

**УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ**

**ХЕМИЈСКИ ФАКУЛТЕТ**

**Душан П. Маленов**

**ИСПИТИВАЊЕ ПАРАЛЕЛНИХ ИНТЕРАКЦИЈА  
ДЕЛОКАЛИЗОВАНИХ  $\pi$ -СИСТЕМА  
У КОМПЛЕКСИМА ПРЕЛАЗНИХ МЕТАЛА  
КВАНТНОХЕМИЈСКИМ И ИНФОРМАТИЧКИМ  
МЕТОДАМА**

**докторска дисертација**

**Београд, 2017. године**

**UNIVERSITY OF BELGRADE  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

**Dušan P. Malenov**

**STUDY OF PARALLEL INTERACTIONS  
OF DELOCALIZED  $\pi$ -SYSTEMS  
IN TRANSITION METAL COMPLEXES  
USING QUANTUM CHEMICAL  
AND INFORMATICS METHODS**

**Doctoral Dissertation**

**Belgrade, 2017**

Ова докторска дисертација урађена је на Катедри за општу и неорганску хемију Хемијског факултета Универзитета у Београду. Одбрана дисертације одржана је \_\_\_\_\_ на Хемијском факултету, пред комисијом у следећем саставу:

**др Весна Б. Медаковић, ментор**

доцент, Универзитет у Београду, Хемијски факултет

**др Снежана Д. Зарић**

редовни професор, Универзитет у Београду, Хемијски факултет

**др Милош К. Милчић**

ванредни професор, Универзитет у Београду, Хемијски факултет

**др Милена М. Петковић**

ванредни професор, Универзитет у Београду, Факултет за физичку хемију

**др Драгана Р. Милић**

редовни професор, Универзитет у Београду, Хемијски факултет

*„People don't know how to love.  
They bite rather than kiss. They slap rather than stroke.  
Maybe it's because they recognize how easy it is for love to go bad,  
to become suddenly impossible... unworkable, an exercise of futility.  
So they avoid it and seek solace in angst, and fear, and aggression,  
which are always there and readily available.  
Or maybe sometimes... they just don't have all the facts.“*

Mike Binder

*„Колико год мислили да сте образовани,  
талентовани, богати или кул,  
начин на који се понашате према другим људима  
говори све о вама.“*

Причајући о другима, често помињемо и истичемо само оно што је лоше, а заборављамо, занемарујемо или просто не желимо да кажемо или похвалимо оно што је добро. Сада када завршавам ово путоштво звано докторат желим да истакнем само добро, јер осећам како су људи које ћу поменути у наредним редовима имали велики позитиван утицај на мене хемичара, мене наставника, мене Душана.

Драга Снежана, мени је увек било важније оно што ми је у срцу од онога што је на папиру. Хвала Вам што сте руководили израдом ове дисертације и што сте у великој мери допринели да поприми овакав облик и овакав обим. Хвала на конструктивним дискусијама и идејама, на свакој указаној прилици, као и на подршци коју ми свакодневно пружате.

Драга Весна, хвала на томе што си често једина особа која може да ме разуме. Хвала што ми сваког дана указујеш поверење и што негујеш моју креативност. Хвала ти што имаш савршен слух и још савршеније стрпљење за моје потребе и моје неурозе, и што заједно са мном бројиш до 10 онда када ја сам не бих успео да избројим ни до 3. Хвала ти што си мој пријатељ.

Хвала професору Милошу Милчићу, професорки Милени Петковић и професорки Драгани Милић на свим сугестијама, похвалама, саветима, инспирацији и подстицајима. Изузетно ми је драго што сам имао прилике да учим од вас.

Захваљујем се др Хорсту Борману на његовој великодушности, гостопримству, малим гестовима и великим саветима.

Хвала драгим колегама Ивани Антонијевић, Драгану Нинковићу, Душану Вељковићу, Горану Јањићу и Јовану Драгељу, који су коаутори на радовима из ове дисертације. Хвала и осталим драгим колегама – Јелени Андрић, Јелени Благојевић Филиповић, Ивани Станковић, Предрагу Петровићу, Дубравки Војислављевић Василев. Срећан сам што радимо заједно и што увек са поносом могу да истакнем колико је атмосфера у нашој групи сјајна.

Посебно хвала Андреи Аладић на њеној изврсној, али и на томе што ме је пажљивије од свих слушала како блебећем о статистици. Њој и Драгани Миленковић хвала што су биле најбоља и најзабавнија „деца што мисле да ће да дипломирају ове године“. Постоји и једна ЕКИПА врло посебне и *феноналне* деце, чији су ентузијазам и глад за знањем велика инспирација за

мене. Надам се да ћемо и убудуће бити више од „неких тамо људи који се јављају једни другима на ходнику“.

Захваљујем се Розалији, Бранки, Деси и (нарочито!) Миши на стрпљењу за моје детаљисање и за труд да на нашим вежбама све буде баш како треба. Посебно хвала дивној жени Сузани што својом позитивношћу може сваки тмуран дан да обасја сунцем, па чак и онда када одбијем да од ње позајмим ружичасте наочаре.

Прошло је готово 13 година откада сам упознао Ивану и Даницу. Повезала нас је хемија, а наставиле да нас везују неке много јаче силе. Хвала вам што сте време између небројених сати напорног рада испуниле филмовима и књигама, сузама и смехом, слушањем и разумевањем. Имати вас за пријатеље је увек било једна узбудљива вожња и велика срећа.

Александра, хвала ти за сваки пут када си унела мир у моје окружење. Драго ми је што је стрес у твом окружењу сада редукован (да не кажем баш *редуктиван*).

Хвала мом Омиљеном Кругу. Ацо, Гашо, не постоје речи којима могу да опишем колико се осећам природно и на правом месту када сам са вама, ма где то било.

Највеће хвала мом омиљеном кругу хемичара - Стефке, Тања, Жагрићу – на томе што готово никада не причамо о хемији.

Драга Сузо, жао ми је што нисмо овај дугачак пут прелазили заједно, али ми је драго што је и твој пут био подједнако леп.

Дејане, морам да признам да један део мене и даље жали што нисмо колеге. Али цео ја је толико срећан што смо пријатељи, да све остало постаје неважно. Хвала ти што си мој ватрени навијач и извини што су због мојих „утакмица“ наша кафенисања била ређа и краћа него што смо желели.

Петре, Милутине, Милоше, Бојане, хвала вам... Само ви знате колико.

Мама, тата, Смиљка, хвала за сву подршку. Посматрајући и слушајући вâс, ја сам постао ја. И за све оно лепо што људи кажу о мени заслужни сте баш ви. Ипак, међу свим члановима породице посебно ћу издвојити Бобу. Јер колико год он био затворен, засигурно и заувек знам да је он мој највећи навијач.

На крају бих цитирао једног великог песника (E. E. Cummings):

*„(i do not know what it is about you that closes  
and opens; only something in me understands  
the voice of your eyes is deeper than all roses)“*

а особа на коју се ово односи ће се већ сама препознати.

*„I always wonder why birds choose to stay in the same place  
when they can fly anywhere on the earth.  
Then I ask myself the same question.“*

Harun Yahya

**ИСПИТИВАЊЕ ПАРАЛЕЛНИХ ИНТЕРАКЦИЈА  
ДЕЛОКАЛИЗОВАНИХ  $\pi$ -СИСТЕМА  
У КОМПЛЕКСИМА ПРЕЛАЗНИХ МЕТАЛА  
КВАНТНОХЕМИЈСКИМ И ИНФОРМАТИЧКИМ МЕТОДАМА**

**Извод**

Паралелне стекинг интеракције  $\eta$ -координованих ароматичних лиганата и хелатних прстенова испитиване су претраживањем Кембричке базе структурних података и квантнохемијским прорачунима. Најјаче стекинг интеракције између координованих молекула бензена (-4,0 kcal/mol) и координованих циклопентадиенил-анјона (-3,3 kcal/mol) су паралелно-смакнуте, и јаче су од стекинг интеракција у димеру бензена (-2,7 kcal/mol). Међутим, анализа кристалних структура показала је да координовани бензен и циклопентадиенил-анјон формирају велики број стекинг интеракција на великим хоризонталним померањима, услед тога што формирање таквих интеракција доводи до успостављања стабилнијих супрамолекулских структура. Стекинг интеракције на великим хоризонталним померањима су веома типичне за сендвич-једињења бензена и циклопентадиенил-анјона, с обзиром да поседују око 75% енергије најјаче стекинг интеракције. Ове интеракције се ређе јављају између полусендвич-једињења, јер њихова јачина не прелази 55% енергије најјаче стекинг интеракције. За разлику од координованих ароматичних прстенова, хелатни прстенови не граде јаке стекинг интеракције на великим хоризонталним померањима. Најјаче хелат-арил стекинг интеракције имају паралелно-смакнуте геометрије, што је у сагласности са врло израженом доминацијом ових геометрија у кристалним структурама. Најјача израчуната стекинг интеракција између хелатног прстена *acac* типа и бензена има енергију од -7,2 kcal/mol, што хелат-арил интеракције чини значајно јачим од стекинг интеракција у димеру бензена. Утврђено је да јачине хелат-арил стекинг интеракција расту у 3d низу метала, услед јачања електростатичког привлачења, с обзиром на сличне



дисперзионе интеракције. Јачине хелат-арил стекинг интеракција сличне су за све метале у 10. групи ПСЕ, као последица надокнађивања мање повољне електростатике повољнијом дисперзијом и обратно. Хелат-хелат стекинг интеракције јаче су од хелат-арил интеракција, те тако најјача стекинг интеракција између два хелата платине(II) *асас* типа достиже енергију од -9,7 kcal/mol, док код дитиоленских прстенова никла(II) достиже енергију од -10,4 kcal/mol. Геометрије најјачих хелат-хелат стекинг интеракција су углавном паралелно-смакнуте, али за хелатне прстенове неких метала могу бити и блиске еклипној, што је у сагласности са геометријама хелат-хелат интеракција у кристалним структурама. Израчунате енергије стекинг интеракција хелатних и координованих ароматичних прстенова и разноврсност њихових супрамолекулских структура указују на њихов велики значај за разумевање принципа паковања и организовања у супрамолекулским системима и инжењерингу кристала, као и за хемију материјала и процесе хемијског и биолошког препознавања.

**Кључне речи:** стекинг интеракције, комплекси прелазних метала, сендвич-једињења, хелатни прстенови, CSD, CCSD(T)/CBS, теорија функционала густине, дисперзија, електростатички потенцијали, супрамолекулска хемија.

**Научна област:** Хемија

**Ужа научна област:** Општа и неорганска хемија

**УДК број:** 546

**STUDY OF PARALLEL INTERACTIONS  
OF DELOCALIZED  $\pi$ -SYSTEMS  
IN TRANSITION METAL COMPLEXES  
USING QUANTUM CHEMICAL AND INFORMATICS METHODS**

**Abstract**

Parallel stacking interactions of  $\eta$ -coordinating aromatic ligands and chelate rings were studied by searching the Cambridge Structural Database and by performing quantum chemical calculations. The strongest stacking interactions between coordinating benzenes (-4.0 kcal/mol) and between coordinating cyclopentadienyl-anions (-3.3 kcal/mol) are parallel-displaced, and they are stronger than stacking interactions in benzene dimer (-2.7 kcal/mol). However, analysis of crystal structures has shown that coordinating benzene and cyclopentadienyl-anion form a large number of stacking interactions at large horizontal displacements, since the formation of these interactions leads to establishing of more stable supramolecular structures. Stacking interactions at large horizontal displacements are typical for sandwich compounds of benzene and cyclopentadienyl-anion, since they possess around 75% of energy of the most stable stacking interaction. These interactions occur less frequently between half-sandwich compounds, since their strength does not exceed 55% of energy of the strongest stacking interaction. Unlike coordinating aromatic rings, chelate rings do not form strong stacking interactions at large horizontal displacements. The strongest chelate-aryl stacking interactions have parallel-displaced geometries, which is in agreement with huge dominance of these geometries in crystal structures. The strongest calculated stacking interaction between *acac* type chelate ring and benzene has the energy of -7.2 kcal/mol, which makes chelate-aryl interactions much stronger than stacking interactions in benzene dimer. It was determined that the strength of chelate-aryl stacking interactions increases across the 3d row, due to increase in electrostatic attraction, with dispersion interactions being very similar. The strengths of chelate-aryl stacking interactions are similar

for all metals of Group 10, since less favorable electrostatics are compensated by more favorable dispersion, and vice versa. Chelate-chelate stacking interactions are stronger than chelate-aryl interactions; the strongest stacking interaction between two *acac* type chelates of platinum(II) reaches the energy of -9.7 kcal/mol, while the strongest interaction between dithiolene rings of nickel(II) reaches the energy of -10.4 kcal/mol. The geometries of the strongest chelate-chelate stacking interactions are mostly parallel-displaced, but can also be very close to eclipse geometries for chelate rings of some metals, which is in agreement with the geometries of chelate-chelate stacking interactions in crystal structures. The calculated energies of stacking interactions of chelate rings and coordinating aromatic rings and the diversity of their supramolecular structures imply their huge significance in understanding the principles of packing and organization in supramolecular systems and crystal engineering, as well as materials chemistry and the processes of chemical and biological recognition.

**Keywords:** stacking interactions, transition metal complexes, sandwich compounds, chelate rings, CSD, CCSD(T)/CBS, density functional theory, dispersion, electrostatic potentials, supramolecular chemistry.

**Scientific Field:** Chemistry

**Field of Academic Expertise:** General and Inorganic Chemistry

**UDC Number:** 546

## САДРЖАЈ

<b>1. УВОД (О стекинг интеракцијама)</b> .....	1
1.1. СТЕКИНГ ИНТЕРАКЦИЈЕ АРОМАТИЧНИХ СИСТЕМА.....	4
1.2. УТИЦАЈ ХЕТЕРОАТОМА НА СТЕКИНГ ИНТЕРАКЦИЈЕ АРОМАТИЧНИХ СИСТЕМА .....	11
1.3. УТИЦАЈ СУПСТИТУЕНАТА НА СТЕКИНГ ИНТЕРАКЦИЈЕ АРОМАТИЧНИХ МОЛЕКУЛА .....	16
1.4. УТИЦАЈ КООРДИНАЦИЈЕ ПРЕЛАЗНИХ МЕТАЛА НА СТЕКИНГ ИНТЕРАКЦИЈЕ АРОМАТИЧНИХ ЈЕДИЊЕЊА .....	22
1.5. АРОМАТИЧНОСТ И СТЕКИНГ ИНТЕРАКЦИЈЕ .....	25
1.5.1. Стекинг интеракције хелатних прстенова .....	31
1.5.1.1. Хелат-арил стекинг интеракције .....	32
1.5.1.2. Хелат-хелат стекинг интеракције.....	37
1.6. ЦИКЛИЧНОСТ И СТЕКИНГ ИНТЕРАКЦИЈЕ.....	41
<b>2. ПРЕДМЕТ ИСТРАЖИВАЊА И МЕТОДОЛОГИЈА</b> .....	45
2.1. ПРЕТРАЖИВАЊЕ КЕМБРИЧКЕ БАЗЕ СТРУКТУРНИХ ПОДАКА .....	48
2.2. РАЧУНАЊЕ ЕНЕРГИЈЕ НЕКОВАЛЕНТНЕ ИНТЕРАКЦИЈЕ.....	50
2.3. ДЕКОМПОЗИЦИЈА ЕНЕРГИЈЕ НЕКОВАЛЕНТНЕ ИНТЕРАКЦИЈЕ.....	52
2.4. „ТАЧНА“ ЕНЕРГИЈА НЕКОВАЛЕНТНЕ ИНТЕРАКЦИЈЕ – CCSD(T)/CBS ЕНЕРГИЈА.....	54
2.5. ФУНКЦИОНАЛИ ГУСТИНЕ КОЈИ УКЉУЧУЈУ ДИСПЕРЗИЈУ .....	57
2.6. ОДРЕЂИВАЊЕ ЕФИКАСНОСТИ МЕТОДА ЗА РАЧУНАЊЕ ЕНЕРГИЈА НЕКОВАЛЕНТНИХ ИНТЕРАКЦИЈА.....	60
2.7. РАЧУНАЊЕ МАПА ЕЛЕКТРОСТАТИЧКОГ ПОТЕНЦИЈАЛА .....	62
2.8. ПРОГРАМИ КОРИШЋЕНИ У РАДУ НА ОВОЈ ДОКТОРСКОЈ ДИСЕРТАЦИЈИ .....	64
<b>3. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА</b> .....	65
3.1. СТЕКИНГ ИНТЕРАКЦИЈЕ $\eta$ -КООРДИНОВАНИХ АРОМАТИЧНИХ ПРСТЕНОВА.....	66
3.1.1. Стекинг интеракције између $\eta$ -координованих ароматичних прстенова у кристалним структурама .....	67
3.1.2. CCSD(T)/CBS енергије стекинг интеракција $\eta$ -координованих ароматичних прстенова .....	76
3.1.3. Процена ефикасности метода за рачунање енергија стекинг интеракција $\eta$ -координованих ароматичних прстенова.....	80

3.1.4. Криве потенцијалне енергије стекинг интеракција $\eta$ -координованих ароматичних прстенова.....	86
3.1.5. Мапе електростатичких потенцијала сендвич- и полусендвич-једињења бензена и циклопентадиенил-анјона.....	92
3.1.6. Супрамолекулске структуре $\eta$ -координованих ароматичних прстенова који формирају стекинг интеракције.....	95
3.2. СТЕКИНГ ИНТЕРАКЦИЈЕ ИЗМЕЂУ ХЕЛАТНОГ И АРОМАТИЧНОГ ПРСТЕНА.....	102
3.2.1. CCSD(T)/CBS енергије хелат-арил стекинг интеракција.....	105
3.2.2. Процена ефикасности метода за рачунање енергија хелат-арил стекинг интеракција.....	108
3.2.3. Криве потенцијалне енергије хелат-арил стекинг интеракција....	118
3.2.4. Мапе електростатичких потенцијала бензена и хелатних прстенова различитих прелазних метала. Декомпозиција енергије хелат-арил интеракција.....	131
3.3. СТЕКИНГ ИНТЕРАКЦИЈЕ ИЗМЕЂУ ДВА ХЕЛАТНА ПРСТЕНА.....	138
3.3.1. Стекинг интеракције између два хелатна прстена <i>acac</i> типа.....	139
3.3.1.1. CCSD(T)/CBS енергије стекинг интеракција између хелатних прстенова <i>acac</i> типа.....	142
3.3.1.2. Процена ефикасности метода за рачунање енергија хелат-хелат стекинг интеракција.....	145
3.3.1.3. Криве потенцијалне енергије хелат-хелат стекинг интеракција.....	149
3.3.1.3.а. Хелат-хелат стекинг интеракције са паралелном оријентацијом.....	149
3.3.1.3.б. Хелат-хелат стекинг интеракције са антипаралелном оријентацијом.....	156
3.3.1.4. Електростатички потенцијали и декомпозиција енергије хелат-хелат стекинг интеракција.....	164
3.3.1.5. Криве потенцијалне енергије хелат-хелат интеракција израчунате нетачним, али прецизним методама.....	170
3.3.2. Стекинг интеракције између два дитиолена прстена.....	181
3.3.2.1. Стекинг интеракције између <i>bis</i> (дитиолена) никла у кристалним структурама из CSD.....	184
3.3.2.2. CCSD(T)/CBS енергије стекинг интеракција између дитиолених хелатних прстенова.....	190

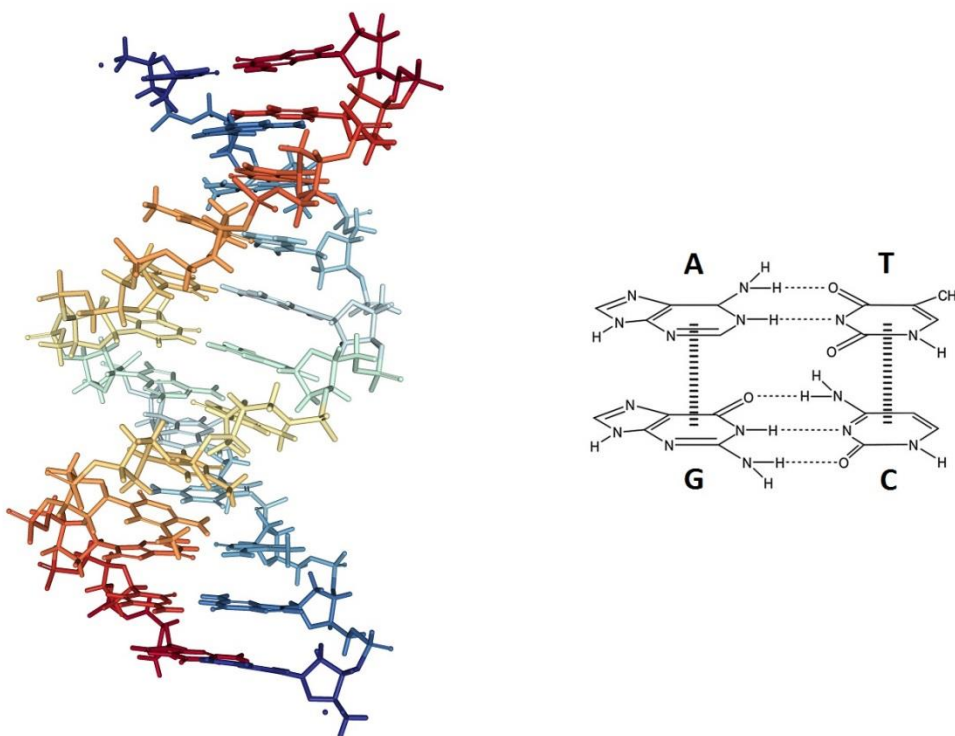
3.3.2.3. Криве потенцијалне енергије стекинг интеракција између дитиоленских хелатних прстенова .....	193
3.3.2.4. Мапе електростатичких потенцијала бис(дитиолена) никла. Поређење резултата анализе кристалних структура и прорачуна енергија интеракција .....	200
<b>4. ЗАКЉУЧАК .....</b>	<b>204</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА.....</b>	<b>209</b>
БИОГРАФИЈА	
РАДОВИ И САОПШТЕЊА КОЈИ СУ ДЕО ОВЕ ДОКТОРСKE ДИСЕРТАЦИЈЕ	
Изјава о ауторству	
Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада	
Изјава о коришћењу	

1.

УВОД

О стекинг интеракцијама

Појам „стекинг интеракције“ обично се користи за описивање интеракција између паралелних ароматичних прстенова. Ове интеракције имају велики значај у биолошким системима, јер стабилизују структуру протеина<sup>[1,2]</sup> и учествују у процесима препознавања између лиганата и протеина.<sup>[3,4]</sup> Ипак, најпознатији пример стекинг интеракција запажен је у дволанчаној хеликоидној структури ДНК (слика 1),<sup>[5,6]</sup> која се формира и одржива је захваљујући стекинг интеракцијама између узастопних нуклеинских база једног ланца и водоничним везама између нуклеинских база двају ланаца.<sup>[7-9]</sup>

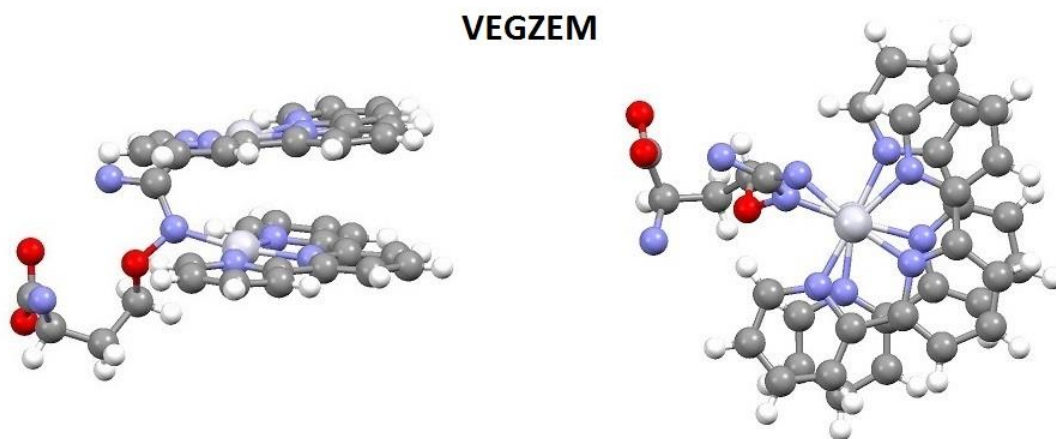


**Слика 1.** Структура двоструког хеликса у модификованом ДНК додекамеру (PDB ID: 6ALT); стекинг интеракције у паровима А-Г и Т-С и водоничне везе у базним паровима А-Т и Г-С.

Стекинг интеракције могу да буду важне за велики број физичких и хемијских својстава разних биолошких и хемијских система. Тако у редокс-металопротеинима успостављање стекинг интеракција доводи до промене  $pK_a$  вредности бочних остатака, промене редокс-потенцијала метала, а утиче



и на способност трансфера електрона самих протеина.<sup>[10,11]</sup> Неретко се дешава да је конформација молекула одређена унутармолекулским стекинг интеракцијама (слика 2).<sup>[12-14]</sup> Потенцијалну примену у медицини могу да имају ароматична једињења координована за прелазне метале, која имају способност грађења стекинг интеракција са нуклеинским базама по принципу интеркалације.<sup>[15,16]</sup>

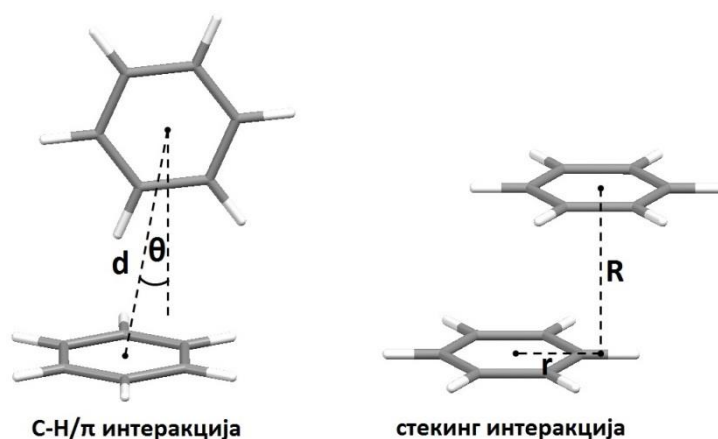


**Слика 2.** Стекинг интеракција која диригује конформацију бинуклеарног комплекса платине(II);<sup>[16]</sup> VEGZEM је јединствена ознака дате кристалне структуре.

Проучавање стекинг интеракција од пресудног је значаја за дизајн лекова, хемију материјала и инжењеринг кристала. Квалитетан приступ испитивању стекинг интеракција подразумева описивање утицаја хетероатома и супституената на стекинг интеракције ароматичних једињења, као и утицаја координовања ароматичних система прелазним металима. Поред тога, претходних година су откривене значајне стекинг интеракције у којима учествују једињења која нису ароматична, те је од кључне важности описати њихове енергетске и геометријске карактеристике.

### 1.1. СТЕКИНГ ИНТЕРАКЦИЈЕ АРОМАТИЧНИХ СИСТЕМА

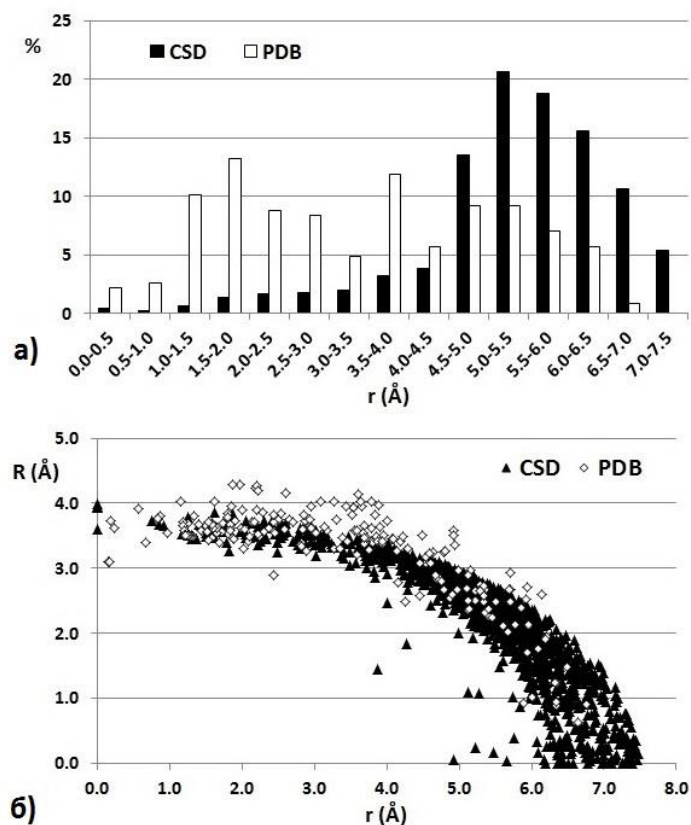
Прототип за проучавање интеракција ароматичних система јесте димер бензена.<sup>[17-27]</sup> Две за димер бензена најтипичније интеракције имају различите геометрије, али врло сличне енергије. У првој, C-H веза једног бензена је усмерена ка облаку  $\pi$  електрона другог бензена; овај димер се често назива T-обликом (слика 3) и представља глобални минимум на површини потенцијалне енергије за димер бензена, са енергијом од -2,84 kcal/mol.<sup>[25]</sup> У другој геометрији, два молекула бензена су паралелни и хоризонтално померени (слика 3) – оваква интеракција назива се паралелно-смакнутом стекинг интеракцијом и има енергију од -2,73 kcal/mol.<sup>[25]</sup>



**Слика 3.** Интеракције карактеристичне за димер бензена. Поред угла између равни прстенова, C-H/ $\pi$  интеракције се често описују растојањем између њихових центара ( $d$ ) и углом који права која повезује њихове центре формира са нормалом на раван акцепторског прстена ( $\theta$ ). Параметри којима се најчешће описују стекинг интеракције су нормално растојање између равни интерагујућих молекула бензена ( $R$ ) и хоризонтално померање ( $r$ ), које представља растојање од центра једног прстена бензена до пројекције центра другог бензена на његову раван.

Иако су стекинг интеракције хоризонталног померања око 1,5 Å најјаче, оне се у кристалним структурама из Кембричке базе структурних података (CSD) веома ретко јављају.<sup>[26]</sup> Стекинг интеракције у еклипсној геометрији, у којој су молекули потпуно преклопљени, још су ређе. Стекинг

интеракције типичне за кристалне структуре имају велика хоризонтална померања; у распону од 4,5 до 6,5 Å (слика 4a) је 68,7% ових интеракција, док хоризонтална померања мања од 3,0 Å има свега 6,1% интеракција.<sup>[26,28]</sup>

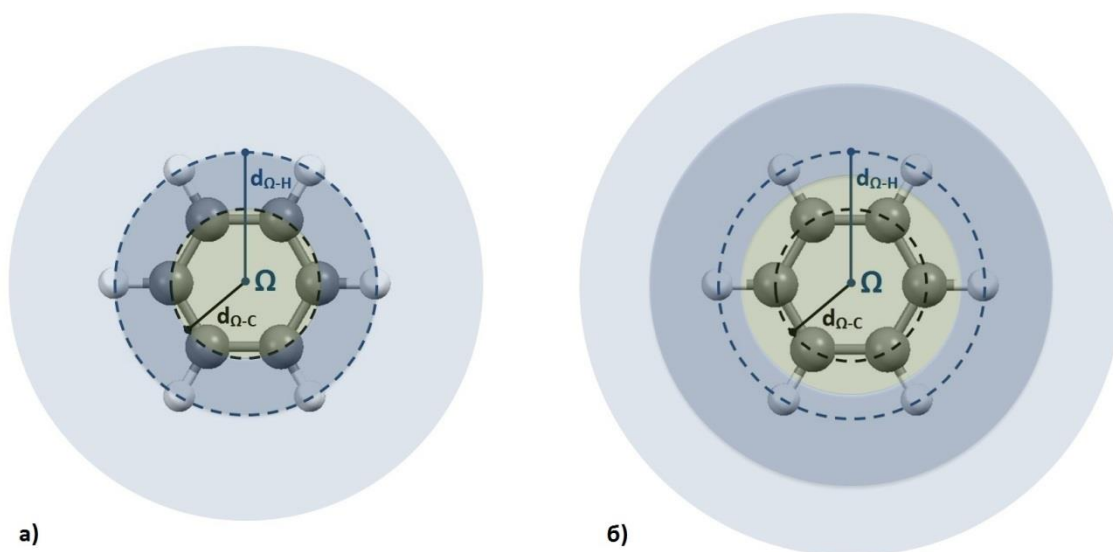


**Слика 4.** Процентуална заступљеност стекинг интеракција са појединим хоризонталним померањима (а) и нормална растојања која одговарају тим хоризонталним померањима (б) за димер бензена (CSD) и димер бочних остатака фенилаланина (PDB). Узети су у обзир контакти између два бензена, односно два фенилаланинска остатка који припадају елипсоиду дефинисаном хоризонталним померањем од 7,5 Å и нормалним растојањем од 4,5 Å у односу на центар једног прстена.

У кристалним структурама из Протеинске банке података (PDB) стекинг интеракције између бочних остатака фенилаланина на хоризонталним померањима већим од 4,5 Å су мање заступљене (32,2%, слика 4a). Међутим, прорачуни енергија интеракција су показали да све интеракције између два молекула бензена чије равни формирају угао до 30° имају сличну површину потенцијалне енергије као стекинг интеракције,<sup>[27]</sup> те се стога удео стекинг интеракција на великим хоризонталним

померањима између фенилаланинских остатака повећава. Може се приметити да нормална растојања на хоризонталним померањима мањим од  $3,0 \text{ \AA}$  имају вредности око  $3,5 \text{ \AA}$ , док на већим хоризонталним померањима опадају, те тако на  $r > 5,0 \text{ \AA}$  све интеракције имају нормална растојања мања од  $3,0 \text{ \AA}$  (слика 4б).

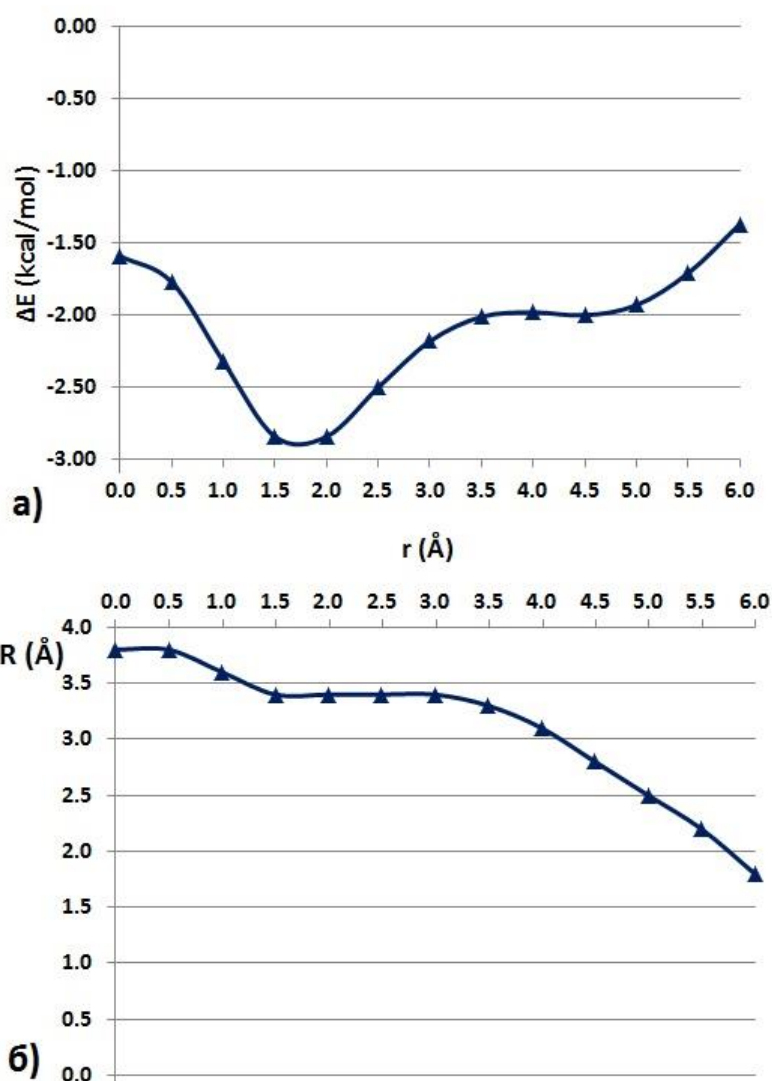
Постојање стекинг интеракција на великим хоризонталним померањима може се разумети уколико се размотре области молекула бензена (слика 5). У односу на центар прстена, центар масе сваког атома угљеника налази се на растојању од приближно  $1,4 \text{ \AA}$ , док се центар масе сваког атома водоника налази на растојању од приближно  $2,5 \text{ \AA}$ . Имајући у виду ова растојања, бензен може да се подели у три области – област прстена, област С-Н веза и област изван С-Н веза (слика 5а). Овим приступом може се закључити да се у димеру бензена на хоризонталном померању од  $4,5 \text{ \AA}$  молекули тек мало преклапају преко атома водоника, те да се на још већим хоризонталним померањима не преклапају уопште.<sup>[26,28]</sup>



**Слика 5.** Три области молекула бензена – област прстена (сиво), област С-Н веза (тамноплаво) и област изван С-Н веза (светлоплаво), када се узимају у обзир само центри маса атома (а) и када се узму у обзир *van der Waals*-ови полупречници атома (б); Ω представља центар прстена бензена, а назначена растојања износе  $d_{\Omega-C} \approx 1,4 \text{ \AA}$  и  $d_{\Omega-H} \approx 2,5 \text{ \AA}$ . Слика је преузета из референце [28].

Међутим, уколико се у обзир узму *van der Waals*-ови полупречници атома угљеника и водоника, што је релевантнији приступ при проучавању нековалентних интеракција, долази до проширења области прстена и области C-H веза (слика 5б), при чему се обезбеђује шири простор за преклапање молекула. Ако се два паралелна бензена преклапају областима својих прстенова, формира се стекинг интеракција са малим хоризонталним померањем, које износи од 0,0 до 4,5 Å. Уколико се два паралелна бензена преклапају само областима својих C-H веза, формира се стекинг интеракција са великим хоризонталним померањем, које износи од 4,5 до 7,5 Å.<sup>[28]</sup>

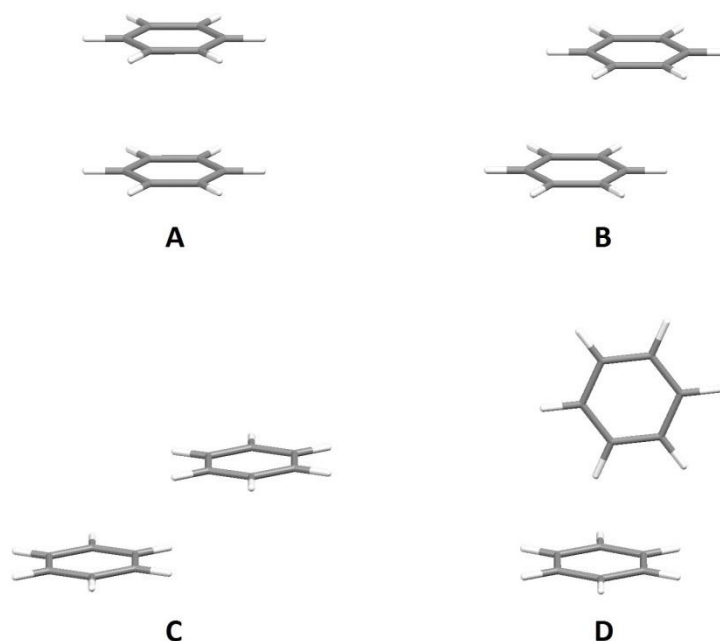
Један од разлога за велику заступљеност стекинг интеракција на великим хоризонталним померањима у кристалним структурама може да буде њихова јачина. Квантнохемијски прорачуни на B2PLYP-D2/def2-TZVP нивоу теорије показали су да је енергија стекинг интеракције на  $r = 4,5$  Å једнака  $-2,00$  kcal/mol (слика 6а), што је чак 70,4% од енергије најјаче стекинг интеракције ( $-2,84$  kcal/mol), која се успоставља на  $r = 1,5$  Å.<sup>[26]</sup> Поред тога, стекинг интеракција на овеко великом хоризонталном померању јача је од стекинг интеракције у еклипсој оријентацији ( $r = 0,0$  Å), чија енергија износи  $-1,59$  kcal/mol.<sup>[26]</sup> Како на великим хоризонталним померањима имају способност да очувају велики проценат енергије, молекули бензена радије формирају стекинг интеракције на великим него на малим хоризонталним померањима, јер на тај начин ослобађају добар део површина прстенова, који потом могу да ступе у додатне интеракције и тако стабилизују систем.<sup>[26]</sup> Оптимална нормална растојања која одговарају интеракцијама на великим хоризонталним померањима мања су од 3,0 Å (слика 6б), што је у сагласности са трендом нормалних растојања у кристалним структурама (слика 4б).



**Слика 6.** Крива потенцијалне енергије за стекинг интеракције између два молекула бензена, израчуната на B2PLYP-D2/def2-TZVP нивоу теорије (а), и оптимална нормална растојања којима одговарају приказане енергије (б).

Иако најјаче стекинг (В, слика 7) и С-Н/ $\pi$  интеракције (Д, слика 7) имају сличне енергије, њихова природа је суштински другачија.<sup>[25,29-31]</sup> Индукциона и електростатичка енергија су веома сличних вредности у обема геометријама, али је приметна велика разлика у дисперзионој енергији и енергији одбијања и измене (табела 1). Дисперзиони ефекти су главни ефекат стабилизације код паралелно-смакнуте стекинг интеракције, али оваква дисперзиона стабилизација долази и са значајном компонентом одбијања и измене, јер је преклапање молекула значајно. Како у геометрија

С-Н/π интеракције нема великог преклапања молекула, нема ни великог ефекта одбијања и измене, те је укупна енергија врло слична (табела 1).



**Слика 7.** Важни димери бензена са стекинг интеракцијама: еклипсни (A), паралелно-смакнути (B) и на великом хоризонталном померању (C); глобални минимум за димер бензена, у коме је успостављена С-Н/π интеракција (D).

У еклипсној стекинг интеракцији (A, слика 7) дисперзија је мање изражена него код паралелно-смакнуте интеракције, али је још мање изражен ефекат одбијања и измене (табела 1). Ово се може приписати нормалном растојању између молекула бензена, које је за 0,4 Å веће него у паралелно-смакнутој оријентацији. Међутим, електростатичко привлачење у еклипсној оријентацији је практично занемарљиво (табела 1), што чини ову геометрију значајно мање повољном. Услед малог преклапања површина молекула, стекинг интеракција на великом хоризонталном померању (C, слика 7) има мање изражен ефекат одбијања и измене од паралелно-смакнуте, али су у њој дисперзиони ефекти још мање изражени (табела 1). Стекинг интеракција на великом хоризонталном померању повољнија је од еклипсне интеракције услед много повољнијег електростатичког привлачења (табела 1).

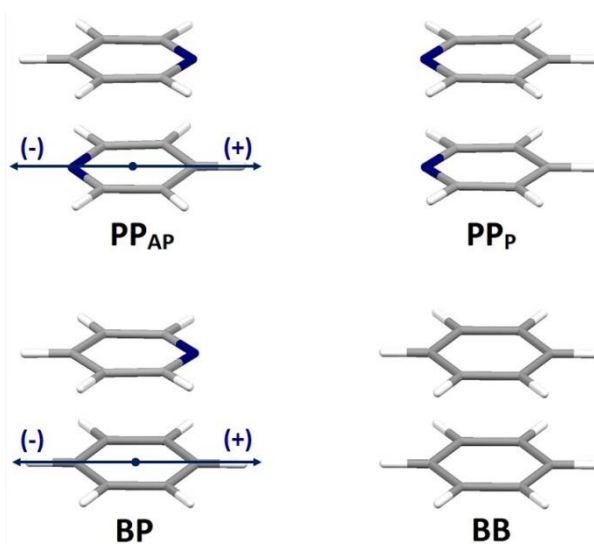
**Табела 1.** Геометријски параметри и енергије стекинг интеракција и глобалног минимума са С-Н/ $\pi$  интеракцијом (слика 7) за димер бензена израчунате на CCSD(T)/CBS и SAPT(2+3)/aug-cc-pVDZ нивоу; SAPT енергије су разложене на електростатичку (ES), дисперзиону (DISP), индукциону (IND) и компоненту одбијања и измене (ER); све вредности енергија дате су у kcal/mol.

<b>енергија</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
<b>CCSD(T)/CBS</b>	-1,71	-2,73	-2,00	-2,84
<b>SAPT/aug-cc-pVDZ</b>	-1,71	-2,75	-1,92	-2,87
<i>ES</i>	-0,08	-1,75	-1,85	-1,79
<i>DISP</i>	-5,16	-6,84	-3,74	-4,64
<i>IND</i>	-0,27	-0,72	-0,42	-0,58
<i>ER</i>	+3,79	+6,55	+4,09	+4,14
<b>геометрија</b>	r = 0,00 Å R = 3,87 Å	r = 1,71 Å R = 3,49 Å	r = 4,53 Å R = 2,82 Å	d = 4,93 Å $\theta = 9,95^\circ$
геометрија из референце	[18]	[18]	[26]	[18]



## 1.2. УТИЦАЈ ХЕТЕРОАТОМА НА СТЕКИНГ ИНТЕРАКЦИЈЕ АРОМАТИЧНИХ СИСТЕМА

Хетероатоми и супституенти могу да имају велики утицај на стекинг интеракције ароматичних система, што се може уочити посматрањем вредности енергија стекинг интеракција између нуклеинских база. Наиме, енергија стекинг интеракције између гуанина и цитозина износи око  $-17 \text{ kcal/mol}$ , док други парови имају енергију интеракције од око  $-10 \text{ kcal/mol}$ ,<sup>[9,32]</sup> што представља знатно јаче интеракције од оних у димеру бензена.<sup>[25]</sup>



**Слика 8.** Еклипсне геометрије у димеру антипаралелних пиридина ( $PP_{AP}$ ), паралелних пиридина ( $PP_P$ ), пиридина и бензена ( $BP$ ) и два бензена ( $BB$ ).

Систематско испитивање ових интеракција врши се променом хоризонталног померања једног молекула и одређивањем оптималног нормалног растојања; за  $PP_{AP}$  и  $BP$  могућа су два смера хоризонталног померања – код негативног се атом азота једног прстена удаљава од центра другог прстена у односу на положај у еклипсној геометрији, док се код позитивног приближава на малим хоризонталним померањима.

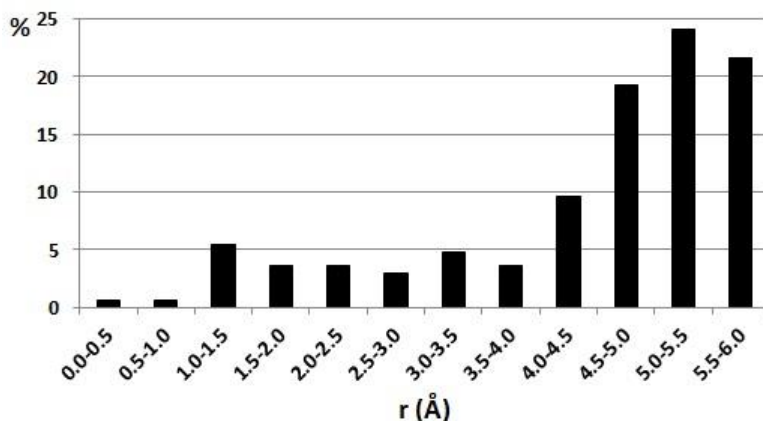
Утицај хетероатома детаљно је испитан на примеру стекинг интеракција пиридина.<sup>[33,34]</sup> У односу на бензен, пиридин поседује диполни моменат, што узрокује да јачина стекинг интеракција које гради зависи од оријентације његовог дипола, односно положаја атома азота. Поред тога,

пиридин има смањену поларизабилност и распрострањеност електронске густине у односу на бензен, што утиче на то да у димерима пиридина дисперзиона стабилизација буде умањена у односу на димер бензена, али и да ефекат одбијања и измене буде смањен (табела 2); ово доводи до тога да електростатички ефекти буду доминантан фактор.<sup>[33]</sup> Тако је у еклипсној геометрији у димеру пиридина стекинг интеракција готово двоструко јача уколико су прстенови у антипаралелној оријентацији ( $PP_{AP}$ , слика 8, енергија интеракције -3,05 kcal/mol, табела 2) него када су у паралелној оријентацији ( $PP_P$ , слика 8, енергија интеракције -1,69 kcal/mol, табела 2), што се огледа у разлици у вредностима електростатичких компоненти (-1,29 kcal/mol, односно -0,05 kcal/mol). Постојање дипола утиче и на то да се померањем од еклипсне геометрије појачавају привлачне електростатичке интеракције (табела 2), што узрокује да стекинг интеракције између два пиридина буду јаче од стекинг интеракција између пиридина и бензена, односно између два бензена (SAPT2/aug-cc-pVDZ енергије за ове системе износе редом -3,70 kcal/mol, -3,43 kcal/mol и -2,95 kcal/mol).<sup>[33]</sup>

**Табела 2.** Енергије стекинг интеракција у димерима пиридина и бензена израчунате на SAPT2/aug-cc-pVDZ нивоу теорије, као и компоненте укупне енергије интеракције (ES – електростатичка, DISP – дисперзиона, ER – одбијање и измена, IND – индукција).<sup>[33]</sup>

систем	r [Å]	R [Å]	$\Delta E$ [kcal/mol]	компоненте енергије интеракције [kcal/mol]			
				ES	DISP	ER	IND
$PP_{AP}$	-1,6	3,4	-3,70	-3,54	-7,30	+7,93	-0,79
	0,0	3,8	-3,05	-1,29	-5,00	+3,49	-0,25
	1,6	3,4	-2,99	-1,78	-6,46	+5,90	-0,65
$PP_P$	0,0	3,8	-1,69	-0,05	-5,00	+3,57	-0,21
	1,6	3,4	-2,35	-1,74	-6,90	+6,97	-0,68
BP	-1,6	3,4	-3,43	-3,24	-7,59	+8,25	-0,85
	0,0	3,8	-2,39	-0,80	-5,33	+4,00	-0,26
	1,6	3,4	-2,55	-1,90	-7,16	+7,24	-0,73
BB	0,0	3,8	-1,92	-0,48	-5,68	+4,52	-0,28
	1,6	3,4	-2,95	-2,77	-7,88	+8,58	-0,88

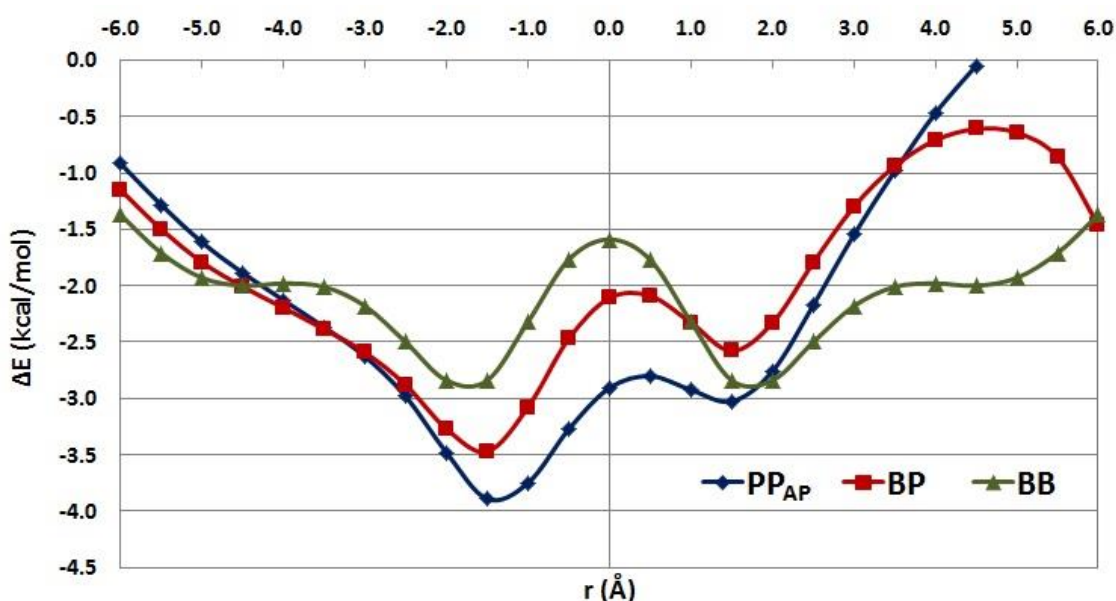
Претрагом Кембричке базе структурних података утврђено је да и молекули пиридина имају тенденцију да граде стекинг интеракције на великим хоризонталним померањима (слика 9).<sup>[34]</sup> Највећи број контаката (65,1%) између два паралелна молекула пиридина има хоризонтално померање веће од 4,5 Å. Међутим, на расподели хоризонталних померања појављује се максимум у распону 1,0-1,5 Å (слика 9),<sup>[34]</sup> који није карактеристичан за димере бензена у кристалним структурама (слика 4).<sup>[26]</sup> Квантнохемијски прорачуни енергија интеракција на B2PLYP-D2/def2-TZVP нивоу теорије показали су да је минимум енергије за димер пиридина на хоризонталном померању од 1,5 Å, али да је у овом минимуму стекинг интеракција значајно јача (-3,89 kcal/mol, табела 3) него у минимуму за димер бензена (-2,84 kcal/mol), што може да појасни постојање ове геометрије димера пиридина у кристалним структурама.



**Слика 9.** Процентуална заступљеност хоризонталних померања у стекинг интеракцијама између молекула пиридина у кристалним структурама из CSD; у обзир су узети сви контакти између паралелних молекула пиридина чији су центри на растојању краћем од 6,0 Å, а равни на нормалном растојању краћем од 4,0 Å. Значајна већина контаката има антипаралелну оријентацију.

Интеракције на великим хоризонталним померањима у димеру пиридина достижу енергију од -1,62 kcal/mol на  $r = -5,0$  Å (слика 10). Овај проценат представља 41,6% енергије најјаче интеракције, али овај проценат у другим оријентацијама може да достигне и 50%, с обзиром на велику зависност енергије од положаја атома азота.<sup>[34]</sup> Релативно велики проценат

очуване енергије и могућност грађења додатних интеракција када се ослободи део површине прстена омогућавају да пиридин-пиридин стекинг интеракције на великим хоризонталним померањима буду доминантне у кристалним структурама. Ипак, како је проценат очуване енергије мањи него у димеру бензена (68,0% на  $r = 5,0 \text{ \AA}$ , табела 3), то се и стекинг интеракције на великим хоризонталним померањима у димеру пиридина (65,1%) јављају у мањој мери него у димеру бензена (84,8%, табела 3).<sup>[26,34]</sup> Број бензен-пиридин стекинг интеракција у кристалним структурама је веома мали,<sup>[34]</sup> што онемогућава поређење њихових геометрија са резултатима прорачуна.



**Слика 10.** Криве потенцијалне енергије за стекинг интеракције у димеру пиридина ( $PP_{AP}$ ), димеру пиридина и бензена (BP) и димеру бензена (BB), израчунате на B2PLYP-D2/def2-TZVP нивоу теорије.

**Табела 3.** Корелација енергетских и геометријских карактеристика стекинг интеракција пиридина и бензена.

систем	B2PLYP-D2/def2-TZVP енергија интеракције [kcal/mol]		однос енергија на $-5,0 \text{ \AA}$ и $-1,5 \text{ \AA}$	заступљеност интеракција са $r > 4,5 \text{ \AA}$ у CSD
	$r = -1,5 \text{ \AA}$	$r = -5,0 \text{ \AA}$		
$PP_{AP}$ <sup>[34]</sup>	-3,89	-1,62	41,6%	65,1%
$BP$ <sup>[34]</sup>	-3,47	-1,79	51,6%	-
$BB$ <sup>[26]</sup>	-2,84	-1,93	68,0%	84,8%

Криве потенцијалне енергије (*слика 10*) показују да присуство хетероатома доводи до формирања јачих стекинг интеракција у еклипној геометрији и на малим хоризонталним померањима. Међутим, на великим хоризонталним померањима стекинг интеракције у димеру бензена јаче су од стекинг интеракција у димерима који садрже пиридин. Такође, може се приметити да код хетероароматичних молекула јачина стекинг интеракција јако зависи од оријентације прстенова (*слика 10*),<sup>[34]</sup> што код ароматичних молекула није био случај, с обзиром да ни не постоји могућност успостављања оријентација које се значајно разликују.<sup>[26]</sup> Услед тога што су релативно јаке у свим оријентацијама, стекинг интеракције ароматичних система на великим хоризонталним померањима представљају веома важан ентитет у кристалним структурама и другим реалним системима.<sup>[26,28,34,35]</sup>

### 1.3. УТИЦАЈ СУПСТИТУЕНАТА НА СТЕКИНГ ИНТЕРАКЦИЈЕ АРОМАТИЧНИХ МОЛЕКУЛА

Ефекат супституената на стекинг интеракције раније је објашњаван једноставним електростатичким моделом.<sup>[5,36]</sup> Према овом моделу, електрон-привлачни супституенти смањују електронску густину облака  $\pi$  електрона, што смањује електростатичко одбијање два прстена и тиме доводе до формирања јаче интеракције. Насупрот њима, електрон-донорски супституенти повећавају електростатичко одбијање, те је интеракција слабија. Међутим, овај електростатички модел је озбиљно доведен у питање прорачунима енергија интеракција.

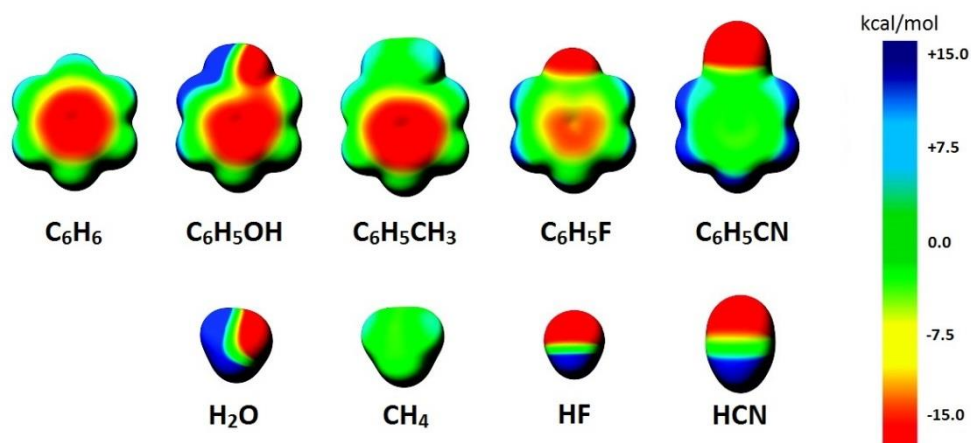
Серија прорачуна енергија стекинг интеракција између бензена и његових моносупституисаних деривата показала је да оба типа супституената додатно стабилизују и еклипсне и паралелно-смакнуте димере (*табела 4*).<sup>[37-39]</sup> Међутим, покушаји да се ова стабилизација припише интеракцијама типа дипол-индуковани дипол, које у бензену не постоје, није успела, јер је у димеру бензен-фенол интеракција слабија него у димеру бензен-толуен, иако фенол има већи диполни моменат.<sup>[37]</sup>

**Табела 4.** B97-D2/TZV(2d,2p) енергије (у kcal/mol) стекинг интеракција између бензена и његових моносупституисаних деривата у еклипној и паралелно-смакнутој оријентацији  $C_6$  прстенова.

димер	еклипсна	паралелно-смакнута
бензен-бензен	-1,80	-2,74
бензен-фенол	-2,13	-3,37
бензен-толуен	-2,37	-3,31
бензен-флуоробензен	-2,38	-3,38
бензен-бензонитрил	-3,11	-4,12

Боља корелација постоји између енергија стекинг интеракција и електростатичких потенцијала изнад ароматичног језгра (*слика 11*), с обзиром да стекинг интеракције постају јаче како електростатички потенцијал постаје мање негативан.<sup>[37]</sup> Међутим, електростатички

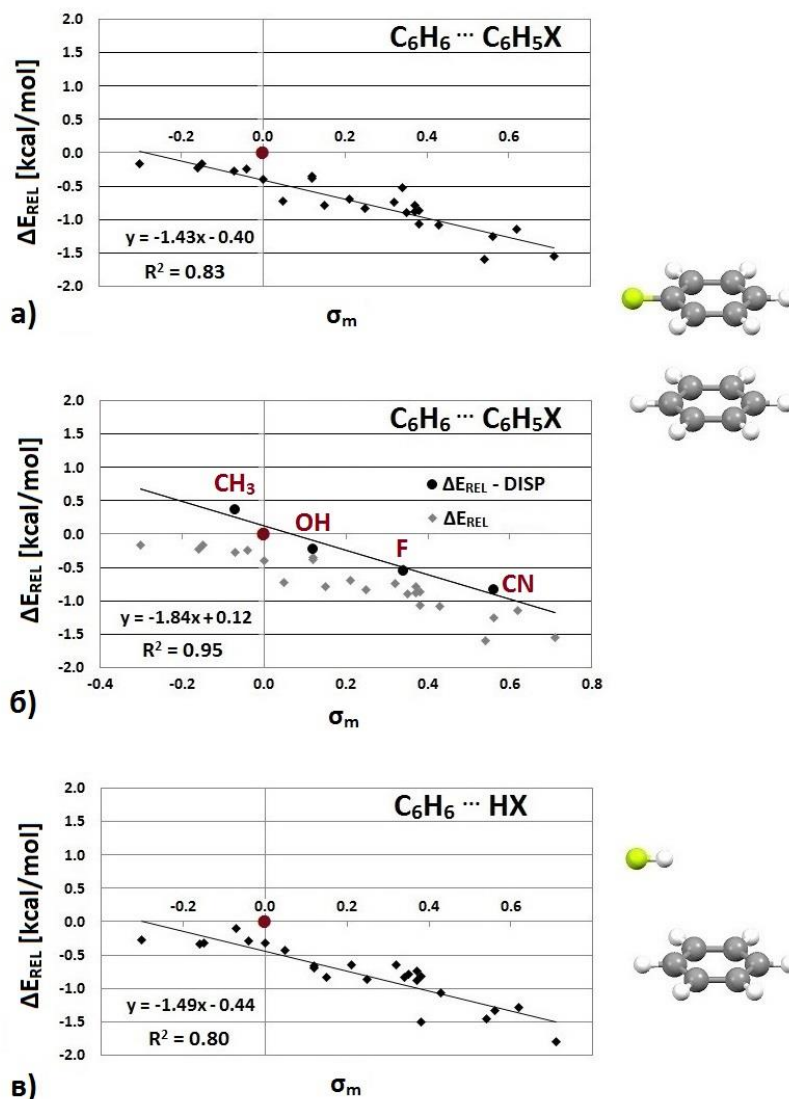
потенцијали изнад ароматичних језгара и класични ефекти супституената на ароматично језгро нису у доброј корелацији, што се најбоље види на примеру фенола, чија је хидроксидна група изузетно електрон-привлачна, али се електростатички потенцијал изнад фенола не разликује много од електростатичког потенцијала изнад бензена (слика 11).<sup>[39]</sup>



**Слика 11.** Електростатички потенцијали бензена, његових моносупституисаних деривата и малих молекула код којих је фенил-група замењена водоником; потенцијали су мапирани на површини дефинисаној електронском густином од  $0,001 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ ; слика је преузета из референце [37] и адаптирана.

Уколико се енергије стекинг интеракција у димерима бензена са супституисаним бензенима упореде са вредностима *Hammett*-ових константи супституената ( $\sigma_m$ ), које представљају меру њиховог индуктивног електрон-привлачног, тј. електрон-донорског дејства (слика 12a), тренд у енергијама интеракција може се квалитативно објаснити класичним ефектом супституената,<sup>[38]</sup> с обзиром да јачина интеракције расте са порастом електрон-привлачног дејства супституента (слика 12a). Важан супституент у давању одговора на питање због чега су енергије стекинг интеракција увек јаче него у димеру бензена јесте хидроксиметил, чија је вредност  $\sigma_m$  једнака нули (дакле, језгро је подједнако активирано/дезактивирано као бензен). Ипак, када је ова група супституент, енергија интеракције је јача за 0,4 kcal/mol него у димеру бензена, што је указало на постојање важних дисперзионих интеракција између супституента и несупституисаног прстена.<sup>[38]</sup> Утицај дисперзионих интеракција супституената са бензеном

учава се уколико се од релативних енергија одузму дисперзионе енергије (слика 12б). Претходно описани тренд и даље постоји, што указује на значај индуктивног ефекта супституената. Међутим, за димере са супституентима са негативним вредностима *Hammett*-ове константе интеракције без дисперзије су слабије него у димеру бензена (слика 12б), што је потврдило значај дисперзионих интеракција.<sup>[38]</sup>

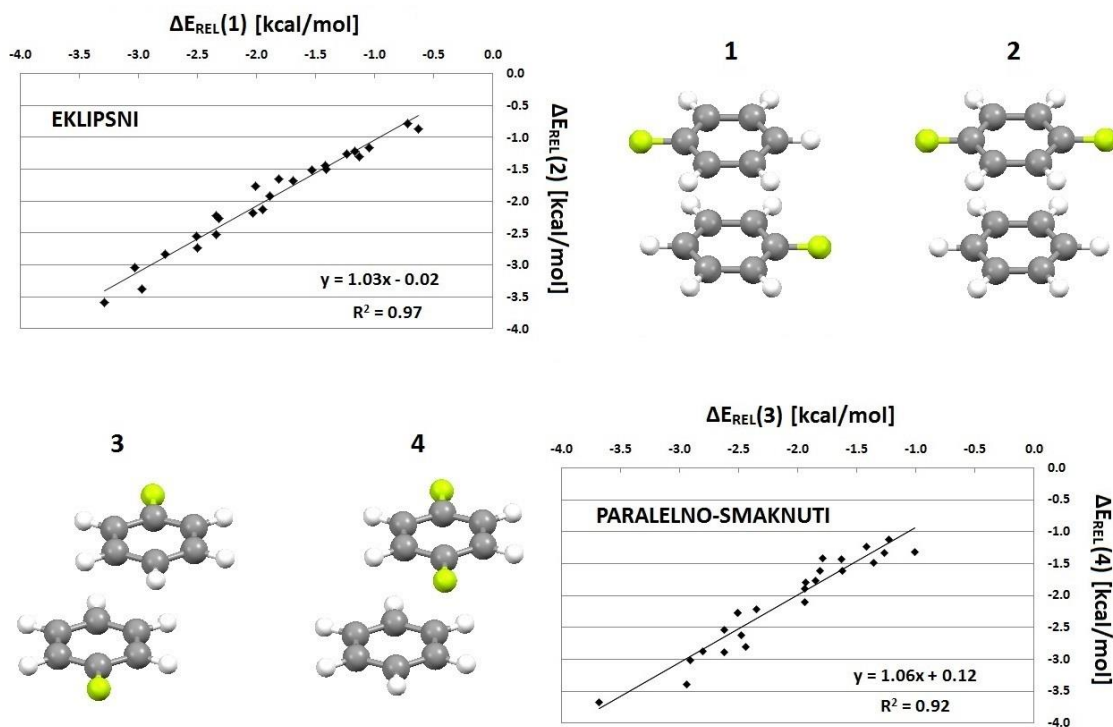


**Слика 12.** Зависност релативне енергије интеракције ( $\Delta E_{REL}$ ) од *Hammett*-ове константе ( $\sigma_m$ ) за димере бензена са супституисаним бензенима, са (а) и без дисперзионих енергија за одређене супституенте (б), и за димере бензена са одговарајућим малим молекулама у којима је фенил-група замењена водоником (в); релативне енергије добијене су поређењем са вредностима за димер бензена (браон тачка); енергије су одређене на M05-2X/6-31+G(d) нивоу теорије, док су дисперзионе енергије одређене на SAPT/aug-cc-pVDZ нивоу теорије.



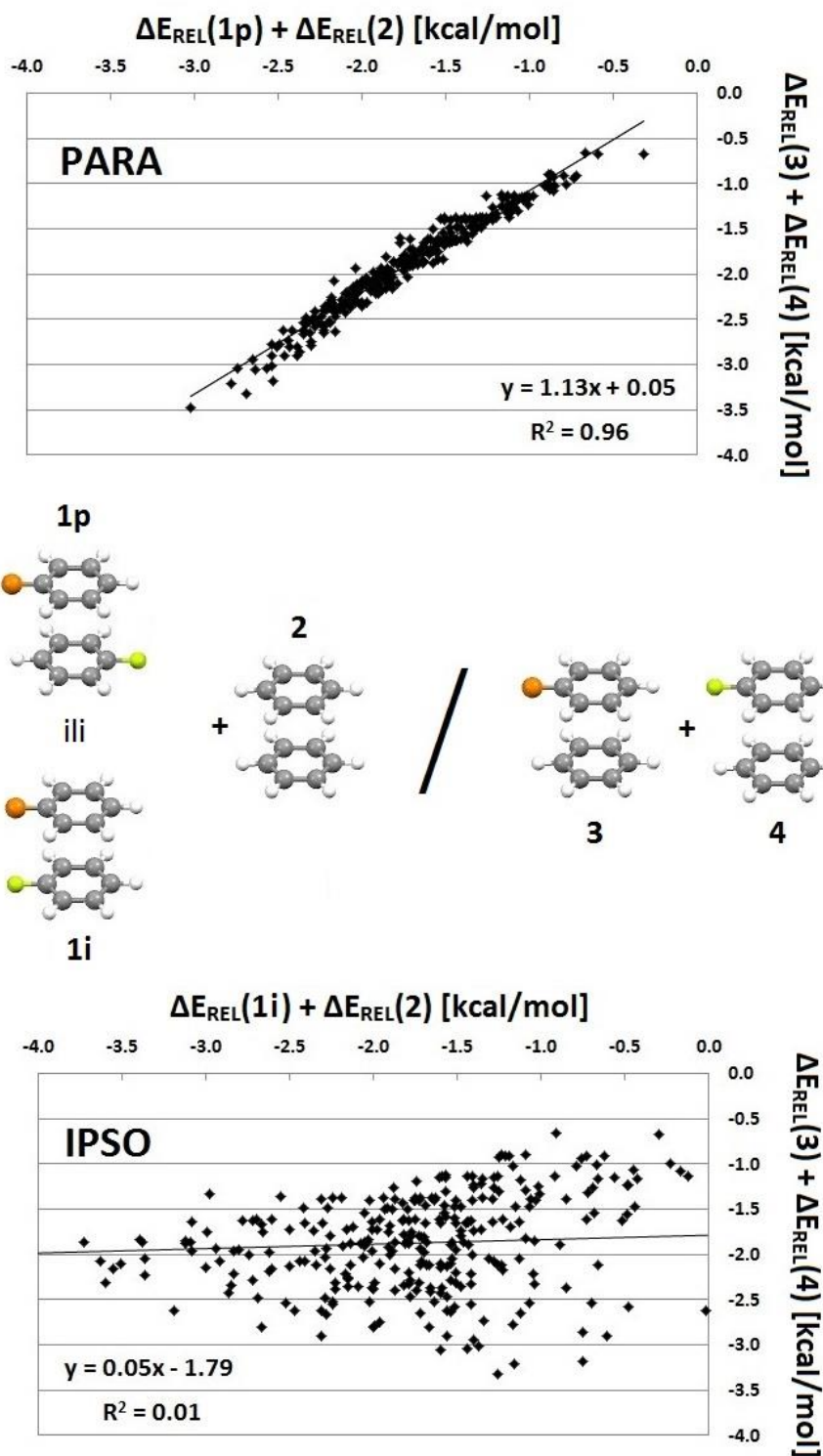
У оквиру исте студије утврђено је да је ефекат супституената локалне природе. Наиме, уколико се фенил-група супституисаног бензена замени водоником, релативне енергије имају врло сличне вредности и врло сличан тренд (*слика 12в*), што указује на то да корелација између индуктивног ефекта супституента и јачине стекинг интеракција постоји само услед директних електростатичких интеракција између супституента и несупституисаног прстена.<sup>[38]</sup> Интересантно је да су ова запажања у доброј корелацији са мапама електростатичког потенцијала, које су врло сличне за области око супституената молекула бензена и око њима одговарајућих малих молекула (*слика 11*).<sup>[40]</sup>

Локални карактер утицаја супституената потврђен је поређењем енергија интеракција у димерима моносупституисаних бензена који су *p*-оријентисани (**1** и **3**, *слика 13*) и енергија интеракција у димерима несупституисаног и *p*-дисупституисаног бензена (**2** и **4**, *слика 13*), и то за велики број супституената различитих индуктивних ефеката.<sup>[39]</sup> Наиме, како су у испитиваним димерима моносупституисаних бензена супституенти међусобно најудаљенији, између њих не долази до интеракција, а притом оба супституента интерагују са деловима другог молекула који су еквивалентни. У димерима несупституисаног и дисупституисаног бензена оба супституента такође интерагују са деловима других молекула који су еквивалентни (*слика 13*). Прорачуни су показали да су релативне енергије за све испитиване супституенте врло сличне, било да је геометрија еклипсна или паралелно-смакнута (*слика 13*), што говори о томе да је утицај супституената адитиван уколико се локалне, односно директне интеракције очувају.<sup>[39]</sup> Такође, овај ефекат је преносив уколико се локалне директне интеракције очувају, с обзиром да су стекинг интеракције моносупституисаних бензена са пиридином врло сличних енергија као са бензеном.<sup>[39]</sup>



**Слика 13.** Корелација B97-D2/TZV(2d,2p) релативних енергија стекинг интеракција између два моносупституисана бензена (**1** и **3**) и између несупституисаног и дисупституисаног бензена (**2** и **4**), у еклипсној и паралелно-смакнутој геометрији; релативне B97-D2/TZV(2d,2p) енергије изражене су у односу на енергију у еклипсном димеру бензена израчунату на истом нивоу теорије.

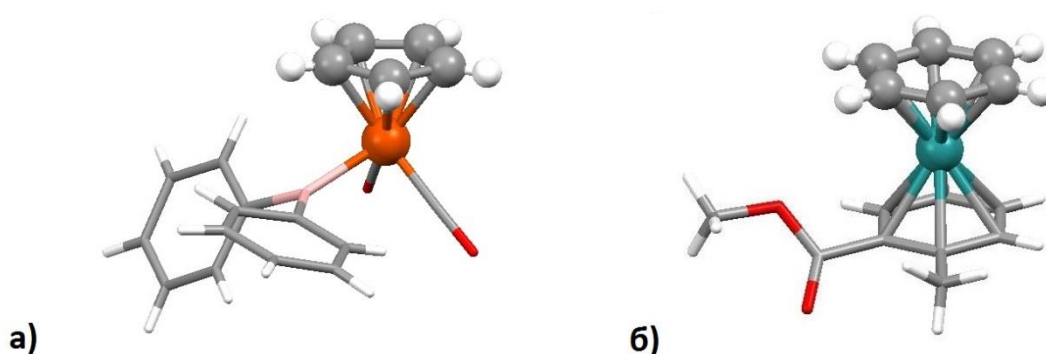
Уколико оба ароматична прстена имају супституенте, енергија интеракције, односно адитивност и преносивост утицаја супституената јако зависе од међусобне оријентације супституената.<sup>[39]</sup> Наиме, уколико су супституенти у *m*- или *p*-оријентацији, локалне интеракције ће бити сличне као у димерима са несупституисаним бензеном (слика 14), што доводи до сличних енергија интеракција (слика 14).<sup>[39]</sup> Уколико су супституенти у *o*- или (нарочито) *i*-оријентацији, долази до директних интеракција између супституената (слика 14). Како су локалне интеракције различите од оних у димерима са несупституисаним бензеном, адитивност и преносивост утицаја супституената се не могу применити, те су и енергије интеракција у одговарајућим димерима значајно различите (слика 14).<sup>[39]</sup>



**Слика 14.** Ефекат *p*- (**1p**) и *i*-оријентације (**1i**) супституената на стекинг интеракције између моносупституисаних бензена; релативне B97-D2/TZV(2d,2p) енергије изражене су у односу на енергију у еклипсном димеру бензена израчунату на истом нивоу теорије.

#### 1.4. УТИЦАЈ КООРДИНАЦИЈЕ ПРЕЛАЗНИХ МЕТАЛА НА СТЕКИНГ ИНТЕРАКЦИЈЕ АРОМАТИЧНИХ ЈЕДИЊЕЊА

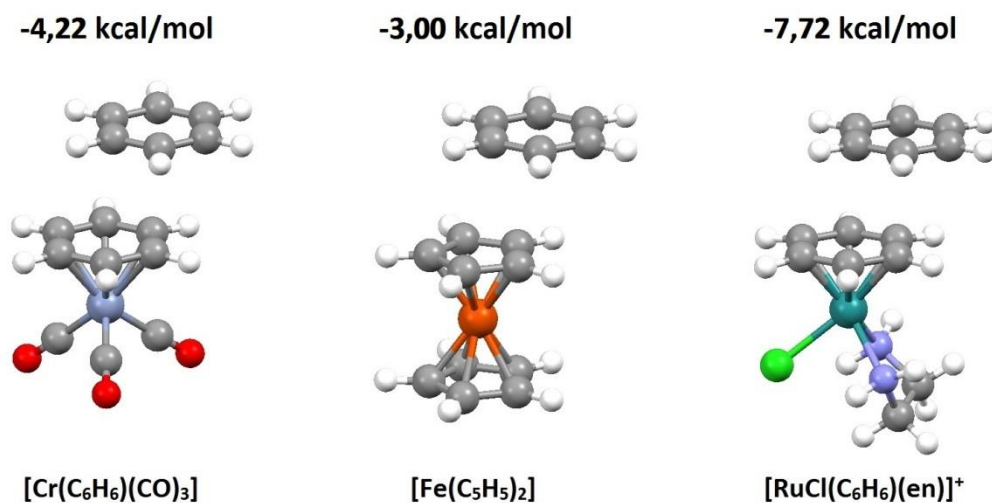
Већина лиганата у комплексима прелазних метала координује се по принципу  $\kappa$ -координације, односно преко слободних електронских парова неких атома. Поједини ароматични молекулски системи могу да координују прелазне метале преко својих  $\pi$ -електронских облака, што представља  $\eta$ -координацију. На овај начин настају метал-арен комплекси, који могу да постоје у форми полусендвич- и сендвич-једињења (слика 15). Ова једињења налазе широку примену као катализатори<sup>[41-46]</sup> и молекули од значаја у бионеорганској хемији.<sup>[15,47-50]</sup> Најпознатији лиганди овог типа су циклопентадиенил-анјон и бензен, као и њихови деривати (слика 15).



**Слика 15.** Полусендвич-једињење садржи један планаран ароматичан лиганд и бар још један лиганд који њему није паралелан (а), док сендвич-једињење садржи само два паралелна ароматична лиганда (б). Приказане су структуре  $(\eta^5\text{-циклопентадиенил})\text{дикарбонилдифенилборилгвожђа(II)}$  (а) и  $(\eta^6\text{-бензен})(\eta^6\text{-метил-2-метилбензоат})\text{рутенијума(II)}$  (б).

Метал-арен комплекси привлаче велику пажњу и због своје потенцијалне примене у лечењу канцера.<sup>[15]</sup> Ови комплекси често садрже ароматичне лиганде са више прстенова, што им омогућава уметање између нуклеинских база у ДНК и нарушавање њене структуре.<sup>[48,51,52]</sup> Овом приликом се најчешће формирају стекинг интеракције са нуклеинским базама, за које је показано да могу да буду значајно јаче од интеракција између некоординованих ароматичних једињења.<sup>[53]</sup>

Прорачуни енергија на CCSD(T)/CBS нивоу показали су да су стекинг интеракције метал-арен комплекса јаче од оговарајућих арен-арен интеракција, без обзира на то да ли је ароматичан лиганд део сендвич- или полусендвич-једињења (слика 16).<sup>[53,54]</sup> Тако енергија интеракције између некоординованог бензена и координованог бензена у полусендвич-једињењу хрома износи  $-4,22$  kcal/mol, док је енергија стекинг интеракције између некоординованог бензена и циклопентадиенил-анјона у сендвич-једињењу гвожђа једнака  $-3,00$  kcal/mol. Укупно наелектрисање комплекса игра значајну улогу, те тако позитивно наелектрисан полусендвич рутенијума (слика 16) гради још јачу стекинг интеракцију са некоординованим бензеном; енергија израчуната на B97-D2/def2-TZVP нивоу износи  $-7,72$  kcal/mol.<sup>[53]</sup> У свим испитиваним системима дисперзиона компонента енергије интеракције је израженија него у димеру бензена, те управо она доводи до формирања јачих стекинг интеракција.<sup>[53,54]</sup>



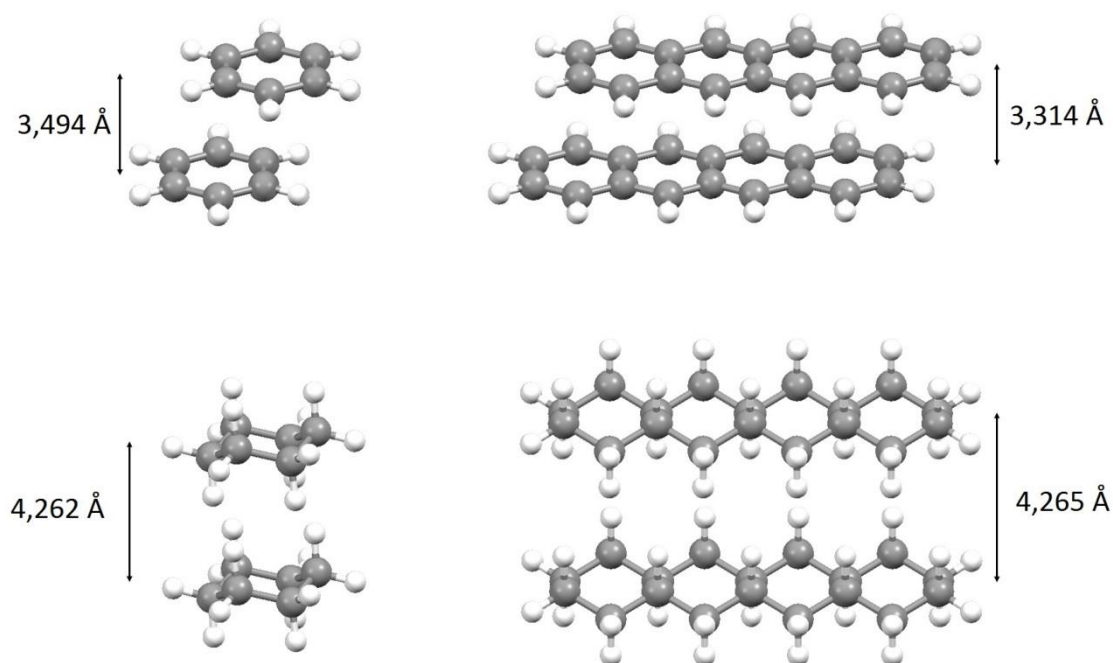
**Слика 16.** Енергије стекинг интеракција бензена са координованим бензеном и циклопентадиенил-анјоном у комплексима хрома(0), гвожђа(II) и рутенијума(II) са хоризонталним померањем од  $r = 1,6$  Å.

С обзиром да не постоји велика разлика у величинама бензена и циклопентадиенил-анјона, а разлика у енергијама њихових стекинг интеракција у до сада испитаним системима системима је релативно велика (слика 16), потребно је испитати утицај метала и других лиганада на њихове

стекинг интеракције. У оквиру ове докторске дисертације систематски су испитане стекинг интеракције поменутих ароматичних лиганада у сендвич-и полусендвич-једињењима, са посебним пажњом усмереном ка интеракцијама између два координована ароматична једињења, услед њихове велике заступљености у кристалим структурама из Кембричке базе структурних података.

## 1.5. АРОМАТИЧНОСТ И СТЕКИНГ ИНТЕРАКЦИЈЕ

У овире детаљних проучавања стекинг интеракција појавила се потреба да се утврди да ли интеракције истих или сличних геометријских карактеристика могу да формирају и циклични системи који нису ароматични. То је истовремено значило утврдити да ли је ароматичност, односно делокализација  $\pi$ -система, неопходна за формирање стекинг интеракција.



**Слика 17.** Стекинг интеракције у димерима бензена, тетрацена, циклохексана и октадекахидротетрацена, са назначеним нормалним растојањима између просечних равни молекула у најстабилнијим оријентацијама.

Прорачуни енергија стекинг интеракција у димерима који се састоје ароматичних молекула са различитим бројем прстенова, као и у димерима њихових засићених аналога (слика 17), показали су да су енергије интеракција сличне за мале системе, тј. оне чији мономери имају један или два прстена (табела 5).<sup>[55]</sup> Међутим, са повећањем броја прстенова, стекинг интеракције између ароматичних система постају значајно јаче, те је тако интеракција у димеру тетрацена за 4,7 kcal/mol јача од интеракције у димеру

октадекахидротетрацена (слика 17, табела 5). Овакав тренд енергија указује на постојање тзв. ефекта п-п стекинга, који не доводи до енергетских разлика у стекинг интеракцијама малих ароматичних и засићених система, али је врло значајан за веће системе.<sup>[55]</sup>

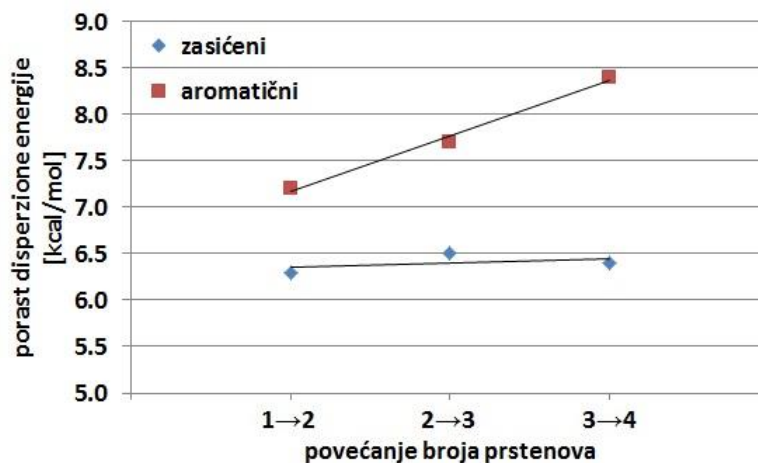
**Табела 5.** Енергије стекинг интеракција ( $\Delta E$ , у kcal/mol) између цикличних система са различитим бројем (N) ароматичних, односно засићених прстенова, израчунате на B2PLYP-D2/TZV(2d,p) нивоу теорије; енергија интеракције разложена је на дисперзиону (DISP), електростатичку (ES), индукциону (IND) и компоненту одбијања и измене (ER).

N	ароматични					засићени				
	$\Delta E$	DISP	ES	IND	ER	$\Delta E$	DISP	ES	IND	ER
1	<b>-2,8</b>	-5,5	-8,6	-0,8	+12,0	<b>-3,2</b>	-6,9	-14,7	-1,5	+19,9
2	<b>-7,3</b>	-12,7	-20,3	-2,0	+27,6	<b>-6,2</b>	-13,2	-27,5	-3,0	+37,5
3	<b>-12,9</b>	-20,4	-33,0	-3,1	+44,2	<b>-9,5</b>	-19,7	-40,3	-4,6	+55,1
4	<b>-17,5</b>	-28,8	-46,6	-4,7	+62,6	<b>-12,8</b>	-26,1	-52,8	-6,1	+72,2

Важан фактор који указује на постојање ефекта п-п стекинга јесте дисперзиона енергија,<sup>[55]</sup> с обзиром да се збир електростатичке и компоненте одбијања и измене мењају за сличну вредност са додавањем сваког новог прстена (табела 5). Међутим, додавањем сваког новог прстена у засићен систем долази до сличне дисперзионе стабилизације од око 6,4 kcal/mol, док додавање сваког следећег прстена у ароматичан систем доноси нови пораст у дисперзионој енергији од најмање 0,5 kcal/mol (слика 18). Поред тога, и саме вредности дисперзионе енергије указују на њен значај код већих система, јер је дисперзиона компонента мања за димер бензена и димер нафталена него код димера циклохексана, односно декалина (табела 5), али код димера антрацена већ постаје нешто значајнија, док за димер тетрацена постаје значајно јача него код одговарајућег засићеног аналога (табела 5). Други веома важан фактор јесте чињеница да су ароматични системи планарни, што не само да доводи до успостављања краћих нормалних растојања између њихових просечних равни у односу на засићене системе (слика 17), него и до смањења ових растојања са повећањем броја прстенова, што за засићене системе није карактеристично (слика 17).

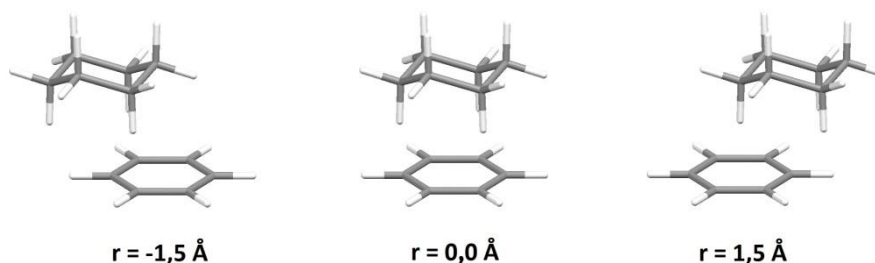


Смањење нормалних растојања омогућава појачање дисперзије, али без великог појачања ефекта одбијања и измене (табела 5), што резултује јачим стекинг интеракцијама за ароматичне системе са већим бројем прстенова.<sup>[55]</sup>



**Слика 18.** Зависност пораста дисперзионе енергије код стекинг интеракција засићених и ароматичних система од повећања броја прстенова.

Неизраженост ефекта  $\pi$ - $\pi$  стекинга за мале системе потврђена је испитивањем стекинг интеракција између бензена и циклохексана (слика 19).<sup>[56]</sup> Прорачуни енергија интеракција показали су да је у еклипној геометрији стекинг интеракција између бензена и циклохексана двоструко јача од стекинг интеракције у димеру бензена (табела 6). У оба система најјача интеракција успоставља се на хоризонталном померању од 1,5 Å, и она је такође јача у циклохексан-бензен димеру него у димеру бензена за приближно 0,5 kcal/mol (табела 6). Јачини ових интеракција у великој мери доприноси дисперзија, као и интеракције екваторијалних C-H веза циклохексана са облаком  $\pi$  електрона бензена.<sup>[56]</sup>



**Слика 19.** Димери бензена и циклохексана у којима су успостављене стекинг интеракције на различитим хоризонталним померањима.

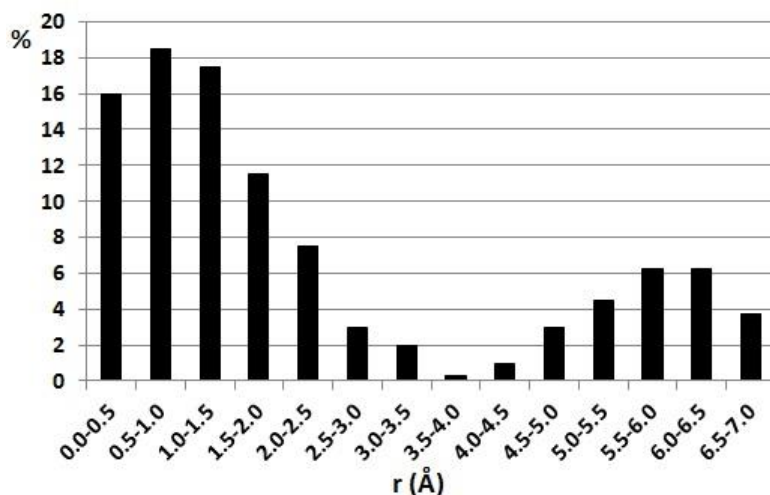
**Табела 6.** Енергије стекинг интеракција у димерима циклохексан-бензен<sup>[56]</sup> и бензен-бензен<sup>[26]</sup> на различитим хоризонталним померањима.

r [Å]	енергија интеракције [kcal/mol]	
	бензен-циклохексан <sup>a</sup>	бензен-бензен <sup>b</sup>
-5,0	-1,58	-1,93
-4,0	-1,90	-1,98
-1,5	-2,65	-2,84
0,0	-3,17	-1,59
1,5	-3,34	-2,84
4,0	-1,13	-1,98
5,0	-0,78	-1,93

<sup>a</sup> MP2/def2-TZVP

<sup>b</sup> B2PLYP-D2/def2-TZVP

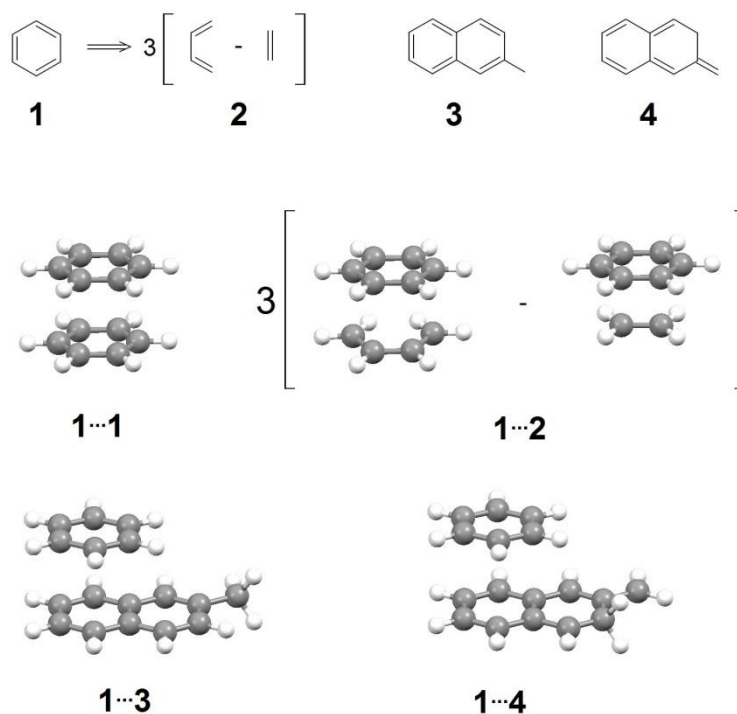
Иако показују да у типичним стекинг оријентацијама циклохексан и бензен граде јачу интеракцију него два молекула бензена, прорачуни су показали и да интеракције на великим хоризонталним померањима у циклохексан-бензен димеру нису значајне као у димеру бензен-бензен, као и да зависе од оријентације молекула.<sup>[56]</sup> Наиме, на хоризонталном померању од 5,0 Å димер бензена задржава 68,0% енергије најјаче интеракције,<sup>[26]</sup> док је код циклохексан-бензен димера на -5,0 Å задржано 47,3%, а на 5,0 Å свега 23,3% (табела 6). Ово слабљење интеракција на великим хоризонталним померањима се манифестује у кристалним структурама, па тако свега 23,7% интеракција између циклохексил- и фенил-фрагмената има хоризонтална померања већа од 4,5 Å, док највећи део интеракција има хоризонтална померања мања од 1,5 Å (слика 20).<sup>[56]</sup>



**Слика 20.** Процентуална заступљеност хоризонталних померања у стекинг интеракцијама између циклохексил- и фенил-фрагмената у кристалним структурама из CSD;<sup>[56]</sup> у обзир су узете сви контакти код којих је растојање између центара прстенова краће од 7,0 Å, а нормално растојање између њихових просечних равни краће од 5,0 Å.

Да ароматичност није неопходан услов за формирање (јаких) стекинг интеракција, показују и подаци да су стекинг интеракције између два бензена слабије од стекинг интеракција бензена са делокализованим  $\pi$ -системима у којима нема ароматичности.<sup>[57]</sup> Наиме, уколико се бензен „рашчлани“ на етен и 1,3-бутадиен (слика 21), енергија његове стекинг интеракције са бензеном у еклипној оријентацији износи -1,94 kcal/mol, што је за 0,30 kcal/mol стабилније него у димеру бензена (табела 7). Јача стабилизација „рашчлањеног“ бензена може се приписати смањењу компоненте одбијања и измене, док је дисперзиона компонента слична.<sup>[57]</sup> Овај ефекат још је израженији у паралелно-смакнутој геометрији, с обзиром да у случају „рашчлањеног“ бензена стекинг интеракција постаје јача за 1,0 kcal/mol (табела 7). Међутим, ова интеракција јако зависи од оријентације,<sup>[57]</sup> што код димера бензена није случај.<sup>[25,26]</sup> Још један пример неповољног утицаја ароматичности на стекинг интеракције јесу стекинг интеракције бензена са ароматичним 2-метилнафталеном и његовим неароматичним аналогом 2-метилен-2,3-дихидронафталеном (слика 21). У обема структурама је број  $\pi$  електрона једнак, али прорачуни показују да

ароматичан молекул гради слабију стекинг интеракцију са бензеном од неароматичног (табела 7).<sup>[57]</sup> На овај начин је показано да ароматичност није дефинишућа особина стекинг интеракција, те да стекинг интеракције могу да буду јаче уколико је барем један од мономера неароматичан, било да поседује делокализацију  $\pi$  електрона или не.



**Слика 21.** Структуре бензена (1), „рашчлањеног“ бензена (2), 2-метилнафталена (3) и 2-метилена-2,3-дихидронафталена (4) и геометрије њихових стекинг интеракција са бензеном у еклипсној оријентацији.

**Табела 7.** Енергије стекинг интеракција бензена са ароматичним и аналогним алифатичним једињењима са делокализацијом  $\pi$  електрона (слика 21).

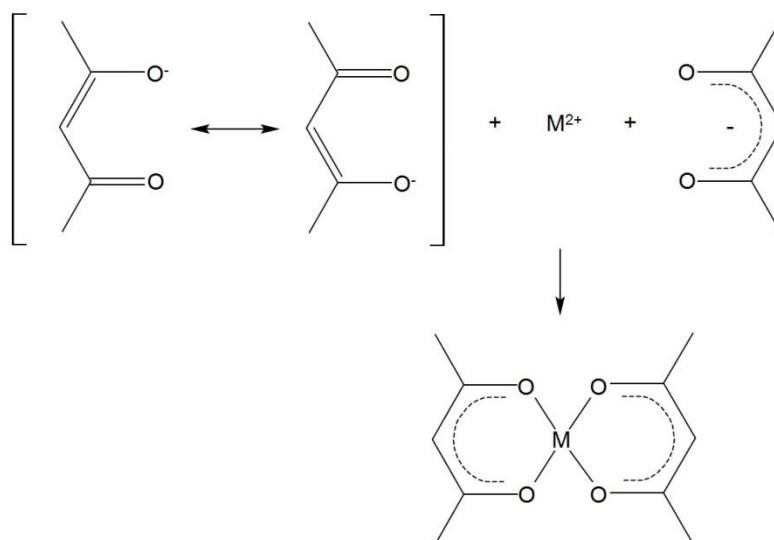
	еклипсна	паралелно-смакнута
<b>1...1<sup>a</sup></b>	-1,64	-2,60
<b>1...2<sup>a</sup></b>	-1,94	-3,60
<b>1...3<sup>b</sup></b>	-2,79	-
<b>1...4<sup>b</sup></b>	-3,00	-

<sup>a</sup> Рачунато на CCSD(T)/AVTZ нивоу теорије.

<sup>b</sup> Рачунато на SCS-MP2/TZVPP нивоу теорије.

### 1.5.1. Стекинг интеракције хелатних прстенова

Делокализовани  $\pi$ -системи могу да играју улогу бидентатних лигананда који координују прелазне метале (слика 22). Овом приликом настају хелатни прстенови, који су конституенти многих материјала<sup>[58,59]</sup> и играју значајну улогу у процесу инжењеринга кристала.<sup>[60,61]</sup> Поред тога, хелатни прстенови неких метала представљају потенцијалну терапију у лечењу Алцхајмерове болести, услед повезаности тих метала са неуротоксичношћу амилоид- $\beta$  полипептида.<sup>[62-64]</sup>

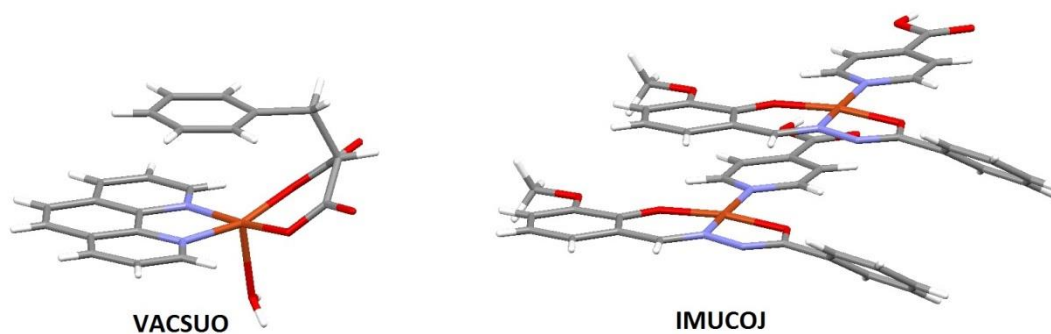


**Слика 22.** Формирање комплекса који садржи два хелатна ацетилацетонатна прстена.

Иако је концепт металоароматичности указивао на постојање ароматичних својстава хелатних прстенова,<sup>[65]</sup> израчунавањем магнетних својстава показано је да хелатни прстенови често нису ароматични.<sup>[66]</sup> Имајући у обзир да ароматичност није дефинишућа особина стекинг интеракција<sup>[55,57]</sup> и да координација прелазним металима и присуство хетероатома могу значајно да утичу на јачину стекинг интеракција,<sup>[33,53,54]</sup> хелатни прстенови могу да буду добри кандидати за формирање јаких стекинг интеракција.

### 1.5.1.1. Хелат-арил стекинг интеракције

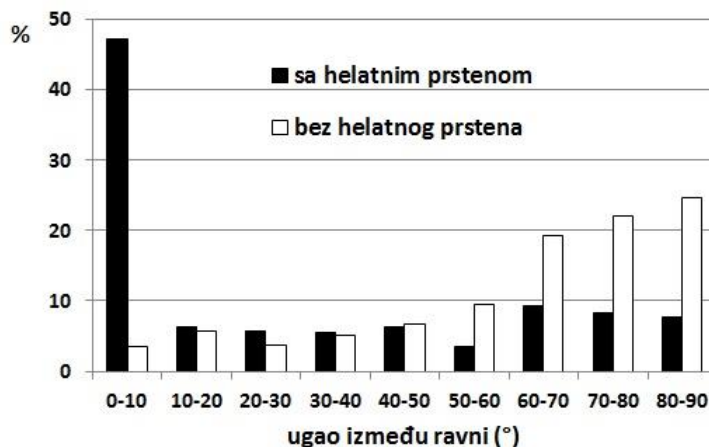
Стекинг интеракције између хелатног и  $C_6$  ароматичног прстена пронађене су у великом броју кристалних структура квадратно-планарних комплекса.<sup>[67]</sup> Поред квадратно-планарних комплекса, ове интеракције се често јављају и у комплексима са геометријом квадратне пирамиде, где су углавном унутармолекулског типа и врло очигледно утичу на конформацију молекула (слика 23).<sup>[12-14,68]</sup> Међумолекулске хелат-арил стекинг интеракције (слика 23) формирају се углавном у кристалним структурама квадратно-планарних комплекса бакра, никла, паладијума и платине (сви у оксидационом стању +2), с обзиром да су то метали који имају највећу тежњу ка грађењу квадратно-планарних комплекса.<sup>[69]</sup>



**Слика 23.** Унутармолекулска (кристална структура VACSUO)<sup>[13]</sup> и међумолекулска (IMUCOJ)<sup>[70]</sup> стекинг интеракција између ароматичног и хелатног прстена.

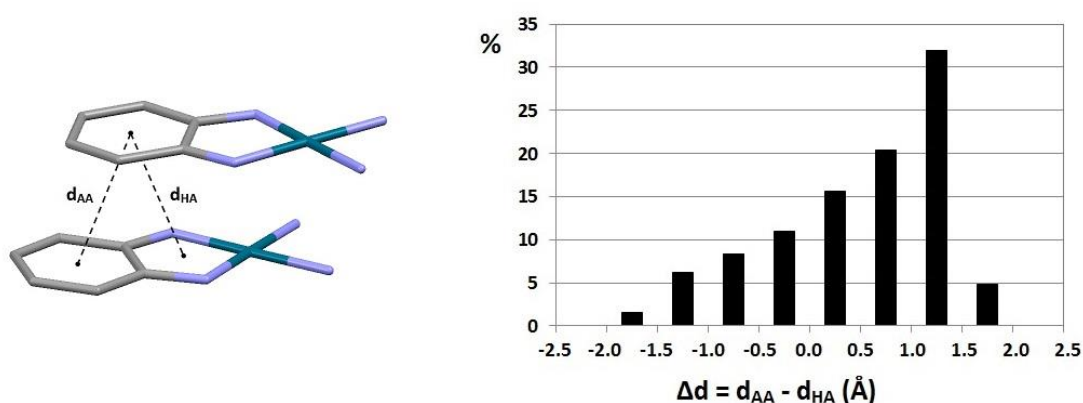
Формирање стекинг интеракција је доминантна одлика хелатних прстенова.<sup>[69]</sup> Наиме, у готово 50% контаката хелатни и  $C_6$  ароматичан прстен су приближно паралелни; код квадратно-планарних комплекса без хелатних прстенова  $C_6$  прстенови су углавном нормални на просечну раван комплекса (слика 24).<sup>[69]</sup> Посебно је занимљиво да сви лиганди у анализираним хелатним прстеновима садрже  $\pi$ -везе, а како прелазни метали могу да формирају  $\pi$ -везе са лигандима, они такође могу да учествују у делокализацији  $\pi$ -система. Геометрије ових интеракција су у највећем броју

структура паралелно-смакнуте, без обзира на то који прелазни метал гради комплекс,<sup>[69,71]</sup> по чему су хелат-арил стекинг интеракције сличне најјачим арил-арил стекинг интеракцијама.<sup>[25,26]</sup> Такође, нормална растојања код хелат-арил стекинг интеракција са паралелно-смакнутом геометријом имају вредности око 3,3-3,5 Å, што одговара стекинг интеракцијама између ароматичних молекула.<sup>[25,26]</sup>



**Слика 24.** Заступљеност вредности угла између просечних равни квадратно-планарних комплекса и  $C_6$  ароматичних прстенова за комплексе са и без хелатних прстенова у кристалним структурама из CSD.

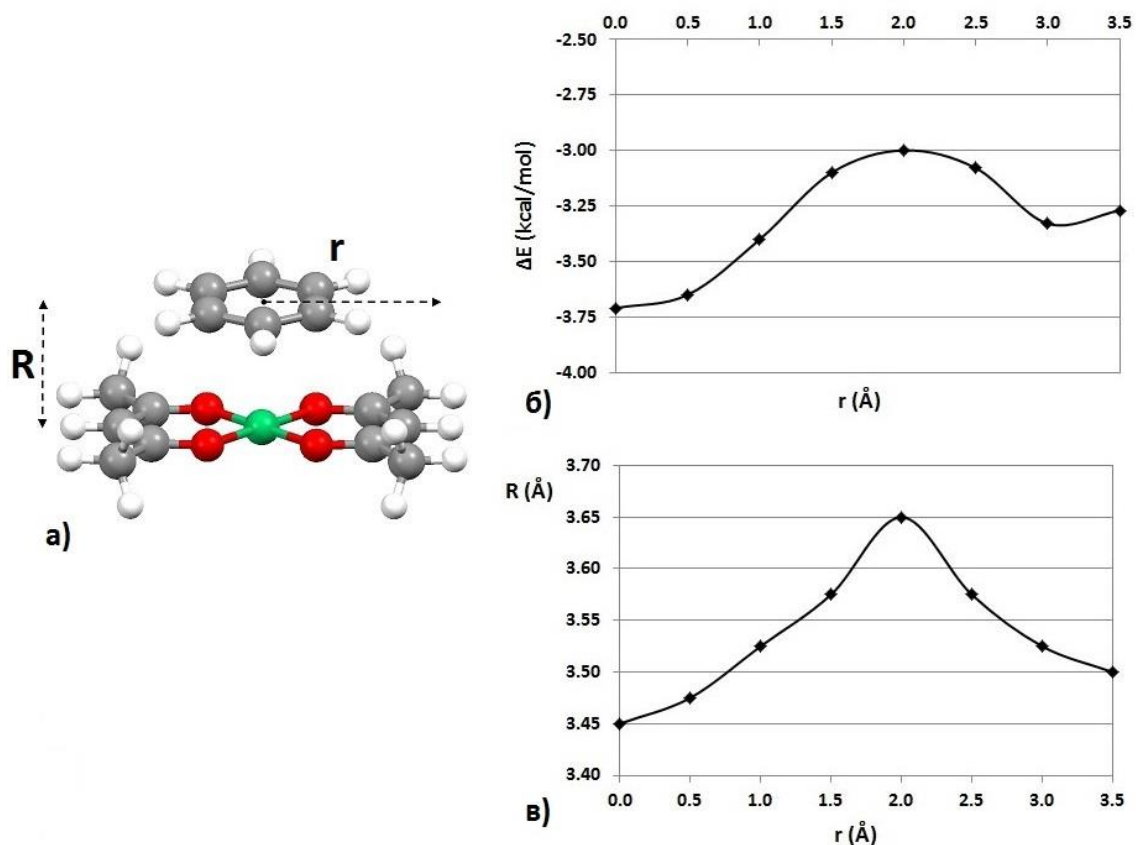
Честа одлика хелатних прстенова јесте то да су кондензовани са ароматичним прстеновима. У том случају,  $C_6$  ароматичан прстен може да се преклапа и са ароматичним и са хелатним прстеном кондензованог система (слика 25).<sup>[72]</sup> Анализом растојања између центара ових прстенова установљено је да је у највећем броју случајева арил-арил растојање дуже од хелат-арил растојања (слика 25). Ови резултати указују на већу тежњу ароматичног прстена да формира стекинг интеракцију са хелатним прстеном него са другим ароматичним прстеном,<sup>[72]</sup> што може да укаже на разлику у енергијама између хелат-арил и арил-арил интеракција.



**Слика 25.** Стекинг интеракција између два кондензована система који се састоје из ароматичног и хелатног прстена; назначена су арил-арил ( $d_{AA}$ ) и хелат-арил ( $d_{HA}$ ) растојања ароматичног прстена једног система који је у директном контакту са оба прстена другог система; график представља процентуалну заступљеност вредности разлике између арил-арил и хелат-арил растојања у контактима између кондензованих система.

Енергије хелат-арил стекинг интеракција између ацетилацетонатног (*acas*) хелатног прстена никла(II) и бензена достижу вредност од  $-4,10 \text{ kcal/mol}$ ,<sup>[73]</sup> израчунато на LCCSD(T)/SDD(Ni),def2-TZVP(C,H,O) нивоу теорије, у геометрији у којој је центар бензена изнад атома никла (слика 26). Интеракција у овој геометрији је паралелно-смакнута хелат-арил интеракција, и у њој је стекинг интеракција јача него у еклипсој геометрији (SCS-MP2/def2-TZVP енергије износе  $-3,7 \text{ kcal/mol}$ , односно  $-3,1 \text{ kcal/mol}$ , слика 26).<sup>[73]</sup> Друга паралелно-смакнута стекинг интеракција одговара геометрији у којој је центар бензена изнад C2 атома хелатног прстена, а такође је јача од еклипсне стекинг интеракције (око  $-3,3 \text{ kcal/mol}$ , слика 26). Оптимална нормална растојања су мања у геометријама са јачом интеракцијом, а већа у онима са слабијом интеракцијом (слика 26).

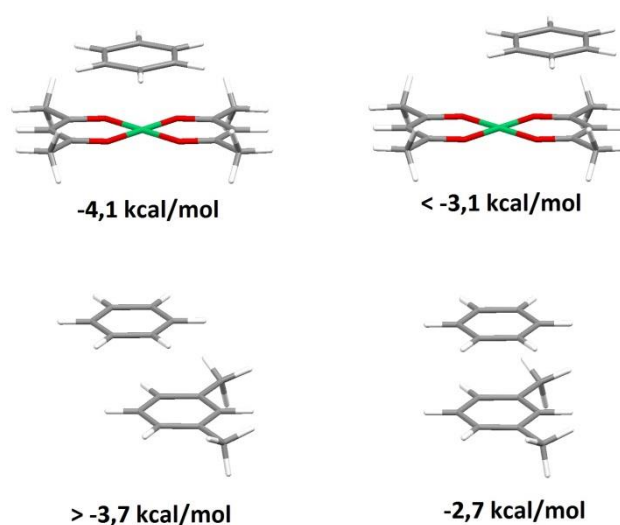




**Слика 26.** Стекинг интеракција између  $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$  комплекса и бензена чији се центар налази изнад атома никла (а); померањем бензена у назначеном правцу и рачунањем SCS-MP2/def2-TZVP енергија интеракција на различитим вредностима нормалног растојања  $R$  добијена је крива потенцијалне енергије (б), која приказује енергије интеракција на оптималним нормалним растојањима (в) за сваку вредност хоризонталног померања  $r$ .

Ако се *acac* хелатни прстен посматра као 1,3-дисупституисан прстен, енергија система  $[\text{Ni}(\text{acac})_2]/\text{бензен}$  може да се упореди са енергијом у систему *m*-ксилен/бензен (слика 27). Интеракција у еклипној геометрији у систему *p*-ксилен/бензен има CCSD(T)/CBS енергију од  $-2,77 \text{ kcal/mol}$ ,<sup>[39]</sup> а услед сличних локалних интеракција може се применити принцип преносивости и адитивности ефеката супституената,<sup>[39]</sup> што значи да систем *m*-ксилен/бензен има врло сличну енергију. Како је утврђено да SCS-MP2/def2-TZVP ниво теорије потцењује јачине интеракција у систему  $[\text{Ni}(\text{acac})_2]/\text{бензен}$ ,<sup>[73]</sup> а енергија еклипсне интеракције израчунате овом методом износи око  $-3,1 \text{ kcal/mol}$ , може се закључити да је хелат-арил

интеракција јача од одговарајуће арил-арил интеракције. У паралелно-смакнутој оријентацији интеракција у систему *p*-ксилен/бензен има енергију од  $-3,79 \text{ kcal/mol}$ ;[39] ефекат преносивости и адитивности је теже применити на систем *m*-ксилен/бензен јер локалне интеракције нису исте, али је интеракција у овом систему највероватније нешто слабија. Како је LCCSD(T) енергија интеракције у систему  $[\text{Ni}(\text{acac})_2]/\text{бензен}$  једнака  $-4,1 \text{ kcal/mol}$ , може се закључити да је и у паралелно-смакнутој геометрији хелат-арил интеракција јача од арил-арил интеракције.

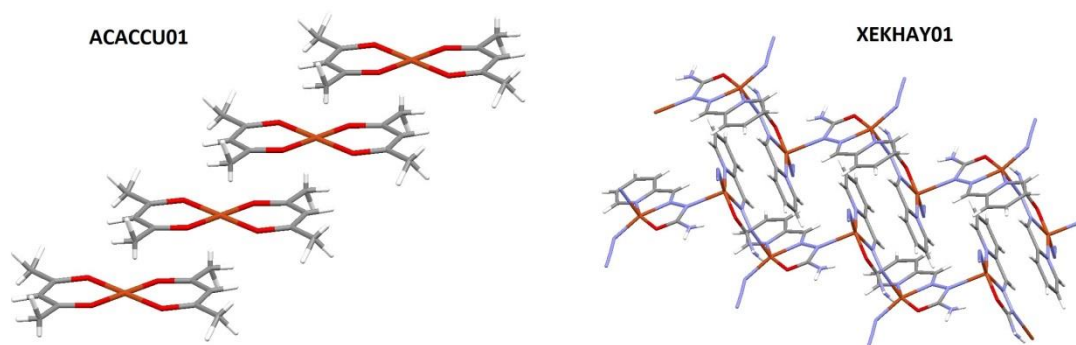


**Слика 27.** Стекинг интеракције у системима  $[\text{Ni}(\text{acac})_2]/\text{бензен}$  и *m*-ксилен/бензен и њихове (процењене) енергије.

Јаче хелат-арил у односу на арил-арил стекинг интеракције у сагласности су са геометријама стекинг интеракција у кристалним структурама, с обзиром да ароматични прстенови радије формирају стекинг интеракције са хелатним него са другим ароматичним прстеновима.[72] Такође, енергије интеракција могу да објасне и доминацију паралелно-смакнутих геометрија,[69] с обзиром на то да су овакве интеракције јаче од еклипсних. Међутим, за разумевање природе хелат-арил стекинг интеракција потребно је израчунати њихове енергије у несупституисаним системима и на поузданом нивоу теорије, те утврдити на који начин на ове интеракције могу да утичу метали који формирају хелатни прстен.

### 1.5.1.2. Хелат-хелат стекинг интеракције

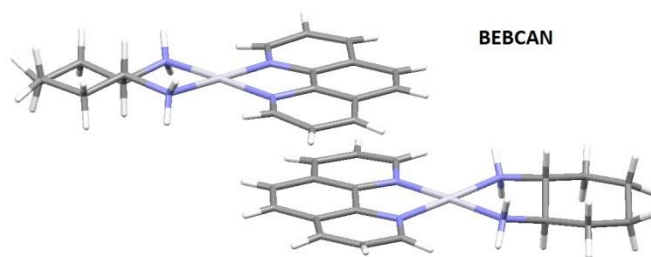
С обзиром да хелатни прстенови са делокализованим  $\pi$ -везама формирају стекинг интеракције са ароматичним прстеновима, може се очекивати да два хелатна прстена такође формирају стекинг интеракције, што је и показано анализом њихових кристалних структура.<sup>[74]</sup> Као у случају хелат-арил стекинг интеракција,<sup>[69]</sup> међу хелат-хелат стекинг интеракцијама доминирају оне формиране између хелатних прстенова бакра, никла, паладијума и платине у оксидационом стању +2.<sup>[74]</sup> У многим кристалним структурама које садрже планарне хелатне прстенове нема хелат-хелат стекинг интеракција, јер је њихово формирање спречено услед тога што је геометрија око појединих атома прстена тетраедарска, као и због волуминозних супституената. Међутим, у великом броју кристалних структура јављају се две или три хелат-хелат стекинг интеракције, највише због тога што хелатни прстенови могу да буду како изоловани, тако и кондензовани са ароматичним или другим хелатним прстеновима (слика 28).<sup>[75,76]</sup>



**Слика 28.** Стекинг интеракције између изолованих (ACACCU01)<sup>[77]</sup> и кондензованих хелатних прстенова (HEKNAY01).<sup>[78]</sup>

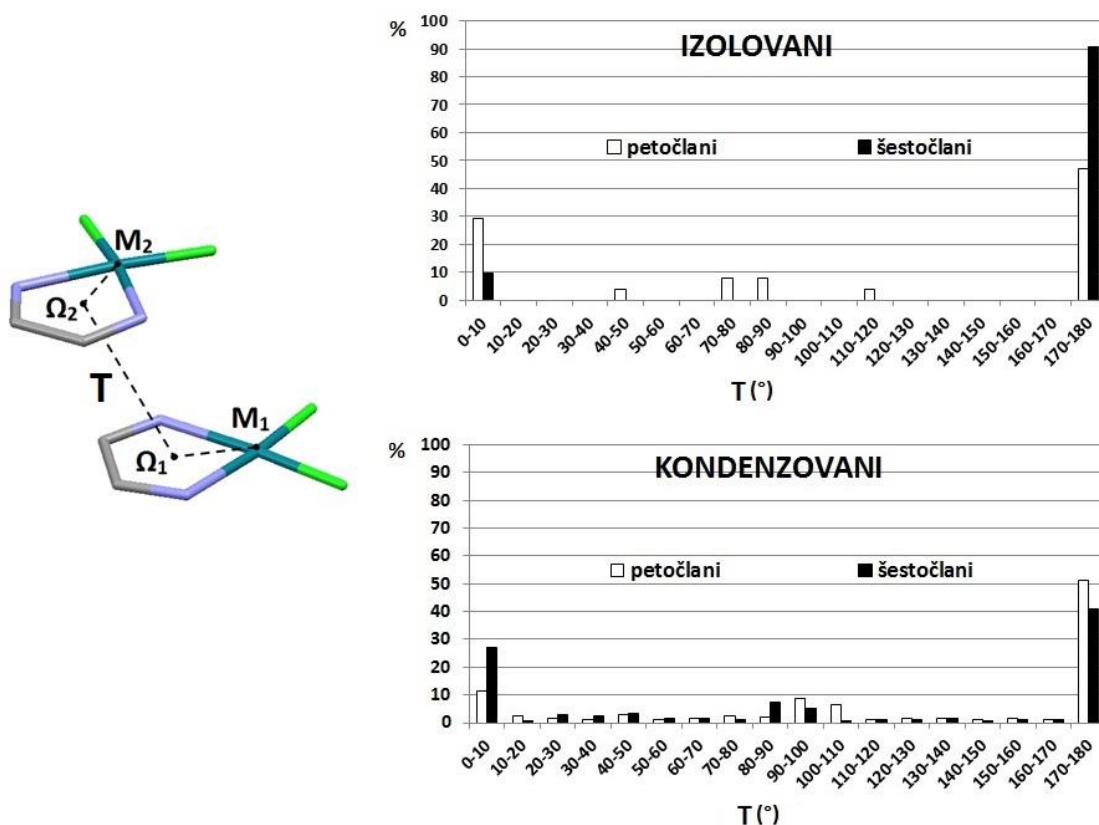
Иако је број хелат-хелат стекинг интеракција између изолованих хелатних прстенова око 20 пута мањи од броја хелат-хелат стекинг интеракција између кондензованих прстенова,<sup>[74]</sup> интеракције изолованих прстенова су од посебног значаја, јер показују да хелат-хелат стекинг

интеракције нису само последица преклапања великих делокализованих  $\pi$ -система. Такође, занимљиво је да сви изоловани шесточлани прстенови који граде хелат-хелат стекинг интеракције имају  $\alpha,\beta$ -незасићене лиганде, који су аналози или деривати *acac* лиганда.<sup>[74]</sup> На велики значај делокализованих  $\pi$ -веза на стекинг интеракције указује и то да се хелат-хелат стекинг интеракције не успостављају уколико су супституенти на C2 атомима *acac* прстенова незасићене групе које могу да поремете електронску структуру хелатног прстена.<sup>[74]</sup> Код кондензованих хелатних прстенова не долази до формирања хелат-хелат стекинг интеракција када је хелатни прстен формиран координовањем већих планарних лиганда, као што су *biру*,<sup>[79]</sup> *phen*<sup>[80]</sup> и *terpy*.<sup>[81]</sup> У овим комплексима долази до преклапања великих органских фрагмената и до преклапања органских прстенова са хелатним прстеновима, док се хелатни прстенови најчешће не преклапају (слика 29).<sup>[82]</sup>

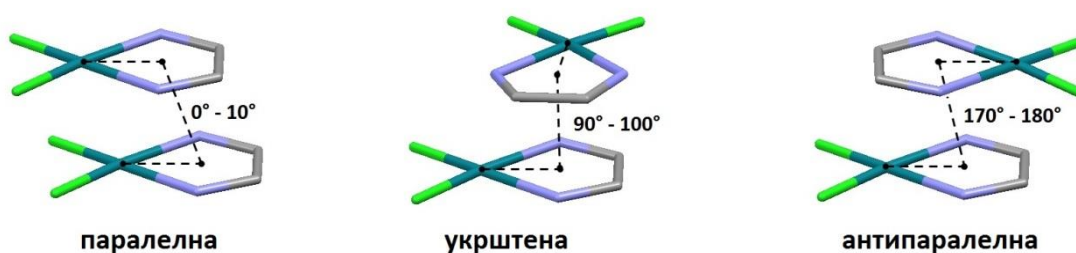


**Слика 29.** Формирање стекинг интеракција у кристалној структури BEVCAN,<sup>[83]</sup> где је хелатни прстен кондензован са великим ароматичним фрагментом.

Међусобна оријентација изолованих хелатних прстенова приликом грађења стекинг интеракција најчешће је антипаралелна, док је паралелна оријентација нешто мање заступљена (слика 30).<sup>[74]</sup> Поред ове две изразито доминантне оријентације, код петочланих прстенова јавља се у малој мери и такозвана укрштена оријентација (слика 31). Разлика у заступљености између антипаралелне и паралелне оријентације је значајно мања код кондензованих хелата, док се у кондензованим системима укрштена оријентација јавља у нешто већем проценту и код петочланих и код шесточланих хелата (слика 30).



**Слика 30.** Параметар који дефинише међусобну оријентацију хелатних прстенова који формирају стекинг интеракцију је торзиони угао  $M_1-\Omega_1-\Omega_2-M_2$  ( $T$ ), где  $M$  означава метал, а  $\Omega$  центар хелатног прстена; графици приказују расподелу вредности торзионог угла за стекинг интеракције изолованих и кондензованих хелатних прстенова.



**Слика 31.** Најчешће оријентације хелатних прстенова приликом грађења стекинг интеракција, са одговарајућим вредностима  $M_1-\Omega_1-\Omega_2-M_2$  торзионих углова.

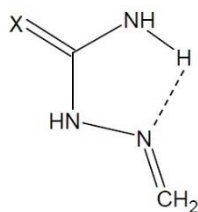
Геометрије хелат-хелат интеракција су, слично као код арил-арил и хелат-арил интеракција, у највећем броју контаката паралелно-смакнуте.<sup>[74]</sup>

Међутим, код шесточланих изолованих хелатних прстенова јављају се и еклипсне геометрије. Реч је о супституисаним прстеновима код којих се формирају антипаралелне еклипсне геометрије како би се избегло „сударње“ супституената (видети интеракције у кристалној структури АСАССУ01 на *слици 28*). Нормална растојања хелат-хелат интеракција имају најчешће вредности у опсегу 3,3-3,5 Å, што их чини сличним арил-арил и хелат-арил интеракцијама.<sup>[74]</sup>

Било је неколико покушаја да се израчунају енергије хелат-хелат стекинг интеракција.<sup>[75,84,85]</sup> Међутим, поред хелат-хелат стекинг интеракција у већини испитиваних система су успостављене и друге интеракције, као што су хелат-арил,<sup>[85]</sup> С-Н/π интеракције<sup>[84]</sup> и водоничне везе,<sup>[75]</sup> које могу значајно да утичу на енергије хелат-хелат интеракција. Такође, ове енергије нису израчунате на високим нивоима теорије, те се не може судити о њиховој поузданости. Стога је за разумевање природе хелат-хелат интеракција потребно одредити енергије интеракција између изолованих хелатних прстенова на високом нивоу теорије, као што је CCSD(T)/CBS, и утврдити како ове интеракције зависе од метала који формирају хелатне прстенове.

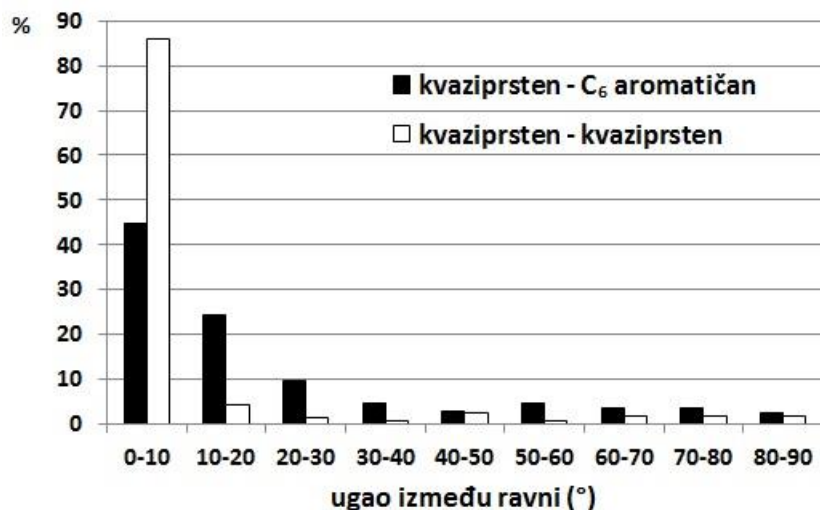
## 1.6. ЦИКЛИЧНОСТ И СТЕКИНГ ИНТЕРАКЦИЈЕ

Скорија истраживања показала су да, поред ароматичности, ни класична цикличност не мора да буде неопходан услов за грађење стекинг интеракција. Наиме, постоје кристалографски докази да су планарни системи који немају ковалентно затворену цикличну структуру, већ цикличну структуру формирану водоничном везом (слика 32), способни да граде стекинг интеракције.<sup>[86-92]</sup> Овакве структуре називају се прстенови формирани водоничним везивањем; ради једноставности, у даљем тексту биће коришћен израз *квазипрстенови*.



**Слика 32.** Структурна формула петочланог квазипрстена  $C_2H_5N_3X$  формираног водоничном везом (испрекидана линија); у највећем броју кристалних структура атом X је сумпор или (ређе) кисеоник.

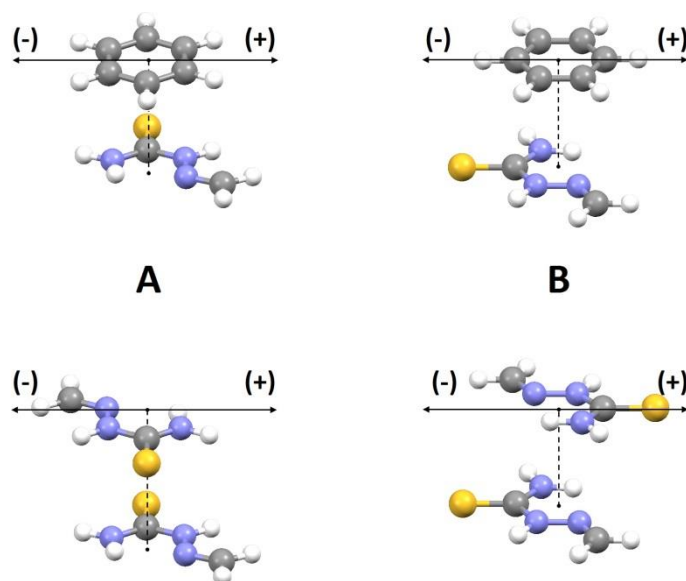
Анализом контаката између планарних петочланих квазипрстенова који садрже само просте везе и  $C_6$  ароматичних прстенова у кристалним структурама из Кембричке базе структурних података, утврђено је да у 47% структура које садрже оба типа прстена постоји интеракција између њих.<sup>[89]</sup> Тенденција ка формирању стекинг интеракција је прилично изражена, с обзиром да је угао између просечних равни ових прстенова мањи од  $10^\circ$  у 44,8% интеракција (слика 33).<sup>[89]</sup> Тенденција ка формирању стекинг интеракције између два квазипрстена је још израженија. Наиме, у 31% структура које садрже овакве квазипрстенове постоји тенденција ка формирању интеракција, али у чак 86% ових структура формиране су стекинг интеракције (слика 33).<sup>[87]</sup>



**Слика 33.** Заступљеност вредности угла између просечних равни прстенова у стекинг интеракцијама које формирају квазипрстенови у кристалним структурама из CSD; у обзир су узети контакти у којима је растојање између центара ових прстенова краће од 4,5 Å.

Квазипрстенови формирају јаче стекинг интеракције од ароматичних прстенова, нарочито уколико је супституент квазипрстена прстена сумпор. Најјача стекинг интеракција између бензена и 2-метилиденхидразин-1-карботиоамида (слика 34) има енергију од -4,38 kcal/mol и не показује велику зависност од оријентације (табела 8).<sup>[89]</sup> Стекинг интеракција између два квазипрстена је још јача, те тако два молекула 2-метилиденхидразин-1-карботиоамида формирају стекинг интеракцију (слика 34) чија енергија износи -4,89 kcal/mol (табела 8).<sup>[87]</sup> Утицај супституента на ове стекинг интеракције је велики; уколико се сумпор замени кисеоником, јачина интеракције опада (табела 8). Ипак, и стекинг интеракција између два квазипрстена 2-метилиденхидразин-1-карбоксамида (-2,95 kcal/mol)<sup>[87]</sup> јача је од стекинг интеракције између два молекула бензена (-2,73 kcal/mol).<sup>[25]</sup>





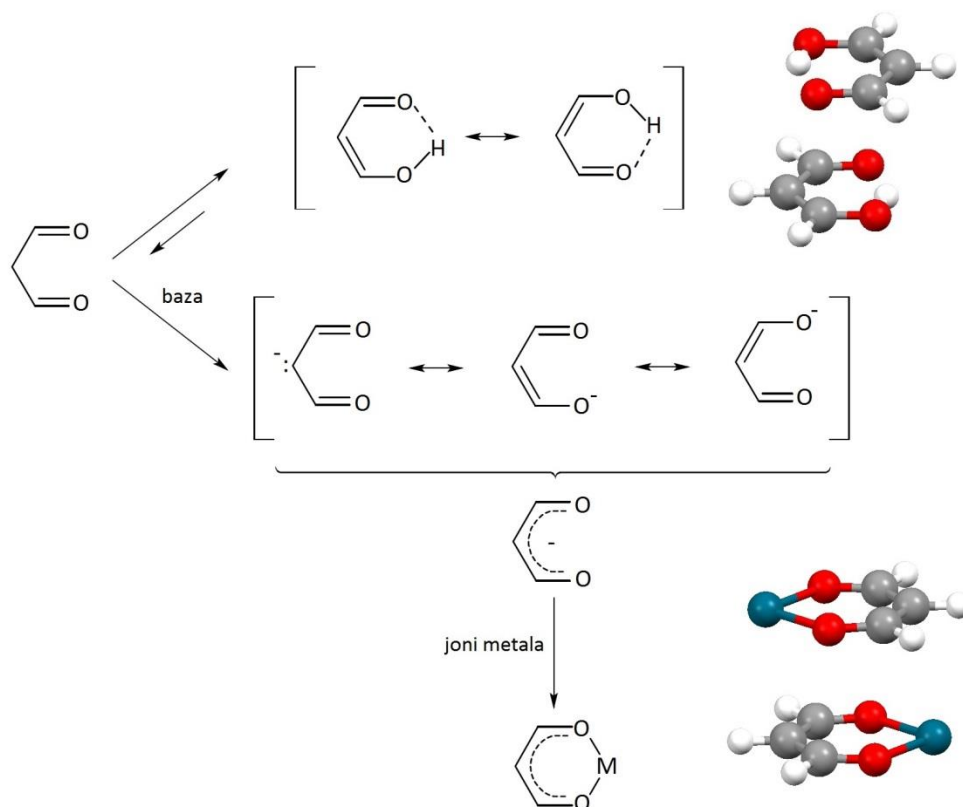
**Слика 34.** Стекинг интеракције између бензена и 2-метиленхидразин-1-карботиоамида и између два молекула 2-метиленхидразин-1-карботиоамида; назначени смерови односе се на негативне и позитивне вредности хоризонталног померања.

**Табела 8.** Енергије најстабилнијих стекинг интеракција израчунате на CCSD(T)/CBS нивоу у димерима квазипрстен-квазипрстен и квазипрстен-бензен типа; квазипрстен има састав  $C_2H_5N_3X$  (слика 32), где је супституент X сумпор или кисеоник.

систем	квазипрстен-бензен		квазипрстен-квазипрстен			
	сумпор		сумпор		кисеоник	
оријентација	$\Delta E$ [kcal/mol]	r [Å]	$\Delta E$ [kcal/mol]	r [Å]	$\Delta E$ [kcal/mol]	r [Å]
<b>A</b>	-4,38	-1,5	-4,89	-1,0	-2,95	-1,0
<b>B</b>	-4,04	0,5	-4,84	0,0	-2,95	0,0

Велику тенденцију ка грађењу стекинг интеракција имају и шесточлани квазипрстенови стабилизовани резонанцијом (слика 35). Чак 91% интеракција између резонанционо-стабилизованих квазипрстенова јесу стекинг интеракције (слика 35).<sup>[93]</sup> Ове интеракције су такође јаче од стекинг интеракција између ароматичних прстенова – енергија стекинг интеракције између два енола малондиалдехида израчуната на CCSD(T)/CBS нивоу теорије износи -4,31 kcal/mol.<sup>[93]</sup>

Уколико се малондиалдехид депротонује у положају C2, настаје његов енолат, који представља делокализован  $\pi$ -систем. Овај бидентатни лиганд са јонима прелазних метала формира хелатни прстен, који има способност формирања стекинг интеракција (слика 35).<sup>[74,85]</sup> Поред тога што представља хелатни аналог енола, овај хелатни прстен је и аналог ацетилацетонатног прстена, који се од њега разликује по томе што је супституисан двама метил-групама (слике 22 и 26). У оквиру ове докторске дисертације испитиване су стекинг интеракције управо хелатних прстенова енолата малондиалдехида. Поређење стекинг интеракција у којима учествују наведени системи пружа могућност процене утицаја координовања прелазних метала, водоничног везивања и супституената на стекинг интеракције неароматичних система.



**Слика 35.** Енолни облик малондиалдехида је резонанцијоно-стабилизован прстен формиран водоничном везом (испрекидана линија) и може да формира стекинг интеракције; уколико се малондиалдехид депротонује, добија се његов резонанцијоно-стабилизован енолат који са јонима прелазних метала формира хелатни прстен; хелатни прстенови такође могу да формирају стекинг интеракције.

2.

ПРЕДМЕТ  
ИСТРАЖИВАЊА  
И МЕТОДОЛОГИЈА

У оквиру ове докторске дисертације проучаване су паралелне интеракције делокализованих  $\pi$ -система који координују прелазне метале преко својих  $\pi$ -облака (бензен и циклопентадиенил-анјон) и делокализованих  $\pi$ -система који координују прелазне метале формирајући планарне хелатне прстенове. Како би се испитале геометријске и енергетске карактеристике ових интеракција, урађено је следеће:

- пронађене су паралелне интеракције координованих делокализованих  $\pi$ -система у кристалним структурама из Кембричке базе структурних података;
- анализирани су геометријски параметри ових интеракција, као што су хоризонтална померања и нормална растојања, како би се утврдиле преферентне оријентације између интерагујућих молекула;
- на основу преферентних оријентација у кристалним структурама, конструисани су рационални (високосиметрични) модел-системи за израчунавање енергија интеракција на CCSD(T)/CBS нивоу теорије;
- поређењем са CCSD(T)/CBS енергијама интеракција, одабрани су дисперзионо-кориговани функционали густине за рачунање површина потенцијалне енергије;
- конструисане су криве потенцијалне енергије стекинг интеракција делокализованих  $\pi$ -система у комплексима прелазних метала;
- урађена је декомпозиција енергија интеракција за критичне тачке на кривама потенцијалне енергије, као и за друге значајне геометрије, како би се утврдило које силе доминирају у процесу њиховог успостављања;
- израчунате су и конструисане мапе електростатичких потенцијала молекула коришћених за квантнохемијске прорачуне;
- урађена је корелација положаја повећане и смањене електронске густине на мапама електростатичког потенцијала са геометријама које представљају екстремне вредности на кривама потенцијалне енергије;
- урађено је поређење преферентних геометрија паралелних интеракција делокализованих  $\pi$ -система пронађених у кристалним

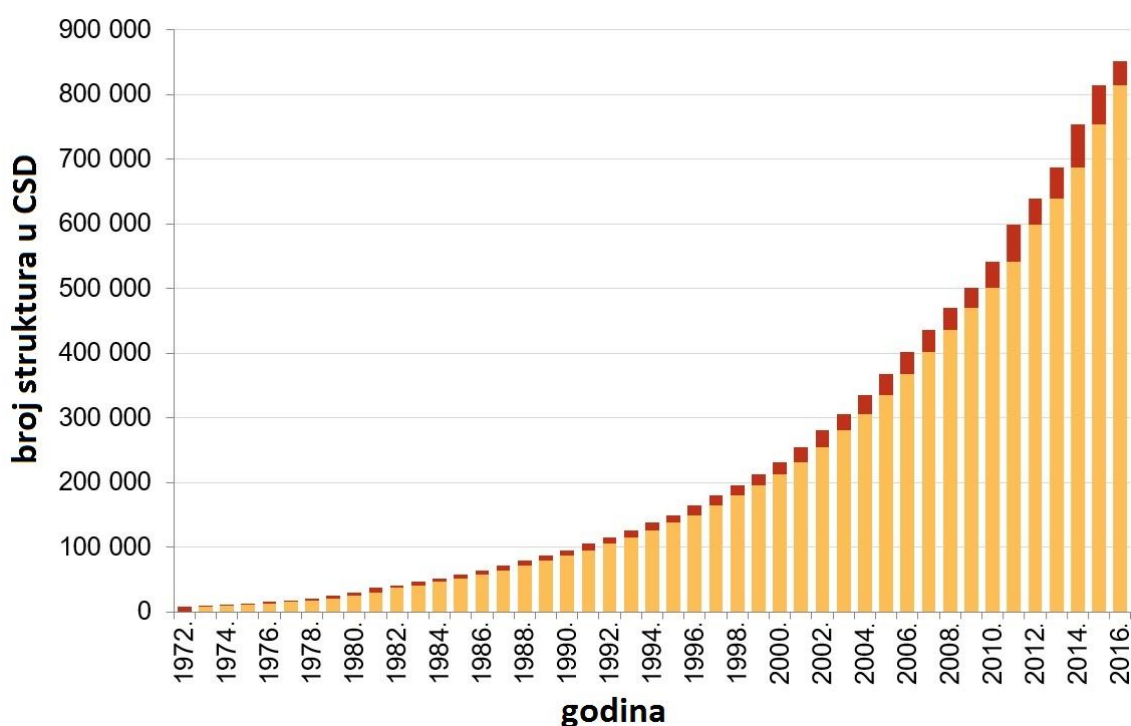
структурама са геометријама минимума на кривама потенцијалне енергије;

- процењен је утицај грађења супрамолекулских структура на геометрије и енергије стекинг интеракција.

Методологија рада на овој докторској дисертацији укратко је представљена и образложена у тексту који следи.

## 2.1. ПРЕТРАЖИВАЊЕ КЕМБРИЧКЕ БАЗЕ СТРУКТУРНИХ ПОДАТАКА

Кристал је врло уређен супрамолекулски систем и, како га је *Dunitz* описао, „супермолекул *par excellence*“.<sup>[94]</sup> Као метода која даје тачне информације о положајима атома, рендгенска структурна анализа постала је кључна у студијама које се баве проучавањем нековалентних интеракција у чврстом стању. С обзиром да је могуће повући паралеле између интеракција у течной и чврстој фази, кристалне структуре могу да послуже као добри модели у процесу дизајна лекова.<sup>[95,96]</sup> Поред тога, кристалне структуре су баланс привлачних и одбојних сила између молекула који их формирају,<sup>[97]</sup> те стога могу да буду добри показатељи природе и јачине нековалентних интеракција које се у њима јављају. Ово је од посебног значаја за инжењеринг кристала и хемију материјала, јер су ове дисциплине у великој мери засноване на нековалентним интеракцијама.<sup>[98-103]</sup>



**Слика 36.** Пораст броја структура у CSD у периоду од 1972. до 2016. године; црвени део траке означава број структура који је додат у базу у току дате године. Слика је преузета са адресе [www.ccdc.cam.ac.uk](http://www.ccdc.cam.ac.uk) и адаптирана.

Проучавање интеракција у кристалним структурама омогућено је постојањем великих кристалографских база података, као што су Протеинска банка података (*Protein Data Bank, PDB*),<sup>[104]</sup> која садржи структуре протеина и нуклеинских киселина, и Кембричка база структурних података (*Cambridge Structural Database, CSD*),<sup>[105]</sup> која садржи кристалне структуре малих молекула (до 500 атома). Број структура у овим базама је врло велик – 2017. године број структура у PDB прешао је 125 хиљада, од чега је око 90% решено рендгенском структурном анализом. Број кристалних структура у CSD је још већи – 2017. године прешао је број од 900 хиљада и у константном је експоненцијалном расту (слика 36).

Резултати проучавања стекинг интеракција хелатних прстенова у кристалним структурама смештеним у CSD описани су у поглављу 1.4.3. Ти резултати су коришћени у овој докторској дисертацији за поређење са резултатима квантнохемијских прорачуна. Поред тога, у овој дисертацији је претраживана CSD како би се проучавале стекинг интеракције  $\eta$ -координованих ароматичних прстенова, конкретно бензена и циклопентадиенил-анјона, као и стекинг интеракције дитиоленских хелатних прстенова. Претрага CSD вршена је на основу структурних и геометријских критеријума, који ће бити описани у одговарајућим поглављима. Додатна ограничења, примењена у свим претрагама CSD које су урађене у оквиру ове дисертације, а која су карактеристична за проучавање нековалентних интеракција,<sup>[26,34,106,107]</sup> су следећа:

- а) разматране су само оне кристалне структуре чији је кристалографски R фактор мањи од 0,1;
- б) узете су у обзир само оне структуре у којима су одређене координате положаја атома, и то без грешака;
- в) узете су у обзир само структуре решене дифракцијом на монокристалу, а одбачене оне које су решене снимањем праха;
- г) нису узете у обзир полимерне структуре;
- д) положаји атома водоника нормализовани су у свим структурама према задатим стандардним дужинама X-H веза (0,983 Å за O-H везе; 1,009 Å за N-H везе; 1,083 Å за C-H везе).

## 2.2. РАЧУНАЊЕ ЕНЕРГИЈЕ НЕКОВАЛЕНТНЕ ИНТЕРАКЦИЈЕ

Када се два молекула **A** и **B** налазе на неком довољно великом растојању, између њих нема интеракције и између њихових базних функција нема преклапања. Када се молекули приближе, они формирају нековалентну интеракцију и граде димер **AB**. Енергија ове нековалентне интеракције ( $\Delta E(AB)$ ) може да се израчуна као разлика између енергије димера ( $E_{AB}^{AB}(AB)$ ) и енергија мономерних јединица ( $E_A^A(A)$  и  $E_B^B(B)$ ):<sup>a</sup>

$$\Delta E(AB) = E_{AB}^{AB}(AB) - E_A^A(A) - E_B^B(B).$$

Међутим, како су базни сетови који се користе у квантохемијским прорачунима коначни скупови орбитала, на растојањима на којима се нековалентне интеракције формирају долази до преклапања базних сетова мономерних јединица **A** и **B**, при чему мономерна јединица **A** користи и сопствени базис и део базиса мономерне јединице **B**, док мономерна јединица **B** користи и сопствени базис и део базиса мономерне јединице **A**. Услед коришћења већег базиса мономера унутар димера, члан  $E_{AB}^{AB}(AB)$  поседује нижу енергију него што би требало (тј. када би свака мономерна јединица користила само свој базис), па је вредност  $\Delta E$  нижа него што би требало. Овај проблем познат је као грешка суперпозиције базиса (*basis set superposition error*, **BSSE**).

Један од начина да се превазиђе грешка суперпозиције базиса зове се корекција противтежом (*counterpoise (CP) correction*),<sup>[108]</sup> у којој обе мономерне јединице могу да користе оба базиса, тј. да имају потпуно једнаке базне скупове:

$$\Delta E_{CP}(A) = E_A^{AB}(A) - E_A^A(A);$$

$$\Delta E_{CP}(B) = E_B^{AB}(B) - E_B^B(B).$$

Енергија интеракције се онда може кориговати за ове две вредности:

<sup>a</sup>  $E_Z^Y(X)$  означава енергију јединице X израчунату помоћу базиса Y, ако се јединица налази у геометрији Z



$$\begin{aligned}\Delta E_{CP}(AB) &= \Delta E(AB) - \Delta E_{CP}(A) - \Delta E_{CP}(B) = \\ &= E_{AB}^{AB}(AB) - E_A^A(A) - E_B^B(B) - [E_A^{AB}(A) - E_A^A(A)] - [E_B^{AB}(B) - E_B^B(B)].\end{aligned}$$

Овим се добија коначан израз за кориговану енергију интеракције:

$$\Delta E_{CP}(AB) = E_{AB}^{AB}(AB) - E_A^{AB}(A) - E_B^{AB}(B).$$

Ову енергију је потребно даље кориговати уколико приликом грађења димера долази до промене у геометријама мономера. Међутим, приликом рачунања енергија интеракција у овој докторској дисертацији геометрије мономера су биле ригидне, те није било потребе за вршењем геометријске корекције.

У оквиру ове докторске дисертације енергије стекинг интеракција израчунаване су и некоригованим и коригованим приступом. Наиме, површине потенцијалне енергије рачунате су дисперзионо-коригованим методама теорије функционала густине, које показују мале вредности грешке суперпозиције базиса.<sup>[109]</sup> Ово доводи до тога да се CP корекција често не врши, како због уштеде у времену, тако и због тога што је некоригована енергија некад тачнија од кориговане, тј. у бољој је сагласности са референтном вредношћу.

### 2.3. ДЕКОМПОЗИЦИЈА ЕНЕРГИЈЕ НЕКОВАЛЕНТНЕ ИНТЕРАКЦИЈЕ

Енергија сваке нековалентне интеракције може се поделити у неколико компоненти, од којих свака носи неку информацију о природи те интеракције. Најпознатија анализа декомпозиције енергије (*Energy Decomposition Analysis, EDA*) је она коју је развио *Morokuma*.<sup>[110-112]</sup> Ова EDA начелно дели укупну енергију интеракције у три компоненте:

$$\Delta E = ES + CORR + ER,$$

где је:

*ES* – **електростатичка** енергија (*Electrostatics*), која подразумева привлачење или одбијање између перманентних мултипола изолованих мономера;

*CORR* – енергија **корелације електрона** (*Correlation*), чији је најзначајнији део **дисперзија**, а подразумева привлачење услед тренутне и симултане поларизације оба интерагујућа молекула;

*ER* – компонента **одбијања и измене** (*Exchange Repulsion*), која представља компоненту одбијања електрона делимично компензовану њиховом изменом (с обзиром да је реч о честицама које се не могу разликовати).<sup>[113]</sup>

Ове компоненте нису суштински утемељене у физичкој реалности, али су веома добри математички модели за опис расподеле наелектрисања у димеру у коме је успостављена нековалентна интеракција.<sup>[113,114]</sup>

Како метода самосагласног поља (*Self-Consistent Field*), позната још као *Hartee-Fock* метода (HF), у потпуности занемарује корелацију електрона, док метода заснована на пертурбационој теорији другог реда *Møller*-а и *Plesset*-а (*Møller/Plesset perturbative theory of the 2<sup>nd</sup> order, MP2*)<sup>[115]</sup> унапређује HF методу додајући јој енергију корелације, корелациона компонента се може добити као разлика енергија интеракције израчунатих овим два методама:

$$CORR = \Delta E(MP2/basis) - \Delta E(HF/basis),$$

где се *basis* односи на базни сет функција коришћен да се опишу атомске орбитале. Овај приступ имплицира да се енергија израчуната HF методом

састоји из електростатичке и компоненте одбијања и измене. Електростатичка енергија се израчунава као енергија интеракције између дистрибуираних мултипола мономера добијених из њихових таласних функција.<sup>[116]</sup> На крају, компонента одбијања и измене се добија као разлика енергије израчунате HF методом и електростатичке енергије:

$$ER = \Delta E(HF/basis) - ES.$$

Како се за приказану декомпозицију енергије интеракције мора користити MP2 метода, кључна ствар је изабрати базни сет чијим ће коришћењем ова метода дати приближно тачне енергије интеракције. Преглед базних сетова који су у овој дисертацији коришћени приликом декомпозиције енергије, као и за рачунање осталих енергија интеракција дат је у *табели 9*.

**Табела 9.** Базни сетови коришћени у овој дисертацији; назначено је постојање поларизационих и дифузних функција; за неке прелазне метале коришћени су псеудопотенцијали.

базни сет	метали за које су коришћени псеудопотенцијали	референце
6-31G(d)	-	[117-120]
6-31G(d,p)	-	
6-31+G(d)	-	[117-121]
6-31+G(d,2p)	-	
6-311G(d,2p)	-	[120,122-125]
SDD	Ni	[126]
def2-TZVP	Pd, Pt	[127]
cc-pVTZ	Pd, Pt	[128]
aug-cc-pVDZ	Pd, Pt	[128-130]
aug-cc-pVTZ	Pd, Pt	[128,130]
aug-cc-pVQZ	Pd, Pt	[128,130]

## 2.4. „ТАЧНА“ ЕНЕРГИЈА НЕКОВАЛЕНТНЕ ИНТЕРАКЦИЈЕ – CCSD(T)/CBS ЕНЕРГИЈА

Најтачнијом енергијом неке интеракције сматра се она која је израчуната методом куплованих кластера са једноструким, двоструким и неитеративним троструким ексцитацијама са потпуним базним сетом (*Coupled Cluster with Single, Double and non-iterative Triple excitations with Complete Basis Set, CCSD(T)/CBS*).<sup>[131,132]</sup> Ова метода се често назива и **златним стандардом квантне хемије**.<sup>[133]</sup> Како потпуни базни сет не може да се дефинише, прибегава се одређивању ове енергије применом математичких метода, а помоћу енергија израчунатих великим базним сетовима. Међутим, мана CCSD(T) методе је то што је рачунарски веома захтевна, те се не може користити за прорачуне са великим базним сетовима. Стога се користе енергије израчунате MP2 методом, која је рачунарски значајно мање захтевна од CCSD(T) методе. Наиме, зависност MP2 енергије од базног сета у доброј је сагласности са зависношћу CCSD(T) енергије од базног сета.<sup>[132]</sup> Ово у пракси значи да је разлика у енергијама израчунатим коришћењем потпуног базиса (CBS) и базиса средње величине једнака за MP2 и CCSD(T) методу; најчешће се користи неки корелационо-конзистентни базни сет са дифузним функцијама, као што је aug-cc-pVDZ:

$$\begin{aligned} \Delta E(\text{MP2/CBS}) - \Delta E_{\text{CP}}(\text{MP2/aug-cc-pVDZ}) &= \\ &= \Delta E(\text{CCSD(T)/CBS}) - \Delta E_{\text{CP}}(\text{CCSD(T)/aug-cc-pVDZ}). \end{aligned}$$

Уколико се одреди MP2 енергија са потпуним базисом (MP2/CBS), а MP2 и CCSD(T) енергије израчунају помоћу aug-cc-pVDZ базног сета, може се проценити вредност CCSD(T)/CBS енергије интеракције:

$$\begin{aligned} \Delta E(\text{CCSD(T)/CBS}) &= \\ &= \Delta E_{\text{CP}}(\text{CCSD(T)/aug-cc-pVDZ}) + \Delta E(\text{MP2/CBS}) - \Delta E_{\text{CP}}(\text{MP2/aug-cc-pVDZ}). \end{aligned}$$

Постоји неколико метода за одређивање MP2/CBS енергије, од којих је најшире у употреби метода по *Helgaker*-у.<sup>[134]</sup> Ова метода користи енергије

интеракција израчунате HF и MP2 методама, као и CORR енергије добијене из њихове разлике, а све применом корелационо-конзистентних базних сетова са дифузним функцијама, конкретно aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ и aug-cc-pVQZ. Енергија добијена HF методом екстраполира се до потпуног базног сета према формули:

$$\Delta E(HF/CBS) = \frac{\Delta E(HF/aXZ) \cdot \exp(-1,63(X+1)) - \Delta E(HF/a(X+1)Z) \cdot \exp(-1,63X)}{\exp(-1,63(X+1)) - \exp(-1,63X)},$$

при чему  $aXZ$  означава aug-cc-pVXZ базни сет.

Даље се корелациона енергија екстраполира до потпуног базног сета формулом:

$$CORR/CBS = \frac{(X+1)^3 \cdot CORR/a(X+1)Z - X^3 \cdot CORR/aXZ}{(X+1)^3 - X^3}.$$

Коефицијент и ознака  $X$  у овим формулама зависи од употребљених базних сетова:

- $X = 2$ , уколико се користе aug-cc-pVDZ и aug-cc-pVTZ базни сетови, чиме се врши **D** → **T** екстраполација;
- $X = 3$ , уколико се користе aug-cc-pVTZ и aug-cc-pVQZ базни сетови, чиме се врши **T** → **Q** екстраполација

**T** → **Q** екстраполација је тачнија јер су коришћени базни сетови са више функција, тј. ближи потпуном базном сету. Међутим, у многим случајевима се **D** → **T** екстраполацијом добијају приближно једнако тачне вредности,<sup>[8]</sup> те се и она може користити уколико ако се до енергија израчунатих помоћу aug-cc-pVQZ базиса тешко долази. На крају се MP2/CBS енергија добија као збир HF и корелационе енергије на комплетном базису:

$$\Delta E(MP2/CBS) = \Delta E(HF/CBS) + CORR/CBS.$$

Најновију методу екстраполације развили су Mackie и DiLabio,<sup>[135]</sup> а она се заснива на томе да би уз потпуни базни сет некоригована и CP коригована енергија интеракције требало да буду једнаке, тј. да грешка суперпозиције

базног сета не би постојала уколико би базис био бесконачан, јер би тако сваки молекул имао на располагању исти бесконачни скуп атомских орбитала. Екстраполација кориговане ( $\Delta E_{CP}$ ) и некориговане ( $\Delta E_{no\ CP}$ ) MP2 енергије до бесконачног базиса по овој методи врши се по  $T \rightarrow Q$  принципу, односно помоћу енергија израчунатих великим базним сетовима aug-cc-pVTZ и aug-cc-pVQZ, према следећим формулама:

$$\begin{aligned} \Delta E_{CP}(MP2/CBS) &= \\ &= \frac{410,0625 \cdot \Delta E_{CP}(MP2/aug-cc-pVQZ) - 150,0625 \cdot \Delta E_{CP}(MP2/aug-cc-pVTZ)}{260}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta E_{no\ CP}(MP2/CBS) &= \\ &= \frac{410,0625 \cdot \Delta E_{no\ CP}(MP2/aug-cc-pVQZ) - 150,0625 \cdot \Delta E_{no\ CP}(MP2/aug-cc-pVTZ)}{260}. \end{aligned}$$

Као коначна MP2/CBS енергија интеракције узима се средња вредност некориговане и кориговане енергије:

$$\Delta E(MP2/CBS) = \frac{\Delta E_{CP}(MP2/CBS) + \Delta E_{no\ CP}(MP2/CBS)}{2}.$$

У овој докторској дисертацији је за рачунање CCSD(T)/CBS енергија стекинг интеракција хелатних прстенова коришћена метода коју су развили *Mackie* и *DiLabio*, јер долази до MP2/CBS енергије  $T \rightarrow Q$  екстраполацијом. Прорачуни CCSD(T)/CBS енергија стекинг интеракција  $\eta$ -координованих ароматичних прстенова и дитолених хелатних прстенова су значајно захтевнији због већег броја електрона, те је стога код њих за одређивање MP2/CBS енергије коришћена *Helgaker*-ова метода са  $D \rightarrow T$  екстраполацијом. Прорачуни на системима високе симетрије су показали да су разлике између енергија добијених *Helgaker*-овом и *Mackie/DiLabio* методом релативно мале, што оправдава коришћење мање захтевног (*Helgaker*  $D \rightarrow T$ ) приступа.

## 2.5. ФУНКЦИОНАЛИ ГУСТИНЕ КОЈИ УКЉУЧУЈУ ДИСПЕРЗИЈУ

Иако је најтачнија за рачунање енергија нековалентних интеракција, CCSD(T) метода је истовремено и рачунарски најзахтевнија. Неопходност огромних рачунарских ресурса за CCSD(T) прорачуне и њихово веома дуго трајање ограничавају њихову употребу. Ово се нарочито односи на системе који садрже много атома, а још више на оне системе који садрже атоме прелазних метала. Из тих разлога, у овој докторској дисертацији су CCSD(T)/CBS прорачуни рађени само за поједине геометрије стекинг интеракција и коришћени као полазна основа за даље рачунање. С обзиром да је дисперзиона компонента енергије интеракције веома важна код стекинг интеракција,<sup>[26,55,57,75]</sup> за прорачуне површина потенцијалне енергије у овој докторској дисертацији коришћене су методе теорије функционала густине (*Density Functional Theory*, **DFT**) које укључују дисперзију. Ове методе су показале одличне резултате у проучавању стекинг интеракција ароматичних<sup>[26]</sup> и хетероароматичних молекула,<sup>[34]</sup> што је био још један мотив за њихово коришћење.

Укључење дисперзије у теорију функционала густине развијено је услед тога што класични функционали густине нису били у стању да опишу дисперзионе интеракције.<sup>[136]</sup> Међу разним методама које су покушале да реше овај проблем издвојиле су се две групе метода:

- високо параметризовани семилокални функционали густине, познати као **Минесота (M) функционали**, који су делом конструисани за системе са прелазним металима;<sup>[137]</sup>
- функционали са емпиријском дисперзионом корекцијом, познати као **DFT-D функционали**, који су параметризовани на органским молекулима.<sup>[109]</sup>

Док Минесота функционали у току самог рачунања укључују дисперзију, DFT-D функционали подразумевају да се дисперзиона енергија израчуна

накнадно и потом дода уобичајеној DFT енергији. Општи израз рачунања дисперзионе корекције ( $E_{DISP}$ ) гласи:

$$E_{DISP} = - \sum_{AB} \sum_{n=6,8,10} s_n \frac{C_n^{AB}}{R_{AB}^n} f_{damp}(R_{AB}),$$

где је:

- $C_n^{AB}$  – средњи (изотропни) коефицијент n-тог реда ( $n = 6, 8, 10$ ) атомског пара АВ;
- $R_{AB}$  – растојање између атома А и В;
- $s_n$  – глобални скалирајући фактор, који подешава корекцију до одбојног дела одговарајућег функционала;
- $f_{damp}$  – пригушујућа функција, која одређује опсег дисперзионе корекције.

Прва дисперзиона корекција (DFT-D1) коришћена је 2004. године, али су емпиријски коефицијенти већ 2006. године побољшани, чиме су добијене DFT-D2 методе. Даљим побољшавањем и укључивањем нових параметара и функција настале су DFT-D3 и DFT-D3BJ методе:

- **DFT-D2** – укључују само  $C_6^{AB}$  коефицијенте;<sup>[138]</sup>
- **DFT-D3** – поред  $C_6^{AB}$  укључују и  $C_8^{AB}$  и  $C_{10}^{AB}$  коефицијенте;<sup>[139]</sup>
- **DFT-D3BJ** – уместо оригиналне *Grimme*-иве пригушујуће функције, уведена је пригушујућа функција *Becke-Johnson* типа,<sup>[140]</sup> у покушају да се боље третирају ефекти кратког домета.

Интересантно је да је и за Минесота функционале, иако по дефиницији укључују ефекте дисперзије, урађена емпиријска дисперзиона корекција, чиме су настале методе које ће у овој дисертацији бити означаване као **M-D3** методе. Све варијанте осим првобитне DFT-D1 су данас у широкој употреби и могућности њиховог коришћења за прорачуне енергија стекинг интеракција разматране су у овој докторској дисертацији. Тестирани су сви функционали



овог типа који су имплементирани у програмском пакету *Gaussian 09, D.01* (табела 10).

**Табела 10.** Функционали густине коришћени у овој дисертацији; за сваки функционал назначени су начини укључења дисперзије.

функционал	начин укључења дисперзије				референце
	M*	D2	D3	D3VJ	
PBE	-	+	+	+	[141, 142]
BLYP	-	+	+	+	[143, 144]
BP86	-	+	+	+	[145-147]
BPBE	-	-	+	+	[141, 142]
PBE0	-	-	+	+	[141, 142, 148]
B3PW91	-	-	+	+	[147, 149, 150]
B3LYP	-	+	+	+	[143, 144, 151, 152]
B97	-	+	-	+	[138, 140]
B2PLYP	-	+	-	+	[153]
CAM-B3LYP	-	-	+	+	[154]
LC- $\omega$ PBE	-	-	+	+	[155-157]
$\omega$ B97xD	-	+	-	-	[158]
TPSS	-	+	+	+	[159]
M06-L	+	-	+	-	[160]
M05	+	-	+	-	[161]
M06	+	-	+	-	[137]
M05-2X	+	-	+	-	[162]
M06-2X	+	-	+	-	[137]
M06-HF	+	-	+	-	[163, 164]

\* M се односи на високо параметризоване семилокалне функционале густине, без емпиријске дисперзионе корекције

## 2.6. ОДРЕЂИВАЊЕ ЕФИКАСНОСТИ МЕТОДА ЗА РАЧУНАЊЕ ЕНЕРГИЈА НЕКОВАЛЕНТНИХ ИНТЕРАКЦИЈА

Нека метода се може користити за прорачуне енергија интеракција само ако даје резултате који су у доброј сагласности са CCSD(T)/CBS резултатима за исте молекулске системе. Сагласност DFT метода са укљученом дисперзијом са CCSD(T)/CBS методом може се утврдити једноставним поређењем вредности енергија, али се за систематско испитивање ефикасности метода користи статистички приступ. Као основни статистички параметар за процену **тачности** функционала користи се **корен средњег квадрата грешке** (*Root Mean Square Error*, RMSE):

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (E_i - E_i^{ref})^2},$$

где је:

- $E_i^{ref}$  – (референтна) енергија интеракције система  $i$  израчуната CCSD(T)/CBS методом;
- $E_i$  – енергија интеракције у систему  $i$  израчуната испитиваном методом;
- $N$  – број молекулских система за које су урађени прорачуни.

Овај параметар је најшире коришћен параметар у студијама испитивања ефикасности метода,<sup>[165]</sup> а поред тога и параметар који се минимизује приликом параметризација емпиријских метода. Уз њега се често користи још један параметар који указује на **тачност** функционала, а то је **средња апсолутна грешка** (*Mean Unsigned Error*, MUE):

$$MUE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |E_i - E_i^{ref}|.$$

Ниске вредности ова два параметра указују на то да испитивана метода показује добро слагање са референтном (CCSD(T)/CBS) методом, те да се стога може користити за израчунавање енергија датих интеракција. Параметар RMSD се чешће користи због израженије осетљивости на проблематичне вредности енергија,<sup>[165]</sup> те је у овој дисертацији и коришћен као примарна статистичка грешка.

Параметар који се уобичајено користи за утврђивање систематске грешке јесте једноставно **средња грешка** (*Mean Signed Error, MSE*):

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (E_i - E_i^{ref}).$$

Међутим, овај параметар само даје информацију о просечној вредности грешке, али не говори ништа о томе у којој мери је она конзистентна. Стога је у статистичку студију уведен параметар који до сада није коришћен у студијама испитивања ефикасности метода, а то је **стандардна девијација грешке** (*Signed Error Standard Deviation, SESD*):

$$SESD = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N \left( (E_i - E_i^{ref}) - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (E_i - E_i^{ref}) \right)^2}.$$

Овај параметар је мера **прецизности**, с обзиром да показује колико грешка одступа од своје средње вредности. Уколико је SESD вредност мала, испитивана метода даје сличну вредност грешке у свим системима, те се очекује да криве потенцијалних енергија добијене том методом имају тачан облик, чак и када је метода нетачна (тј. има велику RMSE вредност). Криве потенцијалних енергија хелат-хелат стекинг интеракција израчунате су како методама са малим RMSE вредностима (тачним методама), тако и методама са великим RMSD и малим SESD вредностима (нетачним, али прецизним методама), како би се утврдило да ли могу исправно да предвиде положаје критичних тачака и режиме монотоности.

## 2.7. РАЧУНАЊЕ МАПА ЕЛЕКТРОСТАТИЧКОГ ПОТЕНЦИЈАЛА

Електростатички потенцијал ( $V$ ) који језгра и електрони неког молекула (или јона или атома) стварају у некој тачки  $r$  дефинисан је једначином:<sup>[166]</sup>

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

где је:

$Z_A$  – наелектрисање језгра  $A$ ;

$R_A$  – растојање језгра од тачке  $r$ ;

$\rho(r)$  – електронска густина молекула.

Електростатички потенцијал може имати и позитиван и негативан предзнак, у зависности од тога да ли у датој тачки преовлађује позитиван ефекат језгра или негативан ефекат електрона. Реч је о физичкој величини која се може одредити како експериментално (методама дифракције)<sup>[167]</sup> тако и рачунарским методама.<sup>[40,166]</sup>

Успостављање свих нековалентних интеракција започиње процесом препознавања, који се дешава на релативно великим растојањима и условљен је електростатичким пољем молекула. Како би се одредила места на којима може да дође до формирања нековалентних интеракција, потребно је одредити електростатички потенцијал на површини молекула. На овај начин се електростатички потенцијали могу довести у директну везу са електростатичком компонентом енергије интеракције израчунатом *Morokita* методом, с обзиром да она представља интеракцију између перманентних мултипола изолованих мономера (поглавље 2.3). Након што се интеракција формира, расподела електронске густине у интерагујућим молекулима је промењена, што мења и њихове електростатичке потенцијале.

Површина молекула приликом рачунања електростатичких потенцијала најчешће се дефинише као контура на којој електронска густина

износи  $0,001 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ . Наиме, показано је да таква контура добро третира битна електронска својства молекула, као што су слободни електронски парови,  $\pi$ -електрони и присуство  $\sigma$ -шупљина.<sup>[168-170]</sup> Међутим, за системе који садрже атоме прелазних метала често се користе другачије контуре, највише оне са електронском густином од  $0,004 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ , јер је показано да се на оваквим контурама могу видети разлике у електростатичким потенцијалима изнад атома прелазних метала.<sup>[85,171]</sup> Такав приступ је коришћен и приликом рачунања и конструисања мапа електростатичког потенцијала у овој докторској дисертацији.

## 2.8. ПРОГРАМИ КОРИШЋЕНИ У РАДУ НА ОВОЈ ДОКТОРСКОЈ ДИСЕРТАЦИЈИ

Верзије 5.37 и 5.38 Кембричке базе структурних података (*CSD*) претраживана је помоћу програма *ConQuest* (верзије 1.18 и 1.19).<sup>[172]</sup> Овај програм има врло добро развијен графички интерфејс, те је у њему могуће вршити претрагу цртањем структурних фрагмената и задавањем ограничавајућих параметара.

Све оптимизације геометрија мономера, као и рачунање свих енергија интеракција урађени су у програмском пакету *Gaussian 09*, верзије В.01 и D.01.<sup>[173]</sup> Верзија В.01 коришћена је за прорачуне *ab initio* методама (HF, MP2 и CCSD(T)), док је верзија D.01 коришћена за прорачуне DFT-D методама.

Дистрибуирани мултиполи мономера за рачунање електростатичке енергије израчунавани су из гаусијанских таласних функција помоћу програма *GDMA*.<sup>[174]</sup> Електростатичке енергије су израчунаване из добијених мултипола у програму *Orient 4.9*.<sup>[116]</sup>

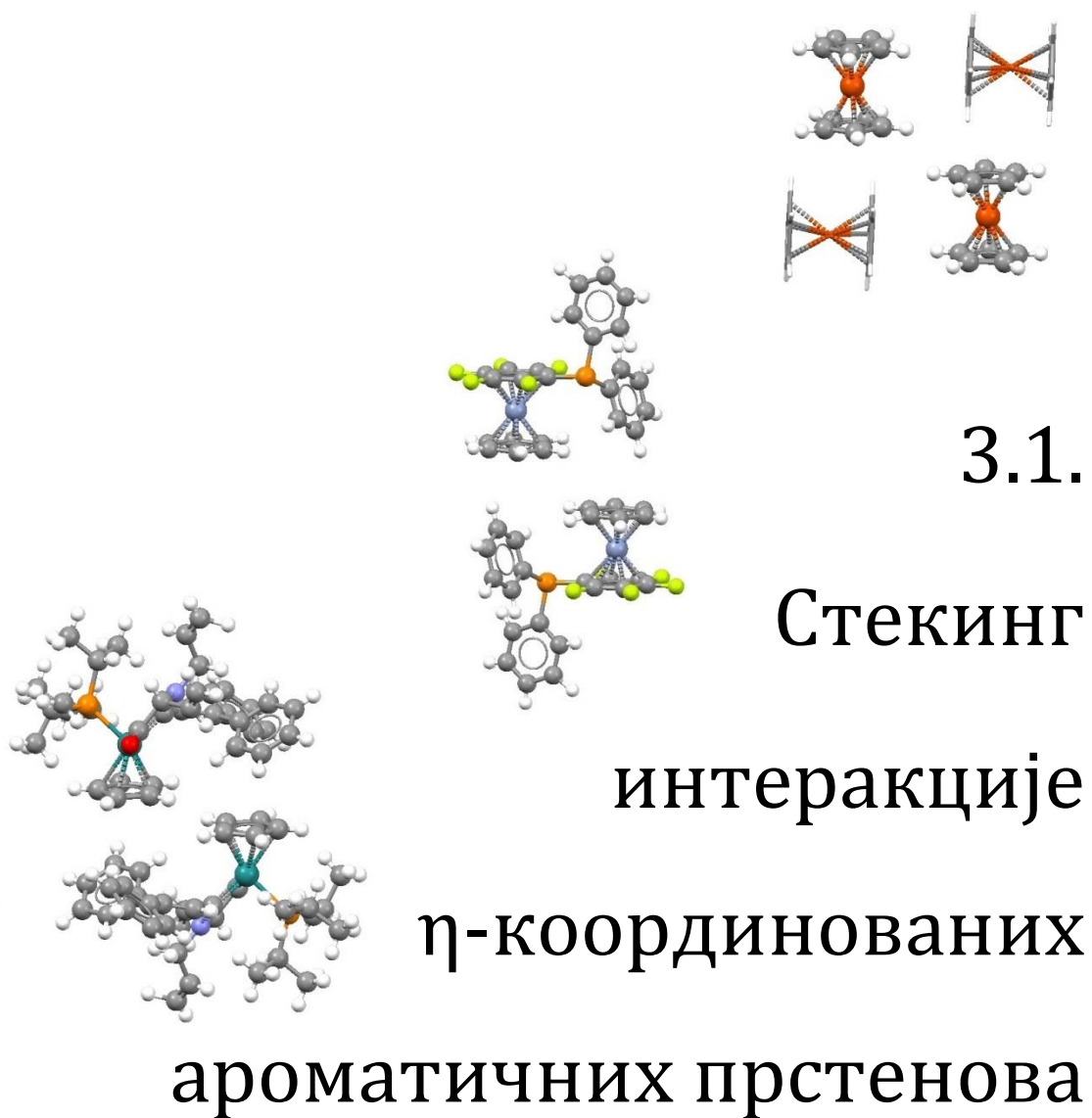
Мапе електростатичких потенцијала испитиваних молекула конструисане су помоћу гаусијанских таласних функција у програмима *gOpenMol 3.0*<sup>[175]</sup> и *WFA SAS*.<sup>[166]</sup>

За визуелизацију кристалних структура коришћен је програм *Mercury 3.9*.<sup>[176]</sup> Овај програм је коришћен и за манипулацију кристалним структурама и прављење слика тродимензионалних структура молекула. Структурне формуле молекула цртане су у програму *ChemSketch*.

Статистичка обрада резултата и цртање графика урађени су у програму *MS Excel 2010*.

3.

РЕЗУЛТАТИ  
И ДИСКУСИЈА





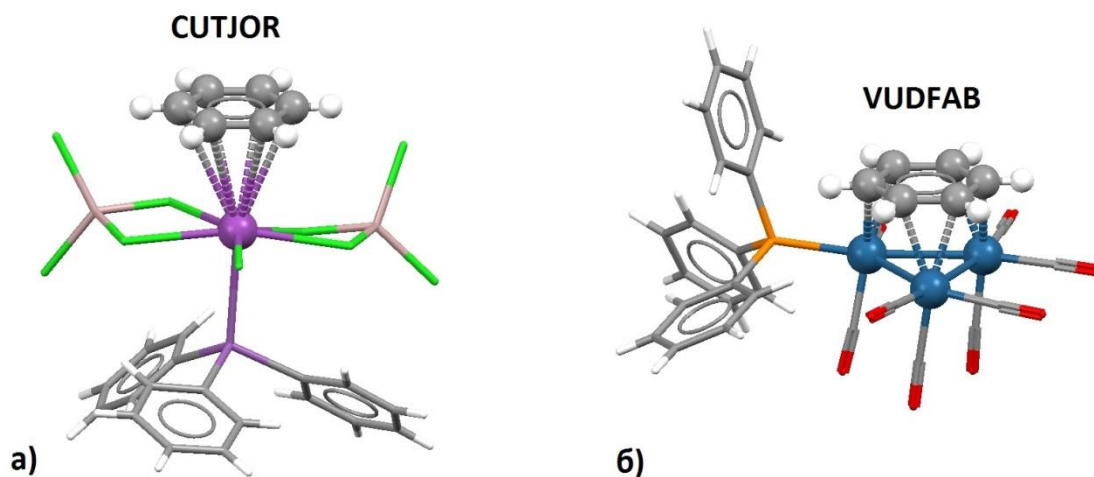
### 3.1.1. Стекинг интеракције између $\eta$ -координованих ароматичних прстенова у кристалним структурама

Верзија 5.37 Кембричке базе структурних података претраживана је како би се пронашле кристалне структуре које садрже координоване молекуле бензена и циклопентадиенил-анјоне.<sup>[28,177,178]</sup> Приликом претраге кристалних структура које садрже координовани бензен, овај лиганд је у програму *ConQuest 1.18* дефинисан на два начина:<sup>[177]</sup>

- 1) може се нацртати структура бензена, а потом дефинисати да је сваки атом угљеника у њему везан за 4 атома (који би требало да буду два атома угљеника у прстену, један атом водоника и атом прелазног метала);
- 2) могу се нацртати бензен и атом прелазног метала, а потом сваки атом угљеника повезати са атомом прелазног метала (са остављеном могућношћу да ове везе буду било ког типа).

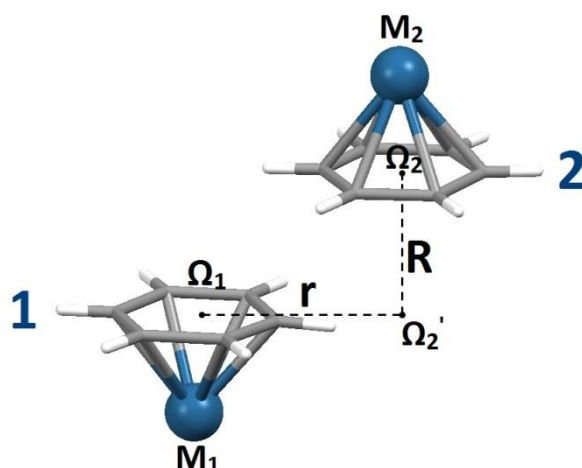
Међутим, ова два начина дефинисања координације дала су различит број структура. Дефинисањем координованог бензена на први начин добијено је 595 кристалних структура, док други начин даје 555 структура. Прегледањем 40 структура које су се појавиле само у првој претрази, утврђено је да у већини њих бензен формира катјон/ $\pi$  интеракције са атомима метала који нису прелазни (у највећој мери калијум, натријум и бизмут, *слика 37а*). Наиме, постоји велика разлика у растојању између атома метала и центра ароматичног прстена приликом формирања катјон/ $\pi$  интеракција (око 3,0 Å за интеракције између  $K^+$  јона и  $C_6$  ароматичног прстена)<sup>[179]</sup> и приликом формирања органометалног једињења (око 1,6 Å за *бис*(бензен)хром).<sup>[180]</sup> Поред тога, у мањем броју структура три атома неког прелазног метала само делимично координују исти молекул бензена, што доводи до његовог потпуног координовања (*слика 37б*).<sup>[181]</sup> Како је у описаним случајевима реч о формирању нековалентних интеракција између метала и бензена, односно нетипичном формирању хемијских веза у органометалним једињењима, овакве структуре су изостављене из испитивања стекинг интеракција

између координованих ароматичних лиганата. Стога је за дефинисање и координованог бензена и координованог циклопентадиенил-анјона коришћен опис под 2, иако оваква претрага изискује више времена.



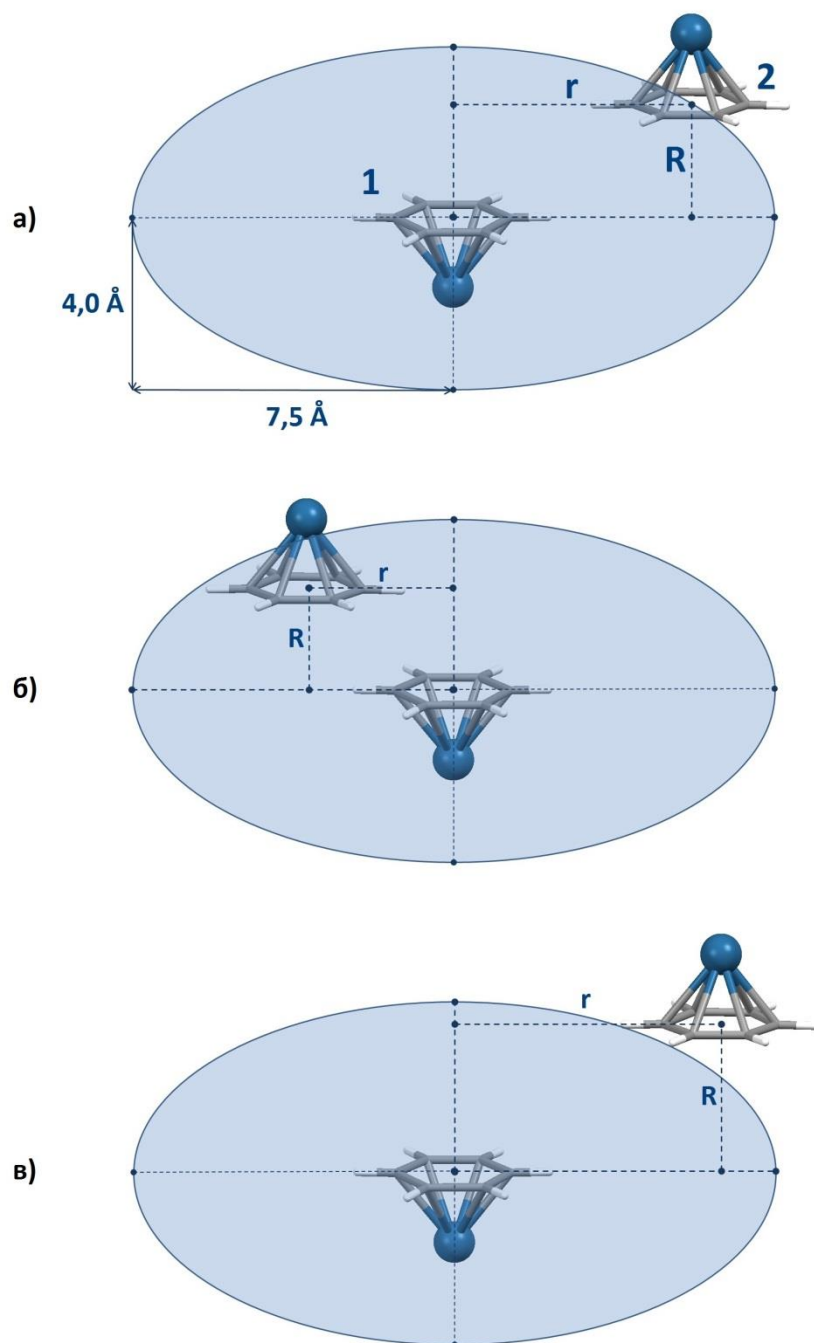
**Слика 37.** Структура није разматрана као  $\eta^6$  координовани бензен у органометалном једињењу уколико је реч о металу из групе *s* или *p* елемената који са бензеном формира катјон/ $\pi$  интеракцију (као бизмут и бензен са великим метал-центар растојањем од 3,112 Å, **а**)<sup>[182]</sup> или уколико је реч о више атома прелазних метала од којих сваки делимично координује бензен, чинећи га  $\eta^6$ -координованим (као три кластерована атома осмијума од којих сваки има  $\eta^2$ -координацију бензена, **б**).<sup>[183]</sup>

Претраге CSD подразумевале су проналажење свих контаката између ароматичних лиганата између чијих равни је формиран угао мањи од 10°, а растојање између њихових центара је краће од 8,0 Å. Просторни односи између два паралелна ароматична лиганда потом су утврђени параметрима типичним за стекинг интеракције, а то су хоризонтално померање (*r*) и нормално растојање (*R*) између интерагујућих прстенова (*слика 38*). На основу претходних студија познато је да стекинг интеракције између два ароматична система могу да постоје на прилично великим хоризонталним померањима,<sup>[26,27,184]</sup> као и да са порастом хоризонталног померања опадају вредности оптималних нормалних растојања, те да одговарајући опсег највише одговара облику елипсе (*слика 6б*).<sup>[26,27]</sup>



**Слика 38.** Модел-систем коришћен за проналажење стекинг интеракција између два координована молекула бензена у CSD кристалним структурама. Угао између равни бензена је мањи од  $10^\circ$ .  $\Omega_1$  и  $\Omega_2$  су центри прстенова 1 и 2, док  $\Omega_2'$  представља пројекцију центра прстена 2 на раван прстена 1. Нормално растојање између равни прстенова одређује се као растојање између центра  $\Omega_2$  и његове пројекције  $\Omega_2'$  на раван прстена 1. Хоризонтално померање прстенова представља растојање од центра прстена 1 ( $\Omega_1$ ) до пројекције  $\Omega_2'$  на његову раван.

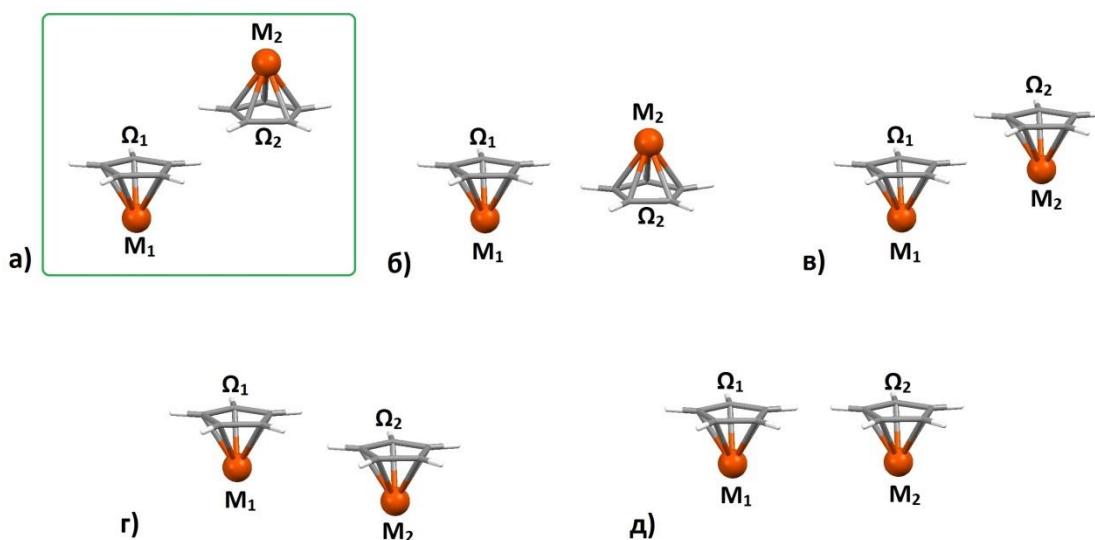
Елипса која описује опсег стекинг интеракција између два ароматична лиганда налази се у равни коју формирају праве хоризонталног померања и нормалног растојања, док је њен центар заправо центар једног од интерагујућих прстенова. Дужина краће полуосе ове елипсе има вредност  $4,0 \text{ \AA}$  (слика 39а), с обзиром да су стекинг интеракције између два молекула бензена у еклипсној оријентацији прилично слабе за нормална растојања већа од  $4,0 \text{ \AA}$ .<sup>[26]</sup> Дужа полуоса ове елипсе има дужину од  $7,5 \text{ \AA}$  (слика 39); наиме, уколико се размотре *van der Waals*-ови полупречници атома, атом водоника у молекулу бензена простире се до хоризонталног померања од приближно  $3,7 \text{ \AA}$  (видети слику 5б), те за димер бензена треба користити двоструку вредност. Уколико се центар другог интерагујућег прстена налази унутар простора ограниченог овом елипсом (или на самој елипси, слика 39а,б), формирана је стекинг интеракција између два ароматична лиганда. Уколико се центар другог прстена налази изван елипсе, нема стекинг интеракције (слика 39в).



**Слика 39.** Елипса чији је центар истовремено центар једног од прстенова, а која дефинише опсег стекинг интеракција између два координована молекула бензена (а). Стекинг интеракција је формирана уколико се центар другог прстена налази унутар елипсе (б). Уколико се центар другог прстена налази изван ове елипсе (в), нема стекинг интеракције.<sup>а</sup>

<sup>а</sup> У математичком смислу мора да важи  $\frac{R^2}{4,0^2} + \frac{r^2}{7,5^2} \leq 1$  како би центар другог прстена био унутар елипсе.

Приликом испитивања стекинг интеракција између координованих ароматичних прстенова могу се јавити и контакти код којих постоји директна интеракција метала једног молекула са ароматичним лигандом другог молекула. Како би се то избегло, уведени су додатни параметри.<sup>[177]</sup> Коришћена су четири угла које формирају атоми прелазних метала и центри ароматичних прстенова, који су означени као  $M_1-\Omega_1-\Omega_2$ ,  $M_2-\Omega_2-\Omega_1$ ,  $M_1-\Omega_1-M_2$  и  $M_2-\Omega_2-M_1$  (слика 40). Како би се формирала стекинг интеракција између два ароматична лиганда у којима нема директног учешћа атома прелазних метала, сва четири угла морају бити већа од  $90^\circ$  (слика 40а). Уколико је барем један од ова четири угла мањи од  $90^\circ$ , атом прелазног метала једног молекула директно интерагује са лигандом другог молекула (слика 40б-д), те су такви контакти изостављени из резултата претраге.



**Слика 40.** У претрагама су тражени само контакти код којих нема директних контаката између метала једног молекула и ароматичног лиганда другог молекула; код оваквих контаката углови  $M_1-\Omega_1-\Omega_2$ ,  $M_2-\Omega_2-\Omega_1$ ,  $M_1-\Omega_1-M_2$  и  $M_2-\Omega_2-M_1$  су сви већи од  $90^\circ$  (а). Уколико је неки од ових углова мањи од  $90^\circ$ , бар један метал директно интерагује са лигандом другог молекула, те су ти контакти изостављени из резултата претраге; б)  $M_1-\Omega_1-\Omega_2 < 90^\circ$ ,  $M_2-\Omega_2-\Omega_1 < 90^\circ$ , в)  $M_2-\Omega_2-\Omega_1 < 90^\circ$ ,  $M_2-\Omega_2-M_1 < 90^\circ$ , г)  $M_1-\Omega_1-\Omega_2 < 90^\circ$ ,  $M_1-\Omega_1-M_2 < 90^\circ$ ,  $M_2-\Omega_2-M_1 < 90^\circ$ , д)  $M_1-\Omega_1-M_2 < 90^\circ$ ,  $M_2-\Omega_2-M_1 < 90^\circ$ .

С обзиром на значајно већи број кристалних структура које садрже координоване циклопентадиенил-анјоне, и број стекинг интеракција које

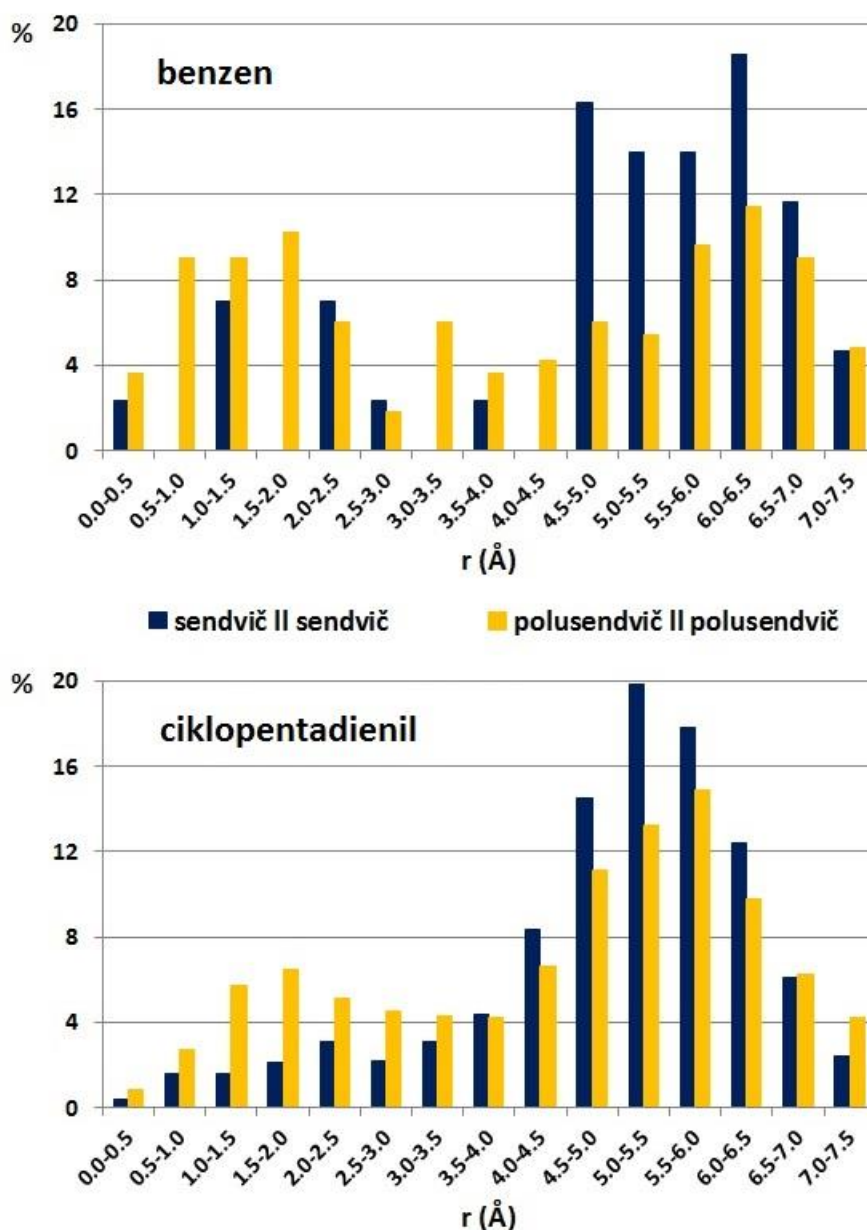
ови лиганди међусобно граде значајно је већи од стекинг интеракција између координованих бензена (*табела 11*). Како се оба лиганда у већој мери јављају у полусендвич-једињењима, то је и број стекинг интеракција између полусендвич-једињења већи од броја стекинг интеракција између сендвич-једињења (*табела 11*). Како би се испитао утицај преосталих лиганада у датим једињењима, добијени резултати анализирани су посебно за сендвич-и полусендвич-једињења.

**Табела 11.** Број стекинг интеракција између координованих молекула бензена, односно циклопентадиенил-анјона у кристалним структурама у CSD.

	<b>бензен</b>	<b>циклопентадиенил</b>
<b>полусендвич-једињења</b>	166	4914
<b>сендвич-једињења</b>	46	2085

Расподеле вредности хоризонталних померања за стекинг интеракције између координованих бензена (*слика 41*) показују да код сендвич-једињења доминирају стекинг интеракције на великим хоризонталним померањима.<sup>[177,178]</sup> Наиме, хоризонтално померање веће од 4,5 Å има 79,1% свих стекинг интеракција (*табела 12*), са врло израженим и широким максимумом расподеле у опсегу од 4,5 до 7,0 Å. Мала хоризонтална померања код сендвич-једињења бензена су веома мало заступљена, са заступљеношћу у распонима 1,0-1,5 Å и 2,0-2,5 Å од свега 7% (*слика 41*). Расподела је код полусендвич-једињења нешто другачија. Наиме, код ових једињења хоризонтална померања мања од 4,5 Å ипак доминирају, са 53,6% заступљености и широким максимумом у опсегу од 0,5 до 2,5 Å. Максимум за велика хоризонтална померања јавља се у распону од 5,5 до 7,0 Å (*слика 41*). Међутим, вредности хоризонталних померања од 6,0 до 6,5 Å су најчешћа за стекинг интеракције између бензена у полусендвич-једињењима, са заступљеношћу од 11,4% (*слика 41*). Занимљиво је да је заступљеност оријентација блиских еклипсној ( $r = 0,0-0,5$  Å) веома мала за оба типа

једињења, што је била карактеристика и некоординованих молекула бензена.<sup>[26]</sup>



**Слика 41.** Расподела вредности хоризонталних померања у стекинг интеракцијама између координованих молекула бензена, односно циклопентадиенил-анјона у кристалним структурама из CSD.

Код сендвич-једињења циклопентадиенил-анјона доминирају стекинг интеракције на великим хоризонталним померањима, али у нешто мањем проценту него код бензена (73,1%, *табела 12*).<sup>[178]</sup> Максимум ове расподеле је широк и налази се у опсегу од 4,5 до 6,5 Å (*слика 41*). Поред тога, јавља се

максимум у опсегу 2,0-2,5 Å, али је овај максимум слабо изражен (3,1%). Слично као код координованог бензена, стекинг интеракције на великим хоризонталним померањима су типичније за сендвич-једињења циклопентадиенил-лиганда, али су оне доминантне и код полусендвич-једињења (59,5%, *табела 12*), што код координованог бензена није био случај. Максимум расподеле код полусендвич-једињења циклопентадиенил-анјона јавља се у истом распону као код сендвич-једињења (4,5-6,5 Å, *слика 41*). Међутим, постоји знатно израженији максимум на малим хоризонталним померањима, чије средиште има распон од 1,5-2,0 Å, са заступљеношћу од 6,5% (*слика 41*). Заступљеност еклипсне оријентације је још мања него код координованог бензена (*слика 41*).

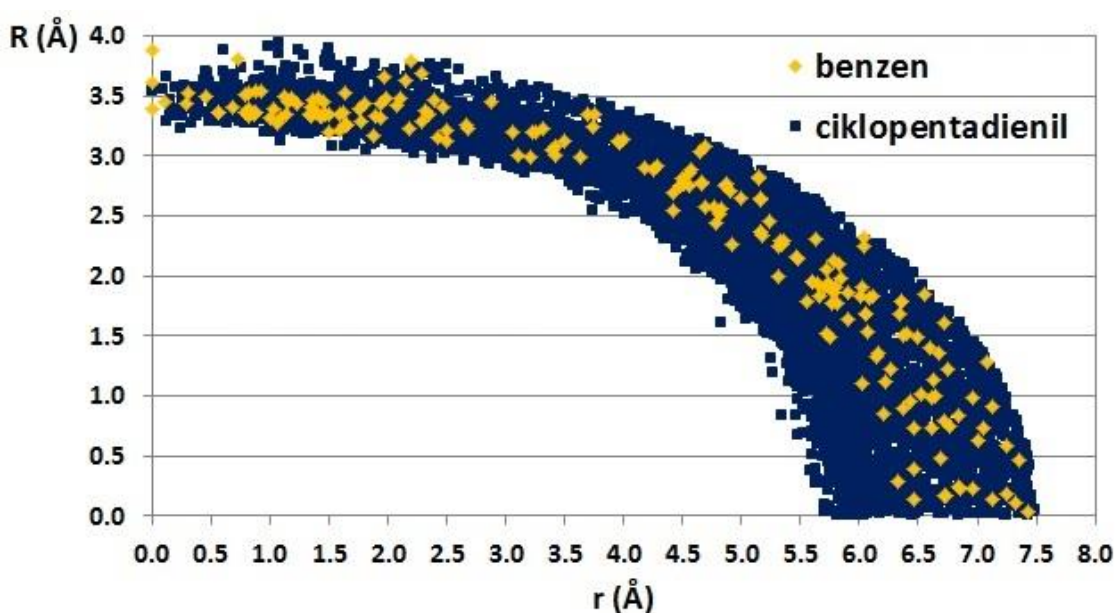
**Табела 12.** Заступљеност стекинг интеракција на великим хоризонталним померањима између ароматичних лиганда у кристалним структурама из CSD.

	<b>бензен</b>	<b>циклопентадиенил</b>
<b>полусендвич-једињења</b>	46,4%	59,5%
<b>сендвич-једињења</b>	79,1%	73,1%

Нормална растојања између координованих бензена на малим хоризонталним померањима краћа су него код некоординованих бензена.<sup>[28,177]</sup> Наиме, док су код некоординованих бензена нормална растојања у највећој мери дужа од 3,5 Å (видети *слику 4б*), код координованих бензена су готово сва нормална растојања краћа од 3,5 Å (*слика 42*). Такође, код некоординованих бензена сва нормална растојања су краћа од 3,0 Å на хоризонталним померањима већим од 5,0 Å (*слика 4б*), док код координованих бензена већ на померањима већим од 4,0 Å нема нормалних растојања дужих од 3,0 Å (*слика 42*). Из оваквих трендова се може закључити да су за стекинг интеракције између координованих бензена карактеристична краћа нормална растојања него између некоординованих бензена. Нормална растојања између координованих циклопентадиенил-анјона који формирају стекинг интеракције јављају се у ширим распонима,



али генерално могу да буду још краћа него код координованих бензена (слика 42). Ово је посебно изражено на великим хоризонталним померањима, те се тако нормална растојања између циклопентадиенил-лиганада краћа од 1,5 Å јављају већ код хоризонталних померања од 5,3 Å, док је код координованих бензена то типично за померања већа од 6,0 Å (слика 42). Овакав тренд се може објаснити тиме што су циклопентадиенил-лиганди мањи од бензена.



**Слика 42.** Однос нормалних растојања и хоризонталних померања за стекинг интеракције између ароматичних лиганада у кристалним структурама из CSD.

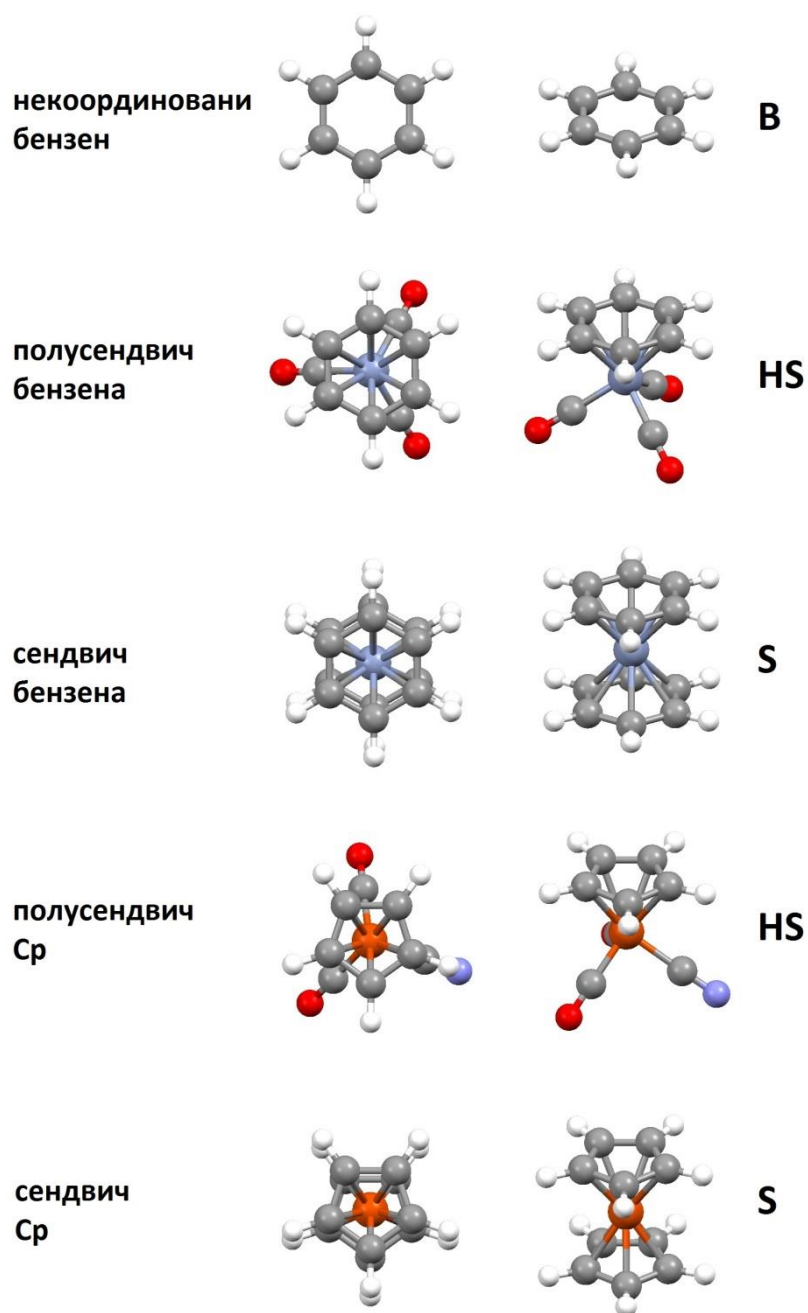
На основу процентуалне заступљености стекинг интеракција на великим хоризонталним померањима може се уочити да су оне типичније за сендвич-једињења и бензена и циклопентадиенил-анјона, али да се ипак учесталије јављају код сендвич-једињења бензена.<sup>[178]</sup> Код полусендвич-једињења заступљеност ових интеракција је већа за циклопентадиенил-анјон.<sup>[178]</sup> Како би се утврдили разлози за овакве тенденције, урађени су прорачуни енергија стекинг интеракција које формирају координовани молекули бензена и координовани циклопентадиенил-анјони.

### 3.1.2. CCSD(T)/CBS енергије стекинг интеракција $\eta$ -координованих ароматичних прстенова

Као мономери у квантнохемијским прорачунима енергија стекинг интеракција  $\eta$ -координованих ароматичних лиганата коришћени су молекули приказани на *слици 43*:

- $C_6H_6$ , бензен (**B**);
- $Cr(C_6H_6)(CO)_3$ , (бензен)трикарбонилхром, као модел-систем за полусендвич-једињење (*half-sandwich*, **HS**) бензена;
- $Cr(C_6H_6)_2$ , бис(бензен)хром, као модел-систем за сендвич-једињење (*sandwich*, **S**) бензена;
- $Fe(CN)(C_5H_5)(CO)_2$ , цијанидо(циклопентадиенил)дикарбонилгвожђе(II), као модел-систем за полусендвич-једињење циклопентадиенил-анјона;
- $Fe(C_5H_5)_2$ , бис(циклопентадиенил)гвожђе(II), односно фероцен, као модел-систем сендвич-једињења циклопентадиенил-анјона.

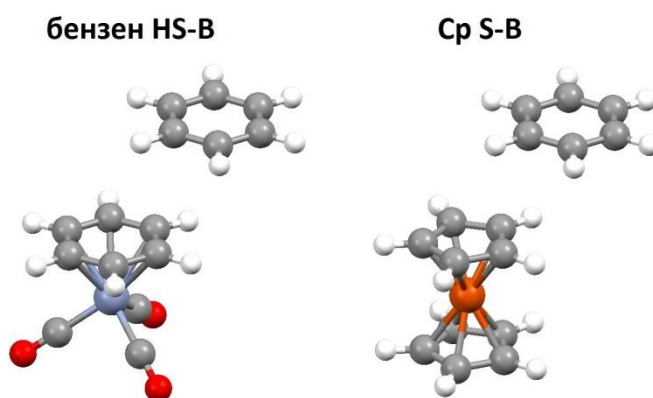
Структуре свих мономера оптимизоване су B3LYP функционалом густине, уз коришћење def2-TZVP базног сета. Након оптимизације, израчунате су вибрационе фреквенције добијених геометрија, те су оне потврђене као прави минимуми енергије услед непостојања негативних фреквенција. Геометрије сендвич-једињења најстабилније су у еклипној конформацији (**B-S** и **Cr-S**, *слика 43*), док геометрија полусендвич-једињења бензена има степеничасту конформацију (**B-HS**, *слика 43*). У геометрији полусендвич једињења циклопентадиенил-анјона, цијанидни лиганд налази се у еклипној конформацији са једном C-H везом Cr прстена (**Cr-HS**, *слика 43*).



**Слика 43.** Два приказа молекула који су коришћени за квантнохемијске прорачуне енергија стекинг интеракција координованих ароматичних лиганата.

Полазна основа у израчунавањима енергија стекинг интеракција било је одређивање енергија на CCSD(T)/CBS нивоу теорије. С обзиром на величину система и присуство прелазних метала, одређене су енергије

стекинг интеракција између некоординованог бензена и полусендвич-једињења бензена (**бензен HS-B**, слика 44), као и између некоординованог бензена и сендвич-једињења циклопентадиенил-анјона (**Ср S-B**, слика 44), вршењем  $D \rightarrow T$  екстраполације методом по *Helgaker*-у. Циљ квантнохемијских прорачуна био је конструисање површине потенцијалне енергије ових стекинг интеракција, те су CCSD(T)/CBS енергије одређене за неколико хоризонталних померања (табела 13), како би се нашла DFT метода која даје добре резултате у широком опсегу геометрија. Оптимална нормална растојања за испитивана хоризонтална померања одређена су на B3LYP-D3BJ/def2-TZVP нивоу теорије.



**Слика 44.** Модел-системи коришћени за CCSD(T)/CBS прорачуне енергија стекинг интеракција између некоординованог бензена и координованих ароматичних лиганата. На слици су приказане геометрије са хоризонталним померањем од  $r = 3,0 \text{ \AA}$  и нормалним растојањем од  $R = 3,3 \text{ \AA}$ .

Прорачуни CCSD(T)/CBS енергија интеракција показали су да су стекинг интеракције јаче на хоризонталном померању од  $1,5 \text{ \AA}$  него у другим геометријама (табела 13).<sup>[178]</sup> Ове вредности ( $-4,19 \text{ kcal/mol}$  и  $-2,83 \text{ kcal/mol}$ ) су блиске претходно израчунатим вредностима на хоризонталном померању од  $1,6 \text{ \AA}$  ( $-4,22 \text{ kcal/mol}$  и  $-3,00 \text{ kcal/mol}$ , слика 16).<sup>[54]</sup> У еклипсној геометрији и на малим хоризонталним померањима стекинг интеракције су значајно јаче у систему са координованим бензеном; међутим, јачина интеракција у систему са координованим циклопентадиенил-анјоном блиска је оној у систему са координованим бензеном на већим хоризонталним померањима

(табела 13). Израчунате CCSD(T)/CBS енергије послужиле су као полазна основа за проналажење метода које могу да израчунају енергије стекинг интеракција координованих ароматичних прстенова, али ефикаснијим коришћењем рачунарских ресурса. Ово се посебно односи на стекинг интеракције између два ароматична лиганда, чије енергије на CCSD(T)/CBS нивоу још увек нису израчунате, услед величине система и присуства два атома прелазних метала.

**Табела 13.** Геометријски параметри и CCSD(T)/CBS енергије стекинг интеракција у модел-системима **бензен HS-B** и **Cr S-B** (слика 44).

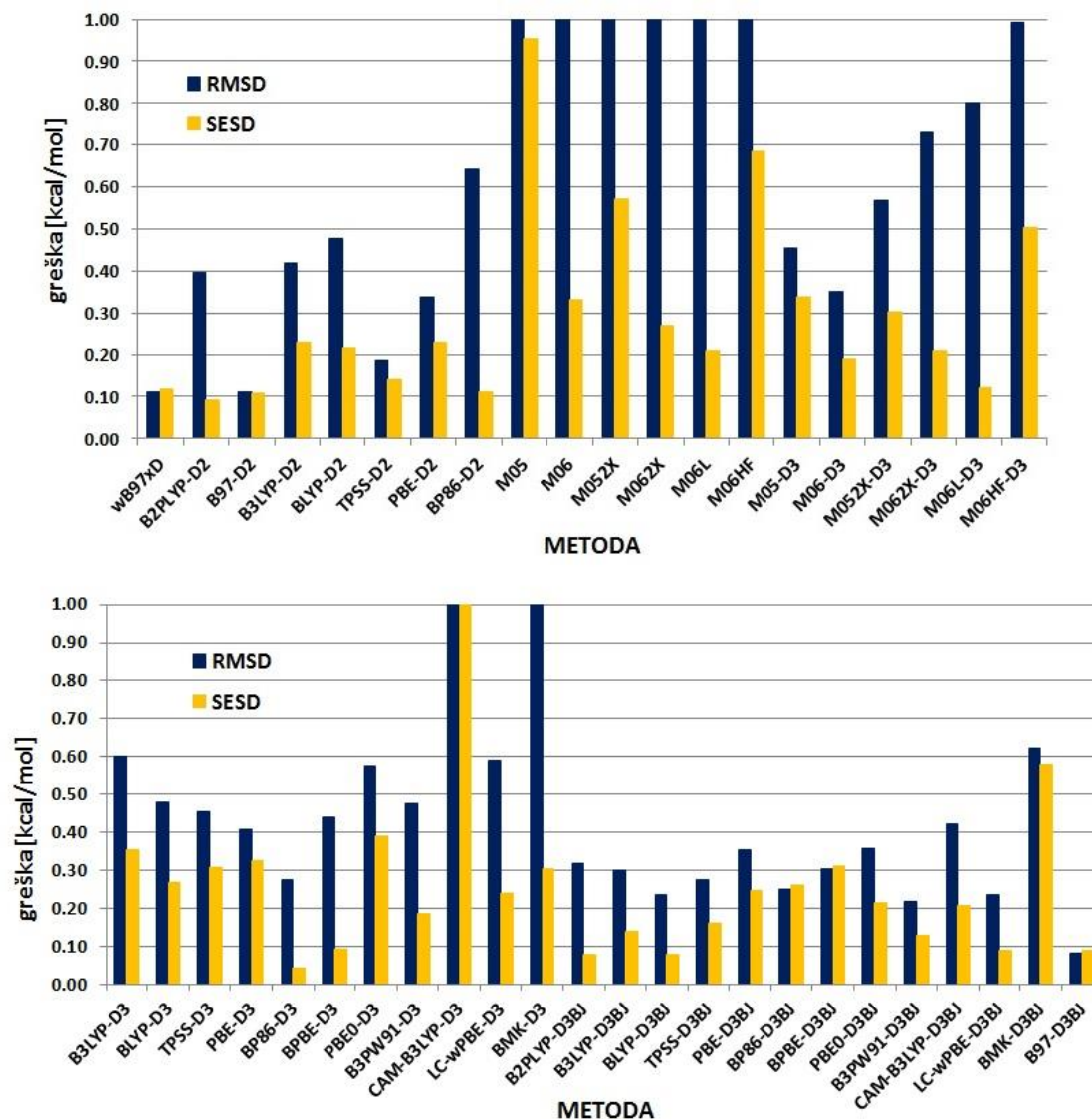
	r [Å]	R [Å]	ΔE [kcal/mol]
<b>бензен HS-B</b>	0,0	3,7	-3,45
	1,5	3,4	-4,19
	3,0	3,3	-3,03
	4,5	2,9	-2,47
	6,0	1,9	-1,47
<b>Cr S-B</b>	0,0	3,7	-2,22
	1,5	3,4	-2,83
	3,0	3,3	-2,31
	4,5	2,8	-2,15
	6,0	1,5	-1,40

### 3.1.3. Процена ефикасности метода за рачунање енергија стекинг интеракција $\eta$ -координованих ароматичних прстенова

У оквиру систематског испитивања ефикасности DFT метода које укључују дисперзију за рачунање стекинг интеракција координованог бензена и координованог циклопентадиенил-анјона коришћен је релативно велики базни сет def2-TZVP. Међутим, уколико се приликом рачунања изврши грешка суперпозиције базиса, већина метода даје вредности енергија са великом грешком (слика 45).

Најлошије резултате дају Минесота функционали, који сви имају RMSD вредности веће од 1,0 kcal/mol (слика 45). Ове грешке се смањују уколико се изврши D3 дисперзиона корекција, али су M-D3 методе такође генерално недовољно тачне – најтачнија је M06-D3 метода, са RMSD вредношћу од 0,35 kcal/mol. Ове методе генерално не показују ни велику прецизност, са изузетком M06L-D3 функционала, чија је SESD вредност релативно мала (0,12 kcal/mol, слика 45).

Далеко тачнији од Минесота функционала јесу функционали који имају дисперзиону корекцију D2 генерације, међу којима се посебно издвајају  $\omega$ B97xD и B97-D2, чије су RMSD вредности једнаке 0,11 kcal/mol (слика 45). Међутим, код  $\omega$ B97xD функционала вредност SESD је незнатно већа од RMSD вредности, што указује на његову неконзистентност; овај функционал на  $r = 1,5 \text{ \AA}$  прецењује јачину интеракције у оба система за приближно 0,1 kcal/mol, док на  $r = 6,0 \text{ \AA}$  потцењује јачине интеракција, што је посебно изражено код координованог бензена (0,25 kcal/mol). Мана B97-D2 функционала је то што значајно потцењује енергију најјаче интеракције (на  $r = 1,5 \text{ \AA}$ ), посебно код **бензен HS-B** система (чак 0,26 kcal/mol). Из ових разлога ни  $\omega$ B97xD ни B97-D2 нису одабрани као добри за рачунање површина потенцијалне енергије стекинг интеракција ароматичних лиганата, упркос релативно ниским вредностима статистичких грешака.



**Слика 45.** Корен средњег квадрата грешке (RMSD) и стандардна девијација грешке (SESD) функционала густине који укључују дисперзију са def2-TZVP базним сетом, са корекцијом грешке суперпозиције базиса, при рачунању енергија стекинг интеракција између некоординаног бензена и координаног ароматичног лиганда.

Ниједан од функционала са D3 дисперзионом корекцијом не показује задовољавајућу тачност, с обзиром да готово сви имају вредности RMSD веће од 0,4 kcal/mol (слика 45). Најтачнији од њих, BP86-D3, поседује велику прецизност, с обзиром да његова SEDS вредност износи свега 0,04 kcal/mol (слика 45). Овај функционал систематски потцењује јачине испитиваних стекинг интеракција за 0,21 до 0,33 kcal/mol, што би могло да омогући његову примену за израчунавање површина потенцијалне енергије тачних

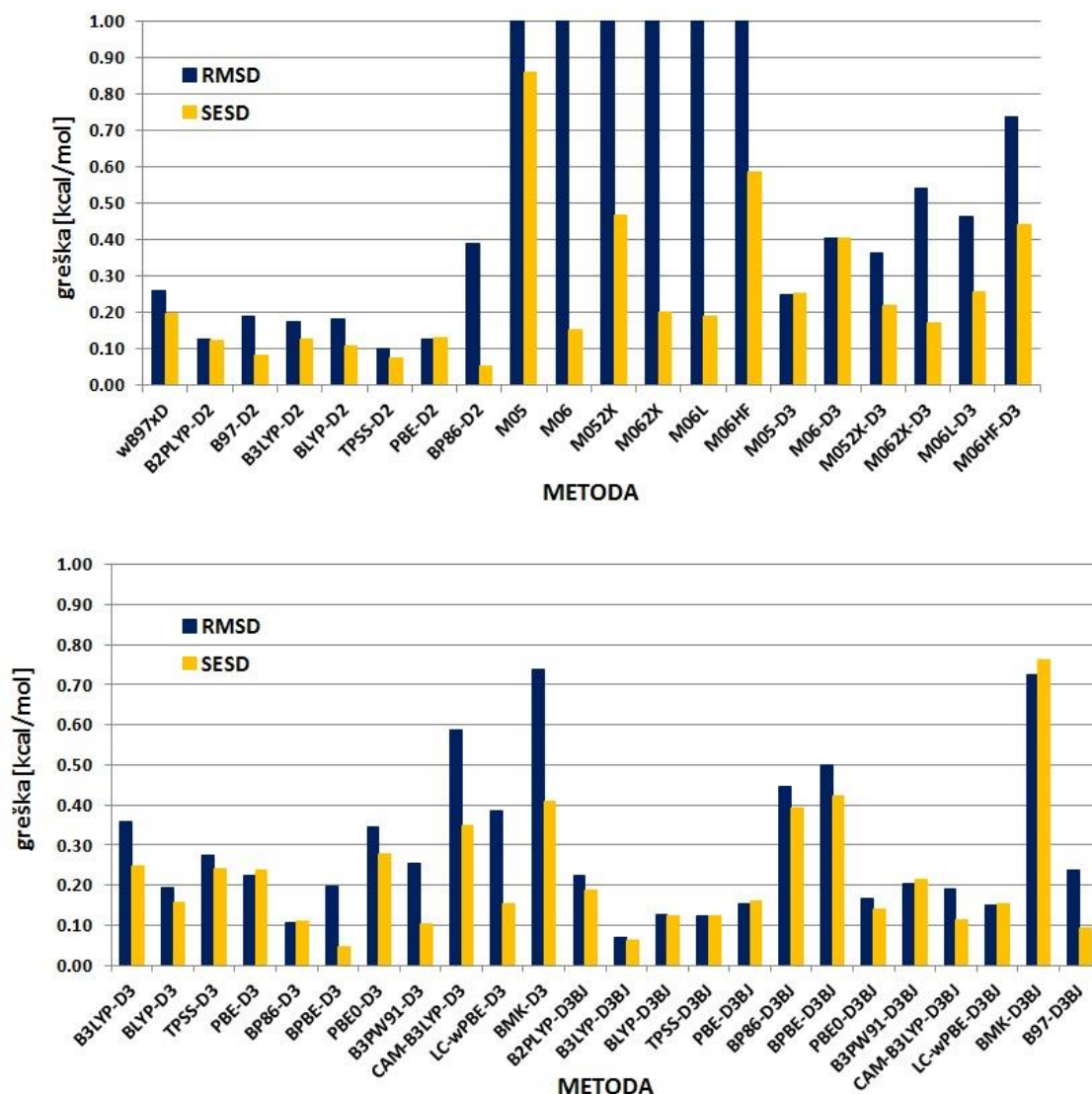
облика уколико не постоје тачне методе. Свеукупно највећу тачност међу свим дисперзионо-коригованим методама са корекцијом грешке суперпозиције базиса показале су D3BJ методе (*слика 45*). Међутим, већина ових метода има вредности RMSD у распону од 0,2 до 0,4 kcal/mol, што их појединачно не чини тачнијим од појединих метода са D2 корекцијом. Ипак, међу овим методама пронађена је најтачнија метода са коригованом грешком суперпозиције базиса. Реч је о B97-D3BJ методи, која има вредност RMSD од свега 0,09 kcal/mol (*слика 45*). Међутим, слично као и код  $\omega$ B97xD функционала, вредност SESD је незнатно већа од вредности RMSD, што указује на неконзистентност. Ова неконзистентност се такође огледа у потцењивању јачина интеракција на малим хоризонталним померањима.

Вредности статистичких параметара показују да дисперзионо-кориговане DFT методе праве генерално велике грешке приликом рачунања енергија испитиваних стекинг интеракција. Поред тога, велика већина ових метода потцењује енергије стекинг интеракција, посебно на малим хоризонталним померањима. Овакви трендови указују на то да би се тачност могла повећати уколико би се повећао базни сет. Међутим, базни сет def2-TZVP је већ довољно велики, а коришћење већег базног сета узроковало би значајан продужетак трајања прорачуна. Стога базни сет није мењан, већ су анализиране вредности енергија стекинг интеракција без корекције грешке суперпозиције базиса, која је за DFT-D методе иначе мала.<sup>[109]</sup>

Изостанак корекције грешке суперпозиције базиса није много утицао на побољшање тачности и прецизности Минесота функционала, како у изворном облику, тако и са D3 дисперзионом корекцијом (*слика 46*). Међутим, тачност већине D2 коригованих метода је побољшана, при чему се посебно издваја TPSS-D2 метода, чија вредност RMSD износи свега 0,10 kcal/mol, док вредност SESD износи 0,07 kcal/mol. Ова метода показује велику тачност при рачунању енергија интеракција на хоризонталном померању од 1,5 Å, док су једине делимично проблематичне вредности оне на хоризонталним померањима од 6,0 Å. Поред тога, појединачне вредности



енергија одређених овом методом указују на њену конзистентност (табела 14).



**Слика 46.** Корен средњег квадрата грешке (RMSD) и стандардна девијација грешке (SESD) функционала густине који укључују дисперзију са def2-TZVP базним сетом, без корекције грешке суперпозиције базиса, при рачунању енергија стекинг интеракција између некоординаног бензена и координаног ароматичног лиганда.

Ако се корекција грешке суперпозиције базиса не изврши, у извесној мери се повећава тачност D3 коригованих функционала. Ово се посебно одражава на раније поменути BP86-D3, чија RMSD вредност износи свега 0,11 kcal/mol (слика 46). Међутим, прецизност, односно конзистентност овог

функционала је нарушена уколико се корекција грешке суперпозиције базиса не изврши, на шта указује повећање SESD вредности на 0,11 kcal/mol.

Већина некоригованих вредности добијених D3BJ функционалима је тачнија од коригованих, на шта указују вредности RMSD мање од 0,2 kcal/mol за већину њих (слика 46). Најтачнији међу њима је B3LYP-D3BJ, са веома ниском вредношћу RMSD од 0,07 kcal/mol. Овај функционал има и релативно ниску вредност SESD (0,06 kcal/mol). Међутим, уколико се погледају појединачне вредности енергија стекинг интеракција израчунатих овом методом (табела 14), може се запазити одређена неконзистентност. Овај функционал варира са потцењивањем и прецењивањем енергија интеракција, при чему прави грешку од око 0,1 kcal/mol у рачунању енергија најјачих интеракција (на 1,5 Å). Некориговани B3LYP-D3BJ функционал је по томе сличан већ поменутом коригованом B97-D3BJ функционалу (табела 14).

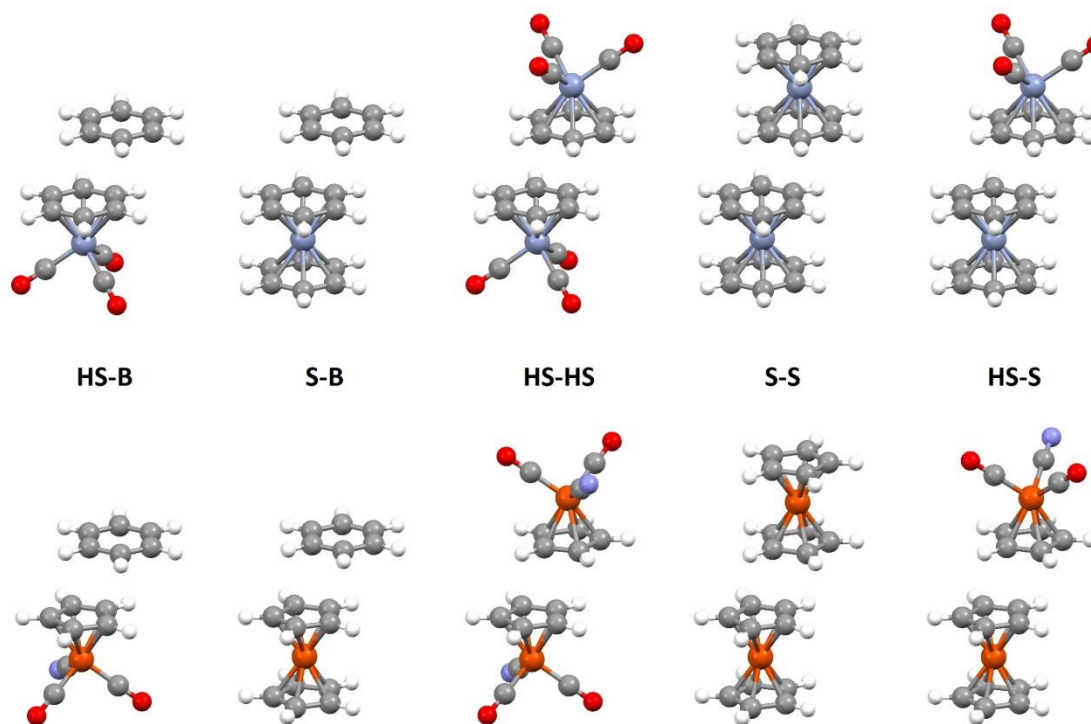
**Табела 14.** Поређење вредности енергија [kcal/mol] стекинг интеракција израчунатих на CCSD(T)/CBS нивоу теорије и функционалима густине који уз def2-TZVP базни сет дају најниже вредности статистичких грешака.

систем	r [Å]	CCSD(T)/CBS	B97-D3BJ коригована	TPSS-D2 некоригована	B3LYP-D3BJ некоригована
бензен HS-B	0,0	-3,45	-3,47	-3,46	-3,48
	1,5	-4,19	-4,01	-4,17	-4,10
	3,0	-3,03	-3,13	-3,15	-3,09
	4,5	-2,47	-2,45	-2,51	-2,40
	6,0	-1,47	-1,53	-1,57	-1,43
Cp S-B	0,0	-2,22	-2,21	-2,26	-2,10
	1,5	-2,83	-2,74	-2,84	-2,74
	3,0	-2,31	-2,35	-2,39	-2,27
	4,5	-2,15	-2,13	-2,23	-2,10
	6,0	-1,40	-1,51	-1,64	-1,44
		<b>RMSD</b>	0,08	0,10	0,07
		<b>SESD</b>	0,09	0,07	0,06

За рачунање површина потенцијалне енергије стекинг интеракција коначно је одабран TPSS-D2/def2-TZVP ниво теорије без корекције грешке суперпозиције базиса.<sup>[178]</sup> Овај функционал је прилично тачан и конзистентан на готово свим хоризонталним померањима, са једином маном што значајно прецењује енергију интеракције у систему **Ср S-B** на хоризонталном померању од 6,0 Å (*табела 14*). Поред велике тачности, боље конзистентности и непостојању потребе за вршењем корекције суперпозиције базиса, предност овог приступа је у томе што прорачуни TPSS методом трају значајно краће од прорачуна B3LYP и B97 методама.

### 3.1.4. Криве потенцијалне енергије стекинг интеракција $\eta$ -координованих ароматичних прстенова

Претрагом кристалних структура у CSD пронађене су само стекинг интеракције између два сендвич-једињења (**S-S**, слика 47) и између два полусендвич-једињења (**HS-HS**, слика 47), како за бензен, тако и за циклопентадиенил-анјон. Ипак, како би се стекинг интеракције ових ароматичних лиганда испитале детаљније, израчунате су TPSS-D2/def2-TZVP површине потенцијалне енергије (без корекције грешке суперпозиције базиса) за више система (слика 47). Ове површине је требало да покажу какве су енергије и геометрије стекинг интеракција између координованог лиганда и некоординованог бензена (**HS-B** и **S-B**, слика 47) и између два координована лиганда (**HS-HS**, **S-S** и **HS-S**, слика 47).

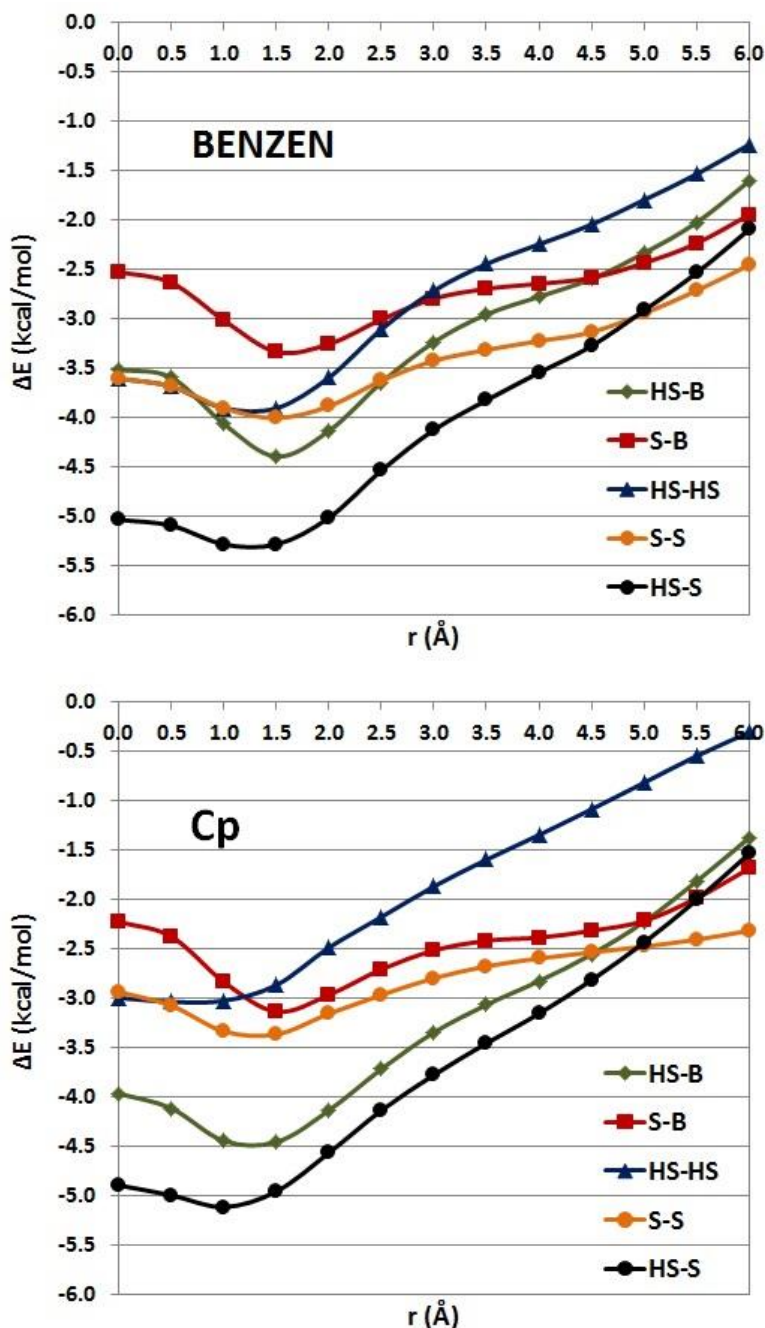


**Слика 47.** Модел-системи за прорачуне површина потенцијалне енергије за системе који садрже координовани бензен (горњи ред) и координовани циклопентадиенил-анјон (доњи ред). Приказане геометрије имају хоризонтална померања од 1,5 Å.

Површине потенцијалне енергије рачунате су тако што су мењана нормална растојања између равни интерагујућих ароматичних система за серију хоризонталних померања. Криве потенцијалне енергије на *слици 48* приказују енергије најјачих стекинг интеракција на датим хоризонталним померањима.<sup>[178]</sup> Када се упореде криве за неки систем координованог бензена и исти систем координованог циклопентадиенил-анјона, може се приметити да имају веома сличне облике, али да су стекинг интеракције координованог бензена у готово свим системима нешто јаче (*слика 48*). Међутим, код **HS-HS** кривих постоји значајна разлика у енергији најјаче интеракције, која је код **Cr HS-HS** система тек мало јача од  $-3$  kcal/mol, док код **бензен HS-HS** система достиже енергију од готово  $-4$  kcal/mol. Ипак, све испитиване стекинг интеракције јаче су од стекинг интеракције у димеру бензена ( $-2,73$  kcal/mol),<sup>[25]</sup> што потврђује да координација прелазног метала доводи до јачања стекинг интеракција.<sup>[54]</sup>

Најјаче интеракције израчунате су у **HS-S** системима; енергија у **бензен HS-S** систему на  $r = 1,5$  Å износи  $-5,29$  kcal/mol, док је минимум на **Cr HS-S** кривој на  $r = 1,0$  Å и има енергију од  $-5,12$  kcal/mol (*слика 48*). Међутим, већ на нешто већим хоризонталним померањима ове интеракције почињу значајно да слабе, и то готово линеарним трендом. Уколико се упореде енергије интеракција на  $5,0$  Å и на  $1,5$  Å, као што је то урађено приликом испитивања димера бензена и димера пиридина,<sup>[26]</sup> може се видети да на великим хоризонталним померањима ови системи задржавају релативно мали проценат енергије интеракције са мањих померања (55% за **бензен HS-S** и 49% за **Cr HS-S**) у односу на димер бензена (око 70%, *слика 6a*).

Друга по јачини стекинг интеракција израчуната је у системима **HS-B** (*слика 48*); занимљиво је да је ово једини систем код којег је интеракција јача за координовани Cr ( $-4,46$  kcal/mol) него за координовани бензен ( $-4,40$  kcal/mol, *табела 15*). На већим хоризонталним померањима ове криве показују сличност са **HS-S** кривима, с обзиром да се на  $r = 5,0$  Å задржава сличан проценат енергије најјаче интеракције у оба система (53% за **бензен HS-B** и 50% за **Cr HS-B**, *табела 15*).



**Слика 48.** Криве потенцијалне енергије за системе који садрже координовани бензен, односно координовани циклопентадиенил-анјон, израчунате на TPSS-D2/def2-TZVP нивоу теорије, без корекције грешке суперпозиције базиса. Криве су добијене тако што су нормална растојања варирана за серију вредности хоризонталних померања и приказују енергије најјачих стекинг интеракција са датим хоризонталним померањима.

Како системи **HS-S** и **HS-B** имају сличне проценте задржане енергије на великим хоризонталним померањима, а разликују се по томе што један садржи сендвич-једињење, а други некоординовани бензен, може се

претпоставити да су капацитети сендвич-једињења и некоординованог бензена за грађење стекинг интеракција на великим хоризонталним померањима веома слични. Ова претпоставка је потврђена на основу кривих потенцијалне енергије за системе **S-S** и **S-B** за оба лиганда (слика 43). Стекинг интеракције на малим хоризонталним померањима у овим системима слабије су него у системи са полусендвич-једињењима (табела 15), али се у овим системима задржавају веома слични удели енергија најјачих интеракција. Како се проценти задржане енергије крећу у опсегу од 71% до 74% (табела 15), може се извести закључак да сендвич-једињења и некоординованих бензен имају сличне капацитете за формирање стекинг интеракција на великим хоризонталним померањима, као и да су ови капацитети значајно већи него код полусендвич-једињења.

Потврда малог капацитета за стекинг на великим хоризонталним померањима код полусендвич-једињења налази се у кривама потенцијалне енергије за системе **HS-HS**. Наиме, у овим системима су интеракције на великим хоризонталним померањима најслабије, како у поређењу са осталим системима, тако и у поређењу са најјачим стекинг интеракцијама у истом систему (слика 48). Тако је у **бензен HS-HS** систему енергија стекинг интеракције на  $r = 5,0 \text{ \AA}$  једнака  $-1,80 \text{ kcal/mol}$  (табела 15), што представља 46% енергије најјаче интеракције у том систему. У систему **Ср HS-HS** интеракција је још слабија, са енергијом од  $-0,82 \text{ kcal/mol}$ , што износи свега 29% енергије интеракције на хоризонталном померању од  $1,5 \text{ \AA}$ .

Ове (релативно) слабе стекинг интеракције између полусендвич-једињења на великим хоризонталним померањима објашњавају њихову мању заступљеност у CSD кристалним структурама у односу на интеракције сендвич-једињења (слика 41, табела 12).<sup>[28,177,178]</sup> Стекинг интеракције између сендвич-једињења су на великим хоризонталним померањима значајно јаче. Иако су на  $r = 1,5 \text{ \AA}$  стекинг интеракције у **S-S** системима треће по јачини, на хоризонталним померањима већим од  $5,0 \text{ \AA}$  ове интеракције су јаче него у било ком другом систему, при чему задржавају 74% енергије најјаче интеракције, што важи за оба испитивана лиганда (табела 15). Стога

је разумљива већа заступљеност стекинг интеракција на великим хоризонталним померањима код сендвич- него код полусендвич-једињења. Интересантно је да интеракција у бензен S-S систему на  $r = 5,0 \text{ \AA}$  има енергију од  $-2,95 \text{ kcal/mol}$  (табела 15), што је чини јачом од оптималне стекинг интеракције у димеру бензена ( $-2,73 \text{ kcal/mol}$ ).<sup>[25]</sup>

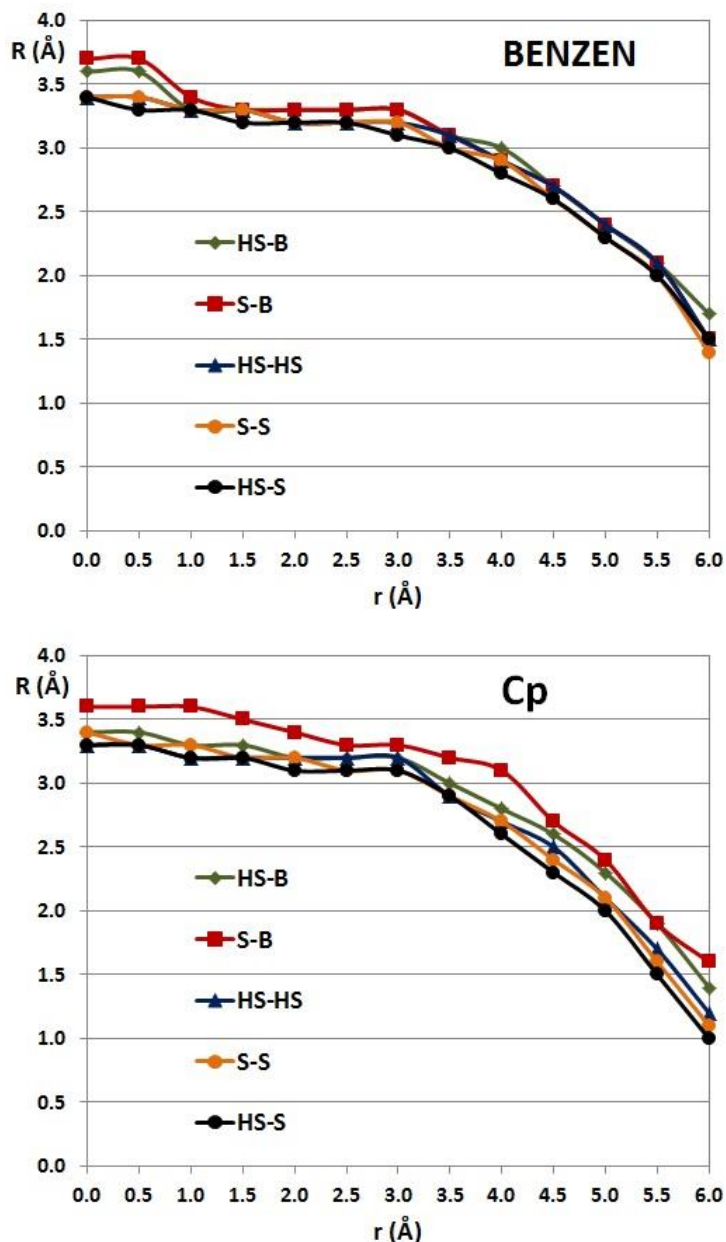
**Табела 15.** Некориговане TPSS-D2/def2-TZVP енергије стекинг интеракција координованог бензена, односно координованог циклопентадиенил-анјона, на малим и великим хоризонталним померањима, као и процентуална очуваност енергије на великим хоризонталним померањима.

лиганд	модел-систем	енергија интеракције [kcal/mol]		однос енергија на 5,0 Å и 1,5 Å
		$r = 1,5 \text{ \AA}$	$r = 5,0 \text{ \AA}$	
бензен	HS-B	-4,40	-2,34	53%
	HS-HS	-3,91	-1,80	46%
	HS-S	-5,29	-2,92	55%
	S-B	-3,34	-2,44	73%
	S-S	-4,01	-2,95	74%
Ср	HS-B	-4,46	-2,23	50%
	HS-HS	-2,87	-0,82	29%
	HS-S	-4,96	-2,44	49%
	S-B	-3,14	-2,22	71%
	S-S	-3,37	-2,48	74%

Оптимална нормална растојања код стекинг интеракција координованих ароматичних прстенова (слика 49) краћа су него код некоординованог бензена (слика 6б), што је посебно уочљиво на малим хоризонталним померањима. Ово се може разумети ако се узме у обзир да атоми прелазних метала у извесној мери одвлаче електронску густину са ароматичних прстенова, чиме смањују распрострањеност њихових електронских густина, односно величину облака  $\pi$ -електрона, што ароматичним прстеновима омогућава да се приближе приликом формирања стекинг интеракција. Ефекат смањења нормалних растојања посебно се запажа код система који садрже полусендвич-једињења (слика 49), с обзиром да поред атома прелазних метала ова једињења садрже и јаке  $\pi$ -акцепторске



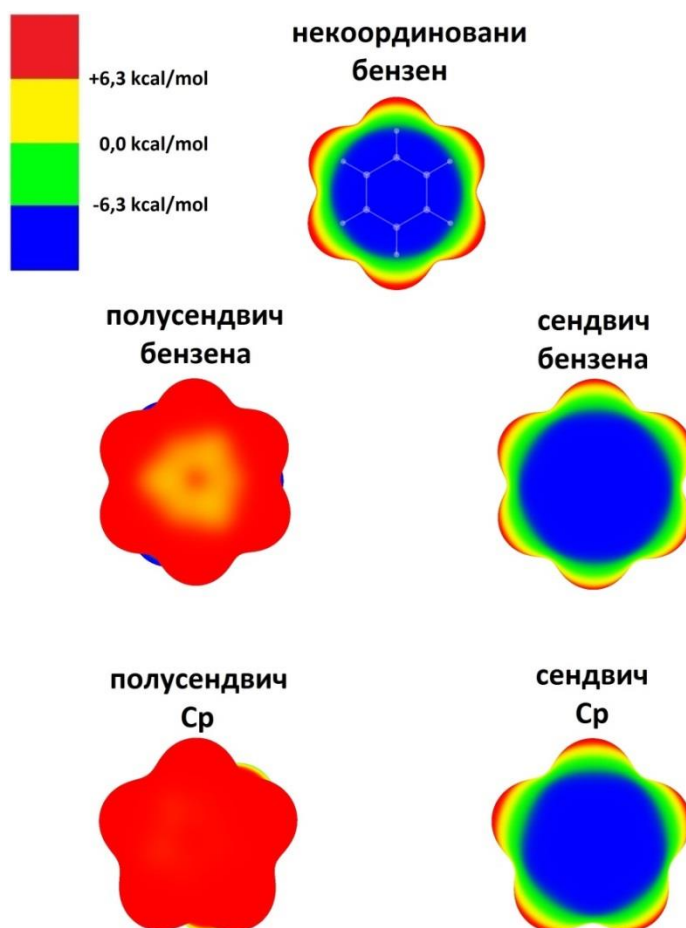
лиганде (карбонил и цијанид, слика 43), који у још већој мери утичу на одвлачење електронске густине са прстена који гради стекинг интеракцију. Највећа нормална растојања имају **S-B** системи, који садрже некоординован бензен и сендвич-једињење, чији други лиганди (бензен, односно циклопентадиенил-анјон, слика 43) не повећавају одвлачење електронске густине са лиганда који формира стекинг интеракцију.



**Слика 49.** Оптимална нормална растојања на датим хоризонталним померањима у стекинг интеракцијама координованог бензена, односно координованог циклопентадиенил-анјона, израчуната на TPSS-D2/def2-TZVP нивоу теорије, без корекције грешке суперпозиције базиса.

### 3.1.5. Мапе електростатичких потенцијала сендвич- и полусендвич-једињења бензена и циклопентадиенил-анјона

Велика способност грађења стекинг интеракција на великим хоризонталним померањима за некоординовани бензен и координовани бензен и циклопентадиенил-анјон у сендвич-једињењима може се објаснити њиховим веома сличним мапама електростатичких потенцијала (слика 50).<sup>[28,177,178]</sup> Ове мапе могу да објасне и малу способност полусендвич-једињења за грађење стекинг интеракција на великим хоризонталним померањима.



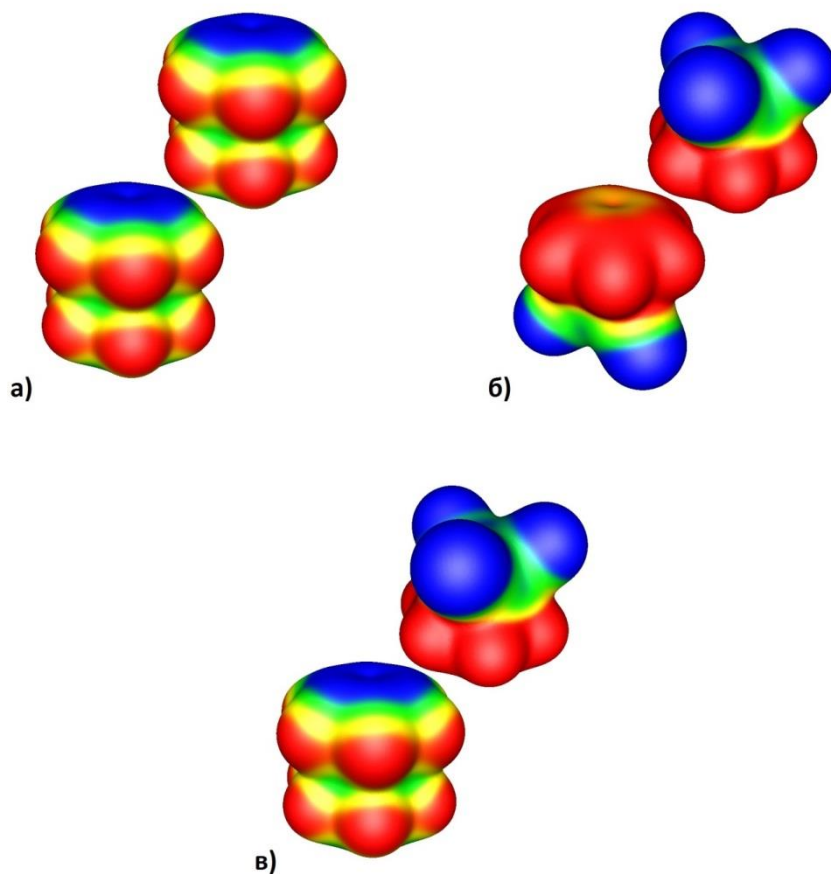
**Слика 50.** Мапе електростатичких потенцијала бензена и Ср лиганда у сендвич- и полусендвич-једињењима израчунате на TPSS-D2/def2-TZVP нивоу теорије на површини дефинисаној електронском густином од  $0,001 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ .

Мапе електростатичког потенцијала оба испитивана лиганда у сендвич-једињењима врло су сличне као за некоординовани бензен (слика 50). У простору изнад прстена потенцијал је негативан, док се на ивицама прстена јавља електростатички градијент, тако да потенцијал прелази из негативног у позитиван. Код ароматичних лиганда у полусендвич-једињењима нема оваквог градијента; електростатички потенцијал је позитиван изнад центра прстена и још позитивнији на ивицама, тј. изнад атома водоника (слика 50).

Приликом формирања стекинг интеракција на великим хоризонталним померањима долази до преклапања ивица молекула. У систему **S-S** реч је о преклапању супротно усмерених електростатичких градијената, односно до преклапања негативног потенцијала једног молекула са позитивним потенцијалом другог, и обрнуто (слика 51). На овај начин стекинг интеракције на великим хоризонталним померањима постају електростатички повољније, те је њихова релативна јачина у односу на интеракције на малим померањима велика.<sup>[28,177,178]</sup> Задржава се 74% енергије најјаче интеракције код оба лиганда (табела 15), док сама јачина интеракција опада услед мањег преклапања прстенова, што значајно смањује стабилизацију услед дисперзије.<sup>[26,34]</sup> Услед сличности мапа електростатичких потенцијала за некоординовани бензен и за ароматичне лиганде у сендвич-једињењима, исти ефекат омогућава јаке стекинг интеракције на великим хоризонталним померањима и у **S-B** систему (73% за бензен и 71% за Ср лиганд, табела 15); од раније је познато да је ово одлика и **B-B** система.<sup>[26]</sup>

На великим хоризонталним померањима у **HS-HS** системима преклапају се позитивни електростатички потенцијали ових једињења, што не доводи до електростатичке стабилизације (слика 51). Стога су стекинг интеракције на великим хоризонталним померањима у **HS-HS** системима веома слабе (46% за бензен и 29% за Ср, табела 15). Ово слабљење је израженије код Ср лиганда, јер је електростатички потенцијал на читавој његовој површини веома позитиван. У системима **HS-B** и **HS-S**, у којима се

позитиван потенцијал изнад бензена у полусендвич-једињењу преклапа и са позитивним и са негативним потенцијалом другог бензена (слика 51), релативне енергије интеракција на великим хоризонталним померањима су нешто повољније него код **HS-HS**, али знатно мање повољне у односу на **S-S** и **S-B** системе (табела 15).



**Слика 51.** Преклапање електростатичких потенцијала између координованих молекула бензена на великим хоризонталним померањима у системима сендвич-сендвич (а), полусендвич-једињењима (б) и сендвич-полусендвич (в).

### 3.1.6. Супрамолекулске структуре $\eta$ -координованих ароматичних прстенова који формирају стекинг интеракције

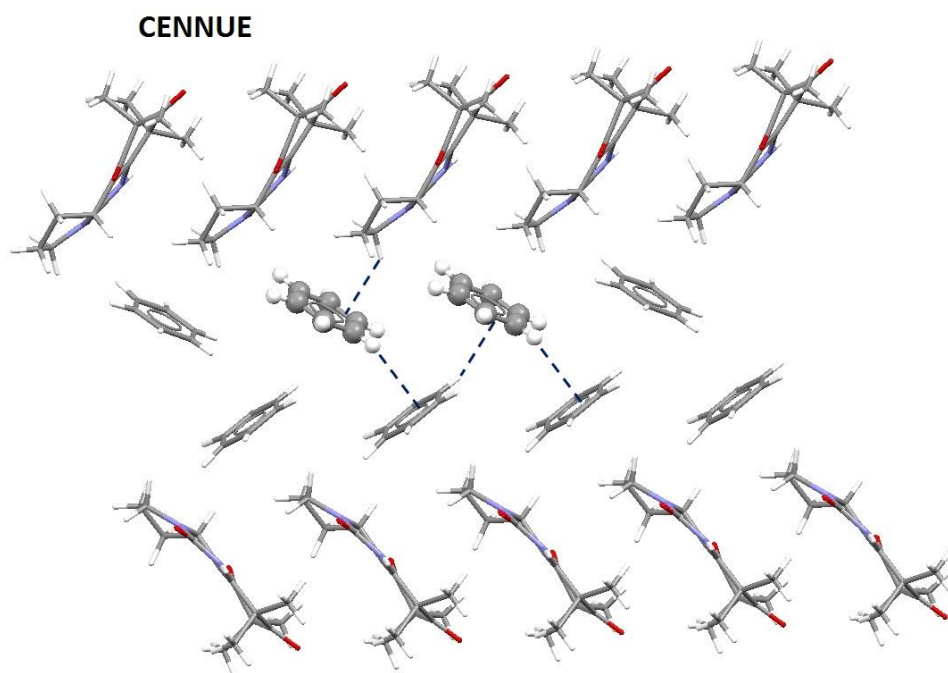
Иако су прорачуни енергија интеракција показали да су стекинг интеракције координованих молекула бензена, као и координованих циклопентадиенил-анјона, најјаче на малим хоризонталним померањима, стекинг интеракције између ових лиганата на великим хоризонталним померањима су веома честе (слика 41, табеле 12 и 16). Разлог за ову појаву код сендвич-једињења могу бити релативно јаке интеракције на великим хоризонталним померањима (табела 15). Ове интеракције су код полусендвич-једињења знатно слабије, али су оне ипак веома заступљене у кристалним структурама (табела 16). Стога релативна јачина не може бити главни разлог постојања стекинг интеракција на великим хоризонталним померањима у кристалним структурама, али може бити фактор који повећава њихову учесталост.

**Табела 16.** Учесталост јављања стекинг интеракција на великим хоризонталним померањима за ароматичне лиганде различитих органометалних једињења у кристалним структурама различитог састава.<sup>[178]</sup>

	укупно	кристали једне супстанце	кокристали	други лиганд у сендвич-једињењу супституисан	
				не	да
<b>некоординовани бензени</b>	84,9%	100%	84,8%	<b>не</b>	<b>да</b>
<b>сендвичи бензена</b>	79,1%	100%	71,8%	78,9%	80,0%
<b>сендвичи Ср</b>	73,1%	100% <sup>a</sup>	55,5% <sup>a</sup>	60,9%	78,9%
<b>полусендвичи бензена</b>	46,4%	-	-	-	-
<b>полусендвичи Ср</b>	59,5%	-	-	-	-

<sup>a</sup> само несупституисана сендвич-једињења

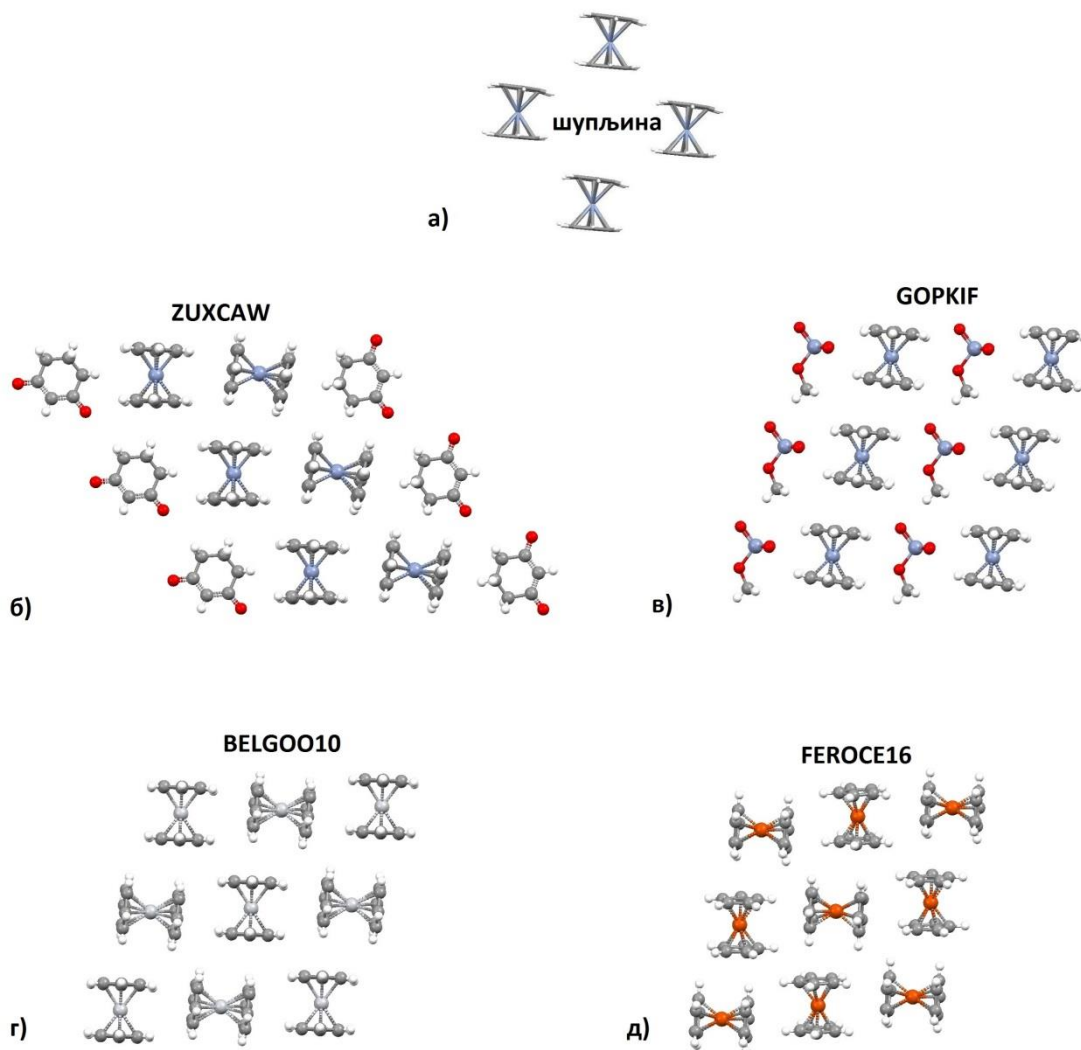
Приликом формирања стекинг интеракција на великим хоризонталним померањима између два молекула бензена не долази до преклапања области прстенова (слика 5б).<sup>[26]</sup> Ово прстенове чини слободним да формирају додатне интеракције са другим молекулима који их окружују (слика 52). Формирање ових додатних интеракција доводи до успостављања веома стабилне супрамолекулске структуре, с обзиром да су стекинг интеракције на великим хоризонталним померањима релативно јаке.



**Слика 52.** Два молекула бензена који формирају стекинг интеракцију са великим хоризонталним померањем (приказани моделом са лоптицама), што им омогућава формирање додатних интеракција са молекулима из окружења (испрекидане линије).

Врло важан фактор за успостављање стекинг интеракција на великим хоризонталним померањима између координованих бензена, односно координованих циклопентадиенил-лиганада јесте величина молекула у којима се налазе. Наиме, формирање ових интеракција доводи до стварања шупљине (слика 53а), која мора да се попуни другим молекулима у кристалној структури како би паковање било ефикасно. С обзиром да су сендвич- и полусендвич-једињења волуминозна, молекул који попуњава

шупљину мора да буде сличне величине и облика (слике 53б). Уколико су у структури присутни молекули који имају другачији облик, може бити фаворизовано формирање стекинг интеракција са малим хоризонталним померањима (слика 53в).<sup>[28,178]</sup>



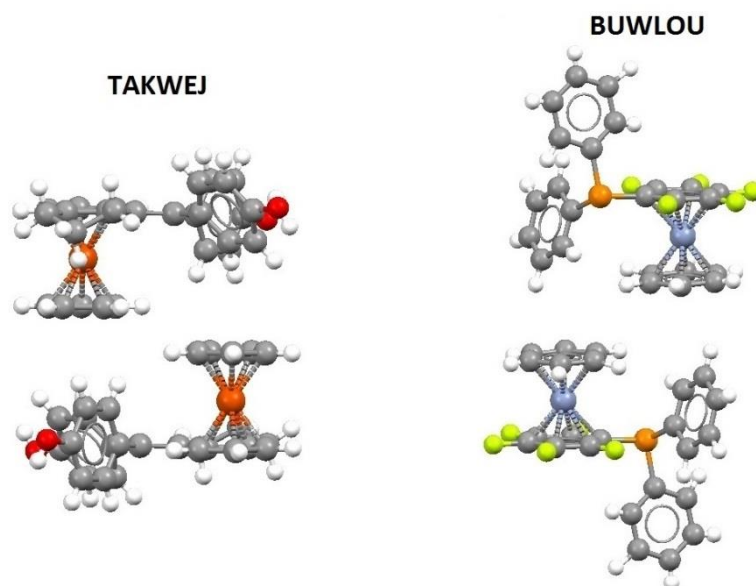
**Слика 53.** Формирање стекинг интеракција са великим хоризонталним померањем доводи до стварања шупљина у кристалним структурама (а), које најефикасније могу да попуне молекули сличне величине и облика (б). Уколико у кристалној структури не постоје молекули сличног облика, могуће је формирање стекинг интеракција са малим хоризонталним померањима (в). Најефикасније попуњавање шупљине постоји у кристалним структурама које се састоје само од једног молекула, као што су несупституисана сендвич-једињења бензена (г) и циклопентадиенил-анјона (д), с обзиром на то да тада величина шупљине одговара запремини једног молекула.

Најједноставнији начин да се статистички третира утицај величине других молекула на стекинг интеракције јесте да се размотре кристали који садрже само једно једињење, тј. да се анализирају одвојено од кокристала. На овај начин постоји сигурност да су у кристалној структури присутни молекули исте величине. Оваква разматрања била су могућа за све кристалне структуре које садрже координовани бензен; због значајно већег броја структура координованог циклопентадиенил-анјона (*табела 11*), размотрене су само кристалне структуре које садрже несупституисана сендвич-једињења овог јона. Анализа кристалних структура које се састоје из само једне супстанце показала је да се у њима јављају искључиво стекинг интеракције на великим хоризонталним померањима (*табела 16*). Разлог за формирање ових интеракција јесте то што су оне релативно јаке (*табела 15*), као и то што су у структури присутни истоврсни молекули, чија величина одговара величини шупљине, те стога ту шупљину могу ефикасно да попуне (*слика 53g,d*). У кокристалима су присутни молекули различитих величина и облика, који не би могли увек да испуне шупљину насталу формирањем стекинг интеракције са великим хоризонталним померањем, те се стога формира интеракција са малим хоризонталним померањем. У складу са тим, процентуална заступљеност стекинг интеракција на великим хоризонталним померањима је значајно мања у кокристалима сендвич-једињења (71,8% за бензен, 55,5% за циклопентадиенил-лиганд) него у кристалима једне супстанце (100% за оба лиганда, *табела 16*).

Даља статистичка анализа указала је да велики утицај на стекинг интеракције може да има супституисаност лиганда сендвич-једињења који не учествује у формирању стекинг интеракције. Наиме, ако је овај лиганд супституисан, његови супституенти се могу оријентисати ка лиганду другог молекула уколико је формирана стекинг интеракција са великим хоризонталним померањем (*слика 54*). На овај начин се формирају две додатне интеракције, које уз релативно јаку стекинг интеракцију на великом хоризонталном померању чине ову супрамолекулску структуру знатно



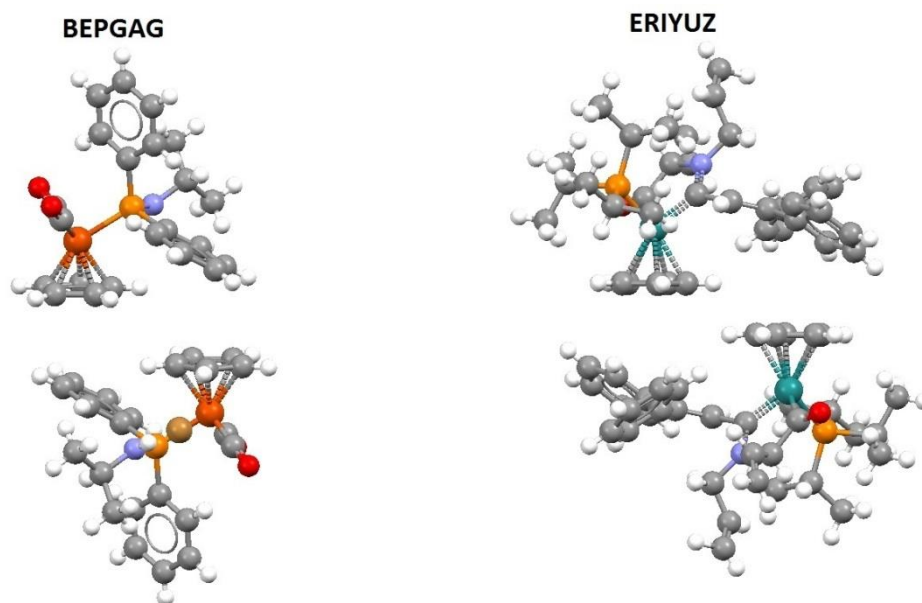
стабилнијом од система у коме се успоставља само стекинг интеракција са малим хоризонталним померањем.<sup>[178]</sup>



**Слика 54.** Формирање интеракције између прстена једног сендвич-једињења и супституента на прстену другог сендвич-једињења које је омогућено захваљујући великом хоризонталном померању стекинг интеракције између несупституисаних прстенова.

Стекинг интеракције на великим хоризонталним померањима између ароматичних прстенова у полусендвич-једињењима јављају се у кристалним структурама релативно често, без обзира на то што су знатно слабије од интеракција на малим померањима (*табела 15*). Ово је посебно изражено код полусендвич-једињења циклопентадиенил-јона (59,5%), која формирају стекинг интеракције на великим померањима чешће од полусендвич-једињења бензена (46,4%, *табела 16*), иако су интеракције бензена јаче (*табела 15*). Визуелном анализом утврђено је да на овакве трендове утичу преостали лиганди у полусендвич-једињењима.<sup>[178]</sup> Наиме, највећи број полусендвич-једињења циклопентадиенил-анјона садржи волуминозне разгранате лиганде (*слика 55*). Уколико се формира стекинг интеракција са великим хоризонталним померањем, групе разгранатог лиганда једног полусендвич-једињења оријентишу се ка циклопентадиенил-лиганду другог полусендвич-једињења и обратно (*слика 55*). Формирање две додатне

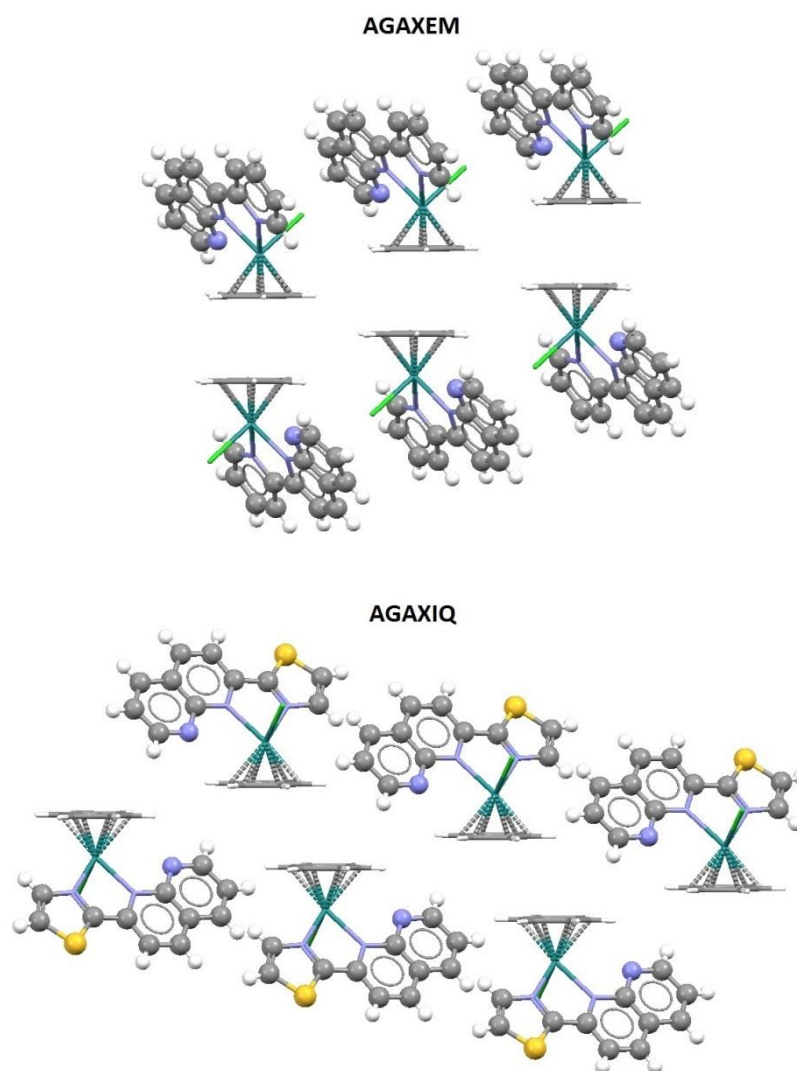
интеракције и више него надокнађује губитак енергије стекинг интеракције, што овакве супрамолекулске структуре чини веома стабилним, те је тако проценат стекинг интеракција са великим хоризонталним померањима неочекивано велики за циклопентадиенил-лиганде у полусендвич-једињењима (59,5%, табела 16).



**Слика 55.** Стекинг интеракције на великим хоризонталним померањима између два полусендвич-једињења циклопентадиенил-анјона. Полусендвич-једињења садрже разгранате лиганде који услед стекинг интеракције са великим померањима граде додатне интеракције са циклопентадиенил-лигандима, формирајући тако врло стабилну супрамолекулску структуру.

У полусендвич-једињењима бензена разгранати лиганди нису толико чести као код полусендвич-једињења циклопентадиенил-анјона. У великом броју једињења лиганди су бидентатни и планарни, што онемогућава формирање додатних интеракција са бензен-лигандом из другог полусендвич-једињења (слика 56). Стекинг интеракције на великим хоризонталним померањима се у оваквим структурама углавном формирају у пару са много јачим стекинг интеракцијама на малим хоризонталним померањима (слика 56),<sup>[178]</sup> што доводи до тога да процентуална заступљеност интеракција на великим померањима буде мања за бензен

(46,4%) него за циклопентадиенил-анјон (59,5%, *табела 16*), иако су саме стекинг интеракције јаче.



**Слика 56.** Формирање стекинг интеракција између координованих молекула бензена у кристалним структурама и на малом и на великом хоризонталном померању.

28 <b>Ni</b> 58,69	29 <b>Cu</b> 63,55	30 <b>Zn</b> 65,38
46 <b>Pd</b> 106,4		
78 <b>Pt</b> 195,1		

3.2.

Стекинг интеракције  
између хелатног и  
ароматичног прстена

У овој докторској дисертацији рађени су прорачуни енергија стекинг интеракција између ароматичног и шесточланог хелатног прстена. Како би се испитало какав утицај на енергије хелат-арил стекинг интеракција има метал, односно како се енергије ових интеракција мењају у периоди, а како у групи, прорачуни су рађени на хелатним прстеновима које граде јони следећих:

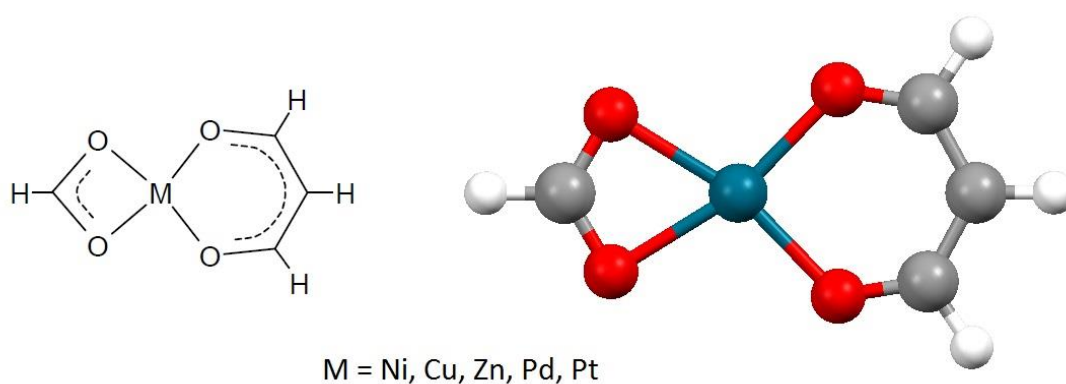
- а) метали на крају 3d низа – никл(II), бакар(II), цинк(II);
- б) метали 10. групе Периодног система елемената – никл(II), паладијум(II), платина(II).

У даљем тексту неће бити наглашавана наелектрисања јона.

Као мономери који садрже ове хелатне прстенове коришћени су квадратно-планарни комплекси формуле  $[M(CHO_2)(C_3H_3O_2)]$  (слика 57). У овим комплексима постоје два бидентатна лиганда који граде хелатне прстенове:

- а) формијат ( $CHO_2^-$ ), који формира четворочлани хелатни прстен;
- б) енолат малондиалдехида ( $C_3H_3O_2^-$ ), који формира шесточлани хелатни прстен; овај прстен је несупституисани аналог ацетилацетонатног хелатног прстена, а такође и хелатни аналог енола малондиалдехида (видети поглавље 1.6).

За мономер ароматичног прстена узет је молекул бензена.



**Слика 57.** Структура комплексног једињења које садржи четворочлани и шесточлани хелатни прстен.

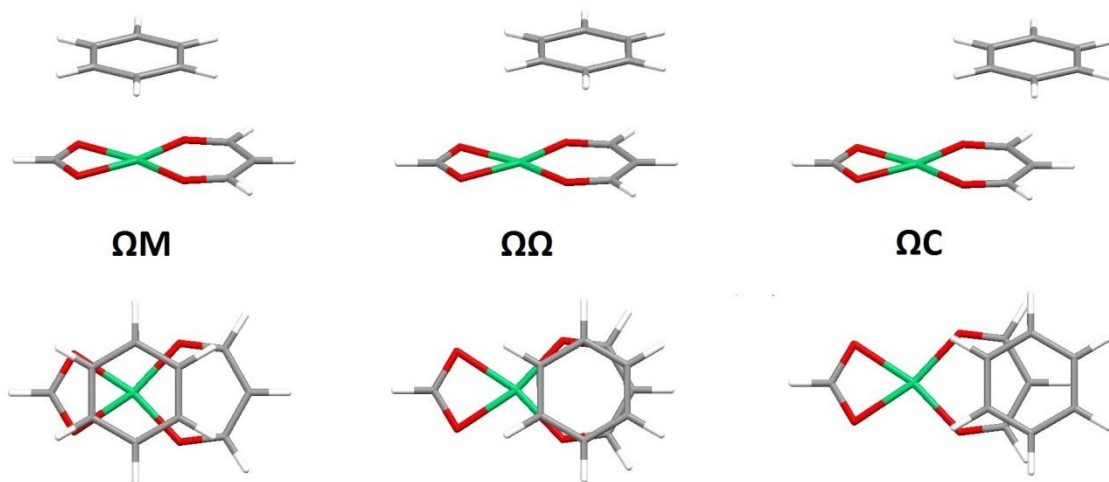
Структуре бензена и комплекса свих поменутих метала оптимизоване су на  $\omega$ B97xD/aug-cc-pVDZ нивоу теорије. За комплексе паладијума и платине коришћени су псеудопотенцијали. Прорачунима вибрационих фреквенција утврђено је да су све добијене структуре минимуми енергије. Потом је приступљено конструисању геометрија хелат-арил димера како би се извршили прорачуни енергија интеракција на CCSD(T)/CBS нивоу теорије.

### 3.2.1. CCSD(T)/CBS енергије хелат-арил стекинг интеракција

Прорачуни енергија хелат-арил стекинг интеракција на CCSD(T)/CBS нивоу теорије вршени су за хелатне прстенове свих пет испитиваних метала у три различите геометрије (слика 58):<sup>[61,185-187]</sup>

- $\Omega M$  – у којој је центар бензена изнад метала хелатног прстена;
- $\Omega\Omega$  – у којој је центар бензена изнад центра шесточланог хелатног прстена;
- $\Omega C$  – у којој је центар бензена изнад C2 атома шесточланог хелатног прстена.

Оптимална нормална растојања за ове геометрије одређена су на  $\omega B97xD/aug-cc-pVDZ$  нивоу теорије. Потом су CCSD(T)/CBS енергије интеракција одређиване *Mackie/DiLabio* методом.



**Слика 58.** Два приказа модел-система за прорачуне CCSD(T)/CBS енергија стекинг интеракција између шесточланог хелатног и ароматичног прстена.

Израчунате CCSD(T)/CBS енергије интеракција указују на то да су хелат-арил стекинг интеракције јаче када је центар бензена изнад метала ( $\Omega M$ ) него када се налази изнад центра хелатног прстена ( $\Omega\Omega$ ), без обзира на то који је метал у питању. Унутар 3d низа постоји тренд у енергијама за оријентацију  $\Omega M$ , те је тако најслабија интеракција израчуната за хелатни прстен никла (-5,11 kcal/mol), а најјача за хелатни прстен цинка

(-6,89 kcal/mol). Исти тренд постоји и у оријентацији  $\Omega\Omega$ , али су разлике између енергија за поједине метале мање (табела 17). У оријентацији  $\Omega\text{C}$ , у којој је бензен највише удаљен од метала, енергије имају веома сличне вредности (табела 17). Занимљиво је приметити и да удаљавањем од метала енергије интеракција опадају за хелате бакра и цинка, док је код хелата никла енергија у  $\Omega\text{C}$  систему јача него у  $\Omega\Omega$  (табела 17).

**Табела 17.** Геометријске карактеристике и CCSD(T)/CBS енергије стекинг интеракција између хелатног прстена и бензена.

метал	модел-систем	нормално растојање [Å]	$\Delta E(\text{CCSDT/CBS})$ [kcal/mol]
<i>хелатни прстенови метала 3d низа</i>			
<b>Ni</b>	$\Omega\text{M}$	3,4	-5,11
	$\Omega\Omega$	3,5	-4,24
	$\Omega\text{C}$	3,4	-4,58
<b>Cu</b>	$\Omega\text{M}$	3,3	-6,08
	$\Omega\Omega$	3,5	-4,71
	$\Omega\text{C}$	3,4	-4,57
<b>Zn</b>	$\Omega\text{M}$	3,3	-6,89
	$\Omega\Omega$	3,5	-4,90
	$\Omega\text{C}$	3,4	-4,50
<i>хелатни прстенови метала 10. групе ПСЕ</i>			
<b>Ni</b>	$\Omega\text{M}$	3,4	-5,11
	$\Omega\Omega$	3,5	-4,24
	$\Omega\text{C}$	3,4	-4,58
<b>Pd</b>	$\Omega\text{M}$	3,4	-5,44
	$\Omega\Omega$	3,5	-4,47
	$\Omega\text{C}$	3,4	-4,91
<b>Pt</b>	$\Omega\text{M}$	3,5	-4,97
	$\Omega\Omega$	3,6	-4,39
	$\Omega\text{C}$	3,4	-5,16

Трендови који постоје у 3d низу метала не постоје у 10. групи ПСЕ.<sup>[186]</sup> Најјача стекинг интеракција и у  $\Omega\text{M}$  и у  $\Omega\Omega$  системима израчуната је за комплекс паладијума (-5,44 kcal/mol, односно -4,47 kcal/mol, табела 17).



Насупрот 3d низу, у 10. групи ПСЕ постоји тренд за  $\Omega\text{C}$  модел-систем, те тако енергија расте од хелата никла (-4,58 kcal/mol) до хелата платине (-5,16 kcal/mol). Такође, занимљиво је приметити да је код хелата платине стекинг интеракција најјача у  $\Omega\text{C}$  систему, у коме је бензен најудаљенији од метала.

Уколико се упореде енергије хелат-арил стекинг интеракција за ацетилацетонатни хелатни прстен никла (видети *слику 26*)<sup>[73]</sup> и хелатни прстен никла коришћен у овој дисертацији, а који се од ацетилацетонатног разликује по недостатку две метил групе, може се уочити да несупституисан прстен гради јаче стекинг интеракције. Наиме, у  $\Omega\text{M}$  оријентацији енергија хелат-арил стекинг интеракције за ацетилацетонатни прстен износи око -3,7 kcal/mol,<sup>[73]</sup> што је за приближно 1,5 kcal/mol слабија стекинг интеракција него за несупституисани прстен (-5,11 kcal/mol, *табела 17*).<sup>[186]</sup> И у осталим оријентацијама несупституисани прстен формира јаче стекинг интеракције са бензеном од ацетилацетонатног прстена. Међутим, треба бити опрезан приликом поређења ових резултата, јер су енергије интеракција за ацетилацетонатне прстенове израчунате на LCCSD(T)/SDD(Ni),def2-TZVP(C,H,O) нивоу теорије, за који није показано добро слагање са CCSD(T)/CBS нивоом за испитиване интеракције. Такође, испитивани ацетилацетонатни комплекс састоји се из два идентична хелатна прстена, док је у несупституисаном комплексу коришћеном у овој дисертацији други прстен различит.

### 3.2.2. Процена ефикасности метода за рачунање енергија хелат-арил стекинг интеракција

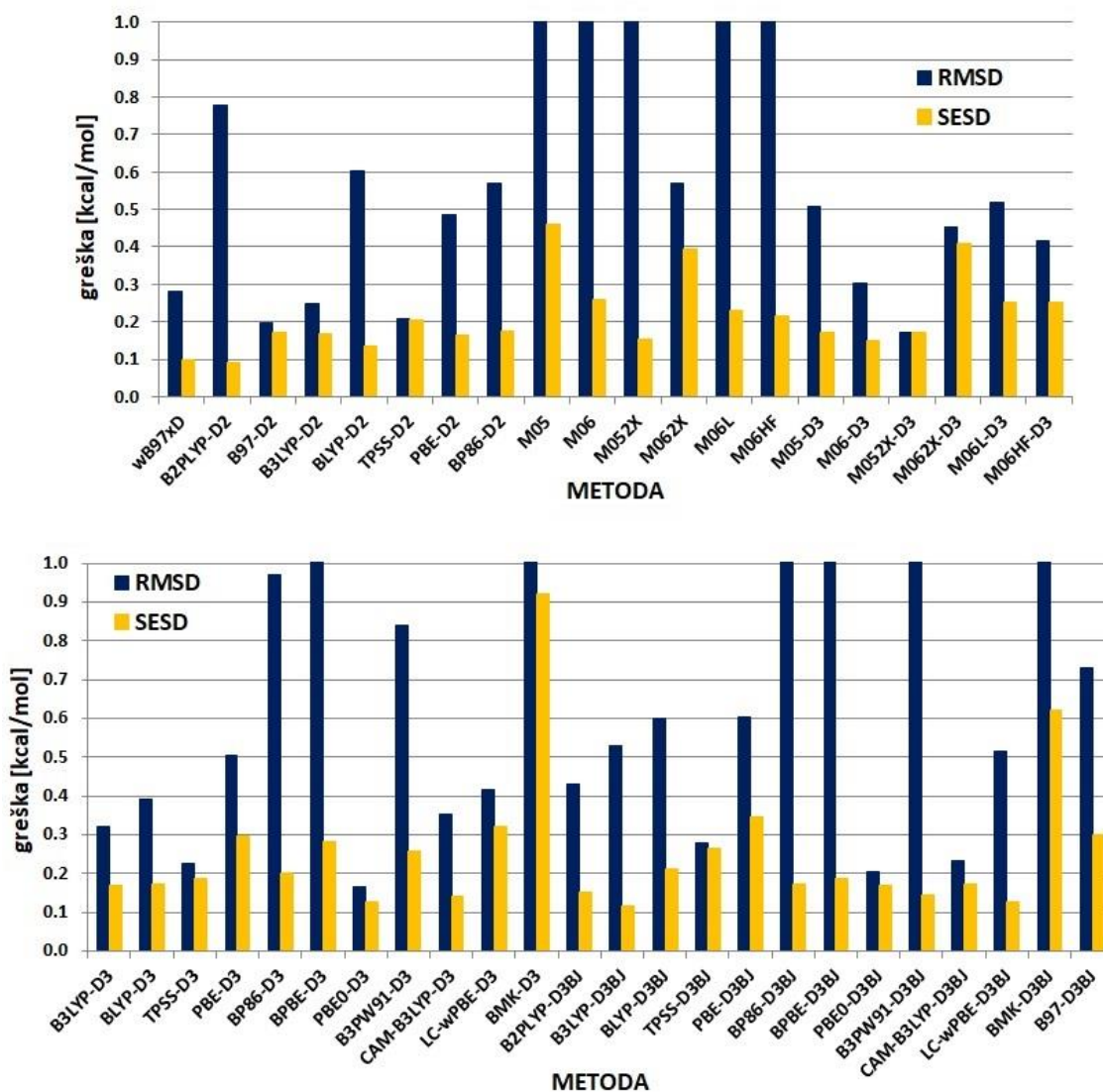
У оквиру систематског испитивања ефикасности DFT метода које укључују дисперзију за рачунање енергија хелат-арил стекинг интеракција коришћена су два базна сета – def2-TZVP и aug-cc-pVDZ.<sup>[187]</sup> Коришћењем ових базних сетова не долази до систематског потцењивања BSSE коригованих енергија интеракција, као што је то био случај са стекинг интеракцијама координованог бензена и циклопентадиенил-анјона (видети поглавље 3.1.3). Стога вредности које нису кориговане за грешку суперпозиције базиса нису узете у обзир код хелат-арил стекинг интеракција. Приликом анализе ефикасности функционала тражен је онај који може тачно да израчуна енергије хелат-арил стекинг интеракција за хелате свих испитиваних метала 3d низа (слике 59 и 60), односно за хелате свих испитиваних метала 10. групе ПСЕ (слике 61 и 62). Како је циљ било упоређивање кривих потенцијалне енергије за хелате свих метала исте групе, односно периоде, статистичка анализа урађена је на одговарајућим скуповима структура за хелате свих метала. Овакав приступ препознаје само тачне, односно прецизне методе за хелате свих метала у скупу, те не препознаје методе које могу да дају добре резултате за хелат једног одређеног метала. Појединачни приступ ће бити разматран у поглављу које се односи на хелат-хелат интеракције.

Најлошије резултате са def2-TZVP базним сетом код испитивања стекинг интеракција бензена и хелатних прстенова никла, бакра и цинка дају Минесота функционали без D3 дисперзионе корекције; најмању вредност RMSD међу њима има M062X функционал (0,57 kcal/mol, слика 59). Међутим, уколико се овим функционалима дода D3 дисперзиона корекција, вредности грешака се смањују (слика 59). По тачности се издваја функционал M052X-D3, чија RMSD вредност износи 0,17 kcal/mol, али вредност SESD такође износи 0,17 kcal/mol, што може да укаже на неконзистентност, тј. на наизменично потцењивање и прецењивање јачина интеракција. Најмању SESD вредност показао је функционал M06-D3 (0,13 kcal/mol), што указује на његову високу

прецизност, те се он може користити за прорачуне кривих потенцијалне енергије које не показују тачне вредности енергија, али имају тачан облик, тј. могу да укажу на положаје критичних тачки.

Прецизност свих функционала са D2 дисперзионом корекцијом је веома добра, с обзиром да су SESD вредности свих њих у распону од 0,09 до 0,21 kcal/mol (*слика 59*). Поред тога, четири функционала показују одличну тачност. Међу њима се издваја  $\omega$ B97xD, чија RMSD вредност износи 0,28 kcal/mol, док је вредност SESD свега 0,10 kcal/mol, што указује на одличну конзистентност, те стога и потенцијалну примену за рачунање површина потенцијалне енергије хелат-арил стекинг интеракција. Преостали тачни функционали, B97-D2, TPSS-D2 и B3LYP-D2, имају готово занемарљиве разлике у вредностима RMSD и SESD (*слика 59*), што указује на то да су мање конзистентни од  $\omega$ B97xD функционала, при чему је тачност врло слична. Најпрецизнији функционал је B2PLYP-D2, чија SESD вредност износи свега 0,09 kcal/mol (*табела 59*). Овај функционал потцењује јачине хелат-арил стекинг интеракција за око 0,8 kcal/mol, али би могао да израчуна криве тачног облика. Ипак, овај функционал није одабран за прорачуне површина потенцијалне енергије, с обзиром да је рачунарски значајно захтевнији од већине функционала густине који су разматрани у овом истраживању.

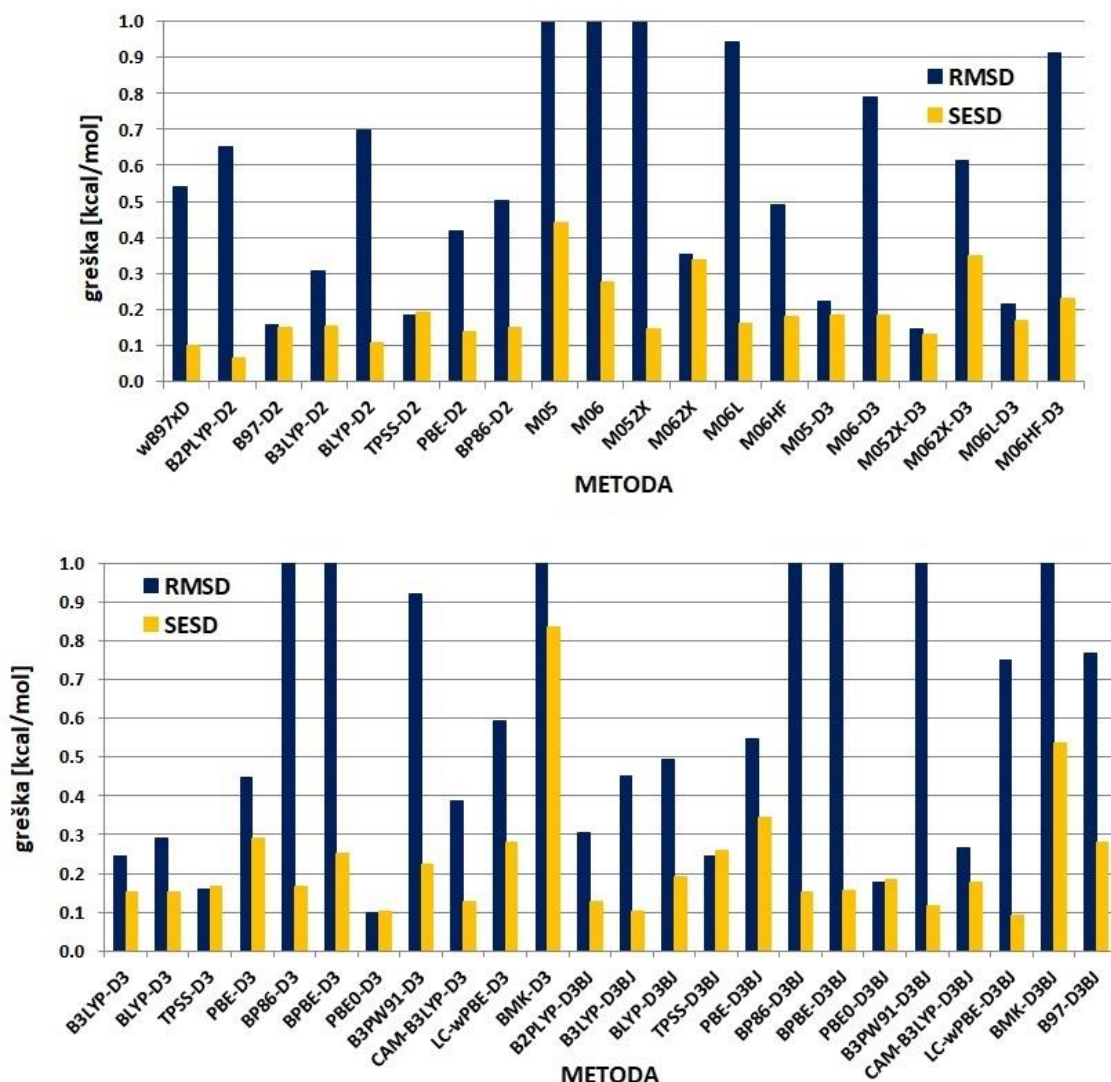
Дисперзионе корекције D3 и D3BJ типа у комбинацији са def2-TZVP базним сетом доводе до већих грешака при рачунању енергија хелат-арил стекинг интеракција у односу на D2 кориговане функционале (*слика 59*); код неких функционала јачина интеракција је значајно прецењена, док је код неких значајно потцењена. Постоје четири функционала који имају ниске вредности RMSD, а то су TPSS-D3, PBE0-D3, PBE0-D3BJ и CAM-B3LYP-D3BJ. Међутим, ови функционали имају и релативно сличне вредности SESD, што може да указује на њихову неконзистентност. За рачунање површина потенцијалне енергије размотрен је само PBE0-D3, с обзиром да је по тачности једнак са већ поменутиМ M052X-D3, при чему је и мало прецизнији (*слика 59*).



**Слика 59.** Ефикасност функционала густине који укључују дисперзију приликом рачунања енергија стекинг интеракција између бензена и хелатних прстенова метала 3d низа (Ni, Cu и Zn), уз коришћење def2-TZVP базног сета.

Уколико се уместо def2-TZVP базног сета користи aug-cc-pVDZ, методе имају генерално мању тачност, али већу прецизност за рачунање стекинг интеракција бензена и хелатних прстенова 3d низа. Минесота функционали без D3 дисперзионе корекције и даље су веома нетачне, али уколико се корекција изврши тачност се повећава (слика 60). Притом је M052X-D3 функционал поново веома тачан – RMSD вредност износи 0,15 kcal/mol.

Међутим, за овај функционал је SESD вредност слична и износи 0,13 kcal/mol (слика 60), што може да укаже на његову неконзистентност.



**Слика 60.** Ефикасност функционала густине који укључују дисперзију приликом рачунања енергија стекинг интеракција између бензена и хелатних прстенова метала 3d низа (Ni, Cu и Zn), уз коришћење aug-cc-pVDZ базног сета.

Коришћењем D2 коригованих метода са aug-cc-pVDZ базним сетом такође долази до повећања прецизности у односу на def2-TZVP базни сет (слика 60). Међутим, две најтачније методе, B97-D2 и TPSS-D2, имају врло блиске вредности RMSD и SESD, због чега нису коначно разматране за рачунање површина потенцијалне енергије. Исту особину испољила су и два

најтачнија функционала са D3 дисперзионом корекцијом, а то су TPSS-D3 и PBE0-D3. Ипак, резултати добијени PBE0-D3 методом су издвојени и анализирани детаљније, с обзиром да је ово најтачнији функционал за израчунавање хелат-арил интеракција ( $\text{RMDS} = 0,10 \text{ kcal/mol}$ , слика 60). Уколико се за PBE0 функционал густине изврши D3BЈ дисперзиона корекција, смањују се и тачност и прецизност.

У табели 18 издвојене су појединачне вредности енергија добијене различитим комбинацијама функционала и базног сета за геометрије стекинг интеракција бензена и хелатних прстенова метала 3d низа за које су израчунате CCSD(T)/CBS вредности. Одабрано је шест функционала који су дали најниже или најповољније вредности статистичких грешака (слике 59 и 60). Најтачнији ниво теорије јесте PBE0-D3/aug-cc-pVDZ. Овај ниво теорије, међутим, потцењује јачине интеракција хелатног прстена никла, док код хелатних прстенова бакра и цинка неке CCSD(T)/CBS вредности потцењује, док друге прецењује, што је у складу са SESD вредношћу која је једнака вредности RMSD. Стога ова метода није коришћена за рачунање површина потенцијалне енергије. Уколико се исти функционал користи са def2-TZVP базним сетом, рачунање интеракција за хелате цинка и бакра је неконзистентно, док је само код хелата никла постигнуто конзистентно потцењивање за око  $0,25 \text{ kcal/mol}$  (табела 18). Одабрани Минесота функционал M052X-D3 по тачности може да парира PBE0-D3 функционалу, али код хелата никла има велики проблем са конзистентношћу (табела 18), те стога ни он није одабран за прорачуне површина потенцијалне енергије. Издвојени функционал B97-D2 са базним сетом aug-cc-pVDZ показује проблеме са конзистенцијом код хелата цинка (табела 18).

Најбољи однос RMSD и SESD вредности међу тачним функционалима показао је  $\omega\text{B97xD}/\text{def2-TZVP}$  ниво теорије. Посматрањем појединачних вредности енергија (табела 18) може се уочити да овај ниво теорије увек прецењује јачину хелат-арил стекинг интеракција, али и да ово прецењивање највише износи  $0,41 \text{ kcal/mol}$ , те да је веома конзистентно (RMSD износи свега  $0,10 \text{ kcal/mol}$ , табела 18). Стога је за рачунање површина потенцијалне

енергије стекинг интеракција између бензена и хелатних прстенова *асас* типа за елементе 3d низа одабран управо  $\omega$ B97xD/def2-TZVP ниво теорије.

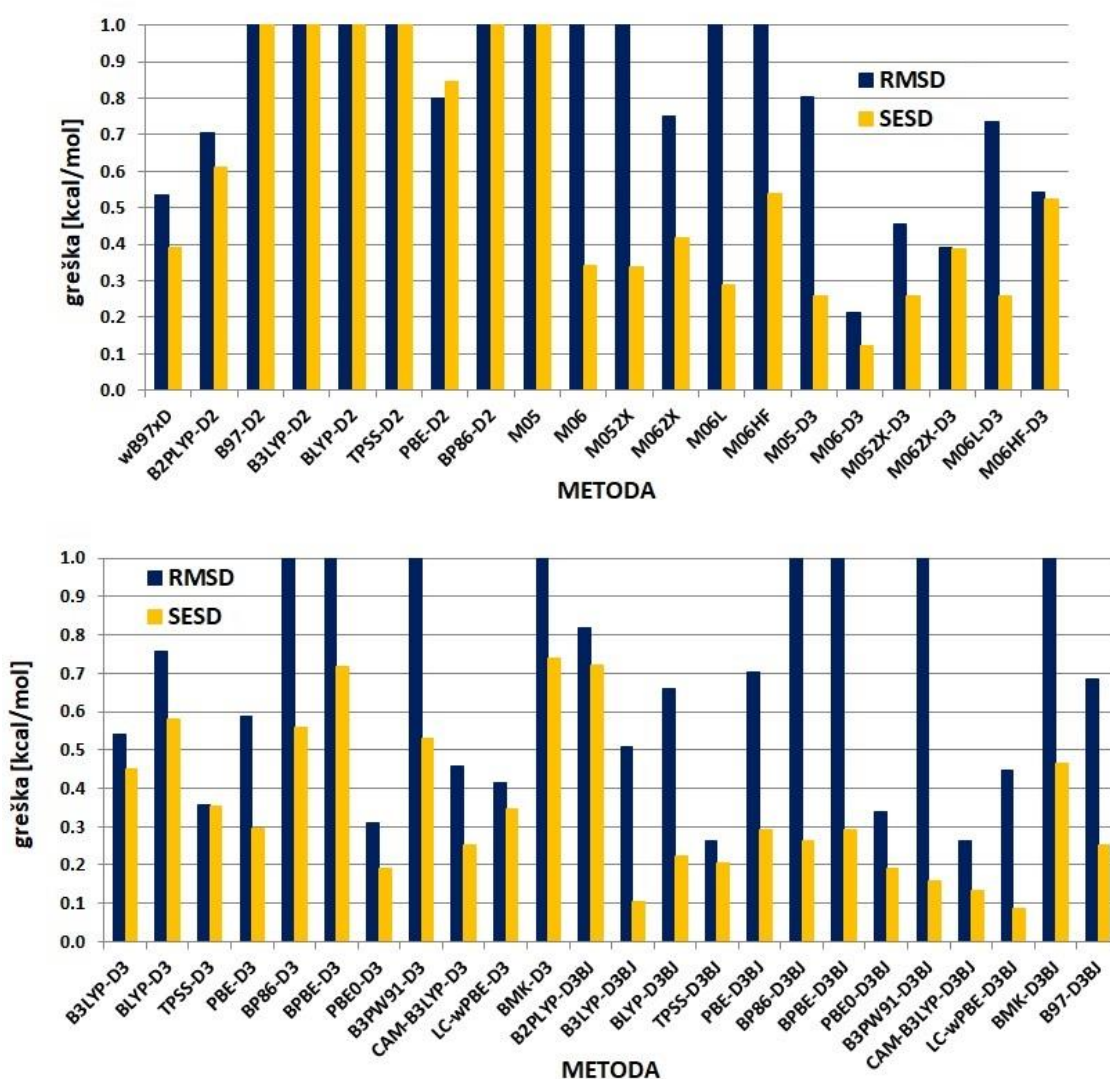
**Табела 18.** Поређење вредности енергија [kcal/mol] стекинг интеракција између бензена и хелатних прстенова метала 3d низа израчунатих на CCSD(T)/CBS нивоу теорије и функционалима који уз def2-TZVP и aug-cc-pVDZ базе сетове дају најниже вредности статистичких параметара (у kcal/mol).

систем		CCSD(T) CBS	def2-TZVP			aug-cc-pVDZ		
			M052X -D3	$\omega$ B97xD	PBE0 -D3	M052X -D3	B97 -D2	PBE0 -D3
Ni	ΩМ	-5,11	-5,19	-5,34	-4,88	-5,35	-4,92	-4,99
	ΩΩ	-4,24	-3,94	-4,48	-4,03	-4,12	-4,24	-4,14
	ΩС	-4,58	-4,36	-4,79	-4,31	-4,57	-4,39	-4,44
Cu	ΩМ	-6,08	-6,22	-6,15	-5,92	-6,23	-5,78	-5,95
	ΩΩ	-4,71	-4,54	-4,98	-4,68	-4,66	-4,66	-4,76
	ΩС	-4,57	-4,48	-4,85	-4,45	-4,67	-4,50	-4,57
Zn	ΩМ	-6,89	-7,10	-7,26	-6,97	-7,15	-7,03	-6,99
	ΩΩ	-4,90	-4,75	-5,31	-4,96	-4,91	-5,04	-5,02
	ΩС	-4,50	-4,46	-4,80	-4,34	-4,63	-4,40	-4,46
		<b>RMSD</b>	0,17	0,28	0,17	0,15	0,16	0,10
		<b>SESD</b>	0,17	0,10	0,13	0,13	0,15	0,10

Поред проналажења најпогоднијег функционала за рачунање хелат-арил стекинг интеракција, анализа ефикасности функционала дала је и корисне назнаке о могућностима коришћења SESD параметра, који није коришћен у ранијим студијама. Наиме, показано је да блиске вредности RMSD и SESD указују на неконзистентност методе (поред *табеле 18* видети и *табелу 14*), тј. да треба бити веома опрезан при разматрању метода које се не разликују значајно у вредностима ових параметара. У делу ове дисертације који се односи на хелат-хелат интеракције биће описана ефикасност метода које су веома нетачне (високе вредности RMSD), а указују на велику прецизност (мале вредност SESD).

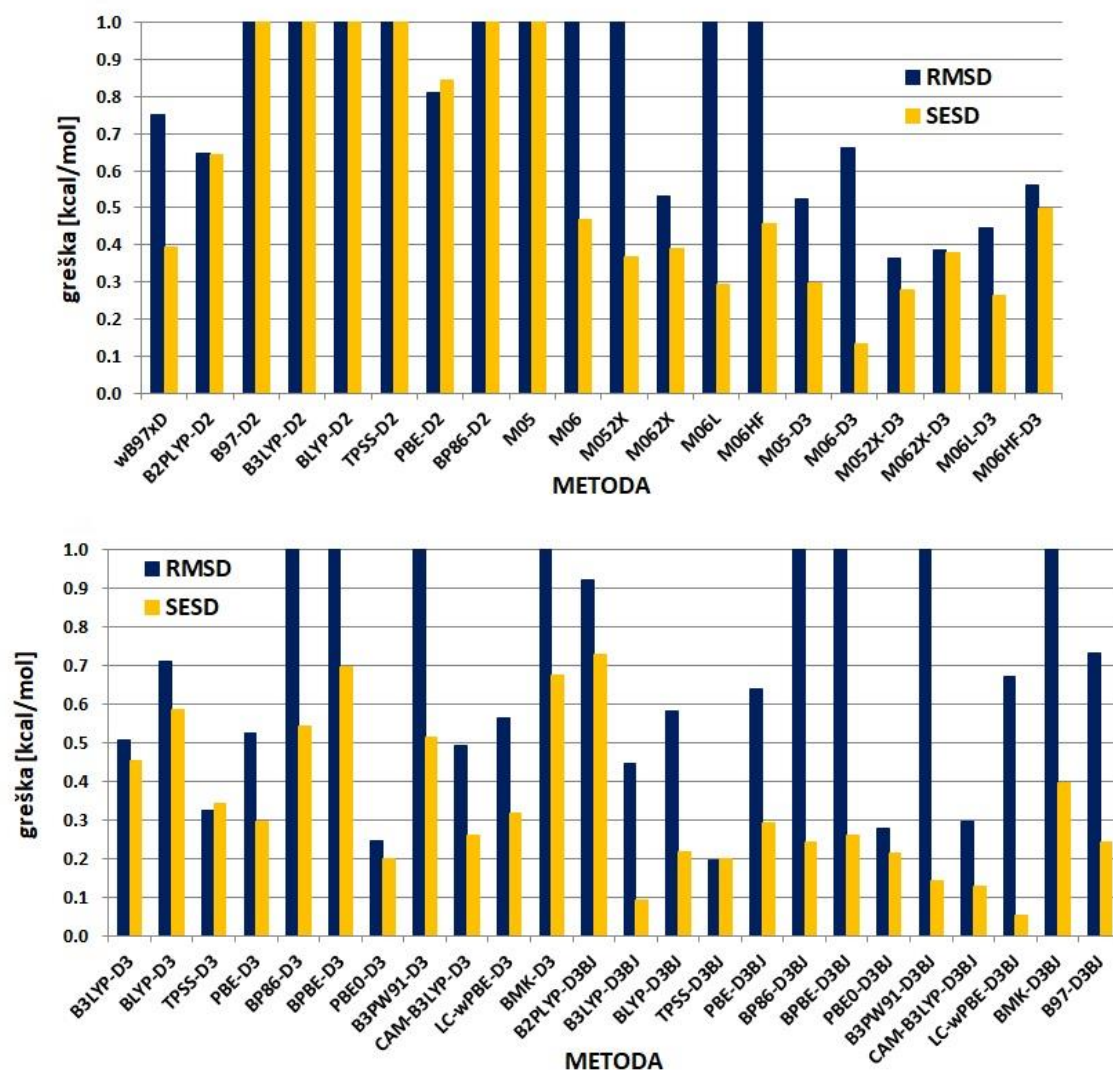
Ефикасност функционала густине који укључују дисперзију за рачунање стекинг интеракција између бензена и хелатних прстенова метала 10. групе (никл, паладијум и платина) је веома лоша (*слике 61* и *62*).

Функционал који уз def2-TZVP базни сет даје најнижу вредност RMSD јесте M06-D3 (-0,21 kcal/mol, слика 61). Поред тога, и SESD вредност за ову методу је веома ниска, свега 0,12 kcal/mol. Најлошију ефикасност имају D2 кориговани функционали (слика 61), док је она код D3 и D3BJ функционала нешто боља. Међутим, прецизност D3BJ функционала је нешто боља, те је тако међу њима пронађен CAM-B3LYP-D3BJ, који је солидне тачности (RMSD = 0,26 kcal/mol), а показује и добру прецизност (SESD = 0,13 kcal/mol, слика 61).



**Слика 61.** Ефикасност функционала густине који укључују дисперзију приликом рачунања енергија стекинг интеракција између бензена и хелатних прстенова метала 10. групе (Ni, Pd и Pt), уз коришћење def2-TZVP базног сета.





**Слика 62.** Ефикасност функционала густине који укључују дисперзију приликом рачунања енергија стекинг интеракција између бензена и хелатних прстенова метала 10. групе (Ni, Pd и Pt), уз коришћење aug-cc-pVDZ базног сета.

Коришћење aug-cc-pVDZ базног сета доводи до незнатног погоршања укупне ефикасности метода (слика 62). Ипак, овај базни сет знатно погоршава тачност M06-D3 функционала (RMSD = 0,66 kcal/mol), који је са def2-TZVP базним сетом дао најбоље слагање са CCSD(T)/CBS вредностима енергија. Занимљиво је да променом базног сета није дошло до битног погоршања ефикасности CAM-B3LYP-D3BJ функционала, који је и даље солидне тачности (RMSD = 0,29 kcal/mol), док му је прецизност врло слична. Најтачнији функционал са aug-cc-pVDZ базним сетом је TPSS-D3BJ, чија RMSD

вредност износи 0,20 kcal/mol (слика 62), али овај функционал има већу вредност SESD (0,20 kcal/mol).

Као што се и могло претпоставити на основу вредности параметара, TPSS-D3BJ/aug-cc-pVDZ ниво теорије је врло неконзистентан, те тако код свих метала потцењује јачине интеракција у  $\Omega$ М геометријама, док у осталима прецењује (табела 19). Вредности добијене коришћењем било ког базног сета са функционалом CAM-B3LYP-D3BJ су међусобно врло сличне, а у поређењу са CCSD(T)/CBS вредностима показују солидну конзистентност, мада су јачине интеракција у геометријама  $\Omega$ М више потцењене него у осталим (табела 19).

**Табела 19.** Поређење вредности енергија [kcal/mol] стекинг интеракција између бензена и хелатних прстенова метала 10. групе израчунатих на CCSD(T)/CBS нивоу теорије и функционалима који уз def2-TZVP и aug-cc-pVDZ базне сетове дају најниже вредности статистичких параметара (у kcal/mol).

систем		CCSD(T) CBS	def2-TZVP		aug-cc-pVDZ	
			M06-D3	CAM-B3LYP -D3BJ	TPSS -D3BJ	CAM-B3LYP -D3BJ
Ni	$\Omega$ М	-5,11	-5,34	-4,77	-4,75	-4,77
	$\Omega\Omega$	-4,24	-4,41	-4,09	-4,22	-4,07
	$\Omega$ С	-4,58	-4,83	-4,41	-4,65	-4,38
Pd	$\Omega$ М	-5,44	-5,65	-5,05	-5,11	-4,99
	$\Omega\Omega$	-4,47	-4,52	-4,46	-4,59	-4,40
	$\Omega$ С	-4,91	-5,23	-4,71	-5,06	-4,66
Pt	$\Omega$ М	-4,97	-5,29	-4,56	-4,73	-4,54
	$\Omega\Omega$	-4,39	-4,39	-4,25	-4,45	-4,20
	$\Omega$ С	-5,16	-5,41	-4,88	-5,18	-4,84
		<b>RMSD</b>	0,21	0,26	0,20	0,29
		<b>SESD</b>	0,12	0,13	0,20	0,13

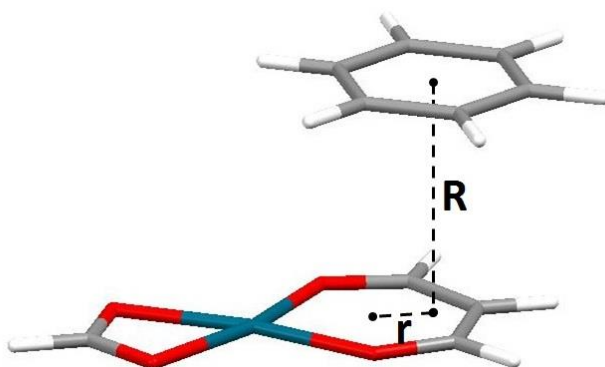
За прорачуне површина потенцијалне енергије стекинг интеракција бензена и хелатних прстенова 10. групе ПСЕ изабран је M06-D3/def2-TZVP ниво теорије. Ова метода изабрана је јер у свим случајевима прецењује

вредности енергија интеракција за највише 0,32 kcal/mol, а то прецењивање је веома конзистентно (0,12 kcal/mol, *табела 19*).

Испитивања ефикасности функционала за рачунање енергија хелат-арил стекинг интеракција показала су да велики број дисперзионо-коригованих функционала густине има солидну ефикасност код хелатних прстенова свих метала истог  $d$  низа, али и да је ова ефикасност значајно лошија код хелатних прстенова метала који припадају различитим низовима. У оба случаја одабрана метода има нешто већу вредност параметра који дефинише њену тачност (RMSD око 0,25 kcal/mol), али је вредност параметра који дефинише прецизност мала (SESD око 0,10 kcal/mol), како би се добиле криве тачног облика које показују вредности енергија блиске тачним. Наиме, утврђено је да је код свих метода које имају ниже вредности RMSD и вредност SESD врло слична (0,10 – 0,15 kcal/mol), те да ове методе показују неконзистентност, тј. наизменично прецењивање и потцењивање јачина интеракција, што може довести до конструисања кривих које немају најтачнији облик. Криве нетачног облика могу да доведу до погрешних закључака приликом поређења кривих за хелате различитих метала, посебно уколико су у неким регионима вредности енергија интеракција врло сличне.

### 3.2.3. Криве потенцијалне енергије хелат-арил стекинг интеракција

Геометријски параметри коришћени за дефинисање просторног односа хелатног прстена и бензена који формирају стекинг интеракцију слични су као код стекинг интеракција у димеру бензена (слика 63). Површине потенцијалне енергије хелат-арил стекинг интеракција рачунате су тако што су за низ хоризонталних померања мењане вредности нормалног растојања.



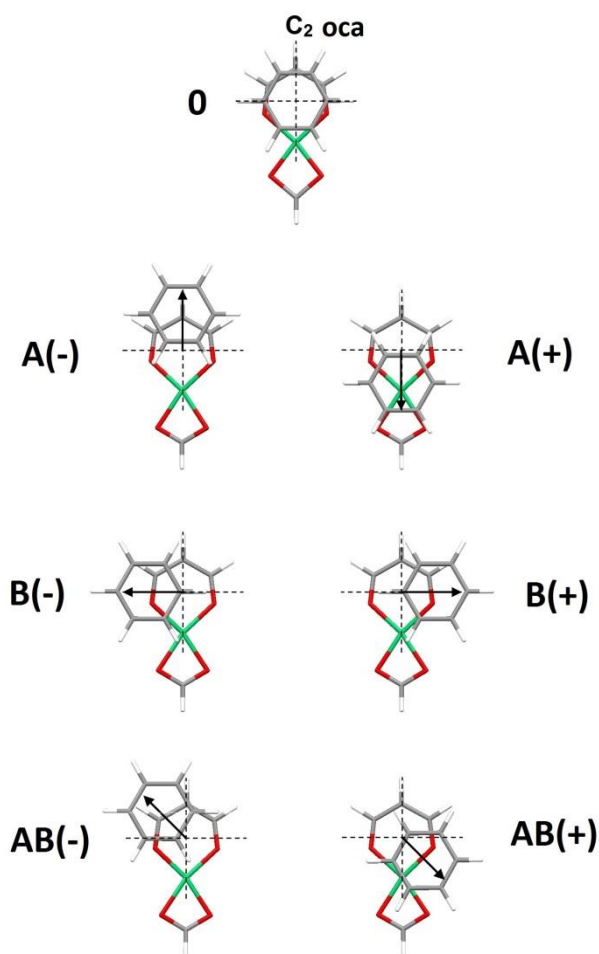
**Слика 63.** Параметри коришћени за описивање геометрије хелат-арил стекинг интеракција. Нормално растојање  $R$  представља растојање између равни хелатног и ароматичног прстена. Хоризонтално померање  $r$  је растојање од центра хелатног прстена до пројекције центра ароматичног прстена на раван хелатног прстена.

У почетној геометрији ( $0$ ), центар бензена налази се изнад центра хелатног прстена (слика 64). Како би се детаљно испитала површина потенцијалне енергије хелат-арил стекинг интеракција, бензен је померан у три различита правца (слика 64):

- а) дуж  $C_2$  осе комплекса – модел-систем **A**;
- б) дуж правца нормалног на  $C_2$  осу комплекса – модел-систем **B**;
- в) дуж правца који са  $C_2$  осом комплекса формира угао од  $45^\circ$  – модел-систем **AB**.

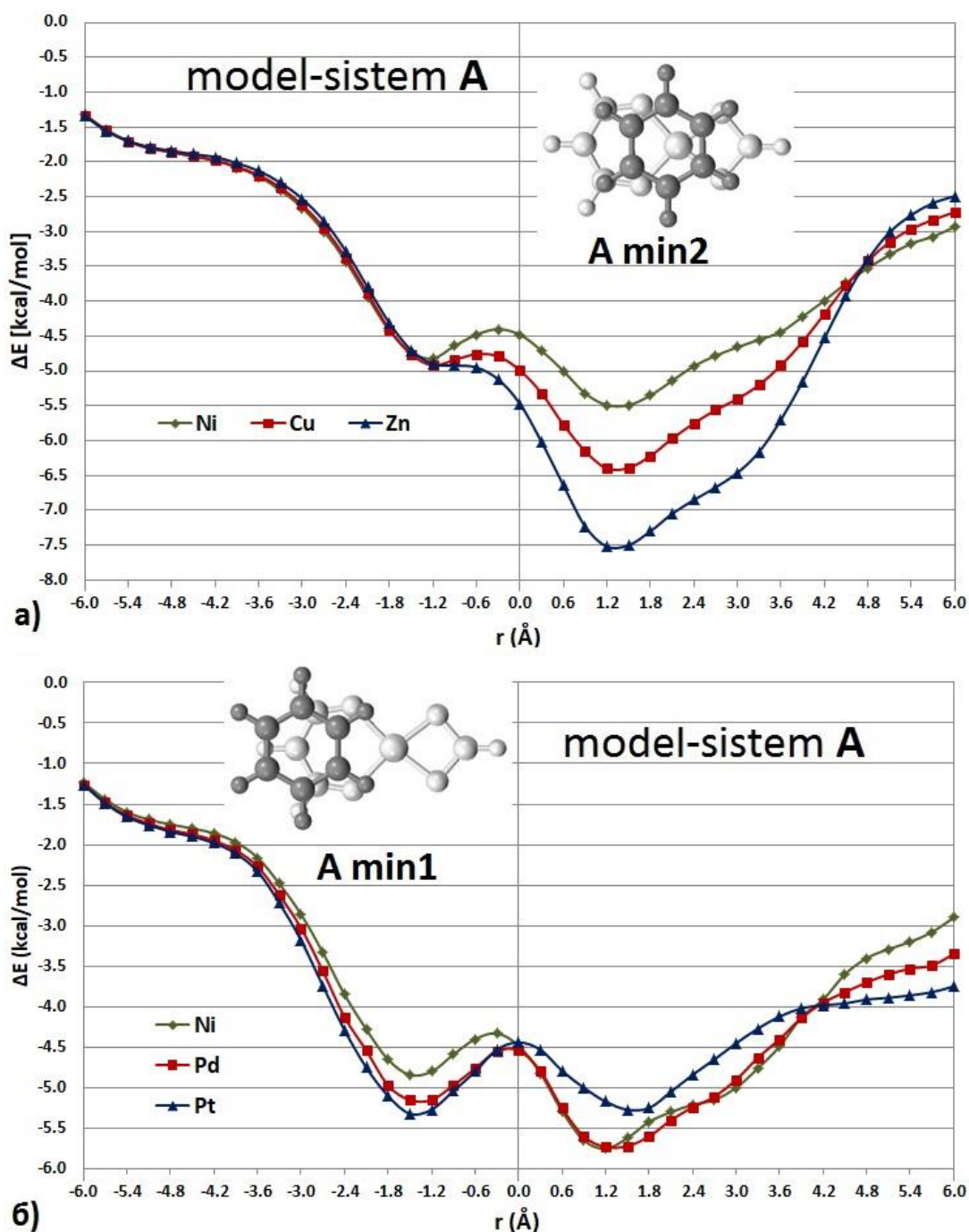
Могуће је померати бензен у два смера, те тако постоје позитивне (када се бензен приближава металу) и негативне вредности хоризонталног

померања (када се бензен удаљава од метала, *слика 64*). Позитивна и негативна хоризонтална померања су еквивалентна за модел-систем **B**.



**Слика 64.** Почетна геометрија и модел-системи коришћени за рачунање површина потенцијалне енергије хелат-арил стекинг интеракција. Стрелицом су назначени правац и смер померања молекула бензена. Приказане су геометрије са хоризонталним померањем од 1,5 Å. Слика је преузета из референце [186] и адаптирана.

На кривама потенцијалне енергије приказаним на *сликама 65-67* приказане су вредности енергија најјачих интеракција на свим испитиваним вредностима хоризонталног померања. Криве су подељене у две групе, тако да омогућавају поређење стекинг интеракција хелатних прстенова метала исте периоде (Ni, Cu, Zn), односно исте групе ПСЕ (Ni, Pd, Pt).



**Слика 65.** Криве потенцијалне енергије за стекинг интеракције у модел-систему **A** између бензена и хелатних прстенова а) никла, бакра и цинка ( $\omega$ B97xD/def2-TZVP), б) никла, паладијума и платине (M06-D3/def2-TZVP). Криве су конструисане варирањем нормалних растојања за низ вредности хоризонталних померања и приказују енергије најјачих стекинг интеракција за све вредности хоризонталног померања. Приказане су геометрије минимума енергије за негативна (**A min1**) и позитивна хоризонтална померања (**A min2**).

Криве потенцијалне енергије за модел-систем **A** се значајно разликују за три испитивана метала 3d низа (*слика 65a*). У почетној геометрији (**0**, *слика 64*), најјачу стекинг интеракцију формира хелатни прстен цинка (-5,47 kcal/mol), док је најслабија стекинг интеракција бензена и хелатног прстена никла (-4,48 kcal/mol, *табела 20*). Овакав тренд, тј. пораст енергије стекинг интеракције у периоди, присутан је у већини геометрија. На негативном хоризонталном померању од -1,2 Å код хелата никла и бакра јавља се минимум енергије (-4,82 kcal/mol, односно -4,92 kcal/mol), док је код хелата цинка реч о превојној тачки са сличном енергијом интеракције (-4,90 kcal/mol, *табела 20*). У овој геометрији центар бензена налази се у области изнад C2 атома шесточланог хелатног прстена (**A min1**, *слика 65*). За хелатне прстенове свих метала најјаче хелат-арил интеракције успостављају се на позитивним хоризонталним померањима, у геометрији у којој је центар бензена у области изнад метала (**A min2**, *слика 65*), са хоризонталним померањем од 1,2 Å. Најслабију интеракцију формира хелатни прстен никла, чија енергија интеракције износи -5,49 kcal/mol. Хелатни прстен бакра у геометрији **A min2** формира стекинг интеракцију енергије -6,40 kcal/mol, док је најјача интеракција израчуната за хелатни прстен цинка, са енергијом од -7,52 kcal/mol (*табела 20*). Геометрије оба минимума енергије (**A min1** и **A min2**) су паралелно-смакнуте, што објашњава чињеницу да су хелат-арил стекинг интеракције са паралелно-смакнутом геометријом јако доминантне у кристалним структурама.<sup>[69,71]</sup>

На хоризонталним померањима негативнијим од -1,8 Å енергије су веома сличне за хелатне прстенове свих метала (*слика 65a*), с обзиром да је у њима бензен значајно удаљен од метала, те утицај метала на стекинг интеракције не може да се испољи. На већим позитивним хоризонталним померањима криве се приближавају, да би на  $r > 4,5$  Å интеракције постале најјаче за хелате никла, а најслабије за хелате цинка (*слика 65*). На великим позитивним хоризонталним померањима бензен се делимично преклапа са четворочланим хелатним прстеном, те су ове интеракције и даље релативно

јаче (од -2,5 до -3,0 kcal/mol) у односу на интеракције на великим негативним хоризонталним померањима (око -1,3 kcal/mol, *слика 65а*).

Код хелатних прстенова метала 10. групе не постоје трендови као код метала 3d низа.<sup>[186]</sup> У почетној геометрији (**0**), енергије стекинг интеракција бензена и хелатних прстенова никла, паладијума и платине су веома сличне (око -4,5 kcal/mol, *табела 20*). Тренд пораста јачине стекинг интеракција низ групу јавља се само на негативним хоризонталним померањима, при чему разлике у енергијама нису велике. Тако је у геометрији **A min1** енергија стекинг интеракције између бензена и хелатног прстена платине једнака -5,32 kcal/mol, док за хелате паладијума и никла вредности енергија стекинг интеракција износе -5,15 kcal/mol, односно -4,84 kcal/mol (*табела 20*). За хелат платине ово је уједно и најјача израчуната енергија интеракције, али је она само мало јача од интеракције у геометрији **A min2** (-5,27 kcal/mol). У овој геометрији јаче стекинг интеракције од хелата платине граде хелати паладијума и никла, са сличним енергијама од -5,73 и -5,75 kcal/mol (*табела 20*). Дакле, за разлику од хелатног прстена платине, који формира стекинг интеракције сличне јачине и када је бензен ближи металу (**A min2**) и када је бензен удаљенији од метала (**A min1**), хелати никла и паладијума формирају јаче стекинг интеракције када је бензен ближи металу (*слика 65б*).<sup>[186]</sup>

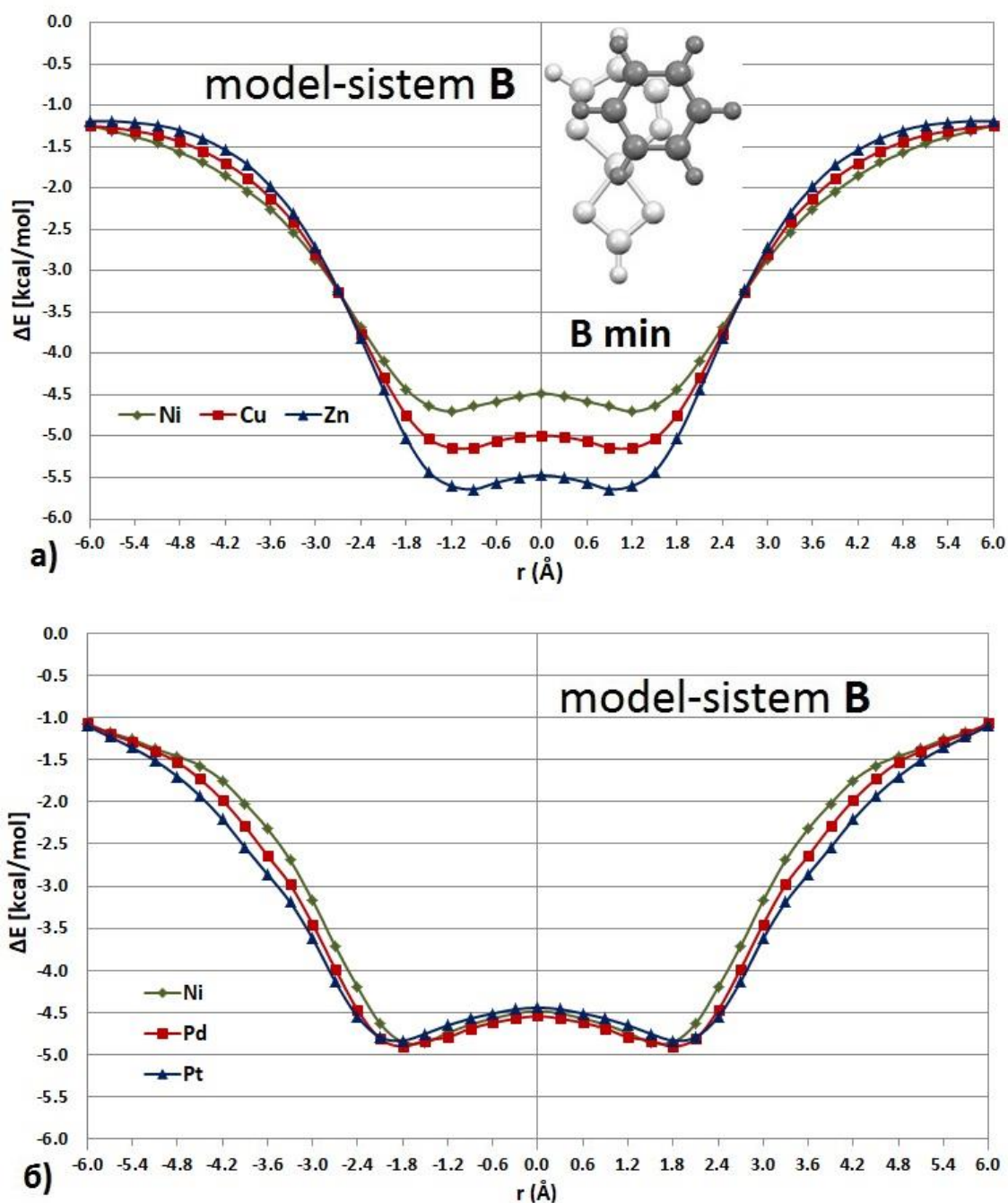
На великим позитивним хоризонталним померањима ( $r > 4,5 \text{ \AA}$ ) код хелата метала 10. групе интеракције постају најјаче за хелате платине, а најслабије за хелате никла (*слика 65б*). Енергија стекинг интеракције бензена и хелата платине на  $r = 6,0 \text{ \AA}$  износи чак -3,75 kcal/mol, што је свакако делимично последица преклапања са четворочланим хелатним прстеном. Међутим, стекинг интеракције бензена и хелата платине и паладијума на овако великим хоризонталним померањима су јаче него код хелата 3d метала, при чему су разлике међу хелатима метала 3d низа мање (по 0,25 kcal/mol) него разлике међу хелатима 10. групе (по 0,5 kcal/mol). Овакви трендови, као и трендови у енергијама минимума енергије који постоје у 3d низу, а који су у 10. групи нарушени, указују на то да различити фактори



утичу на разлике у јачинама стекинг интеракција бензена и хелата различитих метала у периоди, односно групи.

Криве потенцијалне енергије за хелатне прстенове свих метала у модел-систему **B** симетричне су у односу на ординату (слика 66), с обзиром да су геометрије са негативним и позитивним хоризонталним померањима еквивалентне (слика 64). Тренд пораста јачине хелат-арил стекинг интеракција у 3d низу метала је задржан (слика 66a), али су интеракције слабије него у геометријама модел-система **A**, услед тога што је молекул бензена удаљенији од метала. Минимуми енергије јављају се у геометријама код којих се центар прстена бензена налази у области изнад центра O-C везе хелатног прстена (**B min**, слика 66). Код хелатних прстенова никла и бакра минимум се налази на хоризонталном померању од 1,2 Å, док је код хелата цинка оптимално хоризонтално померање 0,9 Å (слика 66a). Најјача интеракција за геометрију **B min** код хелата никла има енергију од -4,70 kcal/mol, за хелат бакра енергија износи -5,14 kcal/mol, док је за хелат цинка интеракција најјача, са енергијом од -5,64 kcal/mol. Тренд у енергијама за модел-систем **B** је обрнут на хоризонталним померањима већим од 2,7 Å, али су разлике у енергијама заправо прилично мале (слика 66a).

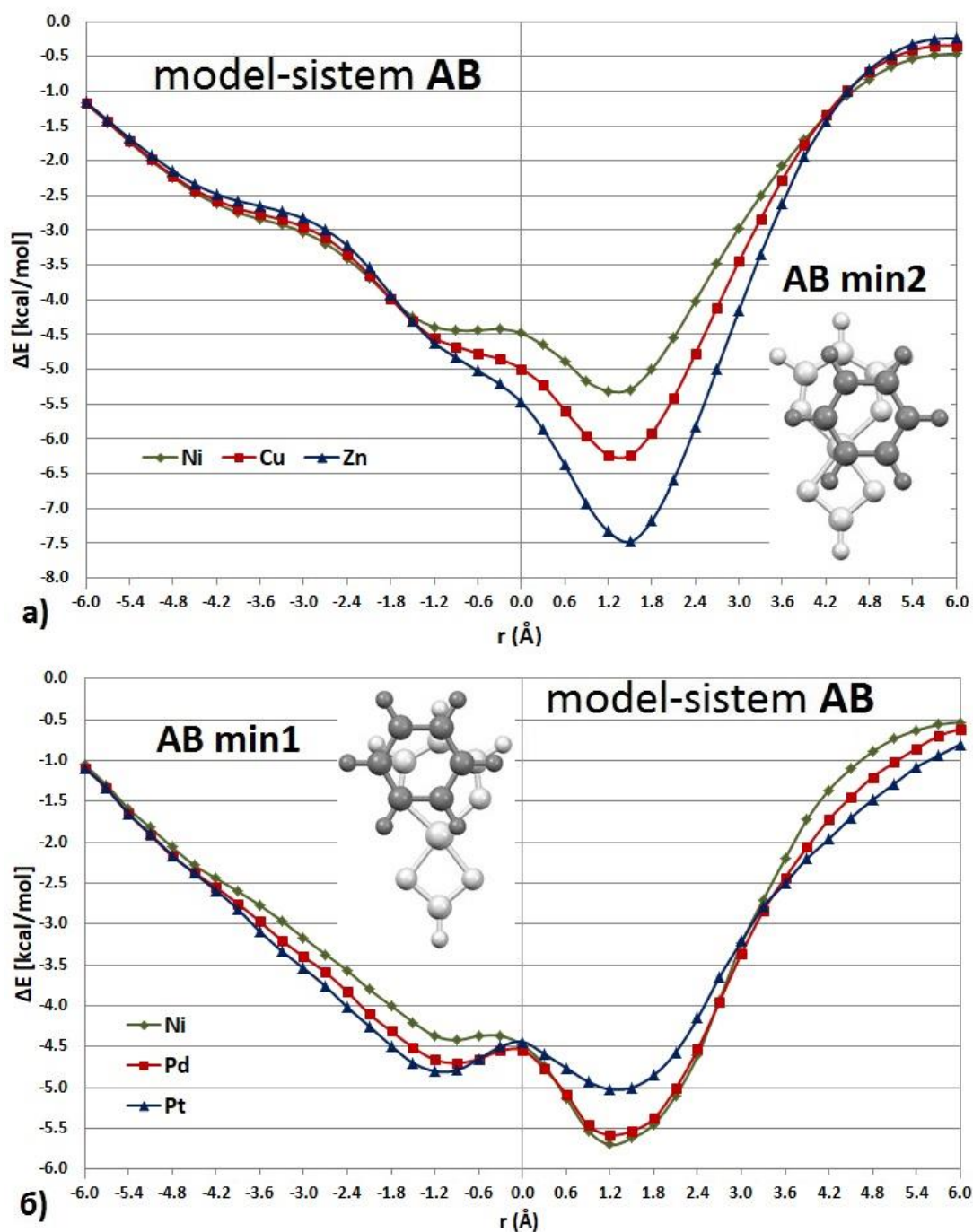
За хелатне прстенове метала 10. групе у модел-систему **B** енергије хелат-арил интеракција су врло сличне на малим хоризонталним померањима (слика 66b). Минимуми се јављају у паралелно-смакнутој геометрији, а вредности енергија су блиске вредности -4,90 kcal/mol за хелате свих метала (табела 20). На већим хоризонталним померањима стекинг интеракције хелата платине постају најјаче, док су интеракције хелата никла најслабије (слика 66b). Међутим, на хоризонталном померању од 6,0 Å криве се преклапају, с обзиром да утицај метала на ове интеракције потпуно ослаби (слика 66b).



Слика 66. Криве потенцијалне енергије за стекинг интеракције у модел-систему **B** између бензена и хелатних прстенова а) никла, бакра и цинка ( $\omega$ B97xD/def2-TZVP), б) никла, паладијума и платине (M06-D3/def2-TZVP). Криве су конструисане варирањем нормалних растојања за низ вредности хоризонталних померања и приказују енергије најјачих стекинг интеракција за све вредности хоризонталног померања. Приказана је геометрија минимума енергије (**B min**).

У модел-систему **AB**, криве за хелатне прстенове бакра и цинка немају минимуме на негативним хоризонталним померањима, док се на кривој за хелат никла јавља врло плитак минимум на  $-0,9 \text{ \AA}$  (слика 67a), са енергијом од  $-4,44 \text{ kcal/mol}$ . Ипак, тренд у енергијама је очуван, те тако најјачу хелат-арил стекинг интеракцију формира хелатни прстен цинка, са енергијом од  $-4,83 \text{ kcal/mol}$ , док је интеракција хелата бакра нешто слабија ( $-4,67 \text{ kcal/mol}$ , табела 20). На позитивним хоризонталним померањима јављају се минимуми за сва три метала (слика 67a), у геометријама у којим се центар бензена налази у области изнад метал-кисеоник везе (**AB min2**, слика 67). Најјача интеракција за хелат цинка има енергију од  $-7,48 \text{ kcal/mol}$ , што је готово идентично енергији најјаче интеракције у модел-систему **A** (табела 20). Слично се запажа и код хелата никла и бакра, па су тако енергије њихових стекинг интеракција са бенzenом у геометрији **AB min2** једнаке  $-5,31 \text{ kcal/mol}$  и  $-6,24 \text{ kcal/mol}$ , што је за свега  $0,18 \text{ kcal/mol}$ , тј.  $0,16 \text{ kcal/mol}$  слабије него у геометријама **A min2** (табела 20). Слично као у модел-систему **A**, на хоризонталним померањима где је утицај метала мали криве за хелате свих метала се готово преклапају (слика 67a).

Стекинг интеракције бензена и хелата сва три метала 10. групе ПСЕ показују минимуме енергије на негативним хоризонталним померањима, мада је минимум код хелата паладијума слабије изражен (слика 67b). У геометрији **AB min1** центар бензена налази се у области изнад  $C1$  атома хелатног прстена (слика 67). Слично као код модел-система **A**, једино на негативним хоризонталним померањима постоји тренд у порасту јачине интеракције који је у складу са редоследом метала у групи. На позитивним хоризонталним померањима најјаче су стекинг интеракције бензена са хелатним прстеном никла; енергија најјаче интеракције износи  $-5,70 \text{ kcal/mol}$ , што је нешто слабије од најјаче интеракције у модел-систему **A** ( $-5,75 \text{ kcal/mol}$ , табела 20). Слично као у модел-систему **A**, у модел-систему **AB** бензен формира стекинг интеракције сличне јачине са хелатним прстеном платине у геометријама **AB min1** и **AB min2** (слика 67b), мада је код модел-система **AB** то мање изражено.



**Слика 67.** Криве потенцијалне енергије за стекинг интеракције у модел-систему **AB** између бензена и хелатних прстенова а) никла, бакра и цинка ( $\omega$ B97xD/def2-TZVP), б) никла, паладијума и платине (M06-D3/def2-TZVP). Криве су конструисане варирањем нормалних растојања за низ вредности хоризонталних померања и приказују енергије најјачих стекинг интеракција за све вредности хоризонталног померања. Приказане су геометрије минимума енергије за негативна (**AB min1**) и позитивна хоризонтална померања (**AB min2**).

На великим позитивним хоризонталним померањима стекинг интеракције хелата метала 3d низа у модел-систему **AB** слабије су од оних на малим померањима (слика 67). Међутим, слично као у модел-систему **A**, енергије су јаче за хелате паладијума и платине него за хелате 3d метала (слика 67б). Ипак, с обзиром на то да у модел-систему **AB** на великим позитивним хоризонталним померањима нема преклапања бензена са четворочланим хелатним прстеном, интеракције су за више од 2 kcal/mol слабије него у модел-систему **A**.

**Табела 20.** Поређење енергија стекинг интеракција између бензена и хелатних прстенова различитих метала. За геометрије минимума енергије видети слике 65-67.

<i>хелатни прстенови метала 3d низа (<math>\omega</math>B97xD/def2-TZVP)</i>						
<i>метал</i>	<b>0</b>	<b>A min1</b>	<b>A min2</b>	<b>B min</b>	<b>AB min1</b>	<b>AB min2</b>
<b>Ni</b>	-4,48	-4,82	-5,49	-4,70	-4,44	-5,31
<b>Cu</b>	-4,99	-4,92	-6,40	-5,14	-4,67*	-6,24
<b>Zn</b>	-5,47	-4,90*	-7,52	-5,64	-4,83*	-7,48
<i>хелатни прстенови метала 10. групе (M06-D3/def2-TZVP)</i>						
<i>метал</i>	<b>0</b>	<b>A min1</b>	<b>A min2</b>	<b>B min</b>	<b>AB min1</b>	<b>AB min2</b>
<b>Ni</b>	-4,48	-4,84	-5,75	-4,85	-4,42	-5,70
<b>Pd</b>	-4,54	-5,15	-5,73	-4,90	-4,70	-5,58
<b>Pt</b>	-4,44	-5,32	-5,27	-4,83	-4,80	-5,02

\* није минимум енергије

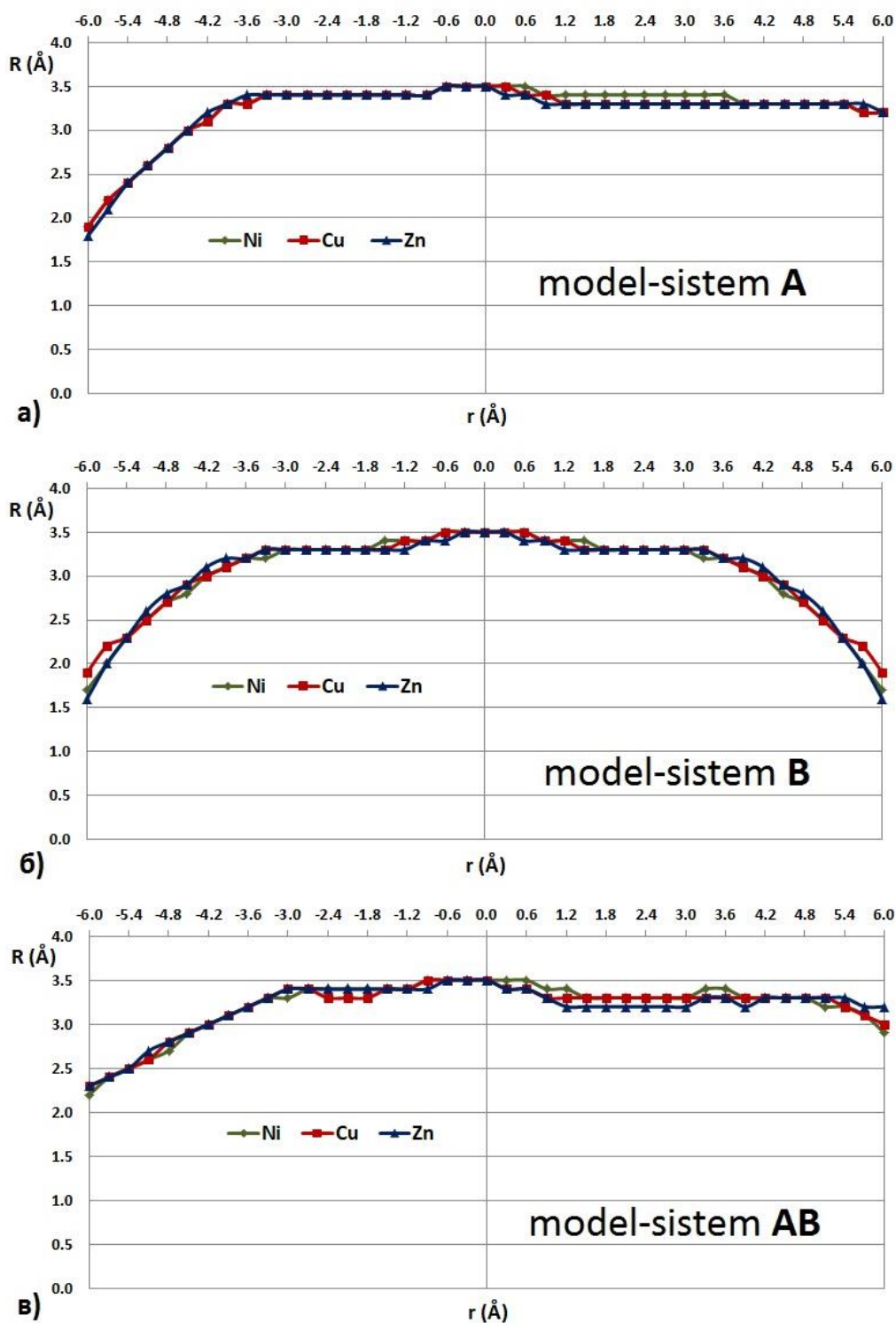
Израчуната енергија стекинг интеракције бензена и хелатног прстена цинка у геометрији **A min2** је најјача хелат-арил интеракција приказана у овој дисертацији. С обзиром да су енергије интеракција рачунате на  $\omega$ B97xD/def2-TZVP нивоу теорије, који прецењује енергију интеракције за око 0,3 kcal/mol (табела 18), може се закључити да најјача хелат-арил стекинг интеракција има енергију од око -7,2 kcal/mol, што је значајно јаче од стекинг интеракције у димеру бензена (-2,73 kcal/mol).<sup>[25]</sup> Оваква разлика у енергијама интеракција је у сагласности са већом тежњом ароматичних прстенова да формирају стекинг интеракције са хелатним него са другим ароматичним прстеновима (видети поглавље 1.5.1.1). Најјача стекинг интеракција између бензена и хелата метала 10. групе израчуната је за

хелатне прстенове никла и паладијума у геометрији **A min2**, са енергијама од око  $-5,75 \text{ kcal/mol}$ .<sup>[186]</sup> Може се уочити да јачина хелат-арил стекинг интеракција јако зависи од метала, те да постоји тренд пораста енергије у 3d низу ( $\text{Ni} < \text{Cu} < \text{Zn}$ ). Међутим, у 10. групи ПСЕ овај тренд је нарушен, те на различитим хоризонталним померањима хелатни прстенови различитих метала формирају најјаче интеракције.<sup>[186]</sup> Енергије стекинг интеракција се мање разликују међу хелатима 10. групе него међу хелатима 3d низа, што указује на утицаје различитих фактора на јачине ових интеракција.

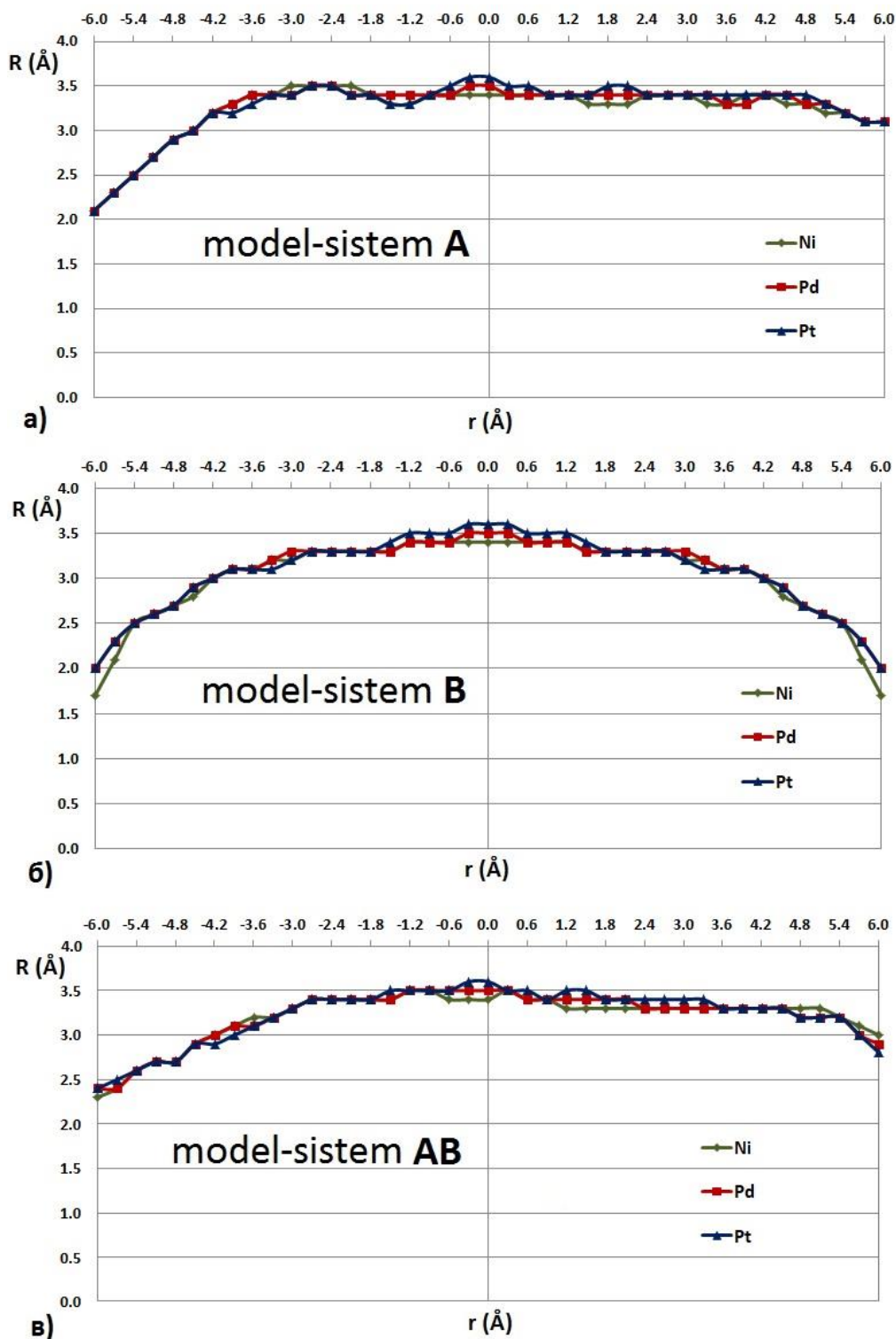
У области где престаје преклапање прстенова и почиње преклапање C-H веза, стекинг интеракције су у слабије од  $-1,5 \text{ kcal/mol}$  (велика негативна хоризонтална померања, *слике 65-67*). Овакве енергије указују на то да хелатни прстенови немају способност формирања јаких стекинг интеракција на великим хоризонталним померањима.

Оптимална нормална растојања хелат-арил интеракција умногоме зависе од тога са којим се регионом хелатног прстена преклапа бензен. За све метале и у свим модел-системима највећа нормална растојања имају почетне геометрије ( $r = 0,0 \text{ \AA}$ , *слике 68-69*), у којима се центар бензена налази изнад центра шесточланог хелатног прстена (**0**, *слика 64*). Ова растојања су иста за хелатне прстенове свих метала 3d низа ( $R = 3,5 \text{ \AA}$ , *слика 68*), док је код хелата метала 10. групе примећен благи пораст код хелатног прстена платине ( $R = 3,6 \text{ \AA}$ , *слика 69*). Нормална растојања у овој почетној оријентацији краћа су него у димеру бензена, с обзиром да присуство метала смањује распрострањеност електронске густине изнад хелатног прстена. Слично смањење нормалних растојања је раније запажено и код хетероароматичних система.<sup>[33]</sup> Нормална растојања у 3d низу се смањују уколико је центар бензена изнад метала (*слика 68a*) или је релативно близу метала (*слика 68b*), при чему су генерално највећа за никл, који је најмекши од посматраних метала, а најмања за цинк, који је најтврђи. Сличан тренд се запажа и међу хелатним прстеновима метала 10. групе, те су тако нормална растојања највећа за хелатни прстен платине (*слика 69*), која је најмекши метал у групи. На хоризонталним померањима негативнијим од  $-4,5 \text{ \AA}$  нормална растојања

постају краћа од 2,5 Å, с обзиром на то да се прстен бензена и хелатни прстен све мање преклапају. Овај тренд је карактеристичан и за димер бензена.<sup>[26]</sup>



**Слика 68.** Оптимална нормална растојања за стекинг интеракције бензена са хелатним прстеновима никла, бакра и цинка, одређена на  $\omega$ B97xD/def2-TZVP нивоу теорије.



Слика 69. Оптимална нормална растојања за стекинг интеракције бензена са хелатним прстеновима никла, паладијума и платине, одређена на M06-D3/def2-TZVP нивоу теорије.

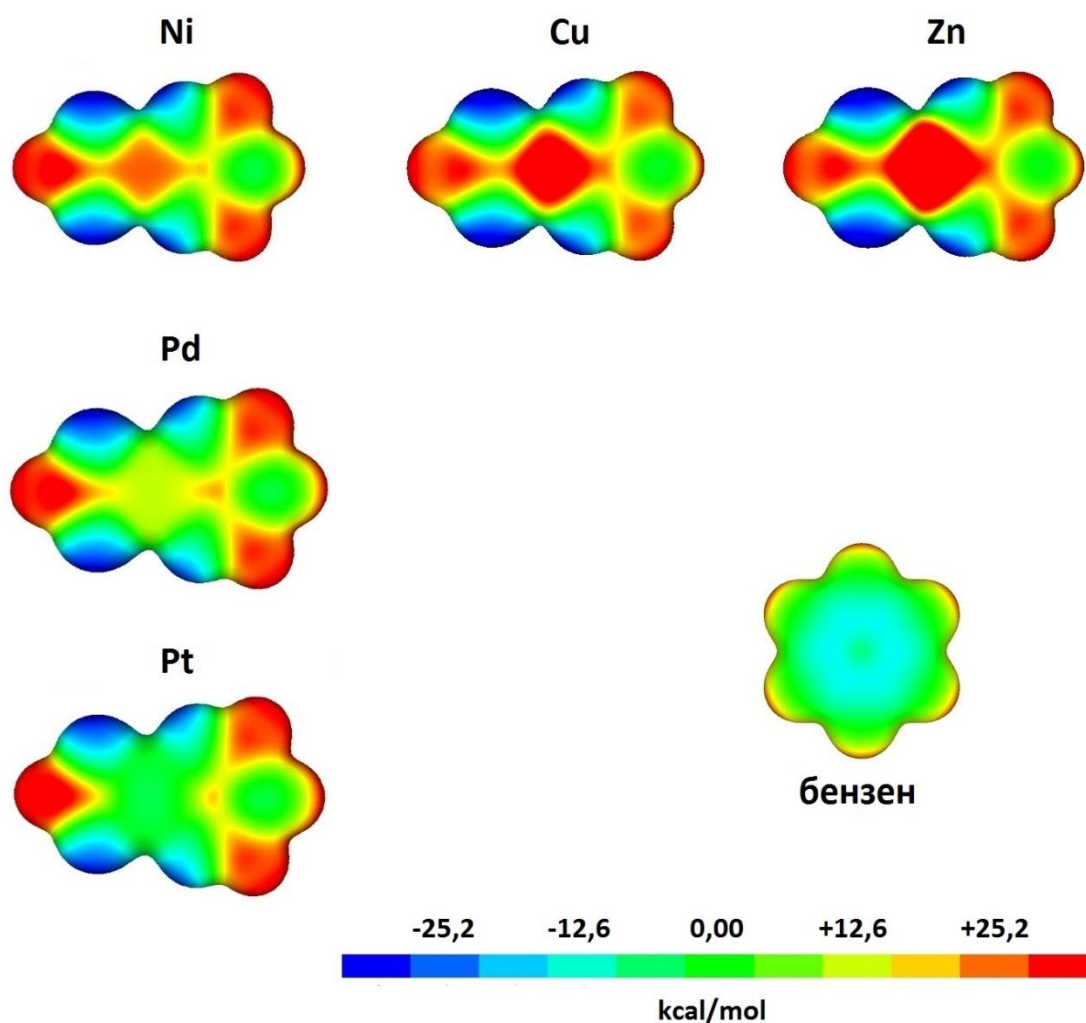


### 3.2.4. Мапе електростатичких потенцијала бензена и хелатних прстенова различитих прелазних метала. Декомпозиција енергије хелат-арил интеракција

Комплекси свих испитиваних прелазних метала имају веома сличне електростатичке потенцијале изнад свих одговарајућих атома, осим изнад метала (*слика 70*).<sup>[61,185,186,188]</sup> Тренд електростатичких потенцијала изнад метала одговара тренду тврдоће метала, како у групи, тако и у периоди. У хелатним прстеновима који садрже метале 3d низа електростатички потенцијали изнад метала су позитивни, при чему од најмање тврдог никла до најтврђега цинка расту и вредности позитивног потенцијала и величина области његовог простирања (*слика 70*). У хелатним прстеновима метала 10. групе електростатички потенцијали изнад метала опадају од најмање меког никла до најмекше платине; потенцијал изнад паладијума је знатно мање позитиван него код метала 3d низа, док је код платине чак благо негативан (*слика 70*).<sup>[61,186]</sup> Велики утицај метала на јачину стекинг интеракција између хелата и бензена огледа се управо у утицају различитих електростатичких потенцијала.

Најјаче стекинг интеракције између бензена и хелатних прстенова никла, бакра и цинка успостављају се када се центар бензена налази у области изнад метала, с обзиром да је електростатички потенцијал изнад прстена бензена негативан. Услед тога што се сваки испитивани комплекс састоји из два различита лиганда, најпозитивнија вредност електростатичког потенцијала не налази се тачно изнад метала, већ је у свим испитиваним комплексима померена за око 0,5 Å ка области изнад центра шесточланог хелатног прстена (*слика 70*), тј. на хоризонталним померањима између 1,2 и 1,5 Å. Стога се најјаче хелат-арил стекинг интеракције успостављају у геометрији **A min2** (*слика 65*). Најјаче интеракције у овом низу формира хелатни прстен цинка (*слика 65a*), с обзиром да је електростатички потенцијал у области изнад цинка најпозитивнији. У складу са најмање позитивним електростатичким потенцијалом, најслабије

интеракције формира хелатни прстен никла (слика 65a). У геометрији **A min1**, у којој се центар бензена налази у области изнад C2 атома хелатног прстена (слика 65), негативан електростатички потенцијал изнад бензена преклапа се са благо негативним потенцијалом изнад C2 атома (слика 70), те су у овој геометрији интеракције слабије него у **A min2**.



**Слика 70.** Мапе електростатичких потенцијала бензена и испитиваних комплексних једињења која садрже шесточлани хелатни прстен *acac* типа. Мапе су конструисане помоћу LC- $\omega$ PBE-D3BJ/aug-cc-pVDZ таласних функција мономера на површини дефинисаној електронском густини од  $0,004 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ .

Поредак енергија хелат-арил стекинг интеракција за хелатне прстенове метала 10. групе не поклапа се са редоследом метала у групи на свим вредностима хоризонталног померања. За хелате никла и паладијума

интеракције су јаче у геометрији **A min2** него у геометрији **A min1**, с обзиром да је електростатички потенцијал у области изнад никла и паладијума позитиван (слика 70), што доводи до повољног преклапања са негативним потенцијалом бензена. Код хелатног прстена платине, стекинг интеракције у геометријама **A min1** и **A min2** су сличне јачине, што се може приписати чињеници да је електростатички потенцијал хелатног прстена платине позитивнији изнад C2 атома него изнад платине (слика 70). Међутим, хелатни прстен никла не формира јаче хелат-арил интеракције од хелата паладијума, иако би се то могло очекивати ако би се посматрали само електростатички потенцијали изнад метала. Стога је урађена декомпозиција енергија интеракција како би се објаснили ови феномени.

Мапе електростатичког потенцијала могу да објасне и због чега су на великим позитивним хоризонталним померањима интеракције хелата паладијума и платине јаче него интеракције хелата никла, бакра и цинка (слике 65 и 67). Наиме, у овим геометријама долази до преклапања прстена бензена са регионом C-H везе четворочланог хелатног прстена, док се C-H регион бензена преклапа са облашћу изнад метала. Како је електростатички потенцијал на ивицама бензена позитиван, а изнад паладијума и платине знатно мање позитиван него изнад 3d метала, укупне интеракције хелата паладијума и посебно платине (изнад које је потенцијал чак делимично негативан) јаче су него са хелатима веома позитивних никла, бакра и цинка.

Слабе хелат-арил стекинг интеракције на великим хоризонталним померањима такође се могу објаснити на основу мапа електростатичких потенцијала. Наиме, ове интеракције карактеристичне су за бензен, као и за координовани бензен и циклопентадиенил-анјон, код којих на „ивицама“ молекула, односно у области изнад C-H веза и изнад атома водоника постоји градијент електростатичког потенцијала. Када се два оваква градијента супротних смерова преклопе, долази до формирања повољене електростатичке интеракције, што резултује необично јаким стекинг интеракцијама (видети поглавље 3.1.5). Мапе електростатичких потенцијала хелатних прстенова *asac* типа не показују постојање оваквих градијената

(слика 70), те стога бензен са њима не може да награди јаке стекинг интеракције на великим хоризонталним померањима.

Декомпозиција енергије интеракције *Morokuma* методом урађена је на MP2/cc-pVDZ нивоу теорије, уз коришћење псеудопотенцијала за атоме паладијума и платине.<sup>[186]</sup> Декомпозиција је показала да је доминантна компонента енергије интеракције за хелатне прстенове свих испитиваних метала корелација електрона (CORR), коју у највећој мери чини дисперзија. Међутим, збир корелационе и компоненте одбијања и измене (CORR + ER, табела 21) је врло сличан за хелатне прстенове свих 3d метала у сваком испитиваном систему. Стога разлике у вредностима енергија интеракција за хелате 3d метала потичу од електростатичких енергија (ES, табела 22). Разлике између CORR + ER енергија за хелате никла и цинка у системима **A min1** и **A min2** су врло мале (0,35 kcal/mol, односно 0,39 kcal/mol), али су разлике у вредностима електростатичке енергије веома значајне (1,28 kcal/mol, односно 1,44 kcal/mol, табела 21), што указује на пресудну улогу електростатичких интеракција. Јачина електростатичког привлачења расте у низу 3d метала, док су саме вредности електростатичких енергија у доброј сагласности са укупним DFT-D енергијама интеракција и са мапама електростатичких потенцијала. Тако се највеће разлике међу хелатима различитих метала уочавају у геометријама **A min2** и **AB min2** (табела 22), у којима се и укупне енергија интеракција хелата различитих метала највише разликују (табела 20). Електростатичке интеракције су у овим геометријама најпривлачније, с обзиром да је у њима највеће преклапање између позитивног електростатичког потенцијала у области изнад метала и негативног електростатичког потенцијала изнад прстена бензена (слика 70).

Разлике у вредностима енергија хелат-арил интеракција међу хелатима 10. групе ПСЕ не могу се приписати само електростатичким ефектима.<sup>[186]</sup> Наиме, CORR + ES енергије нису сличне код хелатних прстенова 10. групе, а највеће разлике у овим енергијама постоје у геометријама **A min2** и **AB min2**, у којима су интеракције и најјаче (табела 21). Ово указује на велики утицај корелације, односно дисперзије на геометрије у којима је

бензен близу метала, као и на повећање корелационе (дисперзионе) стабилизације за 4d и 5d метале у односу на 3d метале. У геометрији **A min2** CORR + ER вредност је најповољнија код хелата платине, али постоји такође и јако електростатичко одбијање негативних електростатичких потенцијала бензена и области изнад платине (слика 70), о чему говори и електростатичка енергија од +1,07 kcal/mol. Код хелата паладијума одбијање је значајно мање него код хелата платине, а како је ова разлика већа него разлика у корелационим енергијама, хелат паладијума формира јачу интеракцију у систему **A min2**. Иако у овој геометрији једино хелат никла формира привлачну електростатичку интеракцију са бензеном (ES = -0,44 kcal/mol, табела 22), корелациона компонента је знатно слабија него код хелата паладијума и платине. Стога хелат никла не формира јаче стекинг интеракције од других метала 10. групе ПСЕ (табела 20), иако изоловано разматрање електростатичких потенцијала може да сугерише другачије (слика 70).

**Табела 21.** Збир компоненте корелације и компоненте одбијања и измене (CORR + ER, у kcal/mol) за минимуме на кривама потенцијалне енергије хелат-арил интеракција (слике 65-67), израчунат на MP2/сс-рVTZ нивоу теорије.

<i>хелатни прстенови метала 3d низа</i>						
<i>метал</i>	<b>0</b>	<b>A min1</b>	<b>A min2</b>	<b>B min</b>	<b>AB min1</b>	<b>AB min2</b>
<b>Ni</b>	-4,49	-4,09	-4,70	-4,28	-4,12	-4,57
<b>Cu</b>	-4,28	-4,19	-4,93	-4,41	-4,14	-4,78
<b>Zn</b>	-4,30	-4,18	-5,05	-4,47	-4,16	-4,97
<i>хелатни прстенови метала 10. групе</i>						
<i>метал</i>	<b>0</b>	<b>A min1</b>	<b>A min2</b>	<b>B min</b>	<b>AB min1</b>	<b>AB min2</b>
<b>Ni</b>	-4,49	-4,09	-4,70	-4,28	-4,12	-4,57
<b>Pd</b>	-4,74	-4,54	-5,36	-4,69	-4,49	-5,02
<b>Pt</b>	-5,22	-4,59	-6,12	-4,88	-4,67	-5,66

**Табела 22.** Електростатичке компоненте енергија (ES, у kcal/mol) минимума на кривама потенцијалне енергије хелат-арил интеракција (слике 65-67), израчунате на MP2/сс-рVTZ нивоу теорије.

<i>хелатни прстенови метала 3d низа</i>						
<i>метал</i>	<b>0</b>	<b>A min1</b>	<b>A min2</b>	<b>B min</b>	<b>AB min1</b>	<b>AB min2</b>
<b>Ni</b>	+0,08	-0,41	-0,44	-0,08	+0,03	-0,41
<b>Cu</b>	-0,35	-0,39	-1,18	-0,39	-0,17	-1,16
<b>Zn</b>	-0,60	-0,36	-1,72	-0,61	-0,21	-1,85
<i>хелатни прстенови метала 10. групе</i>						
<i>метал</i>	<b>0</b>	<b>A min1</b>	<b>A min2</b>	<b>B min</b>	<b>AB min1</b>	<b>AB min2</b>
<b>Ni</b>	+0,08	-0,41	-0,44	-0,08	+0,03	-0,41
<b>Pd</b>	+0,33	-0,41	+0,11	+0,10	+0,03	+0,13
<b>Pt</b>	+0,79	-0,81	+1,07	+0,28	-0,04	+0,93

У геометрији **A min1** електростатичка енергија је најповољнија код хелатног прстена платине (табела 22), с обзиром да је електростатички потенцијал изнад метала благо негативан (слика 70), што доводи до електростатичког привлачења са позитивним крајевима површине бензена. Како је у овој геометрији и корелациона компонента нешто израженија код хелата платине него код хелата паладијума (табела 21), најстабилнију интеракцију у **A min1** геометрији формира хелат платине. То је такође једини хелатни прстен који формира нешто јачу стекинг интеракцију када се бензен налази изнад његовог C2 атома, а не изнад области метала (табела 20), за шта су ипак заслужени електростатички ефекти у највећој мери.

На основу разматрања електростатичких потенцијала изнад метала, као и електростатичких компоненти енергија стекинг интеракција, може се увидети да са порастом тврдоће метала електростатички потенцијали изнад тих метала у хелатним прстеновима постају позитивнији, чиме стекинг интеракције са бензеном постају електростатички привлачније, посебно у геометрији **A min2** (слика 71). Тренд у вредностима нормалних растојања (слике 68 и 69) је обрнут, па тако хелат платине и бензен имају најодбојнију електростатичку интеракцију и највеће нормално растојање, док је ситуација

код хелата цинка обрнута (слика 71). У складу са електростатичким привлачењем расте и укупна јачина хелат-арил стекинг интеракција, али само за хелате никла, бакара и цинка, који су чланови 3d низа и имају сличне корелационе (дисперзионе) интеракције. Хелати паладијума (4d метал) и платине (5d метал) имају израженије корелационе (дисперзионе) интеракције него хелати 3d метала, па је и тренд у вредностима енергија интеракција нарушен.

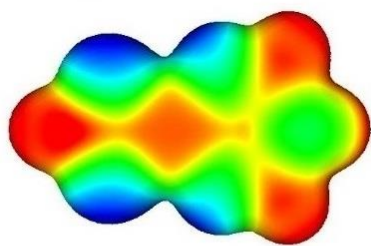


**Слика 71.** Трендови тврдоће метала, електростатичког привлачења (ES) и нормалних растојања (R) код хелат-арил стекинг интеракција у **A min2** и другим сличним оријентацијама.

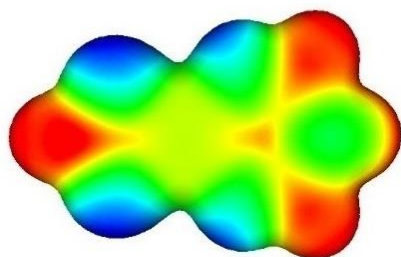
3.3.

Стекинг интеракције  
између два хелатна прстена



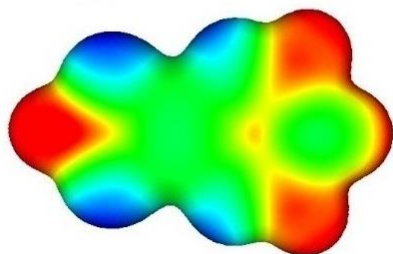


3.3.1.



Стекинг интеракције

између два хелатна прстена



*асас* типа

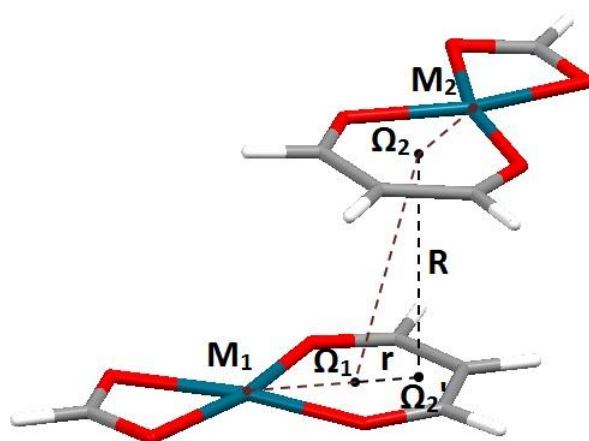
У овој докторској дисертацији рађени су прорачуни енергија стекинг интеракција између два хелатна прстена. Како би се испитао утицај метала на енергије и геометрије хелат-хелат стекинг интеракција, прорачуни су рађени на шесточланим хелатним прстеновима *acac* типа метала 10. групе ПСЕ – никл, паладијум и платина. Као мономери који садрже ове хелатне прстенове коришћени су исти молекули као у испитивању хелат-арил стекинг интеракција -  $[M(CHO_2)(C_3H_3O_2)]$ , код којег је један бидентатни лиганд формијатни анјон ( $CHO_2^-$ ), а други енолат малондиалдехида ( $C_3H_3O_2^-$ , видети *слику 57*).

Геометрије мономера оптимизоване су M06HF функционалом густине, уз коришћење def2-TZVP базног сета, са псеудопотенцијалима за атоме паладијума и платине. Добијене геометрије су веома сличне геометријама коришћеним у испитивању хелат-арил интеракција. Прорачунима вибрационих фреквенција показано је да су све оптимизоване структуре минимуми енергије.

Параметри за описивање геометрија хелат-хелат стекинг интеракција подразумевају нормално растојање и хоризонтално померање (*слика 72*), слично као код хелат-арил интеракција. Међутим, с обзиром да лиганди у коришћеним комплексима нису једнаки, мора се користити додатни параметар за описивање оријентације лиганада. У те сврхе коришћен је торзиони угао  $M_1-O_1-O_2-M_2$  (*слика 72*). На основу резултата претраге кристалних структура,<sup>[74]</sup> утврђено је да су за хелат-хелат стекинг интеракције типичне три вредности описаног торзионог угла, односно три оријентације:

- а) вредности блиске  $0^\circ$  – паралелна оријентација;
- б) вредности блиске  $90^\circ$  – укрштена оријентација;
- в) вредности блиске  $180^\circ$  – антипаралелна оријентација.

Ове три оријентације су стога узете у обзир при израчунавању енергија хелат-хелат интеракција.



**Слика 72.** Параметри коришћени за описивање хелат-хелат стекинг интеракција.  $M_1$  и  $M_2$  су метали који формирају хелатне прстенове, док су  $\Omega_1$  и  $\Omega_2$  центри интерагујућих хелатних прстенова.  $\Omega_2'$  је пројекција центра  $\Omega_2$  на раван прстена чији је центар  $\Omega_1$ . Нормално растојање  $R$  је растојање од центра  $\Omega_2$  до његове пројекције  $\Omega_2'$ . Хоризонтално померање је растојање од пројекције  $\Omega_2'$  до центра  $\Omega_1$ . Оријентација прстенова дефинише се торзионим углом  $M_1\text{-}\Omega_1\text{-}\Omega_2\text{-}M_2$ .

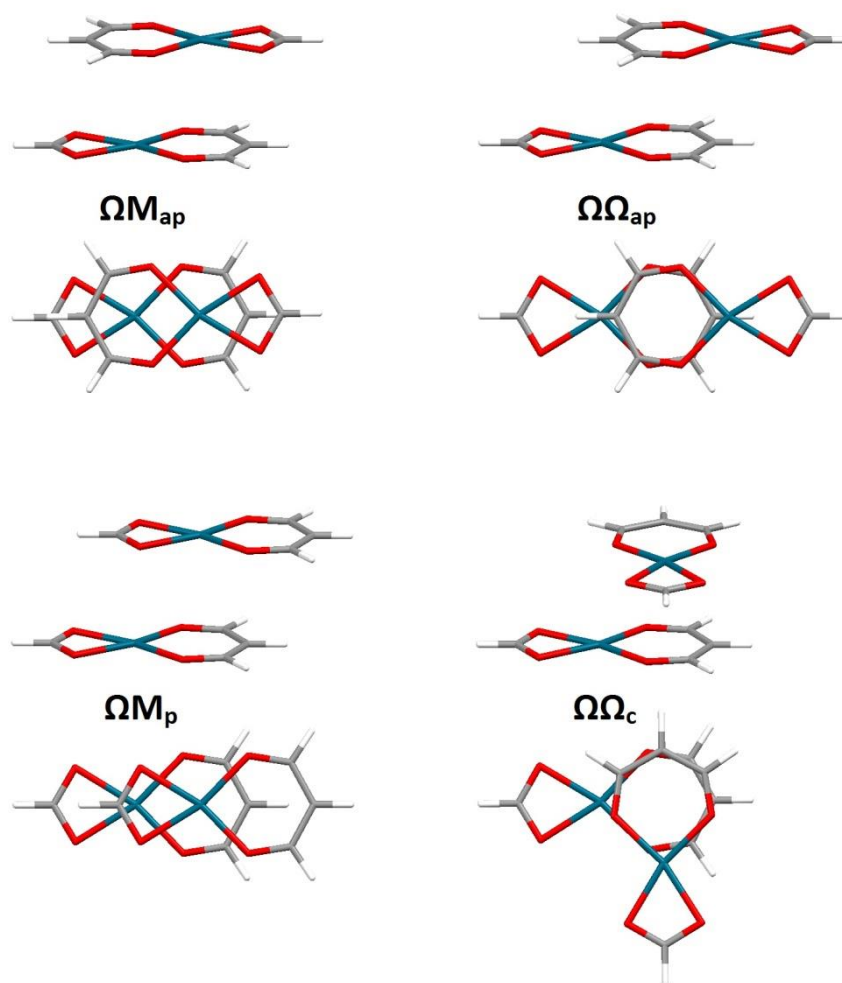
### 3.3.1.1. CCSD(T)/CBS енергије стекинг интеракција између хелатних прстенова *acac* типа

Прорачуни енергија хелат-хелат стекинг интеракција на CCSD(T)/CBS нивоу теорије урађени су за хелатне прстенова никла(II), паладијума(II) и платине(II) (у даљем тексту без напомињања наелектрисања) за четири различите геометрије (слика 73):<sup>[188]</sup>

- а)  $\Omega M_{ap}$  – у којој су прстенови у антипаралелној оријентацији, са центром једног прстена изнад метала другог прстена;
- б)  $\Omega \Omega_{ap}$  – у којој су прстенови у антипаралелној оријентацији, са центром једног прстена изнад центра другог прстена;
- в)  $\Omega M_p$  – у којој су прстенови у паралелној оријентацији, са центром једног прстена изнад метала другог прстена;
- г)  $\Omega \Omega_c$  – у којој су прстенови у укрштеној (*cross*) оријентацији, са центром једног прстена изнад центра другог прстена.

Оптимална нормална растојања за ове геометрије одређена су на M06HF-D3/def2-TZVP нивоу теорије. Потом су CCSD(T)/CBS енергије интеракција одређиване *Mackie/DiLabio* методом.

Израчунате CCSD(T)/CBS енергије интеракција указују на то да су хелат-хелат интеракције јаче од хелат-арил интеракција, без обзира на оријентацију хелатних прстенова.<sup>[188]</sup> Најјача израчуната хелат-арил интеракција имала је CCSD(T)/CBS енергију од -5,44 kcal/mol (*табела 17*). Најјача интеракција израчуната је у систему  $\Omega M_{ap}$  за хелатни прстен платине, са енергијом од -8,79 kcal/mol, што је мало јаче од одговарајуће интеракције за хелат паладијума (-8,63 kcal/mol, *табела 23*). Иако је у оријентацији  $\Omega M_{ap}$  стекинг интеракција између хелатних прстенова никла слабија у односу на интеракције хелатних прстенова других метала, у оријентацији  $\Omega \Omega_{ap}$  хелати никла формирају јачу интеракцију од хелата паладијума и платине, са енергијом од -8,32 kcal/mol (*табела 23*).



**Слика 73.** Два приказа модел-система коришћених за прорачуне CCSD(T)/CBS енергија стекинг интеракција између шесточланих хелатних прстенова.

Хелат-хелат интеракције са антипаралелном оријентацијом прстенова су јаче од интеракција у другим оријентацијама, с обзиром да најјача интеракција са паралелном оријентацијом (израчуната за хелат платине) има енергију од  $-6,28 \text{ kcal/mol}$ , док најјача интеракција са укрштеном оријентацијом (такође за хелат платине) има енергију од  $-6,13 \text{ kcal/mol}$  (табела 23). Може се запазити да су вредности енергија за паралелну и укрштено оријентацију сличне, те да је за хелатне прстенове никла мало јача интеракција у укрштеној оријентацији, док код хелата паладијума и платине паралелна оријентација показује нешто јаче стекинг интеракције (табела 23).

**Табела 23.** Геометријске карактеристике и CCSD(T)/CBS енергије стекинг интеракција између два хелатна прстена.

метал	модел-систем	нормално растојање [Å]	$\Delta E(\text{CCSD(T)/CBS})$ [kcal/mol]
<b>Ni</b>	$\Omega M_{ap}$	3,2	-7,35
	$\Omega\Omega_{ap}$	3,0	-8,32
	$\Omega M_p$	3,2	-4,56
	$\Omega\Omega_c$	3,3	-4,98
<b>Pd</b>	$\Omega M_{ap}$	3,2	-8,63
	$\Omega\Omega_{ap}$	3,2	-8,17
	$\Omega M_p$	3,4	-5,77
	$\Omega\Omega_c$	3,3	-5,56
<b>Pt</b>	$\Omega M_{ap}$	3,2	-8,79
	$\Omega\Omega_{ap}$	3,3	-7,57
	$\Omega M_p$	3,4	-6,28
	$\Omega\Omega_c$	3,4	-6,13

Стекинг интеракције између два хелатна прстена енолата малондиалдехида могу се поредити са стекинг интеракцијама између два квазипрстена који су формиран водоничним везивањем у енолу малондиалдехида (видети *поглавље 1.6*). Два оваква квазипрстена формирају стекинг интеракцију у антипаралелној оријентацији (видети *слику 35*) чија енергија израчуната на CCSD(T)/CBS нивоу теорије износи -4,31 kcal/mol.<sup>[93]</sup> Оваква оријентација квазипрстенова одговара  $\Omega\Omega_{ap}$  геометрији стекинг интеракција између два хелатна прстена (*слика 73*), које су најјаче између два хелата никла (-8,32 kcal/mol), а најслабије између два хелата платине (-7,57 kcal/mol, *табела 23*). Може се закључити да координовање прелазних метала значајно повећава јачину стекинг интеракција, тј. да хелатни прстенови енолата формирају значајно јаче стекинг интеракције него прстенови затворени водоничним везивањем унутар одговарајућег енола.

### 3.3.1.2. Процена ефикасности метода за рачунање енергија хелат-хелат стекинг интеракција

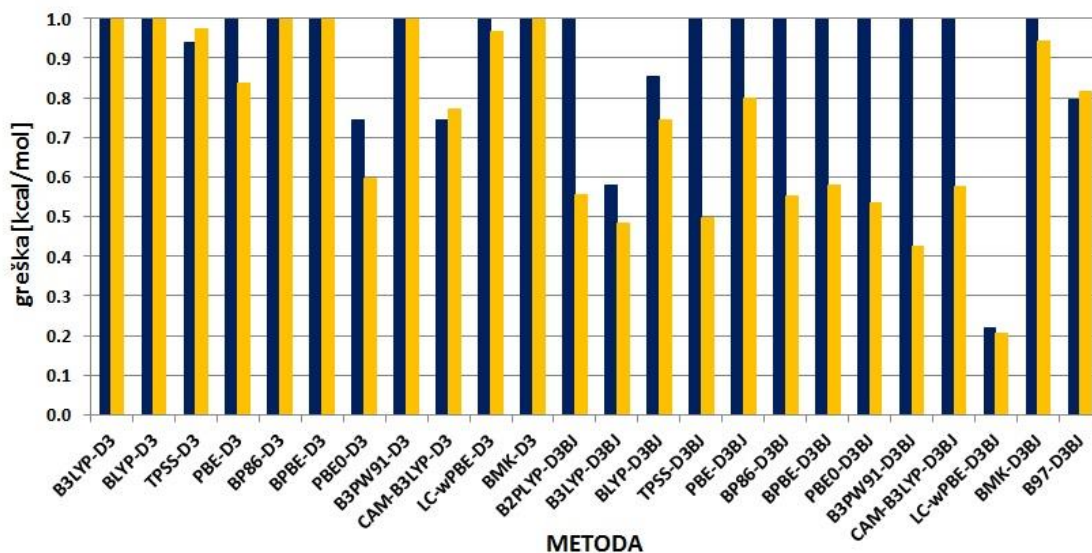
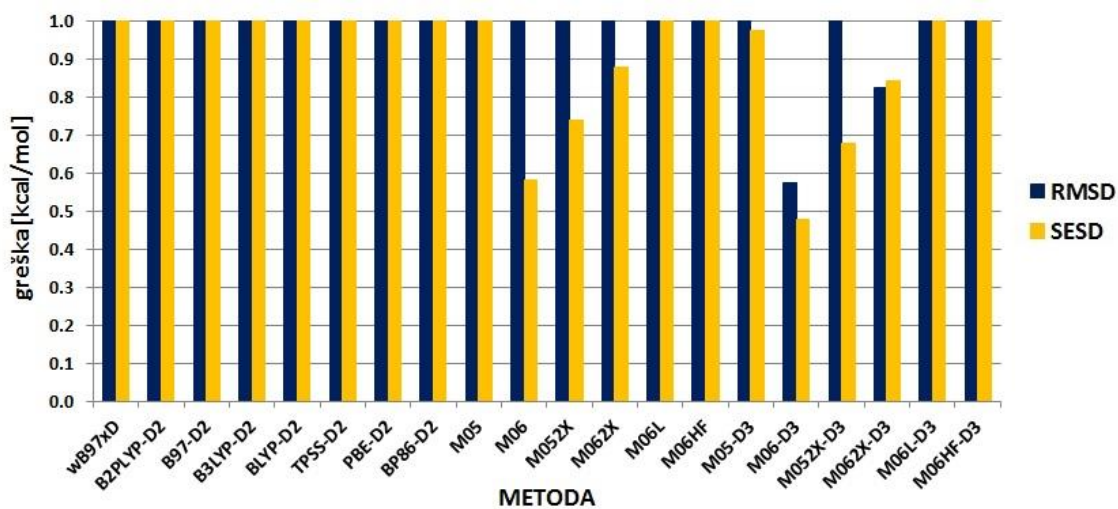
У оквиру систематског испитивања ефикасности DFT метода које укључују дисперзију за рачунање хелат-хелат стекинг интеракција коришћени су базни сетови def2-TZVP и aug-cc-pVDZ.<sup>[189]</sup> У свим прорачунима вршена је корекција грешке суперпозиције базиса. Приликом анализе ефикасности ових функционала тражен је онај који може тачно да израчуна енергије хелат-хелат интеракција за хелатне прстенова сва три испитивана метала.

За разлику од хелат-арил интеракција, где је пронађен изванредан број метода који уз def2-TZVP и aug-cc-pVDZ базне сетове може да репродукује CCSD(T)/CBS вредности, функционали густине који укључују дисперзију су веома неуспешни у рачунању енергија хелат-хелат интеракција за хелатне прстенова никла, паладијума и платине.<sup>[189]</sup> Већина функционала има високе вредности статистичких грешака, које обично премашују вредност од 1 kcal/mol, и то коришћењем оба базна сета (*слике 74 и 75*).

Међу свим испитиваним методама пронађена је само једна тачна метода, а то је LC- $\omega$ PBE са D3BJ дисперзионом корекцијом. Вредност RMSD за ову методу износи 0,22 kcal/mol, како за def2-TZVP (*слика 74*), тако и за aug-cc-pVDZ базни сет (*слика 75*). О великој неефикасности DFT-D метода за рачунање енергија хелат-хелат интеракција говори и податак да је следећа по тачности B3LYP-D3BJ метода, која има вредности RMSD блиске 0,6 kcal/mol.

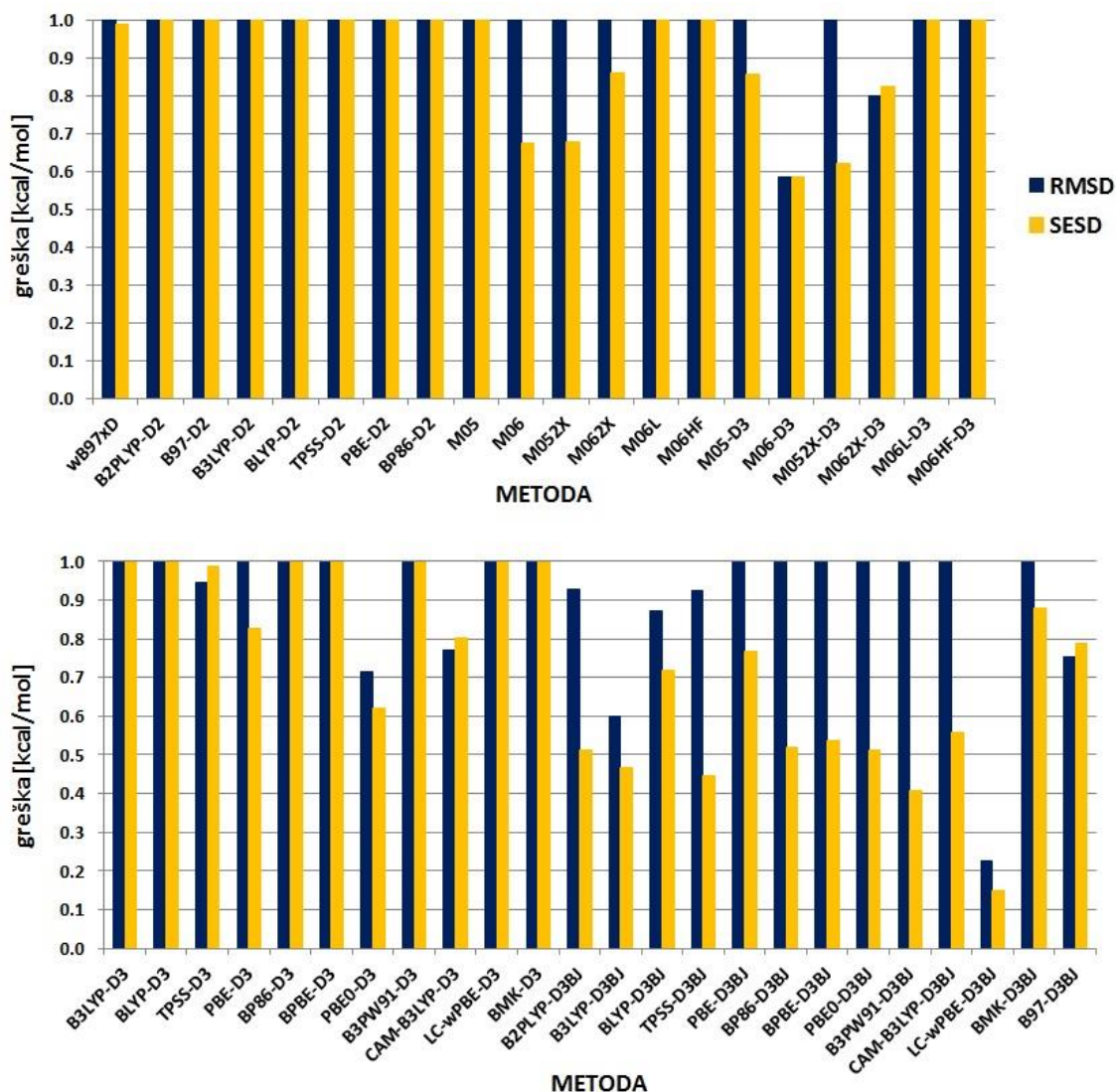
Поред нетачности, DFT методе које укључују дисперзију показале су и изузетно велику непрецизност. Већина метода за оба базна сета даје вредности SESD веће од 1 kcal/mol, што значи да нису у стању да израчунају криве потенцијалне енергије тачног облика. Једина прецизна метода међу свим испитиваним методама јесте управо најтачнија међу њима, LC- $\omega$ PBE-D3BJ, која даје SESD вредност од 0,21 kcal/mol за базни сет

def2-TZVP (слика 74).<sup>[189]</sup> Потенцијални проблем код примене LC- $\omega$ PBE-D3BJ/def2-TZVP базног сета може представљати мала разлика између RMSD и SESD вредности (свега 0,01 kcal/mol), што може да указује на неконзистентност методе. Међутим, уколико се користи aug-cc-pVDZ базни сет, вредност SESD износи 0,15 kcal/mol, што је за 0,07 kcal/mol ниже од SESD. Како би се коначно проценило који базни сет је боље користити, поређене су појединачне LC- $\omega$ PBE-D3BJ вредности добијене уз ове базне сетове са CCSD(T)/CV вредностима енергија стекинг интеракција.



**Слика 74.** Ефикасност функционала густине који укључују дисперзију приликом рачунања енергија стекинг интеракција између два хелатна прстена метала 10. групе (Ni, Pd и Pt), уз коришћење def2-TZVP базног сета.





**Слика 75.** Ефикасност функционала густине који укључују дисперзију приликом рачунања енергија стекинг интеракција између два хелатна прстена метала 10. групе (Ni, Pd и Pt), уз коришћење aug-cc-pVDZ базног сета.

Боља конзистенција LC- $\omega$ PBE-D3BJ енергија добијених коришћењем aug-cc-pVDZ базним сетом у односу на def2-TZVP базни сет претпостављена је на основу SESD вредности за цео скуп геометрија, а може се потврдити поређењем појединачних вредности енергија (табела 24). У готово свим геометријама са паралелном и укрштеном геометријом резултати добијени коришћењем aug-cc-pVDZ базног сета су прецењени до 0,3 kcal/mol, док код резултата добијених def2-TZVP базним сетом вредности бивају наизменично прецењене и потцењене (табела 24). У антипаралелној оријентацији добијају

се сличне вредности енергија уз оба базна сета, при чему је конзистентност такође мало боља за aug-cc-pVDZ базни сет. Стога је коначно LC- $\omega$ PBE-D3BJ/aug-cc-pVDZ ниво теорије одабран за прорачуне енергија хелат-хелат стекинг интеракција.

**Табела 24.** Поређење вредности енергија [kcal/mol] стекинг интеракција између два хелатна прстена израчунатих на CCSD(T)/CBS нивоу теорије и LC- $\omega$ PBE-D3BJ функционалом густине уз коришћење два различита базна сета.

метал	систем	CCSD(T)/CBS	LC- $\omega$ PBE-D3BJ	
			def2-TZVP	aug-cc-pVDZ
Ni	$\Omega M_{ap}$	-7,35	-7,42	-7,62
	$\Omega\Omega_{ap}$	-8,32	-8,43	-8,49
	$\Omega M_p$	-4,56	-4,45	-4,58
	$\Omega\Omega_c$	-4,98	-4,94	-5,05
Pd	$\Omega M_{ap}$	-8,63	-8,97	-8,95
	$\Omega\Omega_{ap}$	-8,17	-8,59	-8,52
	$\Omega M_p$	-5,77	-5,94	-5,95
	$\Omega\Omega_c$	-5,56	-5,84	-5,86
Pt	$\Omega M_{ap}$	-8,79	-8,61	-8,79
	$\Omega\Omega_{ap}$	-7,57	-7,80	-7,90
	$\Omega M_p$	-6,28	-6,05	-6,17
	$\Omega\Omega_c$	-6,13	-6,19	-6,30
<b>RMSD</b>			0,22	0,22
<b>SESD</b>			0,21	0,15

### 3.3.1.3. Криве потенцијалне енергије хелат-хелат стекинг интеракција

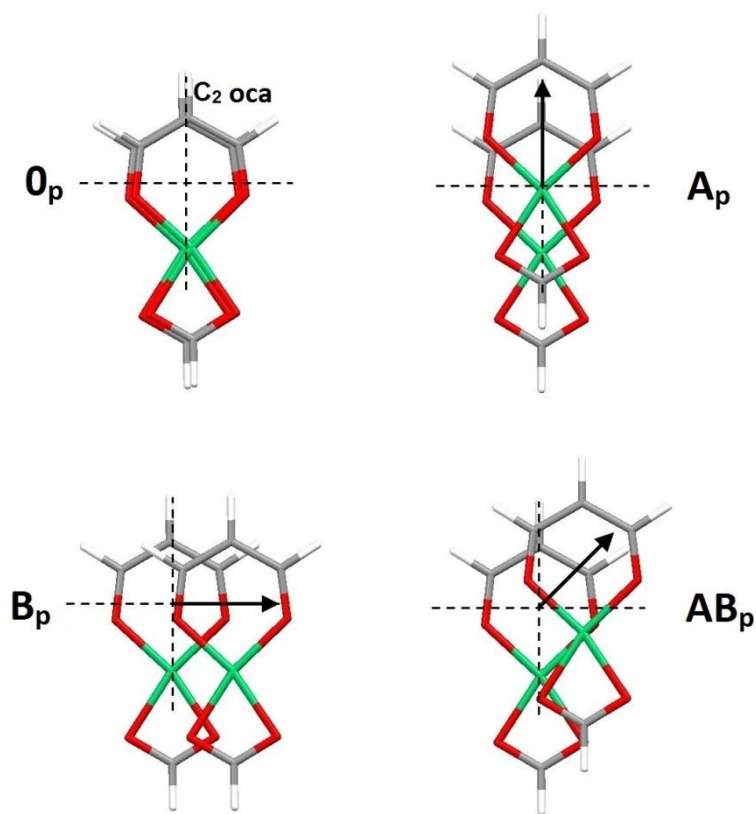
Криве потенцијалне енергије за хелат-хелат стекинг интеракције детаљно су израчунате за паралелну и антипаралелну оријентацију шесточланих хелатних прстенова, с обзиром да су то оријентације које се најчешће јављају у кристалним структурама из CSD (видети поглавље 1.5.1.2).<sup>[74]</sup> Кратак осврт на интеракције са укрштеном оријентацијом биће дат у поглављу које се односи на криве потенцијалне енергије израчунате нетачним, али прецизним методама.

#### 3.3.1.3.a. Хелат-хелат стекинг интеракције са паралелном оријентацијом

У почетној геометрији за испитивање хелат-хелат интеракција са паралелном оријентацијом ( $O_p$ ) прстенови су потпуно преклопљени, тј. метал једног прстена се налази изнад метала другог прстена, а центар једног прстена изнад центра другог прстена (слика 76). Како би се испитала површина потенцијалне енергије ових интеракција, један комплекс је померан у три различита правца (слика 76):<sup>[188]</sup>

- а) дуж  $C_2$  осе комплекса – модел-систем  $A_p$ ;
- б) дуж правца нормалног на  $C_2$  осу комплекса – модел-систем  $B_p$ ;
- в) дуж правца који са  $C_2$  осом формира угао од  $45^\circ$  – модел-систем  $AB_p$ .

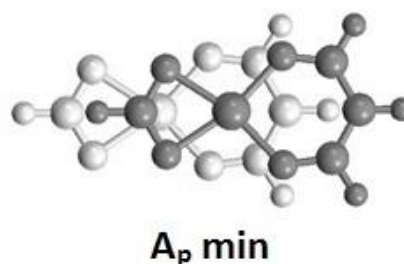
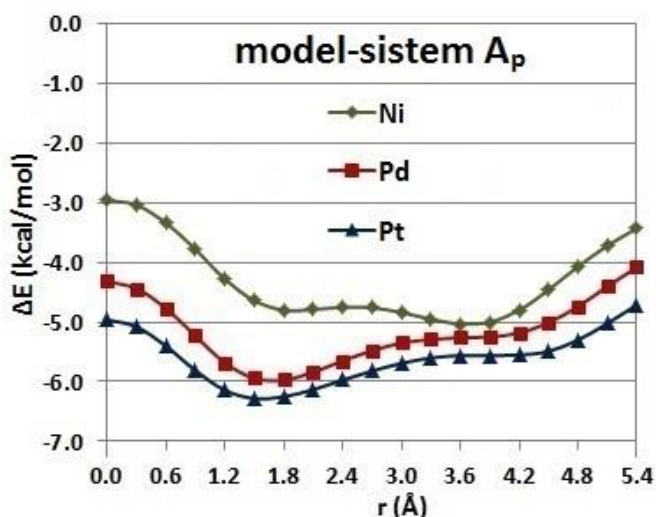
Површине потенцијалне енергије рачунате су тако што су за низ хоризонталних померања мењане вредности нормалног растојања. За прорачуне је коришћена LC- $\omega$ PBE-D3BJ метода са базним сетом aug-cc-pVDZ, која се показала као најтачнија и најпрецизнија метода у поређењу са стандардним CCSD(T)/CBS вредностима (видети поглавље 3.2.2.2).



**Слика 76.** Почетна геометрија и модел-системи за испитивање хелат-хелат стекинг интеракција са паралелном оријентацијом прстенова. Стрелицом су назначени правац и смер померања једног молекула у односу на други. Приказане су геометрије са хоризонталним померањем од 1,5 Å. Слика је преузета из референце [188] и адаптирана.

У модел-систему  $A_p$  криве за хелатне прстенове паладијума и платине су веома сличне, док се крива за хелат никла разликује (слика 77). У почетној геометрији ( $O_p$ ) стекинг интеракција је значајно слабија за хелатне прстенове никла (-2,96 kcal/mol) него за хелате паладијума (-4,32 kcal/mol) и платине (-4,96 kcal/mol, табела 25). Све криве имају минимум у паралелно-смакнутој геометрији, са хоризонталним померањем од 1,8 Å за хелатне прстенове никла и паладијума, док се минимум за хелате платине јавља на 1,5 Å. Најјаче стекинг интеракције на овим, али и свим другим хоризонталним померањима успостављају се између хелатних прстенова платине, а најслабије између хелатних прстенова никла (слика 77). Енергија најјаче стекинг интеракције између два хелатна прстена платине у

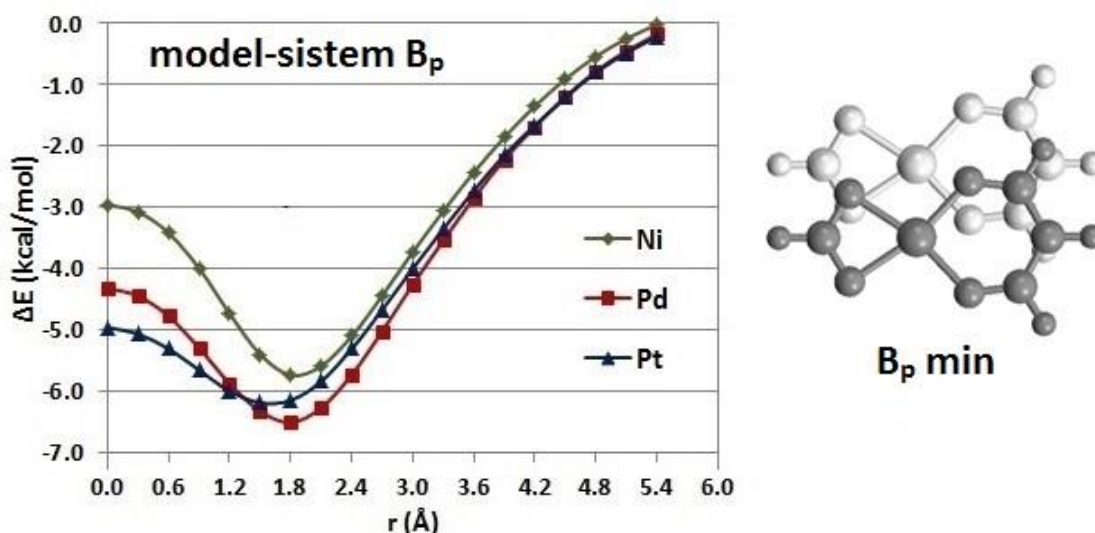
паралелној оријентацији износи  $-6,28$  kcal/mol (табела 25). У овој оријентацији (**A<sub>p</sub> min**), метал једног хелатног прстена налази се у области изнад центра другог хелатног прстена (слика 77). Поред овог минимума, на кривој за хелате никла јавља се још један минимум на нешто већем хоризонталном померању ( $r = 3,6$  Å), са енергијом од  $-5,03$  kcal/mol (табела 25). У овој геометрији метал једног хелата налази се у области изнад C2 атома другог хелата. Ова геометрија представља превојну тачку на кривама за хелате паладијума и платине (слика 77). На већим хоризонталним померањима енергије су и даље солидне јачине (близу  $-5,0$  kcal/mol за хелате платине на  $r = 5,4$  Å, слика 77), с обзиром да се шесточлани прстен једног хелата преклапа са четворочланим прстеном другог хелата.



**Слика 77.** Криве потенцијалне енергије за стекинг интеракције у модел-систему **A<sub>p</sub>** између два шесточлана хелатна прстена у паралелној оријентацији, израчунате на LC- $\omega$ PBE-D3BJ/aug-cc-pVDZ нивоу теорије. Криве су конструисане варирањем нормалних растојања за низ вредности хоризонталних померања и приказују енергије најјачих стекинг интеракција. Приказана је геометрија минимума енергије са хоризонталним померањем од  $1,8$  Å (**A<sub>p</sub> min**).

У модел-систему **B<sub>p</sub>** такође постоје минимуми енергије у паралелно-смакнутој геометрији, при чему је оптимално хоризонтално померање нешто ниже за хелате платине, слично као у модел-систему **A<sub>p</sub>** (слика 78). Међутим, најјача стекинг интеракција израчуната је између хелатних прстенова

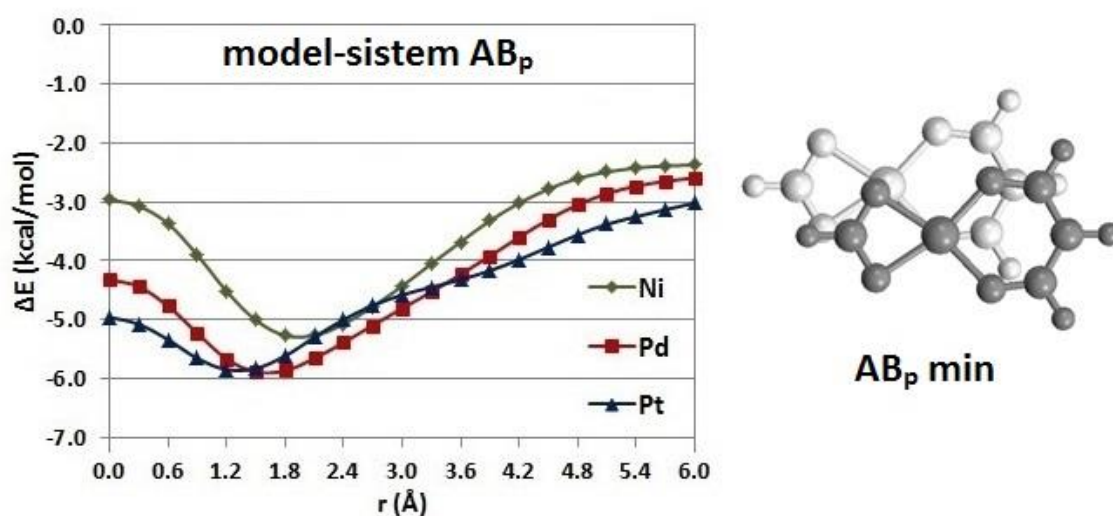
паладијума. Енергија ове интеракције износи  $-6,51 \text{ kcal/mol}$  (табела 25); ово је најјача израчуната стекинг интеракција између два хелатна прстена са паралелном оријентацијом.<sup>[61,188]</sup> У овој геометрији (**V<sub>p</sub> min**) атом кисеоника једног прстена налази се у области изнад центра другог прстена, и обратно (слика 78). У модел-систему **V<sub>p</sub>** хелатни прстенови никла такође формирају најјаче интеракције, са енергијом која достиже вредност од  $-5,74 \text{ kcal/mol}$  (табела 25). На већим хоризонталним померањима долази до интензивног слабљења стекинг интеракција, те тако на  $r = 5,4 \text{ \AA}$  интеракције постају готово одбојне (слика 78), нарочито за хелате никла (енергија интеракције износи свега  $-0,02 \text{ kcal/mol}$ , табела 25). Ово се може приписати директном одбијању атома кисеоника шесточланих, односно четворочланих хелатних прстенова.



**Слика 78.** Криве потенцијалне енергије за стекинг интеракције у модел-систему **V<sub>p</sub>** између два шесточлана хелатна прстена у паралелној оријентацији, израчунате на LC- $\omega$ PBE-D3BJ/aug-cc-pVDZ нивоу теорије. Криве су конструисане варирањем нормалних растојања за низ вредности хоризонталних померања и приказују енергије најјачих стекинг интеракција. Приказана је геометрија минимума енергије, са хоризонталним померањем од  $1,8 \text{ \AA}$  (**V<sub>p</sub> min**).

У модел-систему **AV<sub>p</sub>**, минимум на кривој за хелате платине јавља се на још мањој вредности хоризонталног померања ( $1,2 \text{ \AA}$ ), а његова енергија ( $-5,85 \text{ kcal/mol}$ , табела 25) је врло слична енергији минимума на кривој за

хелате паладијума (-5,89 kcal/mol на  $r = 1,8 \text{ \AA}$ ). У **AB<sub>p</sub> min** геометрији метал једног хелатног прстена налази се изнад атома кисеоника другог прстена (слика 79). Најјача енергија за хелате никла има енергију од -5,27 kcal/mol (табела 25), при чему се овај минимум јавља на хоризонталном померању од 2,1  $\text{\AA}$  (слика 79). На хоризонталним померањима већим од 3,6  $\text{\AA}$  успостављају се интеракције релативних јачина као у модел-систему **A<sub>p</sub>** (платина, паладијум, потом никл), али су интеракције нешто слабије него у модел-систему **A<sub>p</sub>**, с обзиром да је и преклапање молекула мање.



**Слика 79.** Криве потенцијалне енергије за стекинг интеракције у модел-систему **AB<sub>p</sub>** између два шесточлана хелатна прстена у паралелној оријентацији, израчунате на LC- $\omega$ PBE-D3BJ/aug-cc-pVDZ нивоу теорије. Криве су конструисане варирањем нормалних растојања за низ вредности хоризонталних померања и приказују енергије најјачих стекинг интеракција. Приказана је геометрија минимума енергије, са хоризонталним померањем од 1,8  $\text{\AA}$  (**AB<sub>p</sub> min**).

Енергије хелат-хелат стекинг интеракција у паралелној оријентацији су за сва три испитивана метала јаче него хелат-арил интеракције. Оваква разлика је више изражена код хелатних прстенова паладијума и платине, док су хелат-хелат интеракције између два паралелна хелатна прстена никла (-5,74 kcal/mol, табела 25) само мало јаче од одговарајућих хелат-арил интеракција (-5,49 kcal/mol на  $\omega$ B97xD/def2-TZVP нивоу теорије, табела 20). У свим испитиваним модел-системима најслабије хелат-хелат интеракције

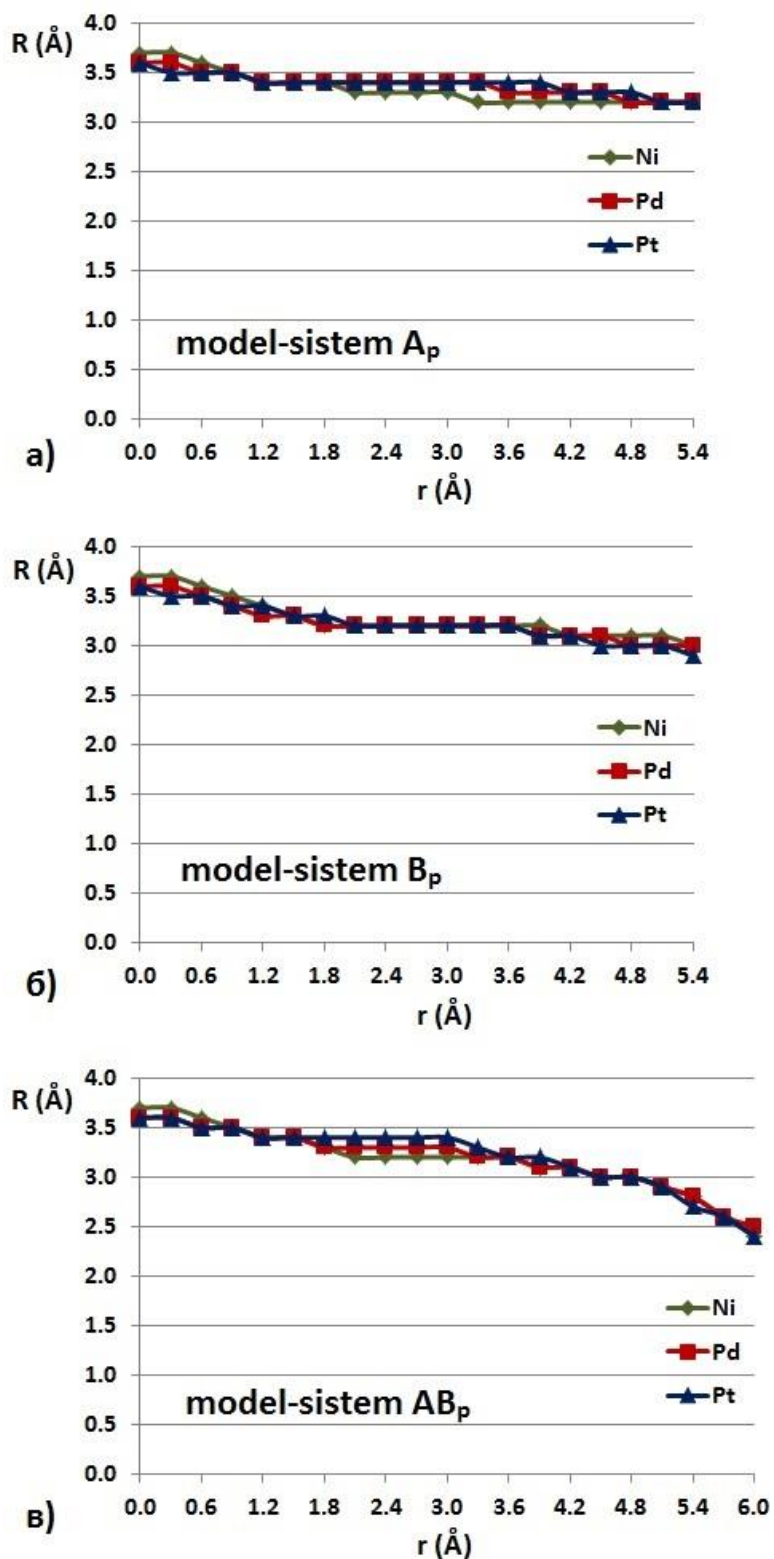
успостављају се између хелатних прстенова никла, док најјаче интеракције формирају или два хелата паладијума или два хелата платине, у зависности од геометрије (табела 25).

**Табела 25.** Поређење LC- $\omega$ PBE-D3BJ/aug-cc-pVDZ енергија (у kcal/mol) стекинг интеракција између два хелатна прстена са паралелном оријентацијом. За геометрије видети слике 76-79.

структура	Ni	Pd	Pt
<b>O<sub>p</sub></b>	-2,96	-4,32	-4,96
<b>A<sub>p</sub> min</b>	-4,80	-5,97	-6,28
<b>B<sub>p</sub> min</b>	-5,74	-6,51	-6,19
<b>AB<sub>p</sub> min</b>	-5,27	-5,89	-5,85

Оптимална нормална растојања су у почетној геометрији највећа за хелатне прстенове никла ( $R = 3,7 \text{ \AA}$ , слика 80). Померањем прстенова из ове геометрије долази до смањења нормалних растојања. У геометријама **A<sub>p</sub> min** и **AB<sub>p</sub> min** најмања нормална растојања се успостављају између хелатних прстенова никла, а највећа између хелатних прстенова платине (слика 80а,в). Нормална растојања су једнака у геометријама минимума на кривама модел-система **B<sub>p</sub>**. На великим хоризонталним померањима у модел-систему **A<sub>p</sub>** нормална растојања су и даље већа од  $3,0 \text{ \AA}$  (слика 80а), с обзиром да се шесточлани прстен једног молекула и даље преклапа са четворочланим прстеном другог. Ово преклапање је смањено у модел-систему **AB<sub>p</sub>**, те су и нормална растојања мања ( $R = 2,4 \text{ \AA}$  за хелате никла и платине,  $R = 2,5 \text{ \AA}$  за хелате паладијума, слика 80в). Иако је преклапање на великим хоризонталним померањима најмање у модел-систему **B<sub>p</sub>**, нормална растојања су прилично велика ( $R = 3,0 \text{ \AA}$  између хелата никла и паладијума, слика 80б), с обзиром да долази до директног одбијања између атома кисеоника, што доводи и до врло ниских енергија интеракција (слика 78).





**Слика 80.** Оптимална нормална растојања за стекинг интеракције између два хелатна прстена у паралелној оријентацији, израчуната на LC- $\omega$ PBE-D3BJ/aug-cc-pVDZ нивоу теорије.

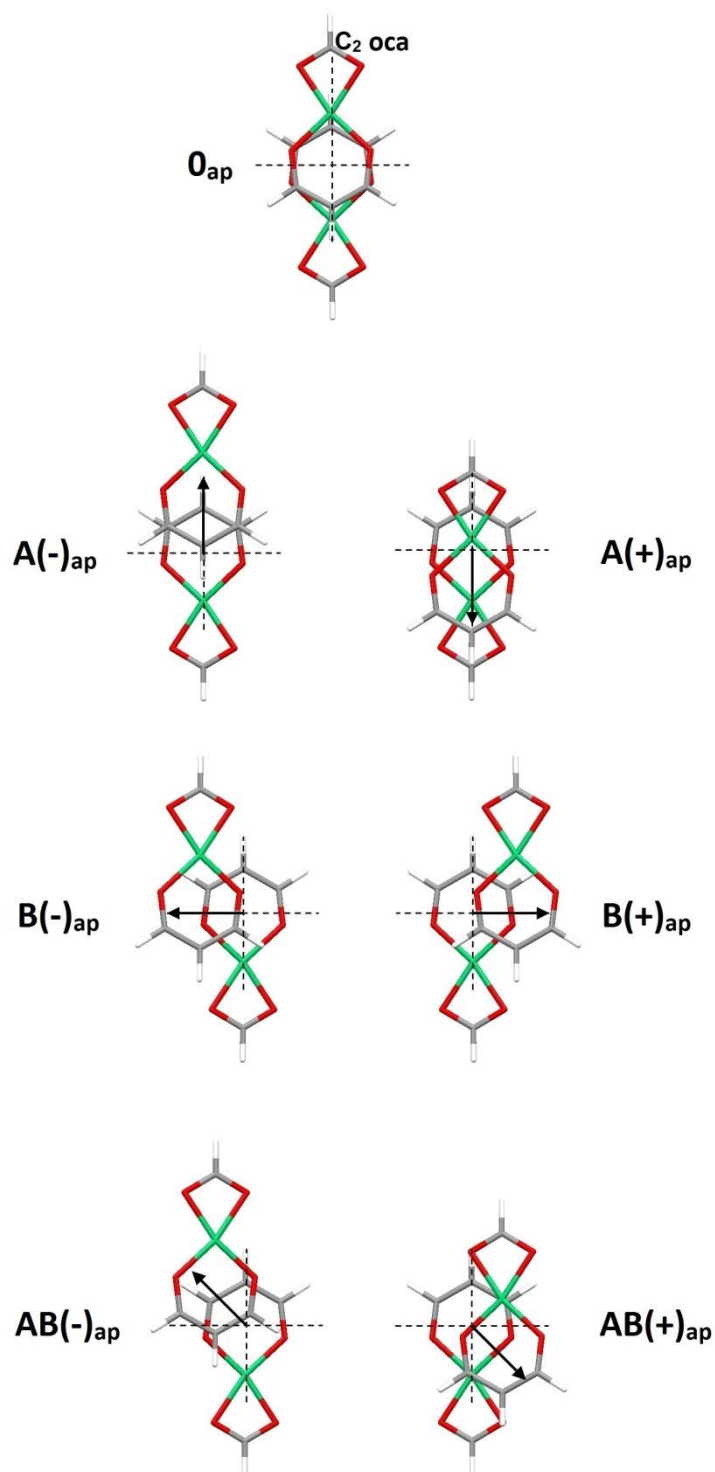
### 3.3.1.3.б. Хелат-хелат стекинг интеракције са антипаралелном оријентацијом

У почетној геометрији за испитивање хелат-хелат стекинг интеракција са антипаралелном оријентацијом ( $\mathbf{O}_{ap}$ ) центар једног хелатног прстена налази се изнад центра другог хелатног прстена (слика 81). Испитивање потенцијалне површине ових интеракција вршено је тако што је бензен померан у три правца:<sup>[188]</sup>

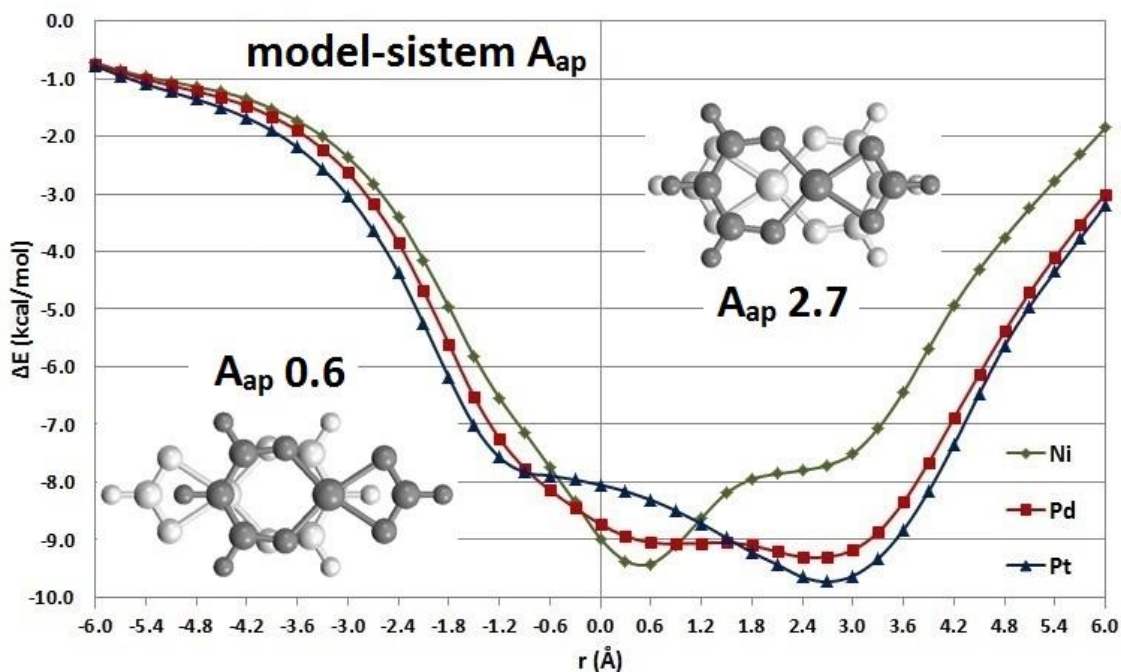
- а) дуж  $C_2$  осе комплекса – модел-систем  $\mathbf{A}_{ap}$ ;
- б) дуж правца нормалног на  $C_2$  осу комплекса – модел-систем  $\mathbf{B}_{ap}$ ;
- в) дуж правца који са  $C_2$  осом комплекса формира угао од  $45^\circ$  - модел-систем  $\mathbf{AB}_{ap}$ .

Постоје два различита смера у којима се може вршити ово померање, те стога постоје позитивне (када се два метала приближавају) и негативне вредности хоризонталног померања (када се метали удаљавају, слика 81). За модел систем  $\mathbf{B}_{ap}$  позитивна и негативна хоризонтална померања су еквивалентна.

За разлику од хелат-арил стекинг интеракција, код којих се минимуми енергије јављају и на негативним и на позитивним хоризонталним померањима (видети поглавље 3.2.3), код хелат-хелат стекинг интеракција на свакој кривој постоји само један минимум енергије и то на позитивним хоризонталним померањима (слике 82-84).<sup>[61,188]</sup> У модел-систему  $\mathbf{A}_{ap}$ , минимум за хелате никла налази се на  $r = 0,6 \text{ \AA}$ , са енергијом интеракције од  $-9,42 \text{ kcal/mol}$  (табела 26). С обзиром да је реч о малом хоризонталном померању, ова геометрија ( $\mathbf{A}_{ap}$  0.6) не одступа много од почетне геометрије ( $\mathbf{O}_{ap}$ ), те су хелатни прстенови у великој мери преклопљени. Чињеница да је геометрија блиска еклипсној минимум енергије може да појасни податак да један део хелат-хелат стекинг интеракција у кристалним структурама има еклипсну геометрију.<sup>[74]</sup> Геометрија  $\mathbf{A}_{ap}$  0.6 није минимум енергије за хелате паладијума и хелате платине (слика 82), а интеракције су у њој слабије него за хелате никла ( $-9,05 \text{ kcal/mol}$  за паладијум и  $-8,31 \text{ kcal/mol}$  за платину, табела 26).<sup>[188]</sup>



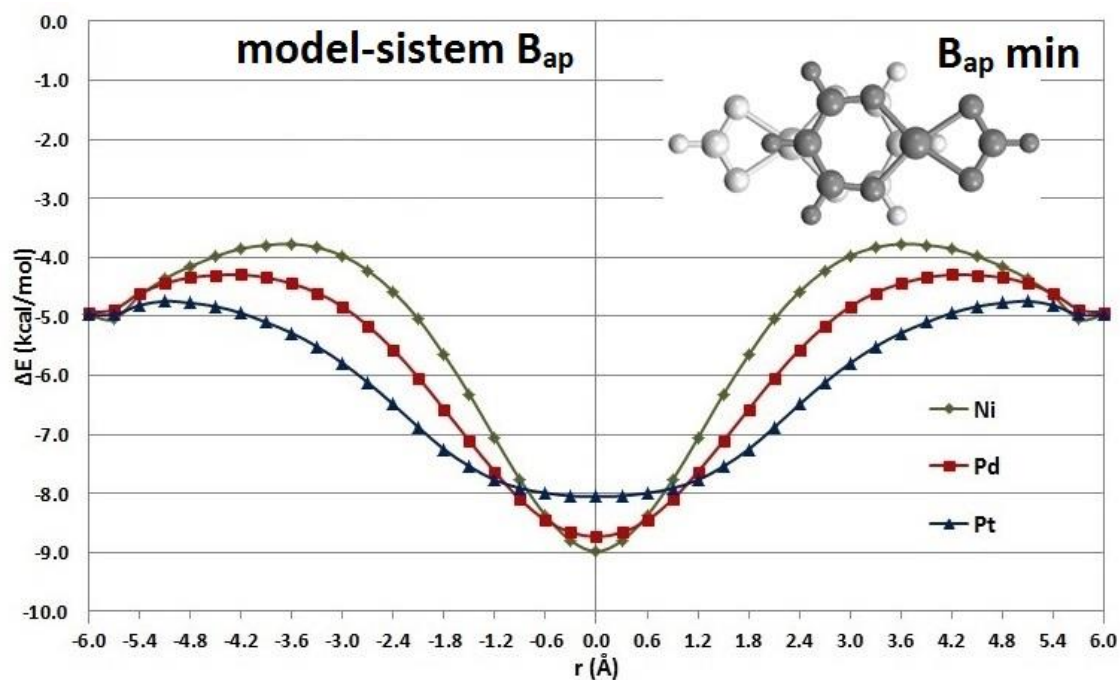
**Слика 81.** Почетна геометрија и модел-системи коришћени за рачунање површина потенцијалне енергије хелат-хелат стекинг интеракција. Стрелицом су назначени правац и смер померања једног молекула у односу на други. Приказане су геометрије са хоризонталним померањем од 1,5 Å. Слика је преузета из референце [188] и адаптирана.



**Слика 82.** Криве потенцијалне енергије за стекинг интеракције у модел-систему  $A_{ap}$  између два шесточлана хелатна прстена у антипаралелној оријентацији, израчунате на LC- $\omega$ PBE-D3BJ/aug-cc-pVDZ нивоу теорије. Криве су конструисане варирањем нормалних растојања за низ вредности хоризонталних померања и приказују енергије најјачих стекинг интеракција. Приказане су геометрије са хоризонталним померањем од 0,6 Å ( $A_{ap}$  0.6) и 2,7 Å ( $A_{ap}$  2.7).

Минимуми на кривој потенцијалне енергије у модел-систему  $A_{ap}$  за хелате паладијума и хелате платине имају хоризонтална померања од 2,7 Å (слика 82), а у овој геометрији ( $A_{ap}$  2.7) метал једног хелата налази се у области изнад центра прстена другог хелата, али ближе металу (слика 82). Енергија овог минимума за хелате платине износи -9,73 kcal/mol (табела 26) и то је најјача стекинг интеракција између две хелатна прстена *asac* типа израчуната у овој докторској дисертацији.<sup>[61,188]</sup> Хелати паладијума формирају нешто слабију стекинг интеракцију, са енергијом од -9,30 kcal/mol, док интеракција између два хелата никла у геометрији  $A_{ap}$  2.7 има енергију од -7,71 kcal/mol (табела 26), али ова геометрија није минимум на кривој потенцијалне енергије за хелате никла. На већим позитивним хоризонталним померањима интеракције за хелате никла су

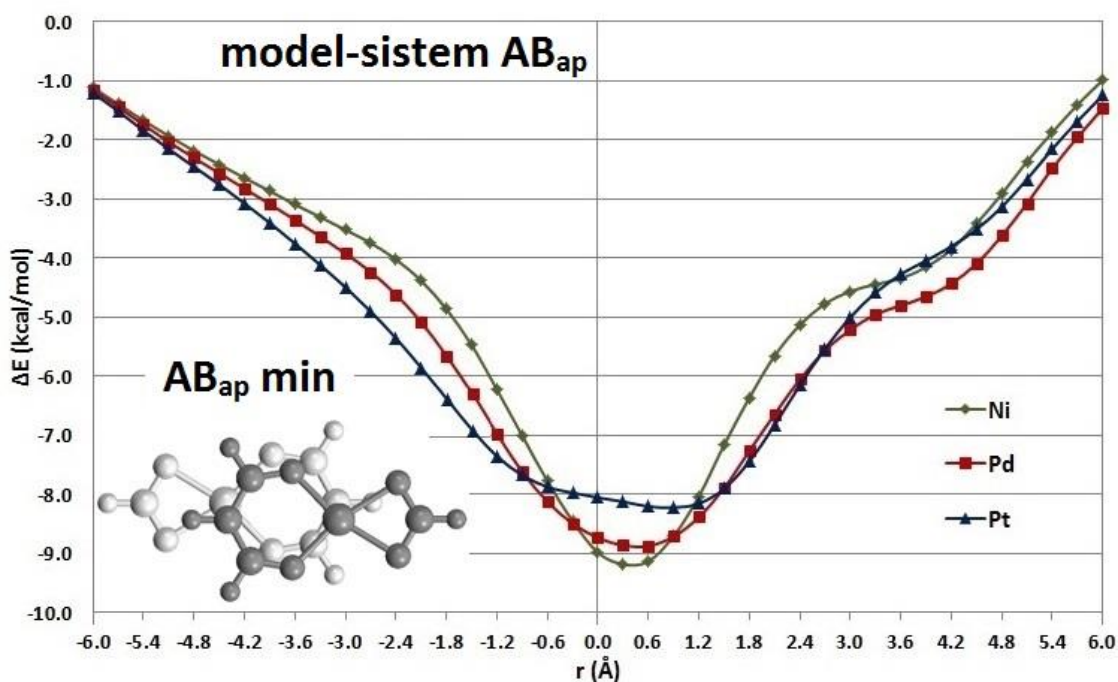
слабије од интеракција између хелата паладијума, односно хелата платине, и то увек за више од 1 kcal/mol (слика 82). Ове интеракције су јаче од интеракција са великим негативним хоризонталним померањима, с обзиром да у њима долази до преклапања четворочланих хелатних прстенова (слика 82).



**Слика 83.** Криве потенцијалне енергије за стекинг интеракције у модел-систему  $V_{ap}$  између два шесточлана хелатна прстена у антипаралелној оријентацији, израчунате на LC- $\omega$ PBE-D3BJ/aug-cc-pVDZ нивоу теорије. Криве су конструисане варирањем нормалних растојања за низ вредности хоризонталних померања и приказују енергије најјачих стекинг интеракција. Приказана је геометрија минимума ( $V_{ap} \text{ min}$ ), која одговара почетној геометрији ( $O_p$ ).

У модел-систему  $V_{ap}$  почетна геометрија представља минимум енергије за све хелатне прстенове ( $O_{ap}$ , односно  $V_{ap} \text{ min}$ , слика 83). Најјачу стекинг интеракцију формирају два хелатна прстена никла, са енергијом од -8,98 kcal/mol, док је најслабија израчуната за хелате платине (-8,05 kcal/mol, табела 26).<sup>[188]</sup> Међутим, на хоризонталним померањима већим од 1,2 Å стекинг интеракције између хелатних прстенова платине постају најјаче, а између хелата никла најслабије. Са повећањем

хоризонталних померања интеракције слабе, али на већим хоризонталним померањима достижу максимум енергије и потом почињу да јачају, те достижу енергије од око  $-5,0 \text{ kcal/mol}$  (слика 83) на  $r = 6,0 \text{ \AA}$ . С обзиром да су оптимална нормална растојања у тим геометријама једнака  $0,0 \text{ \AA}$  (слика 85б), може се закључити да долази до формирања двоструких С-Н/О интеракција, које би свакако било занимљиво испитати у будућим истраживањима.



**Слика 84.** Криве потенцијалне енергије за стекинг интеракције у модел-систему  $AB_{ap}$  између два шесточлана хелатна прстена у антипаралелној оријентацији, израчунате на LC- $\omega$ PBE-D3BJ/aug-cc-pVDZ нивоу теорије. Криве су конструисане варирањем нормалних растојања за низ вредности хоризонталних померања и приказују енергије најјачих стекинг интеракција. Приказана је геометрија минимума енергије за хелатне прстенове паладијума, са хоризонталним померањем од  $0,6 \text{ \AA}$  ( $AB_{ap}$ ).

У модел-систему  $AB_p$  постоји по један минимум на кривој потенцијалне енергије за хелате свих метала (слика 84). Реч је о геометријама са малим хоризонталним померањима ( $AB_p \text{ min}$ ), док енергије прате исти тренд као у оријентацији  $B_p$ . Најјачу интеракцију формирају хелати никла ( $-9,18 \text{ kcal/mol}$ ), интеракција између хелата паладијума је нешто слабија

(-8,87 kcal/mol), док најслабију интеракцију формирају хелати платине (-8,22 kcal/mol, *табела 26*). На великим негативним хоризонталним померањима криве се преклапају, с обзиром да утицај метала постаје занемарљив. Услед мањег преклапања молекула у односу на  $A_p$  модел-систем, на великим позитивним хоризонталним померањима разлике у енергијама за поједине метале су мање (*слика 84*).

С обзиром да су LC- $\omega$ PBE-D3BJ/aug-cc-pVDZ енергије у сагласности са CCSD(T)/CBS енергијама за хелате платине у геометрији сличној  $A_{ap}$  2.7 (*табела 24*), може се закључити да најјача стекинг интеракција између два несупституисана шесточлана хелатна прстена *acac* типа има енергију од око -9,7 kcal/mol.<sup>[61,188]</sup> Ово хелат-хелат интеракције чини значајно јачим и од арил-арил<sup>[25]</sup> и од хелат-арил интеракција за системе сличне величине и састава. У складу са поређењем CCSD(T)/CBS и LC- $\omega$ PBE-D3BJ/aug-cc-pVDZ енергија интеракција (*табела 24*), може се проценити да најјача стекинг интеракција између два хелата никла има енергију од око -9,2 kcal/mol, док интеракција између два хелата паладијума има енергију од око -9,0 kcal/mol. Међутим, геометрије најјачих интеракција за хелате ових метала се разликују, те су тако код хелата никла стекинг интеракције јаче када су атоми никла удаљенији ( $A_{ap}$  0.6), док су код хелата паладијума и платине јаче када су атоми метала ближи ( $A_{ap}$  2.7, *слика 82*).<sup>[61,188]</sup>

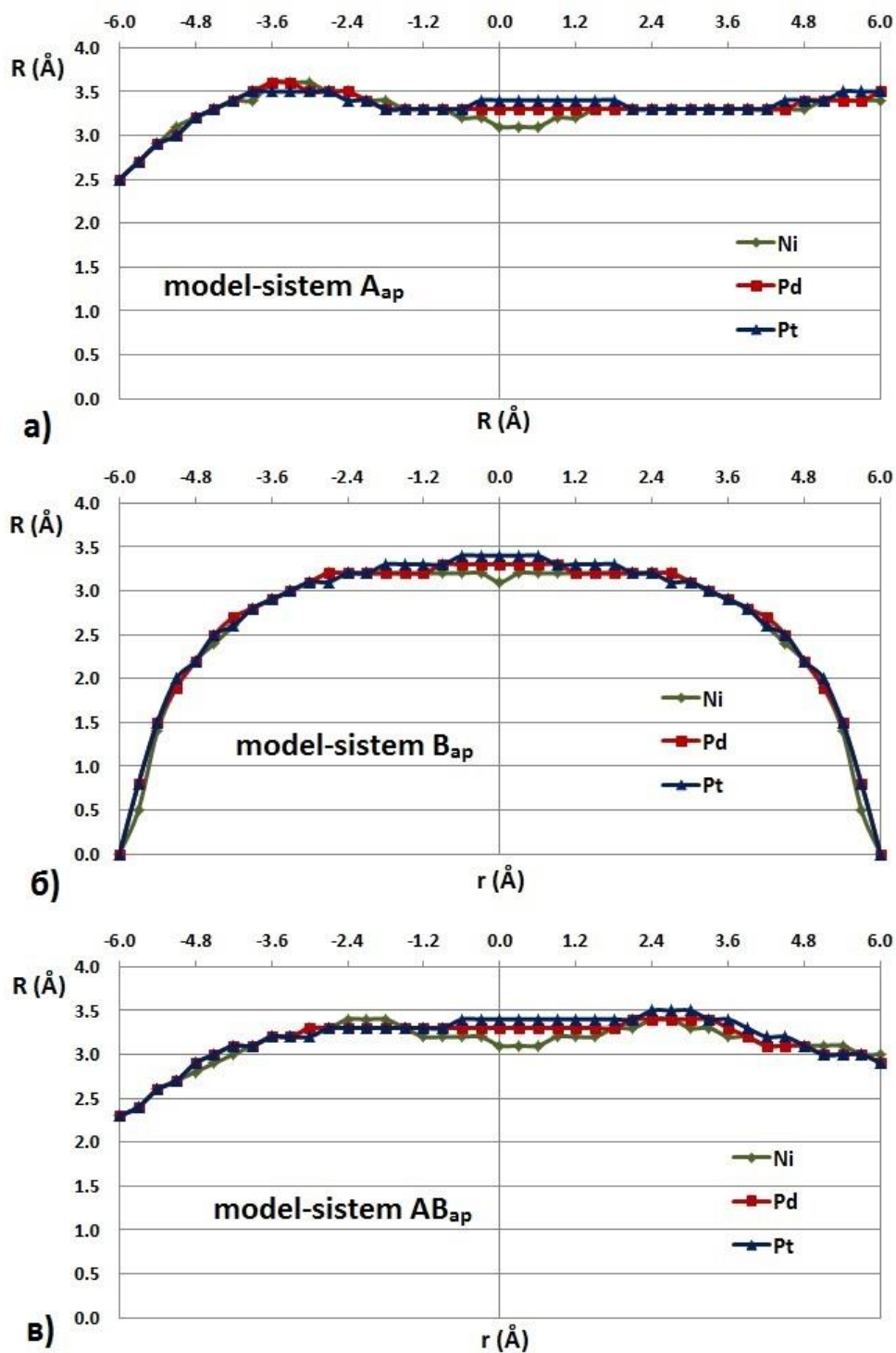
На великим негативним хоризонталним померањима, где се шесточлани хелатни прстенови преклапају само областима C-H веза, интеракције имају енергије око -1,0 kcal/mol (*слике 82 и 84*). Овакве енергије показују да хелат-хелат интеракције нису јаче на великим хоризонталним померањима, те да су чак нешто слабије од хелат-арил интеракција на великим хоризонталним померањима (видети *поглавље 3.2.3*). Изузетак су интеракције у модел-систему  $B_{ap}$ , које имају прилично високе енергије, али ту више није реч о стекинг интеракцијама, већ о двоструким C-H/O интеракцијама (*слика 83*).

**Табела 26.** Поређење LC- $\omega$ PBE-D3BJ/aug-cc-pVDZ енергија (у kcal/mol) стекинг интеракција између два хелатна прстена са антипаралелном оријентацијом. За геометрије видети *слике 81-84*.

структура	Ni	Pd	Pt
<b>A<sub>ар</sub> 0.6</b>	-9,42	-9,05	-8,31
<b>A<sub>ар</sub> 2.7</b>	-7,71	-9,30	-9,73
<b>V<sub>ар</sub> min (O<sub>ар</sub>)</b>	-8,98	-8,73	-8,05
<b>AV<sub>ар</sub> min</b>	-9,18	-8,87	-8,22

Оптимална нормална растојања хелат-хелат интеракција у антипаралелној оријентацији (*слика 85*) краћа су од оптималних нормалних растојања хелат-арил интеракција (*слика 69*). Нормална растојања су иста у највећем делу кривих потенцијалне енергије за хелатне прстенове свих метала (*слика 85*). Међутим, на малим хоризонталним померањима испољавају се разлике у нормалним растојањима за системе са различитим металима, те тако хелати никла имају најкраћа нормална растојања, а хелати платине најдужа (*слика 85*). Овакав тренд је посебно изражен у почетној геометрији (**O<sub>р</sub>**) и геометрији **A<sub>ар</sub> 0.6**, која је минимум на површини потенцијалне енергије за хелате никла, те је нормално растојање врло кратко ( $R = 3,1 \text{ \AA}$ ). У геометрији **A<sub>ар</sub> 2.7**, која је минимум за хелате паладијума и платине, али не и за хелате никла, оптимална нормална растојања су код свих метала иста ( $R = 3,3 \text{ \AA}$ , *слика 85a*). На великим негативним хоризонталним померањима у модел-системима **A<sub>ар</sub>** и **AV<sub>ар</sub>** долази до опадања нормалних растојања до вредности 2,3-2,5  $\text{ \AA}$  (*слика 85a,в*), с обзиром да се преклапају само мали делови површина прстенова. У модел-систему **V<sub>ар</sub>** нормална растојања опадају до вредности од 0,0  $\text{ \AA}$ , што значи да су у овим геометријама молекули копланарни, а све услед формирања двоструких C-H/O интеракција.





Слика 85. Оптимална нормална растојања за стекинг интеракције између шесточланих несупституисаних хелатних прстенова никла, паладијума и платине, израчуната на LC- $\omega$ PBE-D3BJ/aug-cc-pVDZ нивоу теорије.

### 3.3.1.4. Електростатички потенцијали и декомпозиција енергије хелат-хелат стекинг интеракција

Декомпозиција енергија хелат-хелат стекинг интеракција урађена је на MP2/aug-cc-pVTZ нивоу теорије, који је за дате интеракције у доброј сагласности са LC- $\omega$ PBE-D3BJ/aug-cc-pVDZ нивоом. Доминантна компонента енергије хелат-хелат интеракција је корелациона, која у највећој мери говори о дисперзионим ефектима. Међутим, хелат-хелат стекинг интеракције са паралелном оријентацијом прстенова имају слабије изражене вредности корелационих компонената енергије од оних са антипаралелном оријентацијом. Тренд у вредностима енергија корелације у потпуности прати редослед метала у 10. групи, те су тако корелациони ефекти најмање стабилизујући за хелате никла, а највише за хелате платине, без обзира на оријентацију прстенова. Ипак, како су оптимална нормална растојања у паралелној оријентацији значајно већа од оних у антипаралелној, то су вредности енергије одбијања и измене мање дестабилизујуће код паралелне оријентације, те CORR + ER вредности фаворизују интеракције у паралелној оријентацији за вредност до 1,5 kcal/mol (табела 27). Међутим, интеракције у антипаралелној оријентацији значајно су јаче од оних у паралелној (чак и за око 5,0 kcal/mol, видети табеле 25 и 26), те се може закључити да су електростатички ефекти између два хелатна прстена који граде стекинг интеракцију веома важни.

Електростатичке интеракције су одбојне у свим геометријама са паралелном оријентацијом, осим у геометријама **V<sub>p</sub> min**, у којој је привлачење релативно слабо (мање од -1 kcal/mol, табела 28). Може се запазити и да су у овој геометрији нормална растојања мања него у геометријама минимума за друге модел-системе. Насупрот томе, у антипаралелној оријентацији електростатичке интеракције су у свим геометријама привлачне, а ово привлачење достиже вредности од чак -5,28 kcal/mol (табела 28). Ове вредности указују на пресудну улогу

електростатичких ефеката у одређивању јачине хелат-хелат интеракција са различитим оријентацијама.

**Табела 27.** Збир компоненте корелације и компоненте одбијања и измене (CORR + ER, у kcal/mol) за почетне геометрије и минимуме на кривама потенцијалне енергије хелат-хелат интеракција (слике 76-79 и 81-84), израчунат на MP2/aug-cc-pVTZ нивоу теорије.

структура	Ni	Pd	Pt
<i>паралелна оријентација</i>			
<b>O<sub>p</sub></b>	-6,16	-7,51	-7,44
<b>A<sub>p</sub> min</b>	-6,63	-7,92	-8,61
<b>B<sub>p</sub> min</b>	-4,71	-6,30	-7,80
<b>AB<sub>p</sub> min</b>	-5,04	-6,84	-7,57
<i>антипаралелна оријентација</i>			
<b>A<sub>ap</sub> 0.6</b>	-4,94	-6,93	-7,48
<b>A<sub>ap</sub> 2.7</b>	-5,64	-6,92	-7,25
<b>B<sub>ap</sub> min (0<sub>ap</sub>)</b>	-2,57	-4,34	-4,90
<b>AB<sub>ap</sub> min</b>	-3,39	-5,97	-7,44

Привлачне електростатичке интеракције у паралелној оријентацији јављају се само у геометријама **B<sub>p</sub> min** за хелате никла и паладијума, код којих у овој геометрији долази до преклапања позитивног електростатичког потенцијала изнад метала за негативним потенцијалом изнад атома кисеоника шесточланог хелатног прстена (слика 86). У осталим геометријама преовлађују одбијања електростатичких потенцијала истог знака. Тако се у геометрији **O<sub>p</sub>** јавља јако електростатичко одбијање између два хелата никла, услед преклапања истоврсних електростатичких потенцијала, а нарочито веома позитивних потенцијала изнад метала (слика 86). У овој геометрији је одбијање између два хелата паладијума, односно два хелата платине мање изражена, с обзиром на то да су електростатички потенцијали далеко од екстремних вредности (слика 86). У геометрији **A<sub>p</sub> min** електростатичко одбијање опада истим трендом (табела 28), с обзиром да се позитиван потенцијал изнад формијатне C-H везе преклапа са позитивним

потенцијалом изнад никла, потом мање позитивним потенцијалом изнад паладијума, те благо негативним потенцијалом изнад платине (слика 86).

Најјаче електростатичко привлачење код хелат-хелат стекинг интеракција пронађено је у геометрији  $V_{ap} \text{ min}$ , односно почетној антипаралелној геометрији за хелате никла, где електростатичка компонента енергије има вредност од чак  $-5,28 \text{ kcal/mol}$  (табела 28). У овој геометрији долази до преклапања позитивног потенцијала изнад никла једног хелатног прстена и благо негативног потенцијала изнад C2 атома другог хелатног прстена (слика 86). Изражено електростатичко привлачење праћено је и врло ниском вредношћу нормалног растојања у овој геометрији ( $R = 3,1 \text{ \AA}$ , слика 85). Значајно јаче електростатичко привлачење у почетној геометрији између хелата никла у односу на хелате паладијума узрокује да у овој оријентацији енергије њихових стекинг интеракција буду веома блиске (табела 26). Стекинг интеракције између два хелата платине у почетној оријентацији су слабије упркос израженијој CORR + ES компоненти, с обзиром да је електростатичко привлачење значајно слабије.

**Табела 28.** Електростатичке компоненте енергија (ES, у kcal/mol) за почетне геометрије и минимуме на кривама потенцијалне енергије хелат-хелат интеракција (слике 76-79 и 81-84), израчунате на MP2/aug-cc-pVTZ нивоу теорије.

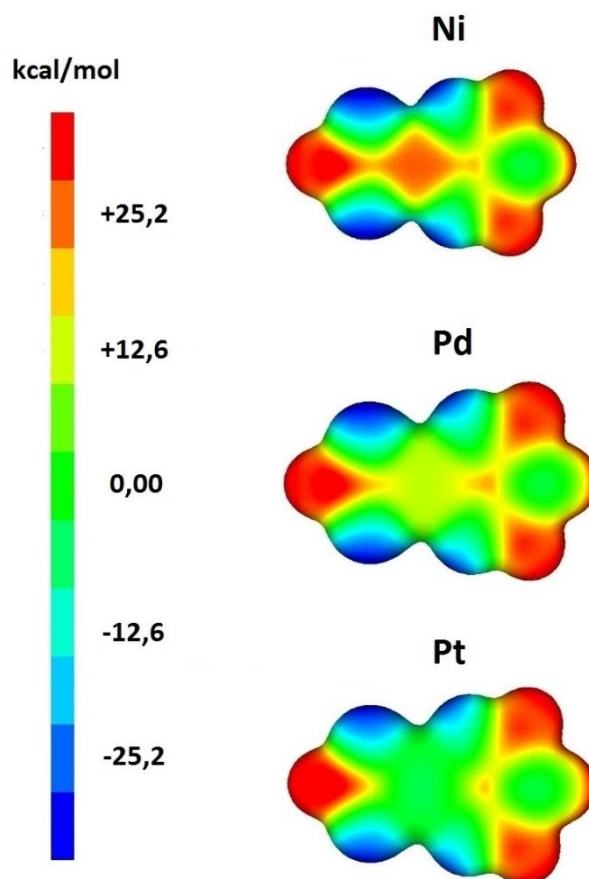
структура	Ni	Pd	Pt
<i>паралелна оријентација</i>			
$O_p$	+3,96	+3,07	+1,35
$A_p \text{ min}$	+2,48	+2,04	+1,75
$B_p \text{ min}$	-0,82	-0,14	+0,83
$AB_p \text{ min}$	+0,17	+1,14	+1,54
<i>антипаралелна оријентација</i>			
$A_{ap} \text{ 0.6}$	-3,50	-1,74	-1,14
$A_{ap} \text{ 2.7}$	-0,81	-2,03	-3,26
$B_{ap} \text{ min (} O_{ap})$	-5,28	-3,69	-2,97
$AB_{ap} \text{ min}$	-4,81	-2,41	-1,04

У геометрији  $A_{ap} 0.6$  електростатичко привлачење је такође најјаче за хелате никла, с обзиром да је ова геометрија веома блиска почетној. Управо услед јаког електростатичког привлачења, ова геометрија представља минимум на кривој потенцијалне енергије за стакинг интеракције између хелата никла (*слика 82*). Поред тога, на овом хоризонталном померању хелати никла формирају јачу стекинг интеракцију од хелата паладијума, односно платине (*табела 26*), што показује да разлике у електростатичким интеракцијама могу да превазиђу разлике у корелационим и ефектима одбијања и измене. У геометрији  $A_{ap} 2.7$  хелати никла формирају слабије електростатичке интеракције, те је и укупна интеракција слабија него у геометрији  $A_{ap} 0.6$ , као и у истој геометрији за хелате паладијума и платине (*табела 26*).

У геометрији  $A_{ap} 2.7$  долази до преклапања позитивног потенцијала изнад С2 атома шесточланог прстена једног хелата са негативним потенцијалом изнад С атома четворочланог прстена другог хелата и обратно (*слика 86*), што доводи до електростатичког привлачења код хелата свих метала. Међутим, како је у овој геометрији метал једног комплекса у области изнад метала другог комплекса (*слика 82*), електростатичко привлачење је најслабије између хелата никла, с обзиром на супротан ефекат преклапања веома позитивних потенцијала изнад метала. Привлачење је најјаче за хелате платине, јер су потенцијали изнад метала само благо негативни, те нема израженог ефекта одбијања који би поништио успостављено електростатичко привлачење. Услед израженог електростатичког привлачења, геометрија  $A_{ap} 2.7$  је минимум енергије за хелате платине (*слика 82*). У овој геометрији хелати платине формирају јаче стекинг интеракције од хелата паладијума, односно никла, како захваљујући поменутом истакнутом електростатичком привлачењу, тако и захваљујући израженијим корелационим ефектима који нису праћени израженијим ефектима одбијања и измене (*табела 27*). Стога је стекинг интеракција између хелата платине у геометрији  $A_{ap} 2.7$  најјача хелат-хелат интеракција израчуната у овој докторској дисертацији.

Док су минимуми енергије за хелате никла ( $A_{ар} 0.6$ ) и платине ( $A_{ар} 2.7$ ) изражени (слика 82), ове две геометрије се код хелата паладијума мало разликују по енергији (табела 26). Наиме, вредност  $CORR + ER$  је готово идентична у обема геометријама за хелате паладијума (табела 27), што доводи до тога да релативно мала разлика у електростатичкој енергији (табела 28) буде пресудна за то да минимум енергије за хелате паладијума буде геометрија  $A_{ар} 2.7$  (слика 82).

Слично као код хелат-арил стекинг интеракција (видети поглавље 3.2), стекинг интеракције између два хелатна прстена *acac* типа метала 10. групе ПСЕ показују разноврсност кривих потенцијалне енергије. У различитим геометријама различити метали формирају најјаче интеракције, што је био случај и код хелат-арил интеракција. Слично као код хелат-арил интеракција, за ове метале долази до усклађивања електростатичких и корелационих (дисперзионих) ефеката, које узрокују да разлике у јачинама стекинг интеракција за хелатне прстенове између појединих метала не буду велике. Међутим, корелациони ефекти 5d метала су израженији у системима са два хелатна прстена (тј. два метала), па су тако стекинг интеракције између хелатних прстенова платине ипак јаче него код хелатних прстенова паладијума и никла. У поглављу 3.2.4. показано је како електростатички ефекти имају једнаку, ако не и важнију улогу од корелационих ефеката код хелат-арил интеракција, што узрокује да стекинг интеракције бензена и хелата платине буду најслабије.



**Слика 86.** Мапе електростатичких потенцијала комплексних једињења никла, паладијума и платине која садрже шесточлане хелатне прстенове *acac* типа. Мапе су конструисане из LC- $\omega$ PBE-D3BJ/aug-cc-pVDZ таласних функција ових молекула на површини дефинисаној електронском густином од  $0,004 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ .

### 3.3.1.5. Криве потенцијалне енергије хелат-хелат интеракција израчунате нетачним, али прецизним методама

Како су приликом проучавања хелат-хелат стекинг интеракција упоређиване интеракције за хелатне прстенове метала 10. групе, потребно је било урадити прорачуне истом методом за хелате свих ових метала. Међутим, показано је да постоји само једна метода (LC- $\omega$ PBE-D3BJ) која са коришћеним базним сетовима (def2-TZVP и aug-cc-pVDZ) даје резултате који су у сагласности са CCSD(T)/CBS вредностима енергија за хелате свих метала (видети поглавље 3.3.1.2).

Приликом статистичке анализе ефикасности функционала, вредности RMSD и SESD рачунате су за скуп геометрија са хелатима свих метала. Оваквим приступом се могу пронаћи методе које су тачне за хелате свих метала (мале вредности RMSD) или које су прецизне за хелате свих метала, тј. за све њих дају сличне вредности грешке (мале вредности RMSD). Овим методама је потом могуће конструисати тачне криве потенцијалне енергије или криве које имају тачан облик, са подједнаким одступањем енергија од оних на кривама са тачним енергијама. На овај начин добијају се криве које могу да се пореде, те се на тај начин може утврдити утицај метала на хелат-хелат интеракције.

Велике вредности статистичких параметара на целом скупу геометрија за хелате свих метала не искључују могућност да је дата метода тачна или прецизна за хелате само једног од метала. Такође, параметар SESD може имати високу вредност на целом скупу, а да притом метода буде прецизна за хелате неких метала. Ово се дешава уколико се грешке у скуповима геометрија за хелате различитих метала групишу око различитих вредности, те је девијација грешке над целим скупом велика. У примеру датом у *табели 29*, грешке се за хелате никла групишу око ниже вредности него за хелате паладијума и платине, те је на целом скупу геометрија SESD вредност значајно већа него за хелате паладијума, за које је ова метода веома прецизна. Стога су урађене анализе ефикасности метода над скуповима



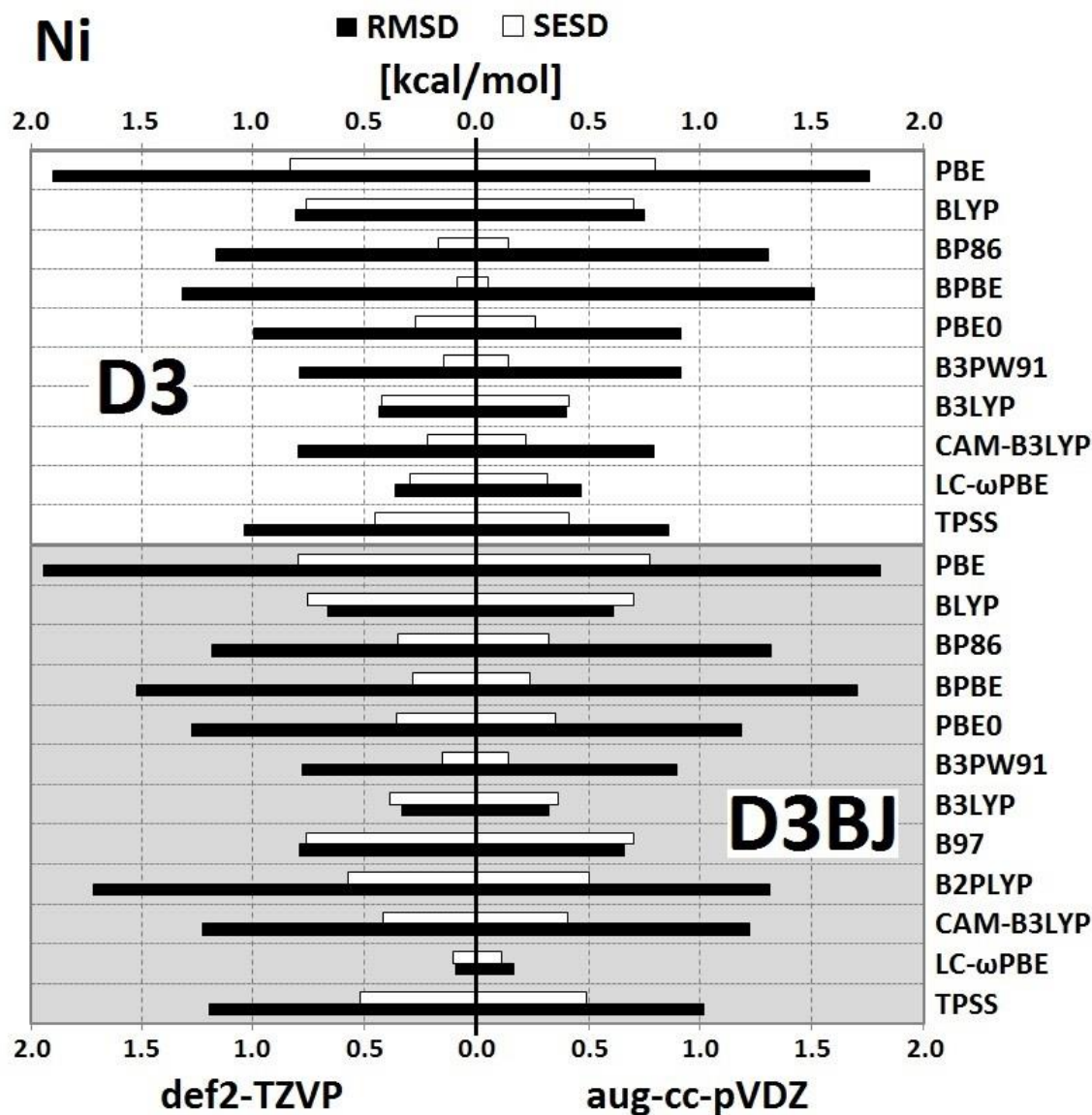
геометрија за хелате појединачних метала.<sup>[189]</sup> На овај начин могу се утврдити методе које су тачне за хелате само појединих метала. Такође, може се утврдити да ли је метода прецизна за хелате неких одређених метала, упркос великим вредностима SESD на скупу геометрија за хелате свих метала. Криве добијене овиме методама не могу да се користе за директно поређење са кривама за хелате других метала, с обзиром на различита одступања од тачних. Међутим, оне могу да буду врло тачног облика за хелате датог метала, те могу да дају корисне информације о површинама потенцијалне енергије.

**Табела 29.** Вредности енергија интеракција израчунате на BPBE-D3BJ/def2-TZVP нивоу теорије и њихових грешака у поређењу са CCSD(T)/CBS вредностима.

геометрија		енергија интеракције [kcal/mol]		грешка [kcal/mol]	SESD за хелате једног метала [kcal/mol]
		CCSD(T)/CBS	BPBE-D3BJ def2-TZVP		
Ni	$\Omega M_{ap}$	-7,35	-8,67	-1,32	<b>0,28</b>
	$\Omega\Omega_{ap}$	-8,32	-9,57	-1,25	
	$\Omega M_p$	-4,56	-6,13	-1,57	
	$\Omega\Omega_c$	-4,98	-6,85	-1,87	
Pd	$\Omega M_{ap}$	-8,63	-11,26	-2,63	<b>0,13</b>
	$\Omega\Omega_{ap}$	-8,17	-10,86	-2,69	
	$\Omega M_p$	-5,77	-8,23	-2,46	
	$\Omega\Omega_c$	-5,56	-8,34	-2,78	
Pt	$\Omega M_{ap}$	-8,79	-10,97	-2,18	<b>0,30</b>
	$\Omega\Omega_{ap}$	-7,57	-10,42	-2,85	
	$\Omega M_p$	-6,28	-8,64	-2,36	
	$\Omega\Omega_c$	-6,13	-8,82	-2,69	
<b>SESD за хелате свих метала [kcal/mol]</b>				<b>0,58</b>	

Најтачнија метода за рачунање стекинг интеракција између хелатних прстенова никла јесте LC- $\omega$ PBE-D3BJ (слика 87), која има највећу тачност и у целој 10. групи (слике 74 и 75). Међутим, за хелате никла постоји неколико метода које показују изузетну прецизност. Најпрецизнија од њих је BPBE-D3,

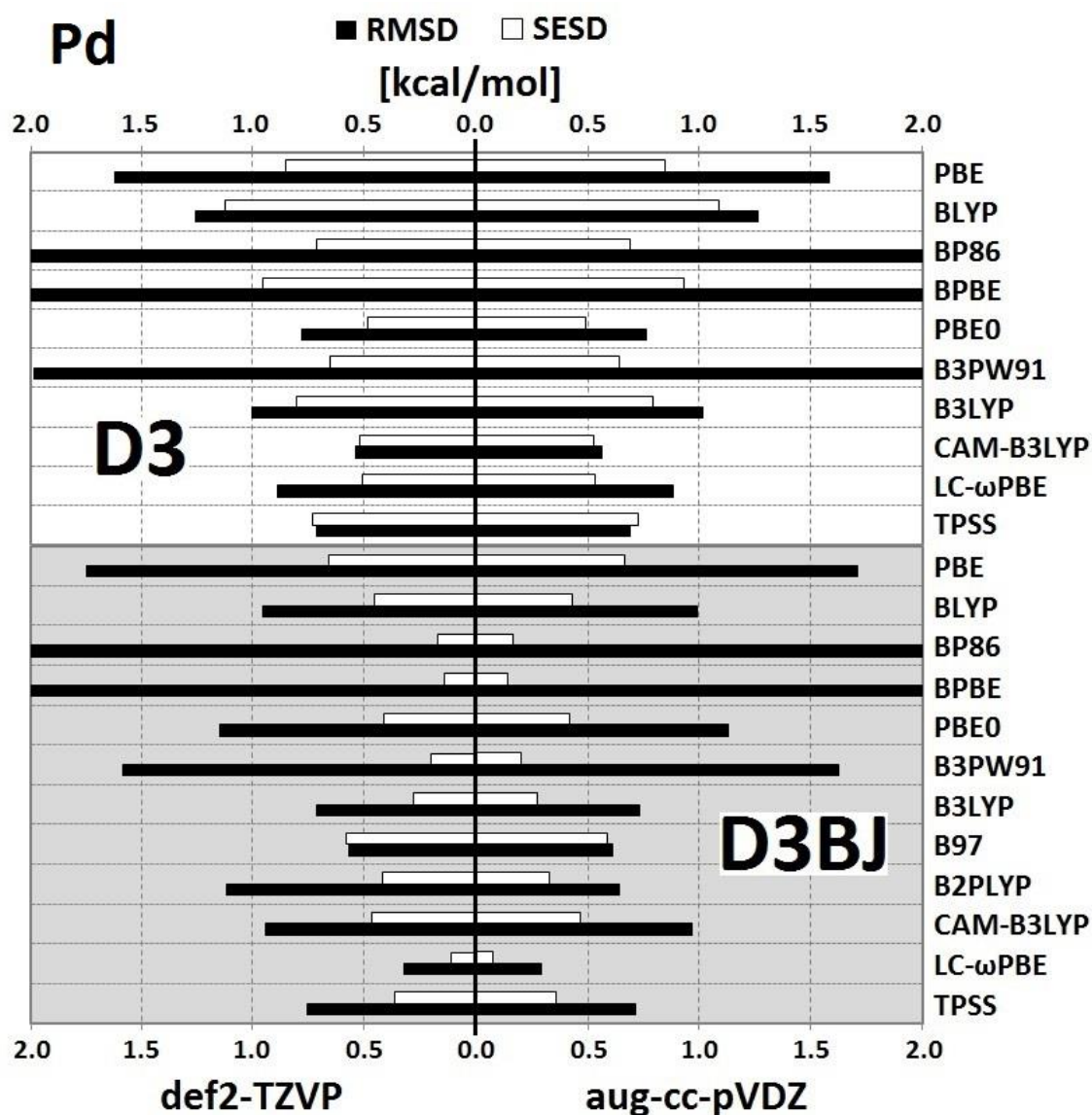
која са aug-cc-pVDZ базним сетом има SESD вредност од свега 0,05 kcal/mol (слика 87). Ова метода и са def2-TZVP базним сетом показује велику прецизност (SESD = 0,08 kcal/mol). Друге прецизне методе за хелате никла укључују BP86-D3, B3PW91-D3, CAM-B3LYP-D3 и B3PW91-D3BЈ (слика 87).



**Слика 87.** Ефикасност дисперзионо-коригованих функционала густине при рачунању енергија стекинг интеракција између два хелатна прстена никла.

Као и код хелата никла, LC- $\omega$ PBE-D3BЈ метода је показала највећу тачност и за хелате паладијума (слика 88). Међутим, генерална тачност дисперзионо-коригованих DFT метода је значајно мања за хелате паладијума

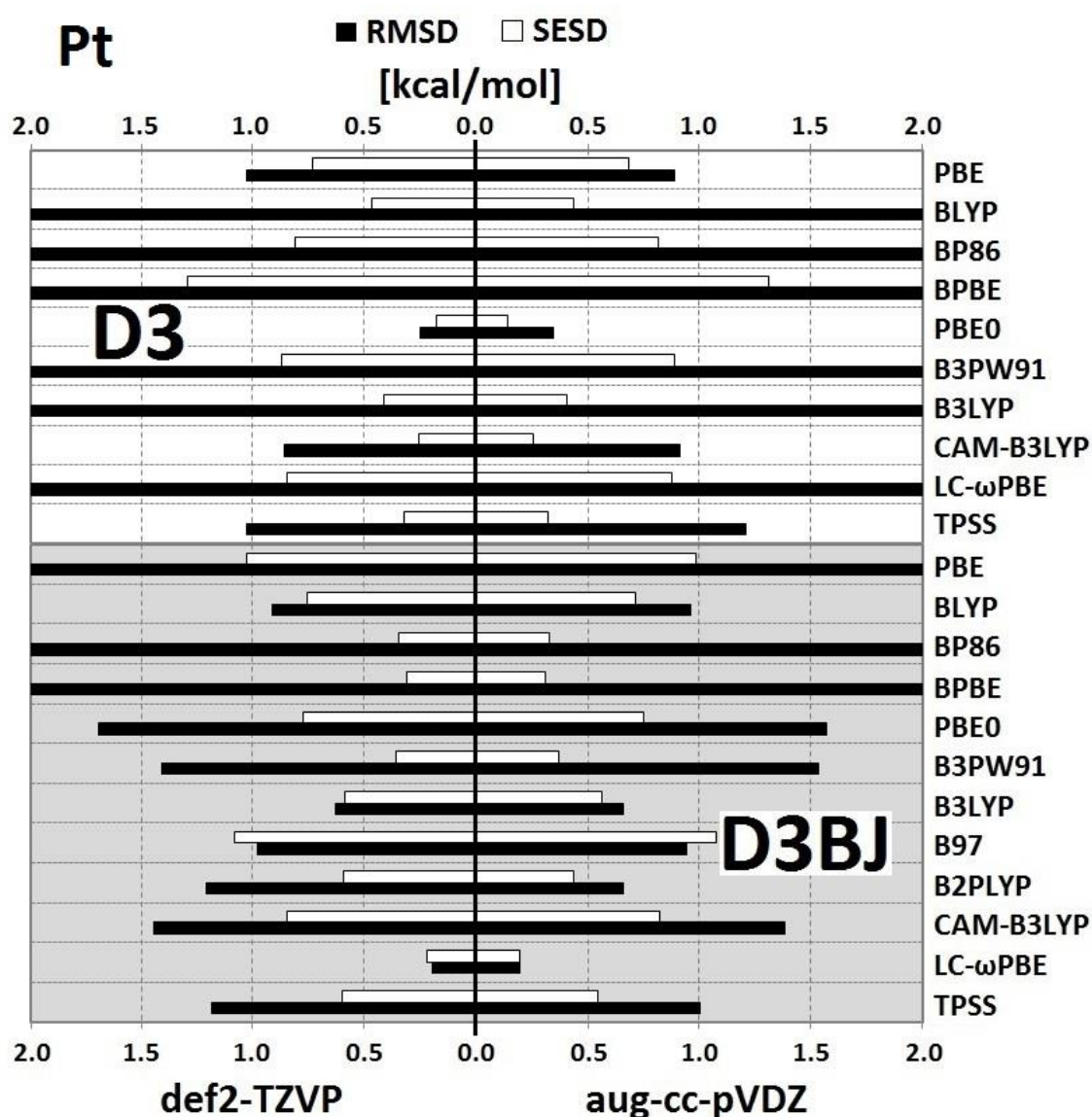
него за хелате никла. Тако осим LC- $\omega$ PBE-D3BJ методе не постоји ниједна метода која за хелате паладијума има RMSD вредност мању од 0,5 kcal/mol (слика 88). Ова метода је за хелате паладијума и најпрецизнија. Поред ње, прецизне методе укључују и BP86-D3BJ, B3PW91-D3BJ, B3LYP-D3BJ, као и BPBE-D3BJ, која је међу њима најтачнија (SESD = 0,14 kcal/mol, слика 88).



Слика 88. Ефикасност дисперзионо-коригованих функционала густине при рачунању енергија стекинг интеракција између два хелатна прстена паладијума.

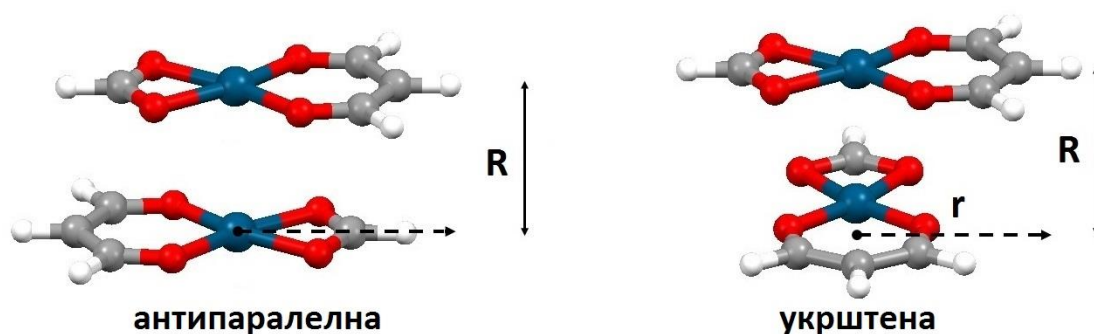
И за хелате платине најтачнија метода је LC- $\omega$ PBE-D3BJ, мада по тачности може да јој парира и PBE0-D3, која са def2-TZVP базним сетом даје

вредност RMSD од 0,25 kcal/mol (слика 89). Ова метода је најпрецизнија за хелате платине, са SESD вредношћу од 0,17 kcal/mol. Такође, конзистентност ове методе за хелате платине је боља, с обзиром да LC- $\omega$ PBE-D3BJ има једнаке вредности RMSD и SESD, што је одраз наизменичног прецењивања и потцењивања CCSD(T)/CBS вредности енергија интеракција (видети табелу 24). Друге прецизне методе за хелате платине обухватају CAM-B3LYP-D3 и BPBE-D3BJ, као и неке друге са SESD вредностима око 0,3 kcal/mol (слика 89).



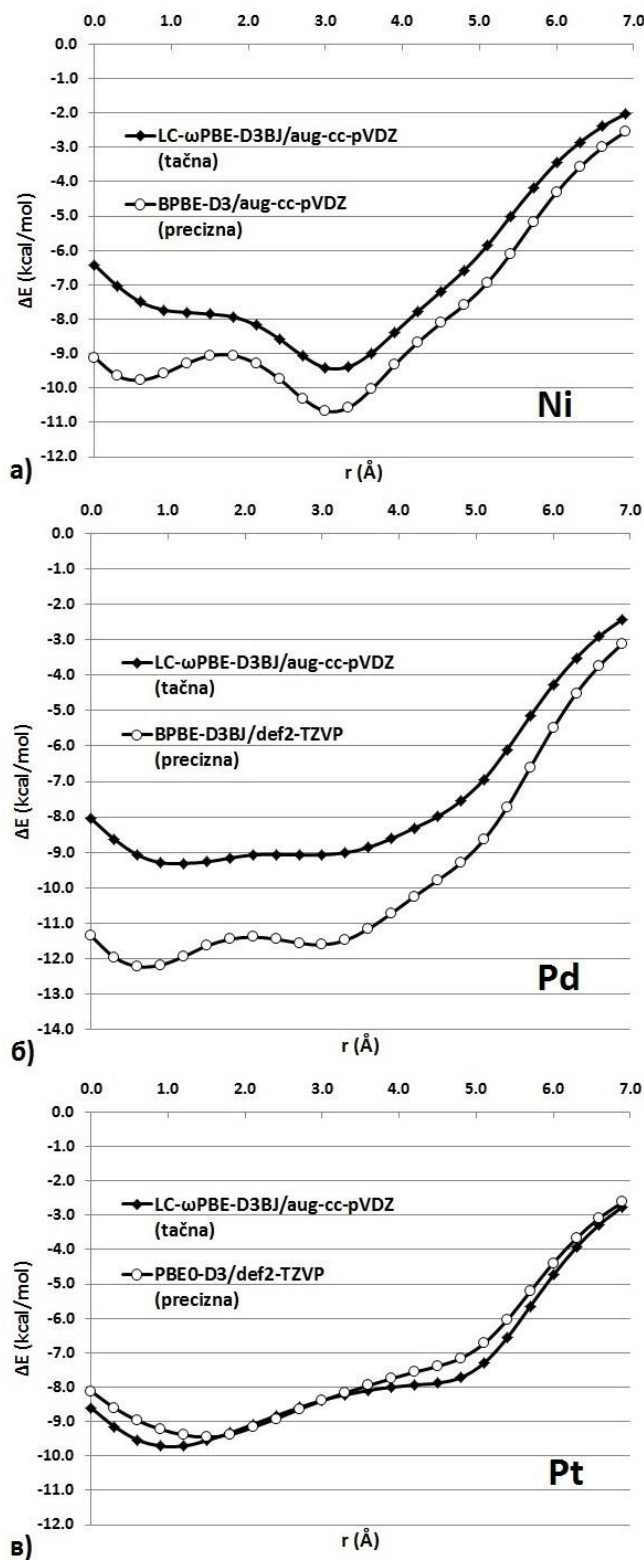
Слика 89. Ефикасност дисперзионо-коригованих функционала густине при рачунању енергија стекинг интеракција између два хелатна прстена платине.

Делови кривих потенцијалне енергије за хелате свих метала поново су израчунати методама мале тачности, али велике прецизности,<sup>[189]</sup> те су упоређене са кривама добијеним најтачнијом LC- $\omega$ PBE-D3BJ/aug-cc-pVDZ методом. Израчунате су криве за антипаралелну оријентацију, као и за укрштenu оријентацију, која није претходно испитивана (слика 90).



**Слика 90.** Модел-систем коришћен за рачунање стекинг интеракција између два хелатна прстена у антипаралелној и укрштеној оријентацији тачним и прецизним нетачним методама.

Криве потенцијалне енергије за хелате никла израчунате тачном и прецизном нетачном методом показују значајне разлике на малим хоризонталним померањима (слика 91a). Крива израчуната тачном, али мање прецизном методом LC- $\omega$ PBE-D3BJ/aug-cc-pVDZ не показује минимум у овој области, док крива израчуната нетачном, али веома прецизном BPBE-D3/def2-TZVP методом (SESD = 0,05 kcal/mol) показује минимум (слика 91a). Овакво неслагање може да доведе у питање природу овог дела површине потенцијалне енергије за стекинг интеракције између хелата никла, али не доводи до другачијих закључака када је у питању поређење са јачинама стекинг интеракција између хелата паладијума, односно платине (слика 82). Ове криве су у сагласности, тј. имају идентичне облике у областима које обухватају две геометрије са антипаралелном оријентацијом за које су израчунате CCSD(T)/CBS вредности; реч је о геометријама које на овим кривама имају хоризонтална померања од око 1,8 Å и 3,6 Å. На већим хоризонталним померањима криве имају сличне облике, али се постепено приближавају, с обзиром да слаби утицај метала.



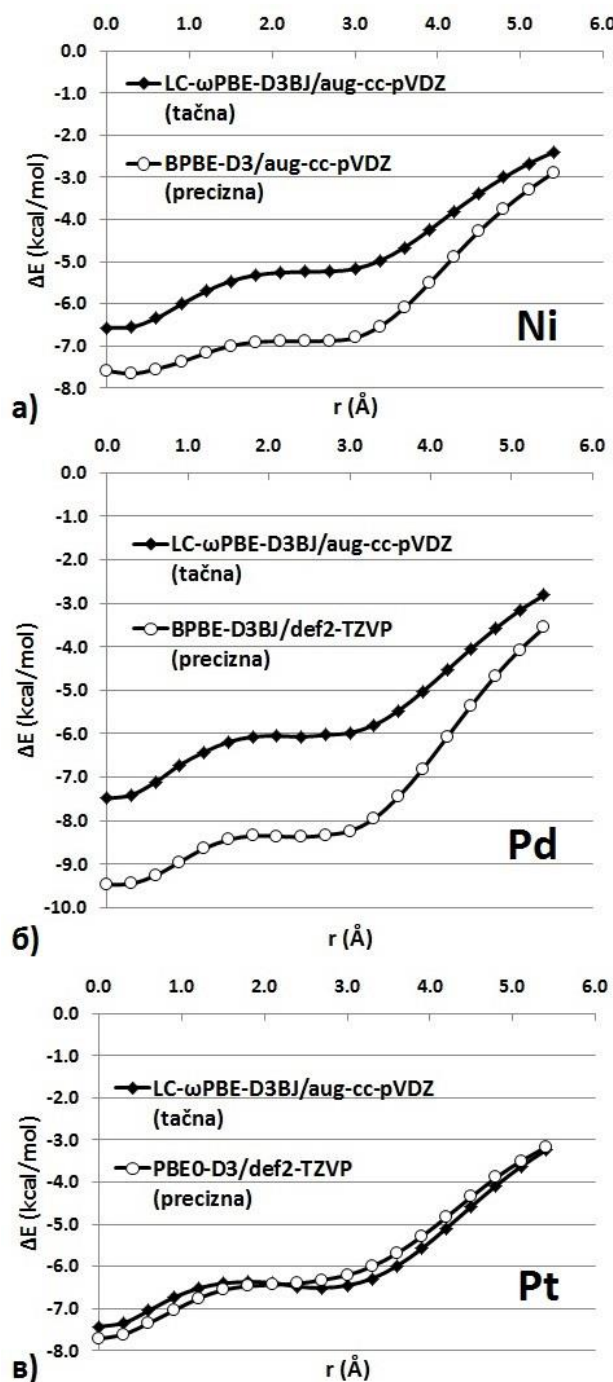
**Слика 91.** Криве потенцијалне енергије стекинг интеракција између два хелатна прстена никла (а), паладијума (б) и платине (в) у антипаралелној оријентацији (слика 90), израчунате тачним, односно прецизним нетачним методама.

Криве потенцијалне енергије за хелате паладијума такође се разликују (*слика 91б*). Тако тачнија метода LC- $\omega$ PBE-D3BJ/aug-cc-pVDZ показује само један минимум, док нетачна прецизна метода BPBE-D3BJ/def2-TZVP (SESD = 0,14 kcal/mol) показује два минимума (*слика 91б*). Тачнија метода је у овом случају и прецизнија (SESD = 0,07 kcal/mol), што може значити да је њен облик приближнији тачном. Међутим, како је минимум до којег је дошла BPBE-D3BJ/def2-TZVP метода врло плитак, разлике квалитативно нису велике, те не могу значајно утицати на поређење јачина енергија за хелате различитих метала. Може се претпоставити да би се оваква неслагања у облицима кривих могла предупредити уколико би се одабир методе извршио на основу CCSD(T)/CBS вредности енергија за већи број геометрија у антипаралелној оријентацији. Овакав поступак примењен је у истраживању стекинг интеракција тетратијафулвалена, које је рађено упоредо са овом докторском дисертацијом, и дао добре резултате.<sup>[190]</sup>

Друга крива за хелате платине израчуната је PBE0-D3/def2-TZVP методом, која спада у тачне методе (RMSD = 0,25 kcal/mol). Може се приметити да су криве за ову методу и нешто тачнију LC- $\omega$ PBE-D3BJ/aug-cc-pVDZ методу (RMSD = 0,19 kcal/mol) готово идентичне у опсегу хоризонталних померања од 1,5 Å до 3,3 Å (*слика 91в*). Међутим, на мањим и већим хоризонталним померањима долази до неслагања између ових кривих (*слика 91в*). Тако PBE0-D3/def2-TZVP показује минимум енергије на нешто већем хоризонталном померању, али саме разлике у енергијама минимума израчунатих различитим методама нису велике.

Хелат-хелат стекинг интеракције са укрштеном оријентацијом прстенова имају енергије интеракција од око -7,5 kcal/mol за хелате паладијума и платине, односно око -6,5 kcal/mol за хелате никла (*слика 92*).<sup>[189]</sup> Може се приметити да су интеракције у укрштеној оријентацији најјаче у почетној оријентацији (*слика 90*), тј. када се метал једног хелата налази изнад центра прстена другог хелата. Енергије слабе померањем центра прстена у односу на метал, да би потом криве показале плато на

хоризонталним померањима између 1,8 Å и 3,0 Å, односно у области у којој се центар једног прстена налази у региону између центра и C2 атома другог прстена (слика 92). Интеракције потом постају још слабије, с обзиром на то да се смањује и преклапање прстенова.



**Слика 92.** Криве потенцијалне енергије стекинг интеракција између два хелатна прстена никла (а), паладијума (б) и платине (в) у укрштеној оријентацији (слика 90), израчунате тачним, односно прецизним нетачним методама.

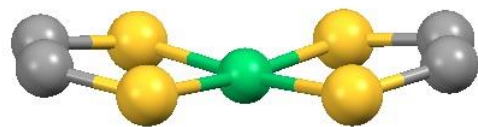


Иако могу да буду јаче од хелат-хелат стекинг интеракција са паралелном оријентацијом (*слике 77-79 и 92*), стекинг интеракције између хелатних прстенова у укрштеној оријентацији се знатно ређе јављају у кристалним структурама.<sup>[74]</sup> Разлог за малу заступљеност ових интеракција може да буде њихова нижа симетрија, односно то што су системи са паралелном оријентацијом 2D системи, док укрштена оријентација подразумева коришћење три димензије за описивање положаја интерагујућих комплекса. Ова смањена димензионалност паралелних оријентација (а коју поседују и антипаралелне) омогућава њихово боље паковање у уређеним системима као што су кристали.

Међу кривама потенцијалне енергије за хелате у укрштеној оријентацији, највећу сличност показале су криве за хелате паладијума (*слика 92б*). Приближавање ових кривих почиње тек на хоризонталним померањима већим од 3,6 Å. Веће разлике показују криве за хелате никла, које се у почетној оријентацији разликују за нешто мање од 1,0 kcal/mol, док се у области платоа разликују за готово 2,0 kcal/mol (*слика 92а*). Криве за хелате платине у укрштеној оријентацији показују сличности са кривама за антипаралелну оријентацију (*слика 91в*); једна метода даје нешто јаче интеракције на мањим хоризонталним померањима, а друга на већим. Генерално, може се очекивати да ће разлике између кривих израчунатих различитим методама које имају сличну општу прецизност бити више испољене у укрштеној него у антипаралелној оријентацији, с обзиром да је за укрштену оријентацију само једна геометрија за хелате сваког од метала узета у обзир при рачунању CCSD(T)/CBS вредности енергија.

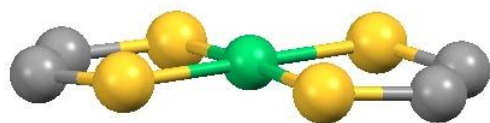
Детаљнија анализа кривих потенцијалне енергије показала је да методе сличних вредности SESD за хелат-хелат стекинг интеракције дају криве сличних облика. Чак и у случајевима када прецизна нетачна метода утврди постојање минимума енергије у делу криве у коме тачна метода предвиђа превојну тачку, квалитативне разлике су веома мале, што не доводи до другачијих закључака приликом поређења стекинг интеракција за

хелате различитих метала. У складу са тиме, у случајевима када је тешко наћи тачну методу, за израчунавање кривих потенцијалне енергије може се користити прецизна метода, при чему се до тачних кривих може доћи кориговањем кривих тачног облика за вредности RMSD. Како би се постигла већа тачност/прецизност кривих потенцијалне енергије, треба израчунати CCSD(T)/CBS вредности енергија интеракција за већи број геометрија у оквиру сваке оријентације.



3.3.2.

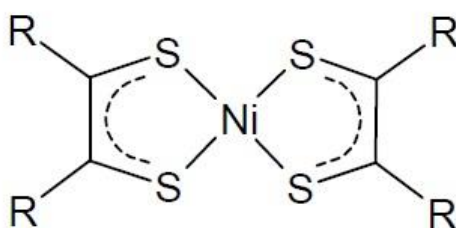
Стекинг интеракције



између два

дитиоленска прстена

У последњих неколико деценија раде се интензивна истраживања у вези са бис(дитиоленским) комплексима прелазних метала.<sup>[191-196]</sup> Ови комплекси састоје се из два идентична бидентатна лиганда, који са металом формирају два хелатна прстена са делокализацијом  $\pi$ -електрона (слика 94). Најпознатији бис(дитиоленски) комплекси су комплекси никла. Цео комплекс је у целости неутралан, а експерименталне и теоријске студије показују да је највероватније оксидационо стање никла у комплексу једнако +2.<sup>[197]</sup>



**Слика 93.** Структура бис(дитиолена) никла. Супституент R је најчешће нитрил-група или је дитиоленски прстен кондензован са неким другим прстеном.

Највећу примену ови комплекси проналазе у области пречишћавања олефина. Наиме, бис(дитиоленски) комплекси селективно и реверзибилно ступају у реакције са алкенима, што омогућава издвајање алкена из сложених смеша.<sup>[192,193,198,199]</sup> Испитивање механизма показало је да у току ове реакције најпре долази до димеризације два бис(дитиоленска) комплекса, а да потом један од комплекса реагује са алкеном.<sup>[197,200-209]</sup> Како се ова димеризација односи на формирање стекинг интеракције, веома је битно испитати стекинг интеракције између дитиоленских фрагмената.

У првом делу испитивања хелат-хелат стекинг интеракција у овој дисертацији испитиване су интеракције између хелатних прстенова *acac* типа. Ови прстенови су шесточлани, њихови лигаторски атоми су атоми кисеоника, а други бидентатни лиганд у коришћеним молекулима је био различит. У овом поглављу биће испитиване стекинг интеракције између

*бис*(дитиоленских) комплекса никла. То су хелат-хелат интеракције између петочланих хелатних прстенова са лигаторским атомима сумпора, у молекулима који имају два идентична лиганда, што даје могућност за поређење са својствима стекинг интеракција између хелата *асас* типа.

### 3.3.2.1. Стекинг интеракције између бис(дитиолена) никла у кристалним структурама из CSD

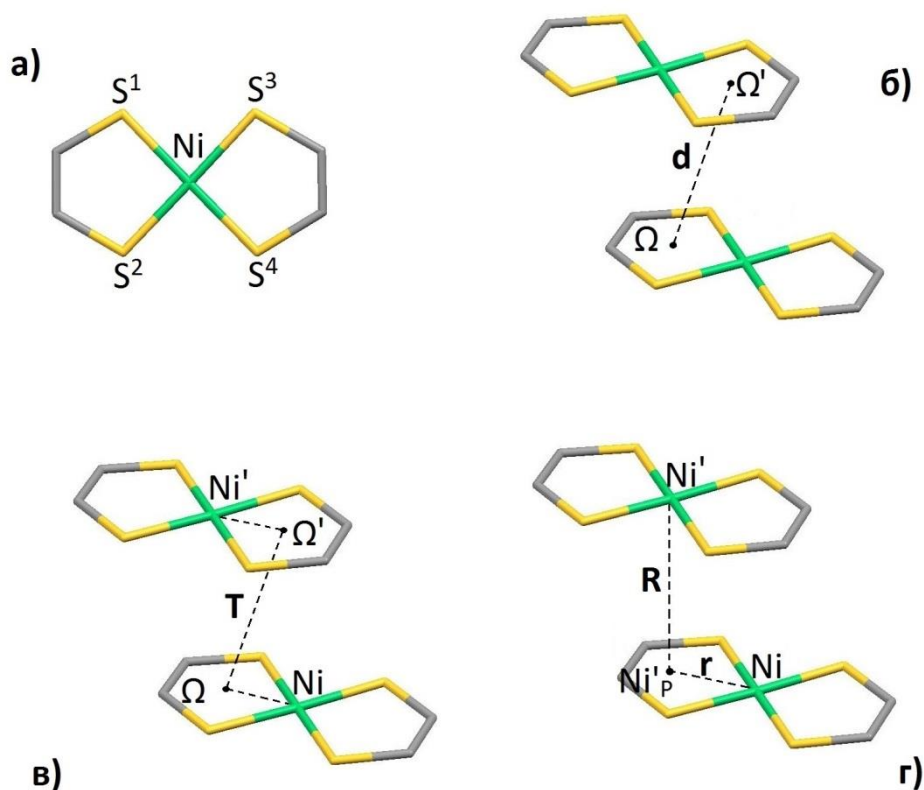
Кембричка база структурних података претраживана је како би се пронашле стекинг интеракције између бис(дитиоленских) фрагмената никла(II) (у даљем тексту наелектрисање неће бити наглашавано). Фрагмент бис(дитиолена) никла дефинисан је цртањем структуре, а потом су уведена следећа ограничења:

- а) углови  $S^1-Ni-S^4$  и  $S^2-Ni-S^3$  (слика 94а) морају имати вредности веће од  $170^\circ$  како би геометрија око никла била квадратно-планарна;
- б) апсолутне вредности свих торзионих углова унутар оба прстена морају имати вредности мање од  $5^\circ$  како би прстенови били планарни.

На основу ових критеријума пронађено је 1066 кристалних структура које садрже бис(дитиолене) никла.<sup>[61]</sup>

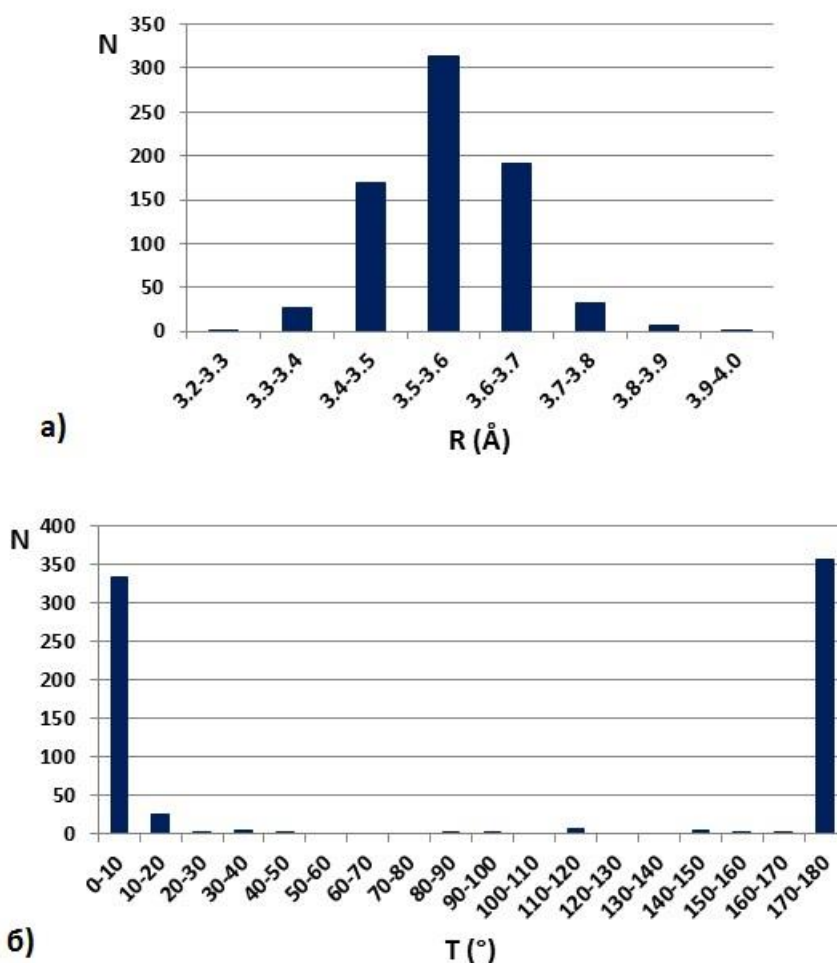
Претрага стекинг интеракција између дитиоленских фрагмената никла подразумевала је проналажење свих парова фрагмената чије просечне равни формирају угао мањи од  $10^\circ$ , а растојање између просечних равни два најближа хелатна прстена износи мање од  $4,6 \text{ \AA}$  (слика 94б).<sup>[82]</sup> На основу ових критеријума, пронађене су 742 стекинг интеракције између бис(дитиолена) никла.

Међусобна оријентација бис(дитиоленских) фрагмената може се описати торзионим углом  $T$  (слика 94в), нормалним растојањем  $R$  између хелатних прстенова (слика 94г) и хоризонталним померањем  $r$  атома никла (слика 94г). Нормална растојања између дитиоленских хелатних прстенова у највећем броју структура имају вредности од  $3,4 \text{ \AA}$  до  $3,7 \text{ \AA}$ , са максимумом расподеле у опсегу  $3,5-3,6 \text{ \AA}$  (слика 95а). Ова нормална растојања су нешто дужа од нормалних растојања између ароматичних прстенова који граде стекинг интеракције,<sup>[26]</sup> али и између других петочланих хелатних прстенова који формирају хелат-хелат интеракције.<sup>[74]</sup> Већа нормална растојања се могу приписати присуству волуминознијих атома никла и сумпора.



**Слика 94.** Кембричка база структурних података претраживана је како би се пронашле и описале стекинг интеракције између два фрагмента бис(дитиолена) никла (а). Издвојене су све структуре код којих је растојање  $d$  између центара било која паралелна два дитиоленска прстена краће од  $4,6 \text{ \AA}$  (б). Као параметри који дефинишу међусобни положај дитиоленских фрагмената коришћени су торзиони угао  $T$  ( $\text{Ni}-\Omega-\Omega'-\text{Ni}'$ , в), нормално растојање између равни хелатних прстенова  $R$  и хоризонтално померање  $r$  атома никла (г).

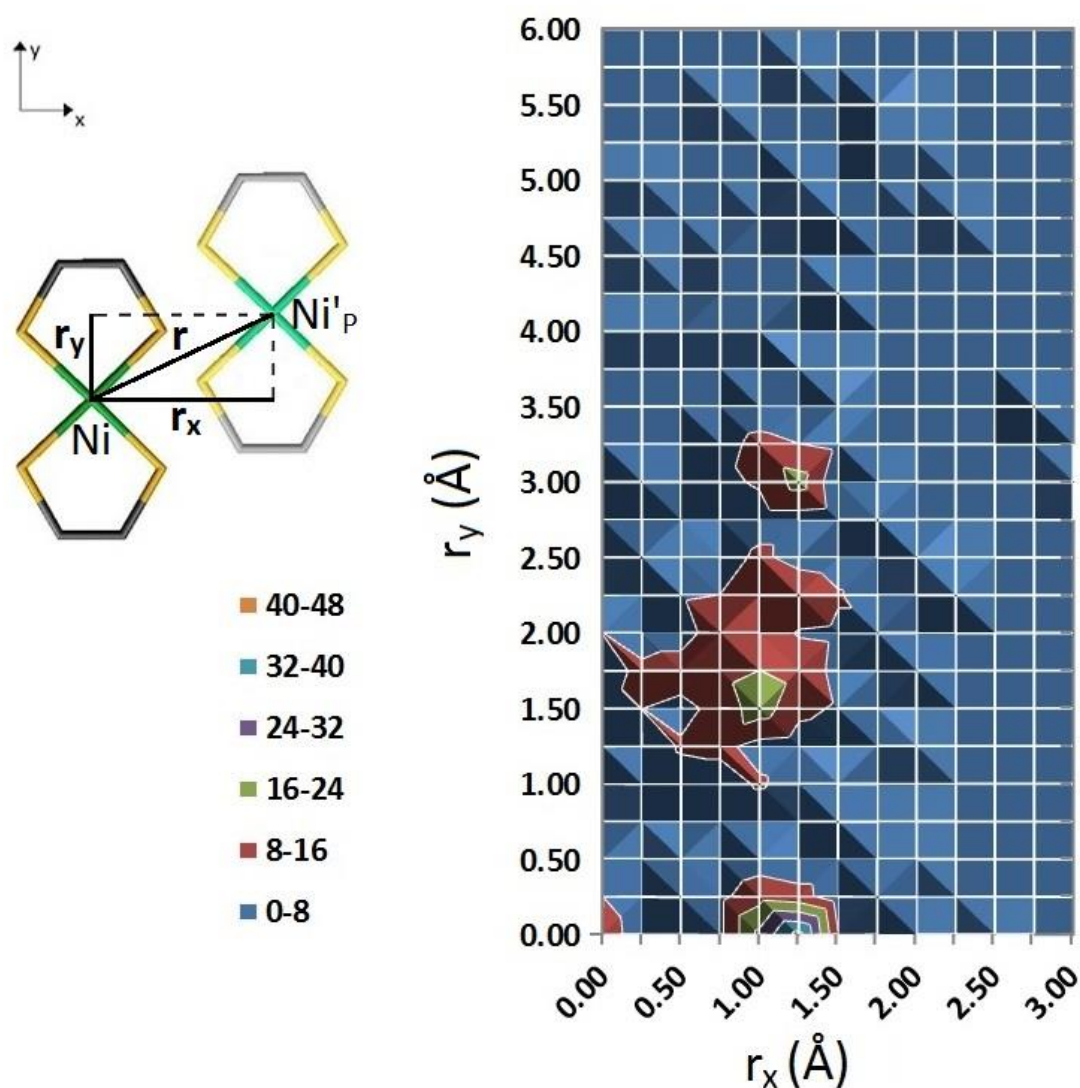
Торзиони углови у великој већини стекинг интеракција између бис(дитиолена) никла имају вредности блиске  $0^\circ$  и  $180^\circ$  (слика 95б). На основу тога се може закључити да је у већини структура један дитиоленски прстен померен у односу на други по својој дужој  $C_2$  оси, те да се веома ретко јављају прстенови у укрштеној оријентацији. У даљој анализи су стога разматрани само контакти са овим учесталим вредностима торзионих углова. Како су оба дитиоленска прстена у сваком комплексу једнака, нема смисла говорити о паралелној и антипаралелној оријентацији прстенова.



**Слика 95.** Распореда нормалних растојања (а) и торзионих углова  $T$  (б) за стекинг интеракције између бис(дитиоленских) фрагмената никла у кристалним структурама из CSD.

Мапа која показује међусобне положаје бис(дитиоленских) фрагмената конструисана је разлагањем хоризонталног померања на компоненте по краћој и по дужој  $C_2$  оси (слика 96). Координатни почетак ове мапе представља атом никла једног фрагмента, док мапа показује положај пројекције атома никла другог фрагмента на раван другог фрагмента. На мапи постоје четири насељене области (слика 96), које стога указују на четири учестале геометрије стекинг интеракција између два бис(дитиоленска) фрагмента никла:<sup>[61]</sup>





**Слика 96.** Хоризонтално померање  $r$  једног бис(дитиоленског) фрагмента никла у односу на други. Светлијом бојом приказана је пројекција једног фрагмента на раван другог (приказан тамном бојом). Хоризонтално померање је разложено на компоненту на краћој ( $r_x$ ) и дужиој оси фрагмента ( $r_y$ ). На основу вредности ових компоненти, конструисана је мапа положаја пројекције атома никла једног фрагмента у односу на положај атома никла другог фрагмента (координатни почетак).

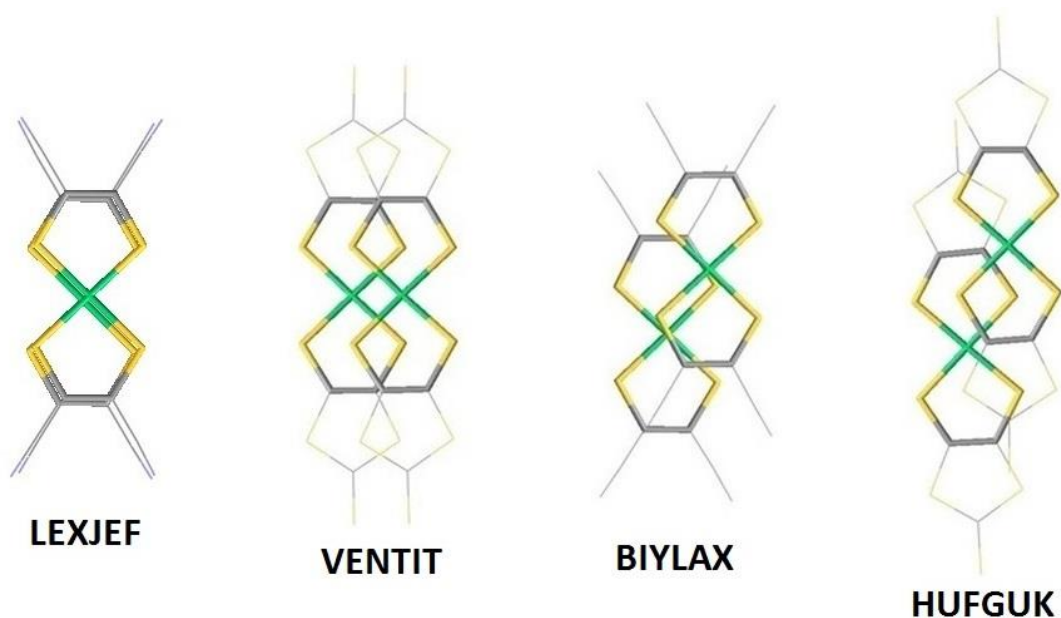
а) област чији је центар у тачки (0,00; 0,00), која представља геометрију у којој су дитиоленски фрагменти потпуно преклопљени (структура **LEXJEF**, слика 97);

б) област чији је центар у тачки (1,25; 0,00), која представља геометрију у којој су дитиолени померени по x-оси, са атомом сумпора једног фрагмента

изнад центра дитиоленског прстена другог фрагмента и обратно, при чему се оба прстена једног фрагмента преклапају са оба прстена другог фрагмента (структура **VENTIT**, слика 97);

в) област чији је центар у тачки (1,00; 1,50), која представља геометрију у којој је атом никла једног фрагмента изнад атома сумпора другог и обратно (структура **BIYLAX**, слика 97);

г) област чији је центар у тачки (1,25; 3,00), која представља структуру у којој се никл једног фрагмента налази изнад центра прстена другог фрагмента и обратно, али са преклапањем само по једног прстена (структура **HUFGUK**, слика 97).



**Слика 97.** Четири геометрије стекинг интеракција између бис(дителиоленских) фрагмената никла које се најчешће јављају у кристалним структурама из CSD.

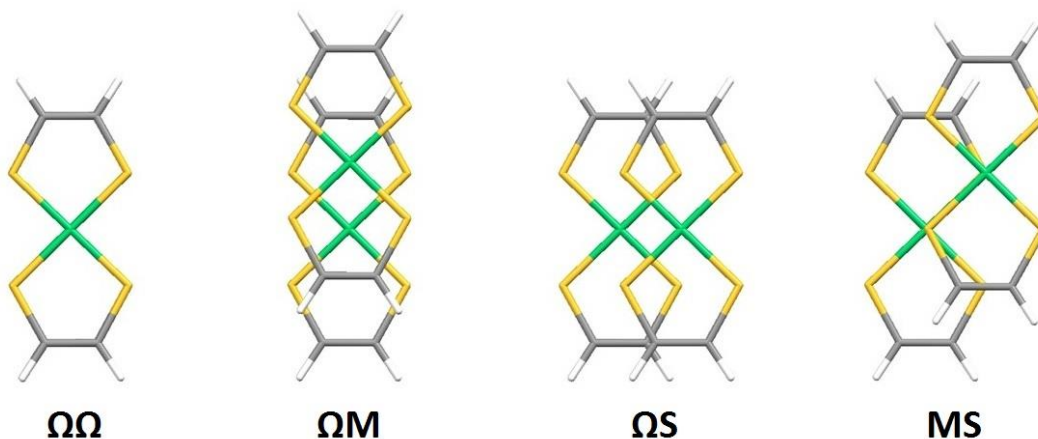
Геометрије сличне структури **VENTIT** су веома учестале у кристалним структурама. Међутим, број стекинг интеракција налик на оне у кристалној структури **BIYLAX** је такође врло висок, али је одговарајућа област на мапи врло велике површине (слика 96), што указује на тежњу ка успостављању кратких Ni-S контаката. Осим релативно малог броја структура са еклипсном геометријом (**LEXJEF**, слика 97), све остале структуре указују на тежњу ка

паралелно-смакнутој геометрији,<sup>[189]</sup> која је раније пронађена и код стекинг интеракција ароматичних прстенова и код стекинг интеракција хелатних прстенова *acac* типа.

### 3.3.2.2. CCSD(T)/CBS енергије стекинг интеракција између дитиоленских хелатних прстенова

Мономер коришћен за прорачуне енергија стекинг интеракција између бис(дитиоленских) фрагмената био је несупституисани бис(дитиолен) никла. Његова структура је оптимизирана на B2PLYP-D3BJ/def2-TZVP нивоу теорије, након чега су прорачуни вибрационих фреквенција показали да је добијена геометрија минимум енергије. Потом је оптимизовани мономер коришћен за конструисање модел-система за прорачуне енергија стекинг интеракција на CCSD(T)/CBS нивоу. Израчунате су енергије интеракција за четири геометрије (слика 98):<sup>[210]</sup>

- а)  $\Omega\Omega$  – у којој се центри оба хелатна прстена једног фрагмента преклапају са центрима хелатних прстенова другог фрагмента;
- б)  $\Omega\mathbf{M}$  – у којој се центар једног хелатног прстена налази изнад атома никла другог фрагмента, и обратно;
- в)  $\Omega\mathbf{S}$  – у којој се атоми сумпора једног фрагмента налазе изнад центара хелатних прстенова другог фрагмента, и обратно;
- г)  $\mathbf{M}\mathbf{S}$  – у којој се атом никла једног фрагмента налази изнад атома сумпора другог фрагмента, и обратно.



Слика 98. Геометрије модел-система коришћених за прорачуне CCSD(T)/CBS енергија стекинг интеракција између бис(дитиоленских) фрагмената никла.

Оптимална нормална растојања за ове геометрије одређена су на B2PLYP-D3BJ/def2-TZVP нивоу теорије. Потом су CCSD(T)/CBS енергије интеракција одређене *Helgaker* методом са D → T екстраполацијом.

Прорачуни на CCSD(T)/CBS нивоу теорије показали су да су стекинг интеракције између *бис*(дитиолена) никла најслабије када су молекули у еклипсној геометрији ( $\Omega\Omega$ ). Међутим, енергија интеракције у тој геометрији износи -6,86 kcal/mol (*табела 30*), што је значајно јаче од одговарајуће стекинг интеракције између два потпуно преклопљена комплекса никла који садрже четворочлани формијатни и шесточлани прстен *асас* типа (-2,96 kcal/mol, *табела 25*). Преостале три геометрије су паралелно-смакнуте, а међу њима најјачу интеракцију има она у којој су *бис*(дитиолени) никла померени по дужој C<sub>2</sub> оси ( $\Omega M$ ), са енергијом од -10,31 kcal/mol (*табела 30*),<sup>[210]</sup> што је јаче од стекинг интеракција између хелатних прстенова *асас* типа и у паралелној и у антипаралелној оријентацији (видети *поглавље 3.3.1.1*). Најслабија интеракција у паралелно-смакнутој геометрији је она у којој су молекули померени по краћој C<sub>2</sub> оси ( $\Omega S$ ), али и даље са високом енергијом интеракције од -8,26 kcal/mol (*табела 30*). Паралелно-смакнута геометрија са молекулима помереним дуж Ni-S веза (MS) има CCSD(T)/CBS енергију интеракције од -9,31 kcal/mol (*табела 30*), што чини да по јачини буде између интеракција у  $\Omega M$  и  $\Omega S$  геометријама.

**Табела 30.** Геометријске карактеристике и енергије стекинг интеракција између дитиолених хелатних прстенова одређене на CCSD(T)/CBS нивоу теорије, као и PBE0-D3BJ методом помоћу три различита базна сета.

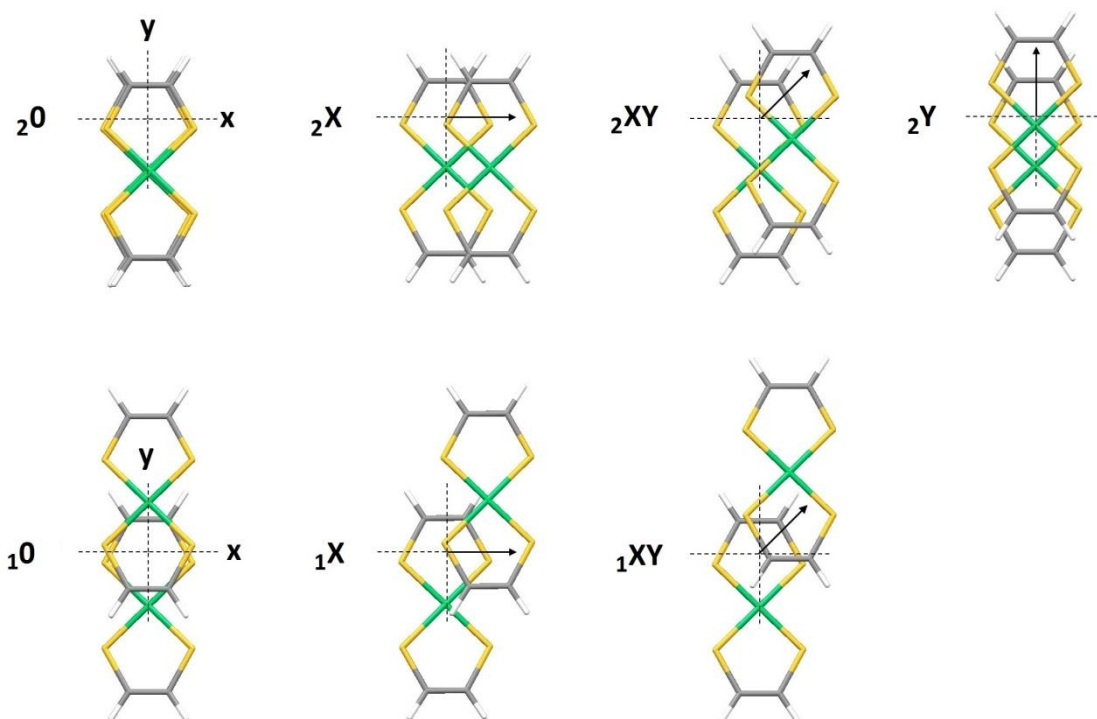
геометрија	нормално растојање [Å]	енергија интеракције [kcal/mol]			
		CCSD(T) CBS	PBE0-D3BJ		
			aug-cc-pVDZ	6-31G(d,p)	6-31G(d)
$\Omega\Omega$	3,80	-6,86	-7,05	-6,89	-6,87
$\Omega M$	3,55	-10,31	-10,82	-10,09	-10,09
$\Omega S$	3,55	-8,26	-8,32	-8,02	-8,02
MS	3,50	-9,31	-9,79	-9,09	-9,09

Функционал густине PBE0-D3BJ је са неколико базних сетова показао добро слагање са CCSD(T)/CBS вредностима енергија интеракција. Највећи коришћени базни сет aug-cc-pVDZ показао је прецењивање јачине стекинг интеракција, али релативно неконзистентно (табела 30). Употребом значајно мањег базног сета 6-31G(d,p) конзистентност је значајно побољшана. У еклипсној геометрији ( $\Omega\Omega$ ) добијена је готово иста вредност енергије као на CCSD(T)/CBS нивоу теорије, док су у осталим геометријама јачине стекинг интеракција потцењене за 0,22-0,24 kcal/mol. Међутим, још мањи базни сет 6-31G(d) показао је готово идентично слагање са CCSD(T)/CBS вредностима енергија (табела 30). Стога је за рачунање површина потенцијалне енергије коришћен PBE0-D3BJ/6-31G(d) ниво теорије.

### 3.3.2.3. Криве потенцијалне енергије стекинг интеракција између дитиоленских хелатних прстенова

Почетна геометрија за испитивање површине потенцијалне енергије стекинг интеракција између дитиоленских хелатних прстенова подразумева потпуно преклопљена оба прстена једног мономера са прстеновима другог мономера ( $2\mathbf{0}$ , слика 99). Површина потенцијалне енергије испитана је померањем једног мономера у односу на други у три правца:<sup>[210]</sup>

- дуж правца краће  $C_2$  осе другог мономера – модел-систем  $2\mathbf{X}$ ;
- под углом од  $45^\circ$  у односу на краћу осу другог мономера – модел-систем  $2\mathbf{XY}$ ;
- дуж правца дуге  $C_2$  осе другог мономера – модел-систем  $2\mathbf{Y}$ .



**Слика 99.** Почетне геометрије и модел-системи за испитивање површине потенцијалне енергије стекинг интеракција између дитиоленских хелатних прстенова никла. Стрелицом су назначени правац и смер померања једног молекула у односу на други, а приказане геометрије имају хоризонтално померање од  $1,5 \text{ \AA}$ .

С обзиром да се јављају у CSD кристалним структурама (*слика 97*), испитана је и потенцијална површина за стекинг интеракције у којима се бис(дитиоленски) фрагменти преклапају само по једним прстеном. У почетној геометрији (**10**) центар једног дитиоленског прстена налази се изнад центра другог прстена, док се преостала два прстена не преклапају (*слика 99*). Како је померање по дужој  $C_2$  осе обухваћено модел-системом  $2Y$  (*слика 99*), за ову додатну оријентацију конструисана су само два модел-система:<sup>[210]</sup>

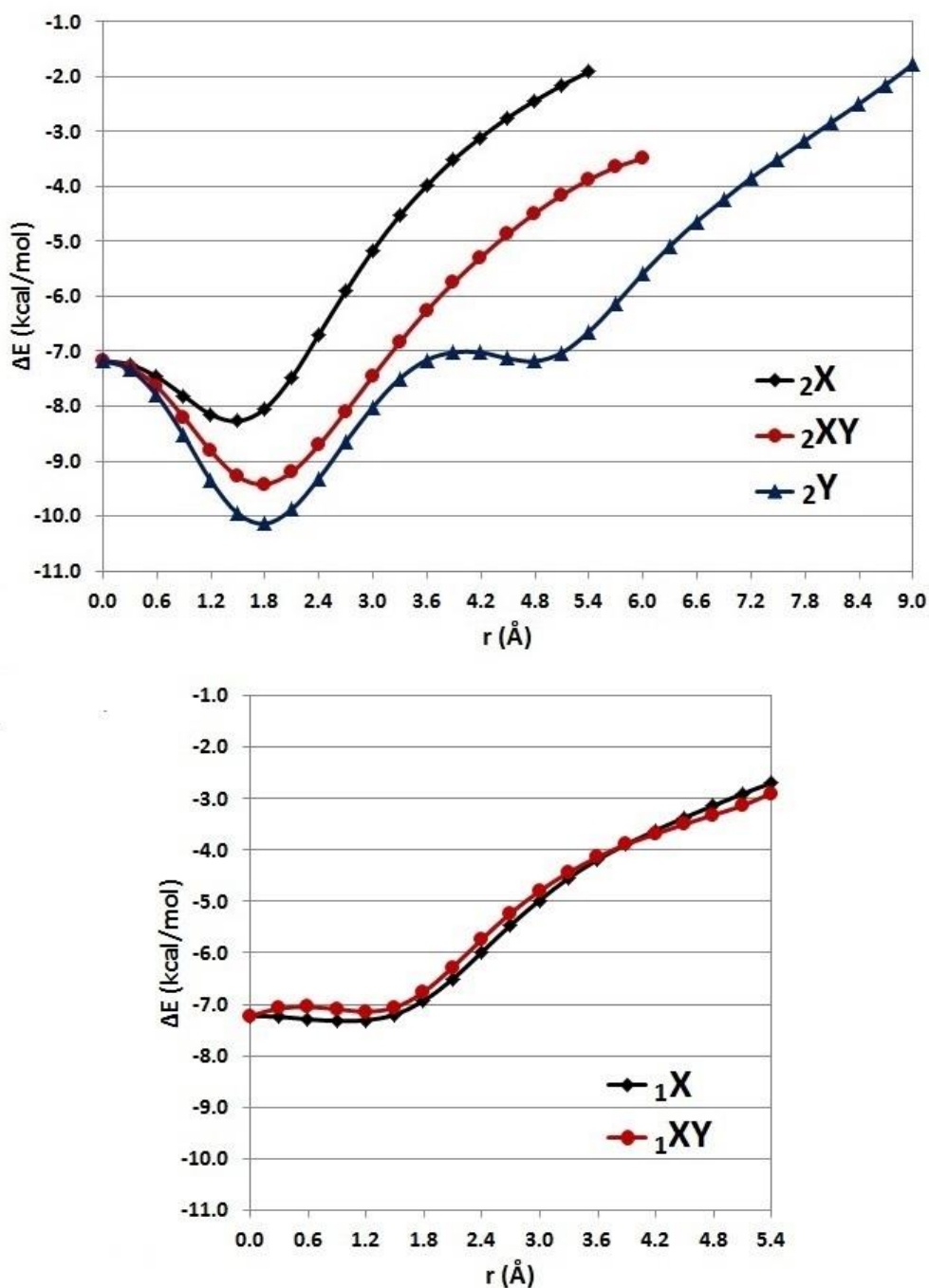
а) модел-систем  $1X$  – у коме се један дитиоленски прстен помера дуж краће  $C_2$  осе;

б) модел-систем  $1XY$  – у коме се један дитиоленски прстен помера дуж правца под углом од  $45^\circ$  у односу на краћу  $C_2$  осу.

Почетна геометрија је максимум енергије на већини израчунатих кривих потенцијалне енергије (*слика 100*). Израчуната енергија најстабилније интеракције у геометрији  $20$  износи  $-7,17$  kcal/mol (*табела 31*). На свакој кривој се потом у паралелно-смакнутој геометрији јавља минимум енергије. Стекинг интеракције су најслабије када се бис(дитиолени) померају дуж краће  $C_2$  осе, те је тако енергија минимума за модел-систем  $2X$  једнака  $-8,27$  kcal/mol (*табела 31*). У овој геометрији (**2X min**) атоми сумпора једног молекула налазе се у областима изнад центара хелатних прстенова другог молекула, и обратно (*слика 101*). Јачине интеракција на кривој  $2XY$  веће су него на кривој  $2X$  (*слика 100*), па тако минимум на тој кривој има енергију интеракције од  $-9,42$  kcal/mol (*табела 31*). У овој геометрији (**2XY min**) један од атома сумпора једног молекула налази се изнад атома никла другог молекула, и обратно (*слика 101*). Најјаче интеракције израчунате су у модел-систему  $2Y$  (*слика 100*), чији први минимум има енергију од  $-10,14$  kcal/mol (*табела 31*).<sup>[61,210]</sup> У овој геометрији (**2Y min1**) атом никла једног молекула налази се у области изнад центра хелатног прстена другог молекула (*слика 101*). Други минимум јавља се на већем хоризонталном померању ( $r = 4,8$  Å) и има енергију од  $-7,08$  kcal/mol (*табела 31*). У геометрији **2Y min2** бис(дитиоленски) фрагменти преклапају се преко

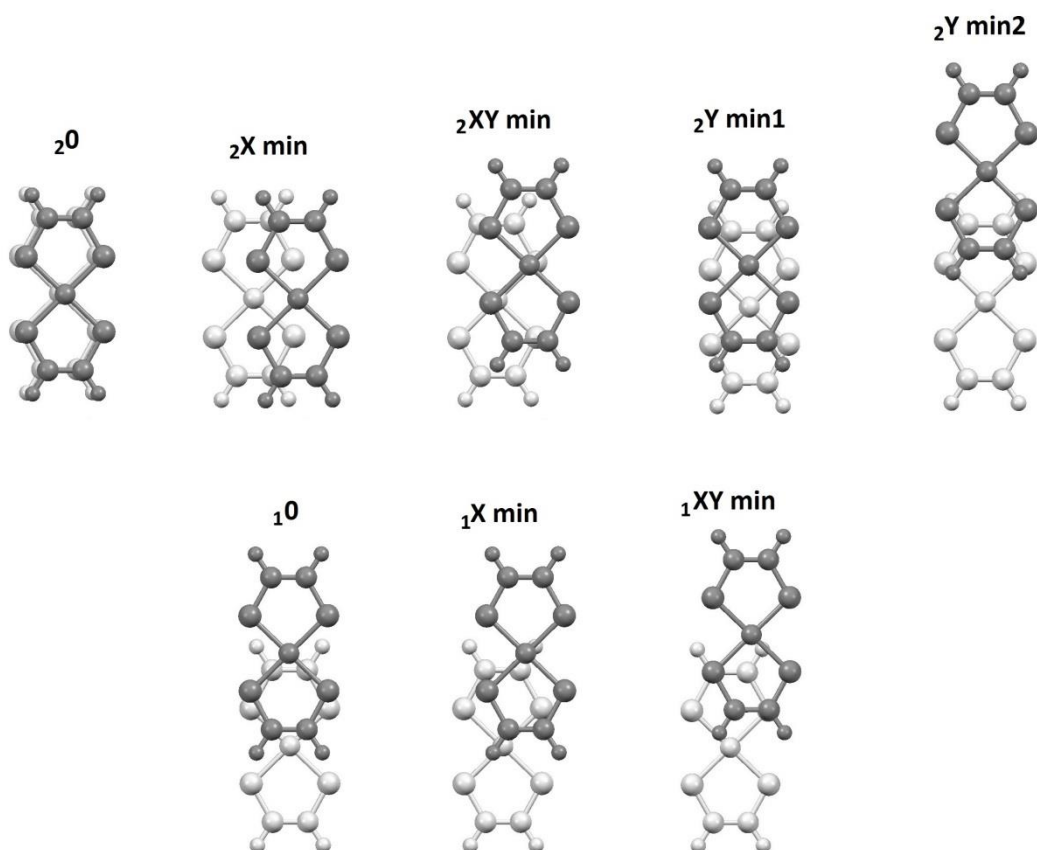


само једног хелатног прстена, и то тако да се област С-С везе једног прстена налази изнад области између С-С везе и центра другог прстена (слика 101).



**Слика 100.** Криве потенцијалне енергије стекинг интеракција између два бис(дитиолена) никла, израчунате на PBE0-D3BJ/6-31G(d) нивоу теорије. Криве су конструисане варирањем нормалних растојања за низ вредности хоризонталних померања и приказују енергије најјачих стекинг интеракција на датим хоризонталним померањима.

Уколико се само један хелатни прстен једног молекула бис(дитиолена) никла преклапа са само једним хелатним прстеном другог молекула бис(дитиолена) никла, интеракције су значајно слабије. На обема испитиваним кривама ( $1X$  и  $1XY$ , слика 100) појављује се по један врло плитак минимум. Енергије минимума на овим кривама потенцијалне енергије (слика 101) сличне су енергији у почетној оријентацији, као и енергији у оријентацији  $2Y$  **min2**, која суштински припада овом типу интеракција (табела 31). Такође, ове интеракције су сличне јачине као стекинг интеракција у геометрији  $20$ , у којој се оба прстена једног молекула преклапају са одговарајућим прстеновима другог молекула.



**Слика 101.** Геометрије минимума на кривама потенцијалне енергије за стекинг интеракције дитиоленских прстенова никла.

С обзиром да PBE0-D3BJ/6-31G(d) ниво теорије потцењује јачину стекинг интеракција дитиоленских прстенова за 0,20-0,25 kcal/mol (табела 30), може се закључити да енергија најјаче интеракције између два

несупституисана бис(дитиолена) никла износи око  $-10,4 \text{ kcal/mol}$ .<sup>[61,210]</sup> Такође, може се запазити да су геометрије минимума на кривама потенцијалне енергије за стекинг интеракције бис(дитиолена) никла једнаке или врло сличне геометријама одабраним за CCSD(T)/CBS прорачуне. Наиме, за ове прорачуне одабране су геометрије које одговарају еклипсним или паралелно-смакнутиим геометријама хелат-хелат стекинг интеракција. Подударане CCSD(T)/CBS геометрија са геометријама минимума на кривим потенцијалне енергије није био случај ни код хелат-арил ни код хелат-хелат интеракција хелатаних прстенова *асас* типа (видети поглавља 3.2 и 3.3.1), с обзиром да су мономерни коришћени за те прорачуне имали различите лиганде, те су минимума увек имали краће вредности хоризонталних померања. Како је код дитиоленских хелатних прстенова коришћен мономер који садржи идентичне лиганде, геометрије минимума су очекиване.

У најстабилној геометрији стекинг интеракције између дитиоленских хелатних прстенова никла јаче су од стекинг интеракција у најстабилној оријентацији *асас* хелатних прстенова никла за око  $1 \text{ kcal/mol}$ . Ово се може приписати присуству атома сумпора, који су волуминознији и поларизабилнији од атома кисеоника, те стога у великој мери утичу на корелационе, односно дисперзионе ефекте. Тако корелациона компонента енергије интеракције између два бис(дитиолена) никла у геометрији **2Y min1** има вредност од  $-18,51 \text{ kcal/mol}$ , док збир корелационе и енергије одбијања и измене (CORR + ER) има вредност од  $-10,71 \text{ kcal/mol}$  (табела 31), што је далеко израженије у односу на вредности израчунате за хелате никла *асас* типа у геометрији **A<sub>ар</sub> 0.6** ( $-4,94 \text{ kcal/mol}$ , табела 27). Разлике у електростатичким енергијама су значајно мање изражене. Наиме, електростатичка интеракција између дитиоленских прстенова у **2Y min1** геометрији је одбојна ( $+0,86 \text{ kcal/mol}$ , табела 31), док електростатичко привлачење између хелатних прстенова *асас* типа у геометрији **A<sub>ар</sub> 0.6** није довољно ( $-3,50 \text{ kcal/mol}$ , табела 28) да надокнади велику разлику у енергијама корелације. Ипак, ако се упореде енергије интеракција у геометрији **0<sub>ар</sub>** за хелатне прстенове никла *асас* типа ( $-8,98 \text{ kcal/mol}$ , табела

26) и њој еквивалентне геометрије **10** за дитиолenske прстенова никла (-7,23 kcal/mol, *табела 31*), може се видети да и хелати *асас* типа могу да формирају јаче стекинг интеракције од дитиоленских хелата. У случају ових геометрија корелациона компонента фаворизује стекинг интеракције дитиоленских хелата, али електростатичка компонента значајно више фаворизује стекинг интеракције хелата *асас* типа.

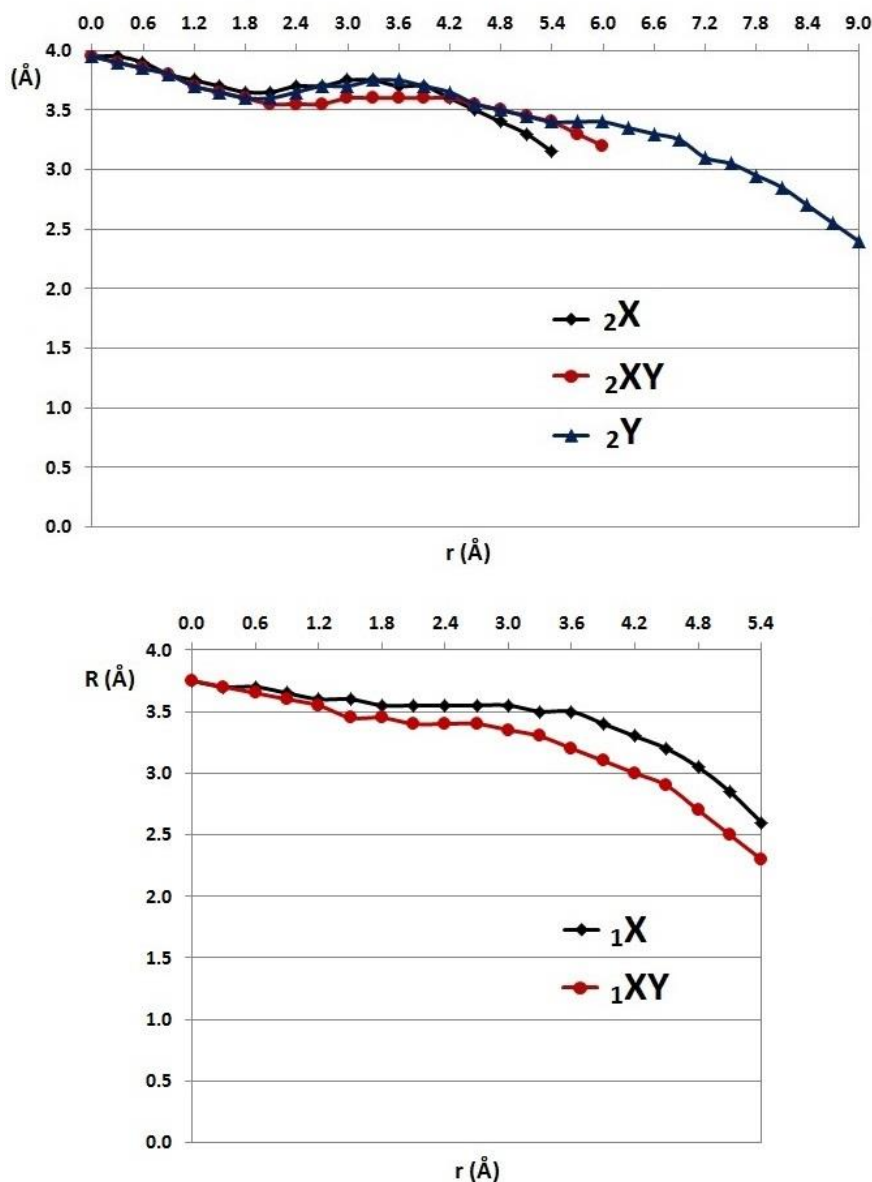
**Табела 31.** Енергије стекинг интеракција почетних геометрија и минимума енергије за стекинг интеракције између дитиоленских хелатних прстенова никла. Енергије су израчунате и MP2 методом и разложене на компоненту корелације (CORR), одбијања и измене (ER) и електростатике (ES).

геометрија	r [Å]	$\Delta E(\text{PBE0-D3BJ}/6\text{-}31\text{G}(\text{d}))$ [kcal/mol]	MP2/SDD,6-31G(d,p)* компоненте енергије [kcal/mol]	
			CORR + ER	ES
<b>20</b>	0,0	-7,17	-9,75	+1,83
<b>2X min</b>	1,5	-8,27	-9,77	+1,46
<b>2XY min</b>	1,8	-9,42	-10,63	+1,65
<b>2Y min1</b>	1,8	-10,14	-10,71	+0,86
<b>2Y min2</b>	4,8	-7,08	-5,72	-1,04
<b>10</b>	0,0	-7,23	-7,04	+0,16
<b>1X min</b>	0,9	-7,32	-6,93	+0,09
<b>1XY min</b>	1,2	-7,14	-6,21	-0,37

\* SDD за атоме никла, 6-31G(d,p) за атоме S, C и H

Оптимална нормална растојања између *бис*(дитиолена) никла већа су него између хелатних прстенова *асас* типа. У еклипној геометрији **20** оптимално нормално растојање износи чак 3,95 Å (*слика 102*), што је дуже него у еклипној геометрији димера бензена.<sup>[26]</sup> Ово повећање потиче од преклапања четири волуминозна атома сумпора једног молекула са четири атома сумпора другог молекула. Нормална растојања потом опадају до вредности око 3,6 Å у паралелно-смакнутих геометријама, а потом поново расту до вредности од 3,75 Å. Оваква растојања одговарају геометрији **10**, у којој је центар хелатног прстена једног молекула изнад центра хелатног

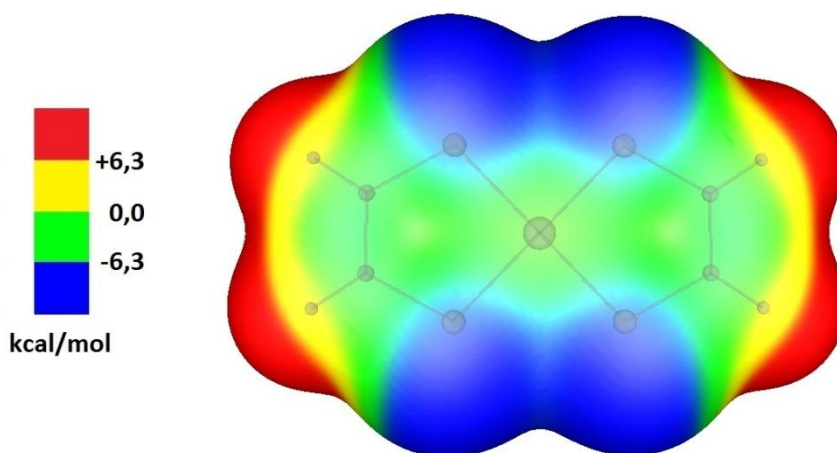
прстена другог молекула, као и геометријама у модел-системима  $2X$  и  $2XY$  у којима је атом сумпора једног молекула изнад атома сумпора другог молекула. Очекивано, нормална растојања су краћа у модел-системима  $1X$  и  $1XY$  (слика 102), с обзиром да се у њима молекули преклапају само преко једног прстена. Растојања брже опадају у модел-систему  $1XY$  (слика 102), с обзиром да су у њему волуминозни атоми сумпора из различитих молекула удељенији (слика 101).



**Слика 102.** Оптимална нормална растојања за стекинг интеракције између дитиоленских хелатних прстенова никла, израчуната на PBE0-D3BJ/6-31G(d) нивоу теорије.

### 3.3.2.4. Мапе електростатичких потенцијала бис(дитиолена) никла. Поређење резултата анализе кристалних структура и прорачуна енергија интеракција

Стекинг интеракције између бис(дитиолена) никла су електростатички одбојне услед негативних електростатичких потенцијала изнад ових хелатних прстенова. Наиме, електростатички потенцијал у области изнад атома сумпора је веома негативан, а изнад атома никла и изнад остатка хелатних прстенова мање негативан (слика 103).<sup>[61,210]</sup> Једине области са позитивним електростатичким потенцијалом налазе се око С-Н веза и изнад атома водоника.



**Слика 103.** Мапа електростатичког потенцијала бис(дитиолена) никла конструисана помоћу PBE0-D3BJ/6-31G(d) таласних функција на површини дефинисаној електронском густином од  $0,001 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ .

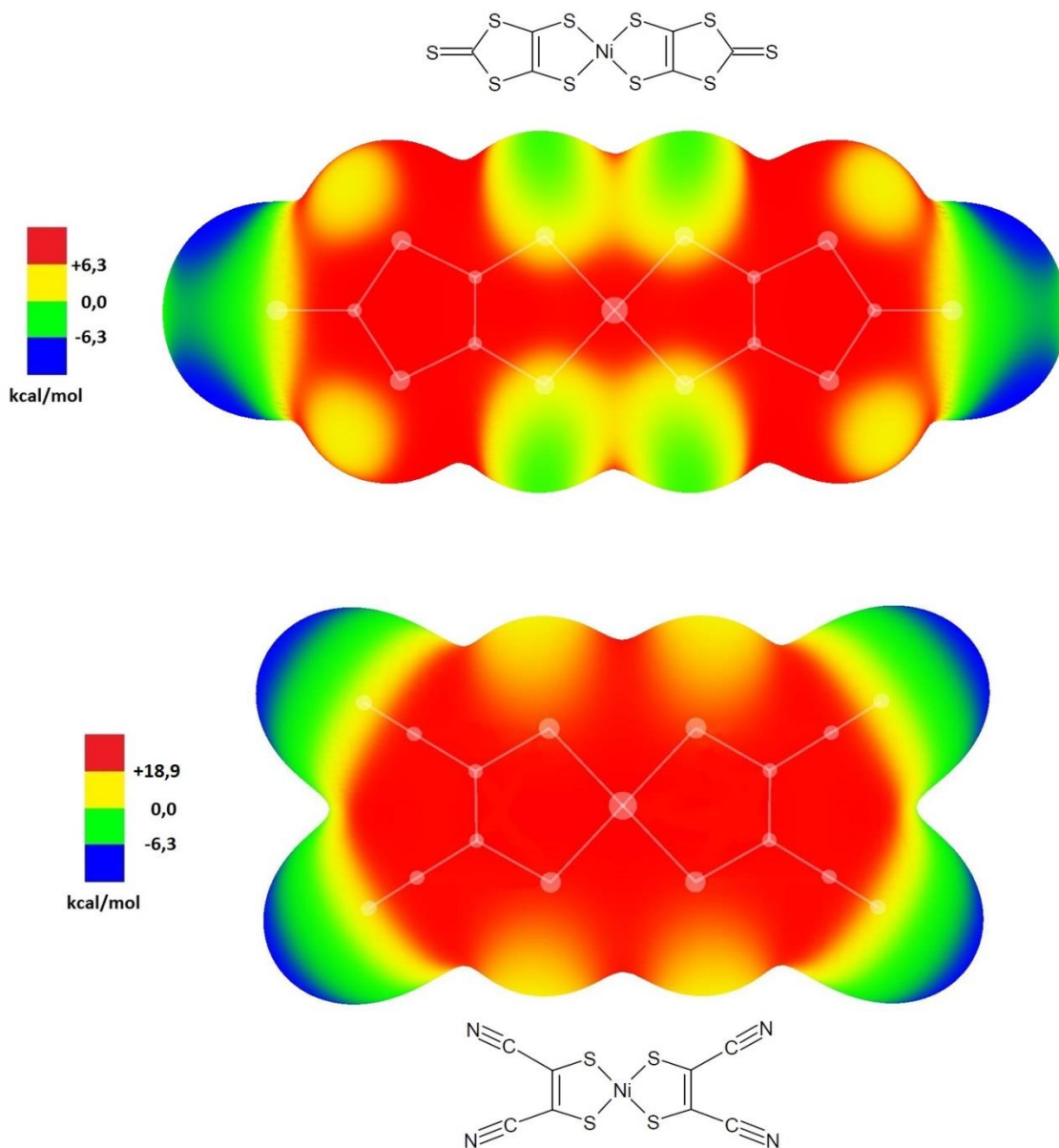
У еклипној геометрији  $2\mathbf{0}$ , у којој се четири атома сумпора једног молекула налазе изнад четири атома сумпора другог молекула, израчунато је највеће електростатичко одбијање, с обзиром да долази до преклапања веома негативних електростатичких потенцијала. С обзиром на широк опсег простирања негативног потенцијала, слично електростатичко одбијање присутно је и у минимумима  $2\mathbf{X}$  и  $2\mathbf{X}\mathbf{Y}$  (табела 31). Одбијање је смањено у геометрији  $2\mathbf{Y} \text{ min1}$ , с обзиром да у овој геометрији постоји преклапање

негативног потенцијала изнад највећег дела молекула са позитивним потенцијалом изнад области око атома водоника. Даље померање до геометрије  ${}_2Y \text{ min}2$  доводи до електростатичког привлачења (*табела 31*), с обзиром да је одбијање негативних потенцијала знатно смањено, те доминира привлачење између супротно усмерених електростатичких градијената који се јављају од области изнад C-H веза према атомима водоника (*слика 103*). Из сличних разлога електростатичке интеракције су сумарно привлачне и у геометрији  ${}_1XY \text{ min}$ .

Електростатички потенцијали могу да помогну у поређењу резултата претраге стекинг интеракција између бис(дитиолена) никла и резултата прорачуна енергија ових интеракција. Наиме, у претрази кристалних структура пронађене су четири преферентне геометрије ових стекинг интеракција (*слика 97*), од којих су две најзаступљеније (**VENTIT** и **BIYLAX**) минимуми на кривама потенцијалне енергије (*слика 100*), док се преостале две (**LEXJEF** и **HUFGUK**) не јављају као минимуми. Са друге стране, геометрија са најјачом енергијом интеракције ( ${}_2Y \text{ min}1$ , *слика 101*) се у кристалним структурама јавља у врло малој мери (видети област око тачке (0,00; 1,75) на мапи положаја на *слици 96*).

Разлози за ово пронађени су у томе што су бис(дитиоленски) комплекси углавном супституисани, при чему остају планарни, али се њихови електростатички потенцијали значајно мењају, што утиче и на њихове стекинг интеракције. Најчешћи вид супституције јесу четири нитрил-групе, а заступљени су и молекули у којима су дитиоленски прстенови кондензовани са петочланим прстеновима који садрже сумпор (*слика 104*). Оба типа супституената одвлаче електронску густину са дитиоленских прстенова, при чему потенцијали изнад дитиоленских прстенова постају позитивни (у случају кондензације са другим прстеном) или веома позитивни (у случају супституције нитрилним групама). Притом присуство нитрилне групе узрокује да и потенцијал изнад атома сумпора буде позитиван, док се кондензацијом са другим прстеном електронска густина у

великој мери одвлачи, али потенцијал изнад атома сумпора остаје благо негативан (слика 104).



**Слика 104.** Структуре и мапе електростатичких потенцијала најзаступљенијих бис(дителиена) никла у кристалним структурама из CSD. Мапе су конструисане помоћу PBE0-D3BJ/6-31G(d) таласних функција на површини дефинисаној електронском густином од  $0,001 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ . Услед веома позитивног електростатичког потенцијала изнад дителиенског језгра молекула са цијано-групана, његова скала потенцијала је измењена како би се направиле разлике између појединих региона прстена.



Визуелном анализом кристалних структура утврђено је да се геометрија која одговара оној у кристалној структури **HUFGUK** јавља претежно код кондензованих дитиоленских прстенова. У овој геометрији се атом сумпора једног молекула налази изнад дитиоленског прстена другог молекула (слика 97), што подразумева преклапање благо негативног електростатичког потенцијала са позитивним електростатичким потенцијалом (слика 104). Геометрија стекинг интеракције у преосталој структури **LEXJEF** је еклипсна, и она представља максимум на кривој потенцијалне енергије (слика 100), али се њено постојање у кристалним структурама може рационализовати високом симетријом и ефикасним паковањем, посебно имајући у виду да је реч о молекулима натпросечне величине.

Велика заступљеност геометрија чији су представници структуре **VENTIT** и **BIYLAX**, а које представљају геометрије које су паралелно-смакнуте по правцима дуж  $x$ -осе ( **$2X \min$** ) и између  $x$ -осе и  $y$ -осе (налик на  **$2XY \min$** ), као и мала заступљеност у кристалним структурама геометрије  **$2Y \min$** , која за несупституисане дитиолене има најјачу интеракцију, могу се такође разумети на основу мапа електростатичких потенцијала супституисаних дитиолена. Наиме, померање кондензованих прстенова дуж  $x$ -осе и између оса доводи до преклапања негативног потенцијала изнад атома сумпора и позитивних потенцијала изнад дитиоленског прстена, док код нитрил-супституисаних прстенова долази до смањења одбијања позитивних потенцијала услед преклапања веома позитивних потенцијала изнад прстенова са мање позитивним потенцијалом изнад сумпора (слика 104). С друге стране, уколико би се формирала  **$2Y \min$**  геометрија, опсег преклапања истоврсних потенцијала би и даље био јако широк, с обзиром да су супституисани молекули значајно већи од несупституисаног. Визуелном анализом кристалних структура утврђено је да је  **$2Y \min$**  геометрија заступљена претежно код кондензованих прстенова, код којих постоји и негативан потенцијал изнад атома сумпора који делимично може да смањи одбијање великих позитивних површина изнад већег дела молекула.

4.

**ЗАКЉУЧАК**

У овој докторској дисертацији испитиване су стекинг интеракције хелатних прстенова и  $\eta$ -координованих ароматичних прстенова. Анализа кристалних структура из Кембричке базе структурних података дала је увид у учестале геометрије ових интеракција и указала на значајну улогу ових интеракција у формирању супрамолекулских структура, док су квантнохемијске методе показале која је њихова јачина.

Стекинг интеракције између ароматичних система могу се формирати преклапањем региона прстенова, при чему је хоризонтално померање њихових центара мање од 4,5 Å, као и преклапањем региона њихових C-H веза, при чему је хоризонтално померање веће од 4,5 Å. Претрага Кембричке базе структурних података показала је да бензен и циклопентадиенил-анјон у сендвич-једињењима граде велики број стекинг интеракција на великим хоризонталним померањима (79,1% свих стекинг интеракција координованих бензена, односно 73,1% свих стекинг интеракција координованог циклопентадиенил-анјона), док је код полусендвич-једињења број стекинг интеракција на великим хоризонталним померањима мањи (46,4% за бензен, 59,5% за циклопентадиенил-анјон). Главни разлог за формирање стекинг интеракција на великим хоризонталним померањима јесте то што њихове геометрије омогућавају успостављање стабилнијих супрамолекулских структура. DFT прорачуни показали су да стекинг интеракције између два координована бензена достижу енергију од -4,0 kcal/mol, док стекинг интеракције између два координована циклопентадиенил-анјона достижу јачину од -3,3 kcal/mol, те да ови минимуми енергије имају паралелно-смакнуте геометрије. Стекинг интеракције на великим хоризонталним померањима између ових прстенова у сендвич-једињењима поседују око 75% енергије најјаче стекинг интеракције, што је још један битан разлог за њихову велику заступљеност у кристалним структурама. Уколико су бензен и циклопентадиенил-анјон лиганди у полусендвич-једињењима, енергије интеракција на великим хоризонталним померањима не прелазе 55% енергије најјаче интеракције,

што објашњава зашто су ове интеракције мање заступљене код полусендвич-једињења него код сендвич-једињења.

Стекинг интеракције између ароматичних и хелатних прстенова проучаване су израчунавањем CCSD(T)/CBS и DFT енергија интеракција између бензена и хелатних прстенова *acac* типа метала 3d низа и 10. групе ПСЕ. Показано је да јачине хелат-арил интеракција расту дуж 3d низа, па тако хелат никла(II) формира интеракцију енергије од -5,4 kcal/mol, хелат бакра(II) интеракцију енергије од -6,3 kcal/mol, а хелат цинка(II) стекинг интеракцију енергије од -7,2 kcal/mol. Како су дисперзионе интеракције између бензена и свих ових хелатних прстенова врло сличне, за овај тренд заслужне су електростатичке интеракције, које јачају у низу услед повећања вредности и опсега простирања позитивног електростатичког потенцијала изнад метала. Тренд у јачинама хелат-арил стекинг интеракција између бензена и хелатних прстенова метала 10. групе не постоји, с обзиром да су дисперзионе интеракције хелата паладијума(II) (4d метал) и посебно платине(II) (5d метал) јаче него за хелат никла(II), а да електростатичке интеракције опадају истим редоследом. Стога су стекинг интеракције између бензена и хелатних прстенова метала 10. групе сличних јачина. Геометрије минимума енергије за хелате свих метала су паралелно-смакнуте, што је у доброј сагласности са резултатима анализе хелат-арил интеракција у кристалним структурама. Такође, испитиване хелат-арил стекинг интеракције су јаче од стекинг интеракција у димеру бензена (-2,7 kcal/mol), што је у сагласности са већом тежњом ароматичних прстенова да формирају стекинг интеракције са хелатним него са другим ароматичним прстеновима.

Квантнохемијски прорачуни на CCSD(T)/CBS и DFT нивоима показали су да хелат-хелат интеракције између хелатних прстенова метала 10. групе имају сличну зависност од дисперзионих и електростатичких сила као хелат-арил интеракције, али да су дисперзионих ефекти нешто доминантнији, с обзиром на присуство два јона метала. Стога два хелатна прстена платине(II) *acac* типа формирају најјачу стекинг интеракцију, чија енергија износи -9,7 kcal/mol, док су интеракције између хелата паладијума(II),

односно никла(II) слабије (-9,0 kcal/mol, односно -9,2 kcal/mol). Геометрије најјачих хелат-хелат стекинг интеракција између хелата паладијума(II) и између хелата платине(II) су паралелно-смакнуте, док је геометрија најјаче интеракције између хелата никла(II) блиска еклипној. Ове геометрије су у сагласности са резултатима анализа кристалних структура, који су показали да су хелат-хелат стекинг интеракције углавном паралелно-смакнуте, али да могу да буду и еклипсне. Такође, у кристалним структурама су хелатни прстенови најчешће оријентисани антипаралелно, услед тога што су интеракције у овој оријентацији јаче него у паралелној и укрштеној.

Стекинг интеракције између дитиолених хелатних прстенова никла(II) достижу јачину од -10,4 kcal/mol. Иако су ове интеракције електростатички мање повољне од интеракција између *асас* хелатних прстенова, услед присуства волуминозних и поларизабилних атома сумпора дисперзионе интеракције између ових хелатних прстенова су изузетно јаке. Како су дитиолени прстенови углавном супституисани, геометрије њихових стекинг интеракција у кристалним структурама одређене су и енергијом интеракције и супрамолекулским структурама, које у великој мери зависе од индуктивних ефеката супституента. Геометрије стекинг интеракција између дитиолених прстенова пронађене у кристалним структурама су паралелно-смакнуте; ове интеракције подразумевају кратка растојања између атома никла једног прстена и атома сумпора другог хелатног прстена, и обратно, а њихове енергије су блиске енергијама најјаче интеракције.

Стекинг интеракције између координованих ароматичних лигананда (од -2,9 kcal/mol до -4,0 kcal/mol), хелат-арил стекинг интеракције (од -5,2 kcal/mol до -7,2 kcal/mol) и хелат-хелат стекинг интеракције (од -9,0 kcal/mol до -10,4 kcal/mol) јаче су од стекинг интеракција између два молекула бензена (-2,7 kcal/mol). Вредности енергија указују на то да координација прелазних метала и (нарочито) присуство прелазних метала у прстеновима са делокализацијом  $\pi$ -електрона могу значајно да повећају јачину стекинг интеракција. Велика јачина ових интеракција и анализа

њихових супрамолекулских структура указују на то да оне морају бити размотрене уз остале типове стекинг интеракција како би се постигло боље разумевање паковања и организације супрамолекулских система. Такође, стекинг интеракције делокализованих  $\pi$ -система у комплексима прелазних метала од великог су значаја за хемију материјала и процесе хемијског и биолошког препознавања, укључујући почетне фазе хемијских реакција, асоцијацију молекула у растворима и интеракције протеина и нуклеинских киселина са лигандима.

# ЛИТЕРАТУРА

- [1] S. Burley, G. Petsko, *Science* **1985**, *229*, 23–28.
- [2] P. Chakrabarti, U. Samanta, *J. Mol. Biol.* **1995**, *251*, 9–14.
- [3] U. Samanta, P. Chakrabarti, *Protein Eng.* **2001**, *14*, 7–15.
- [4] R. Chelli, F. L. Gervasio, P. Procacci, V. Schettino, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6133–6143.
- [5] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525–5534.
- [6] V. L. Malinovskii, F. Samain, R. Häner, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2007**, *46*, 4464–4467.
- [7] J. Černý, M. Kabeláč, P. Hobza, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16055–16059.
- [8] P. Jurečka, P. Hobza, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15608–15613.
- [9] R. Sedlák, P. Jurečka, P. Hobza, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 75104.
- [10] S. Yanagisawa, P. B. Crowley, S. J. Firbank, A. T. Lawler, D. M. Hunter, W. McFarlane, C. Li, T. Kohzuma, M. J. Banfield, C. Dennison, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15420–15428.
- [11] P. Acharya, J. Chattopadhyaya, *Pure Appl. Chem.* **2005**, *77*, 291–311.
- [12] J. Pasán, J. Sanchiz, C. Ruiz-Pérez, F. Lloret, M. Julve, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 4081–4090.
- [13] A. Castiñeiras, A. G. Sicilia-Zafra, J. M. González-Pérez, D. Choquesillo-Lazarte, J. Niclós-Gutiérrez, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6956–6958.
- [14] X. Yang, F. Drepper, B. Wu, W. Sun, C. Janiak, *Dalt. Trans.* **2005**, 256–267.
- [15] A. F. A. Peacock, P. J. Sadler, *Chem. - An Asian J.* **2008**, *3*, 1890–1899.
- [16] E. M. A. Ratilla, B. K. Scott, M. S. Moxness, N. M. Kostic, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 918–926.
- [17] M. Pitoňák, P. Neogrady, J. Řezáč, P. Jurečka, M. Urban, P. Hobza, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 1829–1834.
- [18] O. Bludský, M. Rubeš, P. Soldán, P. Nachtigall, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 114102.



- [19] T. Janowski, P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *447*, 27–32.
- [20] H. F. Bettinger, T. Kar, E. Sánchez-García, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 3353–3359.
- [21] C. David Sherrill, T. Takatani, E. G. Hohenstein, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 10146–10159.
- [22] T. F. Headen, C. A. Howard, N. T. Skipper, M. A. Wilkinson, D. T. Bowron, A. K. Soper, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5735–5742.
- [23] W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 288–291.
- [24] J. Rezáč, P. Hobza, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 1835–1840.
- [25] E. C. Lee, D. Kim, P. Jurečka, P. Tarakeshwar, P. Hobza, K. S. Kim, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 3446–3457.
- [26] D. B. Ninković, G. V. Janjić, D. Ž. Veljković, D. N. Sredojević, S. D. Zarić, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 3511–3514.
- [27] D. B. Ninković, J. M. Andrić, S. N. Malkov, S. D. Zarić, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 11173–7.
- [28] D. P. Malenov, I. S. Antonijević, S. D. Zarić, in *Multi-Component Cryst. Synth. Concepts, Funct.* (Eds.: E.R.T. Tiekink, J. Zukerman-Schpector), De Gruyter, Berlin, **2017**, pp. 255–271.
- [29] K. S. Kim, S. Karthikeyan, N. J. Singh, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 3471–3477.
- [30] C. D. Sherrill, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1020–1028.
- [31] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami, K. Tanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 104–112.
- [32] J. Sponer, K. E. Riley, P. Hobza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 2595–2610.
- [33] E. G. Hohenstein, C. D. Sherrill, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 878–886.
- [34] D. B. Ninković, J. M. Andrić, S. D. Zarić, *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 237–243.
- [35] D. P. Malenov, S. D. Zarić, in *Non-Covalent Interact. Synth. Des. New Compd.*

- (Eds.: A.M. Maharramov, K.T. Mahmudov, M.N. Kopylovich, A.J.L. Pombeiro), John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, **2016**, pp. 241–260.
- [36] F. Cozzi, R. Annunziata, M. Benaglia, K. K. Baldrige, G. Aguirre, J. Estrada, Y. Sritana-Anant, J. S. Siegel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 2686.
- [37] M. O. Sinnokrot, C. D. Sherrill, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 8377–8379.
- [38] S. E. Wheeler, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10854–10855.
- [39] S. E. Wheeler, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10262–10274.
- [40] S. E. Wheeler, K. N. Houk, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 2301–2312.
- [41] M. W. George, M. B. Hall, O. S. Jina, P. Portius, X.-Z. Sun, M. Towrie, H. Wu, X. Yang, S. D. Zaric, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2010**, *107*, 20178–83.
- [42] A. L. Pitts, A. Wriglesworth, X.-Z. Sun, J. A. Calladine, S. D. Zarić, M. W. George, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8614–8625.
- [43] M. W. George, M. B. Hall, P. Portius, A. L. Renz, X.-Z. Sun, M. Towrie, X. Yang, *Dalt. Trans.* **2011**, *40*, 1751.
- [44] B. Chan, G. E. Ball, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 2199–2208.
- [45] J. Huang, G. L. Rempel, *Prog. Polym. Sci.* **1995**, *20*, 459–526.
- [46] C. Janiak, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 66–94.
- [47] F. R. Keene, J. A. Smith, J. G. Collins, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2021–2035.
- [48] H.-K. Liu, S. J. Berners-Price, F. Wang, J. A. Parkinson, J. Xu, J. Bella, P. J. Sadler, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2006**, *45*, 8153–8156.
- [49] T. Bugarcic, A. Habtemariam, J. Stepankova, P. Heringova, J. Kasparikova, R. J. Deeth, R. D. L. Johnstone, A. Prescimone, A. Parkin, S. Parsons, et al., *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11470–11486.
- [50] A. L. Noffke, A. Habtemariam, A. M. Pizarro, P. J. Sadler, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5219.
- [51] H.-K. Liu, F. Wang, J. A. Parkinson, J. Bella, P. J. Sadler, *Chem. - A Eur. J.* **2006**, *12*, 6151–6165.

- [52] H. Chen, J. A. Parkinson, S. Parsons, R. A. Coxall, R. O. Gould, P. J. Sadler, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3064–3082.
- [53] S. T. Mutter, J. A. Platts, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 11293–11302.
- [54] S. T. Mutter, J. A. Platts, *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16*, 5391–5399.
- [55] S. Grimme, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47*, 3430–3434.
- [56] D. B. Ninković, D. Z. Vojislavljević-Vasilev, V. B. Medaković, M. B. Hall, E. N. Brothers, S. D. Zarić, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 25791–25795.
- [57] J. W. G. Bloom, S. E. Wheeler, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50*, 7847–7849.
- [58] E. Coronado, P. Day, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5419–5448.
- [59] N. Robertson, L. Cronin, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *227*, 93–127.
- [60] T. S. Basu Baul, S. Kundu, S. Mitra, H. Höpfl, E. R. T. Tiekink, A. Linden, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 1905–20.
- [61] D. P. Malenov, G. V. Janjić, V. B. Medaković, M. B. Hall, S. D. Zarić, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *345*, 318–341.
- [62] C. D. Syme, R. C. Nadal, S. E. J. Rigby, J. H. Viles, *J. Biol. Chem.* **2004**, *279*, 18169–18177.
- [63] C. A. Damante, K. Ösz, Z. Nagy, G. Pappalardo, G. Grasso, G. Impellizzeri, E. Rizzarelli, I. Sóvágó, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9669–9683.
- [64] J. T. Pedersen, C. Hureau, L. Hemmingsen, N. H. H. Heegaard, J. Østergaard, M. Vašák, P. Faller, *Biochemistry* **2012**, *51*, 1697–1706.
- [65] H. Masui, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219–221*, 957–992.
- [66] M. K. Milčić, B. D. Ostojić, S. D. Zarić, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7109–7114.
- [67] Z. D. Tomić, S. B. Novaković, S. D. Zarić, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2215–2218.
- [68] P. Mosae Selvakumar, E. Suresh, P. S. Subramanian, *Polyhedron* **2009**, *28*, 245–252.
- [69] Z. D. Tomić, D. Sredojević, S. D. Zarić, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 29–31.
- [70] H. H. Monfared, M. Vahedpour, M. M. Yeganeh, M. Ghorbanloo, P. Mayer, C.

- Janiak, *Dalt. Trans.* **2011**, *40*, 1286–1294.
- [71] D. N. Sredojević, Z. D. Tomić, S. D. Zarić, *Cent. Eur. J. Chem.* **2007**, *5*, 20–31.
- [72] D. N. Sredojević, D. Z. Vojislavljević, Z. D. Tomić, S. D. Zarić, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **2012**, *68*, 261–265.
- [73] D. N. Sredojević, D. B. Ninković, G. V. Janjić, J. Zhou, M. B. Hall, S. D. Zarić, *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 1797–1800.
- [74] D. N. Sredojević, Z. D. Tomić, S. D. Zarić, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 3901–3908.
- [75] K. F. Konidaris, A. C. Tsipis, G. E. Kostakis, *Chempluschem* **2012**, *77*, 354–360.
- [76] K. F. Konidaris, A. K. Powell, G. E. Kostakis, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 5872.
- [77] P. C. Lebrun, W. D. Lyon, H. A. Kuska, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1986**, *16*, 889–893.
- [78] M. Das, B. N. Ghosh, K. Rissanen, S. Chattopadhyay, *Polyhedron* **2014**, *77*, 103–114.
- [79] P. V. Petrović, G. V. Janjić, S. D. Zarić, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 3880–3889.
- [80] G. V. Janjić, P. V. Petrović, D. B. Ninković, S. D. Zarić, *J. Mol. Model.* **2011**, *17*, 2083–2092.
- [81] G. Janjić, J. Andrić, A. Kapor, I. D. Bugarić, S. D. Zarić, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 3773–3779.
- [82] C. Janiak, *Dalton Trans.* **2000**, *95*, 3885–3896.
- [83] T. Koshiyama, M. Kato, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **2003**, *59*, m446–m449.
- [84] S. Bhattacharya, S. Roy, K. Harms, A. Bauza, A. Frontera, S. Chattopadhyay, *Inorganica Chim. Acta* **2016**, *442*, 16–23.
- [85] D. N. Sredojević, P. V. Petrović, G. V. Janjić, E. N. Brothers, M. B. Hall, S. D. Zarić, *J. Mol. Model.* **2016**, *22*, 1–9.
- [86] H. Karabiyık, H. Karabiyık, N. Ocak İskeleli, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct.*

- Sci.* **2012**, *68*, 71–79.
- [87] J. P. Blagojević, S. D. Zarić, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12989–12991.
- [88] J. Blagojević, G. Janjić, S. Zarić, *Crystals* **2016**, *6*, 34.
- [89] J. P. Blagojević, D. Ž. Veljković, S. D. Zarić, *CrystEngComm* **2017**, *19*, 40–46.
- [90] L. Sobczyk, S. J. Grabowski, T. M. Krygowski, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3513–3560.
- [91] P. Sanz, O. Mó, M. Yáñez, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 3585–3591.
- [92] R. W. Góra, M. Maj, S. J. Grabowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 2514.
- [93] J. P. Blagojević, Steking Interakcije Planarnih Prstenova Formiranih Vodoničnim Vezivanjem - Doktorska Disertacija, **2017**.
- [94] J. D. Dunitz, in *Cryst. as a Supramol. Entity*, John Wiley & Sons, Ltd., **2007**, pp. 1–30.
- [95] G. Klebe, F. Diederich, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1993**, *345*, 37–48.
- [96] M. Gurrath, G. Müller, H.-D. Höltje, *Perspect. Drug Discov. Des.* **1998**, *12/14*, 135–157.
- [97] J. D. Dunitz, A. Gavezzotti, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 677–684.
- [98] P. Naumov, J. Kowalik, K. M. Solntsev, A. Baldrige, J. S. Moon, C. Kranz, L. M. Tolbert, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5845–5857.
- [99] S. Ghosh, C. Malla Reddy, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 2444.
- [100] M. Nlung, Y. Kuang, Y. Gao, Y. Zhang, P. Gao, B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2719–2728.
- [101] G. R. Desiraju, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46*, 8342–8356.
- [102] E. R. T. Tiekink, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11079.
- [103] Y. K. Kang, P. M. Iovine, M. J. Therien, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 804–824.
- [104] H. M. Berman, J. Westbrook, Z. Feng, G. Gilliland, T. N. Bhat, H. Weissig, I. N. Shindyalov, P. E. Bourne, *Nucleic Acids Res.* **2000**, *28*, 235–42.

- [105] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **2016**, *72*, 171–179.
- [106] D. Ž. Veljković, G. V. Janjić, S. D. Zarić, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 5005.
- [107] D. B. Ninković, G. V. Janjić, S. D. Zarić, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 1060–1063.
- [108] S. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553–566.
- [109] J. Antony, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 5287.
- [110] K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1236–1244.
- [111] K. Kitaura, K. Morokuma, *Int. J. Quantum Chem.* **1976**, *10*, 325–340.
- [112] K. Morokuma, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 294.
- [113] R. F. W. Bader, *Chem. - A Eur. J.* **2006**, *12*, 2896–2901.
- [114] P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark, *J. Mol. Model.* **2015**, *21*, 52.
- [115] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618–622.
- [116] S. L. Price, A. J. Stone, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 2859–2868.
- [117] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213–222.
- [118] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654.
- [119] A. V. Mitin, J. Baker, P. Pulay, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 7775–7783.
- [120] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265–3269.
- [121] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. V. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294–301.
- [122] K. Raghavachari, G. W. Trucks, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1062–1065.
- [123] P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4377–4384.
- [124] A. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1033–1036.
- [125] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.

- [126] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 866–872.
- [127] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–305.
- [128] R. a Kendall, T. H. Dunning Jr., R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796.
- [129] T. H. Dunning Jr, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- [130] D. E. Woon, T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358–1371.
- [131] J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968.
- [132] M. O. Sinnokrot, C. D. Sherrill, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 10200–10207.
- [133] M. O. Sinnokrot, E. F. Valeev, C. D. Sherrill, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10887–10893.
- [134] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, J. Noga, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 9639.
- [135] I. D. MacKie, G. A. DiLabio, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 134318.
- [136] N. Kurita, H. Sekino, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *348*, 139–146.
- [137] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 157–167.
- [138] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
- [139] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [140] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [141] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [142] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396–1396.
- [143] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [144] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200–206.
- [145] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [146] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406.
- [147] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [148] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.

- [149] J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 16533–16539.
- [150] Z. Zhou, A. Fu, D. Du, *Int. J. Quantum Chem.* **2000**, *78*, 186–194.
- [151] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [152] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [153] L. Goerigk, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 291–309.
- [154] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51–57.
- [155] O. A. Vydrov, J. Heyd, A. V. Krukau, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 74106.
- [156] O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 234109.
- [157] O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 154109.
- [158] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615–6620.
- [159] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- [160] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194101.
- [161] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 161103.
- [162] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 364–382.
- [163] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13126–13130.
- [164] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 5121–5129.
- [165] J. Řezáč, P. Hobza, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 5038–5071.
- [166] F. A. Bulat, A. Toro-Labbé, T. Brinck, J. S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **2010**, *16*, 1679–1691.
- [167] R. F. Stewart, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *65*, 335–342.
- [168] R. F. W. Bader, W. H. Henneker, P. E. Cade, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 3341–3363.



- [169] R. F. W. Bader, M. T. Carroll, J. R. Cheeseman, C. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7968–7979.
- [170] J. S. Murray, P. Lane, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **2009**, *15*, 723–729.
- [171] J. S. Murray, Z. P.-I. Shields, P. Lane, L. Macaveiu, F. A. Bulat, *J. Mol. Model.* **2013**, *19*, 2825–2833.
- [172] I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, IUCr, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **2002**, *58*, 389–397.
- [173] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, et al., *Gaussian 09, Revis. D.01* **2016**.
- [174] A. J. Stone, *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1*, 1128–1132.
- [175] D. L. Bergman, L. Laaksonen, A. Laaksonen, *J. Mol. Graph. Model.* **1997**, *15*, 301–306.
- [176] C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, et al., *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41*, 466–470.
- [177] D. P. Malenov, J. Lj. Dragelj, G. V. Janjić, S. D. Zarić, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 4169–4172.
- [178] D. P. Malenov, I. S. Antonijević, S. D. Zarić, *Under Rev.* **2017**.
- [179] I. L. Fedushkin, O. V. Maslova, A. N. Lukoyanov, G. K. Fukin, *Comptes Rendus Chim.* **2010**, *13*, 584–592.
- [180] A. Haaland, R. Blomstrand, M. Reunanen, H. Kyyhkynen, R. A. Hoffman, A. Westerdahl, *Acta Chem. Scand.* **1965**, *19*, 41–46.
- [181] Y. Ishikawa, S. Kimura, K. Takase, K. Yamamoto, Y. Kurashige, T. Yanai, T. Murahashi, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54*, 2482–2486.
- [182] E. Conrad, N. Burford, R. McDonald, M. J. Ferguson, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4598.

- [183] M. A. Gallop, M. P. Gomez-Sal, C. E. Housecroft, B. F. G. Johnson, J. Lewis, S. M. Owen, P. R. Raithby, A. H. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2502–2509.
- [184] R. Kruszynski, T. Sierański, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 587–595.
- [185] D. P. Malenov, D. B. Ninković, D. N. Sredojević, S. D. Zarić, *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 2458–2461.
- [186] D. P. Malenov, M. B. Hall, S. D. Zarić, *Under Rev.* **2017**.
- [187] D. P. Malenov, D. B. Ninković, S. D. Zarić, *ChemPhysChem* **2015**, *16*, 761–768.
- [188] D. P. Malenov, S. D. Zarić, *Under Rev.* **2017**.
- [189] D. P. Malenov, S. D. Zarić, *Manuscr. Prep.* **2018**.
- [190] I. S. Antonijević, D. P. Malenov, S. D. Zarić, *Manuscr. Prep.* **2017**.
- [191] R. Eisenberg, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9741–9751.
- [192] J. A. McCleverty, in *Prog. Inorg. Chem.*, **1968**, pp. 49–221.
- [193] G. N. Schrauzer, V. P. Mayweg, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1483–1489.
- [194] D. T. Sawyer, G. S. Srivatsa, M. E. Bordini, W. P. Schaefer, R. M. Wing, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 936–942.
- [195] P. Cassoux, L. Valade, H. Kobayashi, A. Kobayashi, R. A. Clark, A. E. Underhill, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *110*, 115–160.
- [196] J. A. Zuleta, M. S. Burberry, R. Eisenberg, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *97*, 47–64.
- [197] H. Li, E. N. Brothers, M. B. Hall, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9679–9691.
- [198] R. M. Wing, G. C. Tustin, W. H. Okamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1935–1939.
- [199] K. Wang, E. I. Stiefel, *Science* **2001**, *291*, 106–9.
- [200] R. L. Grantom, D. J. Royer, in *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* (Ed.: W. Gerhartz), VCH: Verlag, Weinheim, **1987**, pp. 45–93.
- [201] L. Dang, M. F. Shibl, X. Yang, D. J. Harrison, A. Alak, A. J. Lough, U. Fekl, E. N. Brothers, M. B. Hall, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3711–3723.

- [202] T. Suzuki, R. D. Noble, C. A. Koval, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 136–140.
- [203] L. Dang, M. F. Shibl, X. Yang, A. Alak, D. J. Harrison, U. Fekl, E. N. Brothers, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4481–4484.
- [204] L. Dang, X. Yang, J. Zhou, E. N. Brothers, M. B. Hall, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 476–482.
- [205] Y. Fan, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12076–12077.
- [206] L. Dang, S. F. Ni, M. B. Hall, E. N. Brothers, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9692–9702.
- [207] D. J. Harrison, N. Nguyen, A. J. Lough, U. Fekl, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11026–11027.
- [208] A. L. Balch, I. G. Dance, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1139–1145.
- [209] H. Jacobsen, J. P. Donahue, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10037–10045.
- [210] D. P. Malenov, D. Ž. Veljković, E. N. Brothers, M. B. Hall, S. D. Zarić, *Manuscr. Prep.* **2018**.

## БИОГРАФИЈА

Душан П. Маленов рођен је 21. фебруара 1987. године у Вршцу. Основну школу у Новом Козјаку и Иланци и гимназију у Вршцу завршио је као најбољи ученик генерације. Студије хемије на Хемијском факултету Универзитета у Београду уписао је 2006. године, а завршио 2011. године са просечном оценом 9,68. Мастер академске студије уписао је 2011. на истом факултету, а завршио 2012. године са просечном оценом 10. Од 2012. године студент је докторских студија на Катедри за општу и неорганску хемију.

У току студија, Душан П. Маленов био је стипендиста Општине Вршац, Министарства просвете, Републичке фондације за развој научног и уметничког подмлатка и Фонда за младе таленте. Добитник је награде Хемијског факултета за најбољег студента студијског програма Хемичар (2010), награде Фонда Ненада М. Костића за хемијске науке за одличан мастер рад (2013), као и награда за најбољи постер (2012) и најбољу усмену презентацију (2015) на конференцијама Српског кристалографског друштва.

Од 2013. године ангажован је на пројекту *Нековалентне интеракције п-система и њихова улога у молекулском препознавању*, најпре као стипендиста Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије, а потом као сарадник Иновационог центра Хемијског факултета. Од априла 2016. године запослен је на Хемијском факултету као сарадник у настави у звању асистента. Учествовао је у извођењу теоријских и експерименталних вежби из свих обавезних предмета на Катедри за општу и неорганску хемију.

Душан П. Маленов је коаутор 7 научних радова у часописима међународног значаја и 3 поглавља у монографијама међународног значаја, као и више од 30 саопштења на конференцијама међународног и националног значаја. Усавршавао се на Макс Планк институту за хемијску физику чврстог стања у Дрездену (ДААД стипендија) и на Департману за хемију Универзитета у Фрибургу (стипендија Швајцарске националне научне фондације). Течно говори, чита и пише енглески језик. Ангажован је као лектор часописа Позитрон, који је намењен студентима Хемијског факултета.

## РАДОВИ И САОПШТЕЊА КОЈИ СУ ДЕО ОВЕ ДОКТОРСKE ДИСЕРТАЦИЈЕ

### Поглавље у књизи међународног значаја (M14)

**Dušan P. Malenov**, Ivana S. Antonijević, Snežana D. Zarić, *Large Horizontal Displacements of Benzene-Benzene Stacking Interactions in Co-crystals*, In MULTI-COMPONENT CRYSTALS: SYNTHESIS, CONCEPTS, FUNCTION (2017) 255-271; ISBN: 978-3-11-046495-5; De Gruyter, Berlin, Germany.

### Рад у међународном часопису изузетних вредности (M21a)

**Dušan P. Malenov**, Goran V. Janjić, Vesna B. Medaković, Michael B. Hall, Snežana D. Zarić, *Noncovalent Bonding: Stacking Interactions of Chelate Rings of Transition Metal Complexes*, Coordination Chemistry Reviews 345 (2017) 318-341. (IF<sub>2016</sub> = 13,324)

### Радови у врхунским међународним часописима (M21)

**Dušan P. Malenov**, Dragan B. Ninković, Dušan N. Sredojević, Snežana D. Zarić, *Stacking of Benzene with Metal Chelates: Calculated CCSD(T)/CBS Interaction Energies and Potential Energy Curves*, ChemPhysChem 15 (2014) 2458-2461. (IF<sub>2014</sub> = 3,419)

**Dušan P. Malenov**, Dragan B. Ninković, Snežana D. Zarić, *Stacking of Metal Chelates with Benzene: Can Dispersion-Corrected DFT Be Used to Calculate Organic-Inorganic Stacking?*, ChemPhysChem 16 (2015) 761-768. (IF<sub>2015</sub> = 3,138)

**Dušan P. Malenov**, Jovan Lj. Dragelj, Goran V. Janjić, Snežana D. Zarić, *Coordinating Benzenes Stack Stronger than Noncoordinating Benzenes, even at Large Horizontal Displacements*, Crystal Growth and Design 16 (2016) 4169-4172. (IF<sub>2016</sub> = 4,055)

### Радови на рецензији

**Dušan P. Malenov**, Ivana S. Antonijević, Snežana D. Zarić, *Stacking of Cp Organometallic Sandwich and Half-Sandwich Compounds. Strong Interactions of Sandwiches at Large Offsets Causes their Dominance in Crystal Structures.*

**Dušan P. Malenov**, Michael B. Hall, Snežana D. Zarić, *Influence of Metal Ion on Chelate-Aryl Stacking Interactions.*

**Dušan P. Malenov**, Snežana D. Zarić, *Chelated Metal Ion Modulates the Strength and Geometry of Stacking Interactions: CCSD(T)/CBS Energies and Potential Energy Surfaces for Chelate-Chelate Stacking.*

### Радови у припреми

**Dušan P. Malenov**, Dušan B. Veljković, Edward N. Brothers, Michael B. Hall, Snežana D. Zarić, *Chelate-Chelate and Chelate-Aryl Stacking Governed by Electrostatic Potentials: The Case of Nickel Bis(Dithiolenes)*.

**Dušan P. Malenov**, Snežana D. Zarić, *Can dispersion corrected DFT be used to calculate chelate-chelate stacking*.

### Саопштења са међународних скупова штампана у целини (M33)

**Dušan P. Malenov**, Dragan B. Ninković, Goran V. Janjić, Snežana D. Zarić, *Exploring the stacking of metal chelates with benzene by dispersion corrected DFT*, 12<sup>th</sup> International Conference of Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia, September 2014.

Snežana D. Zarić, **Dušan P. Malenov**, Dragan B. Ninković, *Strong Stacking between Organic and Organometallic Molecules as the Key for Material Design*, TMS Middle East - Mediterranean Materials Congress on Energy and Infrastructure Systems (MEMA 2015), Doha, Qatar, January 2015.

**Dušan P. Malenov**, Snežana D. Zarić, *Interaction energies between metal chelates at high computational level and their DFT benchmarking*, First International Computational Science & Engineering Conference ICSEC, Doha, Qatar, May 2015.

Snežana D. Zarić, **Dušan P. Malenov**, Dragan B. Ninković, *Influence of metal atoms on organic-inorganic materials*, First International Computational Science & Engineering Conference ICSEC, Doha, Qatar, May 2015.

### Саопштења са међународних скупова штампана у изводу (M34)

**Dušan P. Malenov**, Jovan Lj. Dragelj, Goran V. Janjić, Snežana D. Zarić, *Parallel interactions of coordinated benzene molecules – the influence of coordination on preferred geometries and interaction energies*, International Summer School on Supramolecular Chemistry, Belgrade, Serbia, August 2013.

Snežana D. Zarić, Goran V. Janjić, Vesna B. Medaković, Dušan N. Sredojević, Dragan B. Ninković, D. Vojislavljević-Vasilev, **Dušan P. Malenov**, *Non-covalent interactions between metal complexes and aromatic rings*, Modeling & Design of Molecular Materials 2014, Kudova Zdroj, Poland, July 2014.

Suzana Đurđević, Goran V. Janjić, Dragan B. Ninković, Dušan Ž. Veljković, Jelena M. Andrić, **Dušan P. Malenov**, Snežana D. Zarić, *Crystallographic and quantum-chemical analysis of stacking interaction with benzene molecule*, Summer School on Applied Supramolecular Chemistry and Workshop on Theoretical Supramolecular Chemistry, Belgrade, July 2014.

**Dušan P. Malenov**, Jovan Lj. Dragelj, Goran V. Janjić, Snežana D. Zarić, *Influence of coordination on stacking interactions of aromatic molecules*, 22<sup>nd</sup> Young Research Fellows Meeting, Paris, France, February 2015.

**Саопштења са скупова националног значаја штампана у изводу (M64)**

Jovan Lj. Dragelj, **Dušan P. Malenov**, Goran V. Janjić, Snežana D. Zarić, *Interactions between two benzene molecules in sandwich compounds*, XIX Conference of the Serbian Crystallographic Society, Bela Crkva, Serbia, May 2012.

**Dušan P. Malenov**, Jovan Lj. Dragelj, Goran V. Janjić, Snežana D. Zarić, *Stacking or even larger displacement? Parallel interactions of organometallic sandwiches and half-sandwiches*, XXI Conference of the Serbian Crystallographic Society, Užice, Serbia, June 2014.

**Dušan P. Malenov**, Andrea J. Aladić, Vesna B. Medaković, Snežana D. Zarić, *Parallel interactions of coordinating cyclopentadienyl anions*, XXIII Conference of the Serbian Crystallographic Society, Andrievlje, Serbia, June 2016.

**Dušan P. Malenov**, Dušan Ž. Veljković, Michael B. Hall, Edward N. Brothers, Snežana D. Zarić, *Stacking interactions of nickel bis(dithiolenes)*, XXIV Conference of the Serbian Crystallographic Society, Vršac, Serbia, June 2017.

## Изјава о ауторству

Име и презиме аутора      **Душан П. Маленов**

Број индекса                      **ДХ24/2012**

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

**Испитивање паралелних интеракција делокализованих  $\pi$ -система у комплексима прелазних метала квантохемијским и информатичким методама**

- 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 ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

**Потпис аутора**

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





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

Име и презиме аутора      **Душан Маленов**

Број индекса                **ДХ24/2012**

Студијски програм         **доктор хемијских наука**

Наслов рада                 **Испитивање паралелних интеракција  
делокализованих п-система у комплексима  
прелазних метала квантохемијским и  
информатичким методама**

Ментор                         **др Весна Б. Медаковић**

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

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

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

**Потпис аутора**

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



## Изјава о коришћењу

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

### **Испитивање паралелних интеракција делокализованих п-система у комплексима прелазних метала квантнохемијским и информатичким методама**

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао 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.

1. Ауторство (CC BY)

2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)

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

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

5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)

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

(Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

**Потпис аутора**

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



1. **Ауторство.** 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.