



УНИВЕРЗИТЕТ У КРАГУЈЕВЦУ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

Светлана К. Белошевић

**СТРУКТУРНЕ И ЕЛЕКТРОНСКЕ ОСОБИНЕ КОМПЛЕКСА
НИКАЛ(II) СА ПЕНТАДЕНТАТНИМ
ДИАМИНОТРИКАРБОКСИЛАТНИМ ЛИГАНДИМА**

Докторска дисертација

Крагујевац, 2013

У спомен и знак захвалности својој оцу

Експериментални део ове дисертације урађен је у Институту за хемијске науке Природно-математичког факултета, Универзитета у Крагујевцу под стручним руководством др Зорана Матовића, ванредног професора, који је предложио тему за овај рад. Искрено се захваљујем ментору на стручним саветима, помоћи и подрици током израде и писања овог рада.

Искрену захвалност дугујем и сарадницима проф. Матовића: др Весни Милетић, Емини Мркалић, Марини Ђендић, Маји Букић и посебно Марији Јеремић на несебичној помоћи током писања ове дисертације.

САДРЖАЈ

	Страна
1. ОПШТИ ДЕО	1
УВОД	1
1.1. Поликиселински деривати простих диамина	4
1.1.1. Биолошки аспект лиганада	4
1.1.2. Изоловање лиганада	4
1.1.3. Етилендиаминтетраацетат (edta) и његови деривати	6
1.1.4. Несиметрични лиганди edta-типа	8
1.1.4.1. Несиметрични пентадентатни лиганди ed3a-типа	9
1.1.4.2. Несиметрични хексадентатни лиганди edta-типа	12
1.2. Никал(II)	13
1.2.1. Стереохемија никал(II) комплекса	13
1.2.2. Хексакоординовани никал(II)-јон	14
1.2.3. Пентакоординовани никал(II)-јон	16
1.2.4. Тетракоординовани никал(II)-јон	17
1.2.5. Спектрални прилаз тумачењу комплекса Ni(II) са лигандима edta- типа	18
1.2.5.1. Енергетско стање Ni(II) у солватном и хелатном окружењу	18
1.3. Компјутерска хемија	21
1.3.1. Молекуларна механика	22

1.3.2. Ab Initio метода	23
1.3.3. Semi-empirijske методе	24
1.3.4. Теорија функционала густине (DFT)	24
2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО	26
2.1. Синтеза калцијумове соли етилендиамин- <i>N,N,N'</i> -трисирћетне киселине, $\text{Ca}_3(\text{ed3a})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	26
2.2. Добијање хексаакваникал(II)-ди[(етилендиамин- <i>N,N,N'</i> -триацетато) акваникелата(II)] дихидрата, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{ed3a})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	26
2.3. Добијање кондензационе смеше која садржи етилендиамин- <i>N</i> -моносирћетну- <i>N,N'</i> -ди-3-пропионску киселину, $\text{H}_3\text{eda2p}$	27
2.4. Добијање натријум-[(етилендиамин- <i>N</i> -моносирћетне- <i>N,N'</i> -ди-3-пропионато(аква)никелата(II)] хептахидрата, $\text{Na}[\text{Ni}(\text{eda2p})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	28
2.5. Добијање кондезационе смеше која садржи етилендиамин- <i>N,N,N'</i> -три-3-пропионску киселину, $\text{H}_3\text{ed3p}$	28
2.6. Добијање магнезијум-ди[(етилендиамин - <i>N,N,N'</i> -три-3-пропионато(аква)никелата(II)] додекахидрата, $\text{Mg}[\text{Ni}(\text{ed3p})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	29
2.7. Добијање кондензационе смеше која садржи 1,2-пропандиамин- <i>N,N'</i> -дисирћетну киселину, H_2 1,2 - pdda и 1,2-пропандиамин- <i>N,N,N'</i> -трисирћетну киселину, H_3 1,2 - pd3a	29
2.8. Добијање баријум-ди[(1,2-пропандиамин- <i>N,N,N'</i> -триацетато)(аква)никелат(II)] тетрахидрат, $\text{Ba}[\text{Ni}(1,2\text{-pd3a})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	30
2.9. Добијање кондензационе смеше која садржи 1,3-пропандиамин- <i>N,N,N'</i> -трисирћетну киселину, H_3 1,3-pd3a	30
2.10. Добијање кондензационе смеше која садржи 1,3-пропандиамин- <i>N,N'</i> -диацетато- <i>N'</i> -3-пропионску киселину, H_3 1,3-pd2ap	31
2.11. Добијање калијум[(1,3-пропандиамин- <i>N,N,N'</i> -триацетато(аква)никелата(II)] трихидрата, $\text{K}[\text{Ni}(1,3\text{-pd3a})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	31

2.12. Добијање баријум-ди[(1,3-пропандиамин- <i>N,N'</i> - диацетато- <i>N'</i> -пропионато(аква)никелата(II)] додекахидрата, Ba[Ni(1,3-pd2ap)(H ₂ O)] ₂ ·12H ₂ O	32
2.13. Добијање 1,3-пропандиамин- <i>N,N,N'</i> -триацетато <i>N'</i> -3-пропионске киселине, H ₄ 1,3-pd3ap	33
2.14. Добијање магнезијум[(1,3-пропандиамин- <i>N,N,N'</i> -триацетато- <i>N'</i> -3-пропионато)никелата(II)] декахидрата, Mg[Ni(1,3-pd3ap)]·10H ₂ O	33
2.15. Добијање баријум (1,3-пропандиаминтетраацетато)дихидрата, Ba ₂ 1,3- pdta·2H ₂ O	34
2.16. Добијање хексаакваникал-ди[(1,3-пропандиаминтетраацетато) никелата(II)] дихидрата, [Ni(H ₂ O) ₆][Ni(1,3-pdta)]·2H ₂ O	35
2.17. Елементарна микроанализа	35
2.18. Тачка топљења	36
2.19. Електронски апсорпциони спектри	36
2.20. Инфрацрвени спектри	36
2.21. Рендгенска структурна анализа	36
2.22. Компјутерске методе	40
3. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА	42
3.1. СИНТЕЗА И МОЛЕКУЛСКА СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА НИКЛА(II) СА НЕСИМЕТРИЧНИМ ЛИГАНДИМА EDTA-ТИПА	42
3.1.1. Структурна и конфигурациона анализа комплекса никла(II) са несиметричним лигандима EDTA-типа	42
3.1.1.1. Добијање несиметричних диаминополикарбоксилатних лиганата EDTA-типа и одговарајућих комплекса никла(II). Геометријска изомерија	42
3.2. РЕЗУЛТАТИ XRD АНАЛИЗА ИСПИТИВАНИХ NI(II)	47
3.2.1. Молекулска структура [Ni(H ₂ O) ₆][Ni(ed3a)(H ₂ O)] ₂ ·2H ₂ O.....	47
3.2.2. Молекулска структура K[Ni(1,3-pd3a)(H ₂ O)]·3H ₂ O.....	49
3.2.3. Молекулска структура [Ni(H ₂ O) ₆][Ni(1,3-pdta)]·2H ₂ O	50

3.3. СТРУКТУРНИ ПАРАМЕТРИ КОМПЛЕКСА НИКЛА(II) СА ЛИГАНДИМА EDTA-ТИПА	51
3.3.1. Геометријска и конфигурациона анализа никла(II) комплекса са лигандима ed3a-типа	51
3.3.2. Геометријска и конфигурациона анализа никла(II) комплекса са лигандима edta-типа	53
3.4. КОМПЈУТЕРСКА ИСТРАЖИВАЊА	56
3.4.1. Иницијална израчунавања геометрија комплекса	56
3.4.2. Оптимизација геометрија комплекса никла са пентадентатним лигандима ed3a-типа	57
3.4.3. Оптимизација геометрија комплекса никла са пентадентатним лигандима pd3a-типа	60
3.4.4. DFT оптимизација комплекса никла(II) са хексадентатним лигандима pdta-типа	63
3.5. СПЕКТРАЛНА АНАЛИЗА	64
3.5.1. Инфрацрвени спектри комплекса никла са лигандима ed3a-типа	64
3.5.2. Електронски апсорпциони спектри комплекса	66
3.5.2.1. Електронски апсорпциони спектри комплекса никла са лигандима ed3a-типа	66
3.5.2.2. Електронски апсорпциони спектри комплекса никла са лигандима 1,3-pd3a-типа	68
3.5.2.3. Електронски апсорпциони спектри комплекса никла са лигандима edta-типа	70
ЛИТЕРАТУРА	75
ПРИЛОГ	

СЛИКЕ И ТАБЕЛЕ

Слика	Страна
1. Могући геометријски изомери хексадентатних [M(edta-тип)] комплекса: (I) <i>trans</i> (O ₅); (II) <i>trans</i> (O ₅ O ₆) и (III) <i>trans</i> (O ₆)	7
2. Геометријски изомери хексакоординованих [M(ed3a-тип)X _n] комплекса: а) n=1, б) n=2	8
3. Несиметричне киселине pd3a и pdta-типа	9
4. Етилендиамин- <i>N,N,N'</i> -трисирћетна киселина, H ₃ ed3a	10
5. H ₃ ed2ap (етилендиамин- <i>N, N'</i> -дисирћетна- <i>N'</i> -3-пропионска киселина) и H ₃ eda2p (етилендиамин- <i>N</i> -сирћетна- <i>N', N'</i> -ди-3-пропионска киселина)	10
6. Могући геометријски изомери [M(1,3-pd3ap)] ²⁻ комплекса	13
7. ORTEP шема <i>trans</i> (O ₅)-[Ni(1,3-pddap)] ²⁻ комплексног анјона	15
8. ORTEP шема <i>uns-cis</i> -[Ni(pdda)(H ₂ O) ₂] комплекса	15
9. ORTEP шема [Ni(DACODA)(H ₂ O)] ²⁻ комплексног анјона	17
10. Апсорпциони спектар [Ni(edta)] ²⁻ комплекса	21
11. Молекуларно механички приказ молекула (forcefield method)	22
12. Zwitter јонски облици пентадентатних киселина	43
13. Комплекс калцијума и ed3a лиганда	44
14. Геометријски изомери Ni(II) комплекса са ed3a-типом лиганда	45
15. Cis-polar изомери хексакоординованих [M(1,3-pd2ap)(H ₂ O)] комплекса	46
16. Несиметрични хексадентатни H ₄ 1,3-pd3ap лиганд	46
17. Кристална структура [Ni(H ₂ O) ₆][Ni(ed3a)(H ₂ O)] ₂ ·2H ₂ O: (а) кристално паковање дуж <i>c</i> осе; (б) <i>cis-equatorial</i> [Ni(ed3a)(H ₂ O)] ⁻ анјон	48
18. ORTEP шема комплексног анјона [Ni(1,3-pd3a)(H ₂ O)] ⁻ и паковање у кристалу	49
19. ORTEP шема комплексног анјона [Ni(1,3-pdta)] ²⁻ и паковање у кристалу	50
20. DFT (ADF) оптимизована структура <i>trans</i> (O ₅)-[Ni(1,3-pd3ap)] ²⁻	54
21. Преклопљене X-гау и Gaussian оптимизована ed3a структура из [Ni(ed3a)(H ₂ O)] ⁻ и [Cu(ed3a)(H ₂ O)] ⁻ комплекса.....	58
22. DFT израчуната структура <i>cis-polar</i> (B)-[Ni(1,3-pd2ap)(H ₂ O)] ⁻ јона	62
23. Пример инфрацрвеног спектра комплекса никла (II) са 1,3-pd2ap	66
24. Електронски апсорпциони спектри Ni(II) комплекса: Nied3a <u> </u> ; Nieda2p <u> </u> <u> </u> ; Nied3p <u> </u> <u> </u> ; Ni1,2pd3a <u> </u>	67
25. Електронски апсорпциони спектри Ni(II) комплекса: Nied3a <u> </u> ; Nipd3a <u> </u> <u> </u> ;	

	Nipd2ap_	69
26.	Електронски апсорпциони спектри Ni(II) комплекса: pdta_ _ _ _ ; pd3ap_ _ _ _ ; pddap_ _ _ _ ;	71

Табела		Страна
1.	Кристалографски подаци за $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{ed3a})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	37
2.	Кристалографски подаци за $\text{K}[\text{Ni}(1,3\text{-pd3a})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	38
3.	Кристалографски подаци за: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,3\text{-pdta})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	39
4.	Анализа напона никал (II) комплекса са edta-типом лиганада који садрже петочлане и / или шесточлане карбоксилатне прстенове	52
5.	Анализа напона никал (II) комплекса са pd3a лиганадом и одговарајућим pdta лигандима	53
6.	Анализа напона никал (II) комплекса са edta-типом лиганада који садрже петочлане и / или шесточлане карбоксилатне прстенове	55
7.	Поређење експерименталних (X-ray) и Gaussian (B3LYP/TZVP) података за $[\text{Ni}(\text{ed3a-type})(\text{H}_2\text{O})]$ комплекс	57
8.	Допринос NEDA (kcal/mol) израчунатих компоненти	59
9.	Поређење експерименталних (X-ray) и Gaussian (B3LYP/TZVP/PCM) добијених података за $[\text{Ni}(1,3\text{-pd3a-тип})(\text{H}_2\text{O})]$ комплекс	61
10.	Допринос NEDA (kcal/mol) израчунатих компоненти	62
11.	Поређење експерименталних и DFT података за edta-тип никал(II) комплекса	63
12.	Асиметричне валенционе вибрације за $[\text{Ni}(\text{edta-type})]$ - комплекса	65
13.	Експериментални UV/Vis спектрални подаци за Ni edta-тип комплекса	68
14.	Електронски апсорпциони подаци за Ni(II) комплексе са пентадентатним $\text{H}_31,3\text{-pd3a}$ и $\text{H}_31,3\text{-pd2ap}$ и упоредиви $\text{H}_3\text{ed3a}$ и $\text{H}_31,3\text{-pnd3a}$ лигандима.....	70
15.	Апсорпциони (AB) подаци за неке $[\text{Ni}(\text{edta-тип})]$ комплексе.....	72

СКРАЋЕНИЦЕ

Å	ангстрем
ADF	Amsterdam Density Functional
edta	анјон етилендиаминтетрасирћетне киселине
ed3a	анјон етилендиамин- <i>N,N,N'</i> -трисирћетне киселине
ed2ap	анјон етилендиамин- <i>N,N'</i> -дисирћетне- <i>N'</i> -3-пропионске киселине
eddadp	анјон етилендиамин- <i>N,N'</i> -дисирћетне- <i>N,N'</i> -ди-3-пропионске киселине
edda	анјон етилендиамин- <i>N,N'</i> -дисирћетне киселине
eddp	анјон етилендиамин- <i>N,N'</i> -ди-3-пропионске киселине
eda2p	анјон етилендиамин- <i>N</i> -сирћетне- <i>N,N'</i> -ди-3-пропионске киселине
eda3p	анјон етилендиамин- <i>N</i> -сирћетне- <i>N,N',N'</i> -три-3-пропионске киселине
ed3p	анјон етилендиамин- <i>N,N,N'</i> -три-3-пропионске киселине
edtp	анјон етилендиамин- <i>N,N,N',N'</i> -тетра-3-пропионске киселине
1,3-pdta	анјон 1,3-пропандиамин-тетрасирћетне киселине
1,3-pd3a	анјон 1,3-пропандиамин- <i>N,N,N'</i> -трисирћетне киселине
1,3-pd3ap	анјон 1,3-пропандиамин- <i>N,N,N'</i> -трисирћетне- <i>N'</i> -3-пропионске киселине
1,3-pd2ap	анјон 1,3-пропандиамин- <i>N,N'</i> -диацетато- <i>N'</i> -3-пропионске киселине
1,3-pddadp	анјон 1,3-пропандиамин- <i>N,N'</i> -дисирћетне- <i>N,N'</i> -ди-3-пропионске киселине
1,3-pdda	анјон 1,3-пропандиамин- <i>N,N'</i> - дисирћетне киселине
pnd3a	анјон 1,3-пентадиамин- <i>N,N,N'</i> -трисирћетне киселине
DACODA	1,5-диазациклооктан- <i>N,N'</i> -дисирћетна киселина
AM1	Austin Model 1
BS	базни сет (функција)
UV	електронски апсорпциони спектар
en	етилендиамин
E	етилендиамински прстен
XC	изменљиво-корелациони функционал
IR	инфрацрвени спектар
JLP	јачина лигандног поља
C.N.	координациони број
COSMO	Conductor like Screening Model
Spy	квадратно-пирамидална геометрија
QM	квантно-механички пакет
∇	Laplas-ов оператор
LCAO	Линеарна комбинација атомских орбитала

СКРАЋЕНИЦЕ

MM	молекуларна механика
MO	молекулско орбитална теорија
NMR	нуклеарна магнетна резонанца
NBO	Natural Bond Orbital или природна везна орбитала
NEDA	Natural Energy Decomposition Analysis
<i>Oh</i>	октаедарско кристално поље
PM3	Parametric Method 3
ν	таласни број (cm^{-1})
λ	таласна дужина
Ψ	таласна функција
DFT	теорија функционала густине
D_{4h}	тетрагонално лигандно поље
<i>T</i>	тетрагоналност
\hat{H}	Хамилтонијанов оператор
R	хелатни прстенови ван октаедарске равни
G	хелатни прстенови у октаедарској равни
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
CD	циркуларно дихроични спектар

ИЗВОД

Хелатори су група хемијских једињења која поседују два или више доворских атома. Имају јединствену особину хелатације (мултикоординације металног јона) металних јона и атома. EDTA (етилендиамин-тетрасирћетна киселина) и његови аналози налазе значајну примену како у детоксификацији одређених матрица животне средине (воде пре свега) загађених јонима метала тако и у нуклеарној медицини за производњу одређених контраста при скенирању ткива магнетном резонанцом. Полазећи од ових чињеница ми смо за предмет ове дисертације предвидели синтезу неких недостајућих комплекса никла(II) како би смо комплетирали серију једноставних диаминополикарбоксилних хелатних комплекса. Методом рендгеноструктурне анализе као и анализом синтетисаних молекула на бази савремене компјутерске хемије синтетисана једињења су систематски карактерисана. Основни циљ био је да се испитају узрочно-последичне везе броја и дистрибуције петочланих и шесточланих хелатних прстенова у комплексном молекулу, њихове дистрибуције у комплексу, стереохемије и електронске конфигурације. У овој дисертацији је синтетисано и карактерисано неколико различитих типова хелата као што су: пентадентати диаминотрикарбоксилатног типа (H_3ed3a , H_3ed3p , H_3eda2p , $H_31,3-pd3a$, $H_31,2-pd3a$ и $H_31,2-pd2ap$); хексадентати диаминотетракарбоксилатног типа ($H_41,3-pd3ap$). Награђени хелати су искоришћени за синтезу одговарајућих комплекса никла(II). На бази резултата рендгенске структурне анализе утврђено је да су најстабилнији хексадентатни хелати они са равномерним бројем петочланих и шесточланих хелатних прстенова. Корелациони дијаграм октаедарских девијација углова око металног јона и тетраедарских девијација око аминских атома азота управо открива чињеницу да постоје компромисне структуре (стабилни хексадентати) у серији диаминотетракарбоксилатних комплекса двовалентних метала. Молекулско орбитална анализа иде у прилог овој тврдњи, а што се нарочито може закључити корелацијом енергија преноса наелектрисиња између фрагмената (метал и edta-тип лиганда) и броја петочланих хелатних прстенова. Као коначан закључак може се рећи да несиметричност лиганда (створена различитим бројем или величином карбоксилних група на атомима азота) проузрокује већу или мању нестабилност хексадентатног хелатног комплекса.

Коначно, потребно је и даље истраживати ове модел системе како би смо дошли до оптималног решења у синтезама нових хелата у смислу њихове синтезе и хелатационих особина.

SUMMARY

Chelators are kind of chemical compounds with two or more donor atoms. They are having a unique property to chelate (multicoordination of metal ions) metal ions and atoms. EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid) and its analogues are found as a detoxification agents of certain environmental matrix (it is water usually) polluted by metal ions and also as a markers for their use in early cancer discovering. Taking these facts into accounts the synthesis of several missing nickel(II) complexes has been proposed for the main goal of this dissertation in order to make complete the whole set of the simple chelate diamintetracarboxylate complexes. An in-depth analysis has been carried out for all the prepared compounds paying particular attention to the results of X-ray diffraction analysis and modern quantum-mechanical modeling applied to prepared complexes. Basic goal of this work is to investigate causative-consequent realations of the number of five-membered and six-membered chelate rings in the molecule, their distribution in the complex, stereochemistry and electron configurations. Here, several different kinds of chelates such as: pentadentates of diamintricarboxylate-type (H_3ed3a , H_3ed3p , H_3eda2p , $H_31,3-pd3a$, $H_31,2-pd3a$ и $H_31,2-pd2ap$); hexadentates of diamintetracarboxylate-type ($H_41,3-pd3ap$), have been prepared and characterized. The chelating agents have been used for preparation of corresponding nickel(II) complexes. On the basis of X-ray diffraction analysis it was established that the most stable hexadentate chelates are those with equal distribution of five-membered and six-membered chelate rings. The correlation diagram between an octahedral angle deviation around metal ion and tetrahedral angle deviation around coordinated amine nitrogens reveals the fact that compromise structures (stable hexadentates) from whole set of divalent metal diamintetracarboxylate complexes exist. The results of molecular-orbital analysis further support such a claim particularly correlating charge transfer energies between fragments (metal and edta-type of ligand) and the number five-membered rings. As a final conclusion it might be stated that the chelate asymmetry (make by the different number or the size of carboxylate groups attached to amine nitrogens) cause more or less instability of the hexadentate chelate complexes.

At the end, there is a need for further investigation these model systems as to find optimal solutions in synthetic path of new chelates regarding to their preparation and chelation properties.

ИДЕНТИФИКАЦИОНА СТРАНА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ
<i>I. Аутор</i>
Име и презиме: Светлана К. Белошевић
Датум и место рођења: 11. Октобар 1970., Стари Трг, Кос. Митровица
Садашње запослење: Факултет техничких наука у Кос. Митровици
<i>II. Докторска дисертација</i>
Наслов: Структурне и електронске особине комплекса Ni(II) са пентадентатним диаминотрикарбоксилатним лигандима
Број страница: 79
Број слика: 26; број табела: 15
Број библиографских података: 76
Установа и место где је рад израђен: ПМФ, Крагујевац
Научна област (УДК): Неорганска хемија
Ментор: др Зоран Матовић
<i>III. Оцена и одбрана</i>
Датум пријаве теме: 13. 05. 2009. г.
Број одлуке и датум прихватања докторске дисертације: 904/5; 02. 07. 2009. г.
Комисија за оцену подобности теме и кандидата: <ul style="list-style-type: none"> 1. Др. Вукадин Леовац, редовни професор ПМФ, Нови Сад (Неорганска хемија) 2. Др. Зоран Матовић, ванредни професор, ПМФ, Крагујевац Ментор рада (Неорганска хемија) 3. Др. Срећко Трифуновић, редовни професор ПМФ, Крагујевац (Неорганска хемија)
Комисија за оцену подобности теме и кандидата: <ul style="list-style-type: none"> 1. Др. Зоран Матовић, ванредни професор, ПМФ Крагујевац Ментор рада (Неорганска хемија) 2. Др. Срећко Трифуновић, редовни професор, ПМФ Крагујевац (Неорганска хемија) 3. Др. Бранимир Јованчићевић, редовни професор, Хемијски факултет Београд (Примењена хемија)
Комисија за одбрану докторске дисертације: <ul style="list-style-type: none"> 1. Др. Зоран Матовић, ванредни професор, ПМФ Крагујевац Ментор рада (Неорганска хемија) 2. Др. Срећко Трифуновић, редовни професор, ПМФ Крагујевац (Неорганска хемија) 3. Др. Бранимир Јованчићевић, редовни професор, Хемијски факултет Београд (Примењена хемија)
Датум одбране дисертације:

1. ОПШТИ ДЕО

УВОД

Хемија комплекса прелазних метала са диаминополикарбоксилатним лигандима edta-типа и структурно сличним лигандима значајно је допринела општем развоју Координационе хемије. Истраживања у области ових комплексних система су допринела бољем разумевању њихове стереохемије, биолошке активности, као и њихове примене у медицини. У циљу разумевања стереохемијских односа и структурних типова ових комплекса потребно је дефинисати факторе који утичу на координациони број и условљавају геометрију ових комплекса имајући у виду присуство јона метала различитих димензија и различиту структуру лиганата edta-типа.

Лиганди edta-типа поседују два азотова и четири кисеоникова донорска атома. У основи су хексадентатни лиганди који формирају врло стабилне комплексе са већим бројем јона метала при одговарајућим рН-вредностима. Високе вредности добијене за константе стабилности ових комплекса су узроковане структуром ових лиганата: присуством секундарних или терцијарних амино група, великог негативног наелектрисања њихових анјона и могућношћу да формирају петочлане или шесточлане хелатне прстенове.

Експериментално никада није добијен молекул идеалне геометрије, тј. молекул идеалних валенционих или торзионих углова, идеалних дужина веза, одговарајућих van der Waals-ових радијуса. Разлог томе лежи у променама које се јављају услед интеракција између атома у молекулу што доводи до дисторзије и дестабилизације тог молекула као и до појаве напона. Може се рећи да је структура координационог једињења резултат компромиса свих промена, укључујући и интеракције у самим лигандима, као и између молекула лиганата и централног металног јона. Као резултат деловања лигандног поља на метални јон настају конформационе промене које доводе до торзије углова. Прилагодљивост металног јона као координационог центра је, у великој мери, резултат

веза d-орбитала ових прелазних метала. Последица координације јесу промене и у термодинамичким, кинетичким и електростатичким особинама нових комплексних једињења, као и промене стабилности, реактивности и њихових спектроскопских особина. Неорганска координациона хемија је хемија метала, која се бави изучавањем њихове како улоге тако и утицаја на животну средину и живи свет. Њиховом применом у биохемији настају нове дисциплине као што су Бионеорганска хемија и Неорганска биохемија.

Никал је метал који има велику заступљеност у човековом окружењу, а по распрострањености у земљиној кори заузима двадесет четврто место. Сматра се битним елементом свих облика живота. Природни извори атмосферског никла укључују прашину која потиче из вулканског пепела, стена и земље. Појава никла у води је последица његовог хемијског циклуса растварања једињења никла у води. У човекову околину велика количина никла доспева током емисије сагоревања фосилних горива, индустријске производње и индустријског отпада богатог никлом.

Људска изложеност никлу је најчешће преко инхалације и ингестије. Иако акумулација никла у организму преко хроничне изложености може да доведе до фиброзе плућа, кардиоваскуларне и болести бубрега, највећа опасност је повезана са карциногеним деловањем никла. Такође су могућа и оштећења јетре, бубрега, надбубрежних жлезди, слезине па чак и мозга. Алергијски дерматитис је најчешћи облик токсичности никлом код људи.

Никал-једињења су веома важна у модерној индустрији и користе се у електро-облагању, формирању и за производњу Ni - Cd батерија и електричне опреме. Легуре никла користе се у производњи алата, машина, арматуре... Такође се користи за израду металног новца, накита и медицинских протеза.

Извори загађења никлом из окружења укључују производњу, процесуирање самог никла његовим производима као и поновну прераду производа који садрже никал, као и његово одлагање као отпадне материје. Овај метал спада у есенцијалне микроелементе неопходне биљкама, али се у задње време верификују изразито повећане концентрације овог метала, не само у биљкама, већ свуда у животnoj средини. Контаминација овим и другим металима могућа је преко хране, воде, ваздуха, а најчешће преко коже.⁽¹⁾

Због значаја никла за људско здравље и животну средину наша истраживачка група истражује природу Ni(II)-једињења током многих година. Такође се бавимо и истраживањем полиаминополикарбоксилатима који лако координују јоне метала.

Познато је да хелатни комплекси настају као резултат интеракције метала и молекула хелатних агенаса. За нас хемичаре прави је изазов пронаћи оптималне услове за комплексирање и при том добити комплекс у коме иначе токсичан метал показује потпуно супротан ефекат. Такође, хелатни агенси могу да се искористе за везивање са металним јонима, чији суфицит је токсичан за организам, а након комплексирања се лако излучују из организма. При том хелатни агенси морају да представљају биоактивне лиганде који имају велики афинитет према тачно одређеним металима, минималну токсичност или нетоксичност, добру растворљивост и превасходно добру апсорпцију у људском организму.⁽²⁾ С обзиром на токсичност никла веома је важно утврдити хелатне способности лиганада (као што је етилендиаминтрисирћетна киселина (H₃ed3a) и њени хомолози) са овим металом.

Ова докторска дисертација представља допринос развоју координационе хемије кроз истраживања никла(II) са новим лигандима edta-типа. Предмет истраживања односи се на синтезу, карактерисања и анализу структура комплекса и њихово међусобно поређење.

Општи део рада садржи приказ до сада награђених лиганада и комплекса овога типа са освртом и на друге јоне прелазних метала (Cu(II), Co(III) и Cr(III)) са симетричним и несиметричним лигандима. Такође је дат кратак преглед компјутерских метода које су комплементарне са експерименталним подацима за структуру, особине и одговарајуће реакције.

Експериментални део садржи поступке за синтезу самих лиганада и комплекса Ni(II) са несиметричним лигандима. Дат је и приказ структурних инструменталних метода које су примењене за испитивање структуре ових комплекса.

У трећем делу (Резултати и дискусија) су дискутоване молекулске структуре награђених комплекса, дата је геометријска и конфигурациона анализа никал(II) комплекса са несиметричним лигандима edta-типа, затим анализа напона комплекса, као и

преглед компјутерских истраживања кроз иницијална израчунавања геометрија комплекса и оптимизације комплекса.

1.1. Поликиселински деривати простих диамини

1.1.1. Биолошки аспект лиганата

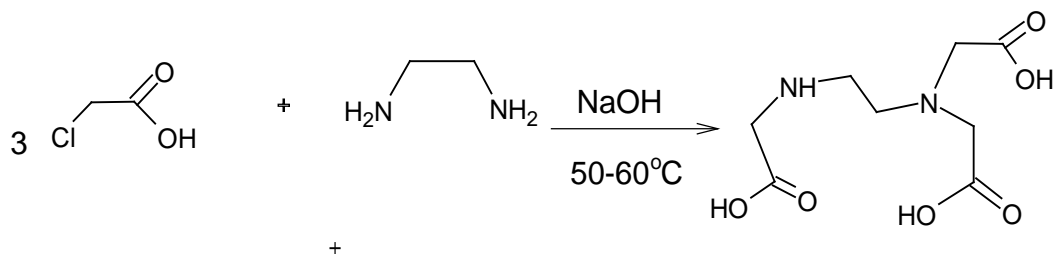
Одавно је позната примена хелатних лиганата у медицини. Наиме, коришћени су за одстрањивање токсичних метала⁽³⁾ из организма и то првенствено арсена (As), кадмијума (Cd), гвожђа (Fe), олова (Pb), живе (Hg) и никла (Ni), а затим и за мобилизацију алуминијума (Al) и радионуклеида. С обзиром да лиганд H_4edta са оловом гради стабилан комплекс користи се за одстрањивање вишка овог метала из организма.

Хелатни лиганди су такође нашли примену и у дијагностичкој медицини, затим у хемотерапији протозоа, вируса, микроорганизама и карцинома, а служе и у манипулацији нуклеинских киселина. Важност хелатних агенаса се објашњава њиховим различитим применама у многим сферама, као што су: јоноизмењивачки материјали⁽⁴⁾, агенси за одстрањивање металних јона у белу папирне каше са H_2O_2 ^(5,6) у изради фотографије, у фармакологији и сл. Раније су лиганди искључиво добијани у смеси и у веома малом приносу. Данас, међутим све чешће се објављују патенти за добијања готово чистих лиганата edta-типа по најисплативијим методама⁽⁷⁾.

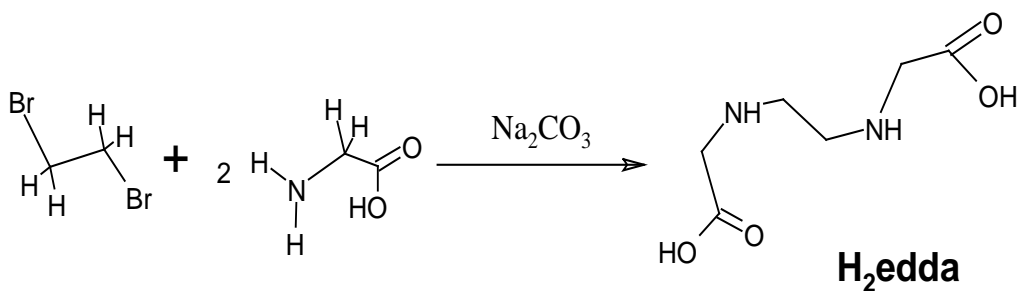
1.1.2. Изоловање лиганата

Лиганди edta-типа су до сада најчешће добијани кондензационом методом. Одговарајућој неутрализованом монохлоркарбоксилној киселини се дода етилендиамин или супституисани етилендиамин, уз рефлуковање и загревање на одговарајућој температури у току неколико сати. При том се добијају смеси лиганата, уз принос реакције који није завидан. Симетрични хомолози као што је рецимо H_4edtp (етилендиаминтетра-3-пропионска киселина), добијају се на вишој температури (80°C-90°C). За несиметричне

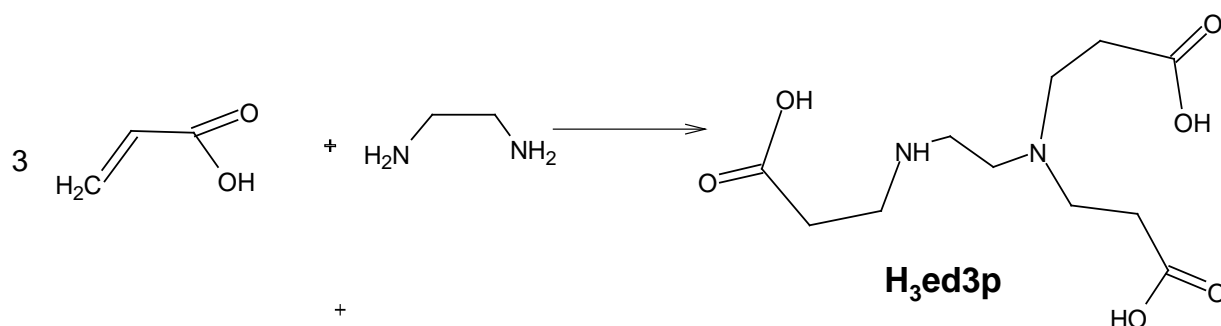
лиганде ед3а- и еdта-типа, као што је H₃ед3а (етилендиамин-*N,N,N'*-трисирћетна киселина) и H₄ед3р (етилендиамин-*N*-моносирћетна-*N,N',N'*-три-3-пропионска киселина), кондензациона смеша се загрева на нижој температури (50-60°C) у току дужег временског периода. Код несиметричних лиганата приноси су драстично нижи, а смеше могу да садрже и друге несиметричне, али и симетричне лиганде који се знатно лакше граде и у већем приносу:



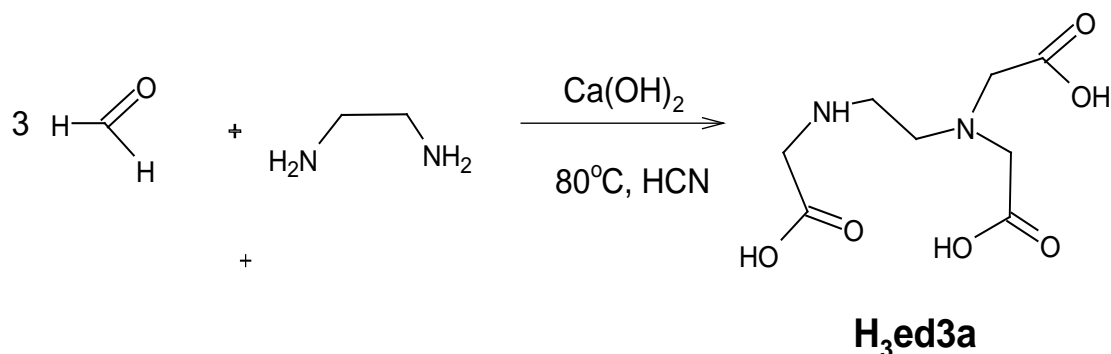
Добијање еdта-хомолога може се извести и на други начин који, такође, даје прилично мали принос, а састоји се у томе да се из одговарајуће аминокиселине (на пример L-аланина или глицина) додатком етилендибромида и неутрализацијом у присуству Na₂CO₃ смеша загрева и рефлуктује у току пар сати. Готов производ се добија хлађењем и подешавањем рН-вредности:



Веома често се користи као погодна реакција и реакција етилендиамина или супституисаних етилендиамина са акрилном киселином, уз рефлуктовање и загревање на високој температури у току 24 часа:



За комерцијалне сврхе погодна је и реакција хидролизе. Ако се неутралисаном моносупституисаном деривату етилендиаминa дода раствор формалдехида у присуству цијановодоника уз контролу рН настаје полисупституисани дериват у приносу и до 70%⁽⁷⁾:

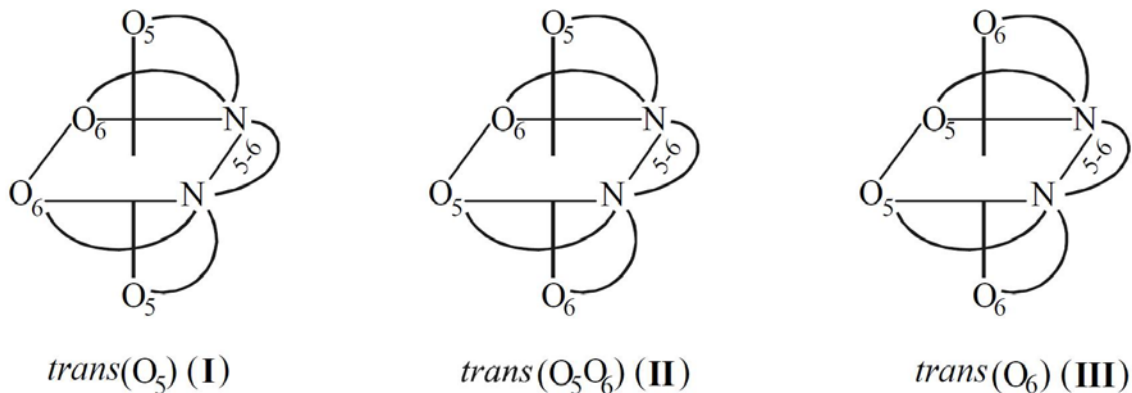


1.1.3. Етилендиаминтетраацетат (edta) и његови деривати

У великом броју различитих студија представљени су комплекси метала са етилендиаминтетрасирћетном киселином и њеним супституисаним дериватима. Притом су дате синтезе, карактерисања, структуре, термохемијски, кинетички и стереохемијски параметри^(8,9).

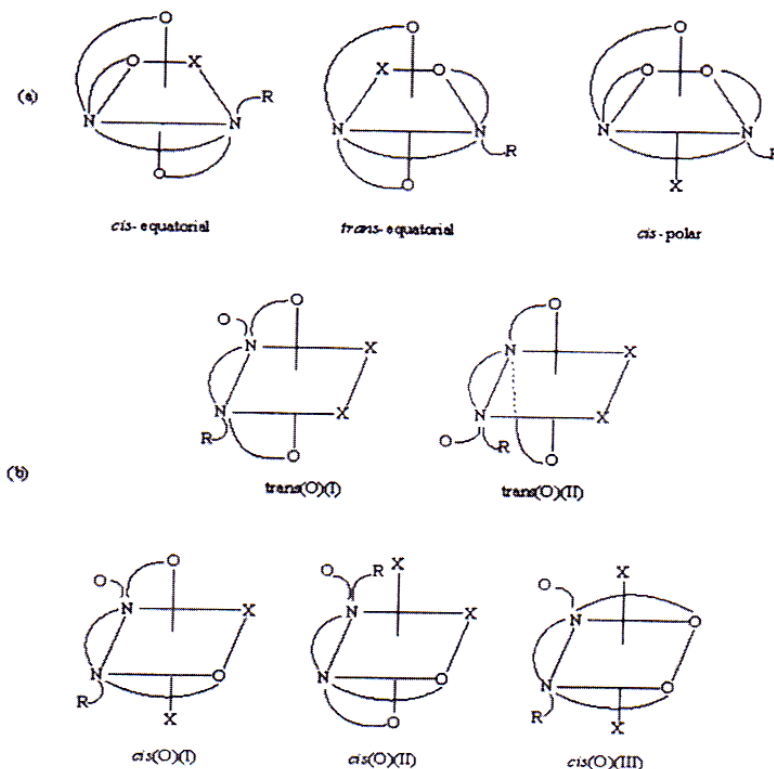
Молекулу H₄edta поседује два везујућа азотова атома и четири кисеоникова атома из карбоксилних група (N₂O₄ хромофора). Код комплекса хексадентатних лиганата edta-

типа код којих су карбоксилатне групе замењене тако да формирају неједнаке хелатне прстенове могућа је следећа изомерија (слика 1):



Слика 1. Могући геометријски изомери хексадентатних [M(edta-тип)] комплекса:
(I) $trans(O_5)$; (II) $trans(O_5O_6)$ и (III) $trans(O_6)$

У многим случајевима када је број доворских атома везаних са металним јоном мањи од шест, код пентадентатних и тетрадентатних лиганата постоји могућност даље изомеризације. У случају када лиганди H_4edta и H_3ed3a координују метални јон као пентадентати могућа су такође три изомера. Број могућих изомера се повећава на осам ако су у молекулу присутна два монодентатна лиганда (слика 2) и ти изомери су именовани као *cis*-екваторијални, *cis*-поларни и *trans*-екваторијални.

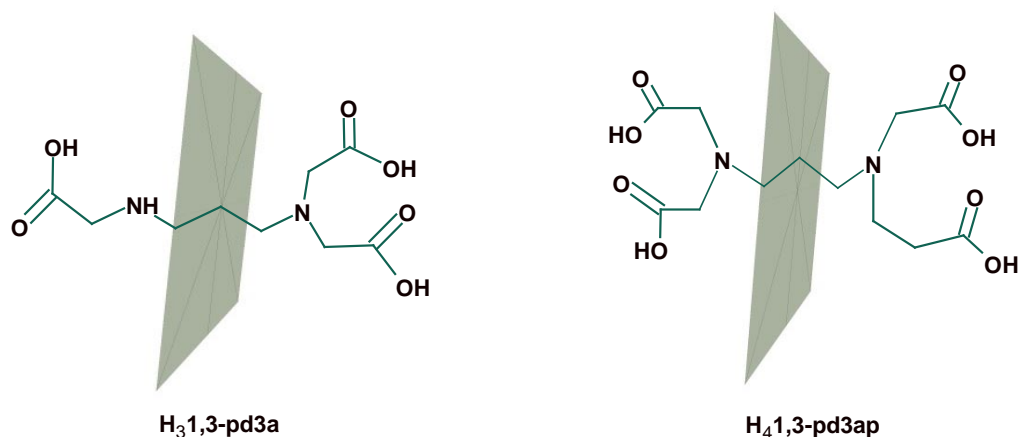


Слика 2. Геометријски изомери хексакоординаних $[M(ed3a\text{-тип})X_n]$ комплекса:
а) $n=1$, б) $n=2$

1.1.4. Несиметрични лиганди edta-типа

Молекули комплексних једињења се разликују по броју и врсти атома, као и по њиховом распореду, што се може видети из до сада приказаних структура. Неки молекули поседују одређене елементе симетрије јер је у њима распоред атома правилан. Постоје молекули код којих је распоред атома такав да не садрже центар симетрије, нису симетрични у односу на осу ротације за одређени угао и не поседују замишљену раван која дели молекул на два једнака дела тако да изгледају као предмет и лик у огледалу (слика 3). Основна несиметричност неких лиганата edta-типа јавља се као последица

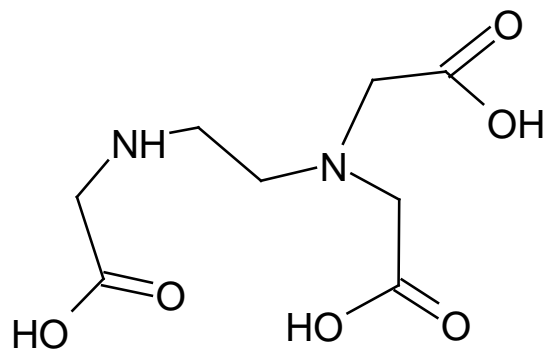
структурних промена у диаминском или карбоксилатним ланцима као што је то случај са ed3a или eda3p и њиховим аналозима pd3a-типа.



Слика 3. Несиметричне киселине pd3a и pdta-типа

1.1.4.1. Несиметрични пентадентатни лиганди ed3a-типа

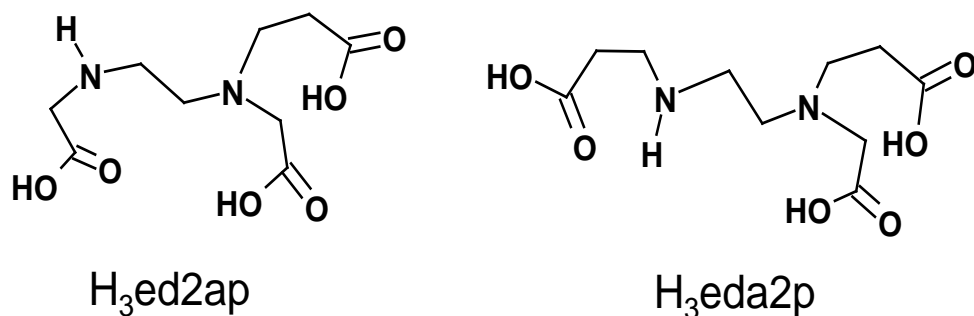
Један од најкомплетније проучаваних несиметричних пентадентатних лиганата је свакако етилендиамин-*N,N,N'*-трисирћетна киселина (H₃ed3a) (слика 4). Први награђен комплекс овог типа био је комплекс [Co(ed3a)(H₂O)]⁽¹⁰⁾, као и комплекси [Cr(ed3a)(OAc)]⁻ и [Cr(ed3a)(H₂O)]⁽¹¹⁾ и [Cr(ed3a)(NCS)]⁻⁽¹²⁾, док су Legg и сарадници⁽¹³⁾ успели да награде комплексна једињења типа [Co(ed3a)X]⁻ (X=Cl⁻, NO₂⁻ и ONO⁻).



Слика 4. Етилендиамин-*N,N,N'*-трисирћетна киселина, H_3ed3a

Синтезе ових комплекса као и њихово карактерисање на основу тумачења инфрацрвених спектра (IR) и електронских апсорпционих спектра (UV), дато је у радовима. На постојање геометријских изомера није се могло закључити на основу хроматографије.

Лиганди **H_3ed2ap** (етилендиамин-*N,N'*-дисирћетна-*N'*-3-пропионска киселина) и **H_3eda2p** (етилендиамин-*N*-сирћетна-*N,N'*-ди-3-пропионска киселина) су сродни $ed3a$ лиганду с тим што се код ових лиганада повећава коначан број изомера.



Слика 5. H_3ed2ap (етилендиамин-*N, N'*-дисирћетна-*N'*-3-пропионска киселина) и H_3eda2p (етилендиамин-*N*-сирћетна-*N,N'*-ди-3-пропионска киселина)

Етилендиамин-*N,N,N'*-три-3-пропионска киселина (H_3ed3p). H_3ed3p такође спада у групу несиметричних $ed3a$ -тип лиганата. Како се повећавају величине хелатних прстенова конформације прстенова су сложеније, а самим тим и интеракције су веће између суседних лиганата⁽¹⁴⁾. Интеракције се узимају у обзир приликом расподеле изомера у метал-лигандним комплексима. Фактори који одређују геометрију у $M(O-O-N-N-O)$ -типу и сличним комплексима су: *d*-електронска конфигурација и величина централног металног јона^(15,16). Тако, лиганд H_3ed3p (етилендиамин-*N,N,N'*-три-3-пропионска киселина) и његови хомолози са $Cr(III)$ јоном граде октаедарске комплексе $[Cr(ed3p\text{-тип})(H_2O)]^{(17)}$, са $Cu(II)$ јоном формирају квадратно-пирамидалне комплексе, као што је $Ba[Cu(ed3p)](ClO_4) \cdot 5H_2O^{(18)}$ и ово је први пример $Cu(II)$ комплекса са карбоксилним несиметричним пентадентатним лигандима $ed3a$ -типа.

1,3-пропандиамин-*N,N,N'*-трисирћетна киселина ($H_31,3-pd3a$) је лиганд који директно одговара $ed3a$ лиганду, али поседује продужени диамински ланац. Fujita и сарадници⁽¹⁹⁾ су синтетисали и окарактерисали сва три геометријска изомера $[Co(1,3-pd3a)(X)]^n$ типа комплекса ($X = H_2O, NH_3$ и Cl^-) (слика 2) и само један (*cis*-поларни) изомер у случају $[Co(1,3-pd3a)(CN)]^-$ комплекса. Структуре су означене на основу разлика у апсорпционим спектрима. Померања у апсорпционим спектрима одговарају фреквенцијама за прву и другу апсорпциону траку у зависности од монодентатног лиганда, с том разликом што је прва апсорпциона трака увијеног екваторијалног изомера шира него код *cis*-поларног изомера. *Cis*-поларни изомер показује такође ширу траку, а у оквиру прве апсорпционе траке примећујемо цепање на две компоненте и код аква и код хлоро комплекса.

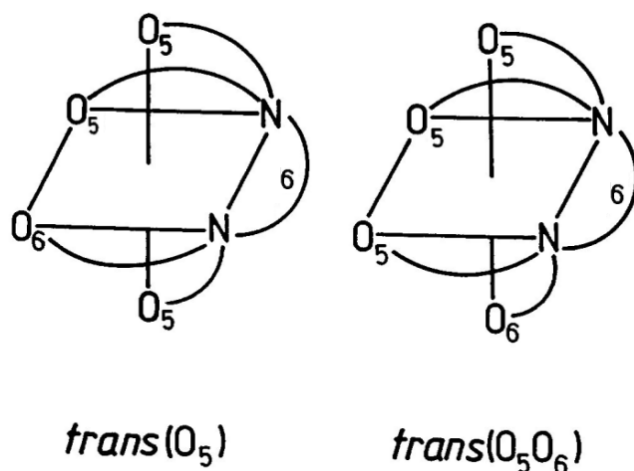
Године 1974. Maricondi и Maricondi⁽²⁰⁾ су изоловали и карактерисали црвени и пурпурни облик $[Co(R-pd3a)(NO_2)]^-$ комплекса чији несиметрични лиганд ће бити предмет дискусије даље у тексту ($H_31,3-pd3a = 1,3$ -пропандиамин-*N,N,N'*-трисирћетна киселина). Црвени изомер је био означен као *cis*-екваторијални и имао је исти апсорпциони спектар као нитро комплекс формиран са неким супституисаним $ed3a$ лигандима (слика 2). На основу IR, UV, CD и PMR спектра утврђено је да је пурпурни изомер *trans*-екваторијалне геометрије. Убрзо након тога Bernhard⁽²¹⁾ је проучавао кинетику реакција везаних за ове комплексе у зависности од рН-вредности и израчунао термодинамичке параметре.

Кристаллографски је утврђено да су комплекси Co(III) и Cr(III) типа [M(ed3a-тип)X] (где је X = монодентатни лиганд) углавном *cis*-екваторијалне конфигурације⁽²²⁻²⁵⁾, док већина комплекса Cu(II) овога типа има квадратно-пирамидалну (Sp₄) геометрију.

1.1.4.2. Несиметрични хексадентатни лиганди edta-типа

Лиганди који поседују мешовите петочлане и шесточлане карбоксилатне прстенове, могу имати геометријске изомере који се међусобно могу разликовати у броју (0, 1, 2) шесточланих прстенова који леже у екваторијалној равни (G равни). 1,3-пропандиамин-*N,N,N'*-трисирћетна-*N'*-3-пропионска киселина (H₄ 1,3-pd3ap) представља несиметрични, хексадентатни лиганд, сличан edta-лиганду, са продуженим диаминским и једним продуженим карбоксилатним ланцем за једну CH₂ групу.

Овај лиганд при свом хексадентатном координовању формира три петочлана и два шесточлана хелатна прстена. Теоријски се могу очекивати два геометријска изомера (с обзиром на различиту величину и дистрибуцију хелатних прстенова), која се разликују по броју петочланих прстенова у октаедарској равни: *trans*(O₅) (I) и *trans*(O₅O₆) (II) (слика 6). Оба геометријска изомера имају C₁ молекулску симетрију. Лиганд је награђен кондензационом методом и добијен у смеси са 1,3-pdta-тип лигандима. Прво су са овим лигандом награђени и карактерисани комплекси кобалта *trans*(O₅O₆)-[Co(1,3-pd3ap)]⁻ ⁽²⁶⁾, бакра Ba[Cu(1,3-pd3ap)]·6H₂O ^(Матовић и сарадници, необјављени резултати) где се овај лиганд понаша као пентадентат са једним откаченим прстеном. Такође, награђен је и комплекс хрома *trans*(O₅)-[Cr(1,3-pd3ap)]⁻ ⁽²⁷⁾.



Слика 6. Могући геометријски изомери $[M(1,3\text{-pd3ap})]^{2-}$ комплекса

1.2. Никал(II)

1.2.1. Стереохемија никал(II) комплекса

Захваљујући својој електронској конфигурацији ($3d^8 4s^2$) никал показује феромагнетизам и има ту особину да задржава магнетне особине и после престанка дејства магнетног поља. Ово се објашњава чињеницом да су магнетни моменти појединих атома или јона орјентисани у истом смеру. Наиме, када се метални никал унесе у магнетно поље резултујући магнетни моменти појединих поља орјентишу се у једном смеру, што изазива јак магнетни ефекат. После престанка дејства магнетног поља магнетни моменти појединих подручја остају орјентисани у истом смеру све док се та орјентација не поремети (повећање температуре и сл.). Оксидациона стања никла се крећу од -1 до +4. Међутим, постоји веома мали број једињења никла са најнижим (-1) и највишим (+3 и +4) оксидационим стањима.

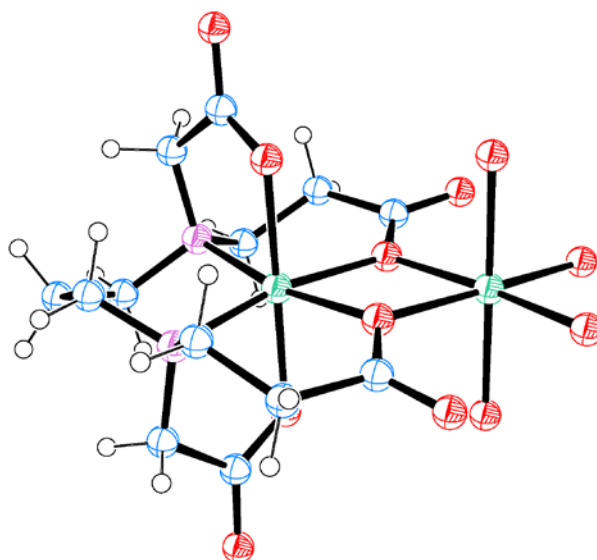
Никал поседује способност да гради велики број комплекса који садрже мешовите азотове и кисеоникове атоме донорског лиганда. Скоро сви ови комплекси показују или

квадратно-планарну или октаедарску координацију. Један од најједноставнијих N-O хелатних лиганда 1-амино-2-етанол (етанол-амин) може да се понаша као хексакоординовани трис хелат, $[\text{NiL}_3]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{I}, 1/2\text{SO}_4$) или квадратно-пирамидални *bis* хелат, $[\text{NiL}_2]\text{SO}_4$, при чему је први добијен из раствора $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$, а други из раствора MeOH под анхидрованим условима.^(28,29)

1.2.2. Хексакоординовани никал(II)-јон

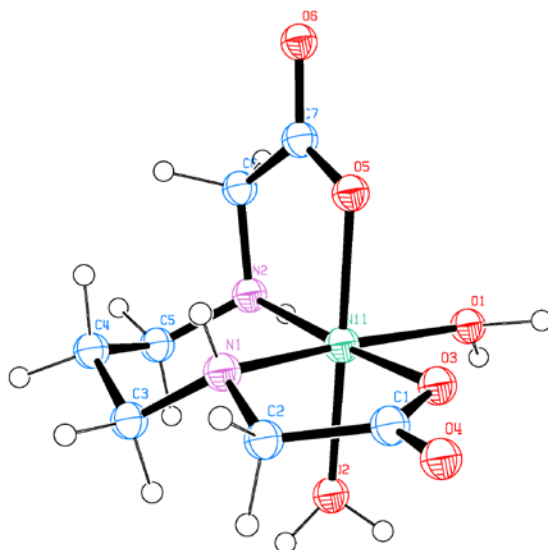
Комплекси никла(II) који су хексакоординовани имају псеудооктаедарску стереохемију. Углавном су високо-спински и нису нарочито стабилни. Типичан пример је светло зелени хексаакваникал(II) јон $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Ако молекуле воде заменимо лигандима као што су NH_3 или *en*, са јачим лигандним пољем настају одговарајући хексакоординовани комплекси *trans*- $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ плаве до зелене боје.

Лиганди $\text{H}_4\text{edda}p$ и $\text{H}_41,3\text{-pdda}p$ су структурно слични, и понашају се као хексадентатни лиганди. Међусобно се разликују по томе што приликом координације први формира петочлани етилендиамински, а други шесточлани 1,3-пропандиамински прстен. Као што се и очекује, због напона у екваторијалној равни, комплекс $\text{Ba}[\text{Ni}(\text{edda}p)] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ⁽³⁰⁾, даје само фаворизовани *trans*(O_5) геометријски изомер. $\text{H}_41,3\text{-pdda}p$ лиганд при координовању са никлом(II) гради два (од могућа три) геометријска изомера и то *trans*(O_5)- $\text{Na}_2[\text{Ni}(1,3\text{-pdda}p)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁽³¹⁾ (слика 7) и *trans*(O_5O_6)- $\text{Na}_2[\text{Ni}(1,3\text{-pdda}p)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Кристална структура доминантног, *trans*(O_5) геометријског изомера показује да је кристал изграђен из бинуклеарног хомометалног комплекса при чему је Ni1 атом окружен са N_2O_4 хромофором из $\text{H}_41,3\text{-pdda}p$ лиганда са два глицинато (R1 и R2) прстена у *trans* положају. Ni2 атом је координован са четири молекула воде и два мостна карбоксилатна кисеоникова атома. Оба октаедарски формирана окружења око централних атома су нерегуларна по облику и октаедарским *cis* угловима.



Слика 7. ORTEP шема $trans(O_5)-[Ni(1,3-pddadp)]^{2-}$ комплексног анјона

H_2eddp и $H_{2,3-pdda}$ су тетрадентатни лиганди који са никал(II) јоном дају октаедарске комплексе типа $[Ni(edda\text{-тип})(H_2O)_2]^{(32)}$, тако да након координације edda-тип лиганда преостала два места заузимају кисеоникови атоми из два молекула воде (слика 8).



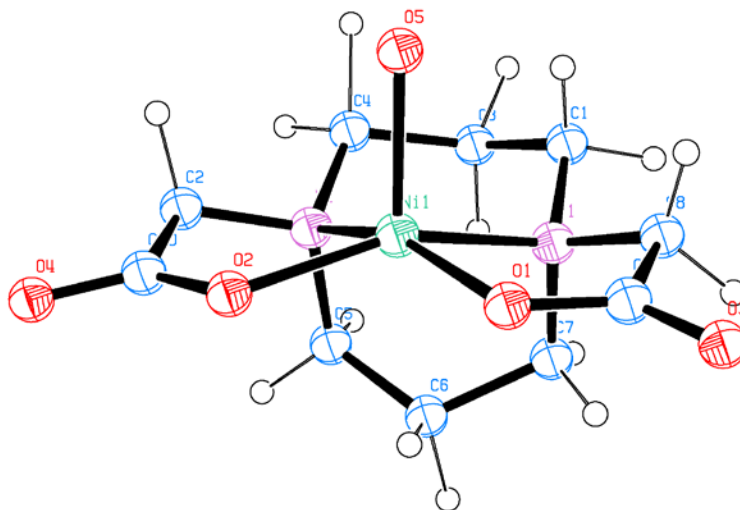
Слика 8. ORTEP шема $uns\text{-}cis-[Ni(pdda)(H_2O)_2]$ комплекса

1.2.3. Пентакоординовани никал(II)-јон

Са полидентатним лигандима као што су полиамини, полиарсини, полифосфини и сл. комплекси никла(II) су најчешће пентакоординовани. Познати су и комплекси никла(II) са монодентатним лигандима као што су $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ и $[\text{Ni}(\text{OAsMe})_5]^{2+}$. Пентакоординовани никал(II) комплекси имају структуру која је готово квадратно-пирамидална или тригонално-бипирамидална. У зависности од релативних вредности репулзија и енергије стабилизације лигандног поља, основно стање у овим комплексима, може да буде троструко дегенерисано (високо-спински комплекси) и дегенерисано (ниско-спински комплекси). Тако рецимо, од квадратно-пирамидалних комплекса $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ је ниско-спински а $[\text{Ni}(\text{OAsMe})_5]^{2+}$ је високоспински. Уопштено ниско-спински комплекси се формирају са доносним атомима као што су С, Р и Аs, који имају ниже вредности електронегативности, док високо-спинске комплексе формирају јако електронегативни донори као што су О и N.

У воденом раствору потенцијални хексадентат етилендиаминтетрасирћетна киселина формира веома стабилан 1:1 никал комплекс⁽³³⁾. Међутим, Everhart i Evilia су показали да је edta^{4-} пентакоординован лиганд у $\text{Ni}(\text{edta})^{2-}$, при чему некоординована ацетатна група повећава удео рацемизације комплекса. Овај комплекс у опсегу рН од 4 до 12 егзистира као хексакоординовани $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{edta})\text{H}_2\text{O}]$, а шесто место приликом координације заузима молекула воде. Комплекс у чврстом стању је добијен реакцијом H_4edta са никал(II)-хидроксидом и показује тетрагоналну дисторзију са две аксијалне везе дуже од нормалних. Кристална структура комплекса $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{edta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, који је изолован из киселог раствора, указује да су две ацетатне групе некоординоване и два молекула воде употпуњују хексакоординацију никла(II).⁽³⁴⁾

Legg и сарадници⁽³⁵⁾ су синтетисали комплекс никла(II) са DACODA лигандом (DACODA=1,5-дiazациклооктан-*N,N'*-дисирћетна киселина), квадратно-пирамидалне геометрије. Овај тетрадентатни лиганд заузима четири координациона места у комплексу са никлом(II), док пето место заузима молекула воде (слика 9).



Слика 9. ORTEP шема $[\text{Ni}(\text{DACODA})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ комплексног ањона

1.2.4. Тетракоординовани никал(II)-јон

Већина тетракоординованих никал(II) комплекса је квадратно-планарне геометрије. Псеудотетраедарски комплекси су ретки. Типичан пример псеудотетраедарског комплекса је тетрахалоникелат(II) $[\text{NiX}_4]^{2-}$. У зависности од координованог халогенида комплекс $\text{NiX}_2(\text{PR}_3)_2$ може да буде квадратно-планаран или псеудотетраедарски. Наиме, лиганди који су слабији донори фаворизују псеудотетраедарску структуру. Каква ће геометрија комплекса бити зависи и од температуре и концентрације.

У тетракоординованим комплексима никла(II) јаке Ni-L интеракције стабилизују планарну конфигурацију. Ови комплекси су често црвене или жуте боје. Пример квадратно планарног комплекса насталог из монодентатног лиганда је $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$.

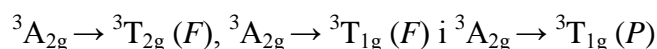
1.2.5. Спектрални прилаз тумачењу комплекса Ni(II) са лигандима edta-типа

1.2.5.1. Енергетско стање Ni(II) у солватном и хелатном окружењу

За апсорпционе спектре $[M(\text{edta-тип})]^-$ комплекса ефективна селекциона правила захтевају да прелази електричног дипола одговарају централним групама. За O_h и D_{4h} молекулске симетрије оператори су несиметрични, а d-d електронски прелази симетрични и ови прелази су, на бази електричног дипола, забрањени. За D_{4h} модел, два прелаза у области прве апсорпционе траке и само један у области траке више енергије (E-компонента) су, према магнетном диполу, дозвољена за оба, d^3 и d^6 -системе. За нецентросиметричну C_2 групу сви очекивани прелази су, према електричном и магнетном диполу, дозвољени.^(36,37)

Никал(II) гради комплексе различитог координационог броја (4, 5 и 6) у којима су заступљене све основне геометрије: октаедарска, тригонално-пирамидална, квадратно-пирамидална, тетраедарска и квадратно-планарна. У растворима Ni(II) комплекса се, не ретко, успоставља равнотежа између горе поменутих геометрија и ова равнотежа најчешће зависи од температуре и концентрације реактаната.

Електронски систем (d^8) Ni(II)-јона обезбеђује следеће термове сходно Russell-Saundersovom pravilu: 3F , 3P , 1G , 1D , и 1S . Октаедарска геометрија Ni(II) комплекса је доминантна. Основно стање у комплексима је $^3A_{2g}$ (високо-спински или ниско-спински комплекси) што зависи од релативних вредности међуелектронских репулзија и енергије стабилизације лигандног поља. Октаедарски Ni(II) комплекси су углавном високо-спински а њихов електронски спектар је условљен са три спински-дозвољена прелаза:



Апсорпциони максимум првог спински-дозвољеног прелаза лежи у области 5000-12000 cm^{-1} . Други апсорпциони максимум, условљен прелазом $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g} (F)$, лежи у области 12000-19000 cm^{-1} и у већини случајева је разложена на две компоненте као последица

спин-орбиталног купловања ${}^1E_g(D)$ нивоа са ${}^1T_{1g}$ нивоом. Трећи максимум, порекла P терма, налази се у области између 20000 cm^{-1} и 29000 cm^{-1} . У тетрагоналним комплексима, разлагањем енергетских нивоа, повећава се број теоријски очекиваних прелаза. Моларне апсорптивности поменутих прелаза су, опште узевши, веома блиске вредности 10, с тим што је трака највише енергије, у већини случајева, и најинтензивнија трака. За анализу електронског спектра октаедарских Ni(II) комплекса погодна је употреба Оргеловог дијаграма.

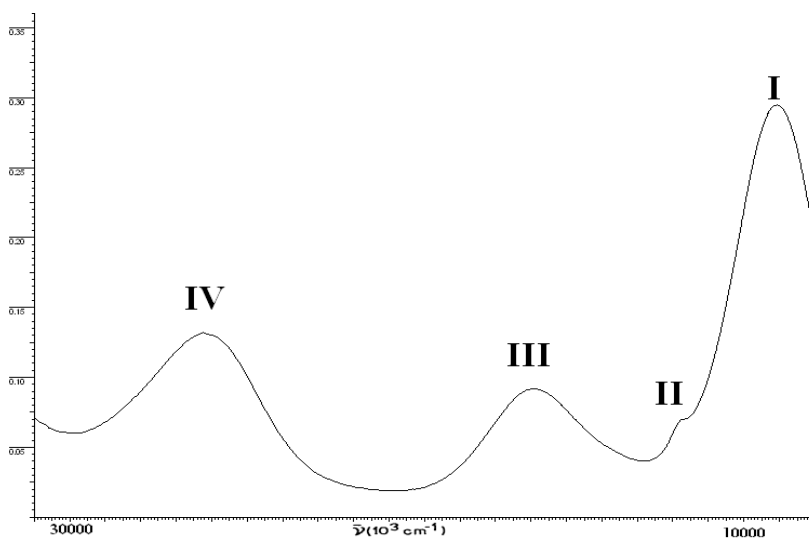
Ако edta лиганд има функцију пентадентатног лиганда, могућа су три геометријска изомера: *cis-eq*, *trans-eq* и *cis-polar*. Као што је већ поменуто, с обзиром на изражен напон у G-равни за случај хексадентатних edta комплекса, *cis-eq* геометрија пентадентатних комплекса нађена је у већем броју случајева прелазних метала, при чему шесто место у октаедру заузима (најчешће) молекула воде⁽³⁸⁾.

Испитивања од стране Јоргенсена⁽³⁹⁾ су показала да се edta лиганд у воденим растворима Ni(II) понаша, углавном, као пентадентат. Електронски спектар аква-супституисаног Ni(II)-edta комплекса (слика 10) показује четири апсорпционе траке условљене прелазима:

I	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$,	на 10100 cm^{-1}	($\epsilon = 31$)
II	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g(D)$,	на 12650 cm^{-1}	($\epsilon = 5$)
III	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$,	на 17000 cm^{-1}	($\epsilon = 8,3$)
IV	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$,	на 26200 cm^{-1}	($\epsilon = 12,2$)

Апсорпциони максимуми комплексних система Ni(II)-edta варирају са временом⁽³⁹⁾ што је последица постепеног формирања у раствору доминантних $[M(edta)(H_2O)]^{2-}$ комплекса. Даља истраживања су показала^(33,40) да формирање ових комплекса строго зависи од рН-вредности и да лиганд edta има функцију пентадентата (као доминантну) ван области рН = 4-12. На исте закључке упућују нас и испитивања 1H и ${}^{13}C$ NMR спектара на примерима Ni(II) система у присуству лиганда edta или његових деривата⁽⁴¹⁻⁴³⁾. Координациони број Ni(II) комплекса варира између 5 и 6, при чему се успоставља брза равнотежа између две форме комплекса; пентадентат-хексадентат. Положај равнотеже зависи од температуре и

структуре лиганда и по правилу је померен на страну пентадентатне форме комплекса. Изоловани "кисели" комплекси из таквих раствора, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^{(44)}$ и $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^{(45)}$ су изоморфни на шта указују резултати рендгеноструктурне анализе ових комплекса^(44,45). Иако је пентадентатна форма Ni(II)-edta комплекса доминантна у раствору, ипак су познате структуре већег броја Ni(II) комплекса у којима се лиганд edta понаша као хексадентат: $\text{Ni}[\text{Ni}(\text{edta})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}[\text{Ni}(\text{edta})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}[\text{Ni}(\text{edta})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{en})[\text{Ni}(\text{edta})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{en})_2[\text{Ni}(\text{edta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ni}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{edta})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ови системи Ni(II) комплекса представљају углавном полимерне структуре у којима варијације катјона, како је то нађено, незнатно утичу на дужине Ni-N и Ni-O веза. Комплекси ове врсте са двовалентним катјонима стабилизују хексадентатну координацију edta лиганда у комплексном ањјону.



Слика 10. Апсорпциони спектар $[\text{Ni}(\text{edta})]^{2-}$ комплекса

Лиганди edta-типа који поседују продужене карбоксилатне ланце ($\text{eddap}^{(30)}$, $\text{edtp}^{(30)}$, и $\text{SS-edds}^{(46-49)}$ формирају у растворима доминантне Ni(II) комплексе. Стабилна хексадентатна форма ових комплекса, у односу на систем Ni(II)-edta, може се тумачити чињеницом да поменути лиганди, при потпуном координовању, граде поред петочланих, и шесточлане хелатне прстенове. Структура ових хексадентатних комплекса верификована је рендгеноструктурном анализом на примерима комплекса $\text{trans}(\text{O}_5)\text{-}[\text{Ni}(\text{eddap})]^{2- (30)}$

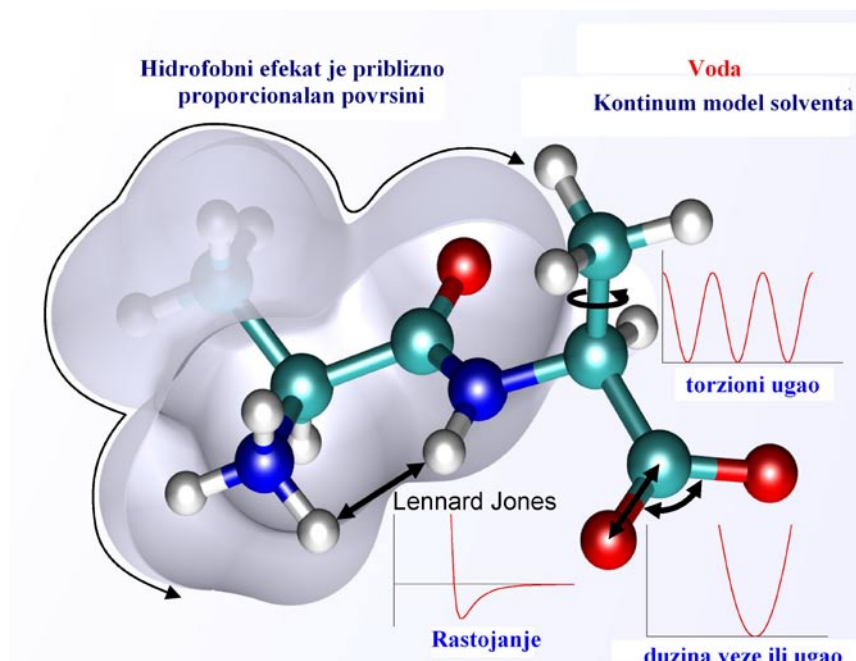
trans(O₅)-[Ni(SS-edds)]²⁻.⁽⁴⁷⁻⁴⁹⁾ Апсорпциони спектри ових комплекса, у складу са O_h моделом, поседују такође четири апсорпционе траке условљене d-d електронским прелазима. Апсорпционе траке I, III и IV ових комплекса су практично симетричне.

1.3. Компјутерска хемија

Компјутерска хемија нам даје информације које су комплементарне са експерименталним подацима за структуру, особине и реакције хемијских супстанци. При том се углавном примењују четири различите методе и то: молекуларна механика, семиемпиријске методе, *ab initio* и DFT (density functional theory). При том је наравно неопходно имати компјутер одређених перформанси (сасвим је довољан РС рачунар да би се одрадили многи компјутациони хемијски кодови као што су Spartan, HyperChem, Chem3D, Gaussian, Sybyl, МОРАС, GAMESS и сл).

1.3.1. Молекуларна механика

Молекуларна механика⁽⁵⁰⁾ се базира на математичком моделу молекула као скупа кугли, које одговарају атомима, а држе се међусобно опругама, које представљају везе (слика 11). Унутар система овог модела енергија молекула се мења са променом геометрије зато што се везе опиру истезању или савијању у односу на природну дужину веза и углова у молекулу, као што се кугле опиру када су сувише близу једне других. Молекуларно механички модел је дакле класична механика примењена на молекул тако да потпуно игнорише присуство електрона и наравно орбиталне интеракције, а атоми су сфере одређене масе међусобно повезани везама одређених дужина и углова, диедарских углова, Van der Waals-ових сила и електростатичких интеракција и сл.



Слика 11. Молекуларно механички приказ молекула (forcefield method)

У принципу молекуларна механика (ММ) користи механички модел молекула да пронађе геометрију минималне енергије (за флексибилне молекуле то су геометрије различитих конформера) (слика 11). Облик математичког изражавања енергије и параметри су одређени јачином поља тако да се често молекуларна механика назива и „forcefield“ метода или метода поља силе.

1.3.2. *Ab Initio* метода

Ab-initio lat. *ab initio* преведено на наш језик значи *први принцип* односно да је метода заснована на основним принципима. У пракси то су принципи квантне механике. Основ квантно механичких прорачуна лежи у решавању не релативистичке Schrödinger - ове једначине:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

где је \hat{H} -Хамилтонијанов оператор, E -енергија атома или молекула, а Ψ -таласна функција.

Да би се у компјутационом експерименту могле користити горе наведене једначине *ab initio* метода је морала да уведе неколико веома важних апроксимација:

- 1) Born-Orpheimer-ова: ова апроксимација уводи нуклеусе као непокретне (фиксирани) честице у простору.
- 2) Hartree-Fock-ова: апроксимација N-електронске таласне функције преко антисиметризованог производа N једноелектронских таласних функција које се називају Slater-ове детерминанте.
- 3) Линеарна комбинација атомских орбитала (LCAO): Молекулске орбитале (МО) представљене су као линеарна комбинација једноелектронских атомских орбитала употребом базних функција. Појединачна МО се дефинише као:

$$\phi = \sum_{i=1}^N a_i \phi_i$$

При чему базни сет представља сет од N функција ϕ_i , од којих је свака умножак са молекуларно орбиталним експандиционим коефицијентом a_i .

1.3.3. Semi-empirijske методе

Данас се на различите начине, на основу упрошћене Hartree-Fock-ове апроксимације, дефинишу различите semi-empirijske методе: уводи се компјутерско време приликом решавања N^4 интеграла; користе се апроксимације за лакше израчунавање корелационе енергије; узимају се у обзир само валентни електрони; занемарују се неки интегрални; користи се минимални базни сет и слично). На тај начин долази до промене Хамилтонијана тако да коришћена параметризација репродукује експерименталне податке.

Најчешће коришћене semi-empirijske методе су:

- Austin Model 1 (**AM1**)
- Parametric Method 3 (**PM3**)
- Тренутно најчешће коришћене: SAM1, МОРАС (**PM6**)

Semi-empirijske методе су врло брзе, погодне за велике молекуле, а дају добре квалитативне, а често и квантитативне резултате. Најчешће су погодне за израчунавања у растворима (најпогоднији су водени раствори). Једна од непогодности је што је немогуће извршити параметризацију свих атома. Такође постоје ограничења у односу на основно стање равнотежних геометрија.

1.3.4. Теорија функционала густине (DFT)

Корени DFT теорије су у радовима Thomas-а и Fermi-ја из 1920. године⁽⁵¹⁾ и у основи енергија основног стања система у коме се електрони крећу може да се изрази директно и само у односу на електронску густину. Hohenberg и Kohn⁽⁵²⁾ су, много касније (1964. год) дошли до релације из које се види да је енергија основног стања одређена искључиво одговарајућом електронском густином $\rho(\mathbf{r})$ (прва Hohenberg-Kohn-ова теорема):

$$E = E[\rho(\mathbf{r})]$$

друга Hohenberg-Kohn-ова теорема укључује израчунавање енергије следећи варијациони принцип за DFT, односно стање коме одговара енергија за било коју електронску густину у спољашњем потенцијалу, ρ_{trial} , тако да је израчуната енергија функционала виша или еквивалентна оној која одговара тачно одређеној густини основног стања:

$$E[\rho_{\text{trial}}] \geq E[\rho]$$

На тај начин тачна електронска енергија и густина основног стања могу да се израчунају без примене Schrödinger-ове једначине. У основи теорије је референтни систем од N неинтерагујућих електрона који се крећу уз ефективни екстерни потенцијал $v_s(\mathbf{r})$, такозвани Kohn-Sham-ов потенцијал, уместо електростатичког потенцијала $v(\mathbf{r})$ нуклеуса:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi = \epsilon \psi$$

Први члан у загради је уобичајени оператор кинетичке енергије. Неинтерагујући референтни систем има особине таласне функције, при чему је електронска густина за

разлику од Hartree-Fock-ове методе $3N$ димензионална. Уместо израчунавања комплетне N електронске таласне функције одређује се тотална електронска енергија и она је минимална када потиче од тачно одређене густине основног стања и одређена је релацијом:

$$E = T + V_{ext} + E_{sc} + E_{xc} \quad (1)$$

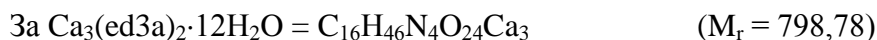
где први члан представља кинетичку енергију електрона система, а други привлачну силу између електронске густине и екстерног потенцијала. Трећи члан представља Coulomb - ове репулзије, а четврти такозвану променљиво-корелациону енергију. Променљиво-корелациона енергија је управо оно што је недостајало Hartree-Fock -овој теорији.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

2.1. Синтеза калцијумове соли етилендиамин-*N,N,N'*-трисирћетне киселине, $\text{Ca}_3(\text{ed3a})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

У раствор монохлорсирћетне киселине (56,7 g; 0,60 mola у 180 ml дестиловане воде) је додато 29,8 g (0,40 mola) калцијум хидроксида. При том се рН раствора променио са 1,0 на 11,7. Затим се, у наредних 10 минута додаје етилендиамин (12 g; 0,20 mola) укапавањем капалицом. Температура реакционе смеше је око 50°C без додатног загревања. Након 1 часа температура се повећа загревањем на 70°C и смеша меша на овој температури 5,5 часова. За време трајања реакције рН смеше се одржава на 7,5-8,0 додавањем чврстог калцијум хидроксида 41,4 g (0,56 mola). Након реакције, топла смеша се процеди кроз гушћу филтер хартију да би се одстранио вишак $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Филтрат се затим охлади на собну температуру и остави да стоји у фрижидеру преко ноћи. Бели талог, $\text{Ca}_3(\text{ed3a})_2$ се процеди, испере алкохолом, па етром и осуши на собној температури. Принос: 44,7 g (87% рачунато на полазну количину етилендиамина).

Анализа:



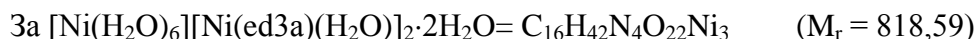
	С	Н	Н
<i>Израчунато:</i>	24,06;	5,80;	7,01;
<i>Нађено:</i>	23,87;	5,50;	6,72%.

2.2. Добијање хексаакваникал(II)-ди[(етилендиамин-*N,N,N'*-триацетато) акваникелата(II)] дихидрата, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{ed3a})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{Ca}_3(\text{ed3a})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (5,99 g; 0,0075 mola) је растворен у 40 ml воде и овом раствору је додат раствор NaOH добијен растварањем 1,80 g (0,045 mola) хидроксида у 5 ml воде. Талог $\text{Ca}(\text{OH})_2$ је одвојен цеђењем на вакууму, а затим је у филтрат додат раствор $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3,56 g; 0,015 mola у 15 ml воде). Добијена смеша се меша на 65°C у току 1 часа, а затим се суспензија плаве боје процеди и обесоли техником гел филтрације на Sephadex-у G-10 уз елуирање дестилованом водом. Обесољена суспензија светло зелене боје се нанесе на колону (4x40 cm) напуњену Dowex-ом 1-X8 у Cl^- облику (200-400 меша).

Колона се прво испира водом, а затим елуира 0,1 М раствором NiCl₂. Добијена трака је упарена на око 10 ml и обесољена на Sephadex-у G-10. Након што је елуат концентрован на запремину од 3 ml остављен је да кристалише неколико дана. Кристали плаве боје добијени су прекристализацијом из воде. Принос: 0,9 g. Тачка топљења: 245°C.

Анализа:



	C	H	N
<i>Израчунато:</i>	23,48;	5,17;	6,84;
<i>Нађено:</i>	23,50;	5,20;	6,80%.

2.3. Добијање кондензационе смеше која садржи етилендиамин-*N*-моносирћетну-*N,N'*-ди-3-пропионску киселину, H₃eda2p

Синтеза се састоји из следећих корака:

Раствор I: 40,0 g (0,17 mola у 51 ml воде) Nedma·2HCl·2H₂O се неутралише раствором NaOH (20,4 g; 0,51 mol).

Раствор II: 36,89 g (0,34 mola у 100 ml воде) 3-хлорпропионске киселине се охлади у леденом купатилу. Затим се неутралише хладним раствором NaOH (13,6 g; 0,34 mola) водећи рачуна да температура реакционе смеше не пређе 15°C.

Раствори I и II се помешају и добијена смеша се рефлуктује 6 часова на 57°C уз лагано укапавање раствора NaOH (20,4 g; 0,51 mola) и контролу рН вредности од 7-8. Затим се реакциона смеша упарава до одговарајуће запремине, а исталожени NaCl одвоји вакуум цеђењем. Запремина добијеног филтрата боје меда је 100 ml. Од добијеног филтрата узето је теоријских 0,040 mola киселине и извршено комплексирање са Ni.

2.4. Добијање натријум-[(етилендиамин-*N*-моносирћетне-*N,N'*- ди-3-пропионато(аква)никелата(II)] хептахидрата, $\text{Na}[\text{Ni}(\text{eda}2\text{p})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$

У 25ml (0,040 mola) конdezационе смеше која садржи $\text{H}_3\text{eda}2\text{p}$ киселину дода се раствор добијен растварањем 9,50 g (0.040 mola) $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Добијена смеша се загрева на 65°C уз мешање у трајању од 1 часа. Током реакције додаје се у капима раствор NaOH при чему се рН одржава на око 7-8. Тако добијена смеша се процеди и филтрат обесоли на колони напуњеној Sephadex-ом G-10 уз елуирање дестилованом водом. Обесољен филтрат се затим нанесе на колону (4x40 cm) која садржи Dowex 1-X8 у СГ облику (200-400 меша). Колона се испира водом, а затим елуира 0,1M NaCl . Елуат зелене боје се упари на малу запремину и поново обесоли. Након концентровања на одговарајућу запремину остави се да кристалише. Принос 0,5 g. Тачка топљења: 210°C .

Анализа:



	C	H	N
<i>Израчунато:</i>	24,76;	6,44;	5,78;
<i>Нађено:</i>	24,27;	5,92;	5,28%.

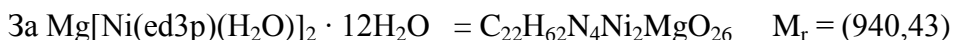
2.5. Добијање конdezационе смеше која садржи етилендиамин-*N,N,N'*-три-3-пропионску киселину, $\text{H}_3\text{ed}3\text{p}$

3-хлорпропионска киселина (1.51 g; 0,140 mola) растворена је у 25 ml воде уз мешање у леденом купатилу. Хладан раствор NaOH (5,6 g; 0,140 mol) се укапава тако да температура не пређе 15°C . Након тога дода се етилендиамин (2,4 g, 0,04 mmola) и добијена реакциона смеша меша без загревања у току 1h, након чега се температура повећа на 70°C уз додатак раствора NaOH (0,56 g; 0,140 mola).

2.6. Добијање магнезијум-ди[(етилендиамин - *N,N,N'*-три-3-пропионато(аква)никелата(II)] додекахидрата, $\text{Mg}[\text{Ni}(\text{ed3p})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Кондензационој смеси која садржи H3ed3p киселину додат је раствор $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (9,51g ; 0,40 mola). рН смеше регулисана је додатком NaOH (рН=11). Затим се реакциона смеша загрева на 65°C уз мешање у току 1h. Тако добијена смеша се процеди и филтрат обесоли на колони напуњеној Sephadex-ом G-10 уз елуирање дестилованом водом. Обесољен филтрат се затим нанесе на колону (4x40 cm) која садржи Dowex 1-X8 у Cl^- облику (200-400 меша). Колона се испира водом, а затим елуира 0,05M MgCl_2 . Добијене су две траке. Прва трака одговара $\text{Mg}[\text{Ni}(\text{ed3p})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ комплексу. Елуат ове траке се испари на мању запремину и обесоли. Да би смо добили кристал погодан за X-ray анализу користили смо Ba , Li и Na као контра јоне и раствараче као што су ацетон, етанол, метанол. Међутим, само је магнезијум дао светло плави пудер. Принос 0,35 g. Тачка топљења: 265°C .

Анализа:



	C	H	N
<i>Израчунато:</i>	28,10;	6,65;	5,96;
<i>Нађено:</i>	28,28;	6,34;	6,00%.

2.7. Добијање кондензационе смеше која садржи 1,2-пропандиамин-*N,N'*-дисирћетну киселину, H_2 1,2 - pdda и 1,2-пропандиамин-*N,N,N'*-трисирћетну киселину, H_3 1,2 - pd3a

9,45 g (0,1 mol) монохлорсирћетне киселине растворено је у 20 ml воде уз мешање у леденом купатилу. Хладан раствор NaOH (4,0 g; 0,1 mol) се укапава тако да температура не пређе 15°C . Након тога дода се 1,2-пропандиамин (3,7 g, односно 4,23 ml; 0,05 mola) и цела смеша загрева на $80-90^\circ\text{C}$ у току 3- 4 часа. Током реакције додаје се у капима раствор NaOH (8,0 g; 0,20 mola у 20 ml воде) при чему се рН одржава на око 11. Исталожени NaCl

одвоји се цеђењем. Запремина добијеног раствора боје меда је 20 ml, а смеша представља смешу пропандиамин поликарбоксилатних лиганада.

2.8. Добијање баријум-ди[(1,2-пропандиамин-*N,N,N'*-триацетато)(аква)никелат(II)] тетрахидрат, $\text{Ba}[\text{Ni}(1,2\text{-pd3a})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

0,025 mola кондензационе смеше која садржи H_2 1,2-pdda и H_3 1,2-pd3a комплексира се са 0,025 mola $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Добијена смеша се загрева на 60°C уз мешање у трајању од 30 min. Током реакције додаје се у капима раствор NaOH при чему се рН одржава на око 7-8. Тако добијена смеша тамно зелене боје се процеди при чему филтрат добије плаву боју. Добијени филтрат се обесоли на колони напуњеној Sephadex-ом G-10 уз елуирање дестилованом водом. Обесољен филтрат се затим нанесе на колону (4x40 cm) која садржи Dowex 1-X8 у Cl⁻ облику (200-400 меша). Колона се испира водом, а затим елуира 0,05M раствором BaCl_2 (са 0,5 ml/min). При елуирању са 0,05 M раствором BaCl_2 издваја се $\text{Ba}[\text{Ni}(1,2\text{-pd3a})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, као прва трака. Плаво зелена трака се упари на малу запремину и поново обесоли. Принос овог комплекса је 0,9 g. Тачка топљења: 220°C .

Анализа:



	C	H	N
<i>Израчунато:</i>	25,34;	4,49;	6,57;
<i>Нађено:</i>	25,48;	4,77;	6,70%.

2.9. Добијање кондензационе смеше која садржи 1,3-пропандиамин-*N,N,N'*-трисирћетну киселину, H_3 1,3-pd3a

Монохлорсирћетна киселина (11,5 g; 0,120 mola) је растворена у 42 ml дестиловане воде, а затим је додато 4,7 g (0,084 mola) калцијум оксида. При том се рН раствора променио са 1,0 на 11,2. Затим се током 10 минута додаје 3,11 g (0,042 mola) 1,3-пропандиамина укапавањем. Температура реакционе смеше је око 50°C без додатног загревања, а након 1 часа температура се повећа загревањем на 70°C и смеша меша на овој

температури 5,5 часова. За време трајања реакције рН смеше се одржава константном (7,5-8,0) додавањем чврстог калцијум оксида у количини 1,9 g (0,034 mmol). Топла реакциона смеша се процеди кроз гушћу филтер хартију да би се одстранио вишак $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Важно је нагласити да реакциона смеша (50 ml) садржи pd3a (50%), pdta (18%) и pdta (23%) лиганде.

2.10. Добијање кондензационе смеше која садржи 1,3-пропандиамин-*N,N'*-диацетато-*N'*-3-пропионску киселину, $\text{H}_3\text{1,3-pd2ap}$

Раствор I :

10,52 g (40 mmol) $\text{H}_2\text{1,3-pdda}\cdot 2\text{HCl}$ се раствори у 15 ml воде и дода му се раствор NaOH (6,40 g; 160 mmol у 16 ml воде) при чему је рН=5.

Раствор II:

3-хлорпропионска киселина (4,34 g; 40 mmol) се раствори у 8,8 ml воде и дода јој се раствор који је добијен растварањем 1,6 g NaOH (40 mmol) у 4 ml воде при чему је рН=11.

Раствори I и II се измешају (рН=9-10) и смеша загрева на 50°C два часа уз мешање. Затим се температура повећа на 70°C и настави загревање још 32 часа. За време реакције рН се одржава константно на рН=7-8 додатком NaOH. Реакциона смеша се процеди преко стакленог филтра за уклањање вишка NaOH и остави да лагано упарава на воденом купатилу на 40°C до запремине од 20 ml. Реакциона смеша је светло жуте боје.

2.11. Добијање калијум[(1,3-пропандиамин- *N,N,N'*-триацетато(аква)никелата(II)] трихидрата, $\text{K}[\text{Ni}(\text{1,3-pd3a})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

NaOH (2,52g; 63 mmol) се раствори у 5 ml дестиловане воде и дода раствору $\text{H}_3\text{1,3-pd3a}$ (25 ml). Раствор се процеди од $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Филтрату се дода раствор добијен растварањем 4,99 g; 21 mmol) у 8 ml дестиловане воде и раствор загрева на 65°C уз мешање у току 1 часа. Потом се реакциона смеша процеди и обесоли на колони напуњеној Sephadex-ом G-10 уз елуирање дестилованом водом. Обесољен филтрат се затим нанесе на

колону (5x60 cm) која садржи Dowex 1-X8 у СГ облику (200-400 меша). Колона се испира водом, а затим елуира 0,1М раствором КСl. Добијени елуат се упари и поново обесоли. Обесољени елуат се упари до запремине од 3 ml и остави да кристалише изнад етанола неколико дана. Плави кристали представљају комплекс $K[Ni(1,3-pd3a)(H_2O)] \cdot 3H_2O$. Принос: 1 g. Тачка топљења: 227°C.

Анализа:

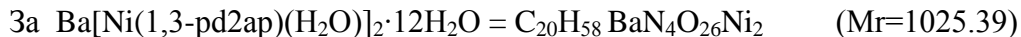


	C	H	N
<i>Изрaчунато:</i>	26,04;	5,10;	6,75;
<i>Нађено:</i>	27,00;	5,03;	6,85%.

2.12. Добијање баријум-ди[(1,3-пропандиамин- *N,N'*- диацетато- *N'-3'*- пропионато(аква)никелата(II)] додекахидрата, $Ba[Ni(1,3-pd2ap)(H_2O)]_2 \cdot 12H_2O$

9,50 g (40 mmola) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ се раствори у 26,66 ml vode (pH=2.84) и дода се раствору који садржи H_3 1,3-pd2ap (40 mmola). Добијена реакциона смеша се загрева уз мешање на 65°C у трајању од 1 часа и одржавање pH =7.58 уз помоћ NaOH. За време реакције и након филтрације реакциона смеша је плаве боје. Реакциона смеша се процеди, обесоли техником гел-филтрације на Sephadex G-10 колони уз елуирање дестилованом водом. Обесољен филтрат се затим нанесе на колону (4x40) која садржи Dowex 1-X8 у СГ облику (200-400 меша). Колона се испира водом, а затим елуира 0,05М раствором $BaCl_2$. Добијени елуат $Ba[Ni(1,3-pd2ap)(H_2O)]_2 \cdot 12H_2O$ је светло-плаве боје, упари се и поново обесоли. Обесољени елуат упаримо поново до запремине од 2 ml и оставимо да кристалише изнад етанола у току недељу дана. Принос: 1,25 g. Тачка топљења: 275°C.

Анализа:



	С	Н	Н
<i>Израчунато:</i>	23,43;	5,70;	5,46
<i>Нађено:</i>	23,20;	5,95;	5,16%.

2.13. Добијање 1,3-пропандиамин- *N,N,N'*-триацетато *N'*-3-пропионске киселине, H_4 1,3-pd3ap

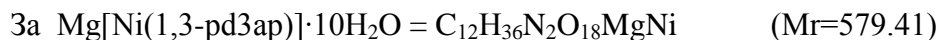
У 6,25 g (10 mmola) $\text{Ba}[\text{Cu}(1,3\text{-pd}3\text{ap})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ који садржи 1,37 g баријума (10 mmola) се додаје 0.1M H_2SO_4 како би се исталожио сав баријум као BaSO_4 . Исталожени BaSO_4 се одвоји цеђењем. Добијени филтрат (pH~1-2) се засити гасовитим H_2S . Суспензија црне боје садржи CuS који се одвоји цеђењем, а добијени филтрат се упари на малу запремину. pH филтрата дотера се до pH=2-3 додатком 6M HCl . Након тога раствор се остави да одстоји неколико дана у фрижидеру. Формирани безбојни кристали одвоје се вакуум цеђењем. Принос: 3,04 g (95%).

2.14. Добијање магнезијум[(1,3-пропандиамин- *N,N,N'*-триацетато-*N'*-3-пропионато)никелата(II)] декахидрата, $\text{Mg}[\text{Ni}(1,3\text{-pd}3\text{ap})] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

У 10 ml раствора који садржи 2,00 g (6.25 mmola) H_4 1,3-pd3ap додаје се раствор NaOH (0,56 g; 14 mmola у 5 ml воде) како би pH раствора била ~9. Новонасталом раствору додаје се раствор $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,48 g; 6,25 mmola у 10 ml воде) при чему се мења pH раствора на ~5. Добијени раствор плаве боје се загрева на 65°C уз мешање у току 1 часа. Запремина раствора се одржава константном уз додаток топле воде. Реакциона смеша се процеди и добијени филтрат се обесоли на колони напуњеној Sephadex-ом G-10 (2,5x40 cm) уз елуирање дестилованом водом. Обесољен филтрат плаве боје се затим нанесе на колону (5x60 cm) која садржи Dowex 1-X8 у CГ облику (200-400 меша). Колона се испира

водом, а затим елуира 0,1М раствором MgCl₂. Добијена је једна трака. Елуат добијене траке се упари до 10 ml и поново обесоли на Sephadex G-10 (2,5x40 cm) колони уз елуирање дестилованом водом. Обесољен елуат се упари на запремину од 3 ml и остави у ексикатору изнад етанола неколико дана. Пудер плаве боје се издвоји цеђењем и осуши на ваздуху. Принос: 0,80 g (22%). Тачка топљења: 218 °С.

Анализа:



	С	Н	Н
<i>Израчунато:</i>	24,87;	6,26;	4,83;
<i>Нађено:</i>	24,61;	6,12;	4,91%.

2.15. Добијање баријум (1,3-пропандиаминтетраацетато)дихидрата, Ва₂ 1,3-pdta·2H₂O

Баријумова со 1,3-пропандиаминтетрасирћетне киселине припремљена је по поступку Weyh-a и Hamm-a⁽⁵³⁾ уз мале измене. Кондензационој смеши 1,3-пропандиамина (15 g; 0,20 мола) и хлорсирћетне киселине (96 g; 0,91 mol) додаје се водени раствор КОН. Исталожени КСl се одвоји цеђењем. Добијеном филтрату дода се раствор ВаCl₂·2H₂O (98 g; 0,40 мола у 200 ml воде) и новонастала смеша загрева на 90°С у току 2 часа. Исталожени Ва₂ 1,3-pdta·2H₂O, који је практично нерастворан у води, процеди се, испере топлом водом и осуши на ваздуху (~100 g).

Анализа:



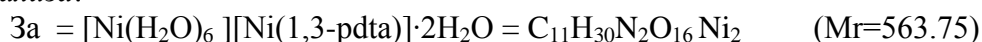
	С	Н	Н	Ва	H ₂ O
<i>Израчунато:</i>	21,55;	2,96;	4,57;	44,81;	5,88;
<i>Нађено:</i>	21,04;	2,63;	4,53;	44,74;	5,90%

Баријумова со лиганда директно је искоришћена за синтезу одговарајућих хексадентатних Ni(II) комплекса.

2.16. Добијање хексаакваникал-бис[(1,3-пропандиаминтетраацетато) никелата(II)] дихидрата, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

8,43 g (30 mmola) $\text{NiSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворено је у 80 ml воде и добијени раствор се загрева на 80°C 10min. Овом раствору додато је 18,39 g (30 mmola) $\text{Ba}_2(1,3\text{-pdta})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и добијени светло-плави раствор загрева се на 80°C још 3 часа. За време овог процеса запремина реакционе смеше се одржава константно додатком топле воде и уз одржавање $\text{pH}=7$. Након тога исталожени BaSO_4 се одвоји цеђењем а филтрат упари на 60 ml и нанесе на колону (5x60 cm) која садржи Dowex 1-X8 у Cl^- облику (200-400 меша). Колона се испира водом, а затим елуира 0,05M раствором BaCl_2 ($0,5 \text{ ml min}^{-1}$). Добијена је трака наелектрисања -2, чији се елуат упари до 150 ml и остави на собној температури неколико дана. Исталожени $\text{Ba}[\text{Ni}(1,3\text{-pdta})]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ се одвоји цеђењем. 1,28 g (2 mmola) $\text{Ba}[\text{Ni}(1,3\text{-pdta})]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ се раствори у мало воде. Овом раствору дода се 0,56 g (2mmola) $\text{NiCl}_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ раствореног у мало воде. Исталожени BaSO_4 се одвоји цеђењем, а филтрат се упари на малу запремину и остави на собној температури неколико дана. Плави кристали се процеде, исперу етанолом и етром и осуше. Принос: 0,93 g (83%). Тачка топљења: 181°C .

Анализа:



	C	H	N
<i>Израчунато:</i>	23,44;	5,36;	4,97;
<i>Нађено:</i>	23,70;	5,42;	5,01%.

2.17. Елементарна микроанализа

Елементарне микроанализе за C, H и N параметре рађене су у Микроаналитичком одељењу Хемијског факултета, Универзитета у Београду.

2.18. Тачка топљења

Тачке топљења су мерене помоћу Stuart уређаја са тачношћу $\pm 1^\circ\text{C}$.

2.19. Електронски апсорпциони спектри

Помоћу Perkin-Elmer Lambda double-beam UV-VIS спектрофотометра снимљени су електронски апсорпциони спектри. За снимање спектра су коришћени водени раствори концентрације $1 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$.

2.20. Инфрацрвени спектри

Инфрацрвени спектри су снимљени у области од $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ помоћу спектрофотометра Perkin-Elmer FT-IR 31725K (КВг-техника).

2.21. Рендгенска структурна анализа

Рендгенска структурна анализа комплекса рађена је на дифрактометру типа *Bruker SMART APEX CCD* применом графитно-монохроматске MoK_α радијације ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) на 100 K . Методом најмањих квадрата одређени су параметри јединичне ћелије. Мерени интензитети су кориговани Lorenzovim поларизационим фактором. Атоми у молекулу тежи од водоника су одређени на бази анизотропних супституисаних параметара. Дефинитивна означавања су урађена на бази SHELXL⁽⁵⁴⁾ програма. Обрада дифракционих података и решење кристалне структуре урађено је на Универзитету у Гронингену, у Холандији. За ову сврху употребљени су програми *PLUTO*⁽⁵⁵⁾, *PLATON*⁽⁵⁶⁾ и *ORTEP*⁽⁵⁶⁾. Коначне атомске координате за неводоникове атоме испитиваних комплекса су дате у Прилогу овог рада.

2.21. (а) Рендгено структурна анализа за $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{ed3a})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Кристал плаве боје димензија 0.41x0.32x0.23 кристалише у облику моноклиничног кристалног система у $P2_1/c$ просторној групи. Параметри јединичне ћелије одређени су методом најмањих квадрата. За одређивање параметара јединичне ћелије употребљено је 3664 рефлексиија од којих је 3406 рефлексиија имало $F_o \geq 4.0 \sigma(F_o)$ за 289 параметара. Остали кристалографски подаци и експериментални детаљи су дати у табели 1.

 Табела 1. Кристалографски подаци за $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{ed3a})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Емпиријска формула	$[\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_2\text{NiO}_7] \cdot 0.5[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}$
Молекулска тежина	409.30
Просторна група	$P2_1/c$
Кристални систем	моноклиничан
Параметри ћелије:	
a (Å)	14.5085(6)
b (Å)	11.3862(5)
c (Å)	9.0971(4)
β , deg	96.196(1)
V (Å ³)	1494.03(11)
Z	4
D_x (g·cm ⁻³)	1.820
Димензије кристала (mm)	0.41 x 0.32 x 0.23
Број рефлексиија за параметре	3664
Ћелије (2θ oblast) (°)	2.28 - 29.61
$F(000)$	852
μ (cm ⁻¹)	19.7
Температура (K)	100(1)
Индекс опсега	h: -19→19; k: -15→15; l: -11→12
$2\theta_{\text{max}}$ (°)	2.82, 28.28
Радијација $\lambda(\text{MoK}_\alpha)$ (Å)	0.71073
Број сакупљених рефлексиија	13413
Број употребљених рефлексиија	3664
Data with criterion: ($F_o \geq 4.0 \sigma(F_o)$)	3406
$\text{Goof} = S = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	1.048
Weighting scheme: a, b	0.0360, 0.8960 ^(a)
$R(F) = \sum(F_o - F_c) / \sum F_o $	0.0241

$$^a w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP] \text{ and } P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2] / 3$$

2.21. (б) Рендгеноструктурна анализа за $K[Ni(1,3-pd3a)(H_2O)] \cdot 3H_2O$

Комплекс $K[Ni(1,3-pd3a)(H_2O)] \cdot 3H_2O$ кристалише у просторној групи $P-1,2$ триклиничног кристалног система. Параметри јединичне ћелије одређени су методом најмањих квадрата. За одређивање параметара јединичне ћелије употребљено је 3710 рефлексија од којих је 3596 рефлексија имало $F_o \geq 4.0 \sigma(F_o)$ за 292 параметара. Остали кристалографски подаци су дати у табели 2.

 Табела 2. Кристалографски подаци за $K[Ni(1,3-pd3a)(H_2O)] \cdot 3H_2O$

Емпиријска формула	$K^+[C_9H_{15}N_2NiO_7] \cdot 3H_2O$
Молекулска тежина	415.06
Просторна група	$P-1, 2$
Кристални систем	триклинични
Параметри ћелије:	
a (Å)	7.2681(5)
b (Å)	7.9578(6)
c (Å)	15.377(1)
α , deg	86.982 (1)
β , deg	78.640(1)
γ , deg	63.532(1)
V (Å ³)	779.93(9)
Z	2
D_c (g·cm ⁻³)	1.767
Димензије кристала (mm)	0.47 x 0.43 x 0.39
Број рефлексија за параметре	3710
Ћелије (2θ oblast) (°)	2.70 - 29.70
$F(000)$	432
μ (cm ⁻¹)	15.64
Температура (К)	100(1)
$2\theta_{max}$ (°)	3.12, 28.28
Радијација $\lambda(MoK_\alpha)$ (Å)	0.71073
Број сакупљених рефлексија	7144
Број употребљених рефлексија	3710
Data with criterion: ($F_o \geq 4.0 \sigma(F_o)$)	3596
$Goof = S = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	1.033
$wR(F^2) = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	0.0626
Максимална и минимална висина	-0.87, 0.93(6)
У коначној ΔF мапи (e·Å ³)	

2.21. (в) Рендгеноструктурна анализа за $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Кристал плаве боје димензија 0.51x0.31x0.25 кристалише у облику орторомбичног кристалног система у *Pnna* просторној групи. Параметри јединичне ћелије одређени су методом најмањих квадрата. За одређивање параметара јединичне ћелије употребљено је 9589 рефлексција од којих је 2608 рефлексција имало $F_o \geq 4.0 \sigma(F_o)$ за 203 параметара. Остали кристалографски подаци су дати у табели 3 .

Табела 3. Кристалографски подаци за: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Емпиријска формула	$\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_{16}\text{Ni}_2$
Молекулска тежина	563.75
Просторна група	<i>Pnna</i> , 52
Кристални систем	орторомбичан
Параметри ћелије:	
<i>a</i> (Å)	13.2024(5)
<i>b</i> (Å)	11.6024(4)
<i>c</i> (Å)	13.6017(5)
<i>V</i> (Å ³)	2083.50(13)
<i>Z</i>	4
<i>D_c</i> (g·cm ⁻³)	1.797
Димензије кристала (mm)	0.51 x 0.31 x 0.25
Број рефлексција за параметре	4657
Ћелије (2θ oblast) (°)	2.31 - 29.70
<i>F</i> (000)	1176
μ (cm ⁻¹)	18.9
Температура (К)	100(1)
$2\theta_{\text{max}}$ (°)	2.31, 29.70
Радијација $\lambda(\text{MoK}\alpha)$ (Å)	0.71073
Број сакупљених рефлексција	2828
Број употребљених рефлексција	203
Максимална и минимална висина	-0.51,0.44(9)
Data with criterion: ($F_o \geq 4.0 \sigma(F_o)$)	2608

2.22. Компјутерске методе

MM+ (Hyperchem7.01⁽⁵⁷⁾) поље силе је употребљено за преоптимизацију комплекса а затим су овако добијене структуре оптимизоване употребом ADF2007.01 софтвера⁽⁵⁸⁾. Amsterdam Density Functional (ADF) програм развијен од стране Baerends et al., који је паралелизован и линеаризован од стране Fonseca Guerra et al., коришћен је за сва израчунавања геометрија. Користећи процедуру развијену од стране Boerrigter, te Velde, и Baerends-а изведена је нумеричка интеграција. МО-е су биле развијене у великом неконтрахованом сету Slater-тип орбитала (STOs) које су садржавале дифузне функције: TZP and TZ2P. TZP базни сет је сет троструког квалитета и у односу на све атоме проширен са једним сетом поларизационих функција: 3d на C, N, O. TZ2P базни сет представља сет троструког квалитета у односу на све атоме проширен са два сета поларизационих функција: 4p и 4d на Ni металу. 1 s љуска угљеника, азота и кисеоника као и 2p љуска метала је била третирана апроксимацијом замрзнуте коре (frozencore FC approximation). Геометрије су израчунаване користећи апроксимацију локалне густине LDA са не-локалном корекцијом изменљиво-корелационог потенцијала PW91: Perdew изменљиви и Wang корелациони⁽⁵⁸⁾. Користећи се техникама аналитичког градијента оптимизоване су геометрије. Све оптимизације су биле изведене уз употребу COSMO модела (Conductor like Screening Model COSMO) солватационог ефекта. Овај модел је коришћен за симулацију ефекта воде као растварача уз примену свих default параметара који садрже ADF програм за ову методу. Single point прорачуни су изведени уз употребу исте комбинације базног сета и изменљиво-корелационог потенцијала. Одсуство негативних фреквенција у резултатима израчунавања указивало је на чињеницу да су све структуре у енергетском минимуму на површини потенцијалне енергије. Zero-point вибрационе корекције (ZPE) су биле изведене након израчунавања фреквенција. Користећи се Gaussian03 E01⁽⁵⁹⁾ програмским пакетом DFT енергије испитиваних молекула су израчунаване. Структуре су биле оптимизоване уз накнадне Single-point прорачуне уз употребу B3LYP/TZVP⁽⁵⁹⁾ метод/базни-сет комбинације. Zero-point вибрационе енергије (ZPE) су биле кориговане након израчунавања фреквенција. Одсуство негативних фреквенција указивало нам је на чињеницу да су све структуре у енергетском минимуму на површини потенцијалне енергије.

Користећи метод анализе природних везних орбитала (natural bond orbital analysis NBO)⁽⁶⁰⁾ развијених од стране Weinhold-a *et al.* израчунаване су атомске шарже и делокализационе енергије. GenNBO програм је коришћен за детаљну анализу природних везних орбитала (natural bond orbital analysis NBO).

За израчунавање молекулских инетракција између [LNi] и воде користили смо NEDA анализу (NEDA = Natural Energy Decomposition Analysis).^(61,62)

3.РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

3.1. СИНТЕЗА И МОЛЕКУЛСКА СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА НИКЛА(II) СА НЕСИМЕТРИЧНИМ ЛИГАНДИМА EDTA-ТИПА

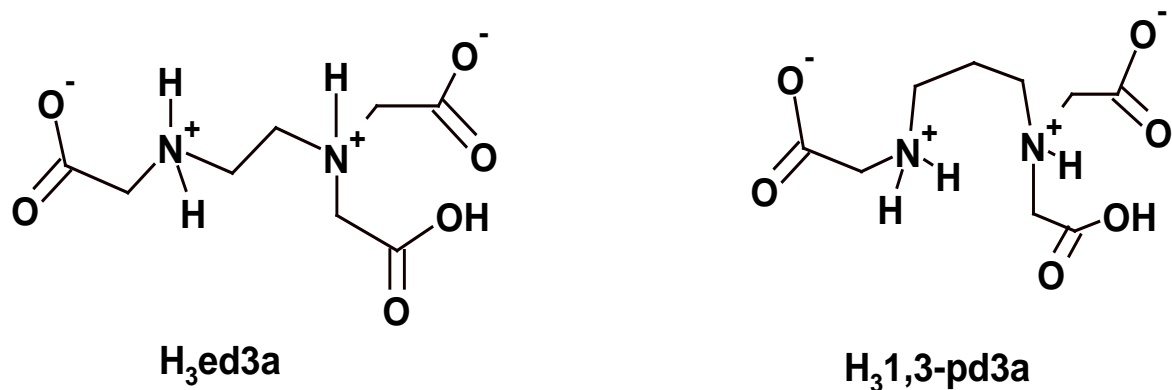
3.1.1. Структурна и конфигурациона анализа комплекса никла(II) са несиметричним лигандима EDTA-типа

3.1.1.1. Добијање несиметричних диаминополикарбоксилатних лиганата EDTA-типа и одговарајућих комплекса никла(II).

Геометријска изомерија

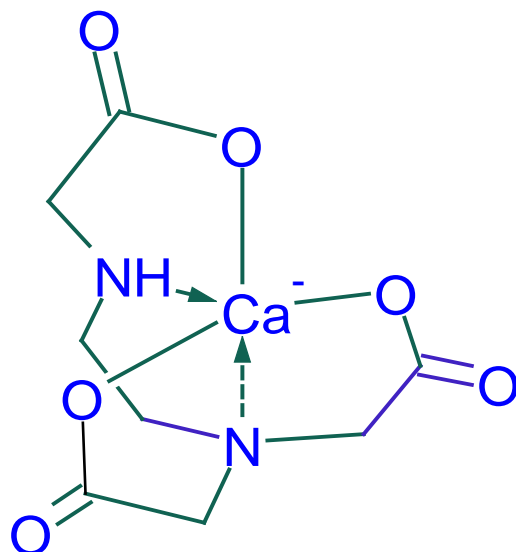
Геометрија система строго зависи од електронске (d^n) конфигурације централног јона М, јачине лигандног поља (ЈЛП) у равни (стабилизација лигандног поља), величине централног јона^(8,9) и величине карбоксилатних прстенова тј. леђног алкилдиаминског (Т) прстена. Под термином несиметрични подразумевају се сви они лиганди који не поседују најмање C_2 осу симетрије (слика 3).

У овој дисертацији, у случају пентадентатних диаминотрикарбоксилатних лиганата синтетисани су и употребљени за добијање одговарајућих комплекса никла лиганди: етилендиамин- N,N,N' -трисирћетна киселина (H_3ed3a), етилендиамин- N,N,N' -три-3-пропионска киселина (H_3ed3p), етилендиамин- N -моноацетат- N,N' -ди-3-пропионска киселина (H_3eda2p), 1,3-пропандиамин- N,N,N' -трисирћетна киселина ($H_31,3-pd3a$), 1,2-пропандиамин- N,N,N' -трисирћетна киселина ($H_31,2-pd3a$) и 1,3-пропандиамин- N,N' -диацетат- N -3-пропионска киселина ($H_31,3-pd2ap$).



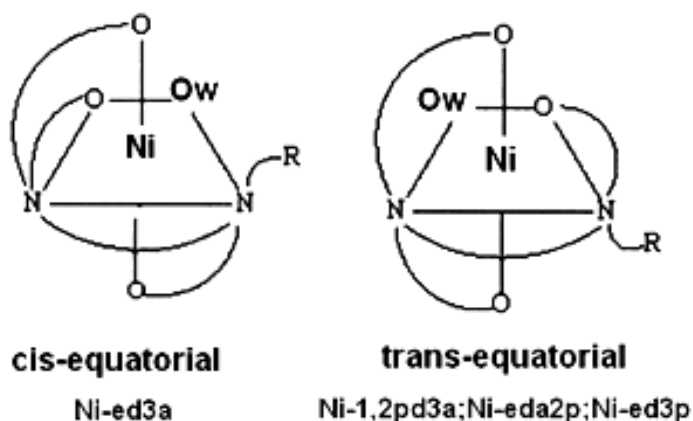
Слика 12. Zwitter јонски облици пентадентатних киселина

Ови лиганди су добијени кондензационом методом полазећи од неутралисане монохлорсирћетне киселине (у случају H₃ed3a, H₃eda2p, H₃1,2-pd3a, H₃1,3-pd3a, H₃1,3-pd2ap) као и 3-хлорпропионске киселине (у случају H₃ed3p, H₃eda2p, H₃1,3-pd2ap). У синтези су коришћени етилендиамин (у случају H₃ed3a, H₃ed3p, H₃eda2p), 1,2-пропандиамин (у случају H₃1,2-pd3a) и 1,3-пропандиамин (у случају H₃1,3-pd3a, H₃1,3-pd2ap). Реакциона смеша са H₃ed3a киселином је неутралисана суспензијом калцијум-хидроксида што је довело до драстичног побољшања приноса (приближно 90%). Ово се објашњава чињеницом да калцијумов јон гради са ed3a јоном стабилан комплекс и на тај начин фаворизује грађење диамино трикарбоксилата у односу на преостала два могућа: диаминодикарбоксилат и диаминотетракарбоксилат (слика 13).



Слика 13. Комплекс калцијума и ed3a лиганда

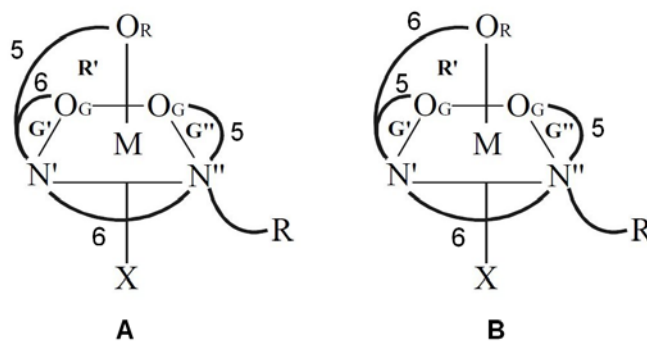
У случају H_3eda2p , H_3ed3p , $H_31,2-pd3a$, $H_31,3-pd3a$ и $H_31,3-pd2ap$ киселина добили смо кондензационе смеше, које смо користили за комплексирање са $Ni(II)$ солима. Сви комплекси добијени су комплексирањем $Ni(II)$ хлорида са неутралисаним киселинама под условима описаним у експерименталном делу. При том смо користили хроматографске методе за раздвајање $Ni(II)$ комплекса. Успели смо да синтетичемо: плаве кристале $[Ni(H_2O)_6][Ni(ed3a)(H_2O)]_2 \cdot 2H_2O$, зелени комплекс $Na[Ni(eda2p)(H_2O)] \cdot 7H_2O$, светлоплави $Mg[Ni(ed3p)(H_2O)]_2 \cdot 12H_2O$ и плаво-зелени $Ba[Ni(1,2-pd3a)(H_2O)]_2 \cdot 4H_2O$ комплекс. На слици 14 приказани су изоловани изомери $Ni(II)$ комплекса. У случају $[Ni(H_2O)_6][Ni(ed3a)(H_2O)]_2 \cdot 2H_2O$ пронађено је да је *cis-equatorial*-на геометрија најстабилнија, што је и кристалографски потврђено. Што се тиче остала три комплекса најзаступљенији изомер је *trans-equatorial* (у случају $Na[Ni(eda2p)(H_2O)] \cdot 7H_2O$, $Mg[Ni(ed3p)(H_2O)]_2 \cdot 12H_2O$ и $Ba[Ni(1,2-pd3a)(H_2O)]_2 \cdot 4H_2O$), што и компјутерски моделинг предвиђа.



Слика 14. Геометријски изомери Ni(II) комплекса са ed3a-типом лигананда

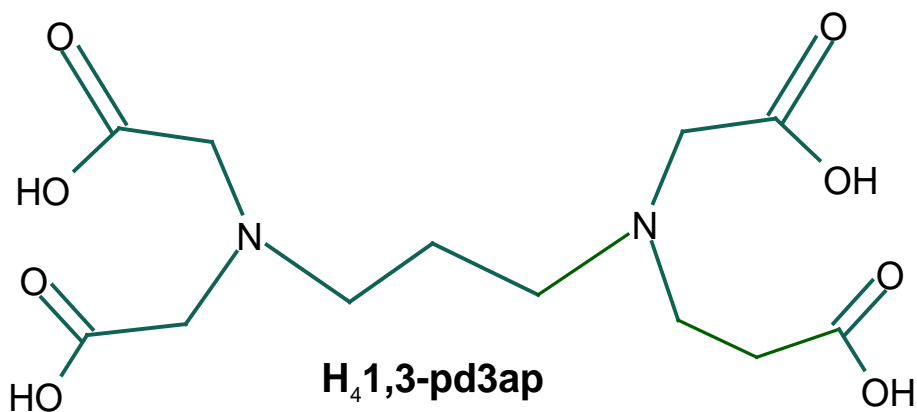
Јони метала, као што су Co(III), Cr(III) и X монодентатни лиганди у реакцији са ed3a такође дају *cis-equatorial*-ну геометрију као фаворизовану, што је кристалографски потврђено⁽²²⁻²⁴⁾. Осим тога, кристалографска [M(ed3a)(H₂O)]⁻ јединица [M=Ni(II), Cu(II)] је изоморфна са усвојеном *cis-equatorial*-ном геометријом и није уобичајена за Ni(II) комплексе. У случају H₃ed3p киселине *trans-equatorial*-на октаедарска геометрија је верификована и у случају Cr(III)⁽¹⁷⁾.

Такође, у случају K[Ni(1,3-pd3a)(H₂O)]·3H₂O пронађена је и рендгеноструктурном анализом потврђена *cis-polar* геометрија. У случају H₃1,3-pd2ap киселине, након комплексирања са металним јоном можемо очекивати два различита *cis-polar* изомера (слика 15), и то *cis-polar(A)* са петочланим ацетатним прстеном у аксијалном положају и *cis-polar(B)* са аксијалним β-пропионским прстеном. Да би смо истражили геометрију комплекса Ba[Ni(1,3-pd2ap)(H₂O)]₂·12H₂O анализирали смо и упоређивали спектралне резултате и резултате рачунарске методе (Gaussian, Firefly и NBO/NEDA). Добијени резултати омогућили су нам боље разумевање енергетских и структурних параметара.



Слика 15. *Cis-polar* изомери хексакоординаних $[M(1,3-pd2ap)(H_2O)]$ комплекса

Несиметрични хексадентатни лиганд ЕДТА-типа као што је $H_41,3-pd3ap$ награђен је у овом раду стандардном кондензационом техником полазећи од алкилдиамина и одговарајуће хлор-карбонске киселине (Слика 16).



Слика 16. Несиметрични хексадентатни $H_41,3-pd3ap$ лиганд

Синтетисани лиганди су употребљени за синтезу одговарајућих хексадентатних комплекса никла (II). Имајући у виду састав и конфигурацију $H_41,3-pd3ap$ киселине, теоријски овај лиганд може након координације да награди два могућа геометријска изомера *trans*(O_5) и *trans*(O_5O_6) (Слика 6.). Пошто се $H_41,3-pd3ap$ киселина у комплексу бакра(II) понаша као пентадентат са једним откаченим прстеном^(необјављени резултати, Матовић и сарадници), желели смо да

установимо понашање овог лиганда у комплексу никла (II). Међутим, овај лиганд се координује ипак као хексадентат у поменутом комплексу, што ћемо видети у даљој дискусији.

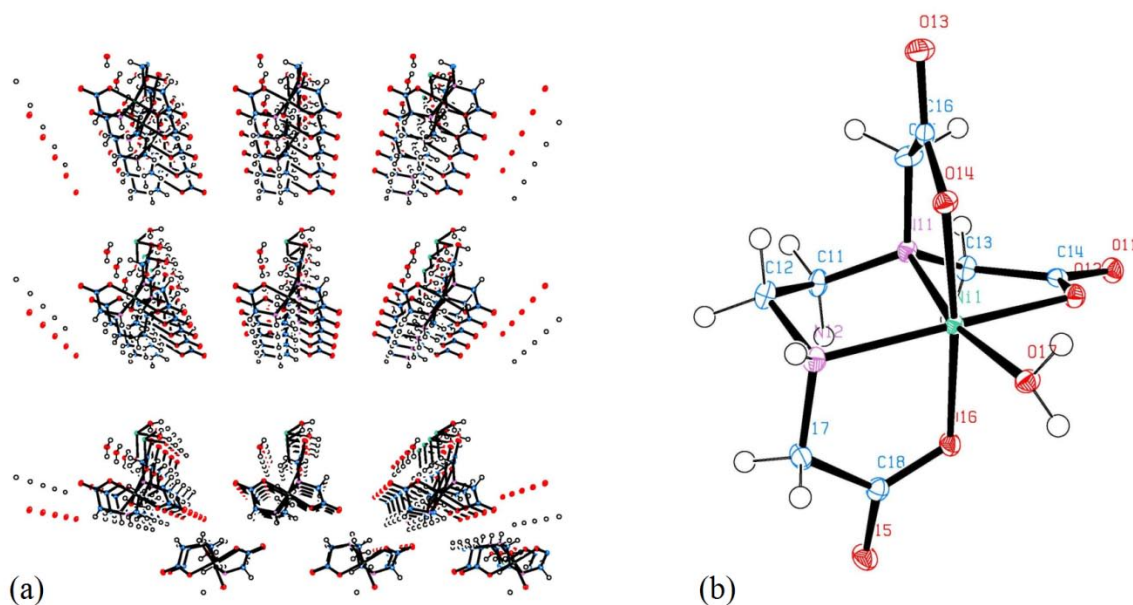
Успели смо да наградио нови комплекс светло плаве боје $\text{Mg}[\text{Ni}(\text{l},3\text{-pd3ap})]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и плави $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{l},3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Геометријска структура мање напетог изомера *trans*(O₅) за комплекс $\text{Mg}[\text{Ni}(\text{l},3\text{-pd3ap})]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ је предвиђена на бази спектралне анализе (IR, UV/Vis), као и компјутерског моделирања оба могућа изомера уз употребу DFT модела (видети касније део који се односи на Компјутерску хемију). У случају $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{l},3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ добили смо кристал плаве боје чија је геометрија верификована X-гау геометријском анализом.

3.2. РЕЗУЛТАТИ XRD АНАЛИЗА ИСПИТИВАНИХ NI(II) КОМПЛЕКСА

3.2.1. Молекулска структура $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{ed3a})(\text{H}_2\text{O})]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Структурни дијаграм *cis-eq* $[\text{Ni}(\text{ed3a})(\text{H}_2\text{O})]^-$ ањона са усвојеном атомском нумерационом шемом као и просторни распоред дати су на слици 17. Свака асиметрична јединица садржи једну јединичну формулу која се састоји од три целине: ањонског Ni-комплекса, половине катјонског Ni-комплекса и солватног молекула воде. Никал (II) у катјонском делу комплекса налази се на центру инверзије, окружен са шест молекула воде. Моноклинична јединична ћелија садржи десет јединица: два катјона, четири ањона и четири молекула воде. *Cis-equatorial*-на $[\text{Ni}(\text{ed3a})(\text{H}_2\text{O})]^-$ јединица садржи Ni (II) атом у дисторгованом октаедарском N_2O_4 окружењу. Екваторијална раван зато обухвата један петочлани диамински прстен, један ацетатни петочлани прстен и један молекул воде док аксијални положај заузимају два ацетатна прстена. Постоје две дуже екваторијалне везе Ni-N12(2.1108(13) Å) и Ni-O12(2.123(1) Å). Остала растојања су у распону од 2.0185(10) Å до 2.0820(12) Å) и упоредива су са оним дужинама које су присутне у сродним комплексима овог типа. Растојање између Ni (II) и воде је 2.123(1) Å (Ni-O12). *Cis* - углови су у распону од 79.56(4) Å до 104.49(5) Å, а *trans*- углови крећу се у опсегу од 160.75(5) Å до 174.19(4) Å. Ањонска јединица $[\text{Ni}(\text{ed3a})(\text{H}_2\text{O})]^-$ садржи другачије

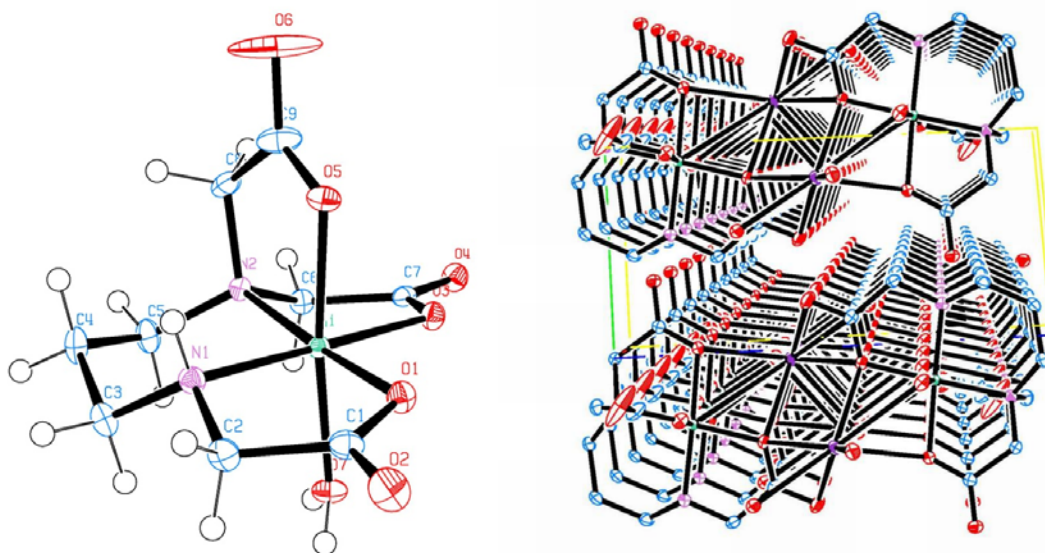
конформације прстенова. Док су два аксијална петочлана ацетатна прстена скоро планарна, трећи екваторијални ацетатни има конформацију коверте, а средишњи (главни) диамински прстен поседује конформацију увијене коверте. Упоредивањем резултата кристалографске анализе за Ni(ed3a) и Cu(ed3a) нађено је да су ове две структуре изоморфне. Изненађујуће, њихова сличност је толико очигледна да скоро прелази у идентичност (RMS=0.0460). Главни разлог за ову особину треба тражити у изузетно неповољном присуству три петочлана прстена у екваторијалној равни (два ацетатна и један диамински) као последици присуства значајног напона у равни. Као последица тога *cis*-equatorial изомер (два петочлана прстена у екваторијалној равни) доминира у свим M-ed3a комплексима [M=Co(III), Cr(III), Cu(II)] до сада добијеним ^(22-25,63).



Слика 17. Кристална структура [Ni(H₂O)₆][Ni(ed3a)(H₂O)]₂·2H₂O: (а) кристално паковање дуж *c* осе; (б) *cis*-equatorial [Ni(ed3a)(H₂O)]⁻ анион

3.2.2. Молекулска структура $K[Ni(1,3\text{-pd3a})(H_2O)] \cdot 3H_2O$

Структурни дијаграм *cis*-поларног $[Ni(1,3\text{-pd3a})(H_2O)]^-$ анјона, са усвојеном атомском нумерацијом као и паковање молекула у јединичне ћелије приказани су на слици 18. Свака асиметрична јединица садржи једну јединичну формулу, која се састоји од пет компоненти: K катјона, анјонског Ni-комплекса и три молекула воде. Триклинична јединична ћелија садржи десет јединица: два катјона, два анјона и шест молекула воде. У кристалној структури Ni(II) јон координира шест доворских атома који потичу од: три депротонована атома кисеоника из карбоксилатних група, један атом кисеоника из воде и два атома азота из диаминa. Комплекс има дисторговану октаедарску геометрију. Положај карбоксилатних група дефинише *cis*-поларну геометрију овог комплекса, један ацетатни прстен окружује никал у аксијалном положају док друга два се налазе у екваторијалној равни. Постоје две дуже везе Ni-O7 (2.0899(15) Å) и Ni-O3 (2.0730(12) Å). Остале везе у анјонском комплексу су унутар прстена и то од 2.0235(11) Å до 2.0401(12) Å; Ni-N1 2.0576(14) Å; Ni-N2 2.1002(12) Å; Ni-O1 2.0401(14) Å; Ni-O3 2.0730(12) Å; Ni-O5 2.0401(14) Å; Ni-O7 2.0899(15) Å.

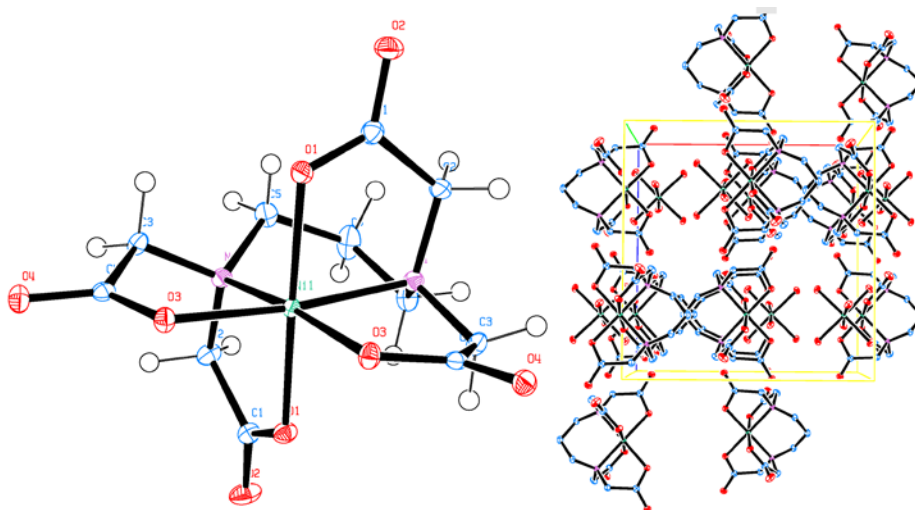


Слика 18. ORTEP шема комплексног анјона $[Ni(1,3\text{-pd3a})(H_2O)]^-$ и паковање у кристалу

Cis-углови се крећу од 82.26(5) Å до 99.14(4) Å. *Trans* углови се крећу од 173.92(5) Å до 178.07(5) Å. Као што се може видети (слици 18) ањон поларног [Ni(1,3-pd3a)(H₂O)]⁻ садржи различите типове конформације прстенова. Екваторијални 1,3-пропандиамински прстен се налази у конформацији столице. Два петочлана ацетатна прстена у екваторијалној равни имају конформацију уврнуте коверте, док је аксијални ацетатни прстен планаран.

3.2.3. Молекулска структура [Ni(H₂O)₆][Ni(1,3-pdta)]·2H₂O

ORTEP шема комплексног ањона [Ni(1,3-pdta)]²⁻ и паковање у кристалу приказана је на слици 19. Свака асиметрична јединица, састоји се од четири молекулске компоненте: половине хидратисаног катјона Ni(II), половине комплексног ањона [Ni(1,3-pdta)]²⁻ и два солватна молекула воде.



Слика 19. ORTEP шема комплексног ањона [Ni(1,3-pdta)]²⁻ и паковање у кристалу

Орторомбична јединична ћелија садржи шеснаест јединица: четири катјона, четири анјонске јединице и осам молекула воде. Молекулске компоненте су повезане водоничним везама формирајући бесконачне једнодимензионалне ланце дуж базе вектора. У кристалној структури јон никла је координован са шест атома донора који потичу од *pdta* лиганда: четири депротонувана кисеоникова атома карбоксилатних група (сва четири од ацетатних група) и два атома аминског азота. Дужине веза у овом комплексном анјону се крећу од 2.0277 до 2.0807 (табела 4). *Cis*-углови формирано око никал (II) јона крећу се у опсегу од 82.47(4) до 97.99(3)° док се *trans* углови налазе у опсегу од 175.40(3) до 173.36(4)°. Шесточлани диамински (Т) прстен заузима конформацију уврнуте лађе. R прстенови су скоро планарни док су G-прстенови густо паковани и поседују конформацију између конформације коверте и *twist* (увијене) конформације.

3.3. СТРУКТУРНИ ПАРАМЕТРИ КОМПЛЕКСА НИКЛА(II) СА ЛИГАНДИМА EDTA-ТИПА

3.3.1. Геометријска и конфигурациона анализа никал(II) комплекса са лигандима ed3a-типа

Индикација присуства напона у комплексима M(II)-*edta*-типа могла би се размотрити у следећим члановима:

- (i) *cis* и *trans* углови лоцирани око централног јона;
- (ii) сума углова веза различитих прстенова;
- (iii) Ni-O-C или Ni-N-C углови веза;
- (iv) Углови веза које координовани атом азота гради са својим конекторима.

У овом раду извршена је анализа напона одговарајућих пентадентатних Ni(II) комплекса са лигандима *edta*-типа.

Анализа напона и резултати кристалне структуре за *cis*-equatorial [Ni(ed3a)(H₂O)]⁻ дати су у табели 4. Комплекси *cis*-equatorial [Cu(ed3a)(H₂O)] и *trans*(O₅)-[Ni(ed3ap)]²⁻ су узети за поређење добијених вредности. Укупно одступање октаедарских углова ($\Sigma\Delta(O_h)$) варира у зависности од величине централног јона и геометрије комплекса. Ове вредности варирају од 70° за *cis*-eq [Ni(ed3a)]⁻ комплекс до 87° за [Cu(edta)]²⁻ комплекс. Збир од 70° за *cis*-eq[Ni(ed3a)]⁻ комплекс показује велику дисторзију. Конформација етилендиаминског прстена (E) добијеног комплекса је уврнута коверта. Етилендиамински прстен (E) у *cis*-eq[Ni(ed3a)]⁻ показује негативну вредност тоталне девијације од -13°. Петочлани ацетатни прстен координан у екваторијалној равни показује негативну девијацију од -11°. Насупрот томе, петочлани прстенови координовани у аксијалном положају показују веома малу негативну девијацију (-1°) у *cis*-eq[Ni(ed3a)]⁻ комплексу. Сви комплекси показују позитивну девијацију код Ni-O-C (R,G) углова веза. Ове девијације у случају [Ni(ed3a)]⁻ су ниже за глицинато прстен (G прстен=+3°) у екваторијалној равни него за глицинато прстен у аксијалном положају (R прстен=+7°). Укупна девијација хелатних азотових атома грубо израчунато износи 16° за [Ni(ed3a)]⁻.

Табела 4. Анализа напона никал (II) комплекса са edta-типом лиганата који садрже петочлане и / или шесточлане карбоксилатне прстенове

Комплекс	$\Sigma\Delta(O_h)^a$	$\Delta\Sigma(\text{ring})^b$			$\Delta(M-O-C)^c$		$\Sigma\Delta(N)^d$	Реф.
		E(T)	R	G	R	G		
<i>cis</i> -eq-[Ni(ed3a)(H ₂ O)] ⁻	70	-13	-1	-11	+7	+3	16	Овај рад
[Ni(H ₂ edta)(H ₂ O)]	66	-17	0	-14	+7	0	14	[44]
<i>cis</i> -eq-[Cu(ed3a)(H ₂ O)]	79	-13	-1	-12	+9	+1	17	[63]
[Ni(edta)] ²⁻	77	-12	-1	-15	+5	0	24	[64]
[Cu(H ₂ edta)(H ₂ O)]	78	-14	+1	-12	+9	-4	20	[45]
[Cu(edta)] ²⁻	87	-24	-5	-14	0	-1	35	[65]

^a $\Sigma\Delta(O_h)$ је сума апсолутних вредности девијација L-M-L углова од идеалне вредности (90°). Све вредности дате у табели су заокружене на најближу вредност.

^b $\Delta\Sigma(\text{прстен})$ је сума углова веза појединих прстенова изражена у односу на идеалну вредност одговарајућих прстенова.

^c $\Delta(M-O-C)$ (прстен): Дато је одступање M-O-C углова у односу на идеалну вредност (109.5°).

^d $\Sigma\Delta(N)$ је тотална девијација шест углова веза око азота представља суму апсолутних девијација шест углова у односу на идеалну вредност (109.5°). Средња вредност за два азотова атома је пријављена.

Анализа напона је извршена и за *cis*-поларни [Ni(1,3-pd3a)(H₂O)]⁻ за који смо добили кристалну структуру. Добијене вредности за комплексе [Ni(pdta)]²⁻ и *cis*-eq

$[\text{Ni}(\text{ed3a})(\text{H}_2\text{O})]^-$ су упоређиване и дате у табели 5. Укупно одступање октаедарских углова $\sum\Delta(O_h)$ зависи од величине централног јона и геометрије комплекса. Упоредјујући $\sum\Delta(O_h)$ вредности за *cis*-поларни $[\text{Ni}(1,3\text{-pd3a})(\text{H}_2\text{O})]^-$, *cis-eq* $[\text{Ni}(\text{ed3a})(\text{H}_2\text{O})]^-$ може се видети да комплекси са шесточланим Т прстеном показују мању девијацију (59° и 60°) у односу на Е прстен $[\text{Ni}(\text{ed3a})(\text{H}_2\text{O})]^-$ (70°). 1,3 пропандиамински (Т) прстен у *cis*-поларном $[\text{Ni}(1,3\text{-pd3a})(\text{H}_2\text{O})]^-$ показује позитивну вредност укупног одступања од $+34^\circ$ чиме се приближава *trans*(O_5)- $[\text{Ni}(\text{pdta})]^{2-}$ ($+33^\circ$). Сви испитивани структурни параметри $\sum\Delta$, $\Delta(\text{M-O-C})$ и $\sum\Delta(\text{N})$ указују на нешто ниже оптерећење за *cis-polar*- $[\text{Ni}(1,3\text{-pd3a})(\text{H}_2\text{O})]^-$ (Табела 5) него за друга два комплекса.

Табела 5. Анализа напона никал (II) комплекса са pd3a лиганатом и одговарајућим pdta лигандима

Комплекс	$\sum\Delta(O_h)^a$	$\Delta\Sigma(\text{прстен})^b$			$\Delta(\text{M-O-C})^c$		$\sum\Delta(\text{N})^d$	Реф.
		E(T)	R	G	R	G		
<i>cis-polar</i> - $[\text{Ni}(1,3\text{pd3a})(\text{H}_2\text{O})]^-$	59	+34	+1	-5	+5	+5	+11(+14)	Овај рад
<i>cis-eq</i> - $[\text{Ni}(\text{ed3a})(\text{H}_2\text{O})]^-$	70	-13	-1	-11	+7	+3	16	[66]
$[\text{Ni}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$	60	+33	+1	-11	+6	+6	11	[67]

^a $\sum\Delta(O_h)$ је сума апсолутних вредности девијација L-M-L углова од идеалне вредности (90°). Све вредности дате у табели су заокружене на најближу вредност.

^b $\Delta\Sigma(\text{прстен})$ је сума углова веза појединих прстенова изражена у односу на идеалну вредност одговарајућих прстенова

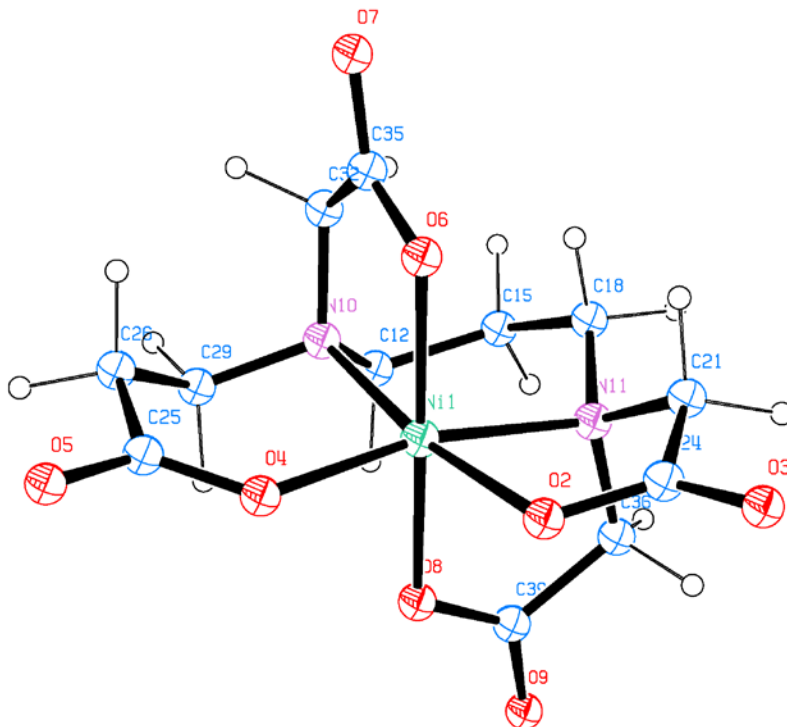
^c $\Delta(\text{M-O-C})$ (прстен) : Дато је одступање M-O-C углова у односу на идеалну вредност (109.5°)

^d $\sum\Delta(\text{N})$ је тотална девијација шест углова веза око азота представља суму апсолутних девијација шест углова у односу на идеалну вредност (109.5°). Средња вредност за два азотова атома је пријављена.

3.3.2. Геометријска и конфигурациона анализа никал(II) комплекса са лигандима edta-типа

У овој дисертацији извршена је анализа напона одговарајућих хексадентатних никал(II) комплекса који садрже 1,3-pdta, 1,3-pddadp, 1,3-pd3ap, 1,3-pndta и 1,4-bdta лиганде. Пошто DFT израчуната геометрија за комплекс *trans*(O_5)- $\text{Mg}[\text{Ni}(1,3\text{-pd3ap})]^{2-}$ не показује значајна одступања од других сличних комплекса, ми не очекујемо да анализа параметара напона покаже неуобичајене резултате. Структурни подаци за Ni(II)-edta-тип

комплекса дати су у табели 6. Слика 20 показује DFT оптимизовану структуру $trans(O_5)\text{-Mg}[\text{Ni}(1,3\text{-pd3ap})]^{2-}$. Тотална девијација октаедарских углова $\sum\Delta(O_h)$ ових комплекса варира од 56° за $trans(O_5)\text{-Mg}[\text{Ni}(1,3\text{-pd3ap})]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ до 74° у $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,4\text{-bdta})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Збир од 58° за $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 56° за $trans(O_5)\text{Ba}[\text{Ni}(1,3\text{-pd3ap})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ показује велику дисторзију. Конформација 1,3-пропандиаминоског (T) прстена за оба комплекса је увијена лађа. 1,3-пропандиаминоски прстен (T) у $trans(O_5)\text{-}[\text{Ni}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ показује укупно позитивно одступање од $+31^\circ$. Такође, исти прстен у комплексу $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ показује тоталну девијацију од $+30^\circ$. Петочлани прстен координан у екваторијалној равни показује негативно одступање од идеалног хелатног прстена за -14° у $trans(O_5)\text{-}[\text{Ni}(1,3\text{-pd3ap})]^{2-}$ и -10° у $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Супротно томе, петочлани прстен координан у аксијалном положају показује веома мало позитивно одступање ($+1^\circ$) у комплексу $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, док у комплексу $trans(O_5)\text{-}[\text{Ni}(1,3\text{-pd3ap})]^{2-}$ нема одступања. Шесточлани β -аланинато прстен координан у екваторијалној равни у комплексу $trans(O_5)\text{-}[\text{Ni}(1,3\text{-pd3ap})]^{2-}$ има позитивно одступање од $+37^\circ$. Сви комплекси показују позитивно одступање за Ni-O-C (R,G) углове.



Слика 20. DFT (ADF) оптимизована структура $trans(O_5)\text{-}[\text{Ni}(1,3\text{-pd3ap})]^{2-}$

Ова одступања су мања за глицинато прстенове (од $+6^\circ$ до $+7^\circ$ и од $+3^\circ$ до $+5^\circ$ за R и G прстенове) него за β -аланинато прстенове ($+19^\circ$ и $+20^\circ$ за G прстенове). Када се саберу одступања за сваки од шест углова добија се укупно одступање за сваки комплекс. Укупно одступање за хелатни N атом износи 11° за $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 15° (10°) за $\text{trans}(\text{O}_5)\text{-}[\text{Ni}(1,3\text{-pd3ap})]^{2-}$. Екваторијално координовани петочлани глицинато прстенови су више напети него они који су координовани аксијално. Дакле, екваторијално оријентисани β -аланинато прстенови немају утицаја на напетост ових система. Такође је откривено да је фаворизирана геометрија $\text{trans}(\text{O}_5)$ за оба лиганда (1,3-pddadp и 1,3-pd3ap). Сличан напон је пронађен у $\text{Mg}[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ комплексу, док је много одступања ($\Sigma\Delta(\text{O}_h) = 74^\circ$ и $T=+70^\circ$) забележено у случају $\text{Mg}[\text{Ni}(1,4\text{-bdta})]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Табела 6 . Анализа напона никал (II) комплекса са edta-типом лиганата који садрже петочлане и / или шесточлане карбоксилатне прстенове

Комплекс	$\Sigma\Delta(\text{O}_h)^{[a]}$	$\Delta\Sigma(\text{ring})^{[b]}$			$\Delta(\text{Ni-O-C})^{[c]}$		$\Sigma\Delta(\text{N})^{[d]}$	Реф.
		E, T or B	R	G	R	G		
$\text{Ni}[\text{Ni}(1,3\text{-pdta})]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	58	+30	+1	-10	+6	+4	11	Овај рад
$[\text{Ni}_2(1,3\text{-pddadp})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	60	+28	0	+36	+7	+20	8	[31]
$\text{Mg}[\text{Ni}(1,3\text{-pd3ap})]\cdot 10\text{H}_2\text{O}^{[e]}$	56	+31	0	-14(+37)	+7	+5(+19)	15(10)	Овај рад DFT рачун. [68]
$\text{Mg}[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	57	+31	+1	-9	+6	+3	15	[68]
$\text{Mg}[\text{Ni}(1,4\text{-bdta})]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	74	+70	-2	-13	+6	+5	23	[69]

^a $\Sigma\Delta(\text{O}_h)$ је сума апсолутних вредности девијација L-Ni-L углова од идеалне вредности (90°). Све вредности дате у табели су заокружене на најближу вредност.

^b $\Delta\Sigma(\text{прстен})$ је сума углова веза појединих прстенова изражена у односу на идеалну вредност одговарајућих прстенова. Идеалне вредности: 528° и 637.5° за петочлани и шесточлани диамински прстен и 538.5° и 648.0° за петочлани и шесточлани карбоксилатни прстен.

^c $\Delta(\text{Ni-O-C})$ (прстен): Дато је одступање Ni-O-C углова у односу на идеалну вредност (109.5°)

^d $\Sigma\Delta(\text{N})$ је тотална девијација шест углова веза око азота представља суму апсолутних девијација шест углова у односу на идеалну вредност (109.5°). Средња вредност за два азотова атома је пријављена.

^eЗа овај комплекс, који има C_1 молекулску симетрију, пријављене су две вредности. Вредности у заградама дате су за β -аланинато прстенове и азотове атоме који повезују β -аланинато прстенове.

3.4. КОМПЈУТЕРСКА ИСТРАЖИВАЊА

3.4.1. Иницијална израчунавања геометрија комплекса

Данас постоје на десетине електронских квантно-механичких (QM) пакета који нуде кориснику генерално исте методе (рецимо најчешће примењивана DFT метода у израчунавањима је хибридна B3LYP метода) као и потпуно исте базне сетове BS (један од веома коришћених базних сетова задњих десет година је LANL2DZ базни сет). У нашем раду определили смо се за два QM пакета: ADF (Amsterdam Density Functional)⁽⁵⁸⁾ и Gaussian⁽⁵⁹⁾. ADF електронски пакет користи чисту DFT методологију уз употребу Слатерових орбитала и користи се само за потребе DFT израчунавања. Гаусианов софтвер јесте електронски пакет којим се могу извести како израчунавања првог принципа тако и DFT рачун. Може се рећи да су ово два програма високог рејтинга где је Гаусиан сасвим сигурно електронски пакет број један за компјутерску QM.

Како смо ми у нашем раду били ограничени на комплексе никла користили смо TZP базни сет у комбинацији са PW91 функционалом. (PW91 јесте XC који се састоји од Perdew-овог изменљивог и Wang-овог корелационог потенцијала⁽⁵⁸⁾). Ова комбинација дала је најбоље резултате када су у питању израчунавања геометрије комплекса никла. Метални јон је рачунат уз употребу TZ2P+ базног сета (овај сет је нарочито направљен за рад на првој серији прелазних метала од Sc-Zn) задржавајући при томе исти изменљиво-корелациони потенцијал. Избор средине у којој се врши оптимизација је још једна веома битна ствар. Наиме, оптимизација се најчешће врши подразумевајући да се једињење налази у гасовитом агрегатном стању. Ово има за последицу одсуство, веома често потребног, растварача као медијума па се и резултати прорачуна у великом броју случајева не могу корелирати са експерименталним подацима великом тачношћу. Да би се неутралисали негативни ефекти оптимизације у гасном стању ми смо у већини случајева вршили израчунавања уз употребу COSMO (Conductor like Screening Model) модела⁽⁷⁰⁾ који је могуће применити на готово сва израчунавања. Избором погодне COSMO опције могуће је имитирати било који солватни медијум (вода, алкохоли, етар, угљендисулфид, ацетонитрил итд.). Да смо постигли локални минимум указује нам одсуство негативних фреквенција у резултатима фреквенционе анализе (не мора да значи

у свим случајевима). Сва израчунавања у овом раду су пратиле фреквенционе анализе и у свим случајевима резултати су указивали на одсуство негативних фреквенција.

3.4.2. Оптимизација геометрија комплекса никла са пентадентатним лигандима ed3a-типа

Сваки пентадентатни комплекс је оптимизован у односу на све хипотетичке геометријске изомере (*cis*-equatorial, *cis*-polar и *trans*-equatorial - слика 2). Резултати DFT прорачуна показују да је *cis*-equatorial изомер [Ni(ed3a)(H₂O)] енергетски најстабилнији: 9.6 kcal/mol за *cis*-polar-ни и 0.6 kcal/mol за *trans*-equatorial-ни изомер, што је у складу са геометријом пронађеном (потврђеном) кристалном структурном анализом (табела 7).

Табела 7. Поређење експерименталних (X-ray) и Gaussian (B3LYP/TZVP) података за [Ni(ed3a-type)(H₂O)] комплекс

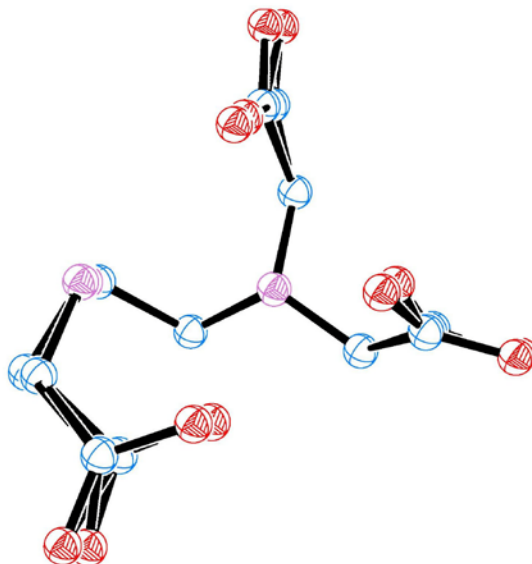
Поређење експерименталних (X-ray) и оптимизованих [Ni(ed3a)(H ₂ O)] структура					
Ni-N (Å) у равни Exp: Gauss	Ni-O (Å) у равни Exp: Gauss	Ni-O (Å) аксијално Exp: Gauss	Ni-O-C (°) (av.) Exp: Gauss	<i>cis</i> -углови (°) (av.) Exp: Gauss	<i>trans</i> -углови(°) (av.) Exp: Gauss
2.082: 2.156	2.123:2.075	2.018:2.062	114.9:115.51	90.17: 90.16	167.4: 169.1
2.110:2.107	2.051:2.153 ^a	2.062:2.047			
Енергетске разлике обрачунате у kcal/mol					
Геометријски изомер	[Ni(ed3a)(H ₂ O)] ⁻	[Ni(eda2p)(H ₂ O)] ⁻	[Ni(ed3p)(H ₂ O)] ⁻	[Ni(1,2pd3a)(H ₂ O)] ⁻	
<i>Cis</i> -equatorial	0 ^b	3.5	2.9	1.4	
<i>Cis</i> -Polar	9.6	8.4	8.0	11.3	
<i>Trans</i> -equatorial	0.6	0	0	0	

^a Молекули воде

^b Изомер са најнижом енергијом је означен са вредношћу од 0 kcal/mol.

Упоређивали смо дужине веза за: Ni-N у равни, Ni-O у равни, Ni-O аксијално и просечне Ni-O-C, *cis*- и *trans*- углове. Из табеле се може закључити да су израчунате

вредности у веома добром слагању са експериментално добијеним вредностима. Такође, може се приметити и да је Ni(II)-Ow веза незнатно дужа код оптимизоване структуре (за око 0.102 \AA), што је последица примене COSMO солватационог модела на чврсту структуру Ni-ed3a комплекса. Резултати из табеле показују управо оно што смо очекивали. У случају $[\text{Ni}(\text{ed3a})(\text{H}_2\text{O})]^-$ комплекса, јасно је да је његов најстабилнији изомер *cis-equatorial* (види слику 21).



Слика 21. Преклопљене X-ray и Gaussian оптимизована ed3a структура из $[\text{Ni}(\text{ed3a})(\text{H}_2\text{O})]^-$ и $[\text{Cu}(\text{ed3a})(\text{H}_2\text{O})]^-$ комплекса

Постоји мала разлика између *trans-equatorial*-ног и *cis-equatorial*-ног изомера (око 0.6 kcal/mol) док за *cis-polar* она износи чак 9.6 kcal/mol . У другим случајевима ($[\text{Ni}(\text{eda2p})(\text{H}_2\text{O})]^-$, $[\text{Ni}(\text{ed3p})(\text{H}_2\text{O})]_2^-$ и $[\text{Ni}(1,2\text{-pd3a})(\text{H}_2\text{O})]_2^-$) израчунати *trans-equatorial* изомер је најповољнији (вредности за *cis-polar* су у опсегу од 8.4 до 11.3 kcal/mol и за *cis-equatorial* од 3.5 до 1.4 kcal/mol). Нажалост, за ова једињења нисмо успели добити кристалну структуру која би потврдила компјутерску претпоставку. Осим тога, урадили смо NEDA прорачуне⁽⁶¹⁾ из Firefly-ових излазних фајли⁽⁶²⁾. Желели смо да сазнамо енергетску LNi.....OH₂ интеракцију јер она обично показује како се лако пентакоординовани комплекс враћа на хексакоординовани. Другим речима, били смо у могућности да видимо донорско-акцепторски механизам пентакоординованог комплекса

према долазном молекулу воде (табела 8). Интермолекуларне силе и енергије унутар молекула су главне карактеристике NEDA резултата.

Табела 8. Допринос NEDA (kcal/mol) израчунатих компоненти

	CT	ES	POL	XC	DEF(SE) H ₂ O	DEF(SE) Nied3a	ΔE
[Ni(ed3a)(H ₂ O)] ⁻	-70.30	-49.10	-43.45	-22.28	115.68	49.40	-20.06
[Ni(eda2p)(H ₂ O)] ⁻	-73.47	-55.50	-50.92	-24.82	121.67	61.61	-21.43
[Ni(ed3p)(H ₂ O)] ⁻	-73.67	-57.51	-53.85	-26.07	123.67	65.17	-22.26
[Ni(1,2pd3a)(H ₂ O)] ⁻	-953.38	-48.52	-44.03	863.48	113.11	50.73	-18.61

Контролом NEDA компоненти покушаћемо да одгонетнемо колико велике молекуларне интеракције постоје између јединица воде са једне стране и [Ni(ed3a-type)]⁻ комплексних јединица са друге стране. У табели 8 дати су параметри нашег интересовања: CT се односи на шаржни трансфер; ES на електростатичке компоненте; POL на поларизациону компоненту; XC на измењивачку компоненту; DEF на деформациону компоненту и ΔE представља укупну енергију интеракције:

$$\Delta E = CT + ES + DEF + BSSE,$$

где се скраћеница BSSE односи на базни суперпозициони сет грешака. Шаржни трансфер (CT) и Електростатичка компонента (ES) дају највећи допринос укупној енергетској интеракцији. Са ове тачке гледишта комплекс [Ni(ed3a)].....ВОДА је везан са -20.6 kcal/mol, где NEDA открива снажан допринос CT и ES (-70.30 и -49.10 kcal/mol). DEF параметар у овом случају је много већи за доносни атом (молекули воде, 115.68 kcal/mol) него за акцепторску јединицу (комплексна јединица, 49.40 kcal/mol). У следећем примеру за [Ni(eda2p)].....OH₂ пронашли смо веома сличну ситуацију. Шаржни трансфер и електростатички члан су око -73.47 и -55.50 kcal/mol, са DEF доприносима за воду и комплексни анјон од 121.67 и 61.61 kcal/mol. Разлика у енергији је занемарљива и износи -21.43 kcal/mol што је на крају ставило овај комплекс испред [Ni(ed3a)(H₂O)]⁻. Комплекс [Ni(ed3p)].....OH₂ показао је већи CT него претходна два комплекса (-73.67 kcal/mol), ES

(-57.51 kcal/mol) и деформациона компонента за обе јединице (123.67, 65.17 kcal/mol) су такође добри. Пронађена укупна енергија интеракције од -22.26 kcal/mol, ставља комплекс $[\text{Ni}(\text{ed3p})(\text{H}_2\text{O})]^-$ на прво место по LNi-OH_2 стабилности. Код задњег једињења $[\text{Ni}(1,2\text{-pd3a})(\text{H}_2\text{O})]^-$ примећује се интересантан податак. Највећа вредност СТ (-953.38 kcal/mol) је свакако превише ниска у овом комплексу, док су остали параметри нижи него код других једињења приказаних у табели 8. (ES = -48.52 kcal/mol, DEF за воду и комплексну јединицу = 113.11 и 50.73 kcal/mol). СТ (-953.38 kcal/mol) је поништена вредношћу ХС од 863.48 kcal/mol. Дакле, $[\text{Ni}(1,2\text{-pd3a})] \cdots \text{OH}_2$ је повезан са -18.61 kcal/mol што га чини најподеснијим да отпусти молекул воде у могућим реакцијама измене.

3.4.3. Оптимизација геометрија комплекса никла са пентадентатним лигандима pd3a-типа

Код пентадентатних комплекса оптимизовали смо све хипотетичке геометријске изомере (*cis-equatorial*, *cis-polar* (**A** и **B** у случају (**2**)) и *trans-equatorial*). Наша намера је била да се добију енергије оптимизованих изомера за сваку комплексну врсту како би смо били у ситуацији да њиховом корелацијом одредимо која од геометрија је најстабилнија, тј. фаворизована. Генерално, теорија је пратила експерименталне резултате. За све комплексе за које смо поседовали структурне податке ADF израчунавања су тачно предвидела најстабилнији изомер (табела 9).

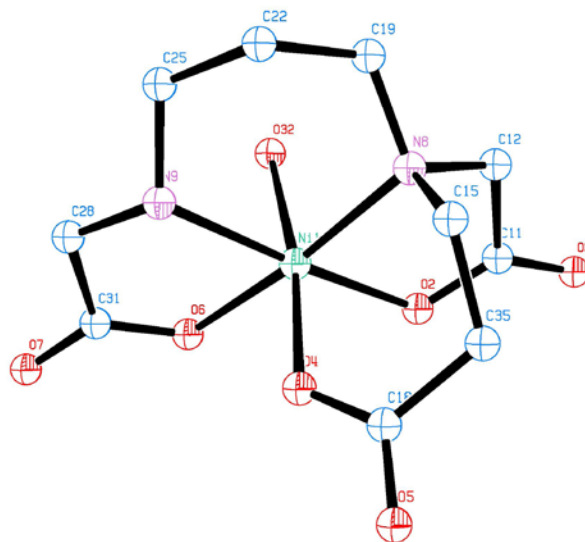
Као што се може видети из табеле 9, разлике у везама и угловима су последица утицаја околине. DFT израчунавања указују да је *cis-polar* изомер енергетски најстабилнији: 4,7 kcal/mol у односу на *cis-equatorial* и 0.1 kcal/mol у односу на *trans-equatorial* изомер. Као најстабилнији изомер $[\text{Ni}(1,3\text{-pd2ap})(\text{H}_2\text{O})]^-$ комплекса пронађен је *cis-polar* (**B**) (слика 22). Нажалост, у овом случају, није нам пошло за руком да изолујемо кристал погодан за рендгено-структурну анализу која би могла да верификује предложену геометрију.

Табела 9. Поређење експерименталних (X-ray) и Gaussian (B3LYP/TZVP/PCM) добијених података за [Ni(1,3-pd3a-тип)(H₂O)] комплекс

Поређење експерименталне (X-ray) и оптимизоване [Ni(1,3-pd3a)(H ₂ O)] ⁻ структуре					
Ni-N (Å) у равни Exp: Gauss	Ni-O (Å) у равни Exp: Gauss	Ni -O (Å) аксијално Exp: Gauss	Ni -O-C (°) (av.) Exp: Gauss	cis-углови (°) (av.) Exp: Gauss	trans-углови(°) (av.) Exp: Gauss
2.058:2.105	2.024:2.066	2.040:2.054			
2.100:2.135	2.073:2.061	2.090:2.265 ^a	114.6:115.8	90.02:89.98	175.5:177.4
Енергетске разлике обрачунате у kcal/mol					
Геометријски изомер	<i>Cis-polar</i> -[Ni(1,3-pd3a)(H ₂ O)] ⁻		<i>Cis-polar</i> - [Ni(1,3-pd2ap)(H ₂ O)] ⁻		
<i>Cis-equatorial</i>	4.7		1.6		
<i>Cis-Polar</i>	0		0		
<i>Trans-equatorial</i>	0.1		0.16		

^aМолекули воде^bИзомер са најнижом енергијом је означен са вредношћу од 0 kcal/mol.

Осим тога, и у овом случају урађени су NEDA прорачуни коришћењем Firefly EES. Желели смо да утврдимо енергију LNi·····OH₂ интеракција ([Ni(ed3a)(H₂O)] је узет за упоређивање) јер она обично одражава колико лако се пентакоординовани комплекс претвара у хексакоординовани. Другим речима, били смо у могућности да видимо како се електрон сиромашни пентакоординовани комплекс понаша према молекулу воде (табела 10). Интермолекуларне силе и енергије интеракције унутар молекула су главне карактеристике NEDA резултата.



Слика 22. DFT израчуната структура *cis-polar(B)*-[Ni(1,3-pd2ap)(H₂O)]⁻ јона

У табели 10 дати су параметри нашег интересовања: СТ, ES, POL, XC, DEF. Са ове тачке гледишта комплекс [Ni(ed3a)].....ВОДА је везан са -20.6 kcal/mol, показује највишу ΔE вредност. Најнижа вредност ΔE (-15.14 kcal/mol) за [Ni(1,3-pd2ap)(H₂O)]⁻ говори нам да овај комплекс најлакше ослобађа молекуле воде у реакцијама супституције.

Табела 10. Допринос NEDA (kcal/mol) израчунатих компоненти

	СТ	ES	POL	XC	DEF(SE) H ₂ O	DEF(SE) Nipd3a-тип	ΔE
[Ni(ed3a)(H ₂ O)] ⁻	-70.30	-49.10	-43.45	-22.28	115.68	49.40	-20.06
[Ni(1,3-pd3a)(H ₂ O)] ⁻	-820.82	-48.95	-39.67	739.82	97.35	55.65	-16.62
[Ni(1,3-pd2ap)(H ₂ O)] ⁻	-710.78	-36.90	-42.96	645.70	88.10	41.70	-15.14

3.4.4. DFT оптимизација комплекса никла(II) са хексадентатним лигандима pdta-типа

Одлучили смо да упоредимо: енергије, дужине веза Ni-N у равни, Ni-O у равни, Ni-O аксијално и просечне Ni-O-C и Ni-O-C-O, *cis*- и *trans*-углове. За све комплексе за које имамо структурне податке ADF теорија дала је најнижу енергију када су изомери у питању (табела 11). У случају $[\text{Ni}(1,3\text{-pd3ap})]^{2-}$ DFT теорија је показала да *trans*(O₅) изомер је стабилнији за 4.45 kcal mol⁻¹ од *trans*(O₅O₆) (Табела 11). Као што се види из табеле 11 све везе су понекад значајно, а понекад незнатно дуже од оних које су пронађене у кристалним структурама. Ово би се могло приписати DFT прорачунима за молекуле у чврстом стању, али такође и избору измене и потенцијалних корелационих градијената.

Табела 11. Поређење експерименталних и DFT података за edta-тип никал(II) комплекса

Лиганд	$[\text{Ni}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$	$[\text{Ni}(1,3\text{-pddadp})]^{2-}$	$[\text{Ni}(1,3\text{-pd3ap})]^{2-}$
Реф.	Овај рад	[31]	Овај рад
		<i>Trans</i> (O ₅ O ₆) 0	<i>Trans</i> (O ₅) 0
Геометријски изомери	Нема изомера	<i>Trans</i> (O ₅) 0.5	<i>Trans</i> (O ₅ O ₆) 4.45
		<i>Trans</i> (O ₆) 386	
Поређење експерименталних (x-ray) и DFT- оптимизованих структура са најнижом енергијом			
Ni-N (Å) у-равни	2.079:2.112	2.090:2.148	:2.145
Епр: DFT	2.079:2.112	2.109:2.145	:2.138
Ni-O(Å) у-равни	2.028:2.085	2.089:2.107	:2.105
Епр: DFT	2.028:2.085	2.074:2.097	:2.055
Ni-O(Å) аксијално	2.081:2.087	2.060:2.082	:2.087
Епр: DFT	2.081:2.087	2.060:2.078	:2.080
Ni-O-C (o) (av.)	114.6:113.9	123.13:123.5	:118.7
Епр: DFT			
Ni-O-C-O(o) (av.)	173.94:177.7	168.3:169.7	:174.3
Епр: DFT			
<i>cis</i> -углови (°) (av.)	90.1:90.0	90.1:90.1	:90.1
Епр: DFT			
<i>trans</i> -угловис (°) (av.)	174.0:175.4	172.2:172.5	:171.3
Епр: DFT			

^aИзомер са најнижом енергијом означен је са вредношћу од 0 kcal mol⁻¹

3.5. СПЕКТРАЛНА АНАЛИЗА

Комплекси никла са лигандима edta-типа су додатно анализирани применом инфрацрвене IR и електронске-апсорпционе UV спектроскопије.

3.5.1. Инфрацрвени спектри комплекса никла са лигандима ed3a-типа

IR спектри (карбоксилатна област) су у сагласности са структурама и молекулском симетријом комплекса^{8,9}. Асиметричне валенционе вибрације одавно служе као основа за разликовање протонованих карбоксилатних група (1700-1750 cm^{-1}) од координованих карбоксилатних група (1600-1650 cm^{-1})⁽⁷¹⁻⁷³⁾. Постоји опште прихваћено правило да фреквенције које потичу од петочланих прстенова⁽⁷⁴⁾ леже на вишој енергији од одговарајућих фреквенција шесточланих прстенова⁽⁷⁵⁾.

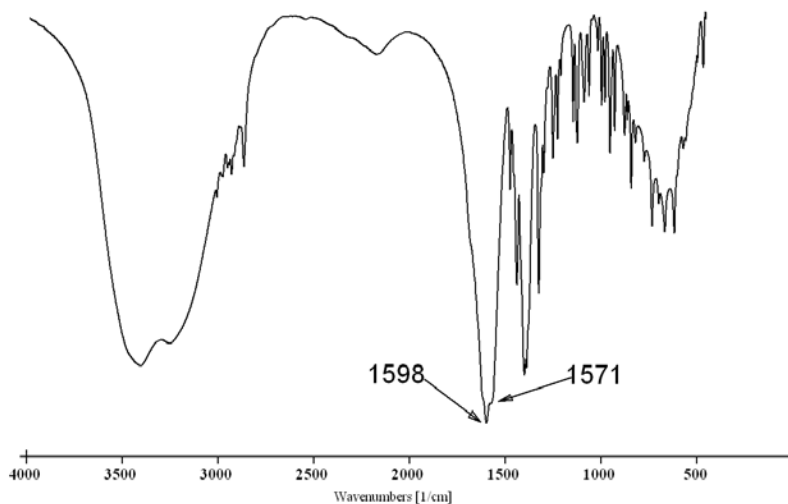
У табели 12 дате су асиметричне валенционе вибрације за комплексе никла са edta-типом лиганата. У случају одговарајућих диаминотрикарбоксилатних никла (II) комплекса изглед инфрацрвених спектра у карбоксилатној области у сагласности је са горе наведеним критеријумима. Тако фреквенције на 1568 cm^{-1} и 1562 cm^{-1} одговарају шесточланим ацетатним прстеновима за Ni-ed3p и Ni-ed2p. Фреквенције на 1593 cm^{-1} и 1602 cm^{-1} припадају петочланим ацетатним прстеновима Ni-1,2pd3a и Ni-ed3a. Одсуство других апсорпција на 1700-1750 cm^{-1} указује да су координоване све карбоксилатне групе. Што се тиче Ni-pd3a и Ni-pd2ap фреквенције на 1602 cm^{-1} и 1598 cm^{-1} припадају петочланим ацетатним прстеновима. Трака на 1571 cm^{-1} одговара асиметричним валенционим вибрацијама β -пропионским шесточланим прстеновима што доказује да смо изоловали Ni-pd2ap комплекс (слика 23).

Табела 12. Асиметричне валенционе вибрације за $[\text{Ni}(\text{edta-type})]^-$ комплекса^a

Комплекс	$\nu_{\text{asym}}(\text{COOM})$	Величина прстена	Референце
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,3\text{-pdta})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1587	5	Овај рад
$\text{trans}(\text{O}_5)-[\text{Ni}_2(1,3\text{-pddadp})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1640sh 1591	5 6	[31]
$\text{trans}(\text{O}_5\text{O}_6)-\text{Na}_2[\text{Ni}(1,3\text{-pddadp})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1635sh 1610 1588	5 6	[31]
$\text{trans}(\text{O}_5)-\text{Mg}[\text{Ni}(1,3\text{-pd3ap})] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1595	5 и 6	Овај рад
$\text{Mg}[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1597	5	[68]
$[\text{Ni}(\text{pd2ap})(\text{H}_2\text{O})]^-$	1571	6	Овај рад
$[\text{Ni}(1,2\text{pd3a})(\text{H}_2\text{O})]^-$	1593	5	Овај рад
$[\text{Ni}(\text{pd3a})(\text{H}_2\text{O})]^-$	1602	5	Овај рад
$[\text{Ni}(\text{ed3a})(\text{H}_2\text{O})]^-$	1602	5	Овај рад
$[\text{Ni}(\text{ed3p})(\text{H}_2\text{O})]^-$	1568	6	Овај рад
$[\text{Ni}(\text{eda2p})(\text{H}_2\text{O})]^-$	1562	6	Овај рад

^aВредности су дате у cm^{-1}

У случају $\text{trans}(\text{O}_5)-[\text{Ni}(1,3\text{-pd3ap})]^{2-}$ комплекса C_1 симетрије, IR спектар поседује само једну широку траку која се налази на 1595 cm^{-1} . Наравно, очекиване су две траке које потичу од асиметричних валенционих вибрација за петочлане глицинатне и шесточлане β -аланинатне прстенове. Међутим, због интерференције са вибрацијама воде не можемо посматрати све изразите вибрације. У случају $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,3\text{-pdta})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ комплекса C_2 молекулске симетрије добили смо веома добар корелациони спектар који поседује једну интензивну ширу траку на 1587 cm^{-1} . Одсуство других абсорпција на $1700\text{-}1750 \text{ cm}^{-1}$ указује да су кординоване све карбоксилатне групе.

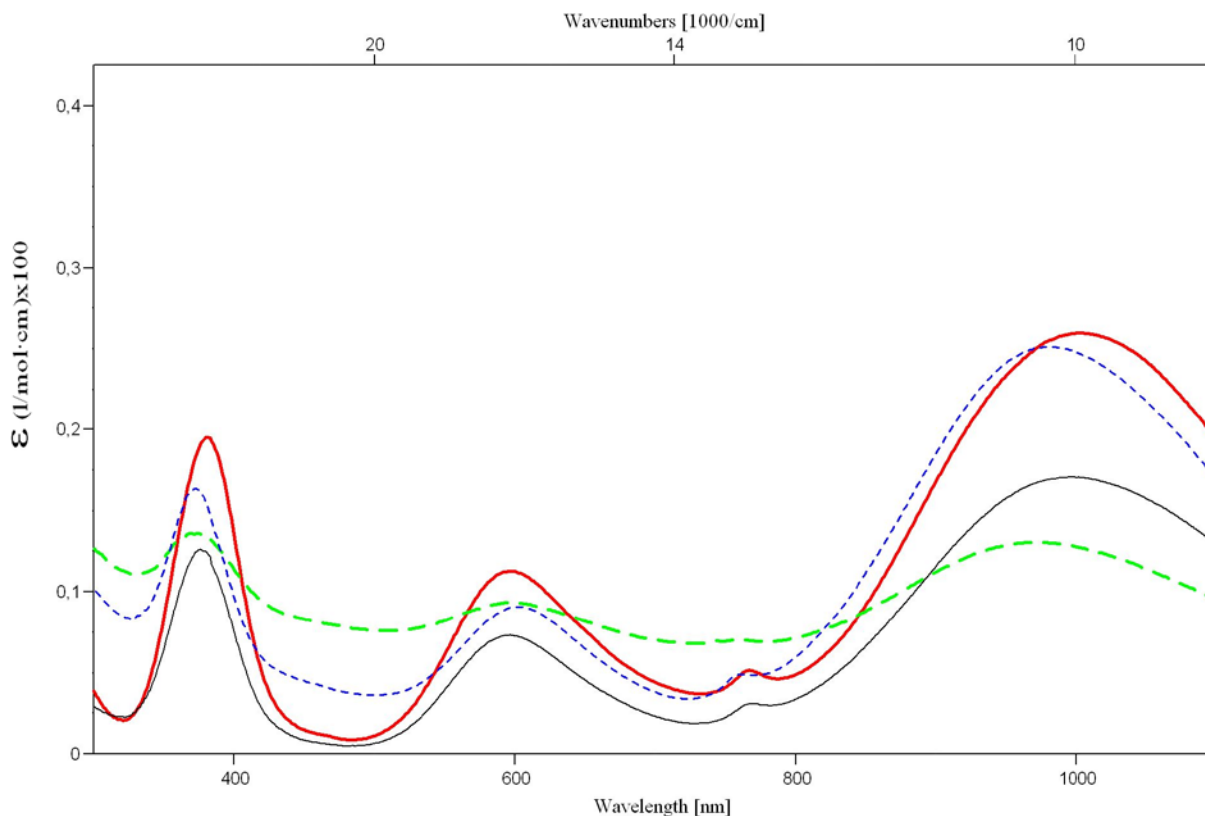


Слика 23. Пример инфрацрвеног спектра комплекса никла (II) са 1,3-pd2ар

3.5.2. Електронски апсорпциони спектри комплекса

3.5.2.1. Електронски апсорпциони спектри комплекса никла са лигандима ed3а-типа

Сви разматрани комплекси (Ni-ed3а, Ni-eda2р и Ni-ed3р) граде петочлани диамински прстен и не показују тенденцију ширења прве апсорпционе траке на страни ниже енергије, што је последица мање израженог присуства тетрагоналног лигандног поља (D_{4h} модел). Електронске апсорпционе спектре Ni(II) треба интерпретирати преко октаедарског (O_h) модела: ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ (трака I); ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ (трака III) и ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ (трака IV) (Слика 24).



Слика 24. Електронски апсорпциони спектри Ni(II) комплекса: Nied3a —; Nieda2p - - -; Nied3p - - -; Ni1,2pd3a —.

У сваком од спектра разматраних комплекса уочен је превој на око 13000 cm^{-1} (трака II, табела 13) на страни више енергије спински-дозвољене траке. Ова трака потиче од спин-орбиталног купловања. Спектри Ni(II) комплекса често рефлектују просечну координациону геометрију. Јачина лигандног поља свих етилендиаминских комплекса расте следећим редом: Nied3a > Ni1,2pd3a > Nieda2p > Nied3p а што је у директној сагласности са опадањем броја петочланих хелатних прстенова у целом систему.

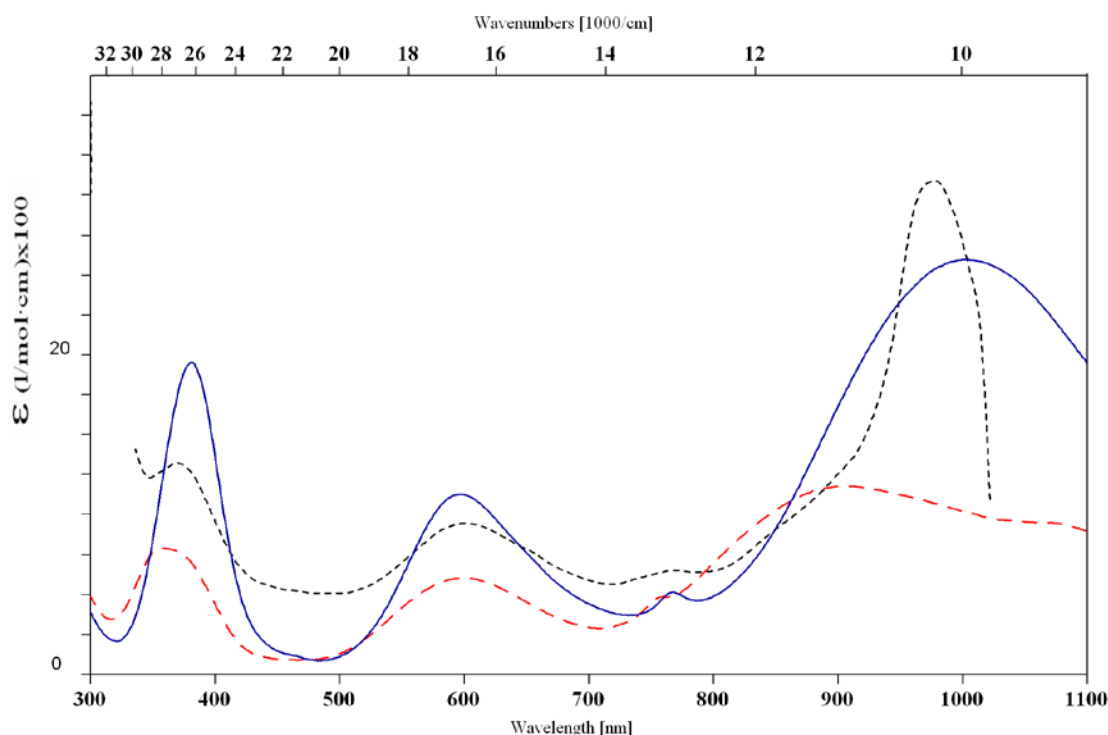
Табела 13. Експериментални UV/Vis спектрални подаци за Ni edta-тип комплекса

Комплекс	Експ. вредности у		Ознака (O_h)	Реф.	
	$\nu(10^3 \text{ cm}^{-1})$	$\epsilon (\text{l/mol}\cdot\text{cm})$			
[Ni(ed3a)(H ₂ O)] ⁻	10.00	26	I	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$	Овај рад
	13.03	5	II	$\rightarrow {}^1E_g(D)$	
	16.77	11	III	$\rightarrow {}^3T_{1g}(F)$	
	26.24	20	IV	$\rightarrow {}^3T_{1g}(P)$	
[Ni(eda2p)(H ₂ O)] ⁻	10.33	22	I		Овај рад
	13.17	12	II		
	16.80	16	III		
	26.73	26	IV		
[Ni(ed3p)(H ₂ O)] ⁻	10.19	26	I		Овај рад
	13.14	5	II		
	16.58	9	III		
	26.81	17	IV		
[Ni(1,2pd3a)(H ₂ O)] ⁻	10.04	10	I		Овај рад
	13.02	4	II		
	16.75	12	III		
	26.59	24	IV		

3.5.2.2. Електронски апсорпциони спектри комплекса никла са лигандима 1,3-pd3a-типа

Електронски апсорпциони спектри испитиваних комплекса приказани су на слици 25. Анализирани су комплекси Ni-1,3-pd3a, Ni-1,3-pd2ар и Ni-ed3a или *cis-polar*-[Ni(1,3-pnd3a)]⁽⁷⁶⁾ (1,3-pnd3a скраћеница за 1,3-пентадиамин-*N,N,N'*-триацетатни јон) ради поређења. У случају Ni-1,3-pd3a, Ni-1,3-pd2ар и Ni-1,3-pnd3a комплекса који садрже шесточлани 1,3-пропандиамински прстен, очекује се ширење прве апсорпционе траке на

страни ниже енергије. Ово је последица мање израженог присуства тетрагоналног лигандног поља (D_{4h} модел). Као што је показано на примерима комплекса edta-типа као и на многим другим примерима Ni(II) комплекса електронске апсорпционе спектре треба интерпретирати преко октаедарског (O_h) модела: ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ (трака I); ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ (трака III) и ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ (трака IV) (табела 14). У сваком од спектра разматраних комплекса уочен је превој на око 13000 cm^{-1} (трака II) на страни више енергије спински-дозвољене траке. Ова трака потиче од спин-орбиталног купловања.



Слика 25. Електронски апсорпциони спектри Ni(II) комплекса: Nied3a — ; Nipd3a - - ; Nipd2ap - -.

Генерално, траке које припадају комплексима са 1,3-пропандиаминским прстеновима померене су ка вишим енергијама што значи да они поседују јаче лигандно поље. Упоређујући комплексе Ni-1,3-pd3a и Ni-ed3a, ЈЛП (пораст јачине лигандног поља) настаје као последица присуства два карбоксилатна прстена у екваторијалној равни, што ће извршити већи утицај на d-орбитале дуж x и y осе. Мања моларна апсорпција за *cis-polar*-[Ni(pd3a)(H₂O)]⁻ и *cis-polar*-[Ni(1,3-pd2ap)(H₂O)] (види табелу 14) у односу на Ni-

ed3a комплекс је последица присуства мање крутог шесточланог 1,3-пропандиаминског прстена.

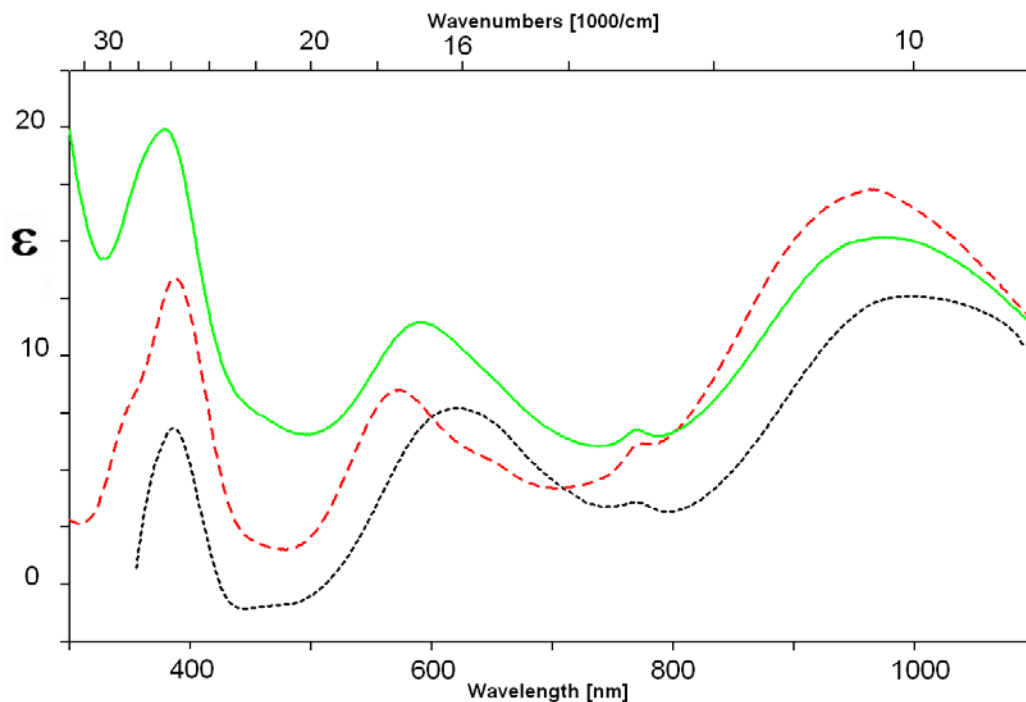
Табела 14. Електронски апсорпциони подаци за Ni(II) комплексе са пентадентатним H₃1,3-pd3a и H₃1,3-pd2ap и упоредиви H₃ed3a и H₃1,3-pnd3a лигандима

Комплекс		Апсорпција		Прелази (O _h)	Реф.
		λ (cm ⁻¹)	ε		
<i>cis</i> -equatorial-[Ni(ed3a)(H ₂ O)] ⁺	I	10.00	26	³ A _{2g} → ³ T _{2g} (F) → ¹ E _g (D) → ³ T _{1g} (F) → ³ T _{1g} (P)	[66]
	II	13.03	5		
	III	16.77	11		
	IV	26.24	20		
<i>cis</i> -polar-[Ni(pd3a)(H ₂ O)] ⁺	I	9.36 (sh)	9.5		Овај рад
	II	11.04	11.8		
	III	13.12	4.8		
	IV	16.67	6.0		
<i>cis</i> -polar-[Ni(1,3-pnd3a)] ⁺	I	9.80 (sh)	17.9		[76]
		10.63	18.7		
	II	13.14	6.6		
	IV	27.32	16.0		
<i>cis</i> -polar-[Ni(1,3-pd2ap)(H ₂ O)] ⁺	I	10.23	30.9		Овај рад
	II	13.00	6.5		
	III	16.65	9.5		
	IV	27.06	13.2		

3.5.2.3. Електронски апсорпциони спектри комплекса никла са лигандима edta-типа

Електронски апсорпциони спектри за [Ni(H₂O)₆][Ni(1,3-pdta)]·2H₂O и *trans*(O₅)-Mg[Ni(1,3-pd3ap)]·10H₂O комплексе као и друге сродне комплексе edta-типа дати су на слици 26. Сви ови комплекси граде шесточлане диаминске прстенове (Т), и за разлику од оних сродних комплекса који формирају петочлане диаминске прстенове (Е), показују тенденцију ширења прве апсорпционе траке (ниже енергетско стање, слика 29) што је последица утицаја тетрагоналности на спектрохемијско понашање ових комплекса (D_{4h}

модел). Међутим, електронски апсорпциони спектри Ni(II) комплекса најбоље се могу тумачити помоћу октаедарског (O_h) модела: ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ (трака I); ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ (трака III) и ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ (трака IV) (табела 15).



Слика 26. Електронски апсорпциони спектри Ni(II) комплекса: pdta - - -; pd3ap —; pddap

Као што се очекивало, водени спектри $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,3\text{-pdta})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{trans}(\text{O}_5)\text{-Mg}[\text{Ni}(1,3\text{-pd3ap})] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ показују превој на око 13000 cm^{-1} (трака II, табела 15) на страни више енергије спински-дозвољене траке. Ова трака је вероватно последица спински забрањеног прелаза са триплета на синглет. Апсорпциони максимуми комплекса $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,3\text{-pdta})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{trans}(\text{O}_5)\text{-Mg}[\text{Ni}(1,3\text{-pd3ap})] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (траке I и III, табела 15) налазе се на нижим енергијама него оне пронађене за комплекс $\text{Mg}[\text{Ni}(1,3\text{-pdta})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ⁽⁶⁷⁾. Јачина лигандног поља (ЈЛП) за ове комплексе расте следећим редом:

pddadp<pd3ap<pdta што је у директној сагласности са опадањем броја шесточланих прстенова у G равни.

Табела 15. Апсорпциони (AB) подаци за неке [Ni(edta-тип)] комплексе^a

Комплекс		AB 10 ³ ν(cm ⁻¹)	ε	Прелази O _h	Реф.
Mg[Ni(1,3-pdta)] · 8H ₂ O	I	10.50	16.6	³ A _{2g} → ³ T _{2g} (F)	[67]
	II	12.98	3.9	→ ¹ E _g (D)	
	III	17.54	6.8	→ ³ T _{1g} (F)	
	IV	26.37-	7.6	→ ³ T _{1g} (P)	
		28.57sh			
[Ni(H ₂ O) ₆][Ni(1,3-pdta)] · 2H ₂ O	I	10.35	17.31		Овај рад
	II	12.87	6.18		
	III	17.48	8.51		
	IV	25.77	13.43		
<i>trans</i> (O ₅)-Mg[Ni(1,3-pd3ap)] · 10H ₂ O	I	10.22	15.2		Овај рад
	II	12.99	6.8		
	III	16.86	11.5		
	IV	26.39	19.9		
<i>trans</i> (O ₅)- [Ni ₂ (1,3-pddadp)(H ₂ O) ₄] · 4H ₂ O	I	10.18	11.3		[31]
	II	13.00	2.3		
	III	16.55	6.5		
	IV	26.88	10.0		
Mg[Ni(1,3-pndta)] · 10H ₂ O	I	10.59	14.7		[68]
	II	12.88	4.0		
	III	17.52	6.8		
	IV	26.69 (sh)	7.3		
Mg[Ni(1,4-bdta)] · 9H ₂ O	I	9.63	11.7		[69]
	II	12.97	3.5		
	III	17.21	9.9		
	IV	25.73sh	11.9		

^aВредности ε су дате у јединицама mol⁻¹ dm³ cm

ЗАКЉУЧАК

Награђени хексаакваникал(II)-bis[(етилендиамин-*N,N,N'*-триацетато)(аква)никелат(II)] дихидрат, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{ed3a})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (за који је пријављена кристална структура), натријум[(етилендиамин-*N*-моноацетато-*N,N'*-ди-3-пропионато)(аква)никелат(II)] хептахидрат, $\text{Na}[\text{Ni}(\text{eda2p})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, магнезијум-bis[(етилендиамин-*N,N,N'*-три-3-пропионато)(аква)никелат(II)] додекахидрат, $\text{Mg}[\text{Ni}(\text{ed3p})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и баријум bis[(1,2-пропандиамин-*N,N,N'*-триацетато)(аква)никелат(II)] тетрахидрат, $\text{Ba}[\text{Ni}(1,2\text{-pd3a})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ заокружили су јединствену серију никал(II) етилендиамин тетракарбоксилатних хелата са ацетато и пропионато групама. На основу експерименталних података и DFT прорачуна, установили смо *cis*-equatorial-ну геометрију за $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{ed3a})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и *trans*-equatorial-ну геометрију за $\text{Na}[\text{Ni}(\text{eda2p})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}[\text{Ni}(\text{ed3p})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}[\text{Ni}(1,2\text{-pd3a})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Кристалографски одређеном *cis*-equatorial изомеру $[\text{Ni}(\text{ed3a})(\text{H}_2\text{O})]^-$ такође одговара енергетски најнижа структура. Предложене *trans*-equatorial-не геометрије за $\text{Na}[\text{Ni}(\text{eda2p})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}[\text{Ni}(\text{ed3p})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}[\text{Ni}(1,2\text{-pd3a})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ су такође у складу са резултатима спектралних анализа. За интеракционе јединице $\text{NiL} \cdots \text{H}_2\text{O}$ урађени су NEDA прорачуни.

У овом раду, такође је награђен нови $\text{H}_31,3\text{-pd2ap}$ лиганд као и два нова комплекса никла(II): калијум-[(1,3-пропандиамин-*N,N,N'*-триацетато)(аква)никелат(II)]трихидрат, $\text{K}[\text{Ni}(1,3\text{-pd3a})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и баријум-bis[(1,3-пропандиамин-*N,N'*-диацетато-*N'*-пропионато)(аква)никелат(II)] додекахидрат, $\text{Ba}[\text{Ni}(1,3\text{-pd2ap})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, који садрже петочлане и шесточлане прстенове. У складу са спектралним резултатима као фаворизована геометрија за оба комплекса предложена је *cis*-polar-на геометрија. Шаржни трансфер (СТ) и електростатичка компонента (ES) дефинишу разлику између укупних енергетских интеракција. Дакле, $[\text{Ni}(\text{ed3a})] \cdots \text{OH}_2$ веза показује највећи енергетски допринос $\Delta E = -20.06 \text{ kcal/mol}$. $[\text{Ni}(1,3\text{-pd2ap})] \cdots \text{OH}_2$ је везан са 15.14 kcal/mol што га чини најприступачнијим за ослобађање молекула воде у потенцијалним реакцијама супституције. Поред тога, 1,3-пропандиамински Т прстен чини енергију интеракције $\text{LNi} \cdots \text{OH}_2$ комплекса нижом него што је то случај код комплекса који садрже Е прстен.

Овде је такође описан поступак добијања, хроматографија и карактеризација хексадентатног никал (II) комплекса, $Mg[Ni(1,3-pdZap)] \cdot 10H_2O$ који садржи несиметричан лиганд edta-типа, $1,3-pdZap^{2-}$. Од два могућа геометријска изомера изолован је само један и то [*trans*(O₅)]. У овом изомеру два петочлана глицинато прстена (R прстен) заузимају *trans*-аксијални положај, док један глицинато прстен и један β-аланинато прстен леже у екваторијалној равни са два азота (G прстенови). Према UV-vis спектралним резултатима за наше комплексе и неколико комплекса са сличном структуром установили смо да јачина лигандног поља (ЈЛП) расте у низу $pddap < pdZap < pdta$ са опадањем броја шесточланих прстенова у G равни. Дакле, на основу NBO и NPA молекулско-орбиталне анализе комплекса никла са EDTA-тип лигандима можемо закључити да постоји готово линеарна зависност броја петочланих хелатних прстенова са енергијом трансфера наелектрисања. Што је већи број шесточланих пропионских хелатних прстенова то је већи трансфер енергије. Случајеви са екстремним бројем било петочланих или шесточланих хелатних прстенова имају за последицу увећање E_{CT} енергије. На основу свега до сада изреченог може се закључити да на стабилност хексадентатног система више утичу стерни структурни ефекти, а мање електронски.

ЛИТЕРАТУРА

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Sigel, H. Sigel and R. K. O. Sigel, *Nickel and Its Surprising Impact in Nature*, John Wiley & Sons, (2007) England.
2. M. Blanuša, V. M. Varnai, M. Piasek, K. Kostial, *Current Medicinal Chemistry*, **12** (2005) 2771
3. R. A. Bulman, *The Chemistry of Chelating Agents in Medical Science*, Structure and Bonding (Berlin), **67** (1987) 91.
4. L. Lapierre, J. Bouchard, R. M. Berry, B. J. van Lierop, *Pulp Paper Sci.* **21** (1995) J628.
5. P. S. Bryant, L. L. J. Edwards, *Pulp Paper Sci.* **22** (1996) J37.
6. S. K. Sahni, J. Reedijk, *J. Coord. Chem. Rev.* **1** (1984) 59.
7. V. Doorn, M. Alexander et al. *Un. St. Pat. Appl.-PATENT* (2001)
8. D. J. Radanović, *Coord. Chem. Rev.*, **54** (1984) 159.
9. B. E. Douglas and D. J. Radanović, *Coord. Chem. Rev.*, **128** (1993) 139; *Inorg. Chem.*, **20** (1981) 3208.
10. D. E. Bause, Ph. D. Dissertation, University of Pittsburgh, 1977.
11. a) H. Ogino, T. Watanabe, N. Tanaka, *Chem. Lett.* (1974) 91; *Inorg. Chem.* **14** (1975) 2093; b) H. Ogino, M. Shimura, A. Masuko, N. Tanaka, *Chem. Lett.* (1979) 71.
12. H. Ogino, M. Shimura, N. Tanaka, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 2497.
13. G. L. Blackmer, R. E. Hamm, J. I. Legg, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 6632.
14. E. J. Corey, J. C. Bailar Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 2620.
15. T. Yamamoto, K. Mikata, K. Miyoshi, H. Yoneda, *Inorg. Chim. Acta* **150** (1988) 237.
16. T. Mizuta, T. Yamamoto, N. Shibata, K. Miyoshi, *Inorg. Chim. Acta* **169** (1990) 257; D. J. Radanović, B. E. Douglas, *J. Coord. Chem.*, **4** (1975) 191.
17. N. Sakagami, M. Hayashi, S. Kaizaki, *Dalton Trans.* (1992) 285; 2. N. Sakagami, S. Kaizaki, *Dalton Trans.* (1992) 291.
18. I. N. Polyakova, V. S. Sergienko, A. L. Poznyak, *Zh. Neorg. Khim.* **40** (1995) 1811.
19. Y. Fujii, E. Kyuno, R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **43** (1970) 786.
20. C. W. Maricondi and C. Maricondi, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 1110.
21. C. Bernhard, Ph. D. Dissertation, University of Neuchatel, Switzerland 1975.
22. J. L. Hoard, C. H. L. Kennard, G. S. Smith, *Inorg. Chem.* **2** (1963) 1316.

23. L. E. Gerdorn, N. A. Beanziger, H. M. Goff, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 1606.
24. J. D. Bell, G. L. Blackmer, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 836.
25. G. H. Y. Lin, J. D. Leggett, R. M. Wing, *Acta Crystallogr. B* **29** (1973) 1023.
26. D. J. Radanović, S. R. Trifunović, C. Maricondi, B. E. Douglas, *Inorg. Chim. Acta*, **219** (1994) 147.
27. Z. D. Matović, M. S. Jeremić, R. M. Jelić, M. Zlatar, Ivan Ž. Jakovljević, *Polyhedron*, **55** (2013) 131.
28. J. A. Bertrand, W. J. Howard, A. R. Kalyararaman, *Chem. Commun.*, (1971) 437
29. S. C. Rastorgi, G. N. Rao, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **36** (1974) 1161.
30. D. J. Radanović, S. Ianelli, G. Pelosi, Z. D. Matović, S. Tasić-Stojanović, B. E. Douglas, *Inorg. Chim. Acta* **278** (1998) 66.
31. Z. D. Matović, S. Ianelli, G. Pelosi, S. Janićijević, V. M. Ristanović, G. Ponticelli, D. J. Radanović, *Polyhedron* **21** (2002) 2667.
32. D. J. Radanović, V. Č. Matović, Z. D. Matović, L. P. Battaglia, G. Pelizzi, G. Ponticelli *Inorg. Chim. Acta* **237** (1995) 151.
33. D. S. Everhart, R. F. Evilia, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 2755.
34. R. H. Nuttal, T. M. Stalken, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **39** (1977) 373.
35. D. O. Nielson, M. L. Larsen, R. D. Willett, J.I. Legg, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 5079.
36. W. T. Jordan and J. I. Legg, *Inorg. Chem.*, **13** (1974) 2271
37. F. Mizukami, H. Ito, J. Fujita, K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43** (1970) 3633; **44** (1971) 3051.
38. H. Ogino, M. Shimura, *Adv. Inorg. Bioinorg. Mech.*, **4** (1986) 107.
39. C. K. Jørgensen, *Acta Chem. Scand.*, **9** (1955) 1362; **10** (1956) 887.
40. M. W. Grant, H. W. Dodgen, J. P. Hunt, *J. Am. Chem. Soc.*, **93** (1971) 6828.
41. L. E. Erickson, D. C. Young, F.F. Ho, S. R. Watkins, J. B. Terrill, C. N. Reilley, *Inorg. Chem.*, **10** (1971) 441.
42. R. F. Evilia, *Inorg. Chem.*, **24** (1985) 2076
43. J. M. Robert, R. F. Evilia, *Inorg. Chem.*, **26** (1987) 2857.
44. G. S. Smith, J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.*, **81** (1959) 556.
45. F. S. Stephens, *J. Chem. Soc. (A)* (1969) 1723.
46. J. A. Neal, N. J. Rose, *Inorg. Chem.*, **12** (1973) 1226.
47. F. Pavelčík, V. Kettmann, J. Majer, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **44** (1979) 1070

48. I. M. Bezrukavnikova, T. N. Polynova, M. A. Porai-Koshits, I. B. Kovaleva, N. D. Mitrofanova, *Koord. Khim.*, **17** (1991) 770.
49. I. M. Bezrukavnikova, T. N. Polynova, I. B. Kovaleva, N. D. Mitrofanova, and M. A. Porai-Koshits, *Koord. Khim.*, **18** (1992) 150.
50. (a) A. K. Rappe, C. L. Casewit, "Molecular mechanics across chemistry", University Science Books, Sausalito, CA, 1997, website <http://www.chm.colostate.edu/mmac>; (b) A. R. Leach, "Molecular Modelling, Principles and Applications", Addison Wesley Longman, Essex (UK), 1996, chapter 3; (c) U. Burkert, N. L. Allinger, "Molecular Mechanics", ACS Monograph 177, American Chemical Society, Washington, DC, 1982; (d) N. L. Allinger, "Calculation of Molecular Structures and Energy by Force Methods", in *Advances in Physical Organic Chemistry*, 13, V. Gold and D Bethell, Eds., Academic Press, New York, 1976; (e) T. Clark, "A Handbook of Computational Chemistry", Wiley, New York, 1985; (f) I. N. Levine, "Quantum Chemistry", 4th edn, Prentice Hall, Engelwood Cliffs, New Jersey, 1991, pp. 583-587; (g) Issue No. 7 of *Chem. Rev.*, 1993, 93; (h) Conformational energies: I. Pettersson, T. Liljefors, in *Reviews in Computational Chemistry*, 1996, 9; (i) Inorganic and organometallic compounds; C. R. Landis, D. M. Root, T. Cleveland, in *Reviews in Computational Chemistry*, 1995, 6; (j) Parameterization: J. P. Bowen, N. L. Allinger *Reviews in Computational Chemistry*, 1991, 2.
51. (a) L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 1927, 23, 542; (b) E. Fermi, *Z. Phys.* **48** (1928) 73.
52. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136** (1964) 864.
53. J.A. Weyh, R.E. Hamm. *Inorg. Chem.*, 7, 2431 (1968).
54. Sheldrick, G.M. (1997). *SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany).
55. A. Meetsma, (2005). *PLUTO. Molecular Graphics Program*. Version of February 2005. University of Groningen, The Netherlands).
56. A.L. Spek, (2006). *PLATON. Program for the Automated Analysis of Molecular Geometry (A Multipurpose Crystallographic Tool)*. Version of February 2006. University of Utrecht, The Netherlands. Spek, A.L. (2003). *J. Appl. Cryst.* **36**, 7-13).

57. HyperChem(TM), Hypercube, Inc., 1115 NW 4th Street, Gainesville, Florida 32601, USA.
58. ADF2007.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>
59. Gaussian 03, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
60. E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold. NBO 5.0, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison (2001).
61. E. D. Glendening, *J. Phys. Chem. A* **109** (2005) 11936.
62. A.A.Granovsky, Firefly version 7.1.G, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
63. Z. D. Matović, A. Meetsma, V. D. Miletić, P. J. van Koningsbruggen, *Inorg. Chim. Acta* **360** (2007) 2420.
64. Ya. M. Nesterova, M. A. Porai-Koshits, *Coord. Chem.* **10** (1984) 129.
65. M. A. Porai-Koshits, N. V. Novozhilova, T. N. Polynova, T. V. Filippova, L. I. Martynenko, *Crystallogr. Rep.* **18** (1973) 89.
66. S. Belošević, M. Ćendić, A. Meetsma, Z. D. Matović, *Polyhedron* **50** (2013) 473.
67. D. J. Radanović, T. Ama, H. Kawaguchi, N. S. Drašković, D. M. Ristanović, S. Janićijević. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74** (2001) 701.
68. N. S. Drašković, D. D. Radanović, U. Rychlewska, B. Warzajtis, I. M. Stanojević, M. I. Djuran. *Polyhedron* **43** (2012) 185.
69. D. D. Radanović, U. Rychlewska, B. Warzajtis, M. S. Cvijović, M. Dj. Dimitrijević,

- M. I. Djuran. *Polyhedron* **26** (2007) 4799.
70. A. Klamt, and G. Schüürmann, *Journal of the Chemical Society: Perkin Transactions*, **2** (1993) 799-805; A. Klamt, *Journal of Physical Chemistry*, **99** (1995) 2224-2235; A. Klamt and V. Jones, *Journal of Chemical Physics*, **105** (1996) 9972-9981.
71. D. H. Busch, J. C. Jr. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 4574.
72. M. L. Morris, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 5178.
73. K. Nakamoto in: *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, 1963.
74. K. Nakamoto, Y. Morimoto, A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 4528.
75. M. B. Ćelap, S. R. Niketić, T. J. Janjić, V. N. Nikolić, *Inorg. Chem.* **6** (1967) 2063.
76. N. S. Drašković, D. D. Radanović, U. Rychlewska, B. Warzajtis, I. M. Stanojević, M. I. Đuran, *Inorg. Chim. Acta* **43** (2012) 185–193.

ПРИЛОГ

Коначне атомске координате за неводоникове атоме и еквивалентни параметри изотропног премештања U_{eq} са стандардним девијацијама у заградама за $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{ed3a})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ комплекс:

Atom	x	y	z	$U_{eq} (\text{\AA}^2)^*$
Молекулска компонента 1:				
Ni1	0.32454(1)	0.01233(2)	0.48259(2)	0.00877(6)
O11	0.05391(7)	0.11968(9)	0.43604(12)	0.0145(3)
O12	0.19731(7)	0.08151(9)	0.38149(11)	0.0120(3)
O13	0.40890(8)	0.33914(9)	0.60045(12)	0.0157(3)
O14	0.39708(7)	0.16388(9)	0.49031(11)	0.0121(3)
O15	0.27356(8)	-0.32889(9)	0.58865(13)	0.0164(3)
O16	0.26026(7)	-0.14864(9)	0.49143(12)	0.0125(3)
O17	0.37135(8)	-0.01991(10)	0.28157(13)	0.0120(3)
N11	0.26947(8)	0.08055(10)	0.66667(14)	0.0108(3)
N12	0.42167(9)	-0.07211(11)	0.63697(14)	0.0119(3)
C11	0.30771(11)	0.00746(13)	0.79385(17)	0.0134(4)
C12	0.40995(11)	-0.01527(14)	0.78101(18)	0.0146(4)
C13	0.16806(10)	0.07262(13)	0.63532(16)	0.0124(4)
C14	0.13822(10)	0.09401(12)	0.47214(16)	0.0117(4)
C15	0.29997(11)	0.20499(13)	0.68140(18)	0.0143(4)
C16	0.3751(1)	0.23886(13)	0.58423(16)	0.0117(4)
C17	0.40259(10)	-0.19919(13)	0.63528(18)	0.0137(4)
C18	0.30422(10)	-0.22869(13)	0.56820(16)	0.0121(4)
Молекулска компонента 2:				
Ni2	0.00000(-)	0.00000(-)	0.00000(-)	0.01158(8)
O21	-0.04211(8)	0.09967(10)	0.16823(13)	0.0145(3)
O22	0.01409(8)	0.14651(10)	-0.12653(13)	0.0160(3)
O23	0.14058(8)	0.01112(11)	0.09013(14)	0.0159(3)
Молекулска компонента 3:				
O31	0.08360(9)	0.82599(10)	0.38754(13)	0.0141(3)

Угливи веза у молекулу $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{ed3a})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($^\circ$)

O12	-Ni1	-O14	97.10(4)	C11	-N11	-C13	113.51(11)
O12	-Ni1	-O16	88.33(4)	C11	-N11	-C15	112.45(12)
O12	-Ni1	-O17	92.08(4)	C13	-N11	-C15	110.97(11)
O12	-Ni1	-N11	79.56(4)	Ni1	-N12	-C12	104.85(9)
O12	-Ni1	-N12	160.75(5)	Ni1	-N12	-C17	109.23(9)
O14	-Ni1	-O16	174.19(4)	C12	-N12	-C17	113.41(12)
O14	-Ni1	-O17	87.85(4)	N11	-C11	-C12	108.72(12)
O14	-Ni1	-N11	84.09(4)	N12	-C12	-C11	110.27(13)
O14	-Ni1	-N12	93.33(5)	N11	-C13	-C14	110.67(12)
O16	-Ni1	-O17	94.03(4)	O11	-C14	-O12	124.25(13)
O16	-Ni1	-N11	94.92(4)	O11	-C14	-C13	117.10(13)
O16	-Ni1	-N12	80.88(5)	O12	-C14	-C13	118.60(13)
O17	-Ni1	-N11	167.55(5)	N11	-C15	-C16	114.41(12)
O17	-Ni1	-N12	104.49(5)	O13	-C16	-O14	124.80(14)
N11	-Ni1	-N12	85.49(5)	O13	-C16	-C15	117.40(13)
Ni1	-O12	-C14	112.31(9)	O14	-C16	-C15	117.78(13)
Ni1	-O14	-C16	115.43(9)	N12	-C17	-C18	112.74(12)
Ni1	-O16	-C18	117.05(9)	O15	-C18	-O16	124.77(14)
Ni1	-N11	-C11	105.92(9)	O15	-C18	-C17	118.35(13)
Ni1	-N11	-C13	106.49(9)	O16	-C18	-C17	116.85(13)
Ni1	-N11	-C15	106.97(9)	O22	-Ni2	-O22_a	180.00(-)
O21	-Ni2	-O22	91.40(5)	O22	-Ni2	-O23_a	88.94(5)
O21	-Ni2	-O23	91.72(5)	O23	-Ni2	-O21_a	88.28(5)
O21	-Ni2	-O21_a	180.00(-)	O23	-Ni2	-O22_a	88.94(5)
O21	-Ni2	-O22_a	88.60(5)	O23	-Ni2	-O23_a	180.00(-)
O21	-Ni2	-O23_a	88.28(5)	O21_a	-Ni2	-O22_a	91.40(5)
O22	-Ni2	-O23	91.06(5)	O21_a	-Ni2	-O23_a	91.72(5)
O22	-Ni2	-O21_a	88.60(5)	O22_a	-Ni2	-O23_a	91.06(5)

Дужине веза у молекулу $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{ed3a})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Å)

Ni1	-O12	2.123(1)	O16	-C18	1.2764(18)
Ni1	-O14	2.0185(10)	N11	-C11	1.483(2)
Ni1	-O16	2.0620(11)	N11	-C13	1.4709(19)
Ni1	-O17	2.0514(12)	N11	-C15	1.4861(19)
Ni1	-N11	2.0820(12)	N12	-C12	1.488(2)
Ni1	-N12	2.1108(13)	N12	-C17	1.4730(19)
O11	-C14	1.2660(18)	C11	-C12	1.523(2)
O12	-C14	1.2601(18)	C13	-C14	1.520(2)
O13	-C16	1.2451(18)	C15	-C16	1.525(2)
O14	-C16	1.2726(18)	C17	-C18	1.528(2)
O15	-C18	1.2458(18)	Ni2	-O21_a	2.0507(12)
Ni2	-O21	2.0507(12)	Ni2	-O22_a	2.0495(12)
Ni2	-O22	2.0495(12)	Ni2	-O23_a	2.1183(12)
Ni2	-O23	2.1183(12)	O31	-H31'	0.76(3)
O31	-H31	0.79(3)			

Коначне атомске координате за неводоникове атоме и еквивалентни параметри изотропног премештања U_{eq} са стандардним девијацијама у заградама за $K[Ni(1,3-pd3a)(H_2O)] \cdot 3H_2O$ комплекс:

Atom	x	y	z	$U_{eq} (\text{\AA}^2)^*$
Ni	0.19917(3)	0.93072(3)	0.27876(1)	0.00957(6)
K	0.20837(5)	1.15419(5)	0.46380(2)	0.01471(9)
O1	0.15244(17)	0.85632(16)	0.40609(7)	0.0145(3)
O2	0.2366(2)	0.61175(18)	0.49234(8)	0.0233(3)
O3	0.07415(17)	1.21897(16)	0.29991(7)	0.0138(3)
O4	0.03682(18)	1.47997(16)	0.22809(8)	0.0159(3)
O5	-0.09027(17)	0.96585(16)	0.26670(8)	0.0157(3)
O6	-0.3043(3)	1.0440(3)	0.17116(14)	0.0650(8)
O7	0.47932(18)	0.92047(18)	0.29987(8)	0.0162(3)
O11	0.2283(2)	1.34113(18)	0.61075(9)	0.0171(3)
O12	0.61678(19)	1.14065(19)	0.42793(9)	0.0178(3)
O13	0.9727(2)	0.6415(2)	0.06208(10)	0.0244(4)
N1	0.3272(2)	0.64562(19)	0.25339(9)	0.0129(3)
N2	0.2231(2)	1.00353(18)	0.14515(8)	0.0117(3)
C1	0.2447(2)	0.6814(2)	0.41789(11)	0.0152(4)
C2	0.3770(3)	0.5513(2)	0.33686(11)	0.0157(4)
C3	0.5075(3)	0.5687(2)	0.17806(11)	0.0169(4)
C4	0.4491(3)	0.6623(2)	0.09203(11)	0.0183(4)
C5	0.4136(3)	0.8660(2)	0.08494(11)	0.0171(4)
C6	0.2265(2)	1.1882(2)	0.14529(10)	0.0128(4)
C7	0.0999(2)	1.3052(2)	0.23092(10)	0.0125(4)
C8	0.0299(3)	1.0247(2)	0.11702(11)	0.0167(4)
C9	-0.1348(3)	1.0124(3)	0.19121(12)	0.0214(5)

Угливи веза у молекулу $\text{K}[\text{Ni}(1,3\text{-pd}3\text{a})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($^\circ$)

O1	-Ni	-O3	99.14(4)	O1_a	-K	-C1_a	23.66(3)
O1	-Ni	-O5	90.91(5)	O1_a	-K	-O12_b	74.09(4)
O1	-Ni	-O7	87.12(5)	O2_a	-K	-C1_a	23.34(4)
O1	-Ni	-N1	82.76(5)	O2_a	-K	-O12_b	117.94(4)
O1	-Ni	-N2	174.48(6)	C1_a	-K	-O12_b	95.11(4)
O3	-Ni	-O5	88.52(5)	Ni	-O1	-K	90.45(4)
O3	-Ni	-O7	86.12(5)	Ni	-O1	-C1	114.95(10)
O3	-Ni	-N1	178.07(5)	Ni	-O1	-K_a	135.72(6)
O3	-Ni	-N2	82.26(5)	K	-O1	-C1	130.93(11)
O5	-Ni	-O7	173.92(5)	K	-O1	-K_a	106.13(4)
O5	-Ni	-N1	91.81(6)	C1	-O1	-K_a	84.78(9)
O5	-Ni	-N2	83.78(6)	C1	-O2	-K_a	90.57(10)
O7	-Ni	-N1	93.65(6)	Ni	-O3	-K	88.67(4)
O7	-Ni	-N2	98.32(6)	Ni	-O3	-C7	113.87(9)
N1	-Ni	-N2	95.89(5)	K	-O3	-C7	136.51(11)
O1	-K	-O3	67.51(3)	Ni	-O5	-C9	114.97(14)
O1	-K	-O7	58.56(4)	Ni	-O7	-K	83.78(4)
O1	-K	-O11	146.24(4)	K	-O12	-K_b	96.05(4)
O1	-K	-O12	119.84(4)	Ni	-N1	-C2	107.85(9)
O1	-K	-O1_a	73.87(3)	Ni	-N1	-C3	115.64(10)
O1	-K	-O2_a	91.99(4)	C2	-N1	-C3	112.49(14)
O1	-K	-C1_a	89.96(4)	Ni	-N2	-C5	114.12(10)
O1	-K	-O12_b	73.48(4)	Ni	-N2	-C6	104.96(9)
O3	-K	-O7	58.44(4)	Ni	-N2	-C8	107.04(10)
O3	-K	-O11	142.40(4)	C5	-N2	-C6	110.05(13)
O3	-K	-O12	105.81(4)	C5	-N2	-C8	110.74(13)
O3	-K	-O1_a	104.45(4)	C6	-N2	-C8	109.71(12)
O3	-K	-O2_a	74.94(4)	O1	-C1	-O2	123.36(15)
O3	-K	-C1_a	95.58(4)	O1	-C1	-C2	117.89(14)
O3	-K	-O12_b	139.43(4)	O1	-C1	-K_a	71.56(9)
O7	-K	-O11	141.20(4)	O2	-C1	-C2	118.72(13)
O7	-K	-O12	67.65(4)	O2	-C1	-K_a	66.09(10)
O7	-K	-O1_a	132.42(4)	C2	-C1	-K_a	141.15(12)
O7	-K	-O2_a	131.08(4)	N1	-C2	-C1	111.61(12)
O7	-K	-C1_a	144.10(4)	N1	-C3	-C4	111.40(15)
O7	-K	-O12_b	91.94(4)	C3	-C4	-C5	116.26(15)
O11	-K	-O12	74.01(4)	N2	-C5	-C4	114.96(16)
O11	-K	-O1_a	81.13(4)	N2	-C6	-C7	112.44(12)
O11	-K	-O2_a	85.38(4)	O3	-C7	-O4	124.83(14)
O11	-K	-C1_a	74.61(4)	O3	-C7	-C6	117.75(13)
O11	-K	-O12_b	78.13(4)	O4	-C7	-C6	117.34(13)
O12	-K	-O1_a	149.70(4)	N2	-C8	-C9	114.69(15)
O12	-K	-O2_a	146.37(4)	O5	-C9	-O6	124.7(2)
O12	-K	-C1_a	148.10(4)	O5	-C9	-C8	119.1(2)
O12	-K	-O12_b	83.95(4)	O6	-C9	-C8	116.18(18)
O1_a	-K	-O2_a	44.22(3)				

Дужине веза у молекулу $K[Ni(1,3\text{-pd3a})(H_2O)] \cdot 3H_2O$ (Å)

Ni	-O1	2.0235(11)	O2	-C1	1.248(2)
Ni	-O3	2.0730(12)	O3	-C7	1.2613(19)
Ni	-O5	2.0401(14)	O4	-C7	1.2568(18)
Ni	-O7	2.0899(15)	O5	-C9	1.259(2)
Ni	-N1	2.0576(14)	O6	-C9	1.242(3)
Ni	-N2	2.1002(12)	N1	-C2	1.477(2)
K	-O1	2.7918(13)	N1	-C3	1.482(2)
K	-O3	2.8199(12)	N2	-C5	1.491(2)
K	-O7	2.9941(13)	N2	-C6	1.481(2)
K	-O11	2.8311(15)	N2	-C8	1.486(3)
K	-O12	2.8641(16)	C1	-C2	1.525(2)
K	-O1_a	2.9996(13)	C3	-C4	1.523(2)
K	-O2_a	2.8787(16)	C4	-C5	1.525(2)
K	-C1_a	3.1488(17)	C6	-C7	1.528(2)
K	-O12_b	2.7670(14)	C8	-C9	1.516(3)
O1	-C1	1.2687(18)			

Коначне атомске координате за неводоникове атоме и еквивалентни параметри изотропног премештања U_{eq} са стандардним девијацијама у заградама за $[Ni(H_2O)_6][Ni(1,3\text{-pdta})] \cdot 2H_2O$ комплекс:

Atom	x	y	z	U_{eq} (Å ²)*
Молекулска компонента 1:				
Ni1	0.50699(1)	0.25000(-)	0.25000(-)	0.00823(7)
O1	0.51332(6)	0.41689(7)	0.30565(6)	0.0127(2)
O2	0.59820(7)	0.52717(7)	0.41308(7)	0.0198(2)
O3	0.40622(6)	0.20037(7)	0.35423(6)	0.01193(19)
O4	0.39970(6)	0.13112(7)	0.50702(6)	0.0138(2)
N1	0.61193(7)	0.21923(9)	0.36095(7)	0.0102(2)
C1	0.57647(8)	0.43221(10)	0.37486(8)	0.0125(3)
C2	0.63174(9)	0.32747(10)	0.41572(8)	0.0133(3)
C3	0.56063(8)	0.13446(10)	0.42565(8)	0.0117(3)
C4	0.44696(8)	0.15834(9)	0.43127(7)	0.0105(3)
C5	0.70665(8)	0.16976(11)	0.31966(8)	0.0144(3)
C6	0.76497(13)	0.25000(-)	0.25000(-)	0.0207(5)
Молекулска компонента 2:				
Ni2	0.10520(1)	0.25000(-)	0.25000(-)	0.00879(6)
O5	-0.00095(6)	0.28189(9)	0.35708(7)	0.0147(2)
O6	0.09817(6)	0.08140(7)	0.29214(6)	0.0146(2)
O7	0.21496(7)	0.21756(8)	0.14680(6)	0.0139(2)
Молекулска компонента 3:				
O8	0.25000(-)	0.00000(-)	0.41345(8)	0.0129(3)
Молекулска компонента 4:				
O9	0.25000(-)	0.00000(-)	0.06211(9)	0.0155(3)

Угливи веза у молекулу $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($^\circ$)

O1	-Ni1	-O3	92.08(3)	Ni1	-N1	-C2	109.67(7)
O1	-Ni1	-N1	82.47(4)	Ni1	-N1	-C3	103.90(6)
O1	-Ni1	-O1_a	175.40(3)	Ni1	-N1	-C5	110.65(7)
O1	-Ni1	-O3_a	90.94(3)	C2	-N1	-C3	110.11(9)
O1	-Ni1	-N1_a	94.44(4)	C2	-N1	-C5	111.62(9)
O3	-Ni1	-N1	83.17(3)	C3	-N1	-C5	110.63(9)
O3	-Ni1	-O1_a	90.94(3)	O1	-C1	-O2	125.56(11)
O3	-Ni1	-O3_a	97.99(3)	O1	-C1	-C2	118.26(10)
O3	-Ni1	-N1_a	173.36(4)	O2	-C1	-C2	116.18(10)
N1	-Ni1	-O1_a	94.44(4)	N1	-C2	-C1	114.07(9)
N1	-Ni1	-O3_a	173.36(4)	N1	-C3	-C4	110.97(9)
N1	-Ni1	-N1_a	96.44(4)	O3	-C4	-O4	124.45(10)
O1_a	-Ni1	-O3_a	92.08(3)	O3	-C4	-C3	116.27(9)
O1_a	-Ni1	-N1_a	82.47(4)	O4	-C4	-C3	119.18(9)
O3_a	-Ni1	-N1_a	83.17(3)	N1	-C5	-C6	114.9(1)
Ni1	-O1	-C1	115.23(7)	C5	-C6	-C5_a	119.80(12)
Ni1	-O3	-C4	113.99(7)	O7	-Ni2	-O7_b	90.17(3)
O5	-Ni2	-O6	86.70(4)	O6	-Ni2	-O7_b	90.91(3)
O5	-Ni2	-O7	178.01(3)	O7	-Ni2	-O5_b	87.92(3)
O5	-Ni2	-O5_b	94.00(3)	O7	-Ni2	-O6_b	90.91(3)
O5	-Ni2	-O6_b	89.74(4)	O6	-Ni2	-O6_b	174.79(3)
O5	-Ni2	-O7_b	87.92(3)	O5_b	-Ni2	-O6_b	86.70(4)
O6	-Ni2	-O7	92.78(3)	O5_b	-Ni2	-O7_b	178.01(3)
O6	-Ni2	-O5_b	89.74(4)	O6_b	-Ni2	-O7_b	92.78(3)

Дужине веза у молекулу $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Å)

Ni1	-O1	2.0807(8)	O3	-C4	1.2748(13)
Ni1	-O3	2.0277(8)	O4	-C4	1.2452(13)
Ni1	-N1	2.0795(10)	N1	-C2	1.4834(15)
Ni1	-O1_a	2.0807(8)	N1	-C3	1.4834(15)
Ni1	-O3_a	2.0277(8)	N1	-C5	1.4862(14)
Ni1	-N1_a	2.0795(10)	C1	-C2	1.5225(16)
O1	-C1	1.2700(13)	C3	-C4	1.5280(15)
O2	-C1	1.2516(14)	C5	-C6	1.5354(14)
Ni2	-O5	2.0548(9)	Ni2	-O5_b	2.0548(9)
Ni2	-O6	2.0405(8)	Ni2	-O6_b	2.0405(8)
Ni2	-O7	2.0523(9)	Ni2	-O7_b	2.0523(9)
O8	-H18	0.7867(-)	O8	-H18_c	0.7867(-)
O9	-H19	0.7979(-)	O9	-H19_d	0.7979(-)

БИОГРАФИЈА

Светлана К. Белошевић рођена је 11.октобра 1970.године у Старом Тргу, Косовска Митровица, од оца Крста и мајке Милице. Основну и средњу школу завршила је у Косовској Митровици. Школске 1989/90. године уписује се на Рударско-металушки факултет у Косовској Митровици (Одсек технологија) где је и дипломирала јануара 1995. године. Добитник је дипломе „Истакнути студент” коју додељује Универзитет у Приштини за изузетне резултате постигнуте током студирања. Као стипендиста Министарства за науку и технологију Републике Србије на магистарске студије (смер Неорганска хемија) на Природно-математичком факултету у Крагујевцу уписује се 1996. године. Током последипломских студија положила је све предвиђене испите са просечном оценом 10(десет) где је 30.01.2003. успешно одбранила магистарску тезу под називом: “КАРАКТЕРИСАЊЕ ИЗОМЕРА (1,3-ПРОПАН-ДИАМИН-N,N'-ДИАЦЕТАТО-N,N'-ДИ-3-ПРОПИОНАТО)-НИКАЛ(II) КОМПЛЕКСА”.

Од 1996. године ради као асистент приправник на предмету Виши курс Неорганске хемије Рударско-металушког факултета у Косовској Митровици. Након интегрисања истог у Факултет техничких наука (2001) наставља са радом као асистент на предметима Општа хемија I и Општа хемија II и на тој дужности се налази и дан данас.

Публиковани радови из докторске дисертације:

1. Svetlana Belošević, Marina Ćendić, Auke Meetsma, Zoran Matović, Crystal structure, configurational and DFT-NEDA analysis of nickel(II) complexes with pentadentate ed3a-type ligands, *Polyhedron*, (2013), vol.50, br.1, 473-480
2. Svetlana Belošević, Marina Ćendić, Maja Djukic, Miorad M. Vasojević, Auke Meetsma, Zoran D. Matović, Crystal structure, configurational and density functional theory analysis of nickel(II) complexes with pentadentate 1,3-pd3a-type ligands, *Inorganica Chimica Acta* (2013), vol.399, 146-153
3. Svetlana Belošević, Miorad M. Vasojević, Marija S. Jeremić, Auke Meetsma, Zoran D. Matović, Preparation, configurational and DFT-NBO analysis of nickel(II) complexes with edta-type ligands containing six-membered backbone ring: Crystal structure of $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,3\text{-pdta})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Journal of Coordination Chemistry*, (2013), vol. 66, 1730-1745.



Crystal structure, configurational and DFT-NEDA analysis of nickel(II) complexes with pentadentate ed3a-type ligands

Svetlana Belošević^a, Marina Ćendić^a, Auke Meetsma^b, Zoran D. Matović^{a,*}

^a Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Kragujevac, Kragujevac, SRB-34000, Serbia

^b Stratingh Institute for Chemistry and Chemical Engineering, University of Groningen, Nijenborgh 4, NL-9747 AG Groningen, The Netherlands

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 October 2012

Accepted 14 November 2012

Available online 29 November 2012

Keywords:

Nickel(II) complexes
ed3a-Type ligands
Crystal structure
DFT modeling
NEDA analysis

ABSTRACT

The O–O–N–N–O-type pentadentate ligands H₃ed3a, H₃1,2-pd3a, H₃eda2p and H₃ed3p (H₃ed3a stands for ethylenediamine-*N,N,N'*-triacetic acid; H₃1,2-pd3a stands for 1,2-propanediamine-*N,N,N'*-triacetic acid; H₃eda2p stands for ethylenediamine-*N*-acetato-*N,N'*-di-3-propionic acid and H₃ed3p stands for ethylenediamine-*N,N,N'*-tri-3-propionic acid) and the corresponding novel octahedral nickel(II) complexes have been prepared and characterized. H₃ed3a, H₃1,2-pd3a, H₃eda2p and H₃ed3p ligands coordinate to nickel(II) ion via five donor atoms (three deprotonated carboxylate atoms and two amine nitrogens) affording octahedral geometry in case of all investigated Ni(II) complexes. A sixth place within octahedra has been occupied by the molecule of water. A six coordinate, octahedral geometry has been established crystallographically for the [Ni(H₂O)₆][Ni(ed3a)(H₂O)]₂·2H₂O complex. Structural data correlating similar chelate Ni(II) complexes have been used to carry out an extensive configuration analysis. This is discussed in relation to information obtained for similar complexes. The infra-red and electronic absorption spectra of the complexes are discussed in comparison with related complexes of known geometries. Molecular mechanics and density functional theory (DFT) have been used to model the most stable geometric isomer yielding, at the same time, significant structural data. The results from density functional studies have been compared with X-ray data. Natural Energetic Decomposition Analysis (NEDA) has been done for the LNi···OH₂ unit.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

A lot of metal ions can be removed from soil and water by the edta-type ligands [1]. Human health can be affected by toxicity of many metals where some of them, such as nickel, are essential [2,3]. Bioinspired nickel coordination chemistry has flourished in recent years and the resulting synthetic models for the active sites of nickel-containing enzymes are reviewed [4]. It is shown that nickel may also be a serious enemy in an organism and a threat to oxidative stress [5]. Therefore, aminopolycarboxylates with great affinity for metal coordination showed significant role in their treatment. Different isomerism is possible due to the chelate nature (hexadentate, pentadentate or tetradentate type) [6–9]. In case of pentadentate ed3a-type ligand (ed3a stands for ethylenediamine-*N,N,N'*-triacetate ion) we may differentiate three [M(ed3a)X] (X = monodentate ligand) geometrical isomers (Fig. 1). The isomers are denoted as *cis*-equatorial, *trans*-equatorial and *cis*-polar. In case of [M(ed3a)X] complexes where M = Co(III) and Cr(III) *cis*-equatorial was found as a favorable configuration [10–13].

When geometry of complexes is in question, d-electron configuration and size of the central metal ion can be taken into account as

well [14–16]. It is already known that some analogs of ed3a-type ligand upon coordination favor square-pyramidal (SPy) geometry but octahedral surrounding is also possible [17]. For multidentate ed3p ligand (ed3p stands for ethylenediamine-*N,N,N'*-tri-3-propionate ion) octahedral complexes, as in case of Cr(III), are found [18,19].

One of the aims of this paper was to prepare new pentadentate ed3a-type ligands and corresponding nickel(II) complexes: [Ni(H₂O)₆][Ni(ed3a)]₂·2H₂O (crystal structure reported), Na[Ni(ed3a2p)(H₂O)]·7H₂O, Mg[Ni(ed3p)(H₂O)]₂·12H₂O and Ba[Ni(1,2-pd3a)(H₂O)]₂·4H₂O. The IR and UV–Vis spectra of compounds prepared were discussed in relation to their geometry. For better understanding of new structures we enrolled molecular mechanics and DFT (DFT stands for density functional theory) methods in order to determine the most stable isomer and actual energetic relation. Computational calculations are compared with X-ray results in case where they were present. Natural Energetic Decomposition Analysis (NEDA) [20], which originated from Natural Bonding Orbital theory, has been done for the LNi···OH₂ unit.

2. Materials and methods

Chemicals were of reagent grade, commercially available and used without further purification. Ethylenediamine, 1,2-propane-

* Corresponding author. Tel.: +381 34336223; fax: +381 34335040.

E-mail address: zmatovic@kg.ac.rs (Z.D. Matović).

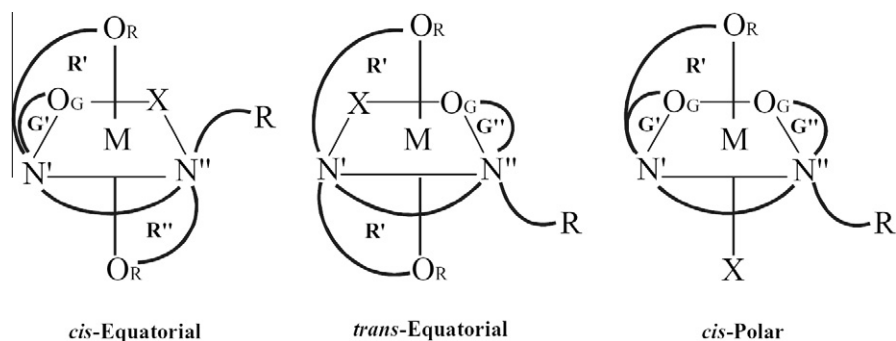


Fig. 1. Geometrical isomerism of six-coordinate $[M(\text{ed3a-type})X_n]$ complexes: $n = 1$.

diamine, 3-chloropropionic and chloroacetic acids were purchased from Fluka and used as supplied. Preparation of calcium salt of ethylenediamine-*N,N,N'*-triacetic acid, $\text{Ca}_3(\text{ed3a})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and ethylenediamine-*N*-acetic acid dihydrochloride dihydrate, $\text{Hedma} \cdot 2\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was reported previously [17,21].

3. Experimental

3.1. Preparation of the hexaaquanickel(II)-bis((ethylenediamine-*N,N,N'*-triacetato) aquo nickelate(II)) dihydrate, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{ed3a})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**)

$\text{Ca}_3(\text{ed3a})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (5.99 g, 7.5 mmol) was dissolved in 40 ml of water and solution of 1.80 g (45 mmol) NaOH was added in 5 ml of water. The deposited $\text{Ca}(\text{OH})_2$ was separated by filtration under vacuum and the solution of 3.56 g (15 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 15 ml of water was added into the filtrate. The resulting mixture was stirred at 65 °C for 1 h. The blue suspension was then filtered and desalted by passage through a G-10 Sephadex column, with distilled water as the eluent. The resulting light green solution was poured into a 4 × 40 cm column containing Dowex 1-X8 (200–400 mesh) anion exchange resin in the Cl^- form. The column was then washed with water and eluted with 0.1 M NiCl_2 . The second band was evaporated to 10 ml and desalted by passage through a G-10 Sephadex column, with distilled water as the eluent. After that the eluate was concentrated to a volume of 3 ml and left to crystallize during several days. Blue colored crystals were obtained by recrystallisation from water. Yield: 0.9 g. Melting point: 245 °C. *Anal. Calc.* for $\text{C}_{16}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{Ni}_3\text{O}_{22}$; *Mw* = 818.59; C, 23.48; H, 5.17; N, 6.84. *Found*: C, 23.50; H, 5.20; N, 6.80%.

3.2. Preparation of the condensation mixture containing ethylenediamine-*N*-monoacetic-*N,N'*-di-3-propionic acid, $\text{H}_3\text{eda2p}$

Synthesis consisted of two steps: Solution I: $\text{Hedma} \cdot 2\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (40.0 g, 170 mmol) was neutralized by the addition of a NaOH solution (20.4 g, 510 mmol). Solution II: 3-chloropropionic acid (36.89 g, 340 mmol) was cooled down in a water bath. After that the mixture was neutralized by the addition of a cold NaOH solution (13.6 g, 340 mmol), taking care that the temperature does not cross 15 °C.

Solutions I and II were mixed and refluxed during 6 h at 57 °C, with slow addition of a NaOH solution (20.4 g, 510 mmol) and constant control of pH value (between 7 and 8). The reaction mixture was evaporated and precipitated NaCl was separated by filtration. Final volume of the resulting solution with honey color was 100 ml.

3.3. Preparation of the sodium(ethylenediamine-*N*-monoacetato-*N,N'*-di-3-propionato(aquo)) nickelate(II) heptahydrate, $\text{Na}[\text{Ni}(\text{eda2p})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**2**)

The solution of $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (9.5 g, 40 mmol) was added to the prepared condensation mixture containing $\text{H}_3\text{eda2p}$ acid (40 mmol, 25 ml). The mixture was stirred at 65 °C during 1 h and the solution of NaOH was added in drops to keep the pH range from 7 to 8. The obtained mixture was then filtered and desalted by passage through a G-10 Sephadex column, with distilled water as the eluent. Desalted solution was poured into a 4 × 40 cm column containing Dowex 1-X8 (200–400 mesh) anion exchange resin in the Cl^- form. The column was then washed with water and eluted with 0.1 M NaCl. The green band was evaporated to a small volume and again desalted by passage through a G-10 Sephadex column, with distilled water as the eluent. Yield: 0.5 g. Melting point: 210 °C. *Anal. Calc.* for $\text{C}_{10}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{NaNiO}_{14}$; *Mw* = 485.04; C, 24.76; H, 6.44; N, 5.78. *Found*: C, 24.27; H, 5.92; N, 5.28%.

3.4. Preparation of the condensation mixture containing ethylenediamine-*N,N,N'*-tri-3-propionic acid, $\text{H}_3\text{ed3p}$

3-chloropropionic acid (1.51 g, 140 mmol) was dissolved into 25 ml of water and then neutralized with a solution of NaOH (5.6 g, 140 mmol), while being cooled. Ethylenediamine (2.4 g, 40 mmol) was added to the above solution at room temperature. After that, the mixture was stirred without heating during 1 h, and was then heated at 70 °C with the subsequent addition of the NaOH solution (0.56 g, 140 mmol).

3.5. Preparation of the magnesium-bis((ethylenediamine-*N,N,N'*-tri-3-propionato(aquo)) nickelate(II)) dodecahydrate, $\text{Mg}[\text{Ni}(\text{ed3p})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**3**)

The $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (9.51 g 40 mmol) was added to the prepared condensation mixture containing $\text{H}_3\text{ed3p}$ acid. pH value of the mixture was regulated with the addition of NaOH (pH 11). The solution was then heated and stirred at 65 °C 1 h. The resulting mixture was then desalted by the gel-filtration technique by passage through a G-10 Sephadex column, with distilled water as the eluent. The desalted solution was poured into a 4 × 40 cm column containing Dowex 1-X8 (200–400 mesh) anion exchange resin in the Cl^- form. The column was then washed with water and eluted with 0.05 M MgCl_2 . Two bands were obtained. The first one corresponded to the $\text{Mg}[\text{Ni}(\text{ed3p})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ complex and was desalted by passage through a G-10 Sephadex column, with distilled water as the eluent. After the eluate was evaporated to a small volume we obtained light blue powder. Yield: 0.35 g. Melting point: 265 °C. *Anal. Calc.* for $\text{C}_{22}\text{H}_{62}\text{MgN}_4\text{Ni}_2\text{O}_{26}$; *Mw* = 940.43; C,

28.10; H, 6.65; N, 5.96. Found: C, 28.28; H, 6.34; N, 6.00%. To obtain a crystal suitable for X-ray we used Ba^{2+} , Li^+ and Na^+ contra-ions and solvents like acetone, ethanol, methanol but without any results.

3.6. Preparation of the condensation mixture containing two acids: 1,2-propanediamine-*N,N'*-diacetic acid, 1,2- $\text{H}_2\text{pd3a}$ and 1,2-propanediamine-*N,N,N'*-triacetic acid, 1,2- $\text{H}_3\text{pd3a}$

Monochloric acid (9.45 g, 100 mmol) was dissolved into 20 ml of water, and neutralized by adding a cold NaOH solution (4 g, 100 mmol) in drops. Temperature was maintained below 15 °C. After that, 1,2-propanediamine (3.7 g, 50 mmol) was added to the mixture and was heated during 3–4 h at 80–90 °C. Stirring and regulation of pH with NaOH solution was continued until pH reached 11. The honey colored solution was filtered from NaCl and evaporated to the volume of 20 ml.

3.7. Preparation of the barium-bis[(1,2-propanediamine-*N,N'*-triacetato)(aquo)nickelate(II)] tetrahydrate, $\text{Ba}[\text{Ni}(1,2\text{-pd3a})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (4)

The solution of $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5.94 g, 25 mmol) was added to the prepared condensation mixture containing $\text{H}_2\text{pd3a}$ and $\text{H}_3\text{pd3a}$ acids (25 mmol). The solution was then heated and stirred at 60 °C for half an hour with a maintained pH range from 7 to 8 (by adding solution of NaOH). The color of the solution during the reaction was dark green and blue after filtration. The resulting mixture was then desalted by the gel-filtration technique by passage through a G-10 Sephadex column, with distilled water as the eluent. The desalted solution was poured into a 4×40 cm column containing Dowex 1-X8 (200–400 mesh) anion exchange resin in the Cl^- form. The column was then washed with water and eluted with 0.05 M BaCl_2 . The resulting mixture contained one main band representing the complex of $\text{Ba}[\text{Ni}(1,2\text{-pd3a})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. The blue-green band was evaporated to a small volume and again desalted by passage through a G-10 Sephadex column, with distilled water as the eluent. Yield: 0.9 g. Melting point: 220 °C. Anal. Calc. for $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{BaN}_4\text{Ni}_2\text{O}_{18}$; Mw = 853.22; C, 25.34; H, 4.49; N, 6.57. Found: C, 25.48; H, 4.77; N, 6.70%.

3.8. Physical measurements

C, H, N analyses were performed at the Micro-analytical laboratory, Faculty of Chemistry, University of Belgrade, Serbia. IR spectra in the 400–4000 cm^{-1} region were recorded on a Perkin-Elmer FTIR spectrophotometer Spectrumone, using the KBr pellets technique. Electronic absorption spectra were recorded on a Perkin-Elmer Lambda 35 spectrophotometer. The concentration of 1.0×10^{-2} M for all Ni(II) complexes (aqua solutions) have been used for these measurements. Melting points were measured via the Stuart melting device with accuracy ± 1 °C.

3.9. X-ray crystallography

Suitable blue-colored block-shaped crystals were obtained by recrystallization from water. A crystal with the dimensions of $0.41 \times 0.32 \times 0.23$ mm was mounted on top of a glass fiber and aligned on a Bruker [22] SMART APEX CCD diffractometer (Plat-form with full three-circle goniometer). Intensity measurements were performed using graphite monochromated Mo $\text{K}\alpha$ radiation from a sealed ceramic diffraction tube (SIEMENS). The crystal was cooled to 100(1) K using the Bruker KRYOFLEX low-temperature device. The final unit cell was obtained from the xyz centroids of 8422 reflections after integration. Intensity data were corrected for Lorentz and polarization effects, scale variation, for decay and

absorption: a multi-scan absorption correction was applied, based on the intensities of symmetry-related reflections measured at different angular settings (*SADABS*) [23], and reduced to F_o^2 . The program suite *SHELXTL* was used for space group determination (*XPREP*) [22]. The unit cell [24] was identified as monoclinic; reduced cell calculations did not indicate any higher metric lattice symmetry [25]. The space group $P2_1/c$, was derived from the systematic extinctions. Examination of the final atomic coordinates of the structure did not yield extra crystallographic or metric symmetry elements [26,27]. The structure was solved by direct methods with *SIR-97* [28]. Final refinement on F^2 was carried out by full-matrix least-squares techniques. The relevant crystal data and details of the structure determination are listed in Table 1 [29]. Selected bond distances and angles are reported in Table 2. CCDC 900433 contain the cif file for this manuscript. All data can be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_requests/cif.

4. Computational details

Ni(II) complexes were optimized using the Becke Perdew (BP86) functional in a spin-unrestricted formalism with no symmetry constraints on the structure. Starting geometries were taken either from experimental X-ray structures or were pre-optimized using the MM+ implemented in Hyperchem 7.01 [30]. For C, H, N and O atoms, Slater-type orbital (STO) basis sets of triple- ξ quality with polarization functions (TZP) have been used. The triple- ξ with two polarization functions TZ2P+ basis set was used for the Ni atom. This basis set is available for the transition metals Sc–Zn only ($Z = 21$ –30) and is nearly identical to TZ2P except for a better description of the d-space (four radial functions for the d orbitals instead of three). Condensed phase effects were treated using the

Table 1
Crystal data and details of the structure determination (1).

Moiety formula	$[\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_2\text{NiO}_7]^- \cdot 0.5[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}$
Formula weight (g mol^{-1})	409.30
Crystal system	monoclinic
Space group, No.	$P2_1/c$, 14
<i>a</i> (Å)	14.5085(6)
<i>b</i> (Å)	11.3862(5)
<i>c</i> (Å)	9.0971(4)
β (°)	96.196(1)
<i>V</i> (Å ³)	1494.03(11)
Θ Range unit cell: minimum–maximum (°); reflections	2.28–29.61; 8422
<i>Z</i>	4
ρ_{calc} (g cm^{-3})	1.820
<i>F</i> (000), electrons	852
μ (Mo $\text{K}\alpha$) (cm^{-1})	19.7
Color, habit	blue, block
Approximately crystal dimension (mm)	$0.41 \times 0.32 \times 0.23$
λ (Mo $\text{K}\alpha$) (Å)	0.71073
Monochromator	graphite
Temperature (K)	100(1)
Measurement method	φ - and ω -scans
θ Range: minimum–maximum (°)	2.82, 28.28
Index ranges	<i>h</i> : –19 → 19; <i>k</i> : –15 → 15; <i>l</i> : –11 → 12
Total data	13413
Unique data	3664
Data with criterion: ($F_o \geq 4.0\sigma(F_o)$)	3406
Number of reflections	3664
Number of refined parameters	289
$wR(F^2) = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	0.0648
Weighting scheme: <i>a</i> , <i>b</i>	0.0360, 0.8960 ^a
$R(F) = (\sum F_o - F_c)/\sum F_o $	0.0241
Difference Fourier map ($\text{e}/\text{Å}^3$)	–0.59, 0.45(7)

^a $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ and $P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2]/3$.

Table 2
Structural data for $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{ed3a})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**).

M–L bond lengths (Å)		M–O–C angles (°)		Bond angles (°)			
				<i>cis</i> angles		<i>trans</i> angles	
Ni1–O12	2.123(1)	Ni1–O12–C14	112.31(9)	O12–Ni1–O14	97.10(4)	O14–Ni1–N16	174.19(4)
Ni1–O14	2.0185(10)	Ni1–O14–C16	115.43(9)	O14–Ni1–N17	87.85(4)	O12–Ni1–N12	160.75(5)
Ni1–O16	2.0620(11)	Ni1–O16–C18	117.05(9)	O14–Ni1–N12	93.33(5)	O17–Ni1–N11	167.55(5)
Ni1–O17	2.0514(12)			O14–Ni1–O11	84.09(4)		
Ni1–N11	2.0820(12)			O12–Ni1–O17	92.08(4)		
Ni1–N12	2.1108(13)			O16–Ni1–O17	94.03(4)		
				O13–Ni1–N12	80.88(5)		
				N11–Ni1–N12	85.49(5)		
				O16–Ni1–N11	94.92(4)		
				O12–Ni1–O16	88.33(4)		
				O12–Ni1–N11	79.56(4)		
				O17–Ni1–N12	104.49(5)		

conductor-like screening model of solvation (COSMO – vide infra) as the obtained geometries are far more realistic than those from in vacuum optimization.

A dielectric constant of $\epsilon = 78.4$ (water like) was chosen together with a solvent radius of 1.4 Å. The division level was increased to ND = 4. ADF default parameters were used for all the COSMO solvation parameters, together with a non-optimized nickel radius of 1.85 Å. As nickel is surrounded by six ligands, it is not expected to contribute significantly to the solvent-accessible surface. The inner shells were represented by the frozen core approximation (1s for C, N, O and 1s–2p for Ni). Subsequent frequency calculations at the same level of theory verified that the optimized structures were true local minima on the potential energy surface – i.e. there were no imaginary frequencies. For calculating accurate energies we optimized the most stable isomers employing GAUSSIAN 09 A01 program [31]. For these calculations, we used the unrestricted B3LYP hybrid functional and the Ahlrichs TZVP basis set [32]. For calculating molecular interactions between $[\text{LNi}]^-$ and water we used NEDA (NEDA stands for = Natural Energy Decomposition Analysis) analyses [20,33].

5. Results and discussion

5.1. Preparation of unsymmetrical aminocarboxylate ligands and corresponding Ni(II) complexes and their characterization

This paper deals with the series of nickel(II) complexes with pentadentate ed3a-type ligands containing 5- and/or 6-membered carboxylate arms: ethylenediamine-*N,N,N'*-triacetate (ed3a), ethylenediamine-*N,N,N'*-tri-3-propionate (ed3p), ethylenediamine-*N*-monoacetate-*N,N'*-di-3-propionate (eda2p) and 1,2-propanediamine-*N,N,N'*-acetate (1,2-pd3a).

Chelates of ed3a-type ligands can be prepared in several ways: by the condensation method starting from neutralized α - or β -monohalogenocarboxylic acid and corresponding diamine; by condensation of acrylic acid and diamine (in case of chelates with propionic arms); by condensation of dihalogen derivatives of diamine with diverse amino-acids. We obtained O–O–N–N–O ligands using neutralized monochloroacetic acid (in case of $\text{H}_3\text{ed3a}$, $\text{H}_3\text{1,2-pd3a}$), 3-chloropropionic acid (in case of $\text{H}_3\text{ed3p}$, $\text{H}_3\text{eda2p}$), ethanediamine (in case of $\text{H}_3\text{ed3a}$, $\text{H}_3\text{ed3p}$, $\text{H}_3\text{eda2p}$) and 1,2-propanediamine (in case of $\text{H}_3\text{1,2-pd3a}$). It is already reported that only in case of $\text{H}_3\text{ed3a}$, being isolated as calcium salt, the yield was over 80% [17]. On the other hand, for $\text{H}_3\text{eda2p}$, $\text{H}_3\text{ed3p}$, $\text{H}_3\text{1,2-pd3a}$ acids we were able to provide only condensation mixtures, as such have been used for complexation with Ni(II) salt. All the complexes have been prepared by complexing chloride salt of Ni(II) with neutralized acids under conditions given in experimental. In these circumstances we used chromatographic methods to separate Ni(II) bands of interest. We were able to synthesize: Blue

colored crystals of $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{ed3a})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**), green colored $\text{Na}[\text{Ni}(\text{eda2p})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**2**), light blue colored $\text{Mg}[\text{Ni}(\text{ed3p})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**3**) and blue-green colored $\text{Ba}[\text{Ni}(1,2\text{-pd3a})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**4**) complexes. Characterization included: microanalysis, IR, UV–Vis spectroscopic techniques and computational experiments. Fig. 2 shows isolated isomers of prepared Ni(II) complexes. In case of (**1**) *cis*-equatorial geometry has been found as the most stable one and for other three complexes (**2**)–(**4**) the most favored isomer was *trans*-equatorial.

Metal ions such as Co(III), Cr(III) and X monodentate ligand also gave in reaction with ed3a dominant *cis*-equatorial configuration that were crystallographically verified [10–13]. The *cis*-equatorial geometric configuration for ed3a ligand was found in case of Cu(II) as well [17]. Furthermore, the crystallographic $[\text{M}(\text{ed3a})(\text{H}_2\text{O})]^-$ units [M = Cu(II), Ni(II)] appeared to be isomorphous adopting *cis*-equatorial geometry in both cases which is not usual for Ni(II) and Cu(II) (see Fig. 3). In case of $\text{H}_3\text{ed3p}$ acid the *trans*-equatorial octahedral environment has been verified in case of Cr(III) [18,19].

Here we reported four new nickel(II) complexes. Only in case of $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{ed3a})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ the structure was verified by an X-ray analysis. In other three compounds, computational modeling predicts *trans*-equatorial as the most stable isomer.

5.2. Description of the crystal structure of *cis*-equatorial- $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{ed3a})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**)

A structural diagram of the *cis*-equatorial $[\text{Ni}(\text{ed3a})(\text{H}_2\text{O})]^-$ anion, with the adopted atom-numbering scheme and the packing of the molecules in the unit cell are shown in Fig. 3. Each asymmetric unit contains one formula unit, consisting of three moieties: anionic Ni-complex, a half cationic Ni-complex and a solvent water molecule; the Ni of the cationic complex is located in the inversion center and surrounded by six molecules of H_2O . The monoclinic unit cell contains 10 units, two cations, four anions and four water molecules. A search for the distances yielded intermolecular and

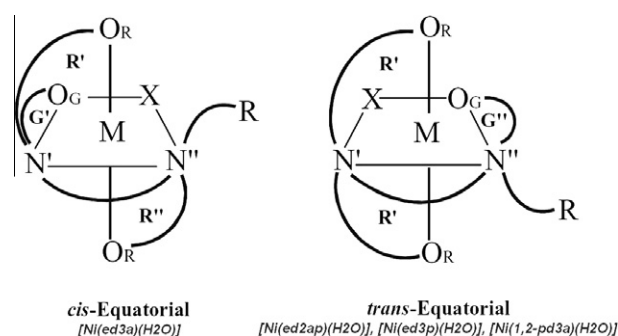


Fig. 2. Geometrical isomers of Ni(II) complexes prepared with ed3a-type ligands.

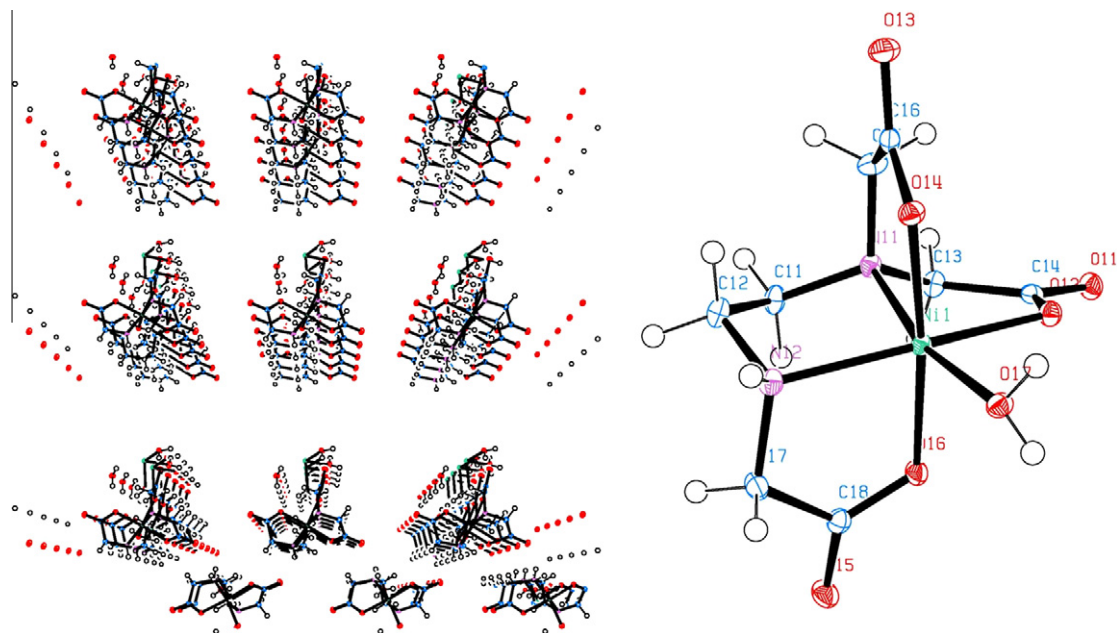


Fig. 3. Ortep view of (1): Crystal packing view along *c* axis and *cis*-equatorial $[\text{Ni}(\text{ed3a})(\text{H}_2\text{O})]^-$ anion.

intramolecular contacts shorter than the sum of the van der Waals radii [34] for the atoms. The *cis*-equatorial $[\text{Ni}(\text{ed3a})(\text{H}_2\text{O})]^-$ entity contains a Ni(II) atom in a distorted octahedral N_2O_4 environment. The equatorial plane therefore includes one five-membered diamine ring, one acetate five-membered ring and one water molecule while the axial positions occupy two acetate rings. There are two longer equatorial bonds Ni–N12 (2.1108(13) Å) and Ni–O12 (2.123(1) Å). The other distances are within the range from 2.0185(10) to 2.0820(12) Å and comparable to those obtained for related ed3a-type complexes [19]. Bond distance between Ni(II) and water molecule is 2.123(1) Å (Ni–O12). The *cis* angles are in range from 79.56(4) to 104.49(5) Å and *trans* angles in range from 160.75(5) to 174.19(4) Å. Anion unit $[\text{Ni}(\text{ed3a})(\text{H}_2\text{O})]^-$ contains a different type of conformation rings. While two axial five-membered acetate rings are nearly planar, the third equatorial acetate adopts an envelope conformation; backbone diamine ring has been found in twisted-envelope conformation.

The results of Ni(ed3a) and Cu(ed3a) [17] X-ray analysis were compared and show two structures being isomorphous. Surprisingly, their similarity is so evident that it approaches an almost identity (RMS = 0.0460), as shown [17]. The major reason for this feature we should seek in the extremely unfavorable presence of three five-membered rings in the equatorial plane (two acetate and one diamine ring) due to a considerable strain effect. As a consequence, the *cis*-equatorial isomer (two five-membered rings in the equatorial plane) dominates in all the metal M-ed3a complexes prepared so far [M = Co(III), Cr(III), Cu(II)] [19,17,35].

5.3. Structural parameters and strain analysis of nickel(II) ed3a-type complexes in relation to their geometry

The strain [35,36] present in M(II) or M(III)-edta-type complexes can be discussed through the following issues: (a) *cis* and *trans* angles located around the central metal ion; (b) bond angles sum from different rings; (c) Ni–O–C or Ni–N–C bond angles and (d) bond angles which coordinated nitrogen build with other atom connectors. Structural data related to stereochemistry of Ni(II) complexes are given in Table 3.

The strain analysis has been carried out for (1). Complexes (5)–(9) were taken for comparison of obtained values (see Table 3). We

compared $\Sigma\Delta(O_n)$ (the sum of the absolute values of the deviations from 90° of the L–M–L' bite angles), $\Delta\Sigma$ (the deviation from the ideal of the corresponding chelate rings' bond angle sum), $\Delta(\text{M–O–C})$ (the mean value of the deviation of the corresponding rings' M–O–C bond angle from the 109.5°) and $\Sigma\Delta(\text{N})$ (the sum of the absolute values of the deviations from 109.5° of the six bond angles made by nitrogen atoms). Total deviation of octahedral angles ($\Sigma\Delta(O_n)$) varies according to the size of the central ion [41] and the geometry of the complex (change of chelate system in equatorial plane). These values oscillate from 66° for (5) to 87° for (9). Minimal distortions have been observed for pentadentate nickel(II) complexes Ni–ed3a–water (1) and Ni–H₂edta–water (5). Greater values were recorded for the more strained hexadentate Ni–edta (6) and Cu–edta (9). The conformation of the ethylenediamine (E) ring of the obtained complex is a twisted-envelope. The ethylenediamine (E ring) in (1) shows a negative value of the total deviation by –13°. The five-membered acetate ring coordinated in the equatorial plane display a negative deviation from the ideal bond angles sum by –11°. In contrast to this, five-membered rings coordinated in axial position shows very small negative deviation (–1°) in *cis*-equatorial $[\text{Ni}(\text{ed3a})]^-$ complex. All complexes show positive deviation of the M–O–C(R, G) bond angles except Cu–edta (9). Positive deviations in case of (1) are lower for the glycinato ring (G ring = +3°) in equatorial plane than for glycinato rings in axial positions (R ring = +7°). Total deviations about the chelating N atoms sum up to roughly 14° for (5), 16° for (1) and 17° for (7), which represent lower values (less strained open pentadentates) than those recorded for hexadentates Ni–edta (6) 24° and Cu–edta (9) 35°. More stable chelate structures of M(II) complexes [7,8] involve 6-membered rings. Here the equatorially coordinated five-membered glycinato rings are more strained than those coordinated axially.

5.4. Computational chemistry

Having prepared nickel(II) complexes with pentadentate ed3a-type ligands with 5- and 6-membered carboxylate chelates, one can compare their experimental spectroscopic and geometric properties against the results of computational calculations. At first glance, we optimized the geometries of each of the potential

Table 3
Strain analysis of nickel complexes with edta-type ligands with five- and/or six-membered carboxylate rings.

Complex	$\Sigma\Delta(O_n)^a$	$\Delta\Sigma(\text{ring})^b$			$\Delta(M-O-C)^c$		$\Sigma\Delta(N)^d$	Ref.
		E(T)	R	G	R	G		
<i>cis-eq</i> -[Ni(ed3a)(H ₂ O)] ⁻ (1)	70	-13	-1	-11	+7	+3	16	This work
[Ni(H ₂ edta)(H ₂ O)] (5)	66	-17	0	-14	+7	0	14	[37]
[Ni(edta)] ²⁻ (6)	77	-12	-1	-15	+5	0	24	[38]
<i>cis-eq</i> -[Cu(ed3a)(H ₂ O)] ⁻ (7)	79	-13	-1	-12	+9	+1	17	[17]
[Cu(H ₂ edta)(H ₂ O)] (8)	78	-14	+1	-12	+9	-4	20	[39]
[Cu(edta)] ²⁻ (9)	87	-24	-5	-14	0	-1	35	[40]

^a (O_n) is the sum of the absolute values of the deviations from 90° of the L–M–L' bite angles. All values rounded off to the nearest degree.

^b (ring) is the deviation from the ideal of the corresponding chelate rings' bond angle sum.

^c (M–O–C) (ring) is the mean value of the deviation of the corresponding rings' M–O–C bond angle from the 109.5°.

^d (N) is the sum of the absolute values of the deviations from 109.5° of the six bond angles made by nitrogen atoms. A mean value for the two nitrogens is reported.

Table 4
Comparison of experimental (X-ray) and DFT (B3LYP/TZVP) obtained data for [Ni(ed3a)(H₂O)]⁻ complex.

Comparison of experimental and DFT data					
Ni–N (Å) in-plane Exp: Gauss	Ni–O (Å) in-plane Exp: Gauss	Ni–O (Å) axial Exp: Gauss	Ni–O–C (°) (av.) Exp: Gauss	<i>cis</i> -angles (°) (av.) Exp: Gauss	<i>trans</i> -angles (°) (av.) Exp: Gauss
2.082:2.156 2.110:2.107	2.123:2.075 2.051:2.153 ^a	2.018:2.062 2.062:2.047	114.9:115.51	90.17: 90.16	167.4: 169.1
Energy differences calculated in kcal/mol					
Geometrical isomer	[Ni(ed3a)(H ₂ O)] ⁻	[Ni(eda2p)(H ₂ O)] ⁻	[Ni(ed3p)(H ₂ O)] ⁻	[Ni(1,2pd3a)(H ₂ O)] ⁻	
<i>cis</i> -equatorial	0 ^b	3.5	2.9	1.4	
<i>cis</i> -polar	9.6	8.4	8.0	11.3	
<i>trans</i> -equatorial	0.6	0	0	0	

^a Water molecule.

^b The isomer with the lowest energy has been indicated with 0 kcal/mol.

geometric isomer (Fig. 1) using DFT method implemented in GAUSSIAN09 [30]. We have modeled all three possible geometrical isomers (*cis*-equatorial, *cis*-polar and *trans*-equatorial). The results obtained for (**1**) verified *cis*-equatorial isomer being the most energetically stable one: by 9.6 kcal/mol related to *cis*-polar and 0.6 kcal/mol related to *trans*-equatorial isomer (Table 4).

As can be seen (see Table 4), observed bond lengths of the experimental structure (**1**) and DFT calculations are in very good agreement (see Fig. 4). The Ni(II)–O_w bond is slightly longer in case of the optimized structure (for about 0.102 Å) as a result of solid state environment influence. In other complexes (**2**)–(**4**) the calculated *trans*-equatorial isomer is the most favorable (values for

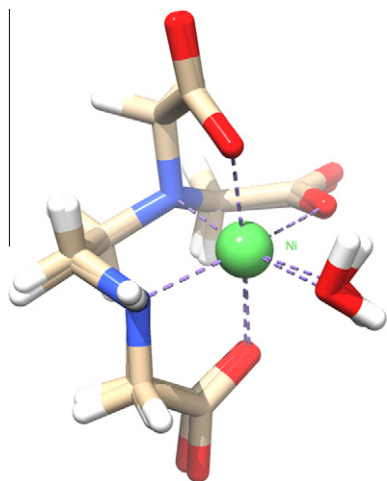


Fig. 4. Overlay of X-ray and DFT optimized structures of the [Ni(ed3a)(H₂O)]⁻ complex.

cis-polar are in range from 8.4 to 11.3 kcal/mol and for *cis*-equatorial from 3.5 to 1.4 kcal/mol). Unfortunately, in the last three compounds, we failed to isolate a suitable crystal for the X-ray which could have verified the proposed geometry.

In addition, we did NEDA calculations [20] using Firefly [33] EES. We were interested to find out the energetic of LNi(II)·OH₂ interaction as these usually reflect how easy the pentacoordinated complex turns on the hexacoordinated one. In other words we were able to see how electron-rich or electron-poor the pentacoordinated complex is toward the incoming molecule of water (Table 5). Intermolecular forces and energy interactions inside the molecule are the main characteristics of NEDA results.

By inspection of contributions of NEDA components we will try to puzzle out how large the molecular interactions between the water unit on the one side and [Ni(ed3a-type)]⁻ on the other side actually are. In Table 5 the parameters of our interest are listed as follows: CT stands for Charge Transfer; ES stands for Electrostatic component; POL stands for Polarization component; XC stands for exchange–correlation component; DEF stands for deformation component and ΔE stands for Total energy interaction:

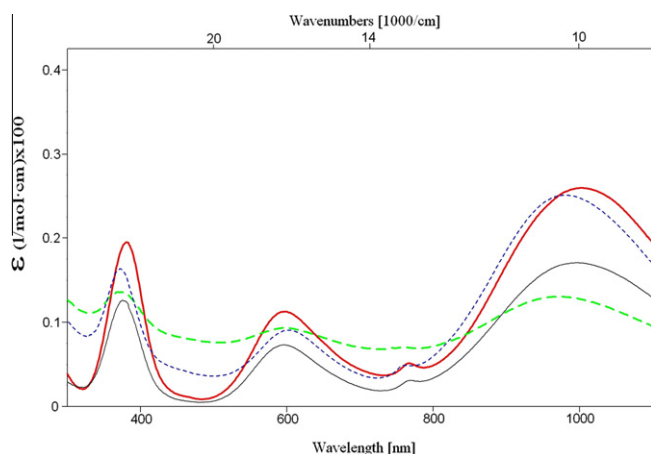
$$\Delta E = CT + ES + DEF + BSSE,$$

where BSSE stands for basis set superposition error. Charge transfer (CT) and electrostatic component (ES) terms provide a bigger contribution to total energy interaction than the others. At this point of view [Ni(ed3a)]⁻·water complex is bound by –20.6 kcal/mol, where NEDA reveals strong contribution from CT and ES (–70.30 and –49.10 kcal/mol). DEF parameter in this case is much larger for the donor atom (water molecule, 115.68 kcal/mol) than for the acceptor unit (complex unit, 49.40 kcal/mol). In the following example of the [Ni(eda2p)]⁻·OH₂ we found a similar situation. Charge transfer and electrostatic terms are about –73.47 and –55.50 kcal/mol, with DEF contributions of water and complex anion about 121.67 and 61.61 kcal/mol. The difference in energy

Table 5

Contribution of NEDA (kcal/mol) calculated components.

	CT	ES	POL	XC	DEF(SE)H ₂ O	DEF(SE)Nied3a	ΔE
[Ni(ed3a)(H ₂ O)] ⁻	-70.30	-49.10	-43.45	-22.28	115.68	49.40	-20.06
[Ni(eda2p)(H ₂ O)] ⁻	-73.47	-55.50	-50.92	-24.82	121.67	61.61	-21.43
[Ni(ed3p)(H ₂ O)] ⁻	-73.67	-57.51	-53.85	-26.07	123.67	65.17	-22.26
[Ni(1,2pd3a)(H ₂ O)] ⁻	-953.38	-48.52	-44.03	863.48	113.11	50.73	-18.61

**Fig. 5.** Electronic absorption spectra of Ni(II) complexes: Nied3a —; Nieda2p — —; Nied3p — · —; Ni1,2pd3a —.

is negligible and is -21.43 kcal/mol which ultimately put this complex in front of the $[\text{Ni}(\text{ed3a})(\text{H}_2\text{O})]^-$ compound. $[\text{Ni}(\text{ed3p})] \cdot \text{OH}_2$ complex shows a bigger CT contribution than previous two complexes (-73.67 kcal/mol), ES term (-57.51 kcal/mol) and deformation component for both units (123.67, 65.17 kcal/mol) as well. Total energy interaction is found to be -22.26 kcal/mol, which puts the complex of $[\text{Ni}(\text{ed3p})(\text{H}_2\text{O})]^-$ at first position according to LNi-OH₂ stability. In the last compound of $[\text{Ni}(1,2\text{-pd3a})(\text{H}_2\text{O})]^-$ we observed some difficulties during SCF fragment iterations reflecting to the absolute values of CT and XC being almost 10 times higher than in the case of others (see Table 5). Apart from these difficulties, the NEDA was completed run successfully, with ΔE for $[\text{Ni}(1,2\text{-pd3a})] \cdot \text{OH}_2$ complex being -18.61 kcal/mol. This makes $[\text{Ni}(1,2\text{-pd3a})(\text{H}_2\text{O})]^-$ the most affordable to release the water molecule in a potential substitution reaction.

Table 6

Experimental and TDDFT UV-Vis spectral data of Ni-edta-type complexes.

Complex	Exp. value in		TDDFT: scaled by 0.8 ν (10^3 cm^{-1})	Assignments (O_h)	Ref.
	ν (10^3 cm^{-1})	ϵ (l/mol cm)			
$[\text{Ni}(\text{ed3a})(\text{H}_2\text{O})]^-$	10.00	26	10.06	I	This work
	13.03	5		II	
	16.77	11	16.90	III	
	26.24	20		IV	
$[\text{Ni}(\text{eda2p})(\text{H}_2\text{O})]^-$	10.33	22	10.35	I	This work
	13.17	12		II	
	16.80	16	16.31	III	
	26.73	26		IV	
$[\text{Ni}(\text{ed3p})(\text{H}_2\text{O})]^-$	10.19	26	10.17	I	This work
	13.14	5		II	
	16.58	9	16.06	III	
	26.81	17		IV	
$[\text{Ni}(1,2\text{pd3a})(\text{H}_2\text{O})]^-$	10.04	10	10.49	I	This work
	13.02	4		II	
	16.75	12	16.05	III	
	26.59	24		IV	

5.5. Spectral analysis

5.5.1. IR spectra of Ni(II) complexes with ed3a-type ligands

Asymmetric carboxylate stretching frequencies between protonated ($1700\text{--}1750 \text{ cm}^{-1}$) and coordinated ($1600\text{--}1650 \text{ cm}^{-1}$) carboxylate groups have long been established as a criterion for their differentiation [42–44]. There is a generally accepted rule that the frequency assigned to five-membered rings [45] lies at a higher energy level than the corresponding frequency of six-membered chelate rings [46]. The IR data reported here for diaminotricarboxylate nickel(II) complexes correlate with the above trend regarding the asymmetric frequencies of carboxylate groups. The frequencies at 1568 and 1562 cm^{-1} were assigned to the moieties of the six-membered β -propionate arms of Ni-ed3p and Ni-eda2p. The frequencies at 1593 and 1602 cm^{-1} were assigned to the moieties of the five-membered acetate arms of Ni-1,2-pd3a and Ni-ed3a, respectively. The absence of other absorptions at $1700\text{--}1750 \text{ cm}^{-1}$ shows that all carboxylate groups are coordinated.

5.5.2. Electronic absorption spectra of Ni(II) complexes with ed3a-type ligands

The complexes Ni-ed3a, Ni-eda2p and Ni-ed3p with a five-membered backbone diamine ring show no expectation to expand the first absorption band on the lower energy side. This occurs as a result of a less pronounced presence of a tetragonal ligand field (D_{4h} model). If the equatorial N_2O_2 ligand field is bigger than the one imposed by two axially coordinated oxygen atoms, the noncubic field components are small compared to the approximately cubic field. Accordingly, the spectra of these complexes, as established for edta-type Ni(II) complexes [7,8], can best be interpreted by using an octahedral model: ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ (band I), ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ (band III) and ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ (band IV) (Fig. 5). All four octahedral Ni(II) complexes exhibited four bands. All spectra contain shoulder at about 13000 cm^{-1} (band II) on a higher energy side of spin-allowed transition (Table 6). This value occurs as a result of spin-orbital coupling. Spectra of Ni(II) complexes often

show average geometry. The spectrochemical behavior of Ni(II) complexes often reflects the average coordination geometry. As can be seen in all Ni(II) complexes, the ligand field strength (LFS) increases with the decreasing number of five-membered rings. Accordingly, the following sequence may be deduced: $\text{Nied}3a < \text{Ni}1,2\text{pd}3a \sim \text{Nied}2p \sim \text{Nied}3p$. One of the reasons for such spectral behavior may be found in different isomerism: *cis*-polar of (1) and *trans*-equatorial of (2)–(4). In other words LFS increases with the decreasing number of six-membered rings in the G plane [8].

TDDFT data for Ni(II) complexes obtained by gaussian09 (for 10 lowest transitions) may also be found in Table 6. Generally, the bands I and III (usually reflecting average LFS) are, after scaling computed signals by the value of 0.8 and making bands broaden into two envelopes, in accordance with the experimental value.

6. Conclusion

The preparation of hexaaquonickel(II)-*bis*[(ethylenediamine-*N,N,N'*-triacetato)(aquo)nickelate(II)]dihydrate, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{ed}3a)(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (verified by the X-ray analysis), sodium(ethylenediamine-*N*-monoacetato-*N,N'*-di-3-propionato(aquo)nickelate(II) heptahydrate, $\text{Na}[\text{Ni}(\text{eda}2p)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, magnesium-*bis* [(ethylenediamine-*N,N,N'*-tri-3-propionato)(aquo)nickelate(II)]dodecahydrate, $\text{Mg}[\text{Ni}(\text{ed}3p)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and barium-*bis*[(1,2-propanediamine-*N,N,N'*-triacetato)(aquo)nickelate(II)] tetrahydrate, $\text{Ba}[\text{Ni}(1,2\text{pd}3a)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ completes the simple series of nickel(II) ethylenediaminetricarboxylate chelates with acetate and propionate groups. Based on experimental data and DFT calculations, we find *cis*-equatorial geometry solely for (1) and a *trans*-equatorial geometry for (2)–(4). The crystallographically verified isomer for (1) also corresponds to the lowest energy structure computed using DFT. The proposed *trans*-equatorial geometry for (2)–(4) is also consistent with the spectral results. NEDA analysis of $[\text{NiL}] \cdots [\text{water}]$ adducts has been done. Charge transfer (CT) and electrostatic component (ES) terms generally define the difference between total energy interactions. Therefore, $[\text{Ni}(\text{ed}3p)] \cdots \text{OH}_2$ adduct show the biggest ΔE contribution (Table 5). The $[\text{Ni}(1,2\text{-pd}3a)] \cdots \text{OH}_2$ adduct is bound by 18.61 kcal/mol which makes it the most affordable to release the water molecule in potential substitution reaction. Generally, the more propionate rings the stronger $\text{LNi} \cdots \text{OH}_2$ interaction.

Acknowledgments

The authors are grateful to the Serbian Ministry of Science and Education for the financial support (Project No. III41010). We also appreciate Miss Tijana Matović for her help in English.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data Crystallographic data for the structure reported in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publications No. CCDC 900433. Copies of available materials can be obtained free of charge on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (fax: (+44) 1223-336-033; e-mail: data_request@ccdc.cam.ac.uk or http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif). Supplementary data to this article, such as hydrogen-bonding tables, views of molecular packing in crystals as well the other Supplementary data such as spectral files can be found online at doi: or 567 sent upon request.

References

- [1] B. Sun, F.J. Zhao, E. Lombi, S.P. McGrath, *Environ. Pollut.* 113 (2001) 111.
- [2] R.A. Goyer, in: L.J. Casarett (Ed.), *Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons*, fifth ed., McGraw-Hill, New York, 1996, pp. 709–713.
- [3] B. Momčilović, *Arh. Hig. Rada Toksikol.* 50 (1999) 289.
- [4] A. Sigel, H. Sigel, R.K.O. Sigel (Eds.), *Metal Ions in Life Sciences: Nickel and Its Surprising Impact in Nature*, vol. 2, Wiley, 2007.
- [5] K.K. Das, S.N. Das, S.A. Dhundasi, *Indian J. Med. Res.* 128 (2008) 412.
- [6] V.D. Miletić, A. Meetsma, P.J. van Koningsbruggen, Z.D. Matović, *Inorg. Chem. Commun.* 12 (2009) 720.
- [7] D.J. Radanović, S. Ianelli, G. Pelosi, Z.D. Matović, S. Tasić-Stojanović, B.E. Douglas, *Inorg. Chim. Acta* 278 (1998) 66.
- [8] Z.D. Matović, S. Ianelli, G. Pelosi, S.K. Janičević, V.M. Ristanović, G. Ponticelli, D.J. Radanović, *Polyhedron* 21 (2002) 2667.
- [9] D.J. Radanović, V.Č. Matović, Z.D. Matović, L.P. Battaglia, G. Pelizzi, G. Ponticelli, *Inorg. Chim. Acta* 237 (1995) 151.
- [10] J.L. Hoard, C.H.L. Kennard, G.S. Smith, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 1316.
- [11] L.E. Gerdorn, N.A. Beanziger, H.M. Goff, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 1606.
- [12] J.D. Bell, G.L. Blackmer, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 836.
- [13] G.H.Y. Lin, J.D. Leggett, R.M. Wing, *Acta Crystallogr., Sect. B* 29 (1973) 1023.
- [14] T. Yamamoto, K. Mikata, K. Miyoshi, H. Yoneda, *Inorg. Chim. Acta* 150 (1988) 237.
- [15] T. Mizuta, T. Yamamoto, N. Shibata, K. Miyoshi, *Inorg. Chim. Acta* 169 (1990) 257.
- [16] D.J. Radanović, B.E. Douglas, *J. Coord. Chem.* 4 (1975) 191.
- [17] Z.D. Matović, A. Meetsma, V.D. Miletić, P.J. van Koningsbruggen, *Inorg. Chim. Acta* 360 (2007) 2420.
- [18] N. Sakagami, M. Hayashi, S. Kaizaki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1992 (1992) 285.
- [19] N. Sakagami, S. Kaizaki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2) (1992) 291.
- [20] E.D. Glendening, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 11936.
- [21] Y. Fujii, E. Kyuno, R. Tsuchiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 43 (1970) 789.
- [22] Bruker, SMART, SAINT, SADABS, XPREF and SHELXTL/NT, Area Detector Control and Integration Software, SMARTAPEX Software Reference Manuals, Bruker Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2000.
- [23] G.M. Sheldrick, SADABS, Version 2, Multi-Scan Absorption Correction Program, University of Göttingen, Germany, 2001.
- [24] A.J.M. Duisenberg, *J. Appl. Crystallogr.* 25 (1992) 92.
- [25] A.L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* 21 (1988) 578.
- [26] Y. Le Page, *J. Appl. Crystallogr.* 20 (1987) 264.
- [27] Y. Le Page, *J. Appl. Crystallogr.* 21 (1988) 983.
- [28] SIR 97 A. Altomare, M.C. Burla, M. Camalli, G.L. Casciaro, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 115.
- [29] T. Hah (Ed.), *International Tables for Crystallography*, vol. A, Space-group symmetry, Reidel, Dordrecht, 1983 (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht).
- [30] HyperChem (TM), Hypercube, Inc., 1115 NW 4th Street, Gainesville, Florida 32601, USA.
- [31] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearmark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, *GAUSSIAN 09*, Revision A.1, GAUSSIAN, Inc., Wallingford, CT, 2009.
- [32] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 3297.
- [33] A.A. Granovsky, Firefly version 7.1.G. <<http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>>.
- [34] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 441.
- [35] D. Radanović, *Coord. Chem. Rev.* 54 (1984) 159.
- [36] B.E. Douglas, D.J. Radanović, *Coord. Chem. Rev.* 128 (1993) 139.
- [37] G.S. Smith, J.L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 556.
- [38] Ya.M. Nesterova, M.A. Porai-Koshits, *Coord. Chem.* 10 (1984) 129.
- [39] F.S. Stephens, *J. Chem. Soc. A* (1969) 1723.
- [40] M.A. Porai-Koshits, N.V. Novozhilova, T.N. Polynova, T.V. Filippova, L.I. Martynenko, *Crystallogr. Rep.* 18 (1973) 89.
- [41] R.D. Shaanon, *Acta Crystallogr., Sect. A* 32 (1976) 751.
- [42] D.H. Busch, J.C. Bailar Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 4574.
- [43] M.L. Morris, D.H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 5178.
- [44] K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, 1963.
- [45] K. Nakamoto, Y. Morimoto, A.E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 4528.
- [46] M.B. Čelap, S.R. Niketić, T.J. Janjić, V.N. Nikolić, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 2063.



Crystal structure, configurational and density functional theory analysis of nickel(II) complexes with pentadentate 1,3-pd3a-type ligands

Svetlana Belošević^a, Marina Ćendić^a, Maja Djukić^a, Miorad Vasojević^a, Auke Meetsma^b, Zoran D. Matović^{a,*}

^a Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Kragujevac, Kragujevac SRB-34000, Serbia

^b Stratingh Institute for Chemistry and Chemical Engineering, University of Groningen, Nijenborgh 4, NL-9747 AG Groningen, The Netherlands

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 October 2012

Received in revised form 4 January 2013

Accepted 20 January 2013

Available online 31 January 2013

Keywords:

Nickel(II) complexes

pd3a-Type ligands

Crystal structure

DFT modeling

NEDA analysis

ABSTRACT

The O–O–N–N–O-type pentadentate ligands H₃1,3-pd3a and H₃1,3-pd2ap (H₃1,3-pd3a stands for 1,3-propanediamine-*N,N,N'*-triacetic acid; H₃1,3-pd2ap stands for 1,3-propanediamine-*N,N'*-diacetic-*N*-3-propionic acid) and the corresponding novel octahedral nickel(II) complexes have been prepared and characterized. H₃1,3-pd3a and H₃1,3-pd2ap ligands coordinate to nickel(II) ion *via* five donor atoms (three deprotonated carboxylate atoms and two amine nitrogens) affording octahedral geometry in case of all investigated Ni(II) complexes. A sixth place within octahedra has been occupied by the molecule of water. A six coordinate, octahedral geometry has been established crystallographically for the K[Ni(1,3-pd3a)(H₂O)]·3H₂O complex. Structural data correlating similar chelate Ni(II) complexes have been used for an extensive strain analysis. This is discussed in relation to information obtained for similar complexes. The infra-red and electronic absorption spectra of the complexes are interpreted and compared with related complexes of known geometries. Density functional theory (DFT) has been used to model the most stable geometry isomer and Natural Energy Decomposition Analysis (NEDA) to reveal the energetic relationship of these compounds. The results from density functional studies have been compared with X-ray data. NEDA has been done for the [LNi]⁺ and [H₂O] units.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Nickel and its compounds are released into the atmosphere from natural and anthropogenic sources [1]. Nickel is present in the environment and also it is an important element in modern industry. For many years there has been much more concern about the toxicity of Ni, because Ni is an essential element to plants and many other biota. Human health can be threatened by toxicity of many metals and among other by nickel. Because of the significance of nickel in human health and the environment our research group studied the nature of Ni(II) compounds for many years [2–5]. We also took a survey of polyaminopolycarboxylate which are easily coordinated to ions of metal. A number of edta-type ligands were synthesized in our research group [3,6,7]. Two new edta-type acids, H₃1,3-pd3a and H₃1,3-pd2ap were prepared and reported here. The 1,3-pd3a-type chelates can surround metal forming 5- and 6-membered rings. Depending on the size of the ring, different isomers can be formed: *cis*-equatorial, *trans*-equatorial and *cis*-polar (Fig. 1.). The previous paper described the [Cu(pd3a-type)X]⁺ complex found in *cis*-equatorial configuration which has been crystallographically verified [7]. From a structural point of view,

the d-electron configuration and size of the central metal ion are important issues [8–10].

H₃1,3-pd3a and H₃1,3-pd2ap acids are unsymmetrical ligands of 1,3-pd3a-type which contains one 6-membered 1,3-propanediamine ring, 5-membered acetate rings and one β-propionic ring in case of the H₃1,3-pd2ap ligand. Here we reported two new synthesized complexes of Ni(II): K[Ni(1,3-pd3a)(H₂O)]·3H₂O and Ba[Ni(1,3-pd2ap)(H₂O)]₂·12H₂O. The IR and electronic spectra are discussed in relation to their geometry.

To confirm the geometry of the isomers we undertook DFT computational experiments [11]. Also, for better understanding of new structures we used DFT (DFT stands for density functional theory) theory in order to determine the actual energetic relationship. Computational calculations are compared with X-ray results in case where they were present. Natural Energetic Decomposition Analysis (NEDA) [12] has been done for the LNi···OH₂ unit.

2. Experimental

2.1. Materials

Reagent grade, commercially available, chemicals were used without further purification. 1,3-Propanediamine-*N,N'*-diacetic

* Corresponding author. Tel.: +381 34336223; fax: +381 34335040.

E-mail address: zmatovic@kg.ac.rs (Z.D. Matović).

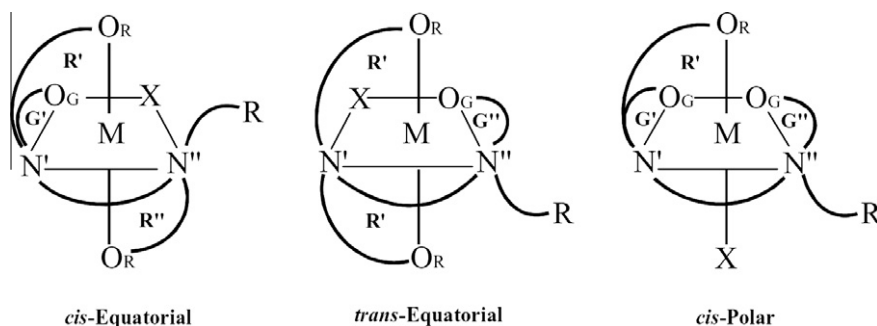


Fig. 1. Geometrical isomerism of six-coordinate $[M(\text{pd}3\text{a-type})\text{X}_n]$ complexes: $n = 1$.

acid dihydrochloride, $\text{H}_21,3\text{-pd}3\text{a}\cdot 2\text{HCl}$, was prepared by the method of Igi and Douglas [13]. 3-chloropropionic and chloroacetic acids were purchased from Fluka and used as supplied.

2.2. Physical measurements

Elemental microanalyses for C, H, N were performed at the Microanalytical laboratory, Faculty of Chemistry, University of Belgrade, Serbia. IR spectra in the $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ region were recorded on a Perkin–Elmer FT-IR spectrophotometer Spectrum One, using the KBr pellets technique. Electronic absorption spectra were recorded on a Perkin–Elmer Lambda 35 spectrophotometer. Melting points were measured by Stuart melting device with accuracy $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$.

2.3. Preparation of compounds

2.3.1. Preparation of condensation mixture containing 1,3-propanediamine-*N,N,N'*-triacetic acid, $\text{H}_31,3\text{-pd}3\text{a}$

The 1,3-propanediamine-*N,N,N'*-triacetic acid, $\text{H}_31,3\text{-pd}3\text{a}$ was prepared by the method described elsewhere [7]. Monochloroacetic acid (11.5 g, 120 mmol) was dissolved in 42 ml of demineralized water and 4.7 g (84 mmol) calcium oxide was added to the solution. The pH rose from 1.0 to 11.2. Subsequently, 3.11 g (42 mmol) of 1,3-propanediamine was added in 10 min. The temperature was kept at about $50\text{ }^\circ\text{C}$ without additional heating. After 1 h the temperature was increased to $70\text{ }^\circ\text{C}$ and the resulting mixture was left for additional 5.5 h. During the entire reaction, the pH was kept constant at 7.5–8.0 by the addition of calcium oxide. At the end of the reaction, a total of 1.9 g (34 mmol) of calcium oxide was added. The reaction mixture was filtered warm over a glass filter to remove the excess of calcium hydroxide. The reaction mixture (volume 50 ml) contains 1,3-pd3a (50%), 1,3-pdta (18%) and 1,3-pdda (23%) ligands. This was checked by means of chromatography of copper(II) complexes with above mixture.

2.3.2. Preparation of condensation mixture containing 1,3-propanediamine-*N,N'*-diacetic-*N'*-3-propionic acid, $\text{H}_31,3\text{-pd}2\text{ap}$

Solution 1. $\text{H}_21,3\text{-pd}3\text{a}\cdot 2\text{HCl}$ (10.52 g, 40 mmol) was dissolved in 15 ml of water and solution of 6.40 g (160 mmol) NaOH in 16 ml of water was added (pH 5).

Solution 2. 3-Chloropropionic acid (4.34 g, 40 mmol) was dissolved in 8.8 ml of water and solution of 1.6 g (40 mmol) NaOH in 4 ml of water was added (pH 11).

Solutions 1 and 2 were mixed (pH 9–10) and the mixture was stirred and heated at $50\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h. After that, the mixture was heated at $70\text{ }^\circ\text{C}$ for 32 h. During the entire reaction, the pH was kept constant at 7.0–8.0 by the addition of sodium hydroxide. The reaction mixture was filtered warm over a glass filter to remove the excess of sodium hydroxide and the solution slowly evaporated in the water-bath at $40\text{ }^\circ\text{C}$ until it reached small vol-

ume (i.e., 20 ml). The reaction mixture (volume 20 ml) was of a light yellow color.

2.3.3. Preparation of the potassium(1,3-propanediamine-*N,N,N'*-triacetato(aquo)) nickelate(II) trihydrate, $\text{K}[\text{Ni}(1,3\text{-pd}3\text{a})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1**)

The solution of NaOH (2.52 g, 63 mmol) in 5 ml H_2O was added to the prepared solution containing $\text{H}_31,3\text{-pd}3\text{a}$ (25 ml). That solution was then filtered to remove the excess of calcium hydroxide. The filtrate was then added to the solution of $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4.99 g, 21 mmol) in 8 ml H_2O . The resulting mixture was stirred at $65\text{ }^\circ\text{C}$ for an hour and was then desalted with the gel-filtration technique by a passage through a G-10 Sephadex column, with distilled water as the eluent. The desalted solution was poured into a $5 \times 60\text{ cm}$ column containing Dowex 1-X8 (200–400 mesh) anion exchange resin in the Cl^- form. The column was then washed with water (eluting zero charged *cis*-polar- $[\text{Ni}(1,3\text{pd}3\text{a})(\text{H}_2\text{O})_2]$ complex) and eluted with 0.1 M KCl. Two bands appeared on the column. The obtained eluate of each band was reduced to a small volume and then desalted. The second pale-blue eluate presents $\text{K}_2[\text{Ni}(1,3\text{-pd}3\text{a})]$ of known structure. The eluate of the first band (*cis*-polar isomer) was reduced to a volume of 3 ml and stored in a desiccator over ethanol for several days. The blue crystals of *cis*-polar- $\text{K}[\text{Ni}(1,3\text{-pd}3\text{a})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ were collected, washed with ethanol and then ether, and air-dried (1 g). Melting point: $227\text{ }^\circ\text{C}$. *Anal. Calc.* for $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{KN}_2\text{NiO}_{10}$; Mw = 415.06: C, 26.04; H, 5.10; N, 6.75. Found: C, 27.00; H, 5.03; N, 6.85%.

2.3.4. Preparation of the barium-bis{(1,3-propanediamine-*N,N'*-diacetato-*N'*-propionato)(aquo) nickelate(II)} dodecahydrate, $\text{Ba}[\text{Ni}(1,3\text{-pd}2\text{ap})(\text{H}_2\text{O})]_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**2**)

The solution of $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (9.50 g, 40 mmol) in 26.66 ml H_2O (pH 2.84) was added to the prepared solution containing $\text{H}_31,3\text{-pd}2\text{ap}$ (40 mmol) acid. The solution was then heated and stirred at $65\text{ }^\circ\text{C}$ for an hour with maintained pH at 7.58 (by adding the solution of NaOH). The color of the solution during the reaction and after filtration was blue. The resulting filtrate was then desalted with the gel-filtration technique by passage through a G-10 Sephadex column, with distilled water as the eluent. The desalted solution was poured into a $4 \times 40\text{ cm}$ column containing Dowex 1-X8 (200–400 mesh) anion exchange resin in the Cl^- form. The column was then washed with water (eluting again zero charged *cis*-polar- $[\text{Ni}(1,3\text{pd}3\text{a})(\text{H}_2\text{O})_2]$ complex) and eluted with 0.05 M BaCl_2 . Two bands appeared on the column. The obtained eluate of each band was reduced to a small volume and then desalted. The second blue eluate presents *trans*(O_5)- $\text{Ba}[\text{Ni}(1,3\text{-pd}2\text{ap})]$ isomer of known structure. The eluate of the first band (*cis*-polar $\text{Ni}-1,3\text{-pda}2\text{p}$ isomer) was reduced to a volume of 2 ml and stored in a desiccator over ethanol for a week. The light blue crystals of *cis*-polar- $\text{Ba}[\text{Ni}(1,3\text{-pd}2\text{ap})(\text{H}_2\text{O})]_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ were collected, washed with ethanol and then ether, and air-dried

(1.25 g). Melting point: 275 °C. Anal. Calc. for $C_{20}H_{58}BaN_4Ni_2O_{26}$; Mw = 1025.39; C, 23.43; H, 5.70; N, 5.46. Found: C, 23.20; H, 5.95; N, 5.16%.

2.4. Crystal structure analysis

Suitable blue-colored, block-shaped crystals were obtained by recrystallisation from a mixture of H_2O and ethanol. A crystal with the dimensions of $0.47 \times 0.43 \times 0.39$ mm was mounted on top of a glass fiber and aligned on a Bruker [14] SMART APEX CCD diffractometer (Platform with full three-circle goniometer). The crystal was cooled to 100(1) K using the Bruker KRYOFLEX low-temperature device. Intensity measurements were performed using graphite monochromated Mo $K\alpha$ radiation from a sealed ceramic diffraction tube (SIEMENS). The final unit cell was obtained from the xyz centroids of 5929 reflections after integration. Intensity data were corrected for Lorentz and polarization effects, scale variation, for decay and absorption: a multi-scan absorption correction was applied, based on the intensities of symmetry-related reflections measured at different angular settings (SADABS) [15], and reduced to F_o^2 . The program suite SAINTPLUS was used for space group determination (XPREF) [14]. The unit cell [16] was identified as triclinic. Reduced cell calculations did not indicate any higher metric lattice symmetry [17]. Space group, $P\bar{1}$, was determined from considerations of the unit cell parameters, statistical analyses of intensity distributions: the E-statistics [18] were indicative of a centrosymmetric space group. Examination of the final atomic coordinates of the structure did not yield extra crystallographic or metric symmetry elements [19,20]. The structure was solved by direct methods using the program SIR2004 [21]. Final refinement on F^2 was carried out by full-matrix least-squares techniques. Crystal data and numerical details on data collection and refinement are given in Table 1. Molecular geometry data are collected in Table 2.

Table 1
Crystal data and details of the structure determination for $K[Ni(pd3a)(H_2O)] \cdot 3H_2O$.

Formula	$K^+ \cdot [C_9H_{15}N_2NiO_7]^- \cdot 3(H_2O)$
Formula weight (g mol ⁻¹)	415.06
Crystal system	triclinic
Space group, No.[22]	$P\bar{1}$, 2
a (Å)	7.2681(5)
b (Å)	7.9578(6)
c (Å)	15.377(1)
α (°)	86.982(1)
β (°)	78.640(1)
γ (°)	63.532(1)
V (Å ³)	779.93(9)
Θ range unit cell: minimum–maximum (°); reflections	2.70–29.70; 5929
Formula Z	2
SpaceGroup Z	2
Z' (=Formula_Z/SpaceGroup_Z)	1
ρ_{calc} (g cm ⁻³)	1.767
F(000), electrons	432
μ (Mo $K\alpha$) (cm ⁻¹)	15.64
Color, habit	blue, block
Approx. crystal dimension (mm)	$0.47 \times 0.43 \times 0.39$
Radiation type; λ (Å)	Mo $K\alpha$, 0.71073
θ range; minimum–maximum (°)	3.12, 28.28
Index ranges	h: -9 → 9; k: -10 → 10; l: -20 → 20
Minimum–maximum absorption transmission factor	0.4894–0.5406
X-ray exposure time (h)	8.0
Total data	7144
Unique data	3710
Data with criterion: ($F_o \geq 4.0\sigma(F_o)$)	3596
$R_{int} = \Sigma[F_o^2 - F_c^2(\text{mean})]/\Sigma[F_o^2]$	0.0122
$R_{sig} = \Sigma\sigma(F_o^2)/\Sigma[F_o^2]$	0.0195

Table 2
Structural data for $K[Ni(pd3a)(H_2O)] \cdot 3H_2O$ (1).

M–L bond lengths (Å)		M–O–C angles (°)	
Ni–O1	2.0235(1)	Ni–O1–C1	114.95(1)
Ni–O3	2.0730(1)	Ni–O3–C7	113.87(9)
Ni–O5	2.0401(1)	Ni–O5–C9	114.97(1)
Ni–O7	2.0899(1)		
Ni–N1	2.0576(1)		
Ni–N2	2.1002(1)		
<i>cis</i> angles (°)			
O1–Ni–O3	99.14(4)	O3–Ni–N2	82.26(5)
O1–Ni–O5	90.91(5)	O5–Ni–N1	91.81(6)
O1–Ni–O7	87.12(5)	O5–Ni–N2	83.78(6)
O1–Ni–N1	82.76(5)	O7–Ni–N1	93.65(6)
O3–Ni–O5	88.52(5)	O7–Ni–N2	98.32(6)
O3–Ni–O7	86.12(5)	N1–Ni–N2	95.89(5)
<i>trans</i> angles (°)			
O1–Ni–N2	174.48(6)	O5–Ni–O7	173.92(5)
O3–Ni–N1	178.07(5)		

2.5. Computational details

After testing various combinations of functional and basis sets, geometries for Ni(II) complexes were optimized using GAUSSIAN 09 A01 program [12]. Starting geometries were taken either from experimental X-ray structures or were pre-optimized using the MM+ implemented in HYPERCHEM 7.01 [23]. For these calculations, we used the unrestricted (triplet) B3LYP hybrid functional and the Ahlrichs TZVP basis set [24]. The Polarizable Continuum Model (PCM) using the integral equation formalism variant (IEFPCM) with water as a solvent has been employed for all complexes [12]. Subsequent frequency calculations at the same level of theory verified that the optimized structures were true local minima on the potential energy surface i.e. there were no imaginary frequencies. For calculating molecular interactions we used NEDA (NEDA stands for Natural Energy Decomposition Analysis) analyses [12,25].

3. Results and discussion

3.1. Preparation of unsymmetrical diaminotricarboxylate ligands and corresponding Ni(II) complexes and their characterization

This paper deals with the two nickel(II) complexes with pentadentate edta-type ligands containing 5- and/or 6-membered carboxylate arms: 1,3-propanediamine-*N,N,N'*-triacetate (1,3-pd3a) and 1,3-propanediamine-*N'*-diacetate-*N*-3-propionate (1,3-pd2ap). Chelates of edta-type ligands can be prepared in several ways: with the condensation method starting from neutralized α - or β -monohalogenocarboxylic acid and corresponding diamine; by condensation of acrylic acid and diamine (in case you wish to obtain chelates with propionic arms); by condensation of dihalogen derivatives of diamine with diverse amino-acids. In this paper we deal with chelate pentadentate O–O–N–N–O ligands: H_3 1,3-pd3a and H_3 1,3-pd2ap. We prepared them using 1,3-propanediamine, neutralized monochloroacetic acid or 3-chloropropionic acid (in case of H_3 pd2ap). The calcium salt of H_3 ed3a acid was successfully isolated with the yield over 80% [7]. On the other hand, in case of H_3 1,3-pd3a and H_3 1,3-pd2ap acids we were able to provide only condensation mixtures, and used them for complexation with the Ni(II) ion. Reaction has been done by using the nickel(II) chloride hexahydrate ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) salt and neutralized chelate acids as given in the experimental part of work. The chromatography column separation (dowex resin in an anionic Cl^- form) was used. Apart from the isomerism given in Fig. 1., the H_3 1,3-pd2ap acid upon complexation with the metal ion may actually yield two different *cis*-polar isomers (Fig. 2), that is *cis*-polar(A) with a five-membered

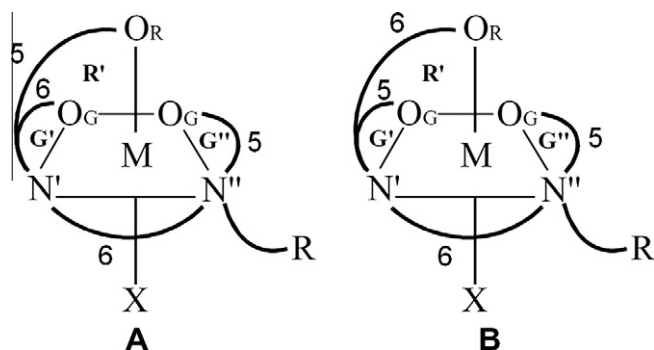


Fig. 2. *cis*-polar isomers of six-coordinate $[M(1,3\text{-pd}2\text{ap})(\text{H}_2\text{O})]$ complex.

acetate ring in an axial position and *cis*-polar(**B**) with switched acetate and β -propionate rings.

Finally, we isolated: blue crystals of *cis*-polar $K[\text{Ni}(\text{pd}3\text{a})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and a light blue powder of *cis*-polar(**B**)- $\text{Ba}[\text{Ni}(1,3\text{-pd}2\text{ap})(\text{H}_2\text{O})]_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$. The complexes were characterized by microanalysis and spectroscopic techniques (IR, UV–Vis). The structural and spectral data of similar complexes are compared and discussed in relation to their geometry. In case of $K[\text{Ni}(\text{pd}3\text{a})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ the *cis*-polar geometry was found and confirmed by an X-ray analysis. To explore the geometry of the $\text{Ba}[\text{Ni}(1,3\text{-pd}2\text{ap})(\text{H}_2\text{O})]_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ complex we analyzed and compared spectral results (IR and UV–Vis) and computational methods. Results from computational calculations that we used (Gaussian, Firefly and NBO [26]/NEDA) serve for better understanding of energetic and structural properties.

3.2. Description of the crystal structure of $K[\text{Ni}(1,3\text{-pd}3\text{a})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1**)

A structural diagram of the *cis*-polar $[\text{Ni}(1,3\text{-pd}3\text{a})(\text{H}_2\text{O})]^-$ anion, with the adopted atom-numbering scheme and the packing of the molecules in the unit cell are shown in Fig. 3. Each asymmetric unit contains one formula unit, consisting of five moieties: a K cation, an anionic Ni-complex and three H_2O molecules. The triclinic unit cell contains ten discrete units: two cations, two anions and six water molecules. A search of the distances yielded intermo-

lecular and intramolecular contacts shorter than the sum of the van der Waals radii [27] for the atoms.

In the crystal structure the Ni(II) ion is coordinated by six donor atoms originating from: three deprotonated oxygen atoms of carboxylate groups, one oxygen atom from water and two nitrogen atoms of diamine. The complex has distorted octahedral geometry. Positions of carboxylate groups define the *cis*-polar geometry of this complex, as one acetate ring occupy nickel in an axial position, while the other two are in the equatorial plane. There are two longer bonds: Ni–O7 (2.0899(15) Å) and Ni–O3 (2.0730(12) Å). The other distances in anionic complex are within the range: from 2.0235(11) Å to 2.0401(14) Å: Ni–N1 2.0576(14) Å; Ni–N2 2.1002(12) Å; Ni–O1 2.0235(11) Å; Ni–O3 2.0730(12) Å; Ni–O5 2.0401(14) Å; Ni–O7 2.0899(15) Å. The *cis* angles are in range from 82.26(5) Å to 99.14(4) Å and *trans* angles in range from 173.92(5) Å to 178.07(5) Å. As can be seen (Fig. 3), the anion unit of $[\text{Ni}(1,3\text{-pd}3\text{a})(\text{H}_2\text{O})]^-$ contains different types of conformation rings. The equatorial 1,3-propanediamine ring is found in a chair conformation. The two five-membered acetate rings in the equatorial plane has a twisted-envelope conformation while the axial acetate ring is planar.

3.3. Structural parameters and strain analysis of nickel(II)-1,3-pd3a-type complexes in relation to their geometry

The strain in complexes of the M(II)edta-type can be considered from [28–30]:

- cis* and *trans* angles located around the central metal ion;
- bond angles sum from different rings;
- Ni–O–C or Ni–N–C bond angles;
- bond angles which coordinated nitrogen build with others.

Structural data related to stereochemistry of Ni(II) complexes are given in Table 3.

The strain analysis has been carried out for *cis*-polar- $[\text{Ni}(\text{pd}3\text{a})(\text{H}_2\text{O})]^-$ for which we obtained crystal structure. Complexes $[\text{Ni}(\text{pd}3\text{a})]^{2-}$ and *cis*-*eq*- $[\text{Ni}(\text{ed}3\text{a})(\text{H}_2\text{O})]^-$ were taken for the comparison of obtained values (See Table 3). We compared $\Sigma\Delta(O_n)$ (the sum of the absolute values of the deviations from 90° of the L–M–L' bite angles), $\Delta\Sigma$ (the deviation from the ideal of the corresponding chelate rings' bond angle sum), $\Delta(M\text{--}O\text{--}C)$

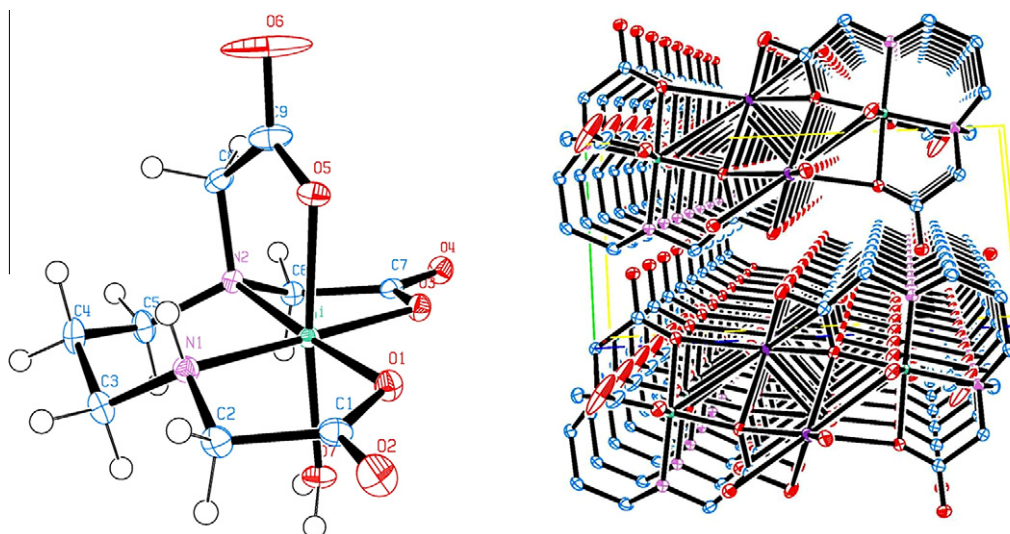


Fig. 3. X-ray crystal structure of the $K[\text{Ni}(1,3\text{-pd}3\text{a})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$: Ortep diagram of the $[\text{Ni}(1,3\text{-pd}3\text{a})(\text{H}_2\text{O})]^-$ anion; Crystal packing view along *c* axis.

Table 3
Strain analysis of nickel complexes with pd3a and comparable pdta ligands.

Complex	$\Sigma\Delta(O_h)^a$	$\Delta\Sigma(\text{ring})^b$			$\Delta(M-O-C)^c$		$\Sigma\Delta(N)^d$	Ref.
		E(T)	R	G	R	G		
<i>cis-polar</i> -[Ni(1,3-pd3a)(H ₂ O)] ⁻	59	+34	+1	-5	+5	+5	+11 +14	This work
<i>cis-eq</i> -[Ni(ed3a)(H ₂ O)] ⁻	70	-13	-1	-11	+7	+3	16	[31]
[Ni(1,3-pdta)] ²⁻	60	+33	+1	-11	+6	+6	11	[32]

^a $\Sigma\Delta(O_h)$ is the sum of the absolute values of the deviations from 90° of the L–M–L' bite angles. All values rounded off to the nearest degree.

^b $\Delta\Sigma(\text{ring})$ is the deviation from the ideal of the corresponding chelate rings' bond angle sum.

^c $\Delta(M-O-C)$ (ring) is the mean value of the deviation of the corresponding rings' M–O–C bond angle from the 109.5°.

^d $\Sigma\Delta(N)$ is the sum of the absolute values of the deviations from 109.5° of the six bond angles made by nitrogen atoms. A mean value for the two nitrogens is reported.

(the mean value of the deviation of the corresponding rings' M–O–C bond angle from the 109.5°) and $\Sigma\Delta(N)$ (the sum of the absolute values of the deviations from 109.5° of the six bond angles made by nitrogen atoms). The total deviation of octahedral angles ($\Sigma\Delta(O_h)$) depends on the size of the central ion [33] and the complex geometry. Comparing $\Sigma\Delta(O_h)$ values for *cis-polar* [Ni(pd3a)(H₂O)]⁻, *cis-equatorial* [Ni(ed3a)(H₂O)]⁻ and *trans*(O₅)-[Ni(pdta)]²⁻, one can see that complexes with the six-membered T backbone ring show lower deviation (59° and 60°) with respect to the E ring of [Ni(ed3a)(H₂O)] (70°). The 1,3-propanediamine (T ring) in *cis-polar*-[Ni(1,3-pd3a)(H₂O)]⁻ shows a positive value of total deviation by +34° again being quite close to *trans*(O₅)-[Ni(pdta)]²⁻ (+33°). According to Table 3 all the examined structural strain parameters, $\Delta\Sigma(\text{ring})$, $\Delta(M-O-C)$ and $\Sigma\Delta(N)$ indicate a slightly lower strain (deviation) of (1) than was found for the other two complexes due to a less rigid pentadentate system with the 1,3-propanediamine ring.

3.4. Computational chemistry

Having prepared nickel(II) complexes with pentadentate 1,3-pd3a-type ligands with 5- and 6-membered carboxylate chelates, one can compare their experimental spectroscopic and geometry properties against the results of computational calculations. At the first glance, we optimized the geometries of each of the potential geometric isomers (Figs. 1 and 2.) using DFT method implemented in Gaussian09 [12]. We have modeled all three possible geometrical isomers (*cis-equatorial*, *cis-polar* (A and B in case of (2)) and *trans-equatorial*). The results obtained for (1) verified the *cis-polar* isomer as the most energetically stable one: by 4.7 kcal/mol related to the *cis-equatorial* and just 0.1 kcal/mol related to the *trans-equatorial* isomer (Table 4).

As can be seen (see Table 4), observed bond lengths of the experimental structure (1) and DFT calculations are in very good agreement. The bond and angle differences were derived as a result of solid state environment influence. In complex (2) the calculated

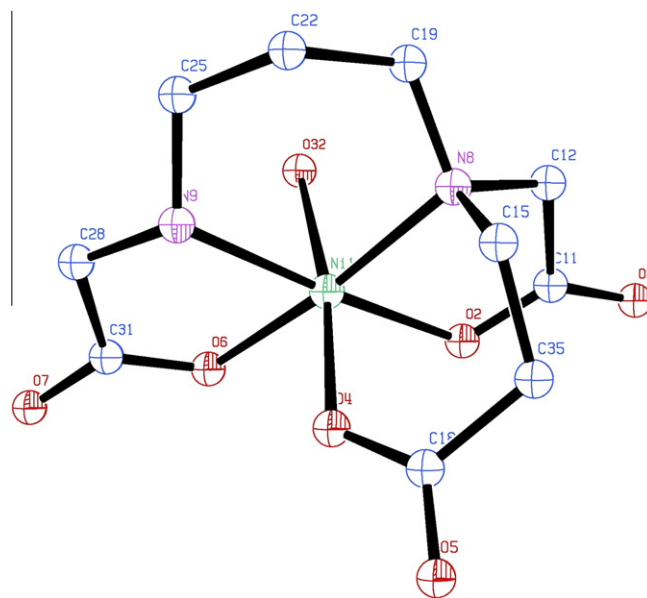


Fig. 4. DFT optimized structure of the *cis-polar*(B)-[Ni(1,3-pd2ap)(H₂O)]⁻ anion.

cis-polar(B) isomer (Fig. 4) has been found as the most favorable. Unfortunately, in the last compound, we failed to isolate a crystal suitable for the X-ray to verify the proposed geometry.

In addition, we did NEDA calculations [12] using Firefly [25] EES. We were interested to find out the energetics of LNi···OH₂ interaction ([Ni(ed3a)(H₂O)]⁻ has been taken for comparison) as these usually reflect how easy the pentacoordinated complex turns on the hexacoordinated one. In other words, we were able to see how electron-rich or electron-poor the pentacoordinated complex behave toward the incoming molecule of water (Table 5). Intermolecular forces and energy interactions inside the molecule are the main characteristics of NEDA results.

Table 4
Comparison of experimental (X-ray) and Gaussian (B3LYP/TZVP/PCM) obtained data for [Ni(1,3-pd3a-type)(H₂O)] complex.

Ni–N (Å) in-plane Exp: Gauss	Ni–O (Å) in-plane Exp: Gauss	Ni–O (Å) axial Exp: Gauss	Ni–O–C (°) (av.) Exp: Gauss	<i>cis</i> -angles (°) (av.) Exp: Gauss	<i>trans</i> -angles (°) (av.) Exp: Gauss
Comparison of experimental (X-ray) and optimized [Ni(1,3-pd3a)(H ₂ O)] ⁻ structure					
2.058:2.105	2.024:2.066	2.040:2.054	114.6:115.8	90.02:89.98	175.5:177.4
2.100:2.135	2.073:2.061	2.090:2.265 ^a			
Geometrical isomer		<i>cis-polar</i> -[Ni(1,3-pd3a)(H ₂ O)] ⁻		<i>Cis-polar</i> -[Ni(1,3-pd2ap)(H ₂ O)] ⁻	
Energy differences calculated in kcal/mol ^b					
<i>cis-equatorial</i>		4.7		1.6	
<i>cis-polar</i>		0		0	
<i>trans-equatorial</i>		0.1		0.16	

^a Water molecule.

^b The isomer with the lowest energy has been indicated with 0 kcal/mol.

Table 5

Contribution of NEDA (kcal/mol) calculated components.

	CT	ES	POL	XC	DEF(SE) H ₂ O	DEF(SE) Nipd3a-type	ΔE
[Ni(ed3a)(H ₂ O)] ⁻	-70.30	-49.10	-43.45	-22.28	115.68	49.40	-20.06
[Ni(1,3-pd3a)(H ₂ O)] ⁻	-820.82	-48.95	-39.67	739.82	97.35	55.65	-16.62
[Ni(1,3-pd2ap)(H ₂ O)] ⁻	-710.78	-36.90	-42.96	645.70	88.10	41.70	-15.14

In Table 5 the parameters of our interest are listed as follows: CT stands for Charge Transfer; ES stands for Electrostatic component; POL stands for Polarization component; XC stands for Exchange–correlation component; DEF stands for deformation component and ΔE stands for Total energy interaction:

$$\Delta E = CT + ES + DEF + BSSE,$$

where BSSE stands for basis set superposition error [12]. Charge Transfer (CT) and Electrostatic component (ES) terms provide higher contribution to total energy interaction than the other terms. From this point of view [Ni(ed3a)]⁻·water complex is bound by

-20.6 kcal/mol, showing the highest ΔE value. The lowest ΔE for (2) (-15.14 kcal/mol) makes [Ni(1,3-pd2ap)(H₂O)]⁻ the most affordable to release the water molecule in a potential substitution reaction.

3.5. Spectral analysis

3.5.1. IR spectra of Ni(II) complexes with 1,3-pd3a-type ligands

Asymmetric carboxylate stretching frequencies between protonated carboxylate groups (1700–1750 cm⁻¹) and coordinated carboxylate groups (1600–1650 cm⁻¹) [34–36] have long been

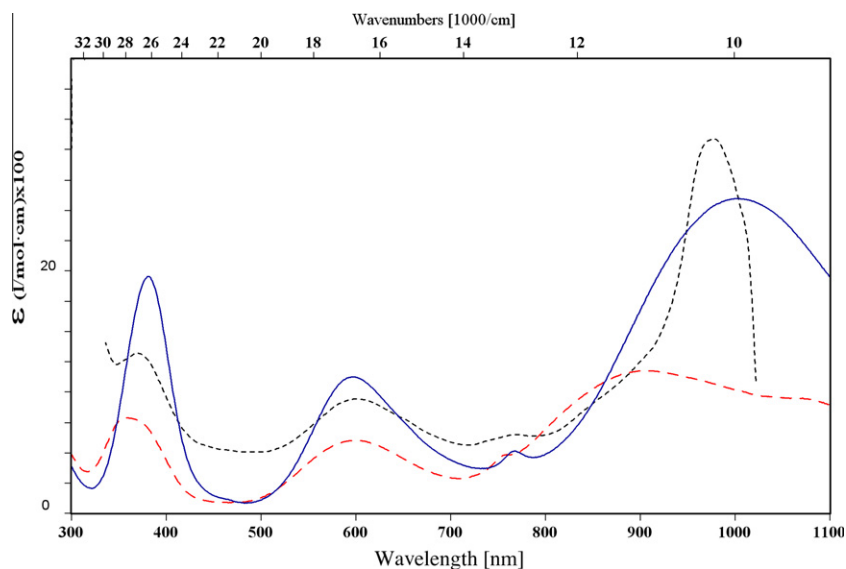


Fig. 5. Electronic absorption spectra of Ni(II) complexes: Nied3a —; Nipd3a - - -; Nipd2ap - · -.

Table 6Electronic absorption data of Ni(II) complexes with pentadentate H₃1,3-pd3a and H₃1,3-pd2ap and comparable H₃ed3a ligands.

Complex		Absorption		Assignments (O _h)	Ref.
		λ (cm ⁻¹)	ϵ		
<i>cis</i> -equatorial-[Ni(ed3a)(H ₂ O)] ⁻	I	10.00	26	³ A _{2g} → ³ T _{2g} (F) → ¹ E _g (D) → ³ T _{1g} (F) → ³ T _{1g} (P)	[33]
	II	13.03	5		
	III	16.77	11		
	IV	26.24	20		
<i>cis</i> -polar-[Ni(pd3a)(H ₂ O)] ⁻	I	9.36 (sh)	9.5	This work	
	II	11.04	11.8		
	III	13.12	4.8		
	IV	16.67	6		
		27.85	7.9		
<i>cis</i> -polar-[Ni(1,3-pnd3a)]	I	9.80 (sh) 10.63	17.9	[39]	
	II	13.14	18.7		
	III	16.84	6.6		
	IV	27.32	11.5 16		
<i>cis</i> -polar-[Ni(1,3-pd2ap)(H ₂ O)] ⁻	I	10.23	30.9	This work	
	II	13.00	6.5		
	III	16.65	9.5		
	IV	27.06	13.2		

established as a criterion for distinguishing them. There is a generally accepted rule that the frequency assigned to five-membered rings [37] lies at a higher energy level than the corresponding frequency of six-membered chelate rings [38]. The IR data reported here for diaminotricarboxylate nickel(II) complexes support the above trend regarding the asymmetric frequencies of carboxylate groups. The frequencies at 1602 cm^{-1} and 1598 cm^{-1} were assigned to the moieties of the five-membered acetato arms of Ni-pd3a and Ni-pd2ap. The shoulder at 1571 cm^{-1} from asymmetric stretching vibrations of the β -propionate six-membered ring proves that we isolated the Ni-pd2ap complex (see Supplementary). The absence of other absorptions at $1700\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ show that all carboxylate groups are coordinated.

3.5.2. Electronic absorption spectra of Ni(II) complexes with 1,3-pd3a-type ligands

Electronic absorption spectra were given in Fig. 5. We observed Ni-1,3-pd3a, Ni-1,3-pd2ap and Ni-ed3a or *cis*-polar-[Ni(1,3-pnd3a)]⁻ [39] (1,3-pnd3a stands for 1,3-pentanediamine-*N,N,N'*-triacetate anion) for the purpose of comparison. In cases of Ni-1,3-pd3a, Ni-1,3-pd2ap and Ni-1,3-pnd3a complexes containing the six-membered 1,3-propanediamine ring, the expansion of the first absorption band on the lower energy side is expected. This occurs as a result of a less pronounced presence of the tetragonal ligand field (D_{4h} model). The best spectral interpretation of Ni(II) complexes can be achieved over (O_h) model: ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ (band I), ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ (band III) and ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ (band IV) (Fig. 5).

Each compound contains shoulder at about 13000 cm^{-1} (band II) on a higher energy side of the spin-allowed transition (see Table 6). This appearance occurs as a result of spin-orbital coupling.

The bands I, III and IV (usually reflecting an average ligand field strength – LFS) of Ni-1,3-pd3a and Ni-1,3-pd2ap were compared to the Ni-ed3a or Ni-1,3-pnd3a [39] complex. Generally, the bands belonging to complexes with 1,3-propanediamine backbone are moved to higher energy which means that they have a stronger ligand field. Comparing Ni-1,3-pd3a and Ni-ed3a complexes, LFS shift occurs as a consequence of the presence of two carboxylate rings in the equatorial plane that exert greater influence on d-orbital along the *x* and *y* axes. Less molar absorptivity of (1) and (2) (see Table 6) with regards to the Ni-ed3a complex is a consequence of the presence of a less rigid six-membered 1,3-propanediamine ring.

4. Conclusion

In this paper, we reported the preparation of a new pentadentate H_3 1,3-pd2ap ligand and two new nickel(II) complexes: potassium-(1,3-propanediamine-*N,N,N'*-triacetato(aquo))nickelate(II) trihydrate, $K[Ni(1,3-pd3a)(H_2O)] \cdot 3H_2O$ (1) and barium-bis[(1,3-propanediamine-*N,N'*-diacetato-*N*-propionato)(aquo)nickelate(II)]-dodecahydrate, $Ba[Ni(1,3-pd2ap)(H_2O)]_2 \cdot 12H_2O$ (2), containing five- and six-membered rings. Based on experimental data and DFT calculations, we found *cis*-polar geometry as a favored geometry for both complexes. The crystallographically verified isomer for (1) also corresponds to the lowest energy structure computed using DFT. The proposed *cis*-polar geometry for (1) and (2) is consistent with the spectral results. NEDA analysis of $[NiL] \cdot \{water\}$ adducts has been done. Charge Transfer (CT) and Electrostatic component (ES) terms generally define the difference between total energy interactions. Therefore, $[Ni(ed3a)] \cdot \{OH_2\}$ adduct show the biggest ΔE contribution -20.06 kcal/mol (Table 5). The $[Ni(1,3-pd2ap)] \cdot \{OH_2\}$ adduct is bound by 15.14 kcal/mol which makes it the most affordable to release the water molecule in potential substitution reaction. In addition, the presence of the

1,3-propanediamine T ring makes $LNi \cdot \{OH_2\}$ energy interaction of nickel(II) complexes lower than complexes imposed by E ring.

Acknowledgments

The authors are grateful to the Serbian Ministry of Science and Education for the financial support (Project No. III41010). We also appreciate Miss Tijana Matović for her help in English.

Appendix A. Supplementary data

CCDC 900434 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre via http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Supplementary data associated with this article, such as hydrogen-bonding tables, IR spectra can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2013.01.014>.

References

- [1] A. Sigel, H. Sigel, R.K.O. Sigel, *Metal Ions in Life Sciences*, second ed., Nickel and Its Surprising Impact in Nature, John Wiley & Sons Ltd., 2007.
- [2] K.K. Das, S.N. Das, S.A. Dhundasi, *Indian J. Med. Res.* 128 (2008) 412.
- [3] V.D. Miletić, A. Meetsma, P.J. van Koningsbruggen, Z.D. Matović, *Inorg. Chem. Commun.* 12 (2009) 720.
- [4] D.J. Radanović, S. Ianelli, G. Pelosi, Z.D. Matović, S. Tasić-Stojanović, B.E. Douglas, *Inorg. Chim. Acta* 278 (1998) 66.
- [5] Z.D. Matović, S. Ianelli, G. Pelosi, S.K. Janičijević, V.M. Ristanović, G. Ponticelli, D.J. Radanović, *Polyhedron* 21 (2002) 2667.
- [6] Z.D. Matović, V.D. Miletić, M.M. Vasojević, M. Cvijović, S. Ćurčić, S.K. Belošević, *Monatsh. Chem.* 138 (2007) 823.
- [7] Z.D. Matović, A. Meetsma, V.D. Miletić, Petra J. van Koningsbruggen, *Inorg. Chim. Acta* 360 (2007) 2420.
- [8] G.H.Y. Lin, J.D. Leggett, R.M. Wing, *Acta Crystallogr., Sect. B* 29 (1973) 1023.
- [9] T. Yamamoto, K. Mikata, K. Miyoshi, H. Yoneda, *Inorg. Chim. Acta* 150 (1988) 237.
- [10] T. Mizuta, T. Yamamoto, N. Shibata, K. Miyoshi, *Inorg. Chim. Acta* 169 (1990) 257.
- [11] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Comperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, GAUSSIAN 09, Revision A.1, GAUSSIAN, Inc., Wallingford, 2009.
- [12] E.D. Glendening, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 11936.
- [13] K. Igi, B.E. Douglas, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 425.
- [14] Bruker, SMART, SAINTPLUS and XPRED. Area Detector Control and Integration Software. Smart Apex Software Reference Manuals, Bruker Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2000.
- [15] G.M. Sheldrick, SADABS. Version 2.03. Multi-Scan Absorption Correction Program, University of Göttingen, Germany, 2001.
- [16] A.J.M. Duisenberg, *J. Appl. Crystallogr.* 25 (1992) 92.
- [17] A.L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* 21 (1988) 578.
- [18] M.R. Snow, E.R.T. Tiekink, *Acta Crystallogr.* 44 (1988) 676.
- [19] Y. Le Page, *J. Appl. Crystallogr.* 20 (1987) 264.
- [20] Y. Le Page, *J. Appl. Crystallogr.* 21 (1988) 983.
- [21] M.C. Burla, R. Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G.L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* 38 (2005) 381.
- [22] T. Hahn, Ed. *International Tables for Crystallography, Space-group symmetry*, vol. A, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1983.
- [23] HyperChem (TM), Hypercube, Inc., 1115 NW 4th Street, Gainesville, Florida 32601, USA.
- [24] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 3297.
- [25] A.A. Granovsky, Firefly version 7.1.G, <<http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>>.
- [26] E.D. Glendening, J.K. Badenhoop, A.E. Reed, J.E. Carpenter, J.A. Bohmann, C.M. Morales, F. Weinhold, NBO 5.0, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, 2001.
- [27] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 441.
- [28] D. Radanović, *Coord. Chem. Rev.* 54 (1984) 159.
- [29] B.E. Douglas, D.J. Radanović, *Coord. Chem. Rev.* 128 (1993) 139.

- [30] B.E. Douglas, D.J. Radanović, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3208.
- [31] S. Belošević, M. Ćendić, A. Meetsma, Z.D. Matović, *Polyhedron* 20 (2013) 473.
- [32] D.J. Radanović, T. Ama, H. Kawaguchi, N.S. Drašković, D.M. Ristanović, S. Janičijević, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 74 (2001) 701.
- [33] R.D. Shaanon, *Acta Crystallogr., Sect A* 32 (1976) 751.
- [34] D.H. Busch, J.C. Bailar Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 4574; D.H. Busch, J.C. Bailar Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 716.
- [35] M.L. Morris, D.H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 5178.
- [36] K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, 1963.
- [37] K. Nakamoto, Y. Morimoto, A.E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 4528.
- [38] M.B. Ćelap, S.R. Niketić, T.J. Janjić, V.N. Nikolić, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 2063.
- [39] N.S. Drašković, D.D. Radanović, Urszula Rychlewska, B. Warzajtis, I.M. Stanojević, M.I. Đuran, *Inorg. Chim. Acta* 43 (2012) 185.



Journal of Coordination Chemistry

Publication details, including instructions for authors and
subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gcoo20>

Preparation, configurational and DFT-NBO analysis of nickel(II) complexes with edta-type ligands containing six-membered backbone ring: crystal structure of $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]$ $[\text{Ni}(1,3\text{-pdta})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Svetlana Belošević^a, Miorad M. Vasojević^a, Marija S. Jeremić^a,
Auke Meetsma^b & Zoran D. Matović^a

^a Faculty of Science, Department of Chemistry, University of
Kragujevac, Kragujevac, Serbia

^b Stratingh Institute for Chemistry and Chemical Engineering,
University of Groningen, Groningen, The Netherlands

Accepted author version posted online: 25 Mar 2013. Published
online: 02 May 2013.

To cite this article: Svetlana Belošević, Miorad M. Vasojević, Marija S. Jeremić, Auke Meetsma & Zoran D. Matović (2013): Preparation, configurational and DFT-NBO analysis of nickel(II) complexes with edta-type ligands containing six-membered backbone ring: crystal structure of $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]$ $[\text{Ni}(1,3\text{-pdta})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Journal of Coordination Chemistry*, 66:10, 1730-1745

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00958972.2013.789104>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings,

demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Preparation, configurational and DFT–NBO analysis of nickel(II) complexes with edta-type ligands containing six-membered backbone ring: crystal structure of $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

SVETLANA BELOŠEVIĆ†, MIORAD M. VASOJEVIĆ†, MARIJA S. JEREMIĆ†,
AUKE MEETSMA‡ and ZORAN D. MATOVIĆ*†

†Faculty of Science, Department of Chemistry, University of Kragujevac, Kragujevac, Serbia

‡Stratingh Institute for Chemistry and Chemical Engineering, University of Groningen, Groningen, The Netherlands

(Received 16 October 2012; in final form 23 January 2013)

New hexadentate nickel(II) complex $\text{Mg}[\text{Ni}(1,3\text{-pd3ap})]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ containing unsymmetrical edta-type ligand, 1,3-propanediamine-*N,N,N'*-triacetate-*N'*-3-propionate (1,3-pd3ap), has been prepared, chromatographically separated, and characterized. Only one [*trans*(O_5)] of the two possible geometrical isomers was isolated. In this isomer, the two five-membered glycinate rings (R rings) occupy *trans*-axial sites while the one glycinate ring and one β -alaninate ring lie in the equatorial plane with the two diamine nitrogens (G rings). This result confirms the assignment made on the basis of the density functional theory (DFT), IR, and UV–Vis spectral data analysis. In order to see cation influence on the structural and electronic behavior, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ complex has also been prepared and its structure verified by an X-ray analysis. Spectral data and electronic transition assignment, DFT–natural bonding orbital, and an extensive strain analysis are discussed in comparison with those of other $[\text{Ni}(\text{edta-type})]^{2-}$ complexes of known configuration.

Keywords: Preparation; Nickel(II) complexes; Crystal structure; Density functional theory; NBO

1. Introduction

Metals such as nickel, lead, cadmium, mercury, thallium manganese, chromium, and platinum are toxic, of major concern to the environment and human health. The effects of chelating agents and drugs used clinically as antidotes to metal toxicity were reviewed in several articles [1]. Nickel is considered as an essential element for all forms of life, occupying the active site of six diverse microbial enzymes: superoxide dismutase, urease, hydrogenase, methyl-CoM reductase, carbon monoxide dehydrogenase, and acetyl-CoA synthase [2], but there has been much more concern about the toxicity of Ni than about Ni deficiency. Food, drinking water, and contaminated air, including tobacco smoke and skin contact with metals containing nickel, are the main sources of exposure. Dietary intake of nickel greatly varies, depending on dietary habits, since certain types of food, such as cocoa,

*Corresponding author. Email: zmatovic@kg.ac.rs

soybeans, some legumes, oatmeal, and various nuts, contain high nickel concentrations. Allergic dermatitis is the most common form of nickel toxicity in humans. Long-term exposure to nickel can result in chronic bronchitis and reduced lung function, as well as increased incidence of cancers of the lung and paranasal sinuses [3]. Damage to the liver, kidneys, adrenal glands, spleen, and brain is also possible. Our group continues research of M(III) and M(II) (particularly paying attention to Cu(II) and Ni(II)) complexes of edta-type diaminopolycarboxylate ligands in a decade long tradition [4–9].

Bonding angles exhibited by edta complexes (edta=ethylenediaminetetraacetate ion) are strained as shown by significant deviations from ideal values. The ethylenediamine ring (E ring) and the two glycinate rings (G rings) occupying an equatorial plane are more strained than the two glycinate rings coordinated axially (R rings) for [M(edta)]ⁿ⁻ complexes (M=Co(III) [10], Cr(III) [11], Fe(III) [12], Mn(III) [13], Zn(II) [14], Cu(II) [14], Co(II) [15], and Ni(II) [16]). Moreover, the G rings are usually observed to be puckered, while the R rings are more planar, and are referred to as having an *envelope* conformation. The edta-like ligands with longer (diamine or carboxylate) chains are likely to function as hexadentate with metal ions of different size. Such ligands have less in-plane strain, thus allowing the complexes to attain octahedral angles closer to the ideal with apparently less strain in the M–L bonds by forming (as dominant) less-strained isomers. Generally, the molecular structures of edta and related transition-metal complexes have been discussed in terms of the d-electron configuration and size of the metal ion (M) and the structure of the ligand. These influence the differences in the bond lengths (M–N and M–O), ring strain, and the ligand configuration [5].

For ligands having mixed five- and six-membered carboxylate arms, geometrical isomers differ in the number (0, 1, 2) of six-membered rings lying in the equatorial plane (G plane). This group includes the following ligands: eda3p (eda3p=ethylenediamine-*N*-acetate-*N,N,N'*-tri-3-propionate ion); ed3ap (ed3ap=ethylenediamine-*N,N,N'*-triacetate-*N'*-3-propionate ion); 1,3-pd3ap (1,3-pd3ap=1,3-propanediamine-*N,N,N'*-triacetate-*N'*-3-propionate ion); *S,S*-edds (*S,S*-edds=2*S*, 2*S'*-ethylenediamine-*N,N'*-disuccinate ion); eddadp (eddadp=ethylenediamine-*N,N'*-diacetate-*N,N'*-di-3-propionate ion); and 1,3-pddadp (1,3-pddadp=1,3-propanediamine-*N,N'*-diacetate-*N,N'*-di-3-propionate ion).

Two symmetrical ligands (eddadp and 1,3-pddadp) can form three geometrical isomers upon coordination: *trans*(O₅), *trans*(O₅O₆), and *trans*(O₆) (figure 1). For [Ni(eddadp)]²⁻, the favored isomer is *trans*(O₅)-[Ni(eddadp)]²⁻ [6] because the six-membered 3-propionate chelating with a five-membered diamine serves better for the formation of less-strained G rings. Contrary to this, two of three possible isomers *trans*(O₅) and *trans*(O₅O₆) of [Ni(1,3-pddadp)]²⁻ have been reported [7].

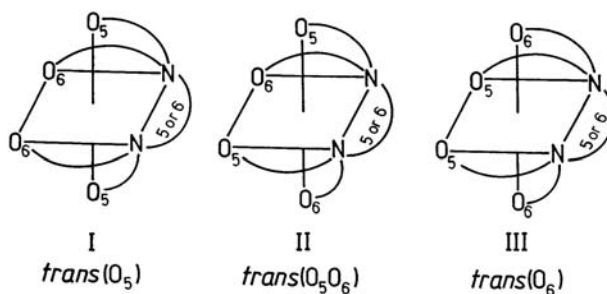


Figure 1. Geometrical isomerism of six-coordinate [M(edta-type)]ⁿ⁻ complexes.

The unsymmetrical ed3ap with hexadentate coordination can yield two geometrical isomers differing in the position of the six-membered ring: *trans*(O₅) and *trans*(O₅O₆), but only one, the favored less-strained *trans*(O₅)-[Ni(ed3ap)]²⁻ isomer, was prepared and separated [17]. For [Ni(eda3p)]²⁻, two possible geometrical isomers are expected: *trans*(O₆) and *trans*(O₅O₆). The *trans*(O₅O₆)-[Ni(eda3p)]²⁻ isomer is preferable in this case [17]. Structural data for closely related edta-like Ni(II) complexes are also known: [Ni(1,3-pdta)]²⁻ [18] (1,3-pdta = 1,3-propanediaminetetraacetate ion); [Ni(edtp)]²⁻ [6] [edtp = ethylenediaminetetra-3-propionate ion]; [Ni(tdta)]²⁻ [19] (tdta = tetramethylenediaminetetraacetate ion); [Ni(bdta)]²⁻ [20] (bdta = 1,4-butanediaminetetraacetate ion); [Ni(1,3-pndta)]²⁻ [21] (1,3-pentanediaminetetraacetate ion).

In this article, we describe the syntheses of 1,3-propanediamine-*N,N,N'*-triacetic-*N'*-3-propionic acid and the preparation of corresponding nickel(II) complex along with coordination influence while changing cation from alkaline/alkaline-earth to transition metal. Therefore, we synthesized [Ni(pdta)]²⁻ with corresponding Ni²⁺ cation, and X-ray data are reported for [Ni(H₂O)₆]·[Ni(1,3-pdta)]·2H₂O. Structural parameters and strain analysis data of this complex and other similar complexes are compared and discussed in relation to the structure of the ligand, geometry of complexes, and their octahedral distortion. IR and electronic spectra of the investigated complexes are given here. In addition, molecular mechanics and density functional theory (DFT) methods have been used to model the most stable geometric isomer yielding significant structural data. The results from DFT studies have been compared with X-ray data. An extensive molecular orbital (natural bonding orbital (NBO)) and configuration analysis of the series of complexes is presented.

2. Experimental

2.1. General

All commercially available reagent-grade chemicals were used without purification. Barium(1,3-propanediamine-*N,N,N'*-triacetato-*N'*-3-propionato)cuprate(II)hexahydrate, Ba[Cu(1,3-pd3ap)]·6H₂O was prepared according to unpublished procedure.

Elemental microanalyses for C, H, N were performed at the Microanalytical laboratory, Faculty of Chemistry, University of Belgrade, Serbia. IR spectra from 400 to 4000 cm⁻¹ were recorded on a PerkinElmer FT-IR spectrophotometer Spectrum One using KBr pellets. Electronic absorption spectra were recorded on a PerkinElmer Lambda 35 spectrophotometer. For these measurements, 1 × 10⁻² M aqueous solutions of the complexes under investigation were used. Melting points were measured by a Stuart melting device with accuracy ±1 °C.

2.2. Preparation of 1,3-propanediamine-*N,N,N'*-triacetic-*N'*-3-propionic acid, (H₄ 1,3-pd3ap)

6.25 g (10 mmol) Ba[Cu(1,3-pd3ap)]·6H₂O contains 1.37 g of barium (10 mmol), so we added 0.1 M H₂SO₄ to precipitate all the barium as BaSO₄. The deposited BaSO₄ was separated by filtration. The clear bright filtrate (pH ~ 1–2) was saturated with gaseous H₂S. The black suspension containing CuS was filtered and colorless filtrate concentrated to a small volume. pH of the clear solution was adjusted to 2–3 by adding 6 M HCl. Standing

in refrigerator for several days, the turbid solid formed and was collected by vacuum filtration. Yield: 3.04 g (95%) of H₄1,3-pd3ap.

2.3. Preparation of magnesium(1,3-propanediamine-*N,N,N'*-triacetato-*N'*-3-propionato) nickelate(II) decahydrate, Mg[Ni(1,3-pd3ap)]·10H₂O (1)

The solution of NaOH (0.56 g, 14 mmol in 5 mL of water) (pH≈9) was added to 10 mL of solution containing 2.00 g (6.25 mmol) of H₄1,3-pd3ap. A solution of 1.48 g (6.25 mmol) NiCl₂·6H₂O in 10 mL of water was added to that suspension (pH≈5), and blue solution was then heated (65 °C) for 1 h with stirring. The volume of the solution was maintained by periodic addition of hot water. The resulting solution was then desalted by passing it through a G-10 Sephadex column (2.5 × 40 cm) eluting with distilled water. The blue solution was poured into a 5 × 60 cm column containing Dowex 1-X8 (200–400 mesh) anion-exchange resins in Cl⁻ form. The column was then washed with water and eluted with 0.1 M MgCl₂. One band was obtained. The eluate was evaporated to 10 mL and desalted by passage through a G-10 Sephadex column, with distilled water as the eluent. After that the eluate was concentrated to 3 mL and stored in a desiccator over ethanol for several days. The blue powder was collected and air-dried. Yield: 0.80 g (22%) of Mg[Ni(1,3-pd3ap)]·10H₂O. Melting point: 218 °C. The elemental analysis is consistent with the composition of Mg[Ni(1,3-pd3ap)]·10H₂O; C₁₂H₃₆N₂O₁₈MgNi; Mw = 579.41. Found: C, 24.61; H, 6.12; N, 4.91 for the complex salt, Calcd: C, 24.87; H, 6.26; N, 4.83.

2.4. Preparation of barium(1,3-propanediaminetetraacetate) dihydrate, Ba₂1,3-pdta·2H₂O

The barium salt of 1,3-propanediaminetetraacetic acid was prepared according to the procedure of Weyh and Hamm [22], with a minor modification. The condensation mixture of 1,3-propanediamine (15 g, 0.20 mol) and chloroacetic acid (96 g, 0.91 mol) in aqueous KOH solution was prepared; deposited KCl was removed by filtration. A hot solution of BaCl₂·2H₂O (98 g, 0.40 mol in 200 mL of H₂O) was then added to the mixture, which was stirred (90 °C) for 2 h. The white precipitate of Ba₂1,3-pdta·2H₂O, which was practically insoluble in water, was filtered, washed with warm water, and air-dried (≈100 g).

The elemental analysis is consistent with the composition of Ba₂1,3-pdta·2H₂O; Ba₂C₁₁H₁₈N₂O₁₀; Mw = 612.93. Found: C, 21.04; H, 2.63; N, 4.53; Ba, 44.74; H₂O, 5.90 for the Ba₂(1,3-pdta)·2H₂O, Calcd: C, 21.55; H, 2.96; N, 4.57; Ba, 44.81; H₂O, 5.88.

2.5. Preparation of hexaaquanickel(II)-[(1,3-propanediaminetetraacetato)nickelate(II)] dihydrate, [Ni(H₂O)₆][Ni(1,3-pdta)]·2H₂O (2)

NiSO₄·7H₂O 8.43 g (30 mmol) was dissolved in 80 mL of water; the solution was stirred at 80 °C for 10 min. To this solution, solid Ba₂(1,3-pdta)·2H₂O 18.39 g (30 mmol) was added and the resulting light-blue solution was then stirred at 80 °C for 3 h. During this process, the volume of the reaction mixture was maintained by addition of hot water, and the pH of the mixture was kept at 7. After the deposited BaSO₄ was removed by filtration, the filtrate was reduced to 60 mL and then poured into a 5 × 60 cm column containing Dowex 1-X8 (200–400 mesh) anion-exchange resin in the Cl⁻ form. After the column was washed

with H₂O, a 0.05 M BaCl₂ solution was used for elution (ca. 0.5 mL min⁻¹). One band with 2⁻ charge appeared on the column. The obtained eluate was reduced to 150 mL and then allowed to stand at room temperature for several days. The crystals of Ba[Ni(1,3-pdta)]·8H₂O were collected. Ba[Ni(1,3-pdta)]·8H₂O 1.28 g (2 mmol) was dissolved in a small amount of water. A solution of 0.56 g (2 mmol) NiSO₄·7H₂O in a small amount of water was added to that suspension. The deposited BaSO₄ was removed by filtration. The filtrate was reduced to a small volume and then allowed to stand at room temperature for several days. Blue crystals were collected, washed with ethanol and then ether, and air-dried. Yield: 0.93 g (83%) of [Ni(H₂O)₆][Ni(1,3-pdta)]·2H₂O. Melting point: 181 °C. The elemental analysis is consistent with the composition [Ni(H₂O)₆][Ni(1,3-pdta)]·2H₂O; C₁₁H₃₀N₂O₁₆Ni₂; Mw = 563.75. Found: C, 23.70; H, 5.42; N, 5.01 for the complex salt, Calcd: C, 23.44; H, 5.36; N, 4.97.

2.6. Crystal structure determination

Suitable blue prism-shaped crystals were obtained by recrystallization from water. A crystal with dimensions of 0.51 × 0.31 × 0.25 mm was mounted on a glass fiber and aligned on a Bruker [23] SMART APEX CCD diffractometer (Platform with full three-circle goniometer). The crystal was cooled to 100(1) K and intensity measurements were performed using graphite monochromated Mo K α radiation from a sealed ceramic diffraction tube (SIEMENS). The final unit cell was obtained from the *xyz* centroids of 9589 reflections after integration. Intensity data were corrected for Lorentz and polarization effects, scale variation, for decay and absorption: a multi-scan absorption correction was applied, based on the intensities of symmetry-related reflections measured at different angular settings (*SADABS*) [24] and reduced to F_o^2 . The program suite *SHELXTL* was used for space group determination (*XPREP*) [23]. The unit cell [25] was identified as orthorhombic; reduced cell calculations did not indicate any higher metric lattice symmetry [26]. The space group *Pnma* was derived from the systematic extinctions. Examination of the final atomic coordinates of the structure did not yield extra crystallographic or metric symmetry elements [27,28]. The structure was solved by direct methods with *SIR-97* [29]. The positional and anisotropic displacement parameters for the non-hydrogen atoms were refined. Final refinement on F^2 carried out by full-matrix least-squares techniques converged at $wR(F^2) = 0.0611$ for 2828 reflections and $R(F) = 0.0218$ for 2608 reflections with $F_o \geq 4.0 \sigma(F_o)$ and 203 parameters and 0 restraints. The final difference Fourier map was essentially featureless: no significant peaks (0.44(9) e Å⁻³) having chemical meaning above the general background were observed. The positional and anisotropic displacement parameters for the non-hydrogen atoms and isotropic displacement parameters for hydrogens were refined on F^2 with full-matrix least-squares procedures. All refinement calculations and graphics were performed with the program packages *SHELXL* [30] (least-square refinements), a locally modified version of the *PLUTO* [31] and *PLATON* [32] package (checking the final results for missed symmetry with the *MISSYM* option, solvent accessible voids with the *SOLV* option, calculation of geometric data and the *ORTEP* [32] illustrations). Crystal data, numerical details, and refinement are given in table 1.

2.7. Computational method

DFT calculations reported in this work were carried out using the Amsterdam density functional (ADF) 2007.01 [33–35] program package. This method was used to find the optimal

Table 1. Crystal data summary for [Ni(H₂O)₆][Ni(1,3-pdta)]·2H₂O.

Formula	C ₁₁ H ₃₀ N ₂ O ₁₆ Ni ₂
Formula weight (g mol ⁻¹)	563.75
Crystal system	Orthorhombic
Space group, No.	<i>Pnna</i> , 52
<i>a</i> (Å)	13.2024(5)
<i>b</i> (Å)	11.6024(4)
<i>c</i> (Å)	13.6017(5)
<i>V</i> (Å ³)	2083.50(13)
Θ range unit cell: min.–max., deg; reflections	2.31–29.70; 9589
<i>Z</i>	4
ρ _{calc} (g cm ⁻³)	1.797
<i>F</i> (0 0 0), electrons	1176
μ(Mo Kα) (cm ⁻¹)	18.9
Radiation type; λ (Å)	Mo Kα, 0.71073
Temperature (K)	100(1)
θ range; min. max. (°)	2.31, 29.70
Index ranges	h: -17→18; k: -12→15; l: -18→18
Total data, unique data	15,890, 2828
Data with criterion: (<i>F</i> _o ≥ 4.0 σ (<i>F</i> _o))	2608
Number of reflections	2828
Number of refined parameters	203
w <i>R</i> (<i>F</i> ²) = [[w(<i>F</i> _o ² - <i>F</i> _c ²)] ² / [w(<i>F</i> _o ²)] ^{1/2}	0.0611
Weighting scheme: <i>a</i> , <i>b</i>	0.0347, 0.8508 ^a
<i>R</i> (<i>F</i>) = Σ(<i>F</i> _o - <i>F</i> _c) / Σ <i>F</i> _o	0.0218
Difference Fourier map, e Å ⁻³	-0.51, 0.44(9)

$$^a w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP] \text{ and } P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2]/3.$$

geometries of octahedral Ni(II) complexes. Geometry optimization of all the investigated molecules was performed using the generalized gradient approximation (GGA) in the form given by Perdew–Wang (PW91) [36] characterized by the Vosko–Wilk–Nusair (VWN) parameterization [37]. No symmetry restrictions were applied. Ni(II) systems were treated within the unrestricted formalism. The different geometries of the individual chelate systems (starting from either experimental structures (X-ray determined) or pre-optimized by molecular mechanics) were optimized until the maximum and root-mean-squared changes in geometry were below 0.01 and 0.007 Å, respectively. An all electron Triple-ζ Slater-type orbitals (STO) plus one polarization function (TZP) basis set were used for all atoms from the ADF library except for nickel where we applied Ni.2p from TZ2P+ basis set. The inner shells were represented by frozen core approximation (1s for C, N, O, and 1s-2p for Ni were kept frozen). Condensed phase effects were treated using a COSMO solvation field (vide infra) as the obtained geometries are far more realistic than those from in vacuo optimization. To obtain single point outputs of the most stable isomer needed for NBO calculation, we employed Gaussian 09 A01 program [38]. For these calculations, we used the unrestricted formalism with B3LYP hybrid functional and the Ahlrichs TZVP basis set [39].

NBO [40] localizes few-center orbitals (“few” meaning typically 1 or 2, but occasionally more) that describe the Lewis-like molecular bonding pattern of electron pairs (or of individual electrons in the open-shell case) in optimally compact form. More precisely, NBOs are an orthonormal set of localized “maximum occupancy” orbitals whose leading *N*/2 members (or *N* members in the open-shell case) give the most accurate possible Lewis-like description of the total *N*-electron density.

3. Results and discussion

The pale blue *trans*(O₅)-Mg[Ni(1,3-pd3ap)]·10H₂O and deep blue [Ni(H₂O)₆][Ni(1,3-pdta)]·2H₂O have been prepared by reaction of nickel salt with neutralized edta-type acids. X-ray data are reported for [Ni(H₂O)₆][Ni(1,3-pdta)]·2H₂O. The 1,3-pd3ap with hexadentate coordination can yield two geometrical isomers: the *trans*(O₅) and *trans*(O₅O₆), but only less-strained *trans*(O₅) isomer was observed. The *trans*(O₅) geometry was predicted for [Ni(pd3ap)]²⁻ by interpreting IR and UV/Vis spectroscopy and DFT quantum-mechanical results.

The IR (carboxylate region) and electronic absorption spectra (used for the assignments of complexes) are compared to those of other [Ni(edta-type)]²⁻ complexes of known structures. The nickel(II)-nickel(II) complex with 1,3-pdta has been synthesized to find possible influence of a transition-metal cation. NBO outputs were used to do more in-depth electronic nickel-edta-type analysis.

3.1. Description of the crystal structure of [Ni(H₂O)₆][Ni(1,3-pdta)]·2H₂O (2)

An ORTEP drawing of [Ni(1,3-pdta)]²⁻ and the packing of the molecules are depicted in figure 2; selected bond lengths and angles are listed in table 2. Values for Ni-L bond distances and angles in [Ni(1,3-pdta)]²⁻ are compared with those obtained for a similar complex [7]. Each asymmetric unit, in our case, contains a half formula unit consisting of a half cationic hydrated Ni-complex, a half anionic Ni-(1,3-propanediaminetetraacetate) complex, and two half waters. The positions of N1, N2, and C6 (2..) and O8 and O9 (..2) of water are all placed at special positions, meaning all moieties have a crystallographically imposed twofold axis. The orthorhombic unit cell contains 16 units, four cations, four anions, and eight waters (figure 2). The *cis* angles at Ni(II) (table 2) range from 82.47(4)° to 97.99(3)°, while the *trans* ones are 175.40(3)° and 173.36(4)°. The six-membered dia-

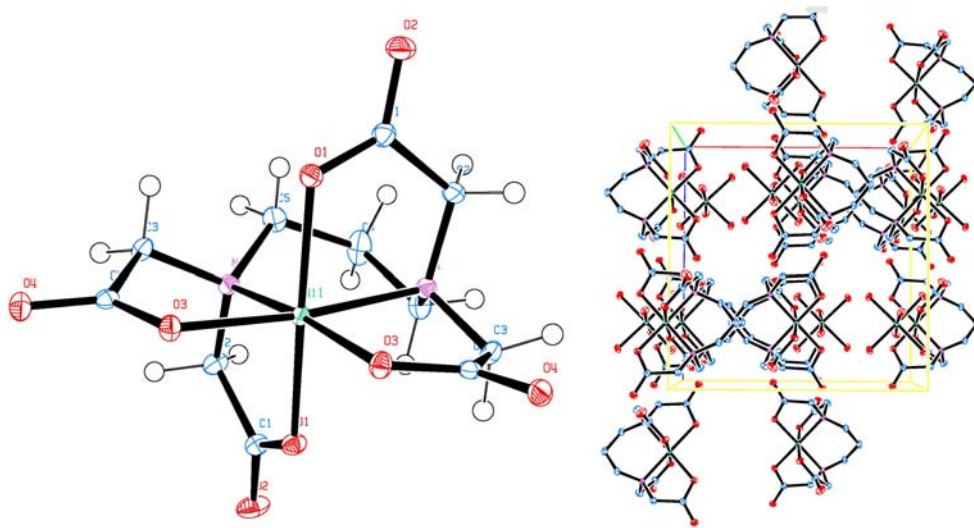


Figure 2. Molecular structure (ORTEP view) of [Ni(1,3-pdta)]²⁻ (2) and the crystal packing view along the *c* axis.

Table 2. Bond distances (Å) and angles (°) with e.s.d.'s in parentheses for [Ni(H₂O)₆][Ni(1,3-pdta)]·2H₂O and comparison with *trans*(O₅)-[Ni₂(1,3-pddadp)(H₂O)₄]-4H₂O [7].

[Ni(H ₂ O) ₆][Ni(1,3-pdta)]·2H ₂ O		<i>trans</i> (O ₅)-[Ni ₂ (1,3-pddadp)(H ₂ O) ₄]-4H ₂ O [7]	
<i>M-L Bond lengths (Å)</i>			
Ni1-O1	2.0807(8)	Ni(1)-O(1)	2.089(2)
Ni1-O3	2.0277(8)	Ni(1)-O(3)	2.074(3)
Ni1-O1_a	2.0807(8)	Ni(1)-O(5)	2.060(3)
Ni1-O3_a	2.0277(8)	Ni(1)-O(7)	2.060(3)
Ni1-N1	2.0795(10)	Ni(1)-N(1)	2.090(3)
Ni1-N1_a	2.0795(10)	Ni(1)-N(2)	2.109(3)
<i>Bond angles (°)</i>			
<i>Cis angles</i>		<i>Trans angles</i>	
O1-Ni1-O3	92.08(3)	O1-Ni1-O1_a	175.40(3)
O1-Ni1-N1	82.47(4)	O3-Ni1-N1_a	173.36(4)
O1-Ni1-O3_a	90.94(3)	N1-Ni1-O3_a	173.36(4)
O1-Ni1-N1_a	94.44(4)		
O3-Ni1-N1	83.17(3)		
O3-Ni1-O1_a	90.94(3)		
O3-Ni1-O3_a	97.99(3)		
N1-Ni1-O1_a	94.44(4)		
N1-Ni1-N1_a	96.44(4)		
O1_a-Ni1-O3_a	92.08(3)		
O1_a-Ni1-N1_a	82.47(4)		
O3_a-Ni1-N1_a	83.17(3)		
		<i>Cis angles</i>	<i>Trans angles</i>
		N(1)-Ni(1)-N(2)	95.7(1)
		O(7)-Ni(1)-N(2)	81.7(1)
		O(7)-Ni(1)-N(1)	98.1(1)
		O(5)-Ni(1)-N(2)	97.7(1)
		O(5)-Ni(1)-N(1)	81.7(1)
		O(3)-Ni(1)-N(2)	93.4(1)
		O(3)-Ni(1)-O(7)	90.6(1)
		O(3)-Ni(1)-O(5)	89.7(1)
		O(1)-Ni(1)-N(1)	93.6(1)
		O(1)-Ni(1)-O(7)	91.3(1)
		O(1)-Ni(1)-O(5)	89.3(1)
		O(1)-Ni(1)-O(3)	78.2(1)

mine (T) ring adopts a *skew-boat* conformation. The R rings are almost planar (in an *envelope* conformation), while the G rings are much more puckered and are halfway between *envelope* and *twist* conformations.

A search of the distances yielded intermolecular and intramolecular contacts shorter than the sum of the van der Waals radii [41]; the moieties are linked by hydrogen bonds forming infinite 1-D chains along the base vectors [0 1 0] (see Supplementary material). There are no short contacts between nickel(II) and [Ni(1,3-pdta)]²⁻, usually found in M(II) (EDTA-type)M'(II) complexes [14].

3.2. Structural parameters and strain analysis

Some structural parameters (the mean M-L bond lengths and some bond angles) in Ni(1,3-pdta)]²⁻ are given in table 2. For this complex, the mean M-O(G) distances are slightly shorter than the mean M-O(R) distances, not usual for this type of complex. However, the mean M-O(G) distances are shorter than the mean M-N distances, but M-O(R) distances are longer.

Since the DFT calculated geometry of *trans*(O₅)-[Ni(1,3-pd3ap)]²⁻ does not deviate significantly from other similar structures, we do not expect the strain analysis to reveal any unusual results. Structural data correlating the stereochemistry of nickel complexes with edta-type ligands are given in table 3. Figure 3 shows the DFT optimized structure of *trans*(O₅)-[Ni(1,3-pd3ap)]²⁻.

The sum of the bite-angle deviations, $\Sigma\Delta(O_h)$, varies from 56° in *trans*(O₅)-Mg[Ni(1,3-pd3ap)]·10H₂O to 74° in [Mg(H₂O)₆][Ni(1,4-bdta)]·3H₂O, the latter having the greatest distortion of the complexes in table 2. The sum of 58° for [Ni(H₂O)₆][Ni(1,3-pdta)]·2H₂O and 56° for *trans*(O₅)-Ba[Ni(1,3-pd3ap)]·6H₂O show great distortions. The conformation of the

Table 3. Strain analysis of nickel complexes with edta-type ligands with five- and/or six-membered carboxylate rings.

Complex	$\Sigma\Delta(O_h)^a$	$\Delta\Sigma(\text{ring})^b$			Δ (Ni–O–C) ^c		$\Sigma\Delta(N)^d$	Ref.
		E, T or B	R	G	R	G		
Ni[Ni(1,3-pdta)]·8H ₂ O	58	+30	+1	–10	+6	+4	11	This work
[Ni ₂ (1,3-pddadp)(H ₂ O) ₄]-4H ₂ O	60	+28	0	+36	+7	+20	8	[7]
Mg[Ni(1,3-pd3ap)]·10H ₂ O ^e	56	+31	0	–14(+37)	+7	+5(+19)	15(10)	This work DFT calcd
Mg[Ni(1,3-pndta)]·10H ₂ O	57	+31	+1	–9	+6	+3	15	[21]
Mg[Ni(1,4-bdta)]·9H ₂ O	74	+70	–2	–13	+6	+5	23	[20]

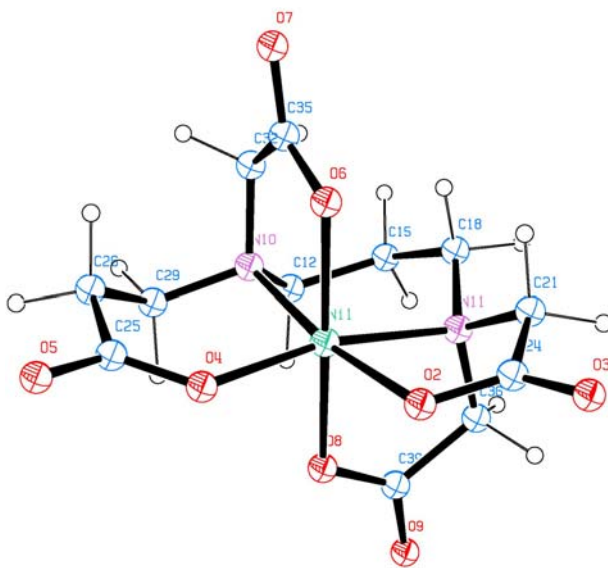
^a $\Sigma\Delta(O_h)$ is the sum of the absolute values of the deviations from 90° of the 12 L–Ni–L' angles. All values rounded off to the nearest degree.

^b $\Delta\Sigma(\text{ring})$ is the deviation from the ideal of the corresponding chelate rings' bond angle sum. Ideal values: 528 and 637.5° for the five- and six-membered diamine ring, respectively, and 538.5° and 648.0° for the five- and six-membered carboxylate ring, respectively.

^c $\Delta(\text{Ni–O–C})$ (ring) is the mean value of the deviation of the corresponding rings' Ni–O–C bond angle from the 109.5°.

^d $\Sigma\Delta(N)$ is the sum of the absolute values of the deviations from 109.5° of the six bond angles made by nitrogen atoms. A mean value for the two nitrogens is reported.

^eFor this complex, having C₁ molecular symmetry, the two values are reported. The values in parentheses are given for the β -alaninate rings and nitrogen atoms connecting 3-alaninate rings.

Figure 3. DFT (ADF) optimized structure of *trans*(O₅)-[Ni(1,3-pd3ap)]²⁻.

1,3-propanediamine (T) ring of both complexes is a *skew-boat*. The 1,3-propanediamine ring (T ring) in *trans*(O₅)-[Ni(1,3-pd3ap)]²⁻ shows a positive total deviation of +31°. The same ring in [Ni(H₂O)₆]·[Ni(1,3-pdta)]·2H₂O shows total positive deviation of +30°.

Five-membered rings coordinated in the equatorial plane have negative deviations from the ideal chelate ring bond angle sum: –14° in *trans*(O₅)-[Ni(1,3-pd3ap)]²⁻ and –10° in [Ni(H₂O)₆]·[Ni(1,3-pdta)]·2H₂O. Contrary to this, five-membered rings coordinated in axial

positions show very small positive deviation (+1°) in [Ni(H₂O)₆][Ni(1,3-pdta)]·2H₂O, while in *trans*(O₅)-[Ni(1,3-pd3ap)]²⁻ there is no deviation. Six-membered β-alaninato rings coordinated in the equatorial plane in *trans*(O₅)-[Ni(1,3-pd3ap)]²⁻ have positive deviation (+37°). All complexes show positive deviation of the Ni-O-C(R, G) bond angles. These deviations are less for glycinato rings (from +6° to +7° and from +3° to +5° for the R and G rings, respectively), than for β-alaninato rings (+19° and +20° for the G rings). When each of the deviations for the six angles made by the nitrogens is summed, the total deviations (absolute values) for each complex were obtained. Total deviation about the chelating N sums to roughly 11° for [Ni(H₂O)₆][Ni(1,3-pdta)]·2H₂O and 15°(10°) for *trans*(O₅)-[Ni(1,3-pd3ap)]²⁻. The equatorially coordinated five-membered glycinato rings are more strained than those coordinated axially. Thus, it appears that equatorial orientation of β-alaninato ring has no influence on the strain of these systems, also found in Ni-1,3-pddadp, favoring *trans*(O₅) geometry in both 1,3-pddadp and 1,3-pd3ap. Similar strain has been found in Mg[Ni(1,3-pndta)]·10H₂O [21] while much more deviation (ΣΔ(O_h) = 74° and T = +70) was observed for Mg[Ni(1,4-bdta)]·9H₂O [20].

3.3. Spectral analysis

Asymmetric stretching vibrations for Ni-edta-type complexes are given in table 4. The asymmetric stretching carboxylate frequencies have been established as criteria for distinguishing between protonated carboxylate (1700–1750 cm⁻¹) and coordinated carboxylate (1600–1650 cm⁻¹) [42–44]. The complexes show absorptions in agreement with their molecular symmetries (C₁ for *trans*(O₅)-Mg[Ni(1,3-pd3ap)]·10H₂O and C₂ for [Ni(H₂O)₆][Ni(1,3-pdta)]·2H₂O). For *trans*(O₅)-[Ni(1,3-pd3ap)]²⁻ of C₁ symmetry, the IR spectrum contains one strong broad band centered at 1595 cm⁻¹. Normally, two bands are expected due to the asymmetric vibrations of five-membered glycinato rings and six-membered β-alaninate rings. However, due to mixing with lattice water vibrations, we do not observe all distinct vibrations. For [Ni(H₂O)₆][Ni(1,3-pdta)]·2H₂O of C₂ symmetry, the IR spectrum contains one strong broad band at 1587 cm⁻¹. The lack of other absorptions in the 1700–1750 cm⁻¹ range suggests that all the carboxylates are coordinated.

Ligand field absorption spectra for [Ni(H₂O)₆][Ni(1,3-pdta)]·2H₂O and *trans*(O₅)-Mg[Ni(1,3-pd3ap)]·10H₂O and related edta-type complexes are given in figure 4 (table 5). All complexes forming six-membered diamine (T) rings, compared to those of related complexes forming five-membered diamine (E) rings, show broadening of the first absorption band (lower energy side, figure 4) due to the influence of tetragonality on the spectro-

Table 4. Asymmetric carboxylate stretching frequencies for [Ni(edta-type)]⁻ complexes^a.

Complex	ν_{asym} (COOM)	Chelate ring size	Ref.
[Ni(H ₂ O) ₆][Ni(1,3-pdta)]·2H ₂ O	1587	5	This work
<i>trans</i> (O ₅)-[Ni ₂ (1,3-pddadp)(H ₂ O) ₄]·4H ₂ O	1640sh	5	[7]
	1591	6	
	1635sh	5	
<i>trans</i> (O ₅ O ₆)-Na ₂ [Ni(1,3-pddadp)]·3H ₂ O	1610	6	[7]
	1588		
	1595		
<i>trans</i> (O ₅)-Mg[Ni(1,3-pd3ap)]·10H ₂ O	1595	5 and 6	This work
Mg[Ni(1,3-pndta)]·10H ₂ O	1597	5	[21]

^aValues are given in cm⁻¹.

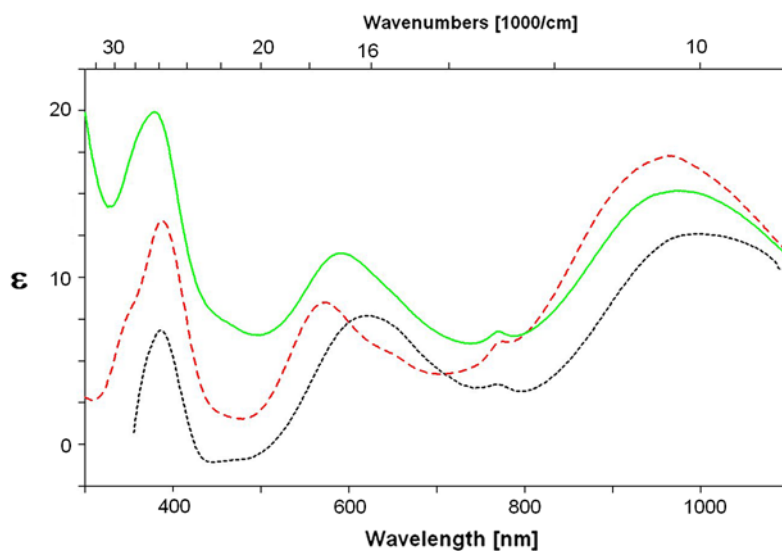


Figure 4. Electronic absorption spectra of Ni(II) complexes: --- pdta; — pd3ap; pddadp.

Table 5. Absorption data for some [Ni(edta-type)] complexes^a.

Complex		$10^3 \nu(\text{cm}^{-1})$	ϵ	Assignments O_h	Ref.
Mg[Ni(1,3-pdta)]·8H ₂ O	I	10.50	16.6	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$	[18]
	II	12.98	3.9	$\rightarrow {}^1E_g(D)$	
	III	17.54	6.8	$\rightarrow {}^3T_{1g}(F)$	
	IV	26.37–28.57sh	7.6	$\rightarrow {}^3T_{1g}(P)$	
[Ni(H ₂ O) ₆]·[Ni(1,3-pdta)]·2H ₂ O	I	10.35	17.31		This work
	II	12.87	6.18		
	III	17.48	8.51		
	IV	25.77	13.43		
<i>trans</i> (O ₅)-Mg[Ni(1,3-pd3ap)]·10H ₂ O	I	10.22	15.2		This work
	II	12.99	6.8		
	III	16.86	11.5		
	IV	26.39	19.9		
<i>trans</i> (O ₅)-[Ni ₂ (1,3-pddadp)(H ₂ O) ₄]·4H ₂ O	I	10.18	11.3		[7]
	II	13.00	2.3		
	III	16.55	6.5		
	IV	26.88	10.0		
Mg[Ni(1,3-pndta)]·10H ₂ O	I	10.59	14.7		[21]
	II	12.88	4.0		
	III	17.52	6.8		
	IV	26.69sh	7.3		
Mg[Ni(1,4-bdta)]·9H ₂ O	I	9.63	11.7		[20]
	II	12.97	3.5		
	III	17.21	9.9		
	IV	25.73sh	11.9		

^aValues ϵ are given in units of $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$.

chemical behavior of these complexes (D_{4h} model). However, electronic absorption spectra, as established for Ni(II)-edta-type and most other Ni(II) complexes, can best be interpreted by using an octahedral model (O_h): ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ (band I); ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ (band III), and ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ (band IV) (table 5). As expected, the aqueous spectra of [Ni(H₂O)₆][Ni(1,3-pdta)]·2H₂O and *trans*(O₅)-Mg[Ni(1,3-pd3ap)]·10H₂O show a shoulder at 13,000 cm⁻¹ which occurs on the high-energy side of the first spin-allowed band (band II, table 5). This band probably arises from a spin-forbidden triplet to singlet transition. The absorption maxima of [Ni(H₂O)₆][Ni(1,3-pdta)]·2H₂O and *trans*(O₅)-Mg[Ni(1,3-pd3ap)]·10H₂O (bands I and III, table 5) are located at lower energies than those found for Mg[Ni(1,3-pdta)]·8H₂O [18]. The ligand field strength (LFS) for these complexes increases in the order pddadp < pd3ap < pdta with the decreasing number of six-membered rings in the G plane.

3.4. DFT calculations

ADF is a Fortran program for calculations on atoms and molecules. It can be used for Ni(II) complexes. We optimized geometries of each of the potential geometric isomers, except *trans*(O₆)-[Ni(1,3-pddadp)]. For the search global minima, we have chosen Perdew–Wang (PW91) [36] correlation gradient corrections as this proved to be the best choice in our case. table 6 contains structural parameters correlating ADF and experimental data (where we have it) of edta-type of nickel(II) complexes. First, we preoptimized a particular isomer by molecular mechanics MM+ and then left the structures to be optimized by ADF2007.01. In cases where we had crystal structures, we used them directly for optimization. Since nickel has two unpaired electrons and triplet multiplicity, the systems were treated within the unrestricted formalism. We decided to compare energies, bond lengths Ni-N in plane, Ni-O in plane, Ni-O axial and average

Table 6. Comparison of experimental and DFT (ADF) data for edta-type nickel(II) complexes.

Ligand Reference	[Ni(1,3-pdta)] ²⁻ This work	[Ni(1,3-pddadp)] ²⁻ [7]	[Ni(1,3-pd3ap)] ²⁻ This work
Geometrical isomer ^a	No isomers	<i>Trans</i> (O ₅ O ₆)	<i>Trans</i> (O ₅)
		<i>Trans</i> (O ₅)	<i>Trans</i> (O ₅ O ₆)
		0	0
		0.5	4.45
		386	
Comparison of experimental (X-ray) and lowest energy DFT-optimized structure			
Ni-N (Å) in-plane	2.079:2.112	2.090:2.148	:2.145
Exp: DFT	2.079:2.112	2.109:2.145	:2.138
Ni-O (Å) in-plane	2.028:2.085	2.089:2.107	:2.105
Exp: DFT	2.028:2.085	2.074:2.097	:2.055
Ni-O (Å) axial	2.081:2.087	2.060:2.082	:2.087
Exp: DFT	2.081:2.087	2.060:2.078	:2.080
Ni–O–C (o) (av.)	114.6:113.9	123.13:123.5	:118.7
Exp: DFT			
Ni–O–C–O (o) (av.)	173.94:177.7	168.3:169.7	:174.3
Exp: DFT			
<i>cis</i> -angles (°) (av.)	90.1:90.0	90.1:90.1	:90.1
Exp: DFT			
<i>trans</i> -angles (°) (av.)	174.0:175.4	172.2:172.5	:171.3
Exp: DFT			

^aThe isomer with the lowest energy minimum has been indicated with 0 kcal mol⁻¹.

of Ni–O–C and Ni–O–C–O, *cis*- and *trans*-angles. For all complexes where we have structural data, the ADF theory gave the lowest energy isomer (table 6). In the case of $[\text{Ni}(1,3\text{-pd}3\text{ap})]^{2-}$ DFT theory shows that *trans*(O₅) isomer is more stable by 4.45 kcal mol⁻¹ than *trans*(O₅O₆) (table 6). All bonds are sometimes significantly and sometimes slightly longer than ones found in crystal structures. This might be attributed to DFT calculations on molecules in solid state but also to the choice of exchange and correlation gradient potentials.

3.5. NBO analysis

Complex anion is fragmented in two separated units, Ni(II) and edta-type⁴⁻. The energies from donor–acceptor (D–A) mechanism have been obtained by analyzing quantum-mechanical output files calculated by GENNBO EES. In case of nickel complexes, fragmentation on two sub-units is pronounced with all nickel chelates of edta-type ligands used. Here, we describe NBO results mainly within Ni²⁺ and 1,3-pd3ap⁴⁻ units. However, similar relations were found for Ni-1,3-pdta and Ni-1,3-pddadp. The most intensive D–A energy transfers in the equatorial plane are result of donation of electronic charge, from lone “p” electron pairs of carboxylate oxygens as well as from *sp*ⁿ tetrahedral nitrogens, toward virtual “non-Lewis” LP(*D*_{x²-y²)^{*} orbital of nickel. The “LP^{*}” label denotes a 1c (lone) non-Lewis (^{*}) orbital of the formal valence shell (hence, distinguished from Rydberg-type “RY^{*}”). It occurs primarily in formally hypovalent species, such as the empty p-type valence orbital of B in boranes or the empty s- or d-type valence orbitals of Ni in our example [40]. The most intensive donor–acceptor energy transfers in an axial plane result from donation of electronic charge, from lone “p” electron pairs of carboxylate oxygens toward “non-Lewis” LP(*D*_{z²)^{*} orbital of nickel.}}

The structure of *trans*(O₅)- $[\text{Ni}(1,3\text{-pd}3\text{ap})]^{2-}$ is given in figure 5, involving donor–acceptor mechanism of PNBO (preorthogonal-natural-bond-orbitals). Comparison of D–A

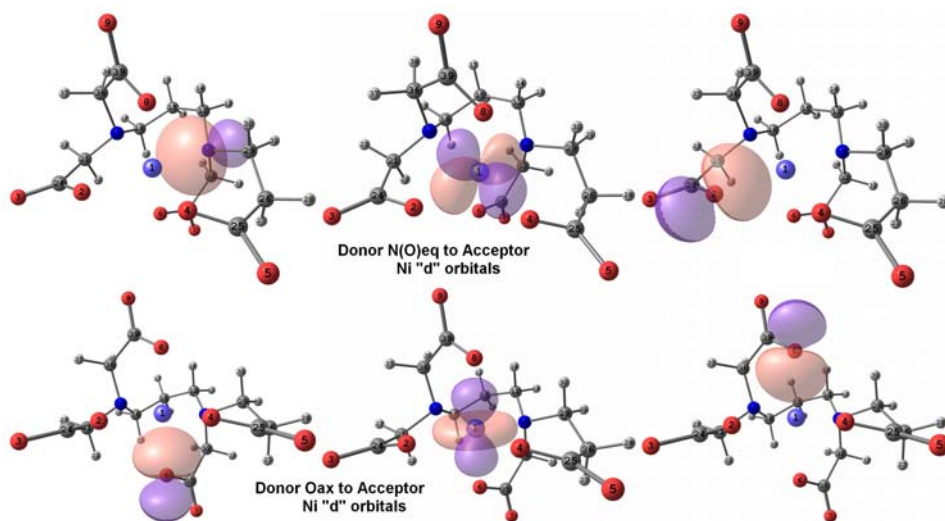


Figure 5. Donor–acceptor PNBO scheme of *trans*(O₅)- $[\text{Ni}(1,3\text{-pd}3\text{ap})]^{2-}$ from the D–A mechanism.

Table 7. Energies from donor-acceptor (NBO) interactions (kcal/mol).

	Complexes		
	[Ni(1,3-pdta)] ²⁻	[Ni(1,3-pd3ap)] ²⁻	[Ni(1,3-pddadp)] ²⁻
α-DA energy	98.82	103.14	98.81
β-DA energy	184.26	182.07	174.16
Total energy	283.08	285.21	272.97

energies is given in table 7. Generally, the DA charges are mainly affected by β transfers. Accordingly the more six-membered rings in the equatorial plane the lower the DA interactions. [Ni(1,3-pd3ap)]²⁻ gives four strongly interacting hyperbond carboxylate O-C:O resonance triads, as expected. Other three center (3C:) hyperbonds have not been found in this complex anion.

4. Conclusions

We report preparation, chromatography, and characterization of hexadentate Mg[Ni(1,3-pd3ap)]·10H₂O containing unsymmetrical edta-type 1,3-pd3ap²⁻. Only [*trans*(O₅)] of the two possible geometrical isomers was isolated. In this isomer, the two five-membered glycinate rings (R rings) occupy *trans*-axial sites while one glycinate and one β-alaninate ring lie in the equatorial plane along with two nitrogens (G rings). To observe the cation influence on the structural and electronic behavior, [Ni(H₂O)₆][Ni(1,3-pdta)]·2H₂O was prepared and its structure verified by X-ray analysis. We did not observe short contacts between nickel(II) and [Ni(1,3-pdta)]²⁻, usually found in M(II)(EDTA-type)M'(II) complexes [14]. The structural assignment was made on the basis of DFT, IR, and UV-Vis spectral data. IR and UV-Vis data indicate octahedral coordination around nickel with all carboxylates deprotonated and coordinated. DFT-NBO analysis suggests that within nickel (II) complexes there are two distinct ionic units nickel(II) cation and edta-type tetraanion. The units exhibit a strong donor-acceptor mechanism. According to UV-Vis spectral results of our complexes and several with similar structures, the LFS increases in the order pddadp < pd3ap < pdta with decreasing number of six-membered rings in the G plane.

Supplementary material

Crystallographic details of the complex in the form of CIF files are available and have the CCDC number 900017. These data can be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; Fax: þ44 1223336033 or Email: deposit@ccdc.cam.ac.uk.

Acknowledgement

The authors are grateful to the Serbian Ministry for Education, Science and Technology for financial support (Project No. 41010).

References

- [1] T. Kowalik-Jankowska, H. Kozłowski, E. Farkas, I. Sovago. In *Nickel and Its Surprising Impact in Nature*, A. Sigel, H. Sigel, R.K.O. Sigel (Eds), Vol. 2, pp. 31–109, Wiley, New York (2007) and references therein.
- [2] U. Ermler, W. Grabarse, S. Shima, M. Goubeaud, R.K. Thauer. *Curr. Opin. Struct. Biol.*, **8**, 749 (1998).
- [3] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR. *Toxicological profile for nickel*, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA (2003).
- [4] D.J. Radanović. *Coord. Chem. Rev.*, **54**, 159 (1984) and references therein.
- [5] B.E. Douglas, D.J. Radanović. *Coord. Chem. Rev.*, **128**, 139 (1993).
- [6] D.J. Radanović, S. Ianelli, G. Pelosi, Z.D. Matović, S. Tasić-Stojanović, B.E. Douglas. *Inorg. Chim. Acta*, **278**, 66 (1998) and references therein.
- [7] Z.D. Matović, S. Ianelli, G. Pelosi, S.K. Janicijević, V.M. Ristanović, G. Ponticelli, D.J. Radanović. *Polyhedron*, **21**, 2667 (2002).
- [8] Z.D. Matović, V.D. Miletić, G. Samardžić, G. Pelosi, S. Ianelli, S. Trifunović. *Inorg. Chim. Acta*, **358**, 3135 (2005).
- [9] Z.D. Matović, A. Meetsma, V.D. Miletić, P.J. van Koningsbruggen. *Inorg. Chim. Acta*, **360**, 2420 (2007).
- [10] (a) H.A. Weakliem, J.L. Hoard. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 549 (1959); (b) K. Okamoto, T. Tsukihara, J. Hidaka, Y. Shimura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 3534 (1978).
- [11] Y. Kushi, K. Morimasa, H. Yoneda. This is a paper presented at a conference. In *49th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan*, Abstract No. 1 N31, Tokyo, April (1984).
- [12] (a) N.V. Novozhilova, T.N. Polynova, M.A. Porai-Koshits, N.I. Pechurova, L.I. Martynenko, A. Khadi. *Zh. Strukt. Khim.*, **14**, 745 (1973); (b) Y. Kushi, K. Morimasa, K. Yoshitsugu, H. Yoneda. *35th Symposium Coordination Chemistry*, Abstract 2B01, Hiroshima, Japan (1985).
- [13] (a) T. Lis. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **B34**, 1342 (1978); (b) J. Stein, J.P. Fackler, Jr., G.J. McClune, J.A. Fee, L.T. Chan. *Inorg. Chem.*, **18**, 3511 (1979).
- [14] X. Solans, M. Font-Altaba, J. Oliva, J. Herrera. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **C39**, 435 (1983).
- [15] (a) E.F.K. McCandlish, T.K. Michael, J.A. Neal, E.C. Lingafelter, N.J. Rose. *Inorg. Chem.*, **17**, 1383 (1978); (b) A.I. Pozhidaev, N.N. Neronova, T.N. Polynova, M.A. Porai-Koshits, V.A. Logvinenko. *Zh. Strukt. Khim.*, **13**, 344 (1972).
- [16] E. Coronado, M. Drillon, A. Fuertes, D. Beltran, A. Mosset, J. Galy. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 900 (1986).
- [17] V.D. Miletić, A. Meetsma, P.J. van Koningsbruggen, Z.D. Matović. *Inorg. Chem. Commun.*, **12**, 720 (2009).
- [18] D.J. Radanović, T. Ama, H. Kawaguchi, N.S. Drašković, D.M. Ristanović, S. Janicijević. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 701 (2001).
- [19] S. Domínguez, A. Mederos, P. Gili, A. Rancel, A.E. Rivero, F. Brito, F. Lloret, X. Solans, C. Ruiz-Pérez, M.L. Rodríguez, I. Brito. *Inorg. Chim. Acta*, **255**, 367 (1997).
- [20] D.D. Radanović, U. Rychlewska, B. Warzajtis, M.S. Cvijovic, M. Dj. Dimitrijević, M.I. Djuran. *Polyhedron*, **26**, 4799 (2007).
- [21] N.S. Drašković, D.D. Radanović, U. Rychlewska, B. Warzajtis, I.M. Stanojević, M.I. Djuran. *Polyhedron*, **43**, 185 (2012).
- [22] J.A. Weyh, R.E. Hamm. *Inorg. Chem.*, **7**, 2431 (1968).
- [23] Bruker. *SMART, SAINT, SADABS, XPREP and SHELXTL/NT, Area Detector Control and Integration Software, Smart Apex Software Reference Manuals*, Bruker Analytical X-ray Instruments. Inc., Madison, Wisconsin, USA (2000).
- [24] G.M. Sheldrick. *SADABS. Version 2. Multi-Scan Absorption Correction Program*, University of Göttingen, Germany (2001).
- [25] A.J.M. Duisenberg. *J. Appl. Crystallogr.*, **25**, 92 (1992).
- [26] A.L. Spek. *J. Appl. Crystallogr.*, **21**, 578 (1988).
- [27] Y. Le Page. *J. Appl. Crystallogr.*, **20**, 264 (1987).
- [28] Y. Le Page. *J. Appl. Crystallogr.*, **21**, 983 (1988).
- [29] A. Altomare, M.C. Burla, M. Camalli, G.L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna. *J. Appl. Crystallogr.*, **32**, 115 (1999). SIR-97. *A package for crystal structure solution by direct methods and refinement*, Univ. of Bari, Univ. of Perugia and Univ. of Roma, Italy.
- [30] G.M. Sheldrick. *SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany (1997).
- [31] A. Meetsma. *PLUTO, Molecular Graphics Program (Version of April 2004)*, University of Groningen, The Netherlands (2004).
- [32] A.L. Spek. *PLATON, Program for the Automated Analysis of Molecular Geometry (A Multipurpose Crystallographic Tool) (Version of April 2004)*, University of Utrecht, The Netherlands (2004).
- [33] ADF2009.01., ADF2007.01. ADF2004.01.SCM, Theoretical chemistry, Vrije Universiteit Amsterdam, The Netherlands. Available online at: <http://www.scm.com> (accessed May 2012).
- [34] C.F. Guerra, J.G. Snijders, G. te Velde, E.J. Baerends. *Theor. Chem. Acc.*, **99**, 391 (1998).
- [35] G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, S.J.A. van Gisbergen, C.F. Guerra, E.J. Baerends, J.G. Snijders, T. Ziegler. *J. Comput. Chem.*, **22**, 931 (2001).

- [36] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Sing, C. Fiolhais. *Phys. Rev. B*, **46**, 6671 (1992).
- [37] S. Vosko, L. Wilk, M. Nusair. *Can. J. Phys.*, **58**, 1200 (1980).
- [38] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X.Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox. *Gaussian 09 (Revision A.1)*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT (2009).
- [39] F. Weigend, R. Ahlrichs. *PCCP*, **7**, 3297 (2005).
- [40] E.D. Glendening, J.K. Badenhoop, A.E. Reed, J.E. Carpenter, J.A. Bohmann, C.M. Morales, F. Weinhold. *NBO 5.0*, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison (2001).
- [41] A. Bondi. *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964).
- [42] D.H. Busch, J.C. Bailar, Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4574 (1953).
- [43] M.L. Morris, D.H. Busch. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5178 (1956).
- [44] K. Nakamoto. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, NY (1963).