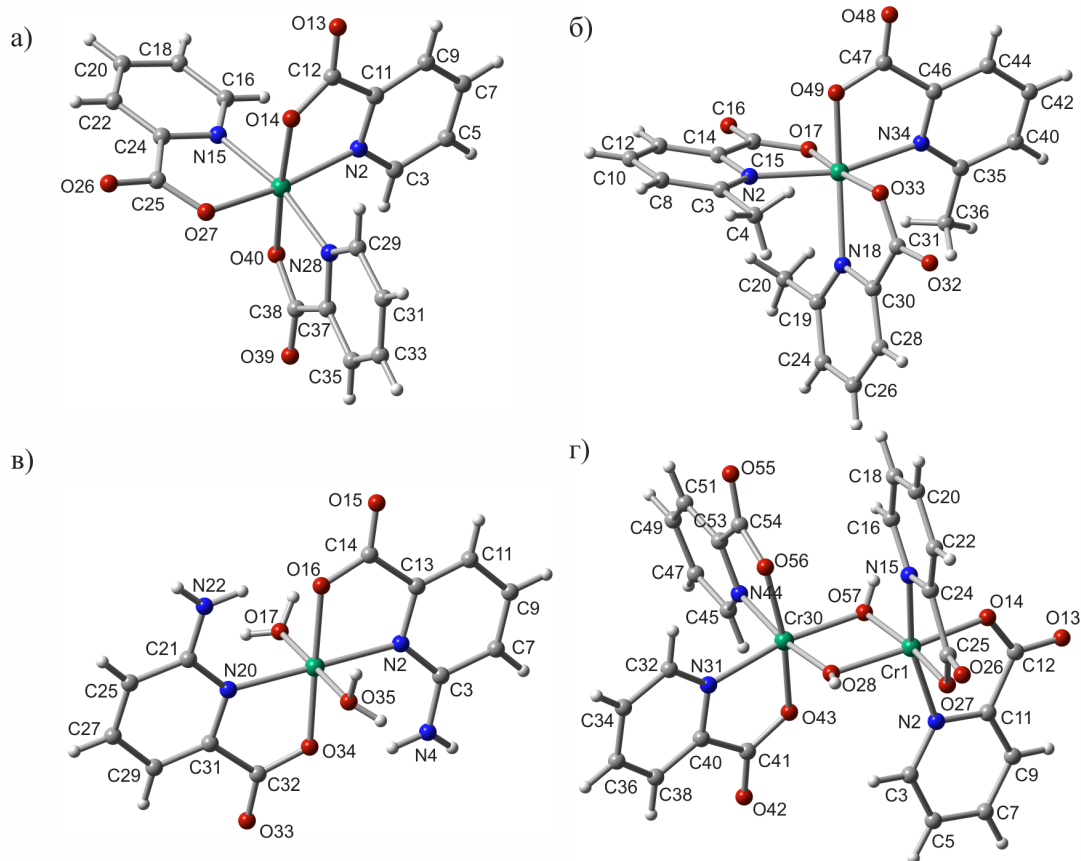
Табела 3.4.1.2. Поређење експерименталних вибрација (cm^{-1}) за *trans*- $[\text{Cr}(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ комплекс са одговарајућим израчунатим вредностима.

Вибрације	Екс. ^а	Екс. ^б	VOFF	DFT
$\nu_a(\text{O-H})$	3358–3043	3200	3337	3849
$\nu_s(\text{O-H})$			3275	3740
$\delta_a(\text{H}_2\text{O})$	1650	1650	1658	1604
$\rho_r(\text{H}_2\text{O})$	791, 724	790,725	787	754
$\rho_w(\text{H}_2\text{O})$	621	615	694	516
$\nu_a(\text{Cr-O})$	528, 510, 481	515, 502	537, 503	433
$\nu_a(\text{Cr-Cl})$		368	377	405

^а E. Neumanna и др.²⁴⁰, ^б D. Michalska-Mong и др.²⁴²

3.4.2. Комплекси хрома(III) са пиколинском киселином

Структурне и хемијске особине металних комплекса са пиколинском киселином и њеним дериватима добро су окарактерисане.²⁴³⁻²⁴⁸ Последњих година, нарочито пажња је посвећена испитивању биолошке активности ових комплекса.²⁴⁹ За валидацију VOFF поља сила одабрана је серија Cr(III) комплекса са пиколинском киселином и њеним дериватима, у којој је поред мононуклеарних увршћен и један бинуклеарни комплекс (Слика 3.4.2.1).



Слика 3.4.2.1. Структуре и нумерација атома хром(III) комплекса са пиколинском киселином и њеним дериватима: а) $mer-[Cr(pic)_3]$, б) $mer-[Cr(6-CH_3-pic)_3]$, в) $[Cr(6-NH_2-pic)_2(H_2O)_2]^+$ и г) $[Cr_2(pic)_4(OH)_2]$.

3.4.2.1. Комплекс *tris*(пиколинато)хром(III)

Пиколински лиганди формирају три петочлана хелатна прстена координујући Cr(III) јон преко карбоксилног O и пиридинског N атома. У кристалној структури комплекс је искривљене октаедарске геометрије, а хелатне прстенове карактерише висока планарност.²⁵⁰ Структурна анализа је такође показала да се у случају $[Cr(pic)_3]$ (*pic* = пиколинат) комплекса добија меридијални изомер. Након оптимизације $mer-[Cr(pic)_3]$ комплекса²⁵⁰ у VOFF пољу сила, структурни параметри равнотежне конформације у доброј су сагласности са кристалографским подацима (Табела 3.4.2.1.1). Израчуната ESP

наелектрисања наведена су у Прилогу 3, док су у Табела 3.4.2.1.2 приказани положаји и врсте вибрационих фреквенција.

Табела 3.4.2.1.1. Поређење експериментално одређених дужина веза (Å) за комплекс *mer*-[Cr(pic)₃] са одговарајућим израчунатим вредностима.

Везе	Cr–O	Cr–N
	1,950 (1,952)	2,057 (2,055)

*Кристалографски подаци су наведени у заградама

Анализа положаја и врсте вибрационих фреквенција потврдила је да VOFF поље сила веома прецизно репродукује експерименталне вредности, као и врсту вибрација (Табела 3.4.2.1.2).

Табела 3.4.2.1.2. Поређење селектованих експерименталних вибрација (cm⁻¹) за комплекс *mer*-[Cr(pic)₃] са одговарајућим израчунатим вредностима.

Вибрације	Екс. ^а	Екс. ^б	VOFF	DFT
$\nu_s(\text{C–H})$	3063		3078	3239
$\nu_a(\text{C–H})$			3072–3059	3229–3200
$\nu_a(\text{C=O})$	1680	1680	1678	1785
$\nu(\text{C=N})^{+\nu(\text{C=C})}$	1605	1608, 1567	1591	1663
$\nu(\text{C=C})^{+\nu(\text{C=O})}$	1470	1472	1438	1511
$\nu(\text{C=C})^{+\delta(\text{CCH})}$		1351	1427,1366	1483, 1351
$\nu(\text{C=O})^{+\nu(\text{C=C})}$	1327	1326	1324	1319
	1288	1289, 1261, 1239	1265	1302, 1296
	1157	1153	1148	1185
$\nu(\text{C=N})^{+\nu(\text{C=C})}$	1049	1051	1075	1067
$\delta(\text{Py})$	856	863	903,804	865
	764	767	747	728
	694	715	698, 628 ^{oop}	696 ^{oop}
$\nu(\text{Cr–O})^{+\nu(\text{C=C})}$	548	659	546	480
$\nu(\text{Cr–N})$	471	475	497	457

^а М. Nakimi²⁵⁰, ^б В. Liu и др.²⁴⁹

3.4.2.2. Комплекс *tris*(6-метилпиколинато)хром(III)

Приликом координације деривата пиколинске киселине, 6-CH₃-pic (6-метилпиколинато) за хром(III) јон, такође настаје меридијални изомер.²⁴⁹ Код *mer*-[Cr(6-CH₃-pic)₃] комплекса примећена је знатно већа дисторзија октаедарског окружења у поређењу са *mer*-[Cr(pic)₃] геометријом.²⁴⁹ Детаљном структурном анализом утврђено је да присуство 6-CH₃ групе у *ortho*-положају у односу на пиридински азот, изазива значајну дисторзију октаедра, што даље слаби Cr–N везу. Применом ESP наелектрисања (Прилог 4) и оптимизацијом кристалне структуре *mer*-[Cr(6-CH₃-pic)₃] комплекса у пољу сила, добијена је равнотежна конформација чији су структурни параметри наведени у Табели 3.4.2.2.1.

Табела 3.4.2.2.1. Поређење експериментално одређених дужина веза (Å) за комплекс *mer*-[Cr(6-CH₃-pic)₃] са одговарајућим израчунатим вредностима.

Везе	Cr–O	Cr–N
	1,945 (1,938)	2,101 (2,117)

*Кристалнографски подаци су наведени у заградама.

Иако су примећени идентични улазни параметри за константу силе и дужину Cr–N везе приликом моделовања *mer*-[Cr(pic)₃] и *mer*-[Cr(6-CH₃-pic)₃] комплекса, добијају се дуже Cr–N везе код *mer*-[Cr(6-CH₃-pic)₃] оптимизоване структуре, што је у потпуној сагласности са експериментално опаженим променама.

Поређење експерименталних и израчунатих вредности вибрација (Табела 3.4.2.2.2) за комплекс *mer*-[Cr(6-CH₃-pic)₃], потврђује валидност VOFF поља сила у репродукцији вибрационих фреквенција.

Табела 3.4.2.2.2. Поређење селектованих експерименталних вибрација (cm^{-1}) за комплекс *mer*-[Cr(6-CH₃-pic)₃] са одговарајућим израчунатим вредностима.

Вибрације	Екс. ^a	VOFF	DFT
$\nu_s(\text{C-H})^{\text{Py}}$		3075	3242
$\nu_a(\text{C-H})^{\text{Py}}$	3089	3066	3200–3190
$\nu_a(\text{C-H})^{\text{Me}}$		2956–2925	3160–3125
$\nu_s(\text{C-H})^{\text{Me}}$		2831	3065
$\nu_a(\text{C=O})$	1678	1680	1778
$\nu(\text{C=N})^+ \nu(\text{C=C})$	1667	1602	1665
$\delta(\text{Me})$		1535	1499
$\nu(\text{C=C})^+ \delta(\text{Me})$		1441, 1432	1511
$\nu(\text{C=C})^+ \delta(\text{CCH})$		1369	1450
$\nu(\text{C=O})^+ \nu(\text{C=C})$		1333	1354
		1275	1305, 1280
	1134, 1118	1105	1119
$\nu(\text{C=N})$	1020	1056	1034
$\delta(\text{Py})^+ \delta(\text{Me})$		900	929
		725 ^{oop}	780 ^{oop}
		689	700
$\nu(\text{Cr-O})$	563	496	484
$\nu(\text{Cr-N})$	480	400	328

^a B. Liu и др.²⁴⁹

3.4.2.3. Комплекс диаква*bis*(6-аминопиколинато)хром(III)

Дифрактометријски подаци добијени на монокристалу показали су да у структуру [Cr(6-NH₂-pic)₂(H₂O)₂]⁺ (6-NH₂-pic = 6-аминопиколинат) комплекса два молекула воде заузимају *trans* положај. Након геометријске оптимизације кристалне структуре [Cr(6-NH₂-pic)₂(H₂O)₂]⁺ комплекса²⁴⁹ у VOFF пољу сила, упоређене су експерименталне и израчунате вредности структурних параметара

(Табела 3.4.2.3.1). ESP наелектрисуња за $[\text{Cr}(6\text{-NH}_2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ комплекс приказана су у Прилогу 5.

Табела 3.4.2.3.1. Поређење експериментално одређених дужина веза (Å) за комплекс $[\text{Cr}(6\text{-NH}_2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ са одговарајућим израчунатим вредностима.

Везе	Cr–O	Cr–N
	1,948 (1,949)	2,069 (2,070)

*Кристалографски подаци су наведени у заградама.

Табела 3.4.2.3.2. Поређење селектованих експерименталних вибрација (cm^{-1}) за комплекс $[\text{Cr}(6\text{-NH}_2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ са одговарајућим израчунатим вредностима.

Вибрације	Екс. ^a	VOFF	DFT
$\nu_a(\text{O–H})$		3333	3879
$\nu_s(\text{O–H})$		3271	3760
$\nu_a(\text{N–H})$		3219	3699
$\nu_s(\text{N–H})$		3153	3464
$\nu_s(\text{C–H})^{\text{Py}}$		3075	3248
$\nu_a(\text{C–H})^{\text{Py}}$		3066	3200
$\nu_a(\text{C=O})$	1664	1674	1821
$\nu(\text{C=N}) + \nu(\text{C–N}) + \nu(\text{C=C})$		1595	1533
$\nu(\text{C=C}) + \delta(\text{CCH})$		1409	1463
$\nu(\text{C=O}) + \nu(\text{C=C})$	1305	1323	1274
		1268	1183
		1110	1114
$\nu(\text{C=N})$		1059	1025
$\delta(\text{Py})$	769, 827	754, 953, 870	766, 973, 840
$\delta(\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2)$		611	672
$\nu(\text{Cr–O})$		580, 500	560, 497
$\nu(\text{Cr–N})$	484	490, 400	437

^a В. Liu и др.²⁴⁹

Приказане вредности вибрационих фреквенција (Табела 3.4.2.3.2) потврђују репродуктивност положаја вибрација применом VOFF поља сила. Иако нису доступни сви експериментални подаци за вибрационе фреквенције, захваљујући DFT прорачунима потврђена је правилна асигнација врсте вибрација.

3.4.2.4. Комплекс *bis*(μ -хидроксо)*tetrakis*(пиколинато)дихром(III)

На основу структурне анализе $[\text{Cr}_2(\text{pic})_4(\text{OH})_2]$ комплекса,²⁴³ два хром(III) јона налазе се у неправилном октаедарском окружењу, сваки координован са по два пиколинатна лигатора и премошћени мостим ОН лигандима. На Cr1 центру, пиридински прстени су *trans* оријентисани један према другом и *cis* у односу на хидроксидне групе у мосту. На Cr30 центру N атоми пиридина заузимају *cis* положај један према другом и *trans* положај према ОН групама. У кристалној структури није потврђена велика разлика у дужини Cr–N и Cr–O веза, која се може очекивати као последица *trans* утицаја. Изостанак очекиване разлике се може објаснити релативно slabим и дугим Cr–O(OH) везама.²⁴³ Почетна структура је оптимизирана, а структурни подаци израчунате равнотежне геометрије су наведени у Табели 3.4.2.4.1, док се примењена ESP наелектрисања могу наћи у Прилогу 6.

Табела 3.4.2.4.1. Поређење експериментално одређених дужина веза (Å) за комплекс $[\text{Cr}_2(\text{pic})_4(\text{OH})_2]$ са одговарајућим израчунатим вредностима.

Везе	Cr1–O	Cr30–O	Cr1–N	Cr30–N	Cr1–O ^u	Cr30–O ^u
	1,953	1,950	2,064	2,052	1,963	1,957
	(1,967)	(1,961)	(2,067)	(2,057)	(1,958)	(1,949)

*Кристалнографски подаци су наведени у заградама.

На основу експерименталних и израчунатих структурних података, постоји мала разлика у дужини веза око Cr1 и Cr30 центара. Израчунате и експериментално одређене вибрационе фреквенције (Табела 3.4.2.4.2) у доброј су сагласности.

Табела 3.4.2.4.2. Поређење селектованих експерименталних вибрација (cm^{-1}) за комплекс $[\text{Cr}_2(\text{pic})_4(\text{OH})_2]$ са одговарајућим израчунатим вредностима.

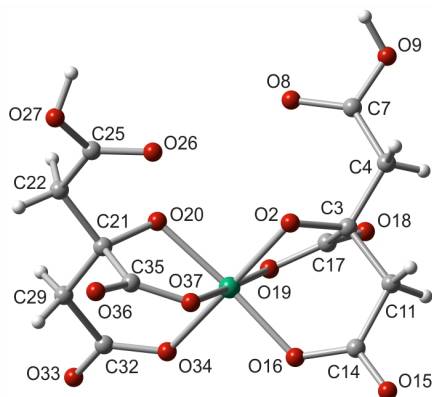
Вибрације	Екс. ^a	VOFF	DFT
$\nu(\text{O-H})$		3303	3855
$\nu_s(\text{C-H})^{\text{Py}}$		3077	3250–3229
$\nu_a(\text{C-H})^{\text{Py}}$		3059	3226–3200
$\nu_a(\text{C=O})$	1665	1679	1785
$\nu(\text{C=N})^{+\nu(\text{C=C})}$	1607	1592	1660
$\nu(\text{C=C})^{+\delta(\text{Py})}$	1474	1438	1480
$\nu(\text{C=O})^{+\nu(\text{C=C})}$	1348	1366, 1323	1352, 1327
	1293	1263	1315
	1167	1150	1184
$\nu(\text{C=N})$	1053	1138, 1074	1070
$\rho(\text{Py})$	864	903, 807	864
	764, 716	757	773, 726
	694, 658	697, 664	698, 670
$\nu(\text{Cr-O})$	549	565, 551	560
$\nu(\text{Cr-N})$	463	472	477

^a D. M. Stearns, W. H. Armsbong.²⁴³

3.4.3. Комплекс *bis*(цитрато)хромат(III)

Проучавање комплекса хрома(III) са лимунском киселином, као и хемијских особина ових система при различитим рН условима доприноси бољем разумевању интеракција Cr(III) јона и α -хидроксикарбоксилата у ћелијским процесима.^{251,252} У кристалној структури $[\text{Cr}(\text{cit})_2]^{3-}$ (cit = цитрато) комплекса,

централни Cr(III) јон окружују два цитратна лиганда формирајући искривљен октаедар. Сваки од лиганда координован је преко два карбоксилна кисеоника и једним алкоксидним O-лигатором при чему се образује промошћени петочлани прстен (Слика 3.4.3.1).



Слика 3.4.3.1. Структура и нумерација атома $[\text{Cr}(\text{cit})_2]^{3-}$ комплекса.

По једна од терминалних карбоксилних група сваког цитратног лиганда остаје некоординована. Почетна кристална структура $[\text{Cr}(\text{cit})_2]^{3-}$ комплекса,²⁵¹ оптимизована је применом ESP наелектрисања (Прилог 7) у VOFF пољу сила, а структурни подаци сумирани су у Табели 3.4.3.1.

Табела 3.4.3.1. Поређење експериментално одређених дужина веза (Å) за $[\text{Cr}(\text{cit})_2]^{3-}$ комплекс са одговарајућим израчунатим вредностима.

Везе	Cr–O ^{карб.}	Cr–O ^{алко.}
	1,961 (1,965)	1,955 (1,947)

*Кристалнографски подаци су наведени у заградама.

Због употребе истих параметара за опис координованог карбоксилног и алкоксидног кисеоника, дужина Cr–O^{алко.} везе, мало одступа од референтне кристалнографске вредности.

Табела 3.4.3.2. Поређење селектованих експерименталних вибрација (cm^{-1}) за комплекс $[\text{Cr}(\text{cit})_2]^{3-}$ са одговарајућим израчунатим вредностима.

Вибрације	Екс. ^а	Екс. ^б	VOFF	DFT
$\nu(\text{O-H})$		3465, 3369	3330	3760
$\nu_a(\text{C-H})$			2910	3131–3090
$\nu_s(\text{C-H})$			2855	3204–3002
$\nu_a(\text{C=O})$	1616–1579	1662	1648	1790, 1690
$\delta(\text{CH}_2)$			1409	1469
$\nu_s(\text{C=O}), \nu(\text{C=C}), \delta(\text{CH}_2)$	1384	1345	1385, 1335	1409, 1358
		1252	1296	1296
		1132	1147	1180
$\nu(\text{CC})+\rho(\text{CH}_2)$		1096	1083, 1022	1084, 1043
		919	942, 824	945, 890
		777, 742, 659	757, 657	740, 672
$\delta(\text{COH})$		625	631	600
$\nu(\text{Cr-O})$		579, 533	568, 515	541, 503

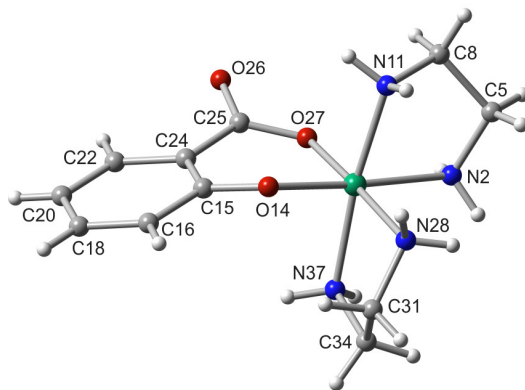
^а С. Gabriel и др.²⁵¹; ^б R. Bala и др.²⁵³

Израчунате вредности вибрација применом VOFF поља сила, показују добро слагање са експерименталним вредностима за цео спектрални опсег фреквенција.

3.4.4. Комплекс *bis*(етилендиамин)салицилато хромат(III)

Примена салицилне киселине (H_2sa , sa = салицилат) умањује симптоме узроковане дијабетесом типа II.²⁵⁴ Због тога синтеза и карактеризација Cr(III) комплекса са салицилном киселином има значајну улогу у проналажењу биолошки активних једињења са синергијским дејством код оболелих од дијабетеса.²⁵⁵⁻²⁵⁸ За валидацију VOFF поља сила одабрана је кристална структура $[\text{Cr}(\text{sa})(\text{en})_2]^+$ комплекса (en = етилендиамин).²⁵⁸ За централни Cr(III) метални јон координисан је један фенолни хидроксилни кисеоник и један карбоксилни

кисеоник из салицилата, а четири атома азота потичу од два етилендиаминска лигатора (Слика 3.4.4.1).



Слика 3.4.4.1. Структура и нумерација атома $[\text{Cr}(\text{sa})(\text{en})_2]^+$ комплекса.

Два етилендиаминска прстена заузимају $\lambda\delta$ конфигурацију. У Табели 3.4.4.1 приказани су структурни параметри који су добијени из оптимизоване структуре $[\text{Cr}(\text{sa})(\text{en})_2]^+$ комплекса. У Прилогу 8, налазе се ESP атомска наелектрисања.

Табела 3.4.4.1. Поређење експериментално одређених дужина веза (Å) за комплекс $[\text{Cr}(\text{sa})(\text{en})_2]^+$ са одговарајућим израчунатим вредностима.

Везе	Cr–O	Cr–N
	1,943 (1,942)	2,086 (2,107)

*Кристалографски подаци су наведени у заградама.

На основу резултата у Табели 3.4.4.1, постигнуто је добро слагање израчунатих и референтних дужина веза. Такође, анализом података у Табели 3.4.4.2, може се закључити да вредности израчунатих вибрационих фреквенција занемарљиво одступају од експерименталних вредности.

Табела 3.4.4.2. Поређење селектованих експерименталних вибрација (cm^{-1}) за комплекс $[\text{Cr}(\text{sa})(\text{en})_2]^+$ са одговарајућим израчунатим вредностима.

Вибрације	Екс. ^a	VOFF	DFT
$\nu_a(\text{N-H})$		3285	3555
$\nu_s(\text{N-H})$		3221	3467
$\nu_s(\text{C-H})^{\text{sa}}$		3065	3226
$\nu_a(\text{C-H})^{\text{sa}}$		3057–3043	3213–3190
$\nu_a(\text{C-H})^{\text{en}}$		2920	3146
$\nu_s(\text{C-H})^{\text{en}}$		2888–2845	3083–3062
$\nu(\text{C=O})$	1676	1659	1775
$\delta(\text{NH}_2)$	1589	1545	1663
$\delta(\text{NH}_2), \delta(\text{CH}_2)$	1550	1528	1650
$\nu(\text{C=O}), \nu(\text{C=C})$	1452	1465	1497
	1355, 1249	1390, 1318, 1255	1351, 1321, 1268
	1139	1191	1144
$\nu(\text{C-N})$	1085	1060	1055
$\nu(\text{C=C})$	889	864, 800	897, 863
		721 ^{oop}	765 ^{oop}
$\nu(\text{Cr-O})$		545	592
$\nu(\text{Cr-N})$		468, 469, 454	526, 450, 423

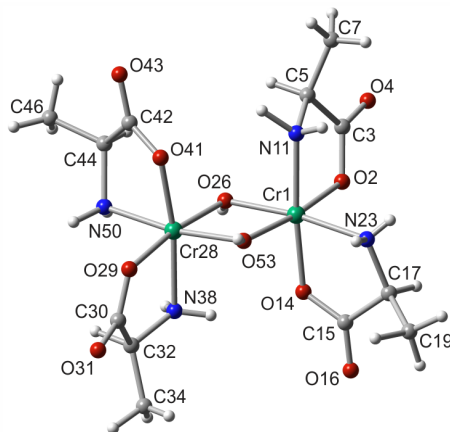
^a В. Liu и др.²⁵⁹

3.4.5. Комплекс ди- μ -хидроксо-*bis*{*bis*[(L)аланинато]хром(III)}

Одавно је утврђено да хром(III)-фактор толеранције на глукозу (GTF) садржи пептидну компоненту.^{260,261} Новија истраживања су показала да олигопептид хромодулин (LMWCr) везује хром(III) јон преко аминокиселинских остатака. Због тога је карактеризација комплекса хрома(III) са аминокиселинама од великог значаја. Хром(III) јон формира два уобичајена типа комплекса са једноставним бидентатним аминокиселинама (HL): мономерне CrL_3 хелате и дихидроксо премошћене димере формуле $\text{Cr}_2(\text{OH})_2\text{L}_4$. За валидацију поља сила примењен је димерни Cr(III) комплекс са L-аланином.

У кристалној структури $[\text{Cr}_2(\text{L-Ala})_4(\text{OH})_2]$, Cr(III) центри се налазе у приближно октаедарском окружењу, а премошћени су хидроксилним групама.²⁶²

Донорски атоми лигатора, О и N, распоређени су у *cis-cis-cis* конфигурацији око Cr(III) атома (Слика 3.4.5.1).



Слика 3.4.5.1. Структура и нумерација атома $[\text{Cr}_2(\text{L-Ala})_4(\text{OH})_2]$ комплекса.

Хелатни прстени имају δ конформацију. Хром(III) центри су супротне хиралности, тако да је апсолутна конфигурација Cr1 атома Λ , док је на атому Cr28 конфигурација Δ . Због *cis-cis-cis* конфигурације O и N лигатора, разлике у дужинама веза око Cr1 и Cr28 центра су веома мале (0,001 Å за Cr–O и 0,011 Å за Cr–N), а томе доприносе и релативно слабе и дуге везе лигатора у мосту, као и у случају $[\text{Cr}_2(\text{pic})_4(\text{OH})_2]$ комплекса. Израчуната ESP наелектрисања (Прилог 9), примењена су као улазни параметри.

Табела 3.4.5.1. Поређење експериментално одређених дужина веза (Å) за комплекс $[\text{Cr}_2(\text{L-Ala})_4(\text{OH})_2]$ са одговарајућим израчунатим вредностима.

Везе	Cr1–O	Cr28–O	Cr1–N	Cr28–N	Cr1–O ^{II}	Cr28–O ^{II}
	1,967	1,969	2,072	2,076	1,977	1,972
	(1,966)	(1,969)	(2,060)	(2,071)	(1,974)	(1,960)

*Кристалографски подаци су наведени у заградама.

Израчунате фреквенције, упоређене су са доступним експерименталним вредностима за слободни аланин (Табела 3.4.5.2).

Табела 3.4.5.2. Поређење селектованих експерименталних вибрација (cm^{-1}) за комплекс $[\text{Cr}_2(\text{L-Ala})_4(\text{OH})_2]$ са одговарајућим израчунатим вредностима.

Вибрације	Екс. ^a	VOFF	DFT
$\nu(\text{O-H})$		3311	3845
$\nu_a(\text{N-H})$	3084	3275	3537
$\nu_s(\text{N-H})$		3219	3374
$\nu_a(\text{CH}_3) + \nu(\text{CH})$	2943	2907	3157
$\nu(\text{CH}) + \nu_a(\text{CH}_3)$		3897	3080
$\nu_s(\text{CH}_3) + \nu(\text{CH})$		3827	3045
$\nu_a(\text{C=O})$	1703	1653	1796
$\delta(\text{NH}_2)$	1519	1634, 1564	1657
$\delta(\text{CH}_3)$	1453	1513, 1420	1507, 1400
$\nu_s(\text{C=O})$	1413	1388	1352, 1292
$\rho(\text{NH}_2 + \text{CH}_2)$	1362	1309, 1151	1217, 1157
$\nu(\text{C-N})$	849	1060, 1048	1020
$\nu(\text{C-C})$		958, 943	922
$\nu(\text{Cr-O})$		554	574
$\nu(\text{Cr-N})$		463	460

^a Н. Ф. Abd El-Halim и др.²⁶³

Разлика између VOFF израчунатих ν_a и ν_s , односно $\Delta\nu = (\nu_a(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-))$ је 265 cm^{-1} . Вредности ове разлике веће од 200 cm^{-1} тумаче се као индикација или слободне или координоване карбоксилне групе за метални јон у анализи експерименталних спектра.^{251,263} На основу тога и DFT потврде врсте вибрација, може се закључити да се применом VOFF поља сила, успешно репродукују експериментални структурни подаци и IR вибрационе фреквенције.

4. Резултати и дискусија: QM моделовање кобалт(III) комплекса

У оквиру квантно-механичког моделовања анализирани су структурне и електронске особине, а такође је урађена и процена реактивних центара кобалт(III) комплекса.

4.1. Опис кристалних структура

Кристалне структуре кобалт(III) комплекса,^{69,75,77,264-273} показују да су два депротонувана лиганда координована за Со(III) центар и да комплекси имају приближно октаедарско окружење. Око Со(III) центра два моно депротонувана лиганда координована су као тридентанти хелатори са меридијалном конфигурацијом, која је резултат планарности конјугованих анијонских система. Комплекси Со(III) јона су хирални, а до координације долази преко хетероцикличног азота, азометинског азота и атома сумпора, селена, кисеоника или азота.

У свим структурама комплекса, три прстена, хетроциклични прстен (пиридин, пиразин, пиразол, хинолин и хиноксалин) и два петочлана хелатна прстена могу се посматрати као ригидни и квазипланарни и имају *E* конфигурацију у односу на C2–N2 азометиленску везу. NNS, NNSe, NNO и NNN равни лиганда су практично ортогоналне, са углом од приближно 90°. Координациони полихедрон око Со(III) центра може се описати као аксијално издужен октаедар. Растојања од Со(III) центра су мања за атоме азометинског азота, што указује на њихову јачу координацију од хетероцикличног азота.

На Слици 4.1 и 4.2, приказани су испитивани кобалт(III) комплекси:

са NNS доносним лигандима:

2-пиридинкарбоксалехид тиосемикарбазоном **Co-1** и његовим дериватима **Co-2**, **Co-3** и **Co-4**, 2-пиазинкарбоксалехид тиосемикарбазоном **Co-5** и његовим дериватом **Co-6**, 2-пиазолкарбоксалехид тиосемикарбазоном **Co-7** и **Co-8**, 2-хинолинкарбоксалехид тиосемикарбазоном **Co-9**, 2-хиноксалинкарбоксалехид тиосемикарбазоном **Co-10**,

са NNSe доносним лигандима:

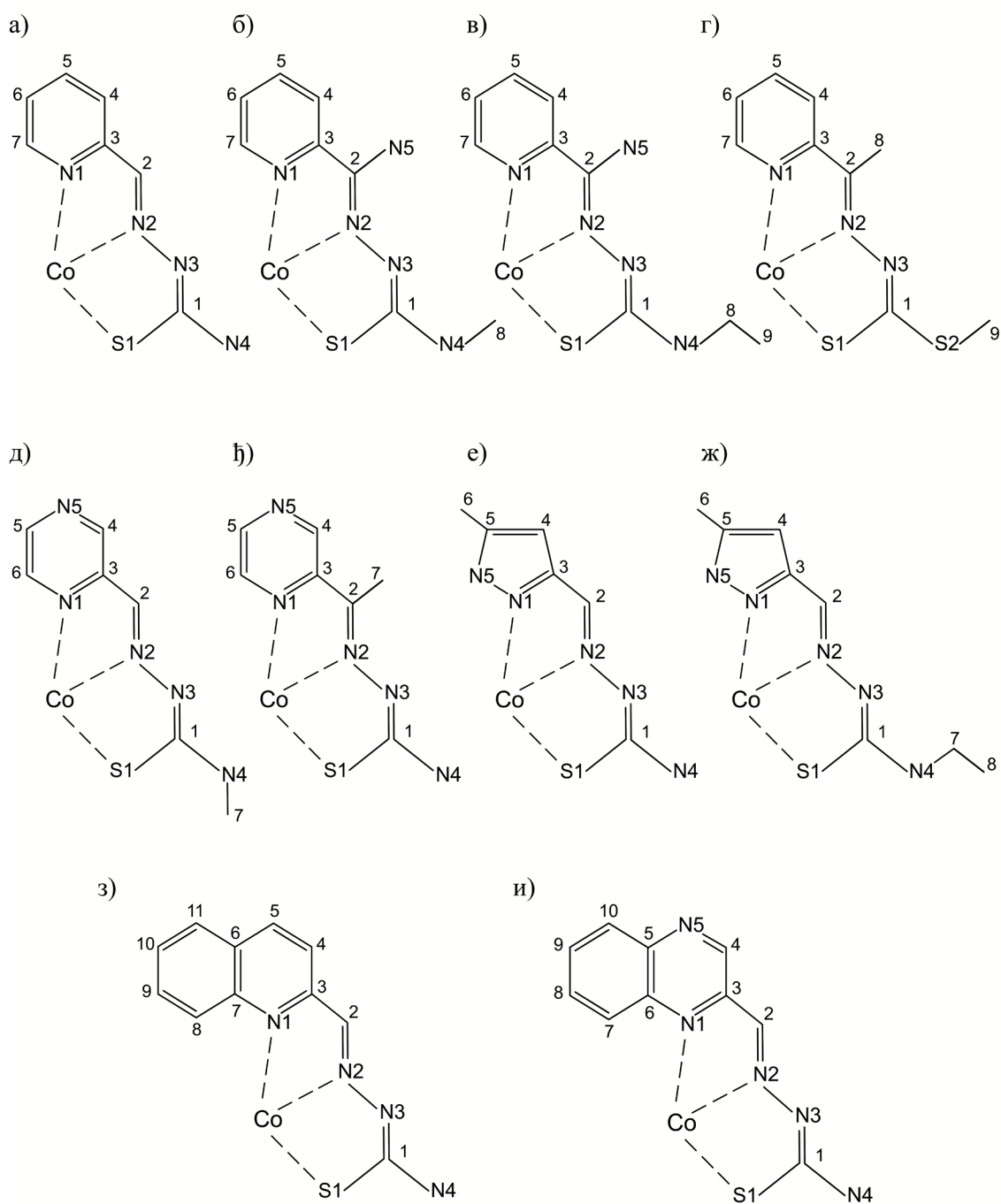
2-пиридинкарбоксалехид селеносемикарбазоном **Co-11**,
2-хинолинкарбоксалехид селеносемикарбазоном **Co-12**,

са NNO доносним лигандима:

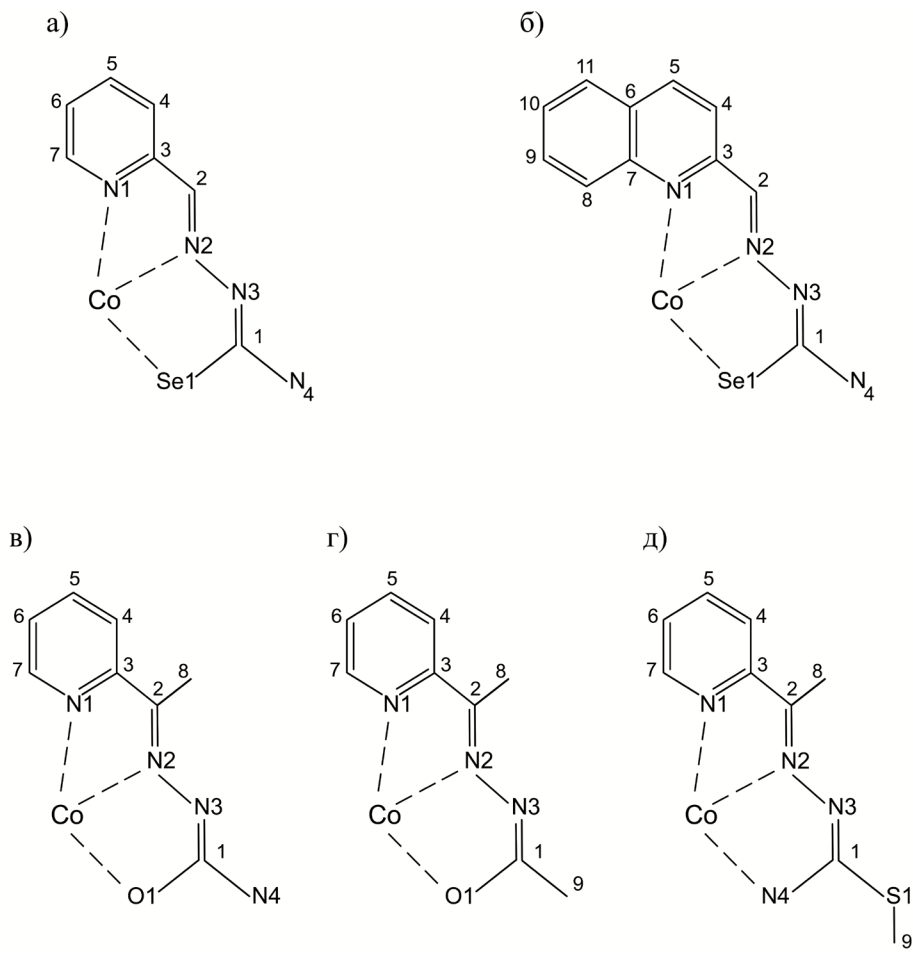
деривати 2-пиридинкарбоксалехид семикарбазоном **Co-13**,
2-пиридинкарбоксалехид семикарбазоном **Co-14**,

са NNN доносним лигандима:

деривати 2-пиридинкарбоксалехид изотиосемикарбазоном **Co-15**.



Слика 4.1. Нумерација атома Co(III) комплекса са NNS донорским лигандом:
 а) Co-1, б) Co-2, в) Co-3, г) Co-4, д) Co-5, е) Co-6, ж) Co-7, з) Co-8, и) Co-10.



Слика 4.2. Нумерација атома Co(III) комплекса са NNSe, NNO и NNN доворским лигандима: а) Co-11, б) Co-12, в) Co-13, г) Co-14, д) Co-15.

4.2. Избор функционала и базис сета

Теорија функционала густине (DFT), заједно са B3LYP функционалом најчешћи је избор за квантно-механичко проучавање система због тога што пружа уравнотежен однос тачности и ефикасности.

Тачност DFT прорачуна значајно зависи од избора функционала, али такође и од примењеног базис сета, што условљава квалитет репродукције и предвиђања различитих особина молекула.

С обзиром на мали број теоријских студија како слободних лиганда, тако и њихових Co(III) комплекса, посебна пажња је посвећена проналаску адекватног модела за тачан опис структурних параметара ових комплекса. Као што је већ напоменуто, експериментално је окарактерисано само неколико кобалт(III) комплекса са селеносемикарбазонима.

Процена утицаја функционала на репродукцију структурних параметара обухватила је тестирање девет функционала уз примену базис сета средње комплексности 6-311G(d,p). Овај базис сет је изабран јер је већ примењиван за моделовање слободних лиганда сличних структура.²⁷⁴ Такође, сличан базис сет, 6-31G(d), коришћен је за израчунавање структурних и спектроскопских параметара за сличне лиганде и њихове кобалт(III) комплексе.^{268,275}

Првенствено је као тест-модел одабран једноставнији Co(III) комплекс **Co-1**. Поређењем експерименталних и израчунатих структурних података (Табела 4.2.1) било је могуће сузити избор на неколико функционала чијом применом се добијају задовољавајући резултати. Код оптимизованих структура, највећа одступања израчунатих вредности уочена су за Co-S везу и у свим израчунатим структурама дужина ове везе је већа од експерименталне вредности.

Једино се применом LSDA функционала и 6-311G(d,p) базис сета за све атоме добијају значајно краће везе од експерименталних вредности. Због тога је са овим функционалом тестиран и комплекснији базис сет LanL2DZ, како би се утврдило да ли ће се добити боље израчунате вредности. Међутим, применом LSDA функционала и LanL2DZ базис сета добијају се значајно веће вредности за Co-S везу у односу на референтне кристалографске структурне параметре, па даље повећање комплексности базис сета не би допринело побољшању резултата.

Табела 4.2.1. Поређење експерименталних дужина веза (Å) за **Co-1** комплекс, са израчунатим вредностима, применом различитих функционала.

	Функционал	Дужине веза		
		Co–N1	Co–N2	Co–S1
	Екс. ^a	1,957	1,885	2,228
1	B3LYP	1,982	1,909	2,276
2	BVP86	1,953	1,892	2,265
3	LSDA	1,886	1,846	2,206
	LSDA/LanL2DZ	1,883	1,854	2,264
4	WB97XD	1,964	1,896	2,245
5	B3PW91	1,958	1,891	2,249
6	CAM-B3LYP	1,968	1,895	2,244
7	MPWB95	1,947	1,883	2,233
8	B3P86	1,950	1,886	2,243
9	MPWB1K	1,958	1,891	2,249

^a Експерименталне вредности дужина веза за **Co-1** комплекс.⁷⁷

Како природа једињења представља битан фактор у одабиру модела, функционали чијом применом су израчунате најприближније вредности референтним дужинама веза за **Co-1** комплекс са тиосемикарбазоном, B3PW91, MPWB95 и B3P86, тестирани су и на највећем систему **Co-10**, као и на супституцију сумпора атомом селена **Co-12** (Табела 4.2.2). На тај начин процењена је примена функционала и за моделовање M-Se везе у октаедарсим Co(III) комплексима.

На основу поређења експерименталних и израчунатих вредности, уочава се да једино дужина везе Co–N2 значајно не варира са променом функционала. Узимајући у обзир репродуктивност свих дужина метал-лиганд веза, B3PW91 функционал је одабран за даљу оптимизацију свих испитиваних Co(III) комплекса.

Табела 4.2.2. Поређење експерименталних дужина веза (Å) са израчунатим вредностима применом V3PW91, MPWB95 и V3P86 функционала и 6-311G(d,p) базис сета.

Дужине веза	Екс. ^{а,б,в}	V3PW91	MPWB95	V3P86
Co-1				
Co-N1	1,957	1,958	1,947	1,950
Co-N2	1,885	1,891	1,883	1,886
Co-S	2,228	2,249	2,233	2,243
Co-9				
Co-N1	2,058	2,050	2,019	2,039
Co-N2	1,901	1,897	1,899	1,889
Co-S	2,234	2,241	2,231	2,235
Co-12				
Co-N1	2,056	2,064	2,040	2,051
Co-N2	1,913	1,905	1,913	1,890
Co-Se	2,335	2,351	2,341	2,346

^{а,б,в} Експерименталне вредности дужина веза за **Co-1**, **Co-9** и **Co-12** комплекс.^{77,268}

С обзиром да на прецизност квантно-механичких прорачуна утиче и избор базис сета, након одабира V3PW91 функционала, тестирана су и четири базис сета различите комплексности, који су примењени за све атоме у молекулу. Вредности експерименталних и израчунатих дужина веза за комплекс **Co-1** су упоређене у Табели 4.2.3.

Приказани резултати су потврдили тенденцију повећања дужине веза са повећањем комплексности примењеног базис сета. Овакав тренд одступања израчунатих вредности од референтних такође је опажен при оптимизацији **Co-9** и **Co-12** комплекса са V3LYP функционалом.²⁶⁸ Велика одступања су уочљива за Co-S1 код примене LanL2DZ базис сета, док дужина Co-N1 везе значајно одступа од експерименталне вредности за cc-pVTZ базис сет.

Табела 4.2.3. Утицај базис сета на израчунате структурне параметре (Å) **Co-1** комплекса применом V3PW91 функционала.

Базис сет	Дужине веза			Време оптимизације
	Co–N1	Co–N2	Co–S1	
	1,957 ^a	1,885 ^a	2,228 ^a	
6-31G(d,p)	1,950	1,887	2,255	
6-311G(d,p)	1,958	1,891	2,249	x
LanL2DZ	1,952	1,902	2,303	2x
cc-pVTZ	1,978	1,899	2,248	3x

^a Експерименталне вредности дужине веза за **Co-1** комплекса.⁷⁷

Узимајући у обзир степен слагања израчунатих и референтних структурних параметара, као и неопходно време за оптимизацију комплекса, за најбољи приступ квантно-механичког моделовања ових система одабран је V3PW91 функционал и 6-31G(d,p) базис сет за све атоме. Сви Co(III) комплекси су оптимизовани у вакууму, полазећи од одговарајућих кристалних структура, применом DFT / R-V3PW91 / 6-31G(d,p) приступа, без симетријских ограничења.

У случају **Co-10** комплекса, почетна структура је генерисана помоћу GaussView програма, с обзиром да кристална структура није доступна. Равнотежна геометрија свих моделованих кобалт(III) комплекса потврђена је израчунавањем IR фреквенција, односно, одсуством њихових негативних вредности.

Вредности експерименталних дужина веза за Co(III) комплексе упоређене су са израчунатим у Табели 4.2.4, на основу које се може констатовати добро слагање.

Нешто већа одступања у дужини Co–S1 везе код **Co-6** и **Co-7** комплекса, потичу од интеракција у самој кристалној решетци. Код ових комплекса дужина једне Co–S1 везе је 2,229 Å, док је друга нешто краћа 2,218 Å.

Табела 4.2.4. Поређење експерименталних дужина веза (Å) са израчунатим применом V3PW91 функционала и 6-311G(d,p) базис сета за Co(III) комплексе.

Комплекс	Дужине веза			Реф.
	Co–N1	Co–N2	Co–S1	
Co-1	1,958 (1,957)	1,891 (1,885)	2,249 (2,228)	77
Co-2	1,970 (1,978)	1,883 (1,879)	2,244 (2,224)	264
Co-3	1,966 (1,970)	1,884 (1,860)	2,244 (2,224)	265
Co-4	1,951 (1,970)	1,889 (1,882)	2,245 (2,241)	69
Co-5	1,952 (1,965)	1,894 (1,886)	2,248 (2,224)	266
Co-6	1,945 (1,946)	1,896 (1,881)	2,243 (2,219)	75
Co-7	1,945 (1,954)	1,910 (1,905)	2,236 (2,219)	267
Co-8	1,945 (1,965)	1,913 (1,913)	2,240 (2,224)	267
Co-9	2,050 (2,058)	1,897 (1,901)	2,241 (2,234)	268
Co-10	2,036 (-)	1,899 (-)	2,242 (-)	269
	Co–N1	Co–N2	Co–Se1	
Co-11	2,068 (2,057)	1,902 (1,913)	2,361 (2,338)	270
Co-12	2,064 (2,056)	1,905 (1,913)	2,351 (2,335)	268
	Co–N1	Co–N2	Co–O1	
Co-13	1,928 (1,913)	1,868 (1,861)	1,900 (1,909)	271
Co-14	1,940 (1,930)	1,861 (1,850)	1,890 (1,897)	272
	Co–N1	Co–N2	Co–N4	
Co-15	1,950 (1,941)	1,878 (1,869)	1,906 (1,908)	273

* Просечне експерименталне вредности дужина веза наведене су у заградама.

4.3. UV-Vis спектри

Примена модерних DFT метода омогућава успешно предвиђање структурних, спектроскопских и електронских својстава основног стања комплекса прелазних метала. Поред тога, на основу TD-DFT прорачуна, могуће је стећи детаљнији увид у природу екситованих стања комплекса и боље разумевање електронских апсорпционих спектра, који су носиоци битних информација о електронским својствима и реактивности комплекса.

Познато је да UV-Vis апсорпциони спектри комплекса обично садрже широке апсорпционе траке, при чему су d-d прелази релативно слабог интензитета. У UV области, спектар комплекса прелазних метала обично садржи неколико трака високог интензитета. Ове траке потичу од електронских прелаза унутар самих молекула лиганата (интралиганд) и преноса наелектрисања са централног јона метала на лиганде (**Metal to Ligand Charge Transfer**, MLCT) или са лиганата на јон метала (**Ligand to Metal Charge Transfer**, LMCT). С обзиром да интралиганд прелази, као и прелази преноса наелектрисања (**Charge Transfer**, CT) или спински-забрањени прелази могу проузроковати ширење или маскирање d-d трака²⁷⁶⁻²⁷⁸ или чак њихово одсуство у експерименталним апсорпционим спектрима комплекса,²⁷⁹ додатне информације могу се добити на основу теоријских прорачуна.

Основно стање Co(III) јона у октаедарским нискоспинским комплексима је $^1A_{1g}$, које потиче од $(t_{2g})^6$ електронске конфигурације. Једноелектронска екситациона стања носе ознаке $^1T_{1g}$, $^3T_{1g}$, $^1T_{2g}$ и $^3T_{2g}$, а потичу од $(t_{2g})^5 (eg)^1$ електронске конфигурације.²⁸⁰ Због тога, UV-Vis спектри Co(III) јона у јаком лигандом пољу O_h симетрије има следеће ознаке d-d прелаза²⁸¹:

два спински дозвољена $\nu_1: ^1T_{1g} \leftarrow ^1A_{1g}$

$\nu_2: ^1T_{2g} \leftarrow ^1A_{1g}$

два спински забрањена $\nu_3: ^3T_{1g} \leftarrow ^1A_{1g}$

$\nu_4: ^3T_{2g} \leftarrow ^1A_{1g}$

Прелази између синглетних стања, из основног $^1A_{1g}$ у побуђена $^1T_{1g}$ и $^1T_{2g}$ стања, карактеристични су за Vis спектре октаедарских, ниско спинских Co(III) комплекса.

Код комплекса преноси наелектрисања зависе од електрон-донорских особина метала и лигананда, а апсорпција фотона укључује трансфер електрона од донора ка орбитали акцептора. Процеси преноса наелектрисања обично се јављају у UV или далеком-UV региону електромагнетног зрачења. Међутим, могу се јавити и у Vis области и тада могу знатно утицати на боју једињења. Ове прелазе најчешће карактерише интензивна апсорпција, што доводи до маскирања d-d прелаза, знатно слабијих интензитета. Прелази преноса наелектрисања са лигананда на метал могу се поделити на четири класе:

$\nu_1: \pi \rightarrow t_{2g} (\pi^*)$, $\nu_2: \pi \rightarrow e_g (\sigma^*)$, $\nu_3: \sigma \rightarrow t_{2g} (\pi^*)$ и $\nu_4: \sigma \rightarrow e_g (\sigma^*)$

За d^6 комплексе, само ν_2 (400 – 200 nm) и ν_4 (испод 200 nm) прелази су спински дозвољени, али услед нарушавања геометрије, могу се јавити и забрањени прелази.²⁸⁰

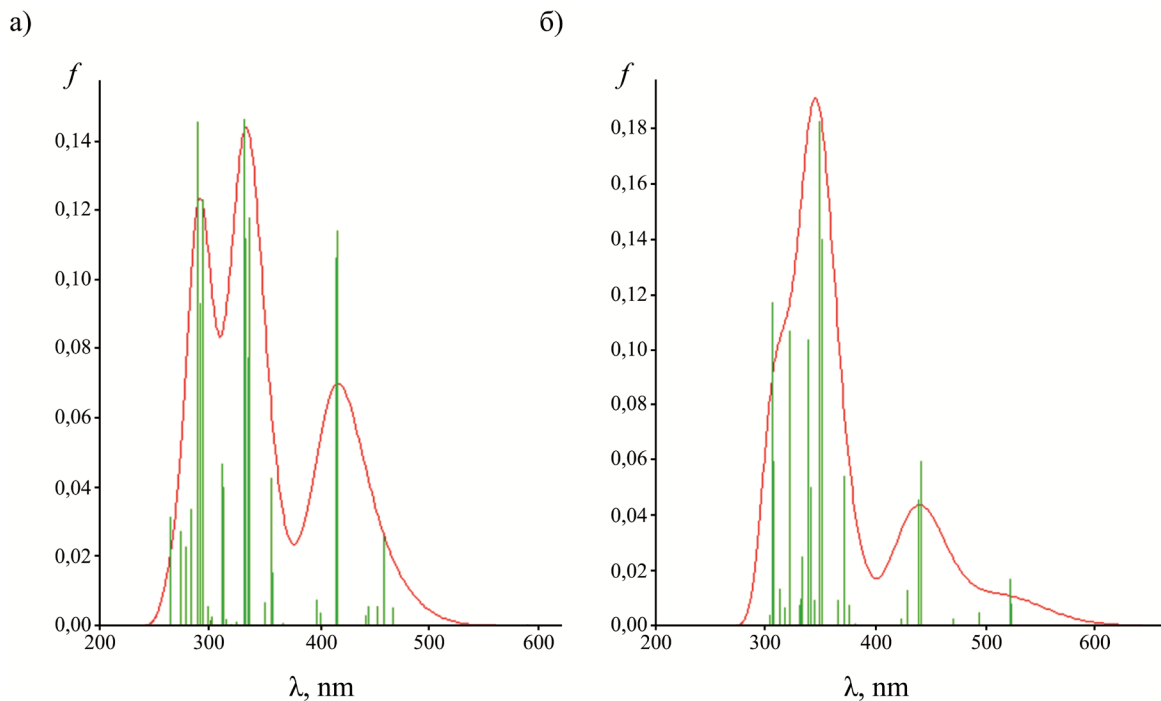
Електронски прелази слободних лигананда и интралиганд прелази, могу се сврстати у четири групе. Прелази $\sigma \rightarrow \sigma^*$ су велике енергије и јављају се на $\lambda < 200$ nm, док су прелази $n \rightarrow \sigma^*$ релативно слабог интензитета и јављају се код засићених једињења са слободним електронским паровима ($\lambda = 150\text{--}250$ nm). Прелази, $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ јављају се код незасићених молекула у интервалу таласних дужина $\lambda = 200 - 700$ nm. Међутим, разликују се по интензитету апсорпције: $n \rightarrow \pi^*$ су слабог, док су $\pi \rightarrow \pi^*$ прелази јаког интензитета.

У циљу израчунавања електронских спектра испитиваних Co(III) комплекса, равнотежне геометрије добијене у вакууму су реоптимизоване уз примену PCM модела за симулацију DMSO растварача. Коришћен је R-B3PW91 функционал и 6-311G(d,p) базис сет за све атоме, а равнотежне геометрије су потвђене одсуством негативних вредности фреквенција.

Спектри су израчунати применом TD-DFT методе, истог функционала, базис сета и PCM модела за DMSO растварач. У зависности од комплексности

система израчунавани су 25–35 једноелектронских прелаза, а првих 10 прелаза за сваки од комплекса приказани су у Прилозима 10-24.

Код израчунатих спектра Co(III) комплекса са NNS, NNSe и NNN доносним лигандима, у UV области углавном су уочљива два пика. Први пик је слабијег интензитета и често се наставља на други, најинтензивнији апсорпциони пик (Слика 4.3.1а). Код комплекса са NNSe лигандима најбоље су уочљиви d-d прелази у Vis области (Слика 4.3.1б). Експерименталне вредности апсорпционих максимума наведене су у Табели 4.3.1, заједно са израчунатим вредностима највећих доприноса одређеном прелазу.



Слика 4.3.1. Израчунати спектри за комплексе: а) **Co-1** (NNS) и б) **Co-11** (NNSe).

Апсорпциони максимуми који се налазе на 300–350 nm, потичу од пиридинског прстена и његових деривата.^{275,282} Максимуми на 350–380 nm су карактеристични за азометиленску групу, али се у овој области присутни и интралиганд $\pi \rightarrow \pi^*$ прелази.^{275,283}

У свим експерименталним спектрима примећена је јака апсорпција на приближно 400 nm, која се приписује LMCT прелазима.^{264-269,271,272} На основу

великих вредности за осцилатор јачине прелаза f , које нису карактеристичне за d-d прелазе, може се закључити да су LMCT прелазни присутни и у израчунатим спектрима. Поред поменутих LMCT прелаза, јављају се ${}^1T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ прелазни у истој области, док су ${}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ присутни на вишим таласним дужинама.

Иако су UV-Vis прелазни у испитиваним структурама Co(III) комплекса, последица утицаја различитих супституената, одређене правилности су уочљиве:

- Присуство боље електрон-донорске групе у C1 положају (N4 групе комплекса **Co-7** и **Co-8**), такође доводи до померања максимума ка већим вредностима. Ова појава је запажена приликом испитивања Co(III) комплекса са сличним NNO донорским лигандима.²⁸⁴ Исти ефекти се манифестују приликом увођења јаке електрон-донорске групе у C2 положај азометиленског сегмента (комплекси **Co-1** и **Co-2**).

- Комплекси **Co-1** и **Co-11** су S- и Se- структурни аналози, док се комплекси **Co-15** и **Co-13** могу (због минималних разлика у структури) условно посматрати као њихови O- и N-структурни аналози. Код ових комплекса, супституција N4 атома, атомима кисеоника (O1), сумпора (S1) и селена (Se1), доводи до померања апсорпционих максимума ка већим таласним вредностима. Овакви помераји се могу објаснити бољим преклапањем орбитала метала са мањим орбиталама азота и кисеоника.

- Приликом супституције пиридинског лиганда, његовим кондензованим дериватима, апсорпциони максимуми се померају ка већим вредностима. Ове промене се јављају код парова **Co-1** и **Co-9**, **Co-5**, **Co-6** и **Co-10**, **Co-11** и **Co-12**, а последица су продужења хромофоре, што се одражава, не само и на апсорпционе максимуме у UV области, већ и на d-d прелазе.

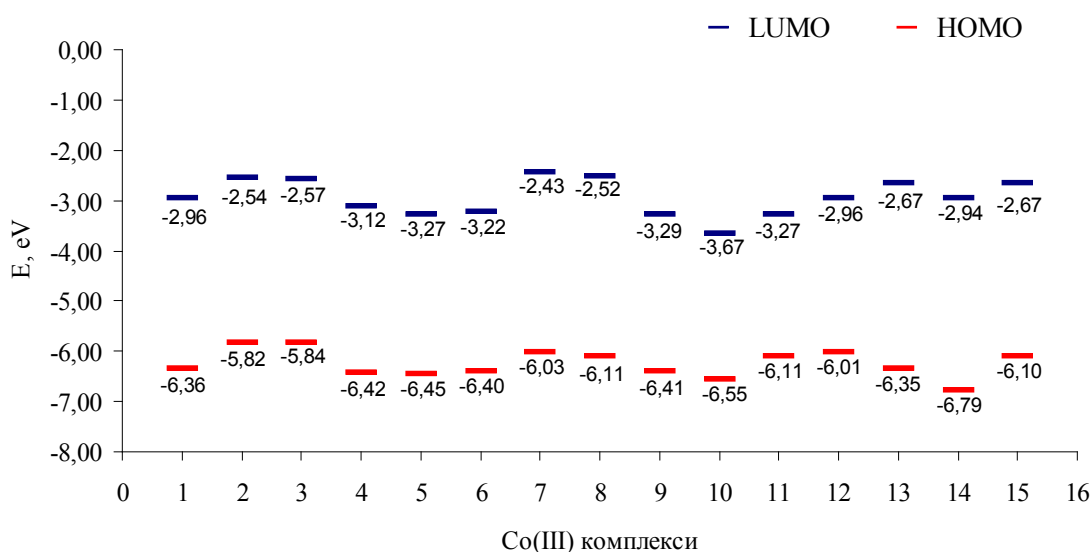
Табела 4.3.1. Израчунати, главни доприноси назначеним UV-Vis прелазима за Co(III) комплексе и експериментално одређени апсорпциони максимуми λ_{\max} (nm).

Ком.	Главни доприноси назначеним прелазима	λ_{\max}	Реф.		
	$\pi \rightarrow \pi^*$	${}^1T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}^{+CT}$ ${}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$			
Co-1	289, 331	415	457	225, 309, 370, 429 ^a	285
				304, 362, 373, 433 ^b	285
				300, 350, 410	286
Co-2	344, 380	447	473	329, 376, 450 ^г	264
				326, 443 ^B	264
Co-3	346, 381	440	473	339, 469 ^B	265
Co-4	295, 352, 362	419, 425	469, 472	321, 360, 385, 450	287
Co-5	325, 362, 394	441, 448	491	397, 461	266
Co-6	332, 351, 382	447	497	-	
Co-7	321, 378	408	485	313, 380, 424, 470 ^д	267
Co-8	377, 385	409	494	319, 395, 414, 462 ^д	267
Co-9	349, 357, 388	447, 450	500	406, 441, 493 ^б	268
Co-10	312, 376, 386	486, 521	551	417, 500	269
Co-11	300, 344	441	526	-	
Co-12	306, 367, 372	472, 479	575	388, 406, 490, 579 ^б	268
Co-13	254, 286, 302, 378	405, 415	450	263, 336, 420 ^б	271
				265, 340, 423 ^д	271
				280, 462 ^г	271
Co-14	264, 268, 283, 365	371, 376	445	423, 575 ^д	272
Co-15	261, 316	402, 412, 423	442	318, 433 ^B	288

^a EtOH (етанол), ^b Py (пиридин), ^B DMF (диметилформаид), ^г solid (без растварања),

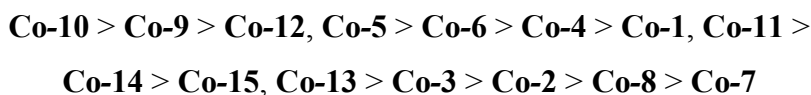
^д MeOH (метанол), ^б DMSO (диметилсулфоксид).

Промене у енергији HOMO, LUMO орбитала приказане су на Слици 4.3.2, а јачина октаедарског поља (E_{gap}) Co(III) комплекса, анализирана је у складу са структурним изменама.

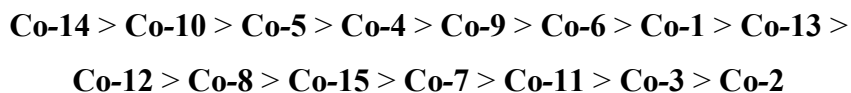


Слика 4.3.2. Графички дијаграм енергија НОМО, LUMO орбитала Co(III) комплекса.

Према вредностима енергија LUMO орбитала редослед комплекса је следећи:



Међутим, на основу енергија НОМО орбитала редослед комплекса је нешто другачији:



Комплекс **Co-1** садржи један π -акцептор (пиридински N) и два π -донорска лиганда (метиленски N и тиолатни S). Познато је да у октаедарском лигандом пољу, присуство π -акцепторског лиганда стабилизује t_{2g} енергетске нивое, док π -донори утичу на дестабилизацију истих.

Увођење јаке електрон донорске (-NH₂) групе у C2 положај код **Co-2** комплекса, појачава π -донорске особине иминског азота, што за последицу има дестабилизацију HOMO и LUMO нивоа. У односу на 3,40 eV код **Co-1** комплекс, јачи π -донорски ефекти код **Co-2** доводе до смањења његове E_{gap} вредност на 3,28 eV. Ово је у складу са померањем максимума ка већим вредностима (пр. ¹T_{1g}←¹A_{1g} прелаз за **Co-1** комплекс на 457 nm, а за **Co-2** комплекс је на 473 nm). До овог закључка се долази и поређењем **Co-13** и **Co-14** комплекса.

Поређењем апсорционих максимума **Co-15**, **Co-13**, **Co-1** и **Co-11** комплекса (NNN, NNO, NNS и NNSe донорски лиганди), уочено је њихово померање ка већим вредностима (пр. ¹T_{1g}←¹A_{1g} прелаз имају вредности 442, 450, 457 и 546 nm, редом). Ово је у складу са порастом π -донорске особина у низу N, O > S, Se, а то потврђују и E_{gap} вредности (3,43 eV, 3,68 eV > 3,40 > 3,06 eV). Одступања у E_{gap} вредности код ових комплекса са NNN и NNO лигандима, последица су присуства -SCH₃ групе у C1 положају **Co-15** комплекса.

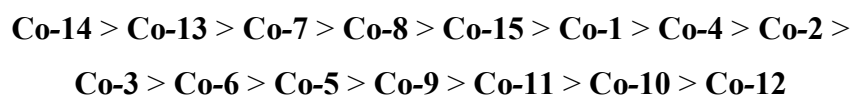
Хинолински и хиноксалински лигатори код **Co-9** и **Co-10** комплекса услед веће делокализације испољавају боља π -акцепторска својства од пиридина у **Co-1** комплексу, што је праћено стабилизацијом и HOMO. Међутим, код ових система се додатно стабилизује и LUMO енергетски ниво, па E_{gap} вредности опадају у серији 3,40 eV (**Co-1**) > 3,12 eV (**Co-9**) > 2,88 eV (**Co-10**), што је у складу са уоченим померајима максимума ка већим вредностима 475 nm (**Co-1**) < 500nm (**Co-9**) < 550nm (**Co-10**). Слична ситуација се запажа поређењем **Co-1** и **Co-5** комплекса. Упркос присуству бољег пиразинског π -акцептор,²⁸⁰ код **Co-5** комплекса, изостаје очекивано повећање вредности E_{gap} (**Co-5**) > E_{gap} (**Co-1**). Разлике у енергетским HOMO и LUMO нивоима имеђу **Co-5** и **Co-6** комплекса су минималне, а последица су присуства слабе електрон донорске (-CH₃) групе у C₂ положај код **Co-6** комплекса.

Комплекси **Co-7** и **Co-8**, код којих је пиридински прстен замењен пиразолом, показују значајну дестабилизацију HOMO и највећу дестабилизацију LUMO нивоа. Упркос дестабилизацији HOMO нивоа, вредности њихових E_{gap} су веће у поређењу са **Co-1** комплекса.

Табела 4.3.2. Енергетске вредности НОМО и LUMO орбитала и E_{gap}.

Комплекс	LUMO	НОМО	E _{gap}
Co-1	-2,96	-6,36	3,40
Co-2	-2,54	-5,82	3,28
Co-3	-2,57	-5,84	3,27
Co-4	-3,12	-6,42	3,30
Co-5	-3,27	-6,45	3,18
Co-6	-3,22	-6,40	3,19
Co-7	-2,43	-6,03	3,60
Co-8	-2,52	-6,11	3,59
Co-9	-3,29	-6,41	3,12
Co-10	-3,67	-6,55	2,88
Co-11	-2,96	-6,01	3,06
Co-12	-3,27	-6,11	2,83
Co-13	-2,67	-6,35	3,68
Co-14	-2,94	-6,79	3,85
Co-15	-2,67	-6,10	3,43

У погледу јачине октаедарског поља, редослед испитиваних комплекса је следећи:



Највећу стабилизацију лигандног поља имају NNO-, а најслабије лигандно поље испољавају кондензовани деривати пиридинског NNSe-лигатора.

4.4. Реактивност кобалт(III) комплекса

Fukui функције f пружају информације о атомима у молекулу који испољавају повећану тенденцију или да изгубе, или да прихвате електроне. На основу процене ове тенденције, могуће је окарактерисати нуклеофилно и електрофилно понашање сваког атома у молекулу. Као што је раније наведено, за израчунавање вредности Fukui функције користе се различити приступи.

Применом приступа заснованог на дистрибуцији електронске густине атома у молекулу, добијају се вредности Fukui функција и дуалног дескриптора, док се вредности њихових кондензованих облика добијају употребом парцијалних атомских наелектрисања.

На израчунавање електронске густине могу утицати одабрана метода, функционал, као и базис сет, што може довести до различитих вредности Fukui функција и дуалног дескриптора. Такође, у кондензованим облицима, користе се парцијална атомска наелектрисања као мера електронске густине распоређене око посматраног атома.

Израчунавање кондензованих облика Fukui функција и дуалног дескриптора у великој мери може зависити и од примењене методе популационе анализе. Постоје подељени ставови о предностима и недостацима метода популационе анализе, нарочито у погледу њихове примене на сложеније системе. Како се анализа Fukui функција често примењује за органске молекуле, али ретко за комплексе прелазних метала, не постоји препорука за примену одређеног приступа.

Због свега претходно наведеног, било је неопходно тестирати варијабилност вредности Fukui функција у зависности од поменутих фактора и пронаћи поуздан модел за процену реактивности Co(III) комплекса.

У ту сврху за модел-једињење је изабран **Co-1** комплекс. Комплекс је оптимизован применом два функционала (B3PW91 и B3LYP) са истим базис сетом за све атоме (6-311G(d,p)), а прави минимум оптимизоване геометрије је потврђен прорачуном фреквенција. За израчунавање вредности кондензованих

облика Fukui функција и дескриптора коришћене су две методе популационе анализе (Mulliken-ова и NBO приступ).

Вредност Fukui f^- функције представља меру реактивности у односу на електрофилни напад, или тенденцију молекула да донирају електроне, док f^+ вредности одражавају меру реактивности према нуклеофилном нападу, или склоност молекула да прихвати електроне. Највеће вредности Fukui функција израчунате применом Mulliken-ових и NBO парцијалних атомских наелектрисања за комплекс **Co-1** приказане су у Табели 4.4.1.

Табела 4.4.1. Вредности кондензованих Fukui функција за комплекс **Co-1**.

Центри	f^+				f^-			
	B3PW91		B3LYP		B3PW91		B3LYP	
	NBO	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO	Mulliken
S	0,062	0,074	0,063	0,075	0,127	0,125	0,126	0,126
N3	0,026	0,026	0,025	0,026	0,097	0,072	0,099	0,072
N2	0,040	0,019	0,041	0,021	-0,019	-0,016	-0,020	-0,016
C2	0,040	0,038	0,042	0,036	0,080	0,059	0,079	0,053
C3	0,031	0,009	0,032	0,006	-0,020	-0,015	-0,020	-0,013

Вредност Fukui функција (Табела 4.4.1) у оквиру сваке од примењених метода за израчунавање наелектрисања, не показују статистички значајна одступања применом различитих функционала. Главна разлика између Mulliken-овог и NBO приступа је у вредностима f^+ функција за C2, а нарочито за C3 центар, без обзира на примењени функционал.

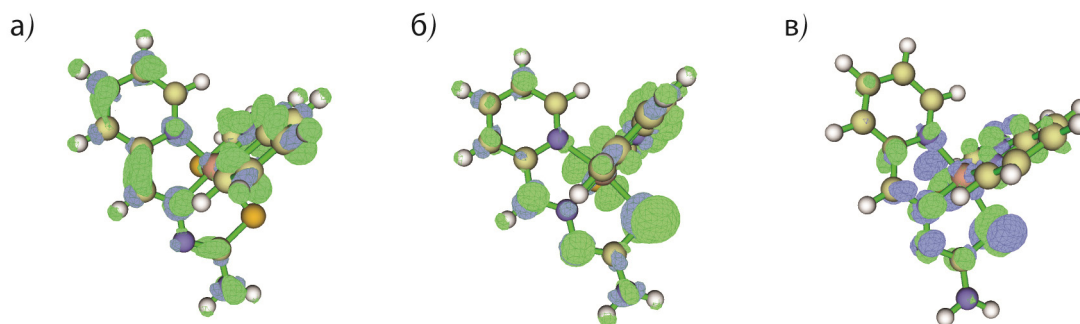
Анализом вредности f^+ и f^- приказаних у Табели 4.4.1, може се закључити да су S, N2 и C2 центри подложни нуклеофилном нападу, док су S, N3 и C2 центри преферентни у погледу електрофилног напада. Обе функције f^+ и f^- показују високе вредности за S и C2 центре, па није могуће донети коначан закључак да ли ће се ови центри понашати као нуклеофили или електрофили. Разјашњење ове ситуације може пружити анализа вредности и знака дуалних дескриптора.

На основу Табеле 4.4.2, такође се може констатовати да вредности дуалних дескриптора не зависе значајно од примењеног функционала. Вредности Δf израчунате применом Mulliken-ових парцијалних наелектрисања, су мање за сваки од реактивних центара у поређењу са вредностима Δf заснованим на NBO приступу. Анализом вредности и знака дуалних дескриптора, може се закључити да су S, N3 и C2 центри преферентни за електрофилански напад, с обзиром на високе вредности и негативан предзнак дескриптора ($\Delta f < 0$). Насупрот томе, N3 и C3 атоми испољавају релативно високе вредности и позитиван предзнак дескриптора ($\Delta f > 0$), па су повољни за нуклеофилни напад.

Табела 4.4.2. Вредности кондензованих дуалних дескриптора за комплекс **Co-1**.

Центри	Δf			
	B3PW91		B3LYP	
	NBO	Mulliken	NBO	Mulliken
S	-0,066	-0,051	-0,064	-0,050
N3	-0,072	-0,046	-0,075	-0,046
N2	0,058	0,035	0,060	0,036
C2	-0,040	-0,020	-0,038	-0,017
C3	0,051	0,024	0,053	0,019

Адекватност примене NBO методе приликом израчунавања вредности Fukui функција и дуалних дескриптора, може се проверити анализом електронске густине **Co-1** комплекса. Реактивни центри **Co-1** комплекса на основу расподеле електронске густине приказани су на Слици 4.4.1.



Слика 4.4.1. Графички приказ изосфера: а) функције f^- , б) функције f^+ , в) дуалног дескриптора Δf за комплекс **Co-1**. Код слика а) и б) колорит нема диференцијално значење, док код слике в) плава боја означава негативне изосфере, а зелена позитивне изосфере.

Према Слици 4.4.1а, функција f^- има највеће вредности за атоме S, N3 и C2, док се са Слике 4.4.1б може закључити да функција f^+ достиже своје максимуме за атом N2, C3 и C2. Коначно, на Слици 4.4.1в је приказан дуални дескриптор израчунат применом електронске густине. На овој слици региони прекривени негативним изосферама (плава боја), указују да су S, N3 и C2 центри фаворизовани за електрофилни напад, а позитивне изосфере (зелена боја), упућују на фаворизованост N2 и C3 у погледу нуклеофилног напада.

Испитивани Co(III) комплекси подељени су у четири групе према структурним сличностима, што олакшава праћење промена у реактивности до којих може доћи услед супституција појединих група или атома.

У групи I сврстани су Co(III) комплекси са 2-пиридинкарбоксалдехид-тиосемикарбазонским лигаторима и њиховим дериватима.

Увођењем јаке електрон донорске $-NH_2$ групе на C2 атому **Co-2**, он постаје мање фаворизован центар за електрофилни напад у односу на C2 центар **Co-1** комплекса. Истовремено, слабљење C2 центра, доводи до веће фаворизованости S1 центра према електрофилном нападу код **Co-2** у односу на **Co-1**. Промене у

реактивности настају и код N2 центра. У **Co-2** комплексу овај атом је мање реактиван према нуклеофилном нападу. Присуство -CH₃ групе у истом положају код **Co-4** нема значајног утицаја, једино присуство додатне сулфидне групе S2 у суседству S1 атома доприноси фаворизацији S1 центра за електрофилни и радикални напад.

Табела 4.4.3. Вредности кондензованих Fukui функција и дуалног дескриптора за комплексе **Co-1**, **Co-2**, **Co-3** и **Co-4**.

Комплекс		S1	N3	N2	C2	C3
Co-1	f^+	0,062	0,026	0,040	0,040	0,031
	f^-	0,127	0,097	-0,019	0,080	-0,020
	Δf	-0,066	-0,072	0,058	-0,040	0,051
	f^0	0,094	0,062	0,010	0,060	0,005
Co-2	f^+	0,052	0,014	0,028	0,007	0,060
	f^-	0,145	0,092	-0,008	0,038	-0,017
	Δf	-0,093	-0,078	0,035	-0,031	0,077
	f^0	0,099	0,053	0,010	0,022	0,022
Co-3	f^+	0,052	0,016	0,030	0,009	0,057
	f^-	0,144	0,095	-0,010	0,039	-0,017
	Δf	-0,092	-0,079	0,039	-0,031	0,074
	f^0	0,097	0,055	0,010	0,024	0,020
Co-4	f^+	0,053	0,010	0,045	0,035	0,031
	f^-	0,146	0,086	-0,018	0,083	-0,019
	Δf	-0,094	-0,076	0,064	-0,048	0,050
	f^0	0,100	0,048	-0,019	0,059	0,006

Групи II припадају кобалт(III) комплекси пиразинским и пиразолским тиосемикарбазонима.

Увођење боље електрон-донорске групе у С1 положај код **Co-5** комплекса, смањује се реактивност његовог S1 центра према електрофилном нападу, у поређењу са **Co-6** комплекс.

Табела 4.4.4. Вредности кондензованих Fukui функција и дуалног дескриптора за комплексе **Co-5**, **Co-6**, **Co-7** и **Co-8**.

Комплекс		S	N3	N2	C2	C3
Co-5	f^+	0,054	0,031	0,036	0,024	0,038
	f^-	0,078	0,105	-0,020	0,088	-0,021
	Δf	-0,024	-0,074	0,056	-0,064	0,059
	f^0	0,066	0,068	0,008	0,056	0,009
Co-6	f^+	0,056	0,023	0,032	0,026	0,044
	f^-	0,120	0,101	-0,021	0,078	-0,021
	Δf	-0,065	-0,078	0,053	-0,052	0,064
	f^0	0,089	0,062	0,006	0,052	0,012
Co-7	f^+	0,156	0,038	0,003	0,035	0,012
	f^-	0,065	0,108	-0,018	0,083	-0,012
	Δf	0,091	-0,070	0,021	-0,048	0,025
	f^0	0,111	0,073	-0,008	0,059	0,000
Co-8	f^+	0,163	0,039	0,003	0,037	0,012
	f^-	0,104	0,109	-0,016	0,076	-0,010
	Δf	0,059	-0,069	0,019	-0,039	0,021
	f^0	0,133	0,074	-0,006	0,056	0,001

Поређењем **Co-1** и **Co-6** комплекса уочљиво је повећање вредности Δf за C2 и C3 центре код **Co-6** комплекса.

Код комплекса **Co-7** и **Co-8**, реактивност сулфидног лиганда драстично се мења. Док је у **Co-1** комплексу био фаворизован центар за напад електрофила ($\Delta f < 0$), у **Co-7** и **Co-8** комплексима он постаје изразито погодан центар за нуклеофилни напад ($\Delta f > 0$), али и даље остаје веома реактиван у погледу радикала.

Комплекси кобалта у којима је пиридински лигатор замењен кондензованим, незасићеним дериватима припадају III групи. На основу вредности наведених у Табели 4.4.5 могуће је проценити реактивне тенденције ових молекула.

Код **Co-9** и **Co-10** комплекса, постоје мање осцилације вредности дуалног дескриптора за S1 и C2 центре.

Поређењем реактивних центара комплекса **Co-9** и **Co-12**, уочљиво је да селен испољава значајно већу реактивност односу на сумпорни центар у погледу електрофилних напада. Такође, у присуству селена, смањена је реактивност N3 и C2 центара у поређењу са вредностима **Co-9** комплекса.

Замена пиридинског хинолинским прстеном (**Co-9**) нема великог утицаја на реактивност Co(III) комплекса. Подложност центара **Co-9** комплекса према нуклеофилном, електрофилном и нападу радикала је веома слична **Co-1** комплексу, уз незнатне промене вредности Fukui функција и дескриптора. Једина разлика између ова два молекула потиче од активације C5 центара у комплексу **Co-9**, који сада може ступити у конкуренцију са N2 и C3 центрима у погледу нуклеофилног напада.

Табела 4.4.5. Вредности кондензованих Fukui функција и дуалног дескриптора за комплексе **Co-9**, **Co-10** и **Co-12**.

Комплекс		S	N3	N2	C2	C3	C5
Co-9	f^+	0,051	0,024	0,036	0,027	0,035	0,059
	f^-	0,112	0,085	-0,016	0,068	-0,015	0,016
	Δf	-0,061	-0,061	0,052	-0,040	0,050	0,043
	f^0	0,081	0,055	0,010	0,048	0,010	0,038
Co-10		S	N3	N2	C2	C3	N5
	f^+	0,052	0,028	0,033	0,017	0,039	0,061
	f^-	0,106	0,085	-0,016	0,068	-0,014	0,025
	Δf	-0,053	-0,057	0,049	-0,050	0,052	0,035
	f^0	0,079	0,056	0,009	0,043	0,013	0,043
Co-12		Se	N3	N2	C2	C3	C5
	f^+	0,062	0,021	0,037	0,027	0,035	0,059
	f^-	0,213	0,061	-0,022	0,055	-0,013	0,022
	Δf	-0,152	-0,040	0,060	-0,028	0,048	0,037
	f^0	0,137	0,041	0,008	0,041	0,011	0,041

У IV групу увршћени су Co(III) комплекси са NNSe-, NNO- и NNN-донорским лигандима, а њихове вредности Fukui функција и дуалних дескриптора приказане су у Табели 4.4.6.

Како је **Co-11** комплекс селенски аналог **Co-1** комплексу, разлике у реактивности њихових електрофилних и нуклеофилних центара су сличне оним уоченим код **Co-9** и **Co-12** комплекса.

У погледу електрофилних напада, атоми селена и сумпора имају апсолутни примат над атомима кисеоника и азота. Код NNO лиганда (комплекси **Co-13** и **Co-14**), N3 атом преузима улогу фаворизованог центра за електрофилни напад, док N2 и C3 атоми остају потенцијалне мете нуклеофилних напада.

Реактивни центри **Co-15** комплекса са NNN-лигатором, изузев C3, преферентно су аткивирани у погледу електрофилног напада.

Табела 4.4.6. Вредности кондензованих Fukui функција и дуалних дескриптора за комплексе **Co-11**, **Co-13**, **Co-14** и **Co-15**.

Комплекс		Se	N3	N2	C2	C3	
Co-11	f^+	0,073	0,022	0,041	0,044	0,031	
	f^-	0,231	0,063	-0,023	0,059	-0,018	
	Δf	-0,159	-0,041	0,065	-0,016	0,048	
	f^0	0,152	0,042	0,009	0,051	0,007	
		O	N3	N2	C2	C3	
Co-13	f^+	0,017	0,041	0,035	0,027	0,047	
	f^-	0,026	0,128	-0,023	0,098	-0,025	
	Δf	-0,009	-0,088	0,058	-0,072	0,072	
	f^0	0,021	0,085	0,006	0,062	0,011	
		O	N3	N2	C2	C3	
Co-14	f^+	0,022	0,025	0,037	0,041	0,041	
	f^-	0,063	0,118	-0,020	0,085	-0,022	
	Δf	-0,041	-0,094	0,056	-0,044	0,063	
	f^0	0,042	0,072	0,008	0,063	0,009	
		N4	N3	N2	C2	C3	S1
Co-15	f^+	0,013	0,029	0,029	0,031	0,041	0,059
	f^-	0,030	0,113	0,115	0,087	-0,023	0,093
	Δf	-0,017	-0,084	-0,086	-0,056	0,064	-0,034
	f^0	0,022	0,071	0,072	0,059	0,009	0,076

На основу свих резултата могу се извести неки општи закључци за кобалт(III) комплексе са тиосемикарбазонима:

- Увођењем јаке електрон-донорске групе у С2 положај, његова реактивност опада, а јача реактивност S1 центра према електрофилном нападу. Ова промена се може искористити у дизајну будућих биолошки активних Со(III) комплекса са тиосемикарбазонима, како би се појачала реактивност сумпорног центра.

- Увођење боље електрон-донорске групе у С1 положај, смањује реактивност S1 центра према електрофилном нападу.

- Реактивност селена и сумпора доминантна је у односу на кисеоник и азот.

5. Закључак

У оквиру молекулско-механичког моделовања хром(III) комплекса, првенствено је развијено специфично поље сила за изомерни $[\text{Cr}(\text{edda})(\text{acac})]$ комплекс и урађена комплетна анализа конформационог простора. Прелиминарно испитивање CFF алгорита на поменутом модел-једињењу, показало је да се фитовањем параметара поља сила наспрам структурних података и вибрационих фреквенција добија побољшано поље сила (VOFF) које је, поред репродукције структура и енергетике **edta**-типа хром(III) комплекса, у стању да значајно допринесе разјашњењу стереохемије, као и да репродукује опажене вибрационе фреквенције.

Потом је тестирана савременија ESP метода за израчунавање парцијалних атомских наелектрисања са циљем замене старих параметара наелектрисања. Резултати за серију комплекса $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_{6-x}(\text{Cl})_x]^{(3-x)+}$ ($x = 0, 1, 2, 3$) показали су да ESP парцијална атомска наелектрисања представљају поуздан избор за оптимизацију поља нове генерације за хром(III) комплексе, које се заснива на неадитивном ММ приступу, а узима у обзир *trans* и *cis* утицаје у октаедарској координационој сфери.

Следећи корак у развоју поузданог ММ модела за хром(III) комплексе, обухватио је примену наелектрисања и реоптимизацију старих параметара. Генерисање нових основних параметара спроведено је за серију комплекса $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ и I) и октаедарске $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ и $[\text{Cr}(\text{gly})_3]$ комплексе. Приликом генерисања параметара, упоредо је рађена и провера слагања VOFF и DFT резултата у погледу одређивања врсте вибрација, чиме је потврђено да поље сила правилно репродукује вибрационе фреквенције.

У завршном делу приликом валидације ММ модела, развијено је неспецифично поље сила за различите, биолошки релевантне хром(III) комплексе: *trans*- $[\text{Cr}(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, *mer*- $[\text{Cr}(\text{pic})_3]$, *mer*- $[\text{Cr}(6\text{-CH}_3\text{-pic})_3]$, $[\text{Cr}(6\text{-NH}_2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, $[\text{Cr}_2(\text{pic})_4(\text{OH})_2]$, $[\text{Cr}(\text{cit})_2]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{sa})(\text{en})_2]^+$ и $[\text{Cr}_2(\text{L-Ala})_4(\text{OH})_2]$. На основу резултата, показано је да новоразвијено поље сила може да репродукује

структурне параметре, положаје и врсту IR вибрационих фреквенција, а применом нових парцијалних наелектрисања индиректно су укључени секундарни електронски ефекти. Такође, неспецифично поље сила одликује се високим степеном трансферабилности параметара.

Квантно-механичко моделовање биолошки релевантних кобалт(III) комплекса са тио- и селеносемикарбазонима, применом DFT методе, првенствено је обухватило процену утицаја 9 функционала и 4 базис сета на квалитет репродукције структурних параметара. На основу приказаних резултата, закључено је да B3PW91 функционал пружа најбоље перформансе за моделовање ових система. Такође, утврђена је тенденција повећања дужине веза око централног металног јона са повећањем комплексности примењеног базис сета. На основу тога је закључено да је 6-311G(d,p) базис сет средње комплексности, најбољи за моделовање ових кобалт(III) комплекса.

У следећем поглављу детаљно су анализирани електронске особине кобалт(III) комплекса са NNS-, NNSe-, NNO- и NNN-донорским лигандима. Применом TD-DFT методе израчунати су UV-Vis спектри и одређени су главни доприноси $\pi \rightarrow \pi^*$ и d-d прелазима. На основу вредности за осцилатор јачине, констатовано је присуство прелаза преноса наелектрисања, опажено у експерименталним спектрима. Утврђено је да присуство електрон-донорске групе у C1 положају ових система, доводе до померања максимума ка већим вредностима. Код ових комплекса, промене NNN-донорског лиганда NNO-, NNS- и NNSe-лигандима, доводе до померања апсорпционих максимума ка већим таласним вредностима. Такође, приликом супституције пиридинског лиганда, његовим кондензованим дериватима, апсорпциони максимуми се померају ка већим вредностима.

Највећу стабилизацију лигандног поља имају NNO-, а најслабије лигандно поље испољавају кондензовани деривати пиридинског NNSe-лигандора.

У завршном делу процењивана је реактивност кобалт(III) комплекса применом Fukui функција. За израчунавање кондензованих облика Fukui функција и дуалног дескриптора тестиран је утицај функционала и примењене

методе популационе анализе. Показано је да вредност Fukui функција у оквиру сваке од примењених метода за израчунавање наелектрисања, не показују статистички значајна одступања применом различитих функционала, док се главна разлика између Mulliken-овог и NBO пристава испољила на умањеним вредностима f^+ функција и дуалног дескриптора Δf код примене Mulliken-ове методе. Анализом вредности Fukui функција и дуалног дескриптора, израчунатих применом NBO пристава, урађена је процена реактивних центара за кобалт(III) комплексе.

6. Литература

1. W. Mertz, K. Schwarz, *Archives of Biochemistry and Biophysics.*, 1955, **58**, 504.
2. K. Schwarz, W. Mertz, *Archives of Biochemistry and Biophysics.*, 1957, **72**, 515.
3. J.B. Vincent, *Interrelations between Essential Metal Ions and Human Diseases*, u: A. Sigel, H. Sigel, R. K. O. Sigel (urednici), *Metal Ions in Life Sciences Vol.13*, Springer Science & Business Media B.V., Dordrecht, The Netherlands, 2013, str.171.
4. W. T. Cefalu, F. B. Hu, *Diabetes Care*, 2004, **27**, 2741.
5. J. B. Vincent, The Nutritional Biochemistry of Chromium(III), u: J. B. Vincent (urednik), *The Nutritional Biochemistry of Chromium(III)*, Elsevier Science, Amsterdam, 2007.
6. S. De Flora, K. E. Wetterhahn, *Life Chemistry Reports*, 1989, **7**, 169.
7. M.D. Cohen, B. Kargacin, C. B. Klein, M. Costa, *Critical Reviews in Toxicology*, 1993, **23**, 255.
8. J. B. Vincent, *Polyhedron*, 2001, **20**, 1.
9. J. B. Vincent, *Accounts of Chemical Research*, 2000, **33**, 503.
10. H. C. Lukaski, *Annual Review of Nutrition*, 1999, **19**, 279.
11. R. A. Anderson, *Nutrition Research Reviews*, 2003, **16**, 267.
12. K. M. Uddin, R. A. Poirier, D. J. Henry, *Computational and Theoretical Chemistry*, 2016, **1084**, 88.
13. I. G. Dance, H. C. Freeman, *Inorganic Chemistry*, 1965, **4**, 1555.
14. J. A. Vinson, *Free Radical Biology & Medicine*, 2007, **43**, 1121.
15. M. Peng, X. Yang, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2015, **146**, 97.
16. W. Fan, K. Chen, G. Zheng, W. Wang, A. Teng, A. Liu, D. Ming, P. Yan, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2013, **124**, 46.

17. Y.-Q. Wang, Y. Dong, M. -H. Yao, *Chinese Journal Of Contemporary Pediatrics*, 2011, **20**, 193.
18. Y.-Q. Wang, M.-H. Yao, *Journal of Nutritional Biochemistry*, 2009, **20**, 982.
19. W. T. Cefalu, J. Rood, P. Pinsonat, J. Qin, O. Sereda, L. Levitan, R. A. Anderson, X. H. Zhang, J. M. Martin, C. K. Martin, Z. Q. Wang, B. Newcomer, *Metabolism*, 2010, **59**, 755.
20. J. L. Rains, S. K. Jain, *Molecular and Cellular Biochemistry*, 2011, **349**, 77.
21. S. K. Jain, J. L. Rains, J. L. Croad, *Free Radical Biology and Medicine*, 2007, **43**, 1124.
22. D. S. Jennings, P. B. Brevard, J. A. Flohr, J. W. Gloeckner, *Journal of the American Dietetic Association*, 1997, **97**, A65.
23. J. Nan, *Shan Xi University*, 2012, **6**, 41.
24. F. Li, X. Wu, T. Zhao, M. Zhang, J. Zhao, G. Mao, L. Yang, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2011, **25**, 218.
25. W. Feng, H. Wu, Q. Li, Z. Zhou, Y. Chen, T. Zhao, Y. Feng, G. Mao, F. Li, L. Yang, X. Wu, *Biological Trace Element Research*, 2015, **168**, 181.
26. X.-Y. Wu, F. Li, W.-D. Xu, J.-L. Zhao, T. Zhao, L.-H. Liang, L.-Q. Yang, *Biological Trace Element Research*, 2011, **143**, 1031.
27. E. Krol, Z. Krejpcio, *Food and Chemical Toxicology*, 2011, **49**, 3217.
28. E. Krol, Z. Krejpcio, *Food and Chemical Toxicology*, 2010, **48**, 2791.
29. M. A. Mahmoud, S. A. Zaitone, A. M. Ammar, S. A. Sallam, *Journal of Molecular Structure*, 2016, **1108**, 60.
30. A. Dogukan, M. Tuzcu, V. Juturu, G. Cikim, I. Ozercan, J. Komorowski, *Journal of Renal Nutrition*, 2010, **20**, 112.
31. H.-Y. Tang, Q.-G. Xiao, H.-B. Xu, Y. Zhang, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2015, **29**, 136.
32. K. Sahin, M. Tuzcu, C. Orhan, C. A. Agca, N. Sahin, M. Guvenc, Z. Krejpcio, H. Staniek, A. Hayirli, *Biological Trace Element Research*, 2011, **143**, 1018.
33. X. Yang, K. Palanichamy, A. C. Ontko, M. N. A. Rao, C. X. Fang, J. Ren, N. Sreejayan, *FEBS Letters*, 2005, **579**, 1458.

34. X. Yang, S.-Y. Li, F. Dong, J. Ren, N. Sreejayan, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2006, **100**, 1187.
35. F. Dong, X. Yang, N. Sreejayan, J. Ren, *Obesity*, 2007, **15**, 2699.
36. C. D. Quarles Jr., R. K. Marcus, J. L. Brumaghim, *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 2011, **16**, 913.
37. L. Jacquamet, Y. Sun, J. Hatfield, W. Gu, S. P. Cramer, M. W. Crowder, G. A. Lorigan, J. B. Vincent, J.-M. Latour, *Journal of the American Chemical Society*, 2003, **125**, 774.
38. Y. Li, B. Liu, B. Yang, *Journal of Luminescence*, 2010, **130**, 2339.
39. H. Arakawa, M. R. Kandadi, E. Panzhinskiy, K. Belmore, G. Deng, E. Love, P. M. Robertson, J. J. Commodore, C. J. Cassady, N. Sreejayan, J. B. Vincent, *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 2016, **21**, 369.
40. A. Yamamoto, O. Wada, T. Ono, *European Journal of Biochemistry*, 1987, **165**, 627.
41. C.M. Davis, J.B. Vincent, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 1997, **339**, 335.
42. J.B. Vincent, *The bioinorganic chemistry of chromium*, u: J.B. Vincent (urednik), *The bioinorganic chemistry of chromium*, Wiley, Chichester, U.K., 2003.
43. N. Yasarawan, K. Thipyapong, S. Sirichai, V. Ruangpornvisuti, *Journal of Molecular Structure*, 2013, **1031**, 144.
44. K. M. Uddin, R. A. Poirier, D. J. Henry, *Polyhedron*, 2017, **130**, 81.
45. K. M. Uddin, A. M. Habib, D. J. Henry, *ChemistrySelect*, 2017, **2**, 1950.
46. K. M. Uddin, D. J. Henry, *ChemistrySelect*, 2016, **1**, 5236.
47. K. M. Uddin, D. Ralph, D. J. Henry, *Computational and Theoretical Chemistry*, 2015, **1070**, 152.
48. A. D. P. Alexiou, C. C. Decandio, S. da N. Almeida, M. J. P. Ferreira, P. Romoff, R. C. Rocha, *Molecules*, 2015, **20**, 6310.
49. F. Ali, S. Saha, A. Maity, N. Taye, M. K. Si, E. Suresh, B. Ganguly, S. Chattopadhyay, A. Das, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2015, **119**, 13018.

50. D. E. Coupry, M. A. Addicoat, T. Heine, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2016, **12**, 5215.
51. J. Andrejevic, J. Stevenson, P. Clancy, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2016, **12**, 825.
52. J. A. Lemkul, J. Huang, B. Roux, A. D. MacKerell Jr., *Chemical Reviews*, 2016, **116**, 4983.
53. M. J. Warren, E. Raux, H. L. Schubert, J. C. Escalante-Semerena, *Natural Product Reports*, 2002, **19**, 390.
54. B. Kräutler, *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, 2013, 1.
55. M. Kobayashi, S. Shimizu, *European Journal of Biochemistry*, 1999, **261**, 1.
56. E. L. Chang, C. Simmers, D. A. Knight, *Pharmaceuticals*, 2010, **3**, 1711.
57. E. C. Hatchikian, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 1981, **103**, 521.
58. M. C. Heffern, N. Yamamoto, R. J. Holbrook, A. L. Eckermann, T. J. Meade, *Current Opinion in Chemical Biology*, 2013, **17**, 189.
59. J. A. Schwartz, E. K. Lium, S. J. Silverstein, *Journal of Virology*, 2001, **75**, 4117.
60. X.-C. Chen, T. Tao, Y.-G. Wang, Y.-X. Peng, W. Huang, H.-F. Qian, *Dalton Transactions*, 2012, **41**, 11107.
61. A. D. Towns, *Dyes and Pigments*, 1999, **42**, 3.
62. E. Sternberg, D. Dolphin, *Medical Applications*, u: M. Matsuoka (urednik), *Infrared Absorbing Dyes*, Plenum Press, New York, NY, USA, 1990, str. 193.
63. A. Abbotto, L. Beverina, N. Manfredi, G. A. Pagani, G. Archetti, H. G. Kuball, C. Wittenburg, J. Heck, J. Holtmann, *Chemistry - A European Journal*, 2009, **15**, 6175.
64. S. Kawata, Y. Kawata, *Chemical Reviews*, 2000, **100**, 1777.
65. H. P. Zhou, F. X. Zhou, S. Y. Tang, P. Wu, Y. X. Chen, Y. L. Tu, J. Y. Wu, Y. P. Tian, *Dyes and Pigments*, 2012, **92**, 633.
66. D. E. Mekkawi, M. S. A. Abdel-Mottaleb, *International Journal of Photoenergy*, 2005, **7**, 95.
67. C. M. da Silva, D. L. da Silva, L. V. Modolo, R. B. Alves, M. A. de Resende, C. V. B. Martins, Â. de Fátima, *Journal of Advanced Research*, 2011, **2**, 1.

68. R. Hernández-Molina, A. Mederos, Acyclic and macrocyclic Schiff base ligands, u: J. A. McCleverty, T. J. Meyer (уредници), *Comprehensive coordination chemistry II*, Vol 1, Elsever, Amsterdam, NL, 2003, str. 411.
69. B. K. Koo, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2011, **32**, 1729.
70. A. Ray, S. Banerjee, R. J. Butcher, C. Desplanches, S. Mitra, *Polyhedron*, 2008, **27**, 2409.
71. A. Bonardi, C. Merlo, C. Pelizzi, G. Pelizzi, P. Tarasconi, F. Vitali, F. Cavatorta, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1991, **4**, 1063.
72. G. Domagk, R. Behnich, F. Mietzch, H. Schmidt, *Naturwissenschaften*, 1946, **33**, 315.
73. M. Mohan, P. Sharma, *Inorganica Chimica Acta*, 1985, **106**, 117.
74. V. K. Sharma, S. Srivastava, *Journal of Coordination Chemistry*, 2008, **61**, 178.
75. D. Zhang, Q. Li, M.-X. Li, D.-Y. Chen, J.-Y. Niu, *Journal of Coordination Chemistry*, 2010, **63**, 1063.
76. X. Fan, J. Dong, R. Min, Y. Chen, X. Yi, J. Zhou, S. Zhang, *Journal of Coordination Chemistry*, 2013, **66**, 4268.
77. J. García-Tojal, A. García-Orad, A. A. Díaz, J. L. Serra, M. K. Urriaga, M. I. Arriortua, T. Rojof, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2001, **84**, 271.
78. M. T. Zimmerman, C. A. Bayse, R. R. Ramoutar, J. L. Brumaghim, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2015, **145**, 0.
79. V. Calcaterra, Ó. López, J. G. Fernández-Bolaños, G. B. Plata, J. M. Padrón, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2015, **94**, 63.
80. S. Schaefer-Ramadan, C. Thorpe, S. Rozovsky, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 2014, **548**, 60.
81. M. Saberinasab, S. Salehzadeh, Y. Maghsoud, M. Bayat, *Computational and Theoretical Chemistry*, 2016, **1078**, 9.
82. M. Born, R. Oppenheimer, *Annalen der Physik*, 1927, **84**, 457.

83. P. Comba, T.W. Hambley, *Molecular Modeling*, u: P. Comba, T. W. Hambley(urednici), *Molecular Modeling of Inorganic Compounds*, VCH New York, Basel, Cambridge, Tokyo 1995.
84. E. Lewars, *Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*, Kluwer Academic Publishers Dordrecht 2003.
85. N. L. Allinger, *Molecular Mechanics*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2010.
86. D.A. Case, D.S. Cerutti, T.E. Cheatham, III, T.A. Darden, R.E. Duke, T.J. Giese, H. Gohlke, A.W. Goetz, D. Greene, N. Homeyer, S. Izadi, A. Kovalenko, T.S. Lee, S. LeGrand, P. Li, C. Lin, J. Liu, T. Luchko, R. Luo, D. Mermelstein, K.M. Merz, G. Monard, H. Nguyen, I. Omelyan, A. Onufriev, F. Pan, R. Qi, D.R. Roe, A. Roitberg, C. Sagui, C.L. Simmerling, W.M. Botello-Smith, J. Swails, R.C. Walker, J. Wang, R.M. Wolf, X. Wu, L. Xiao, D.M. York and P.A. Kollman (2017), AMBER 2017, University of California, San Francisco.
87. A. Rappé, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard, W.M. Skiff, *Journal of the American Chemical Society*, 1992, **114**, 10024.
88. S. L. Mayo, B.D. Olafson, W.A. Goddard, *Journal of Physical Chemistry*, 1990, **94**, 8897.
89. S. R. Niketić, K. Rasmussen, *The Consistent Force Field*, u B. Carpenter, P. Ceroni, B. Kirchner, K. Landfester, J. Leszczynski, T.-Y. Luh, E. Perlt, N.C. Polfer, R. Salzer (urednici), *Lecture Notes in Chemistry*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1997.
90. S. Grubišić, M. A. Gruden, S. R. Niketić Svetozar, S.-Y. Narumi, K. Sumio, *Journal of molecular structure*, 2002, **609**, 1.
91. S. Grubišić, M. A. Gruden-Pavlović, S. R. Niketić, S.-Y. Narumi, K. Sumio, *Transition metal chemistry*, 2003, **28**, 37.
92. S. Grubišić, M. A. Gruden-Pavlović, S. R. Niketić, K. Sumio, S.-Y. Narumi, *Inorganic chemistry communications*, 2003, **6**, 1180.
93. S. Grubišić, M. A. Gruden-Pavlović, S. R. Niketić, S.-Y. Narumi, K. Sumio, *Journal of coordination chemistry*, 2007, **60**, 851.
94. F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons 2007.

95. K. I. Ramachandran, G. Deepa, K. Namboori, *Computational Chemistry and Molecular Modeling: Principles and Applications*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2008.
96. W. J. Hehre, *A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations*, Wavefunction, Inc 2003.
97. R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*, u: R.F.W. Bader (urednik), *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, UK, 1990.
98. R. S. Mulliken, *Journal of Chemical Physics*, 1955, **23**, 1833.
99. P. O. Lowdin, *Journal of Chemical Physics*, 1950, **18**, 365.
100. A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. A. J. Weinhold, *Chemical Reviews*, 1988, **88**, 899.
101. L. E. Chirlian, M. M. Francl, *Journal of Computational Chemistry*, 1987, **8**, 894.
102. C. M. Breneman, K. B. Wiberg, *Journal of Computational Chemistry*, 1990, **11**, 361.
103. B. H. Besler, K. M. Merz, P. A. Kollman, *Journal of Computational Chemistry*, 1990, **11**, 431.
104. C. Chipot, B. Maigret, J. -L. Rivail, H. A. Scheraga, *Journal of Physical Chemistry*, 1992, **96**, 10276.
105. F.-Y. Dupradeau, A. Pigache, T. Zaffran, C. Savineau, R. Lelong, N. Grivel, D. Lelong, W. Rosanski, P. Cieplak, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, **12**, 7821.
106. F.-Y. Dupradeau, A. Pigache, T. Zaffran, P. Cieplak, *R.E.D. User's Manual and Tutorial*, version 2.0, <http://q4md-forcefieldtools.org/RED/RED-II.pdf> (accessed in 2005)
107. *RESP standalone*, version 2.3, <http://q4md-forcefieldtools.org> (accessed in 2011)
108. C. I. Bayly, P. Cieplak, W. D. Cornell, P. A. Kollman, *Journal of Physical Chemistry*, 1993, **97**, 10269.
109. R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, W. E. Palke, *Journal of Chemical Physics*, 1978, **68**, 3801.

110. R. G. Parr, R. G. Pearson, *Journal of the American Chemical Society*, 1983, **105**, 7512.
111. R. G. Parr, W. T. Yang, *Journal of the American Chemical Society*, 1984, **106**, 4049.
112. R. G. Parr, L. Von Szentpaly, S.B. Liu, *Journal of the American Chemical Society*, 1999, **121**, 1922.
113. W. Yang, R. G. Parr, R. Pucci, *Journal of Chemical Physics*, 1984, **81**, 2862.
114. K. Fukui, *Science*, 1982, **218**, 747.
115. W. Yang, W. J. Mortier, *Journal of the American Chemical Society*, 1986, **108**, 5708.
116. C. Morell, A. Grand, A. Toro-Labbé, *Journal of Physical Chemistry A*, 2005, **109**, 205.
117. M. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. Elbert, M. Gordon, J. H. Jenson, S. Koeski, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *Journal of Computational Chemistry*, 1993, **14**, 1347.
118. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09 (Revision D.01)*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009
119. A. D. Becke, *Journal of Chemical Physics*, 1993, **98**, 5648.

120. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Physical Review B*, 1988, **37**, 785.
121. B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chemical Physics Letters*, 1989, **157**, 200.
122. A. D. Becke, *Physical Review A*, 1988, **38**, 3098.
123. S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Canadian Journal of Physics*, 1980, **58**, 1200.
124. J. P. Perdew, *Physical Review B*, 1986, **33**, 8822.
125. J. C. Slater, *The Self-Consistent Field for Molecular and Solids, Quantum Theory of Molecular and Solids, Vol. 4*, McGraw-Hill, New York, 1974.
126. J.-D. Chai and M. Head-Gordon, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, **10**, 6615.
127. J. P. Perdew, *Electronic structure of solids' 91*, Ed. P. Ziesche, H. Eschrig, Akademie Verlag, Berlin, 1991, 11.
128. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Physical Review B*, 1992, **46**, 6671.
129. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Physical Review B*, 1993, **48**, 4978.
130. J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Physical Review B*, 1996, **54**, 16533.
131. K. Burke, J. P. Perdew, Y. Wang, in *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, Ed. J. F. Dobson, G. Vignale, M. P. Das, Plenum, 1998.
132. T. Yanai, D. Tew, N. Handy, *Chemical Physics Letters*, 2004, **393**, 51.
133. C. Adamo and V. Barone, *Journal of Chemical Physics*, 1998, **108**, 664.
134. A. D. Becke, *Journal of Chemical Physics*, 1996, **104**, 1040.
135. Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Journal of Physical Chemistry A*, 2004, **108**, 6908.
136. W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *Journal of Chemical Physics*, 1972, **56**, 2257.
137. M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *Journal of Chemical Physics*, 1982, **77**, 3654.

138. V. Rassolov, J. A. Pople, M. Ratner, T. L. Windus, *Journal of Chemical Physics*, 1998, **109**, 1223.
139. P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theoretica Chimica Acta*, 1973, **28**, 213.
140. V. Rassolov, J. A. Pople, M. Ratner, P. C. Redfern, L. A. Curtiss, *Journal of Computational Chemistry*, 2001, **22**, 976.
141. A. D. McLean, G. S. Chandler, *Journal of Chemical Physics*, 1980, **72**, 5639.
142. K. Raghavachari, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *Journal of Chemical Physics*, 1980, **72**, 650.
143. A. J. H. Wachters, *Journal of Chemical Physics*, 1970, **52**, 1033.
144. P. J. Hay, *Journal of Chemical Physics*, 1977, **66**, 4377.
145. K. Raghavachari, G. W. Trucks, *Journal of Chemical Physics*, 1989, **91**, 1062.
146. R. C. Binning Jr., L. A. Curtiss, *Journal of Computational Chemistry*, 1990, **11**, 1206.
147. R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *Journal of Chemical Physics*, 1980, **72**, 650.
148. L. A. Curtiss, M. P. McGrath, J.-P. Blandeau, N. E. Davis, R. C. Binning, Jr., L. Radom, *Journal of Chemical Physics*, 1995, **103**, 6104.
149. M. N. Glukhovstev, A. Pross, M. P. McGrath, L. Radom, *Journal of Chemical Physics*, 1995, **103**, 1878.
150. T. H. Dunning Jr., P.J. Hay, *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, u: Henry F. Schaefer (urednik), *Methods of Electronic Structure Theory*, Plenum Press, New York, 1977, 1.
151. A. K. Rappe, T. A. Smedley, W. A. Goddard III, *Journal of Physical Chemistry*, 1981, **85**, 2611.
152. W. J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, P. G. Jasien, *Canadian Journal of Chemistry*, 1992, **70**, 612.
153. T. R. Cundari, W. J. Stevens, *Journal of Chemical Physics*, 1993, **98**, 5555.
154. P. J. Hay and W. R. Wadt, *Journal of Chemical Physics*, 1985, **82**, 270.
155. P. J. Hay and W. R. Wadt, *Journal of Chemical Physics*, 1985, **82**, 284.

156. P. J. Hay and W. R. Wadt, *Journal of Chemical Physics*, 1985, **82**, 299.
157. T. H. Dunning, Jr., *Journal of Chemical Physics*, 1989, **90**, 1007.
158. D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr., *Journal of Chemical Physics*, 1993, **98**, 1358.
159. N. B. Balabanov, K. A. Peterson, *Journal of Chemical Physics*, 2005, **123**, 064107.
160. A. K. Wilson, D. E. Woon, K. A. Peterson, T. H. Dunning, Jr., *Journal of Chemical Physics*, 1999, **110**, 7667.
161. N. B. Balabanov, K. A. Peterson, *Journal of Chemical Physics*, 2006, **125**, 074110.
162. G. Scalmani, M. J. Frisch, *Journal of Chemical Physics*, 2010, **132**, 114110.
163. E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, *NBO*, Version 3.1
164. P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, *Molekel*, Version 4.3, Swiss Center for Scientific Computing, Manno (Switzerland), 2000-2002.
165. S. Portmann, H. P. Lüthi, *Chimia*, 2000, **54**, 766.
166. Æ Frisch, H. P. Hratchian, R. D. Dennington II, T. A. Keith, J. Millam, A. B. Nielsen, A. J. Holder, J. Hiscocks, GaussView, Gaussian, Inc.
167. N. M. O'Boyle, A. L. Tenderholt, K. M. Langner, *Journal of Computational Chemistry*, 2008, **29**, 839.
168. T. Lu, F. Chen, *Journal of Computational Chemistry*, 2012, **33**, 580.
169. L. J. Farrugia, *Journal of Applied Crystallography*, 2012, **45**, 849.
170. M. H. Jamroz, *Vibrational Energy Distribution Analysis VEDA 4*, Warsaw, 2004-2010.
171. OriginLab, Northampton, MA
172. ViewerLite, Accelrys Inc. 2001.
173. M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. R. Hutchison, *Journal of Cheminformatics*, 2012, **4**, 17.
174. S. Grubišić, M. Gruden-Pavlović, D.D. Radanović, M. Perić, S. R. Niketić, *Journal of Molecular Structure*, 2009, **919**, 54.
175. D.J. Radanović, *Coordination Chemistry Reviews*, 1984, **54**, 159.

176. J.-H. Choi, S. R. Niketić, I. Djordjević, W. Clegg, R. W. Harrington, *Journal of Molecular Modeling*, 2012, **18**, 2135.
177. L. J. Halloran, R. E. Caputo, R. D. Willett, J. I. Legg, *Inorganic Chemistry*, 1975, **14**, 1762.
178. N. Sakagami, M. Nakahanada, K. Ino, A. Hioki, S. Kaizaki, *Inorganic Chemistry*, 1996, **35**, 683.
179. N. Sakagami-Yoshida, M. Teramoto, A. Hioki, A. Fuyuhiko, S. Kaizaki, *Inorganic Chemistry*, 2000, **39**, 5717.
180. Y. Morino, T. Shimanouchi, *Pure and Applied Chemistry*, 1978, **50**, 1707.
181. F. Neese, ORCA – An ab initio, Density Functional, and Semiempirical Program Package, v2.6. Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Bonn, Germany (2008). Single-point UKS-DFT/B3LYP calculations on the geometries obtained by molecular mechanics (MM) geometry optimization in a self-consistent way.
182. G. Srdanov, R. Herak, D. J. Radanović, D. S. Veselinović, *Inorganica Chimica Acta*, 1980, **38**, 37.
183. C. A. Green, H. Place, R. D. Willett, J. I. Legg, *Inorganic Chemistry*, 1986, **25**, 4672.
184. T. Yonemura, R. Nakayama, N. Sakagami, K.I. Okamoto, T. Ama, H. Kawaguchi, T. Yasui, *Chemistry Letters*, 1998, 215.
185. M. Zabel, A. L. Poznyak, V. I. Pavlovsky, *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, 2007, **48**, 747.
186. S. Grubišić, S. R. Niketić, D. D. Radanović, U. Rychlewska, B. Warzajtis, *Polyhedron*, 2005, **24**, 1701.
187. K. N. Raymond, J. A. Ibers, *Inorganic Chemistry*, 1968, **7**, 2333.
188. S. Califano, *Vibrational states*, Wiley, London, 1976, 235.
189. I. Diaz-Acosta, J. Baker, W. Cordes, P. Pulay, *Journal of Physical Chemistry A*, 2001, **105**, 238.
190. S. N. Slabzhennikov, O. B. Ryabchenko, L. A. Kuarton, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2008, **34**, 551.

191. H. Sato, T. Taniguchi, A. Nakahashi, K. Monde, A. Yamagishi, *Inorganic Chemistry*, 2007, **46**, 6755.
192. D. J. Radanović, V. M. Ristanović, B. Stojčeva-Radovanović, A. D. Todorovska, N. Sakagami, A. Iino, S. Kaizaki, *Transition Metal Chemistry*, 1999, **24**, 403.
193. J. Wang, R. M. Wolf, J. W. Caldwell, P. A. Kollman, D. A. Case, *Journal of Computational Chemistry*, 2004, **25**, 1157.
194. R. J. Woods, R. Chappelle, *Journal of Molecular Structure*, 2000, **527**, 149.
195. Y. Duan, C. Wu, S. Chowdhury, M. Lee, G. Xiong, W. Zhang, R. Yang, P. Cieplak, R. Luo, T. Lee, J. Caldwell, J. Wang, P. Kollman, *Journal of Computational Chemistry*, 2003, **24**, 1999.
196. G. V. Lier, F. D. Proft, P. Geerlings, *Chemical Physics Letters*, 1997, **274**, 396.
197. W. R. Fawcett, M. Hromadova, G. A. Tsirlina, R. R. Nazmutdinov, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, **498**, 93.
198. J. Rak, M. Gutowski, P. Dokurno, H. V. Thanh, J. Blazejowski, *Journal of Chemical Physics*, 1994, **100**, 5810.
199. C. Adamo, V. Barone, *Theoretical Chemistry Accounts*, 2000, **105**, 169.
200. I. Djordjević, S. R. Niketić, *Computational and Theoretical Chemistry*, 2012, **1001**, 20.
201. J. V. Brenčić, I. Leban, J. Zule, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1985, **521**, 199.
202. W. Clegg, *Acta Crystallographica Section B*, 1976, **32**, 2907.
203. T. W. Hambley, P. A. Lay, *Inorganic Chemistry*, 1986, **25**, 4553.
204. W. Hatfield, J. Helms, P. Singh, W. Reiff, L. Takacs, J. Ensling, *Transition Metal Chemistry*, 1992, **17**, 204.
205. M. Moron, A. L. Bail, J. Pons, *Solid State Chemistry*, 1990, **88**, 498.
206. T. Schonherr, R. Wiskemann, D. Mootz, *Inorganica Chimica Acta*, 1994, **221**, 93.
207. K. N. Raymond, D. W. Meek, J. A. Ibers, *Inorganic Chemistry*, 1968, **7**, 1111.

208. I. A. Baidina, P. E. Plyusnin, S. V. Korenev, K. V. Yusenkov, Y. V. Shubin, S. A. Gromilov, *Journal of Structural Chemistry*, 2004, **5**, 523.
209. A. V. Zadesenets, A. B. Venediktov, S. V. Korenev, I. A. Baidina, S. A. Gromilov, *Journal of Structural Chemistry*, 2005, **46**, 1091.
210. P. E. Plyusnin, I. A. Baidina, Y. V. Shubin, S. V. Korenev, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, **53**, 1724.
211. K. B. Yatsimirskii, *Pure and Applied Chemistry*, 1977, **49**, 115.
212. L. Rigamonti, M. Rusconi, A. Forni, A. Pasini, *Dalton Transactions*, 2011, **40**, 10162.
213. J. Gažo, R. Boča, E. Jóna, M. Kabešová, Ľ. Macášková, J. Šima, *Coordination Chemistry Reviews*, 1982, **43**, 87.
214. A. E. Anastasi, R. J. Deeth, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2009, **5**, 2339.
215. I. Tubert-Brohman, M. Schmid, M. Meuwly, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2009, **5**, 530.
216. S. Lifson, *Recent Developments in the Consistent Force Field Calculations*, u: C. Sadron (urednik), *Dynamic Aspects of Conformational Changes in Biological Macromolecules*, D. Reidel, Dordrecht, 1973, 421.
217. S. Lifson, *Potential Energy Functions for Structural Molecular Biology*, u: G. Pifat, J. H. Herak(urednici) *Supramolecular Structure and Function*, Springer, New York, 1983, 1.
218. I. Djordjević, S. Grubišić, M. Milčić, S. Niketić, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2015, **80**, 329.
219. H. H. Schmidtke, M. Rosner, *Inorganic Chemistry*, 1989, **28**, 2510.
220. N. Tanaka, M. Kamada, J. Fujita, E. Kyuno, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1964, **37**, 222.
221. H. Akashi, M. Mori, T. Shibahara, *Acta Crystallographica*, 2001, E **57**, i75.
222. H. Akashi, M. Mori, T. Shibahara, *Inorganica Chimica Acta*, 2002, **331**, 290.

223. H. Akashi, T. Yamauchi, T. Shibahara, *Inorganica Chimica Acta*, 2004, **357**, 325.
224. T. Shibahara, H. Akashi, M. Asano, K. Wakamatsu, K. Nishimoto, M. Mori, *Inorganic Chemistry Communications*, 2001, **4**, 413.
225. F. A. Weinhold, C. R. Landis, *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor–Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, New York, 2005.
226. J. Huang, M. Devereux, F. Hofmann, M. Meuwly, u: *Computational Organometallic Chemistry*, O. Wiest, Y. Wu (urednici), Springer, Heidelberg, 2012, 19.
227. Q.-J. Xing, S.-C. Dai, M.-H. Chen, J. Ma, L.-P. Zhang, J.-P. Zou, *Zeitschrift für Kristallographie – New Crystal Structures*, 2011, **226**, 67.
228. S. Gao, J.-W. Liu, L.-H. Huo, H. Zhao, J.-G. Zhao, *Acta Crystallographica*, 2004, **E60**, m622.
229. D. Lazar, B. Ribár, V. Divjaković, Cs. Mészáros, *Acta Crystallographica*, 1991, **C47**, 1060.
230. P. Lindqvist-Reis, A. Munoz-Paez, S. Diaz-Moreno, S. Pattanaik, I. Persson, M. Sandstrom, *Inorganic Chemistry*, 1998, **37**, 6675.
231. A. Bleuzen, F. Foglia, E. Furet, L. Helm, A. E. Merbach, J. Weber, *Journal of the American Chemical Society*, 1996, **118**, 12777.
232. M.-Y. Rusanova, G. A. Tsirlina, R. R. Nazmutdinov, W. R. Fawcett, *Journal of Physical Chemistry A*, 2005, **109**, 1348.
233. W. R. Fawcett, G. J. Chavis, M. Hromadová, *Electrochimica Acta*, 2008, **53**, 6787.
234. V. Stefov, V. M. Petruševski, B. Šoptrajanov, *Journal of Molecular Structure*, 1993, **293**, 97.
235. T. Sakurai, R. Saiki, R. J. Wei, G. N. Newton, T. Shiga, H. Oshio, *Dalton Transactions*, 2016, **45**, 16182.
236. O. E. Piroa, G. A. Echeverría, A. C. González-Barób, E. J. Baran, *Journal of Coordination Chemistry*, 2015, **68**, 3776.
237. J. Goueron, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1976, **38**, 55.

238. R. F. Bryan, P. T. Greene, P. F. Stokely, E. W. Wilson, Jr., *Inorganic Chemistry*, 1971, **10**, 1478.
239. G. Galuszka, M. Cieslak-Golonka, A. Szelag, J. Starosta, A. Wojciechowska, *Polyhedron*, 1998, **7**, 3785.
240. E. Neumanna, V. Stefov, B. Šoptrajanov, B. Engelen, H. D. Lutz, *Journal of Molecular Structure*, 2004, **708**, 105.
241. S. C. Nyburg, B. Šoptrajanov, V. Stefov, V. M. Petruševski, *Inorganic Chemistry*, 1997, **36**, 2248.
242. D. Michalska-Mong, P. J. McCarthys, K. Nakamoto, *Specrochimica Acta*, 1983, **39A**, 835.
243. D. M. Streamns, W. H. Armstrong, *Inorganic Chemistry*, 1992, **31**, 5178.
244. E. Gonzales-Vergara, J. Hegenauer, P. Saltman, M. Sabat, J. A. Ibers, *Inorganica Chimica Acta*, 1982, **66**, 115.
245. A. Grant-Mauk, C. L. Coyle, E. Bordignon, H. B. Gray, *Journal of the American Chemical Society*, 1979, **101**, 5054.
246. E. Libby, R. J. Webb, W. E. Streib, K. Folting, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorganic Chemistry*, 1989, **28**, 4037.
247. O. Jfns, E. S. Johansen, *Inorganica Chimica Acta*, 1988, **151**, 129.
248. S. C. Dixit, R. Sharan, R. N. Kapoor, *Inorganica Chimica Acta*, 1989, **158**, 109.
249. B. Liu, Y. Liu, J. Chai, X. Hu, D. Wu, B. Yang, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2016, **164**, 110.
250. M. Hakimi, *Journal of the Korean Chemical Society* 2013, **57**, 721.
251. C. Gabriel, C.P. Raptopoulou, C. Drouza, N. Lalioti, A. Salifoglou, *Polyhedron*, 2009, **28**, 3209.
252. C. Gabriel, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, V. Tangoulis, C. Mateescu, A. Salifoglou, *Inorganic Chemistry*, 2007, **46**, 2998.
253. R. Bala, M. Kashyap, A. Kaur, A. Golobič, *Inorganic Chemistry Communications*, 2013, **29**, 56.
254. S. Shrestha, B. R. Bhattarai, K. J. Chang, K. H. Lee, H. Cho, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2007, **17**, 2760.

255. B. Liu, Y. Q. Li, B. S. Yang, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2006, **100**, 1462.
256. B. Liu, Y. Q. Li, B. S. Yang, *Inorganic Chemistry Communications*, 2007, **10**, 367.
257. B. Liu, Z. G. Sun, B. S. Yang, *Inorganic Chemistry Communications*, 2010, **13**, 1249.
258. B. Liu, Y. -J. Zhang, B. -S. Yang, *Inorganic Chemistry Communications*, 2013, **30**, 163.
259. B. Liu, J. Chai, X. Hu, Y. Zhang, J. Nan, B. Yang, *Inorganic Chemistry Communications*, 2015, **52**, 27.
260. W. Mertz, *Physiological Reviews*, 1969, **49**, 163.
261. B. E. Guthrie, *Top. Environmental Health*, 1982, **5**, 117. (Biol. Environ. Aspects -Chromium),
262. G. Ranger, A. L. Beauchamp, *Acta Crystallographica*, 1981, **B37**, 1063.
263. H. F. A. El-Halim, G. G. Mohamed, M.M.I. El-Dessouky, W. H. Mahmoud, *Journal of Pharmacy Research*, 2012, **5**, 5084.
264. D. X. West, J. K. Swearingen, J. Valdés-Martínez, S. Hernández-Ortega, A. K. El-Sawaf, F. van Meurs, A. Castiñeiras, I. Garcia, E. Bermejo, *Polyhedron*, 1999, **18**, 2919.
265. E. Bermejo, A. Castiñeiras, I. García-Santos, L. M. Fostiak, J. K. Swearingen, D. X. West, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2005, **631**, 728.
266. D. X. West, M. A. Lockwood, *Transition Metal Chemistry*, 1997, **22**, 447.
267. A. Jana, S. Konar, S. Ray, S.-M. Peng, G. H. Lee, R. J. Butcher, T.-H. Lu, A. K. Barik, S. Pal, S. K. Kar, *Indian Journal of chemistry*, 2011, **50A**, 1334.
268. I. S. Djordjević, J. Vukašinović, T. R. Todorović, N. R. Filipović, M. V. Rodić, A. Lolić, G. Portalone, M. Zlatović, S. Grubišić, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2017, **82**, 1.
269. R. Sreekala, K. K. M. Yusuff, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 1994, **24**, 1773.

270. T. R. Todorović, A. Bacchi, D. M. Sladić, N. M. Todorović, T. T. Božić, D. D. Radanović, N. R. Filipović, G. Pelizzi, K. K. Andelković, *Inorganica Chimica Acta*, 2009, **362**, 3813.
271. B. Shaabani, A. A. Khandar, F. Mahmoudi, S. S. Balula, L. Cunha-Silva, *Journal of Molecular Structure*, 2013, **1045**, 55.
272. A. Datta, J.-H. Huang, B. Machura, *Journal of Chemical Crystallography*, 2012, **42**, 691.
273. B. Holló, M. V. Rodić, Lj. S. Vojinović-Ješić, V. Živković-Radovanović, G. Vučković, V. M. Leovac, K. M. Szécsényi, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, **116**, 655.
274. T. Murai, K. Yamaguchi, F. Hori, T. Maruyama, *Journal of Organic Chemistry*, 2014, **79**, 4930.
275. N. R. Filipović, H. Elshafly, S. Grubišić, Lj. S. Jovanović, M. Rodić, I. Novaković, A. Malešević, I. S. Djordjević, H. Li, N. Šojić, A. Marinković, T. R. Todorović, *Dalton Transactions*, 2017, **46**, 2910.
276. S. E. H. Etaiw, D. M. Abd El-Aziz, E. H. Abd El-Zaher, E. A. Ali, *Spectrochimica Acta Part A*, 2011, **79**, 1331.
277. H. N. Ly, D. J. R. Brook, O. Oliverio, *Inorganica Chimica Acta*, 2011, **378**, 115.
278. S. Mukherjee, S. Chowdhury, A. P. Chattopadhyay, H. Stoeckli-Evans, *Polyhedron*, 2010, **29**, 1182.
279. L. A. Berben, J. R. Long, *Inorganic Chemistry*, 2005, **44**, 8459.
280. A. B. P. Lever, *Inorganic electronic spectroscopy*, Amsterdam, 1968.
281. P. F. Rapheal, E. Manoj, M. R. P. Kurup, E. Suresh, *Polyhedron*, 2007, **26**, 607.
282. H. N. Ly, D. J. R. Brook, O. Oliverio, *Inorganica Chimica Acta*, 2011, **378**, 115.
283. D. Sek, M. Siwy, K. Bijak, M. Grucela-Zajac, G. Malecki, K. Smolarek, L. Bujak, S. Mackowski, E. Schab-Balcerzak, *Journal of Physical Chemistry A*, 2013, **117**, 10320.
284. S. G. Sreerama, D. Shyamraj, S. Pal, S. Pal, *Indian Journal of Chemistry*, 2003, **42A**, 2352.
285. C. J. Jones, J. A. McCleverty, *Journal of the Chemical Society A*, 1970, 2829.

286. S. K. Chattopadhyay, M. Hossain, S. Ghosh, *Transition Metal Chemistry*, 1990, **15**, 473 .
287. D.X. West, D. L. Huffman, *Transition Metal Chemistry*, 1989, **14**, 195.
288. M. V. Rodić , V. M. Leovac, Lj. S. Jovanović, Lj. S. Vojinović -Ješić, V.Divjaković , V. I. Češljević, *Polyhedron*, 2012, 46, 124.

7. Прилози

Прилог 1.

Табела П1.1. VOFF параметари за константе сила веза k_r ($\text{kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$) и равнотежне дужине веза r_0 (\AA).

Тип везе	k_r	r_0	Тип везе	k_r	r_0
M-A	150	2,065	C-K	527	1,500
A-K	1000	1,350	C-H	650	0,987
K-H	730	1,000	N-M	180	2,075
K-Q	1300	1,210	N-C	591	1,450
K-O	900	1,300	O-C	900	1,277
K-K	550	1,450	C-C	530	1,450
N-K	591	1,460	N-H	835	0,950
Cl-M	160	2,300	O-H	880	0,839
			M-O	200	1,965 / 1,975*

A, K, Q = sp^2 хибридизовани атоми редом азота, угљеника и кисеоника. M = атом хрома.

*Дужина M-O везе код бинуклеарних Cr(III) комплекса и комплекса са аминокиселинама, цитратом и аква-лигатором.

Табела П1.2. VOFF параметри за константе сила углова k_θ (kcal mol⁻¹ Å⁻²) и равнотежне вредности углова θ_0 (rad).

Тип угла	k_θ	θ_0	Тип угла	k_θ	θ_0
K-K-O	90	2,094	K-K-K	50	2,094
K-K-Q	90	2,094	K-K-H	50	2,094
K-A-M	50	2,094	A-K-N	10	2,094
K-K-A	50	2,094	K-K-N	10	2,094
A-K-H	50	2,094	H-N-K	20	2,094
M-O-K	45	2,094	A-K-C	50	2,094
K-A-K	45	2,094	K-K-C	45	2,094
Q-K-O	100	2,094	K-C-H	40	1,902
M-O-H	20	1,800	H-C-H	65	1,902
H-O-H	70	1,902	M-N-C	15	1,912
H-N-H	72	1,902	C-N-H	25	1,902
M-O-M	10	1,750	K-C-O	10	2,094
N-C-K	60	1,902	N-C-H	25	1,902
H-O-K	10	2,094	C-C-C	10	1,902
C-C-O	10	1,902	C-C-N	60	1,902
O-K-C	90	2,094	C-O-M	50	2,094
X-M-X	25	3,142	M-N-H	64	1,902
C-C-H	40	1,902	C-C-K	10	1,902
C-K-Q	90	2,094	O-M-O (<i>cis</i>)	30	1,571
N-M-O (<i>cis</i>)	5	1,571	O-M-O (<i>trans</i>)	60	3,142
N-M-O (<i>trans</i>)	10	3,142	N-M-N (<i>cis</i>)	30	1,571
O-M-X (<i>cis</i>)	25	1,570	N-M-N (<i>trans</i>)	20	3,142
O-M-X (<i>trans</i>)	25	3,142	A-M-A (<i>cis</i>)	20	1,571
O-M-A (<i>cis</i>)	20	1,571	A-M-A (<i>trans</i>)	50	3,142
O-M-A (<i>trans</i>)	60	3,142			

A, K, Q = sp² хибридизовани атоми редом азота, угљеника и кисеоника. M = атом хрома.

Прилог 2.

Табела П2. ESP наелектрисања q (а.у.) за $trans$ -[Cr(Cl)₂(H₂O)₄]⁺ јон.

Бр.	Атом	q	Бр.	Атом	q	Бр.	Атом	q
1	Cr	0,87	6	H	0,49	11	O	-0,71
2	O	-0,71	7	H	0,49	12	H	0,49
3	H	0,49	8	O	-0,71	13	H	0,49
4	H	0,49	9	H	0,49	14	Cl	-0,46
5	O	-0,71	10	H	0,49	15	Cl	-0,46

Прилог 3.

Табела П3. ESP наелектрисања q (а.у.) за mer -[Cr(pic)₃] комплекс.

Бр.	Атом	q	Бр.	Атом	q	Бр.	Атом	q	Бр.	Атом	q
1	Cr	1,21	11	C	0,29	21	H	0,17	31	C	-0,26
2	N	-0,52	12	C	0,76	22	C	-0,01	32	H	0,16
3	C	0,29	13	O	-0,63	23	H	0,13	33	C	0,06
4	H	0,09	14	O	-0,72	24	C	0,21	34	H	0,13
5	C	-0,33	15	N	-0,32	25	C	0,66	35	C	-0,17
6	H	0,17	16	C	0,12	26	O	-0,62	36	H	0,11
7	C	0,21	17	H	0,11	27	O	-0,61	37	C	0,17
8	H	0,09	18	C	0,17	28	N	-0,31	38	C	0,80
9	C	-0,36	19	H	0,06	29	C	0,12	39	O	-0,61
10	H	0,19	20	C	-0,37	30	H	0,14	40	O	-0,78

Прилог 4.

Табела П4. ESP атомска наелектрисања q (а.у.) за *mer*-[Cr(6-CH₃-pic)₃] комплекс.

Бр.	Атом	q	Бр.	Атом	q	Бр.	Атом	q	Бр.	Атом	q
1	Cr	1,28	14	C	0,24	26	C	0,13	38	H	0,07
2	N	-0,40	15	C	0,81	27	H	0,11	39	H	0,04
3	C	0,34	16	O	-0,63	28	C	-0,21	40	C	-0,39
4	C	-0,31	17	O	-0,76	29	H	0,13	41	H	0,18
5	H	0,05	18	N	-0,35	30	C	0,16	42	C	0,14
6	H	0,12	19	C	0,27	31	C	0,78	43	H	0,11
7	H	0,17	20	C	0,12	32	O	-0,63	44	C	-0,27
8	C	-0,29	21	H	-0,07	33	O	-0,73	45	H	0,16
9	H	0,15	22	H	0,02	34	N	-0,41	46	C	0,25
10	C	0,12	23	H	0,03	35	C	0,38	47	C	0,77
11	H	0,11	24	C	-0,39	36	C	-0,12	48	O	-0,63
12	C	-0,31	25	H	0,18	37	H	0,01	49	O	-0,70
13	H	0,17									

Прилог 5.

Табела П5. ESP наелектрисања q (а.у.) за $[\text{Cr}(6\text{-NH}_2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ јон.

Бр.	Атом	q	Бр.	Атом	q	Бр.	Атом	q	Бр.	Атом	q
1	Cr	1,41	11	C	-0,26	20	N	-0,62	29	C	-0,27
2	N	-0,48	12	H	0,18	21	C	0,98	30	H	0,16
3	C	0,74	13	C	0,05	22	N	-1,35	31	C	0,19
4	N	-1,07	14	C	0,81	23	H	0,62	32	C	0,72
5	H	0,52	15	O	-0,59	24	H	0,56	33	O	-0,58
6	H	0,43	16	O	-0,81	25	C	-0,60	34	O	-0,61
7	C	-0,45	17	O	-0,96	26	H	0,25	35	O	-0,85
8	H	0,20	18	H	0,55	27	C	0,18	36	H	0,48
9	C	0,18	19	H	0,52	28	H	0,15	37	H	0,49
10	H	0,13									

Прилог 6.

Табела П6. ESP наелектрисања q (а.у.) за $[\text{Cr}_2(\text{pic})_4(\text{OH})_2]$ комплекс.

Бр.	Атом	q	Бр.	Атом	q	Бр.	Атом	q	Бр.	Атом	q
1	Cr	0,95	16	C	0,12	31	N	-0,64	45	C	0,21
2	N	-0,16	17	H	0,14	32	C	0,46	46	H	0,12
3	C	0,24	18	C	-0,28	33	H	0,04	47	C	-0,32
4	H	0,08	19	H	0,18	34	C	-0,01	48	H	0,19
5	C	-0,34	20	C	0,10	35	H	0,10	49	C	0,12
6	H	0,18	21	H	0,11	36	C	-0,27	50	H	0,11
7	C	0,13	22	C	-0,20	37	H	0,17	51	C	-0,25
8	H	0,09	23	H	0,16	38	C	-0,09	52	H	0,18
9	C	-0,19	24	C	0,02	39	H	0,14	53	C	0,07
10	H	0,13	25	C	0,99	40	C	0,35	54	C	0,89
11	C	0,11	26	O	-0,71	41	C	0,61	55	O	-0,68
12	C	0,79	27	O	-0,77	42	O	-0,63	56	O	-0,75
13	O	-0,65	28	O	-0,70	43	O	-0,64	57	O	-0,84
14	O	-0,67	29	H	0,37	44	N	-0,29	58	H	0,41
15	N	-0,18	30	Cr	1,21						

Прилог 7.

Табела П7. ESP наелектрисања q (а.у.) за $[\text{Cr}(\text{cit})_2]^{3-}$ јон.

Бр.	Атом	q	Бр.	Атом	q	Бр.	Атом	q	Бр.	Атом	q
1	Cr	0,81	11	C	-0,12	20	O	-0,78	29	C	-1,04
2	O	-1,36	12	H	0,07	21	C	0,90	30	H	0,18
3	C	0,79	13	H	-0,14	22	C	-0,31	31	H	0,30
4	C	0,35	14	C	0,90	23	H	0,12	32	C	0,96
5	H	-0,20	15	O	-0,90	24	H	-0,05	33	O	-0,80
6	H	-0,14	16	O	-0,98	25	C	1,03	34	O	-0,82
7	C	0,89	17	C	0,79	26	O	-0,72	35	C	-0,46
8	O	-0,67	18	O	-0,94	27	O	-0,75	36	O	-0,83
9	O	-0,76	19	O	-0,57	28	H	0,41	37	O	1,42
10	H	0,41									

Прилог 8.

Прилог П8. ESP наелектрисања q (а.у.) за $[\text{Cr}(\text{sa})(\text{en})_2]^+$ јон.

Бр.	Атом	q	Бр.	Атом	q	Бр.	Атом	q	Бр.	Атом	q
1	Cr	1,04	11	N	0,37	21	H	0,16	31	C	0,24
2	N	0,55	12	H	0,27	22	C	0,08	32	H	0,04
3	H	0,33	13	H	0,21	23	H	0,17	33	H	0,00
4	H	0,25	14	O	0,79	24	C	0,36	34	C	0,21
5	C	0,20	15	C	0,54	25	C	0,97	35	H	0,02
6	H	0,00	16	C	0,38	26	O	0,68	36	H	0,02
7	H	0,03	17	H	0,17	27	O	0,86	37	N	0,29
8	C	0,17	18	C	0,05	28	N	0,64	38	H	0,16
9	H	0,00	19	H	0,11	29	H	0,33	39	H	0,21
10	H	0,06	20	C	0,25	30	H	0,30			

Прилог 9.

Табела П9. ESP наелектрисања q (а.у.) за $[\text{Cr}_2(\text{L-Ala})_4(\text{OH})_2]$ комплекс.

Бр.	Атом	q	Бр.	Атом	q	Бр.	Атом	q	Бр.	Атом	q
1	Cr	1,41	15	C	0,83	29	O	-0,77	42	C	0,69
2	O	-0,73	16	O	-0,67	30	C	0,87	43	O	-0,65
3	C	0,73	17	C	0,23	31	O	-0,67	44	C	0,47
4	O	-0,64	18	H	0,04	32	C	-0,07	45	H	-0,01
5	C	0,35	19	C	-0,26	33	H	0,04	46	C	-0,43
6	H	0,03	20	H	0,09	34	C	-0,28	47	H	0,15
7	C	-0,47	21	H	0,05	35	H	0,09	48	H	0,08
8	H	0,16	22	H	0,08	36	H	0,09	49	H	0,11
9	H	0,11	23	N	-0,61	37	H	0,13	50	N	-0,91
10	H	0,13	24	H	0,28	38	N	-0,10	51	H	0,34
11	N	-0,87	25	H	0,30	39	H	0,14	52	H	0,39
12	H	0,36	26	O	-1,09	40	H	0,14	53	O	-1,07
13	H	0,39	27	H	0,52	41	O	-0,68	54	H	0,51
14	O	-0,75	28	Cr	1,39						

Прилог 10.

Табела П10. Израчунати UV-Vis електронски прелази за **Co-1** комплекс.

Бр.	λ , nm	f	Главни допринос, %					
1	588	0,0004	H-1→L+2	40	H-3→L+2	23	H-5→L+2	9
2	466	0,0052	H→L+2	41	H→L+1	31	H-1→L+3	6
3	457	0,0258	H→L	86	H-1→L+1	3	H→L+3	3
4	451	0,0057	H→L+1	34	H-1→L+3	30	H-1→L	10
5	444	0,0055	H→L+3	30	H-11→L+3	17	H-6→L+3	12
6	440	0,0028	H→L+2	40	H→L+1	23	H-1→L+3	18
7	415	0,1138	H-1→L	70	H→L+1	8	H→L+2	5
8	414	0,1061	H-1→L+1	80	H-3→L+1	4	H→L	3
9	400	0,0038	H-5→L+3	19	H→L+2	11	H-1→L+3	10
10	396	0,0075	H→L+3	46	H-1→L+2	12	H-5→L+2	10

*H = HOMO, L = LUMO

Прилог 11.

Табела П11. Израчунати UV-Vis електронски прелази за **Co-2** комплекс.

Бр.	λ , nm	f	Главни допринос, %					
1	620	0,0025	H-1→L+2	30	H-3→L+2	30	H-10→L+2	11
2	531	0,0000	H→L+2	54	H→L+1	22		
3	498	0,0029	H→L+3	37	H-6→L+3	12		
4	476	0,0081	H-1→L+3	47	H→L+1	18	H-10→L+3	10
5	473	0,0697	H→L	91				
6	461	0,0129	H→L+1	45	H→L+2	28	H-1→L	13
7	452	0,0424	H-1→L+1	30	H→L+3	22	H-1→L+2	18
8	447	0,2024	H-1→L	77	H→L+1	10		
9	439	0,1368	H-1→L+1	57	H-1→L+2	27		
10	400	0,0220	H-2→L+2	32	H-2→L+1	13	H-3→L+3	10

*H = HOMO, L = LUMO

Прилог 12.

Табела П12. Израчунати UV-Vis електронски прелази за **Co-3** комплекс.

Бр.	λ , nm	f	Главни допринос, %					
1	618	0,001	H-1→L+2	34	H-3→L+2	32	H-10→L+2	11
2	520	0,000	H→L+2	56	H-1→L+3	10	H-13→L+2	3
3	492	0,004	H→L+3	30	H-1→L+2	13	H-5→L+2	11
4	482	0,000	H-1→L+3	38	H→L+2	18	H-1→L	12
5	472	0,020	H→L	89				
6	459	0,002	H→L+1	52	H-1→L	22	H→L+2	12
7	447	0,002	H→L+3	36	H-1→L+2	33	H-3→L+2	8
8	440	0,124	H-1→L	57	H→L+1	27		
9	436	0,111	H-1→L+1	88	H→L	5		
10	397	0,009	H-2→L+2	33	H-3→L+3	14	H-5→L+3	11

*H = HOMO, L = LUMO

Прилог 13.

Прилог П13. Израчунати UV-Vis електронски прелази за **Co-4** комплекс.

Бр.	λ , nm	f	Главни допринос, %					
1	578	0,0005	H-1→L+2	37	H-3→L+2	23	H-5→L+2	11
2	472	0,0171	H→L	70	H→L+2	12	H→L+1	9
3	469	0,0307	H→L+1	37	H→L	23	H→L+2	20
4	457	0,0061	H→L+1	33	H-1→L	18	H-10→L+3	7
5	446	0,0009	H→L+3	26	H-11→L+3	19	H-6→L+3	13
6	438	0,0007	H→L+2	37	H-1→L+3	30	H-10→L+3	10
7	425	0,0898	H-1→L	63	H-1→L+1	17	H→L+2	3
8	419	0,1849	H-1→L+1	55	H→L+1	14	H-1→L	9
9	395	0,0037	H-5→L+3	14	H→L+3	13	H-1→L+3	12
10	392	0,0123	H→L+3	30	H-1→L+2	11	H-12→L+2	4

*H = HOMO, L = LUMO

Прилог 14.

Прилог П14. Израчунати UV-Vis електронски прелази за **Co-5** комплекс.

Бр.	λ , nm	f	Главни допринос, %					
1	582	0,0005	H-1→L+2	43	H-3→L+2	31	H-12→L+2	12
2	491	0,0230	H→L	88	H-1→L+1	8	H-2→L	2
3	490	0,0159	H→L+1	82	H→L+2	9	H-1→L	5
4	470	0,0167	H-1→L	46	H→L+2	28		
5	448	0,0588	H-1→L+1	52	H→L+3	14	H-8→L+3	7
6	447	0,0016	H-1→L+3	38	H→L+2	32	H-3→L+3	14
7	441	0,1036	H-1→L	40	H→L+2	21	H→L+1	11
8	440	0,0683	H-1→L+1	30	H→L+3	28	H-13→L+3	12
9	402	0,0003	H→L+3	30	H-1→L+2	23	H-9→L+2	7
10	399	0,0001	H-9→L+3	16	H-5→L+3	12	H-11→L+3	10

*H = HOMO, L = LUMO

Прилог 15.

Табела П15. Израчунати UV-Vis електронски прелази за **Co-6** комплекс.

Бр.	λ , nm	f	Главни допринос, %					
1	580	0,0015	H-1→L+2	42	H-3→L+2	24	H-11→L+2	19
2	497	0,0541	H→L	97				
3	493	0,0358	H→L+1	88	H→L+2	9		
4	472	0,0167	H-1→L	52	H→L+2	19		
5	451	0,0723	H-1→L+1	63	H→L+3	12	H-8→L+3	7
6	449	0,0423	H→L+2	59	H-1→L+3	18	H-1→L	7
7	447	0,1032	H-1→L	37	H-1→L+3	28	H-11→L+3	10
8	446	0,0828	H→L+3	30	H-1→L+1	29	H-8→L+3	13
9	400	0,0040	H→L+3	39	H-1→L+2	15	H-9→L+2	13
10	398	0,0034	H-9→L+3	21	H-5→L+3	12	H-3→L+3	11

*H = HOMO, L = LUMO

Прилог 16.

Табела П16. Израчунати UV-Vis електронски прелази за **Co-7** комплекс.

Бр.	λ , nm	f	Главни допринос, %					
1	633	0,0002	H-3→L	26	H-1→L	25	H-4→L	14
2	485	0,0000	H→L	69				
3	471	0,0002	H-1→L+3	46	H-3→L+3	21		
4	460	0,0018	H→L+3	50	H-8→L+3	16	H-12→L+3	14
5	418	0,0024	H→L+1	26	H→L+3	22	H-1→L	16
6	415	0,0007	H-4→L+3	21	H-11→L+3	18	H-9→L+3	13
7	408	0,0270	H→L+1	64	H-1→L+2	10	H→L+3	10
8	406	0,0169	H→L+2	75	H→L	10		
9	393	0,0137	H-1→L	46	H-3→L	13	H→L+3	10
10	388	0,0289	H-2→L	45	H-1→L+1	40	H-2→L+2	4

*H = HOMO, L = LUMO

Прилог 17.

Табела П17. Израчунати UV-Vis електронски прелази за **Co-8** комплекс.

Бр.	λ , nm	f	Главни допринос, %					
1	647	0,0003	H-1→L	34	H-3→L	22	H-4→L	16
2	494	0,0001	H→L	83				
3	475	0,0007	H-1→L+3	54	H-3→L+3	16	H-14→L+3	7
4	465	0,0040	H→L+3	54	H-8→L+3	16	H-12→L+3	12
5	420	0,0180	H→L+1	49	H→L+3	16		
6	419	0,0023	H-4→L+3	19	H-11→L+3	14	H-9→L+3	12
7	415	0,0461	H→L+1	45	H→L+3			21
8	409	0,0467	H→L+2	91	H→L	5		
9	387	0,0197	H-1→L	48	H-3→L	21		
10	385	0,0706	H-1→L+1	63	H-2→L	25	H-3→L+1	4

*H = HOMO, L = LUMO

Прилог 18.

Табела П18. Израчунати UV-Vis електронски прелази за **Co-9** комплекс.

Бр.	λ , nm	f	Главни допринос, %					
1	683	0,0004	H-1→L+2	39	H-5→L+2	26	H-12→L+2	14
2	505	0,0078	H→L+2	34	H→L+1	21	H-1→L+3	11
3	500	0,0328	H→L	93	H-1→L+1	4		
4	497	0,0001	H→L+1	34	H-1→L	23	H-1→L+3	18
5	472	0,0025	H-13→L+3	16	H-11→L+2	15	H-10→L+3	15
6	471	0,0000	H→L+2	38	H→L+1	21	H-1→L	15
							H-1→L+3	15
7	450	0,1360	H-1→L	45	H→L+1	20	H→L+2	10
8	447	0,1409	H-1→L+1	84	H→L	3	H-1→L+2	3
9	427	0,0132	H-1→L+3	18	H-10→L+2	10	H-5→L+3	10
10	422	0,0092	H→L+3	59	H-1→L+2	14	H-11→L+2	6

*H = HOMO, L = LUMO

Прилог 19.

Табела П19. Израчунати UV-Vis електронски прелази за **Co-10** комплекс.

Бр.	λ , nm	f	Главни допринос, %					
1	676	0,0008	H-1→L+2	40	H-3→L+2	19	H-15→L+2	19
2	552	0,0271	H→L	91				
3	546	0,0068	H→L+1	83	H-1→L	9	H→L+2	6
4	521	0,0402	H-1→L	57	H→L+2	14		
5	486	0,1223	H-1→L+1	82	H→L	5	H-1→L+2	4
6	482	0,0034	H→L+2	54	H-1→L+3	25	H-3→L+3	6
7	473	0,0835	H-1→L	26	H→L+2	18	H-1→L+3	16
8	466	0,0177	H-12→L+3	25	H→L+3	20	H-13→L+2	16
9	427	0,0045	H-12→L+2	13	H-1→L+3	12	H-13→L+3	11
10	426	0,0022	H→L+3	35	H-2→L	12		

*H = HOMO, L = LUMO

Прилог 20.

Табела П20. Израчунати UV-Vis електронски прелази за **Co-11** комплекс.

Бр.	λ , nm	f		Главни допринос, %				
1	608	0,0005	H-1→L+2	50	H-7→L+2	13	H-3→L+2	11
2	527	0,0082	H→L+1	65	H→L+2	19	H→L	15
3	526	0,0178	H→L	83	H→L+1	12		
4	496	0,0053	H→L+2	70	H→L+1	21		
5	473	0,0001	H-1→L+3	56	H-8→L+3	17	H-10→L+3	6
6	471	0,0028	H→L+3	62	H-9→L+3	15	H-11→L+3	4
7	441	0,0620	H-1→L	83	H-3→L	3	H→L+2	3
8	439	0,0477	H-1→L+1	78	H-1→L+2	6	H→L+3	5
9	428	0,0133	H→L+3	29	H-9→L+3	19	H-1→L+1	11
10	422	0,0028	H-5→L+3	17	H-1→L+3	15	H-9→L+2	11

*H = HOMO, L = LUMO

Прилог 21.

Табела П21. Израчунати UV-Vis електронски прелази за **Co-12** комплекс.

Бр.	λ , nm	f		Главни допринос, %				
1	704	0,0004	H-1→L+2	49	H-13→L+2	12	H-3→L+2	11
2	575	0,0169	H→L	98				
3	562	0,0036	H→L+1	70	H→L+2	28		
4	530	0,0000	H→L+2	45	H-1→L	26	H→L+1	16
5	517	0,0137	H-1→L+3	34	H→L+2	21	H-1→L	12
6	487	0,0014	H-12→L+3	26	H→L+3	21	H-11→L+2	9
7	479	0,0632	H-1→L	53	H-1→L+3	12	H-13→L+3	8
8	472	0,0741	H-1→L+1	81	H→L+3	8	H-1→L+2	5
9	457	0,0122	H→L+3	66	H-11→L+2	6	H-12→L+3	5
10	447	0,0087	H-1→L+3	21	H-12→L+2	18	H-11→L+3	8

*H = HOMO, L = LUMO

Прилог 22.

Табела П22. Израчунати UV-Vis електронски прелази за **Co-13** комплекс.

Бр.	λ , nm	f	Главни допринос, %					
1	581	0,0000	H-3→L+2	48	H-1→L+2	26	H-13→L+2	7
2	450	0,0003	H→L+2	36	H-7→L+2	13	H-10→L+3	6
3	438	0,0010	H-7→L+3	15	H-5→L+2	15	H→L+3	11
4	415	0,0000	H→L+2	38	H-1→L+3	34	H-3→L+3	9
5	405	0,0049	H→L	58	H-1→L+1	34		
6	403	0,0038	H-1→L	61	H→L+1	30		
7	391	0,0005	H-1→L+2	44	H→L+3	27	H-3→L+2	7
8	383	0,1121	H→L+1	37	H-1→L	17	H-1→L+3	15
9	378	0,2792	H-1→L+1	55	H→L	32		
10	370	0,1376	H→L+1	24	H-1→L+3	15	H-1→L	14

*H = HOMO, L = LUMO

Прилог 23.

Табела П23. Израчунати UV-Vis електронски прелази за **Co-14** комплекс.

Бр.	λ , nm	f	Главни допринос, %					
1	576	0,0001	H-1→L+2	44	H-4→L+2	32	H-8→L+2	12
2	445	0,0002	H→L+2	24	H-5→L+2	24	H-1→L+3	12
3	435	0,0009	H-5→L+3	22	H-3→L+2	16	H-6→L+2	13
							H→L+3	11
4	395	0,0028	H-1→L+3	42	H→L+2	29	H-1→L	10
5	393	0,0041	H-1→L	51	H→L+1	26		
6	392	0,0008	H-1→L+1	52	H→L	36		
7	376	0,2183	H→L	49	H-1→L+1	33		
8	371	0,1779	H→L+1	65	H-1→L	24		
9	365	0,0282	H→L+3	31	H-1→L+2	16	H-4→L+2	11
10	357	0,0076	H→L+2	25	H-4→L+3	18	H-1→L+3	17

*H = HOMO, L = LUMO

Прилог 24.

Табела П24. Израчунати UV-Vis електронски прелази за **Co-15** комплекс.

Бр.	λ , nm	f	Главни допринос, %					
1	563	0,0007	H-1→L+2	42	H-2→L+2	24	H-5→L+2	11
2	446	0,0048	H→L+1	62	H-1→L	29	H→L+2	5
3	444	0,0068	H→L	64	H-1→L+1	34		
4	442	0,0294	H-1→L	25	H-1→L+3	25	H-10→L+3	10
5	424	0,0718	H→L+3	25	H-1→L+1	22	H-6→L+3	11
6	422	0,0549	H-1→L+3	42	H-1→L	24	H→L+2	14
7	412	0,2051	H-1→L+1	38	H→L	23	H→L+3	17
8	402	0,1827	H→L+2	38	H→L+1	28	H-1→L	17
9	371	0,0007	H-5→L+3	31	H→L+2	23	H-10→L+3	9
10	371	0,0068	H→L+3	37	H-5→L+2	22	H-1→L+2	15

*H = HOMO, L = LUMO

Биографија аутора

Ивана С. Ђорђевић је рођена 16. септембра 1982. године у Врању, где је завршила основну школу и Гимназију друштвено-језичког смера. Студије Хемијског факултета у Београду уписала је као редован студент и завршила их 2009. године на Катедри за општу и неорганску хемију, са просечном оценом 8,73 током студирања и оценом 10 на дипломском раду, при чему је стекла звање дипломирани хемичар (еквивалент мастер са знаком звања другог степена дипломских академских студија). Исте 2009. године уписала је докторске студије на Хемијском факултету у Београду, на Катедри за општу и неорганску хемију, где је у редовним роковима положила све испите прописане наставним програмом.

Запослена је као истраживач-приправник Института за хемију, технологију и металургију Универзитета у Београду 2009. године. На основу позитивних реферата 28.02.2013. године је изабрана, а 21.03.2016. године реизабрана у истраживачко звање истраживач-сарадник.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора **Ивана Ђорђевић**

Број индекса **21/2009**

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

**"Рачунарско моделовање октаедарских комплекса хрома(III) и кобалта(III):
структурни, електронски и спектроскопски аспекти"**

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

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора **Ивана Ђорђевић**

Број индекса **21/2009**

Студијски програм **Хемија**

Наслов рада:

**"Рачунарско моделовање октаедарских комплекса хрома(III) и кобалта(III):
структурни, електронски и спектроскопски аспекти"**

Ментори:

др Соња Грубишић, виши научни сарадник, ИХТМ, Универзитет у Београду

др Марио Златовић, ванредни професор, Хемијски факултет, Универзитет у Београду

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива 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 аутора

У Београду, _____

Изјава о коришћењу

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

"Рачунарско моделовање октаедарских комплекса хрома(III) и кобалта(III): структурни, електронски и спектроскопски аспекти"

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, _____

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, 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.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, 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.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, 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.** Дозвољаваате умножавање, 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.