

**УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ  
ХЕМИЈСКИ ФАКУЛТЕТ**

**Дубравка З. Војислављевић-Василев**

**УТИЦАЈ КООРДИНАЦИЈЕ ВОДЕ И  
АМОНИЈАКА НА ЊИХОВЕ  
НЕКОВАЛЕНТНЕ ИНТЕРАКЦИЈЕ СА  
АРОМАТИЧНИМ ПРСТЕНОВИМА**

**докторска дисертација**

**Београд, 2019. године**

**UNIVERSITY OF BELGRADE  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

**Dubravka Z. Vojislavljević-Vasilev**

**THE INFLUENCE OF WATER AND  
AMMONIA COORDINATION ON NON-  
COVALENT INTERACTIONS WITH  
AROMATIC RING**

**Doctoral Dissertation**

**Belgrade, 2019**

Одбрана ове докторске дисертације одржана је \_\_\_\_\_ на  
Хемијском факултету Универзитета у Београду, пред комисијом у следећем  
саставу:

**др Снежана Д. Зарић, ментор**

редовни професор, Универзитет у Београду, Хемијски факултет

**др Наталија Ђ. Половић**

ванредни професор, Универзитет у Београду, Хемијски факултет

**др Весна Б. Медаковић**

доцент, Универзитет у Београду, Хемијски факултет

**др Горан А. Богдановић**

научни саветник, Универзитет у Београду, Институт за нуклеарне науке „Винча“

**др Милош И. Ђуран**

редовни професор у пензији, Универзитет у Крагујевцу, Природно-математички  
факултет, дописни члан САНУ

## ЗАХВАЛНИЦА

Рад на овој докторској дисертацији је био квалитетнији захваљујући изузетној сарадњи са мојим дивним колегама.

Пре свих, велико хвала дугујем професорки др Снежани Зарић, редовном професору Хемијског факултета Универзитета у Београду. Она је осмислила тему ове дисертације и руководила њеном израдом. Желела бих да се захвалим на посвећеном времену, свим предлозима, идејама и сугестијама које ми је давала. Хвала на стрпљењу и мотивацији током израде овог рада, као и на животним лекцијама које сам научила од Вас.

Захваљујем се и др Весни Медаковић, доценту Хемијског факултета Универзитета у Београду на великог помоћи и саветима које сам од ње добила.

Хвала и осталим члановима Комисије за оцену докторске дисертације, др Наталији Ђ. Половић, ванредном професору Хемијског факултета Универзитета у Београду, др Горану Богдановићу, научном саветнику Института за нуклеарне науке „Винча“ Универзитета у Београду и др Милошу И. Ђурану, редовном професору у пензији, Природно-математичког факултета Универзитета у Крагујевцу, на издвојеном времену, корекцијама и корисним саветима.

Драгим колегама Душану Маленову и Јелени Живковић огромно хвала како на професионалној, тако и људској помоћи. Хвала за размену знања, искуства, за подршку и разумевање.

Све време израде доктората имала сам подршку Драгана Нинковића, Јелене Благојевић-Филиповић, Иване Вељковић, Иване Станковић, Душана Вељковића, Горана Јањића, Милана Миловановића и Предрага Петровића. Захваљујем им се на свему и тимском духу који је увек присутан у групи коју води професорка др Снежана Зарић.

## Утицај координације воде и амонијака на нековалентне интеракције са ароматичним прстеновима

### Извод

Интеракција молекула воде са ароматичним прстеновима има велики значај у многим системима, од биолошких молекула до материјала. Резултати истраживања ОН/ $\pi$  интеракција између течне воде и бензена показују да оне имају важну улогу у биолошким везивањима и препознавањима. Јачине интеракције између амонијака и ароматичних системима показале су да се NH/ $\pi$  интеракције могу узети у обзир при моделовању структура биолошких система.

Поље изучавања ове докторске дисертације су нековалентне интеракције између молекула воде и амонијака са ароматичним системима, као и утицај координације воде, односно амонијака на поменуте интеракције. Када су у питању интеракције воде (некоординоване и координоване) са ароматичним прстеновима, испитиване су ОН/ $\pi$  и паралелне интеракције. Анализирани су подаци добијени из Кембричке базе структурних података (CSD) и подаци добијени на основу квантнохемијских прорачуна. Подаци добијени из CSD показују да су бројније паралелне од ОН/ $\pi$  интеракција, као и да су растојања између молекула воде и ароматичног прстена нешто краћа за координовану воду. Координација воде за јон метала утиче на јачину интеракција са ароматичним прстеном, интеракције аква комплекса су јаче. Прорачуни на MP2/def2-QZVP нивоу за систем  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_6$  дају енергију ОН/ $\pi$  интеракције од  $-3,36 \text{ kcal/mol}$ , док је за систем  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/\text{C}_6\text{H}_6$  она  $-13,96 \text{ kcal/mol}$ . Координовани молекули воде преферирају паралелно-надоле оријентацију у односу на ароматичан прстен. Енергија ове интеракције за  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_6$  систем је  $-3,11 \text{ kcal/mol}$ , док је најјача израчуната интеракција  $-14,89 \text{ kcal/mol}$  и односи се на систем  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/\text{C}_6\text{H}_6$ .

Координација амонијака за јон метала утиче на његове MLNH/ $\pi$  интеракције са бензеном. Координовани амонијак тежи приближавању арил-групи у односу на некоординовани амонијак. Енергија NH/ $\pi$  интеракције за систем  $\text{NH}_3/\text{C}_6\text{H}_6$  износи  $-2,30 \text{ kcal/mol}$ , док је за систем  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}/\text{C}_6\text{H}_6$  она  $-14,77 \text{ kcal/mol}$ . Квантнохемијски прорачуни показују слагање са закључцима добијеним на основу анализа кристалних структура из CSD.

**Кључне речи:** нековалентне интеракције, Кембричка база структурних података, квантнохемијски прорачуни, комплекси метала.

**Научна област:** Хемија

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

**УДК број:** 546

## The influence of water and ammonia coordination on non-covalent interactions with aromatic rings

### Abstract

The interaction of water molecules with aromatic rings is of great importance in many systems, from biological molecules to materials. The results of the research on OH/ $\pi$  interactions of liquid water and benzene show that they have an important role in biological binding and recognition. The strength of the interactions between ammonia and aromatic systems have shown that NH/ $\pi$  interactions can be taken into consideration during the modeling of the structures of biological systems.

This doctoral dissertation is in the field of non-covalent interactions between water and ammonia molecules with aromatic systems, as well as the influence of water and ammonia coordination on those interactions. To study the interactions between water (noncoordinated and coordinated) and aromatic rings, OH/ $\pi$  and parallel interactions have been examined. Data obtained from the Cambridge Structural Database (CSD) and data obtained on the basis of the quantum-chemical calculations have been analyzed. The data obtained from the CSD show that parallel interactions are more numerous than OH/ $\pi$  interactions. Coordination of water to a metal ion affects the strength of interactions with aromatic ring, the interactions of the aqua complexes are stronger. Calculations at MP2/def2-QZVP level of the OH/ $\pi$  interactions in water/benzene system yield the energy of -3.36 kcal/mol, while for the  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/\text{C}_6\text{H}_6$  system it is -13.96 kcal/mol. Coordinated water molecules prefer parallel-down orientation relative to the aromatic ring. The energy of this interaction for  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_6$  system is -3.11 kcal/mol, while the strongest calculated interaction is -14.89 kcal/mol and it refers to the  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/\text{C}_6\text{H}_6$  system.

Coordination of ammonia to a metal ion affects its MLNH/ $\pi$  interactions with benzene. Coordinated ammonia tends to approach the aryl group closer than noncoordinated ammonia. The energy of NH/ $\pi$  interaction for the  $\text{NH}_3/\text{C}_6\text{H}_6$  system is -2.30 kcal/mol, while for the system  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}/\text{C}_6\text{H}_6$  it is -14.77 kcal/mol. Quantum-chemical calculations show agreement with the conclusions derived from the crystal structures analysis from the CSD.

**Keywords:** non-covalent interactions, Cambridge Structural Database, quantum chemical calculations, metal complexes.

**Scientific Field:** Chemistry

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

**UDC no:** 546



## САДРЖАЈ

1. УВОД.....	1
1.1. Нековалентне интеракције воде и амонијака са ароматичним системима ....	2
1.1.1. Нековалентне интеракције ароматичних молекула и воде .....	2
1.1.1.1. ОН/ $\pi$ интеракције ароматичних молекула и воде .....	3
1.1.1.2. С–Н $\cdots$ О интеракције ароматичних молекула и воде.....	6
1.1.1.3. Слободан пар/ $\pi$ интеракције ароматичних молекула и воде.....	8
1.1.1.4. Паралелне интеракције ароматичних молекула и воде .....	11
1.1.2. Нековалентне интеракције ароматичних молекула и амонијака.....	15
1.2. Проучавање утицаја координације воде на грађење водоничних веза.....	22
1.2.1. Утицај координације воде на водоничне везе између два молекула воде .....	22
1.2.2. Утицај координације воде на водоничне везе између воде и нуклеинских база.....	27
1.3. Катјон- $\pi$ интеракције .....	32
1.3.1. Природа катјон- $\pi$ интеракција .....	32
1.3.2. Катјон- $\pi$ интеракције комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и бензена.....	38
1.3.3. Катјон- $\pi$ интеракције комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ са етеном и етином .....	40
1.3.4. Интрамолекулске метал-лиганд ароматичне катјон- $\pi$ интеракције код комплекса прелазних метала .....	45
2. ПРОУЧАВАЊЕ НЕКОВАЛЕНТНИХ ИНТЕРАКЦИЈА МЕТОДОМ ХЕМИЈСКЕ ИНФОРМАТИКЕ И КВАНТНОХЕМИЈСКИМ МЕТОДАМА .....	51
2.1. Кембричка база структурних података (CSD) .....	52
2.2. Квантнохемијске методе .....	55
2.2.1. Шредингерова једначина.....	55
2.2.2. Хартри-Фокова (Hartree-Fock) метода .....	58
2.2.3. Молер-Плесетова (Møller-Plesset) пертурбациона теорија .....	60
2.2.4. Теорија функционала густине (Density Functional Theory – DFT) .....	61
3. ЦИЉ ИСТРАЖИВАЊА И МЕТОДОЛОГИЈА .....	64
4. ПРОУЧАВАЊЕ УТИЦАЈА КООРДИНАЦИЈЕ ВОДЕ НА ОН/ $\pi$ ИНТЕРАКЦИЈЕ ИЗМЕЂУ ВОДЕ И АРОМАТИЧНИХ ПРСТЕНОВА.....	67

4.1. Претрага и анализа кристалних структура из Кембричке базе структурних података .....	68
4.2. Квантохемијски прорачуни енергије ОН/ $\pi$ и МЛОН/ $\pi$ интеракција између некоординоване, односно координоване воде и ароматичних прстенова .....	76
5. ПРОУЧАВАЊЕ УТИЦАЈА КООРДИНАЦИЈЕ ВОДЕ НА ПАРАЛЕЛНЕ ИНТЕРАКЦИЈЕ ИЗМЕЂУ ВОДЕ И АРОМАТИЧНИХ ПРСТЕНОВА.....	89
5.1. Претрага и анализа кристалних структура из Кембричке базе структурних података .....	90
5.1.1. Анализа кристалних структура са паралелним интеракцијама некоординоване/координоване воде и ароматичног прстена .....	91
5.2. Квантохемијски прорачуни енергије паралелно-надоле интеракција између некоординоване, односно координоване воде и ароматичних прстенова .....	97
5.3. Утицај супрамолекулских структура у кристалима на геометрије вода-арил интеракција.....	105
6. ПРОУЧАВАЊЕ УТИЦАЈА КООРДИНАЦИЈЕ АМОНИЈАКА НА НН/ $\pi$ ИНТЕРАКЦИЈЕ ИЗМЕЂУ АМОНИЈАКА И АРОМАТИЧНИХ ПРСТЕНОВА .	110
6.1. Претрага и анализа кристалних структура из Кембричке базе структурних података .....	111
6.2. Квантохемијски прорачуни .....	122
6.2.1. Одабир најбољих метода за рачунање кривих потенцијалне енергије	122
6.2.2. Енергије интеракција некоординованог и координованог амонијака са молекулом бензена.....	127
7. ЗАКЉУЧАК .....	135
ЛИТЕРАТУРА .....	139

# 1. УВОД

## 1.1. Нековалентне интеракције воде и амонијака са ароматичним системима

### 1.1.1. Нековалентне интеракције ароматичних молекула и воде

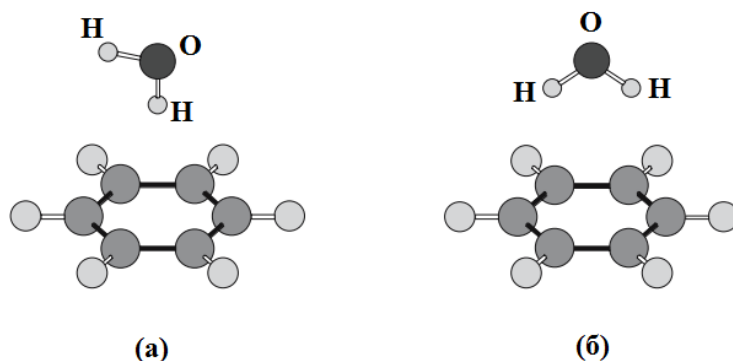
У многим хемијским и биолошким системима веома важну улогу имају интеракције између воде и ароматичних прстенова.<sup>1-4</sup> Ове интеракције су од посебног значаја у протеинима који олакшавају транспорт воде између ћелија и њиховог окружења,<sup>2</sup> као и у наноцевима.<sup>5</sup> Генерално, водоничне везе су све присутне у биологији, хемији и наукама о материјалима.<sup>6,7</sup> Могу се поделити у три категорије по јачини: слабе, умерене и јаке.<sup>8</sup> Иако је велика пажња усмерена ка водоничним везама умерене јачине (енергија везивања 4-15 kcal/mol),<sup>9</sup> други тип водоничне везе, која укључује ароматичне системе, веома је испитивана углавном због њеног присуства у биолошким системима. Првобитно се сматрало да су водоничне везе квази линеарни мостови између групе која је донор протона и електронегативног атома, али је доказано да и ароматични прстенови могу бити акцептори протона у биолошким системима.<sup>4,10</sup> Такозвана  $\pi$ -водонична веза пронађена је у неколико биолошких система, а детаљније је проучавана на модел-системима како би се испитале њене геометрије и енергије.<sup>4,11-20</sup>  $\pi$ -водоничне везе су неколико kcal/mol слабије од класичних водоничних веза. Водоничне везе код којих ароматични  $\pi$ -систем има улогу акцептора квалитативно се разликују од конвенционалне водоничне везе.<sup>4,11,19-27</sup> Главни извор привлачења код ОН/ $\pi$  веза је дисперзија, док је за конвенционалне водоничне везе то електростатичка компонента. Електростатичка компонента код ОН/ $\pi$  интеракција углавном је одговорна за оријентациону зависност енергије интеракције. Генерално,  $\pi$ -акцептори водоничне везе веома су важни за дизајн лекова, као прекурсори комплекса у механизмима реакција, у областима супрамолекуларне хемије и испитивања кристала.<sup>28-33</sup>

Досадашња проучавања интеракција између воде и бензена показала су да постоје четири врсте интеракција. То су: ОН/ $\pi$  интеракције,<sup>34</sup> СН-О интеракције,<sup>35,36</sup> слободан пар/ $\pi$  интеракције<sup>37,38</sup> и паралелне интеракције.<sup>39-42</sup>

#### 1.1.1.1. ОН/ $\pi$ интеракције ароматичних молекула и воде

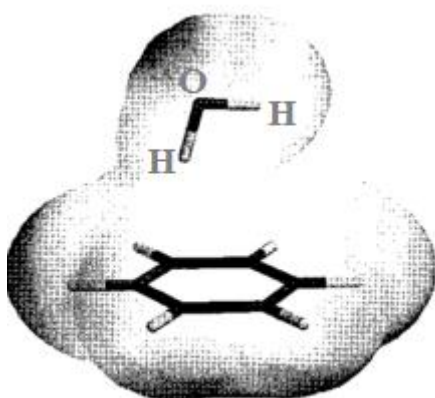
Многа теоријска<sup>11,17,43-46</sup> и експериментална<sup>11,46-49</sup> испитивања димера воде и бензена доказују да између ових мономера постоји слаба водонична веза. Ароматични системи својим  $\pi$  облаком могу да прихвате атом водоника из воде и тако имају улогу акцептора протона. То доказују и спектроскопска мерења комплекса бензена и воде, где је молекул воде позициониран изнад прстена бензена. Ове интеракције назване су ОН/ $\pi$  интеракције<sup>11</sup> и слабије су од водоничне везе између два молекула воде.

Две најпроучаваније конформације овог димера приказане су на **слици 1**. Монодентатна структура (**слика 1а**) је она у којој је једна О–Н веза молекула воде усмерена ка центру прстена бензена, док су код бидентатне структуре (**слика 1б**) обе О–Н везе молекула воде усмерене ка  $\pi$  облаку бензена. У оба случаја атом кисеоника налази се даље од бензена како би се избегло електростатичко одбијање слободних електронских парова на атому кисеоника и  $\pi$  облака бензена. *Ab initio* прорачуни за димер бензен-вода доказују да су конформације код којих је слободан електронски пар кисеоника усмерен ка бензену нестабилне. Молекул воде показује тенденцију да се налази изнад центра бензена, при чему је монодентатна конформација нешто стабилнија структура од бидентатне конформације. Као што је поменуто, дисперзиона компонента представља главни фактор привлачења, док електростатичка компонента диктира оријентациону зависност енергије интеракције.



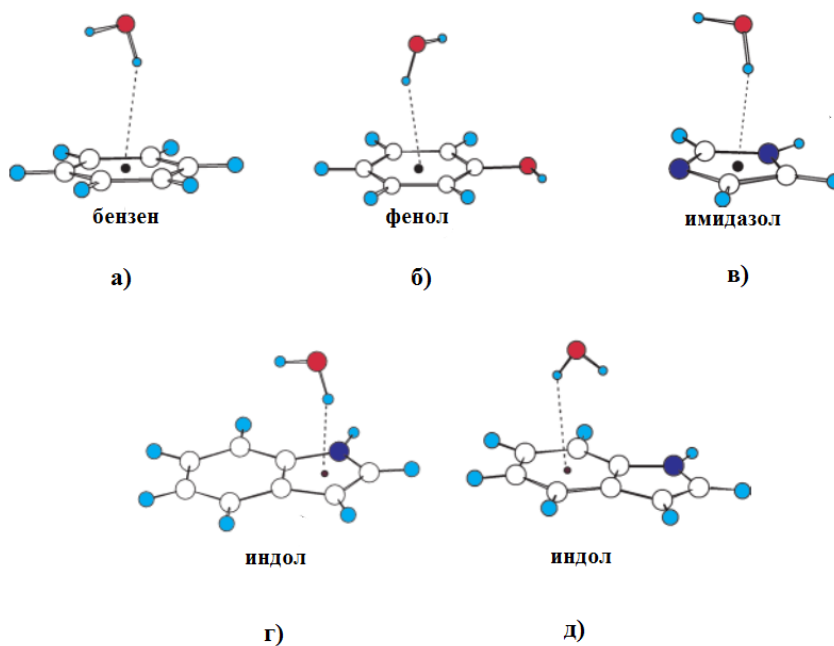
Слика 1. Примери конформација димера бензен-вода.

Енергија интеракције за најстабилнији димер бензен-вода (слика 2) износи  $\Delta E_{\text{MP2(CP)}}^{\text{CBS}} = -3,9 \text{ kcal/mol}$ .<sup>17</sup> Ипак, накнадно урађени прорачуни на CCSD(T) нивоу за различите конформације овог димера показују да MP2 прорачуни мало прецењују енергију интеракције.<sup>19</sup> Како се CCSD(T) метода сматра „златним стандардом“, резултати добијени овом методом су поузданији. Конкретно, енергија интеракције процењена на CCSD(T)/CBS нивоу за описану конформацију износи  $-3,2 \text{ kcal/mol}$  што је ближе експериментално добијеној вредности од  $-3,4 \text{ kcal/mol}$ .<sup>19</sup>



Слика 2. Најстабилнија конформација димера бензен-вода.

С обзиром да четири аминокиселине садрже ароматичне прстенове, оне могу градити поред класичне водоничне везе и ОН/ $\pi$  интеракције са молекулом воде. Иако су класичне водоничне везе ( $\text{OH}\cdots\text{O}$  и  $\text{OH}\cdots\text{N}$ ) аминокиселина и воде њихове најјаче интеракције, велику групу стабилизујућих интеракција чине управо ОН/ $\pi$  интеракције. На **слици 3** приказане су оптимизоване структуре код којих постоје ОН/ $\pi$  интеракције воде са бенzenом, фенолом, индолом и имидазолом. Испитиване ароматичне групе улазе у састав следећих аминокиселина: фенилаланин (Phe), тирозин (Tyr), триптофан (Trp) и хистидин (His). При оптимизацији самих димера једино ограничење било је да се кисеоников атом воде налази директно изнад центра ароматичног прстена. Тиме је избегнута могућност померања воде ка неком хетероатому прстена са којим може наградити стабилнију водоничну везу.



**Слика 3.** Оптимизоване геометрије са ОН/ $\pi$  везом на MP2/6-31+G\*\* нивоу. Црне тачке представљају центре интерагујућих ароматичних прстенова.

Израчуната везивна енергија за димер бензен-вода у овом раду<sup>50</sup> (**слика 3а**) је  $-2,1$  kcal/mol. Присуство ОН супституента код фенола мало повећава везивну енергију, она је око  $-2,3$  kcal/mol (**слика 3б**). У случајевима када

ароматичан систем садржи атом азота енергија везивања може да буде преко 3,0 kcal/mol. Прецизније, ОН/π интеракција имидазола и воде има везивну енергију -3,1 kcal/mol (слика 3в), петочланог прстена индола и воде -3,5 kcal/mol (слика 3г), односно шесточланог прстена индола и воде -3,2 kcal/mol (слика 3д).<sup>50</sup>

На основу урађених *ab initio* прорачуна, може се рећи да јачина ОН/π интеракција испитиваних ароматичних система и воде опада у низу Trp > His > Tyr ~ Phe. Резултати прорачуна у потпуности се слажу са истраживањем 593 протеина код којих је утврђено да је проценат остатака триптофана који учествује у ОН/π интеракцијама (18%) већи од удела остатака тирозина (8%) и фенилаланина (6%).<sup>4</sup> Такође, показано је да веће учешће триптофана у ОН/π интеракцијама није последица само његове величине, већ и енергетских фактора.

Уочено је да дозор протона има већу тенденцију да награди ове интеракције са петочланим (-3,5 kcal/mol, MP2/6-31+G\*\* ниво) него са шесточланим прстеном (-3,2 kcal/mol, MP2/6-31+G\*\* ниво) триптофана. Овај закључак је у складу са резултатима DFT прорачуна који показују да је ОН/π интеракција петочланог прстена индола и воде за око 0,3 kcal/mol јача од ОН/π интеракције шесточланог прстена индола и воде,<sup>51</sup> као што је већ поменуто.

### 1.1.1.2. C–H⋯O интеракције ароматичних молекула и воде

C–H⋯O интеракције имају битну улогу у многим системима, а нарочито у биомолекулима. Прихваћене су као једна врста праве водоничне везе.<sup>52-55</sup> Оне играју важну улогу у стабилизацији структура протеина<sup>56-61</sup> и чине 20-25% укупног броја водоничних веза у самим протеинима. Посебно су важне у β-плочицама протеина и интеракцијама са лигандима. Јачина C–H⋯O интеракције креће се од врло слабих (-0,3 kcal/mol) до врло јаких (преко -4,0 kcal/mol). Квантохемијски прорачуни показују да C–H⋯O интеракције између наелектрисаних система могу бити доста јаке, са енергијом везивања око -20 kcal/mol.<sup>62</sup> Јачина ових интеракција зависи од супституената на ароматичном прстену и од природе акцептора.



Анализа С–Н $\cdots$ О интеракција показала је да када С–Н фрагмент потиче из ароматичног прстена не постоји велика тежња ка грађењу линеарних контаката са атомом кисеоника као акцептором.<sup>36</sup> У ком положају ће акцепторски атом кисеоника бити у односу на С–Н везу ароматичног прстена зависи од супституента који се налази у орто положају у односу на интерагујућу С–Н везу. Када су у орто положајима два атома водоника, не постоји тежња да С–Н $\cdots$ О интеракција буде линеарна. Објашњење за нелинеарну интеракцију акцепторског атома О и донорске групе С–Н проистиче из могућности истовременог грађења још једне интеракције са орто атомом водоника, тачније реч је о бифуркованим интеракцијама. Додатна интеракција са супституентом у орто положају такође може бити водонична веза. Прорачуни показују да енергија линеарне С–Н $\cdots$ О интеракције између бензена и воде износи -1,28 kcal/mol, док за бифурковану интеракцију она износи -1,38 kcal/mol, рачунато на MP2/cc-pVTZ нивоу.<sup>36</sup> У случају када са водом интерагује С–Н веза која се налази у пара положају пиридина, енергија ове линеарне интеракције износи -1,97 kcal/mol, а енергија бифурковане С–Н $\cdots$ О интеракције атома кисеоника из воде са С–Н везама у мета и пара положајима пиридина износи -2,16 kcal/mol (MP2/cc-pVQZ).<sup>63</sup>

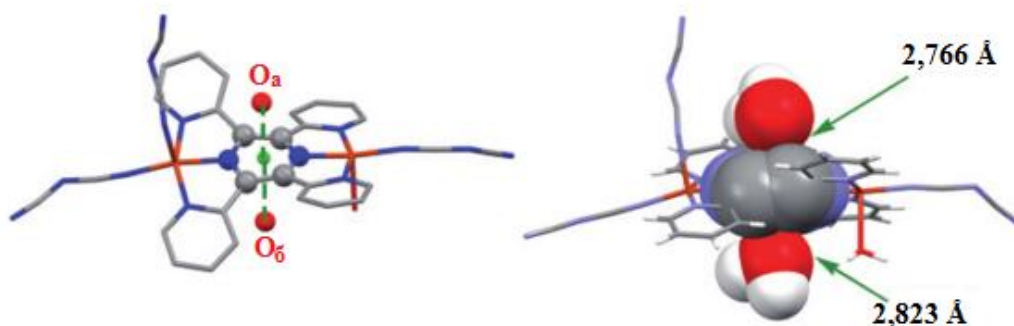
Упркос томе што су N–H $\cdots$ O интеракције између нуклеинских база и молекула воде веома јаке, N–H групе у молекулима ДНК и РНК учествују и у другим интеракцијама. Наиме, С–Н групе нуклеинских база имају веома важну улогу у биолошким системима због грађења интеракција са водом. Проучавање С–Н $\cdots$ О интеракција између нуклеинских база и молекула воде важно је зато што се оне јављају у интеракцијама нуклеинских база са протеинима<sup>64,65</sup> и одговорне су за специфично препознавање између хеликса нуклеинских киселина током рекомбинације.<sup>66</sup> Претрага Кембричке базе структурних података (CSD) и одговарајући квантохемијски прорачуни указали су на то да међусобни положај С–Н везе и атома кисеоника из воде не мора бити линеаран да би се наградила С–Н $\cdots$ О интеракција. Наиме, постоје и линеарне С–Н $\cdots$ О интеракције код поменутих система, али оне нису енергетски најстабилније и нису најбројније у кристалним структурама. Најјаче интеракције С–Н групе и атома кисеоника код свих нуклеинских база су бифурковане интеракције, кад атом кисеоника

истовремено интерагује и са С–Н везом и са N–H везом. Енергија ове бифуркиране интеракције код система урацил-вода износи -5,46 kcal/mol и представља најјачу бифурковану интеракцију.<sup>35</sup> Такође, за овај систем израчуната је и најстабилнија линеарна С–H···O интеракција и њена енергија износи -3,59 kcal/mol.

Осим линеарне С–H···O интеракције за систем аденин-вода (-0,60 kcal/mol), све остале линеарне С–H···O интеракције код проучаваних модел-система нуклеинска база-вода су јаче од -2,00 kcal/mol.<sup>35</sup> Дакле, ове линеарне интеракције знатно су јаче од оних код система бензен-вода (-1,28 kcal/mol) и пиридин-вода (-1,97 kcal/mol).<sup>36</sup> То указује на велики утицај хетероатома који улазе у састав нуклеинских база, јер су они акцептори електронске густине. Тачније, хетероатоми смањују електронску густину интерагујуће С–H групе и тиме је чине бољим протон донором. Због тога су и описане линеарне С–H···O интеракције јаче када су хетероатоми присутни.

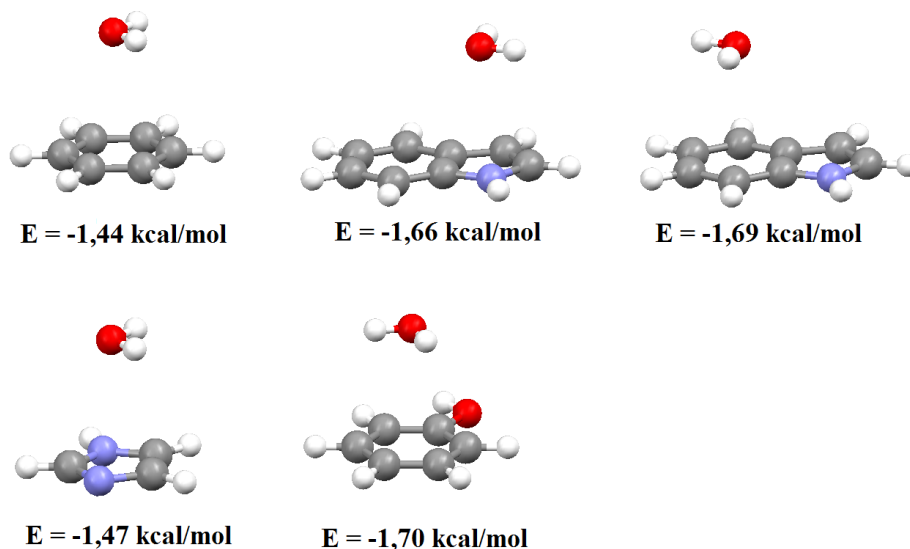
### 1.1.1.3. Слободан пар/ $\pi$ интеракције ароматичних молекула и воде

Интеракције између слободног електронског пара и  $\pi$ -система стабилизују биолошке макромолекуле<sup>67,68</sup> и од великог су значаја за везивање синтетичких фармаколошких инхибитора на циљним протеинима.<sup>69</sup> Пронађене су бројне кристалне структуре у CSD које показују блиске контакте између атома кисеоника молекула воде и ароматичних прстенова. Један такав пример приказан је на **слици 4**. То је кристална структура са ознаком IQUYAU.<sup>70</sup> У кристалној структури овог координационог једињења постоје јаке интеракције између слободних електронских парова два молекула воде и два лица ароматичног прстена пиразина. Растојања између атома кисеоника и центра прстена су веома кратка. Дужина растојања између атома кисеоника Oa и центра пиразина је 2,766 Å, док растојање између атома кисеоника Ob и центра пиразина износи 2,823 Å.



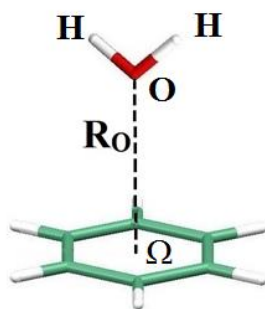
Слика 4. Пример јаких слободан пар/ $\pi$  интеракција у кристалној структури IQUYAU.<sup>70</sup>

Теоријска проучавања слободан пар/ $\pi$  интеракција између молекула воде и неких ароматичних молекула показала су њихову зависност од угла између равни та два молекула и од растојања између атома кисеоника и центра ароматичног прстена.<sup>37</sup> Модел-системи који су проучавани садрже молекул воде и следеће ароматичне системе: бензен, имидазол, индол и фенол (слика 5). У свим случајевима најповољнија енергија интеракције настаје када је удаљеност атома кисеоника од центра прстена између 3,2 Å и 3,4 Å, а угао између равни молекула износи 0°. Енергија интеракција при овој оријентацији варира од -1,44 до -1,70 kcal/mol.<sup>37</sup> Повољна природа ових интеракција потиче од интеракција две паралелне О-Н везе молекула воде са  $\pi$ -системом. Генерално, када је угао између равни интерагујућих молекула 45-60° јављају се неповољне интеракције, нарочито када је  $\pi$ -систем бензен.

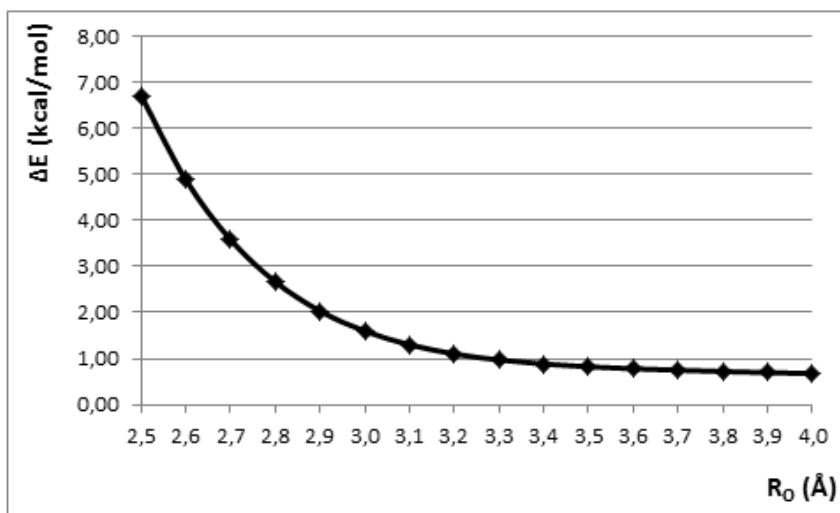


**Слика 5.** Оптималне везивне енергије за медел-системе вода-ароматичан систем. Прорачуни су урађени на MP2/6-311++G новоу.<sup>37</sup>

У суштини, права слободан пар/ $\pi$  интеракција између атома кисеоника и прстена бензена је када овај угао износи  $90^\circ$ . Тада су атоми водоника најудаљенији од ароматичног прстена (слика 6). Енергије интеракција за ове оријентације су неповољне.<sup>38</sup> Зависност енергије интеракције од растојања између атома кисеоника и центроида бензена ( $R_o$ ) за описану геометрију (слика 6) приказана је на слици 7.



**Слика 6.** Димер вода/бензен у којем постоји слободан пар/ $\pi$  интеракција.  $R_o$  представља растојање између атома кисеоника из воде и центроида прстена бензена. Приказана геометрија је са  $R_o = 3,4 \text{ \AA}$ .<sup>38</sup>



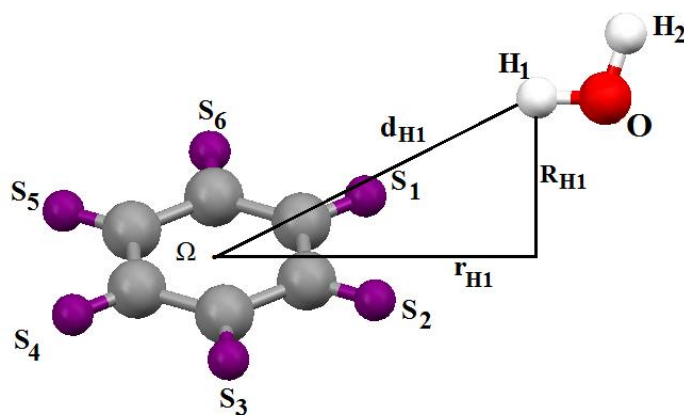
**Слика 7.** Зависност енергије интеракције од растојања између атома кисеоника и центроида бензена  $\Omega$  ( $R_0$ ) за слободан пар/ $\pi$  интеракције система вода/бензен (слика 6). Прорачуни су урађени на MP2/сс-TZVP нивоу са корекцијом за грешку услед суперпозиције базног скупа.<sup>38</sup>

#### 1.1.1.4. Паралелне интеракције ароматичних молекула и воде

Детаљним проучавањем кристалних структура из CSD које садрже блиске контакте молекула воде са ароматичним прстеновима откривене су нове паралелне интеракције од стране Зарић и сарадника.<sup>39,71</sup> Иако су ОН/ $\pi$  интеракције јаче, паралелне интеракције воде и арил-прстенова чешће се срећу у кристалним структурама. Вероватно је један од разлога њихове веће бројности то што сваки атом паралелне воде може истовремено наградити додатне класичне водоничне везе.

Геометријски параметри који су коришћени при претрази CSD у циљу описивања и анализе паралелних интеракција воде и  $C_6$  ароматичних прстенова приказани су на **слици 8**. У првом истраживању, када су откривене ове паралелне интеракције, разматране су конформације у којима се интерагујући водоников атом  $H_1$  налази на хоризонталном померању  $r_{H1}$  до 2,0 Å.<sup>71</sup> Касније је дужина

хоризонталног померања повећана на вредност до 3,5 Å јер је утврђено да постоје јаке интеракције и на већим хоризонталним померањима.<sup>39</sup>

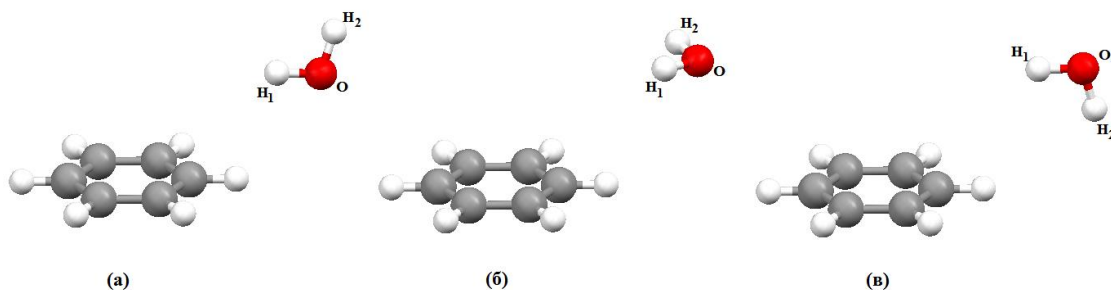


**Слика 8.** Геометријски параметри за описивање паралелних интеракција воде и  $C_6$  ароматичних прстенова.  $\Omega$  је центар ароматичног прстена,  $R_{H1}$  је нормално растојање између  $H_1$  атома и равни арил-прстена.  $d_{H1}$  представља растојање између центра  $\Omega$  и  $H_1$  атома, док је хоризонтално померање  $r_{H1}$  растојање од центра прстена  $\Omega$  до пројекције  $H_1$  на равни арил-прстена. Ознаке од  $S_1$  до  $S_6$  представљају било који атом или групу атома, тј. супституенте на прстену бензена.

Сви контакти који задовољавају следеће критеријуме:  $R_{H1} < 4,0 \text{ \AA}$ ,  $r_{H1} < 3,5 \text{ \AA}$ , апсолутна вредност  $\Delta R_1 < 0,1 \text{ \AA}$  ( $\Delta R_1 = R_{H1} - R_O$ ) и негативна вредност параметра  $\Delta r_{H1}$  ( $\Delta r_1 = r_{H1} - r_O$ ) представљају паралелне интеракције између молекула воде и ароматичних прстенова.<sup>39</sup> На основу величине вредности параметра  $\Delta R_2$  ( $\Delta R_2 = R_{H2} - R_O$ ) све паралелне интеракције подељене су у три групе:

1. Паралелно-нагоре интеракције, где је непаралелна О-Н веза усмерана од ароматичног прстена ( $\Delta R_2 > 0,1 \text{ \AA}$ ),
2. Потпуно паралелне интеракције, где су обе О-Н веза молекула воде паралелне са ароматичним прстеном ( $0,1 \text{ \AA} > \Delta R_2 > -0,1 \text{ \AA}$ ),
3. Паралелно-надоле интеракције, где је непаралелна О-Н веза усмерана ка равни ароматичног прстена ( $-0,1 \text{ \AA} > \Delta R_2$ ).

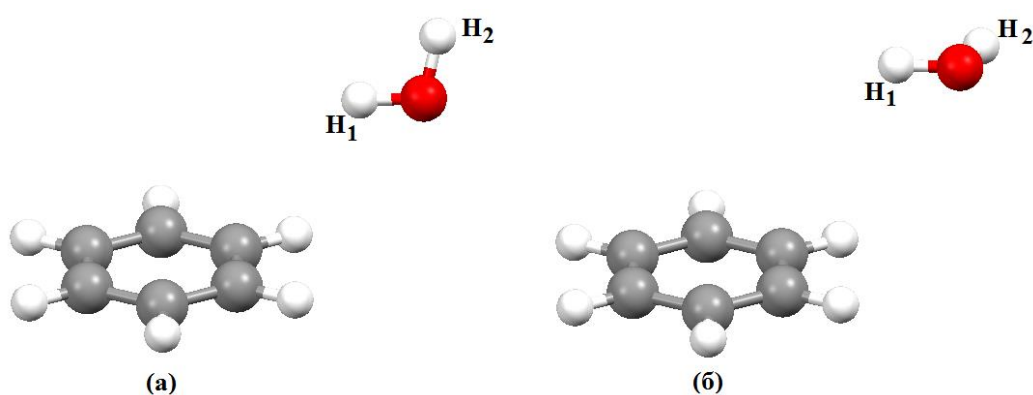
Примери свих ових интеракција приказани су на **слици 9**.



**Слика 9.** Паралелно-нагоре (а), потпуно паралелне (б) и паралелно-надоле интеракције (в) молекула воде и  $C_6$  ароматичног прстена.

Паралелно-надоле интеракције молекула воде и ароматичног прстена детаљније су разматране у **поглављу 5** ове докторске дисертације. Претрагом CSD пронађен је укупно 71 контакт где су обе О-Н везе воде паралелне у односу на раван арил-прстена. Знатно је већи број паралелно-нагоре интеракција. Наиме, њих има 716 у кристалним структурама претражене Кембричке базе структурних података.<sup>39</sup> За разлику од потпуно паралелних интеракција, које не показују никакву тенденцију што се тиче вредности хоризонталног померања за  $H_1$  атом воде, код паралелно-нагоре интеракција постоје различити трендови вредности нормалног растојања у зависности од вредности  $r_{H1}$ . Код већине контаката са паралелно-нагоре интеракцијама нормално растојање  $R_{H1}$  је веће од 3,0 Å. У случајевима када се молекул воде налази изнад ароматичног прстена ( $r_{H1} < 1,5$  Å) висина на којој се налази паралелна интрагујућа О- $H_1$  веза није мања од 3,0 Å. У области изнад С-Н веза прстена могуће је наћи контакте који су на краћем нормалном растојању од 3,0 Å. Повећањем вредности хоризонталног померања ( $r_{H1} > 2,5$  Å) повећава се и број контаката са паралелно-нагоре интеракцијама код којих је нормално растојање  $R_{H1}$  мање од 3,0 Å. Детаљна анализа кристалних структура показала је да су много чешће паралелне интеракције воде и ароматичног прстена на већим хоризонталним померањима од оних када се молекул воде налази изнад прстена.

Прорачуни који одређују енергије интеракција урађени су у циљу испитивања јачине паралелних интеракција између молекула воде и бензена на различитим модел-системима. На основу добијених резултата може се утврдити да ли су ове интеракције привлачне или оне постоје у кристалним структурама само као последица паковања. Модел-системи најстабилнијих геометрија приказани су на **слици 10**. Испитивање енергије интеракције молекула воде и бензена са паралелно-надоле оријентацијом воде описано је у **поглављу 5**.



**Слика 10.** Најстабилније геометрије за паралелно-нагоре (а) и потпуно паралелне (б) интеракције воде и бензена.

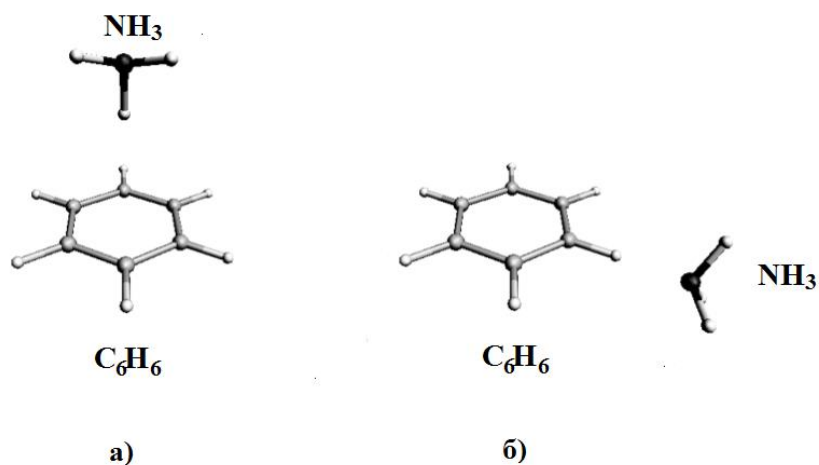
Паралелно-нагоре интеракције су стабилније од потпуно паралелних интеракција воде и бензена. Енергија најстабилније геометрије са паралелно-нагоре интеракцијом (**слика 10а**) износи  $-2,45 \text{ kcal/mol}$ ,<sup>39</sup> израчунато CCSD(T)/CBD методом. У тој геометрији нормално растојање  $R_{\text{H1}}$  износи  $2,3 \text{ \AA}$  и хоризонтално померање  $r_{\text{H1}}$  је  $2,6 \text{ \AA}$ . Истом методом израчунато је да најстабилнија геометрија у случају када су обе О-Н везе паралелне са бензеном има енергију  $-1,73 \text{ kcal/mol}$ .<sup>39</sup> Нормално растојање  $R_{\text{H1}}$  у овој геометрији је  $2,5 \text{ \AA}$ , док је хоризонтално померање за  $\text{H}_1$  водоников атом  $2,8 \text{ \AA}$  (**слика 10б**). Поређења ради, најјача интеракција молекула воде и прстена бензена када се паралелна вода налази изнад прстена је  $-0,78 \text{ kcal/mol}$ .<sup>40,71</sup> Такође, паралелне интеракције воде и бензена на великим хоризонталним померањима стабилније су од  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  интеракција између поменутих молекула ( $-1,41 \text{ kcal/mol}$ ).<sup>71</sup>



Детаљнија анализа добијених енергија интеракција методама декомпозиције енергије, SAPT и ETS-NOCV, показује да је електростатичка компонента најзначајнија за везивање када су у питању паралелне интеракције воде и бензена на већим хоризонталним померањима. Што се тиче ових интеракција кад су оне на мањим хоризонталним померањима, дисперзиона компонента има највећи утицај на везивање.<sup>40</sup> Прецизније, за све системе на већим хоризонталним померањима збир доприноса размене и дисперзије има позитиван предзнак (одбојан), док је укупан допринос ове две компоненте привлачан за интеракције на мањим хоризонталним померањима.

### 1.1.2. Нековалентне интеракције ароматичних молекула и амонијака

Испитивањем комплекса бензена и амонијака у гасовитој фази,<sup>27</sup> експериментално и квантохемијским прорачунима добијене су јачине енергије интеракција између поменутих мономера. Пронађена су два минимума и њихове геометрије дате су на **слици 11**.



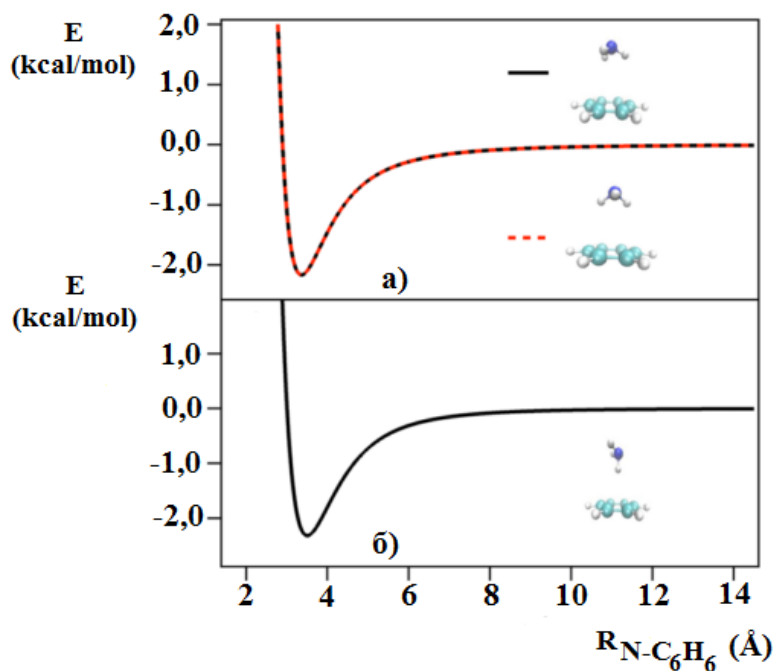
**Слика 11.** Приказ положаја молекула амонијака око бензена у два конформера неутралног основног стања комплекса C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/NH<sub>3</sub>.

На кривој потенцијалне енергије уочена су два минимума. У случају када се амонијак налази изнад прстена бензена и једна N-H веза је усмерена ка прстену бензена ( $-D_e = -2,10 \text{ kcal/mol}$ )<sup>27</sup> говоримо о  $\pi$ -водоничној вези (**слика 11а**). Растојање између атома азота и центра прстена бензена износи  $3,54 \text{ \AA}$ . Други минимум на потенцијалној кривој ( $-D_e = -1,90 \text{ kcal/mol}$ )<sup>27</sup> одговара положају у коме се амонијак налази у екваторијалном положају у односу на бензен (**слика 11б**). C-H веза бензена усмерена је ка азоту на растојању  $(C)H \cdots N$  од  $2,32 \text{ \AA}$ . Анализом различитих компоненти енергије везивања показано је да је у првом минимуму допринос дисперзије ( $-3,92 \text{ kcal/mol}$ ) одговоран за већи део привлачних интеракција (65%), док код другог минимума електростатичка компонента има највећи допринос (64% од  $-3,61 \text{ kcal/mol}$ ). Експериментална вредност енергије дисоцијације комплекса  $C_6H_6/NH_3$  износи  $-D_0 = (-1,84 \pm 0,12) \text{ kcal/mol}$ .<sup>27</sup>

У циљу испитивања интеракција између бензена и амонијака урађене су криве потенцијалних енергија за  $C_6H_6/NH_3$  комплекс.<sup>72</sup> Конформације оба молекула су оптимизоване и фиксирани, само је систематски мењано растојање између њих. Проучавани су аксијални положаји амонијака у односу на раван бензена. Код аксијалних положаја постоје јаче интеракције и стабилнији минимуми него код екваторијалних положаја. На **слици 12** приказане су криве потенцијалних енергија за три аксијална положаја амонијака у односу на бензен.

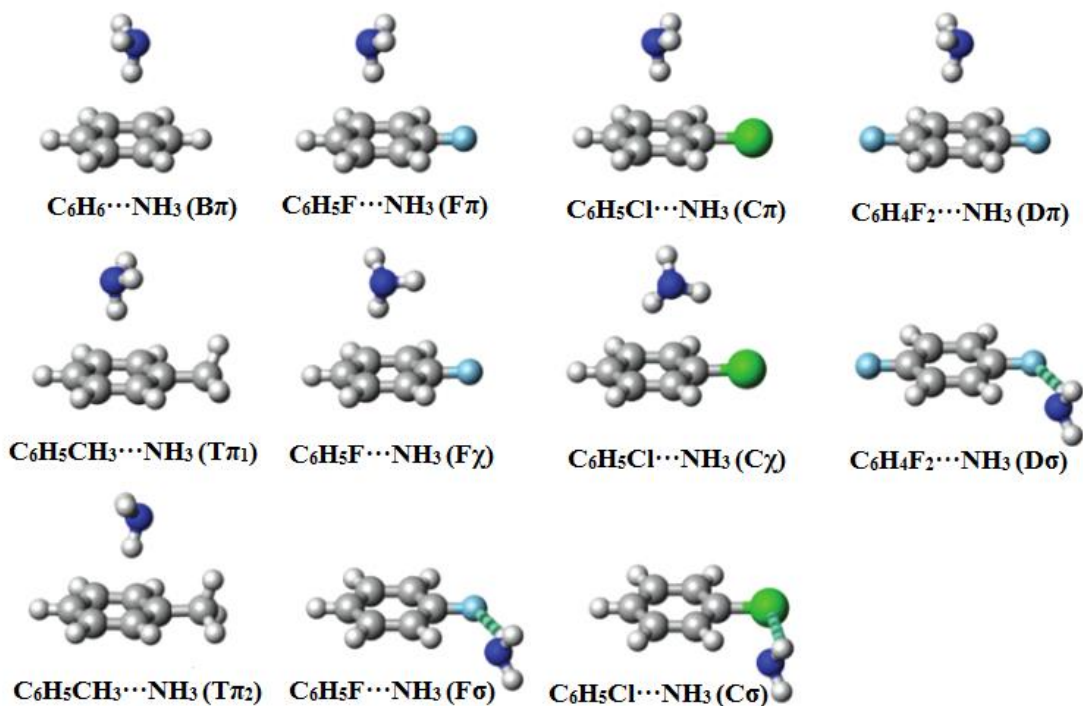
На **слици 12а**  $C_3$ -оса симетрије  $NH_3$  поклапа се са  $C_6$  осом симетрије  $C_6H_6$ , па су сва три водоникова атома амонијака подједнако удаљена од равни бензена (тридентатна конформација). Уочава се да су потенцијалне криве идентичне за обе аксијалне конформације када је  $NH_3$  оријентисан изнад равни  $C_6H_6$ . На **слици 12б** дата је крива потенцијалне енергије која описује положај амонијака у коме се једна N-H веза поклапа са  $C_6$ -осом симетрије  $C_6H_6$  (монодентатна конформација). Ови модели показује да је нешто стабилнија монодентатна од тридентатних конформација. Најстабилнија монодентатна конформација је на удаљености азота од равни бензена од  $3,505 \text{ \AA}$ , са енергијом интеракције од  $-2,32 \text{ kcal/mol}$ , док је тридентатна конформација комплекса најстабилнија на удаљености азота од равни бензена  $3,506 \text{ \AA}$ , са енергијом интеракције од  $-2,17 \text{ kcal/mol}$ .<sup>72</sup> CCSD(T)/CBS метода за комплекс  $C_6H_6/NH_3$  када је једна N-H веза усмерена ка

центру бензена дала је енергију интеракције од  $-2,50 \text{ kcal/mol}$ .<sup>73</sup> Декомпозицијом укупне енергије интеракције добијено је да су електростатичке интеракције јачине  $-2,42 \text{ kcal/mol}$ , дисперзија  $-2,37 \text{ kcal/mol}$  и енергија измене  $+2,29 \text{ kcal/mol}$ .



**Слика 12.** Криве потенцијалне енергије за различите положаје  $\text{NH}_3$  у односу на  $\text{C}_6\text{H}_6$  као функција удаљености атома азота до бензена.

На  $\text{MP2/aug-cc-pVDZ}$  нивоу, енергија интеракције са корекцијом за вибрациону енергију нулте тачке ( $\Delta E_0$ ) за комплекс  $\text{C}_6\text{H}_6\text{-NH}_3$  износи  $-2,13 \text{ kcal/mol}$ ,<sup>74</sup> што је блиско експериментално добијеној вредности  $-D_0 = -1,84 \pm 0,12 \text{ kcal/mol}$ . Присуство супституента доводи до асиметрије  $\pi$ -система, те су тако могућа два различита конформера комплекса толуен-амонијак (**слика 13**). Код оба конформера ( $\text{T}\pi_1$  и  $\text{T}\pi_2$ ) постоји  $\pi$ - $\text{HN}$  интеракција. Разлика је у томе што код конформера  $\text{T}\pi_2$  постоји и додатна слаба интеракција између слободног електронског пара на азоту и водониковог атома метил-групе. Као што се може видети из **табеле 1**, већа енергија интеракције конформера  $\text{T}\pi_2$  може се приписати већим доприносима електростатичке и дисперзионе енергије.



**Слика 13.** Оптимизоване структуре за све  $\pi \cdots NH_3$  комплексе добијене на RIMP2/aug-cc-pVTZ нивоу.<sup>74</sup>

Постојање електрон-привлачних супституената на бензену, као што су флуор или хлор, пружа додатне могућности за везивање молекула амонијака. Тако се у случају комплекса хлоробензена и амонијака, односно флуоробензена и амонијака, разликују три конформера као минимуми енергије (**слика 13**). Осим конформера са типичном  $\pi$  интеракцијом (C $\pi$  и F $\pi$ ) или  $\sigma$  интеракцијом (C $\sigma$  и F $\sigma$ ), постоје и конформери са хибридном  $\pi$ - $\sigma$  интеракцијом (C $\chi$  и F $\chi$ ). Водонична веза између ковалентно везаног супституента (Cl и F) и атома водоника у амонијаку присутна је у оба  $\sigma$  и  $\chi$  конформера, али је знатно слабија код  $\chi$  конформера. Из **табела 1** и **2** уочава се да су енергије интеракције за сва три конформера веома блиске. Прорачуни на MP2/aug-cc-pVDZ ниову показују да су најстабилнији конформери C $\sigma$  и F $\sigma$ , док прорачуни на RIMP2/aug-cc-pVTZ нивоу указују да су конформери C $\chi$  и F $\chi$  енергетски стабилнији. Могуће је да термодинамички фактори имају важну улогу у експерименталном разматрању различитих конформера.

**Табела 1.** Израчунате енергије интеракција различитих конформера за све анализиране комплексе  $\pi$ -система са амонијаком на MP2/aug-cc-pVDZ нивоу.<sup>a</sup>

	В $\pi$	Т $\pi_1$	Т $\pi_2$	Ф $\pi$	Ф $\sigma$	Ф $\chi$	С $\pi$	С $\sigma$	С $\chi$	Д $\pi$	Д $\sigma$
$-\Delta E_e^N$	4,45	4,73	5,33	4,27	4,15	4,30	4,53	4,35	4,69	3,75	4,47
$-\Delta E_e^B$	1,97	2,13	2,69	1,78	2,68	1,81	1,80	2,58	2,01	1,18	2,94
$-\Delta E_e$	3,21	3,43	4,01	3,03	3,42	3,06	3,16	3,46	3,35	2,46	3,70
$-\Delta E_0$	2,13	2,53	3,04	2,15	2,24	2,18	2,34	2,41	2,39	1,74	2,52

<sup>a</sup> Све енергије дате су у kcal/mol.  $\Delta E_e^N$  и  $\Delta E_e^B$  представљају интермолекулску везивну енергију без и са корекцијом грешке услед суперпозиције базиса (BSSE).  $\Delta E_e$  је средња вредност  $\Delta E_e^N$  и  $\Delta E_e^B$ , док  $\Delta E_0$  представља енергију интеракције са корекцијом вибрационе енергије нулте тачке.

**Табела 2.** Израчунате енергије интеракција различитих конформера за све анализиране комплексе  $\pi$ -система са амонијаком на RIMP2/aug-cc-pVTZ нивоу.<sup>a</sup>

	В $\pi$	Т $\pi_1$	Т $\pi_2$	Ф $\pi$	Ф $\sigma$	Ф $\chi$	С $\pi$	С $\sigma$	С $\chi$	Д $\pi$	Д $\sigma$
$-\Delta E_e^N$	4,59	4,59	5,30	4,45	4,14	4,58	4,66	2,33	4,72	4,19	4,43
$-\Delta E_e^B$	2,39	2,55	3,00	2,21	2,80	2,21	2,27	2,77	2,50	1,78	3,04
$-\Delta E_e$	3,49	3,57	4,15	3,33	3,47	3,39	3,46	3,55	3,61	2,99	3,73
$-\Delta E_0$	2,41	2,67	3,21	2,45	2,30	2,52	2,65	2,50	2,65	2,27	2,55

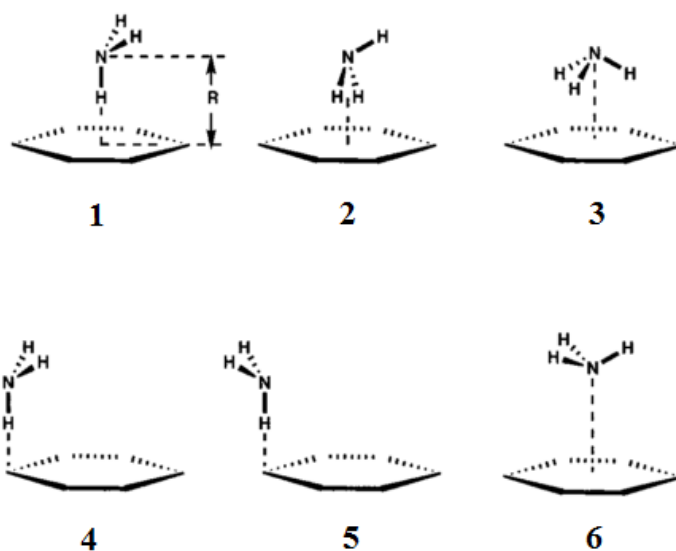
<sup>a</sup> Све енергије дате су у kcal/mol.  $\Delta E_e^N$  и  $\Delta E_e^B$  представљају интермолекулску везивну енергију без и са корекцијом грешке услед суперпозиције базиса (BSSE).  $\Delta E_e$  је средња вредност збира  $\Delta E_e^N$  и  $\Delta E_e^B$ , док  $\Delta E_0$  представља енергију интеракције са корекцијом вибрационе енергије нулте тачке.

Код комплекса између пара-дифлуоробензена и амонијака, анализирани су конформери са  $\pi$  и  $\sigma$  интеракцијом. Два флуоро супституента на бензену осиромашују електронску густину на његовом прстену, па је очекивано да је Д $\pi$  конформер мање стабилан од Д $\sigma$  конформера (табеле 1 и 2). Енергија интеракције коригована за вибрациону енергију нулте тачке ( $\Delta E_0$ ) за Д $\pi$  конформер је -1,74 kcal/mol, док за Д $\sigma$  конформер она износи -2,52 kcal/mol.

Утицај на стабилност свих анализираних конформера ( $\pi$ ,  $\sigma$  или  $\chi$ ) имају како електронска густина, тако и поларизабилност система. Када су супституенти на бензену електрон-акцептори (комплекс DFBz-NH<sub>3</sub>) онда није фаворизован  $\pi$  конформер због смањења електронске густине. Наиме, то узрокује мањи

електростатички допринос и ниску поларизабилност, што доводи то смањења енергије дисперзије.

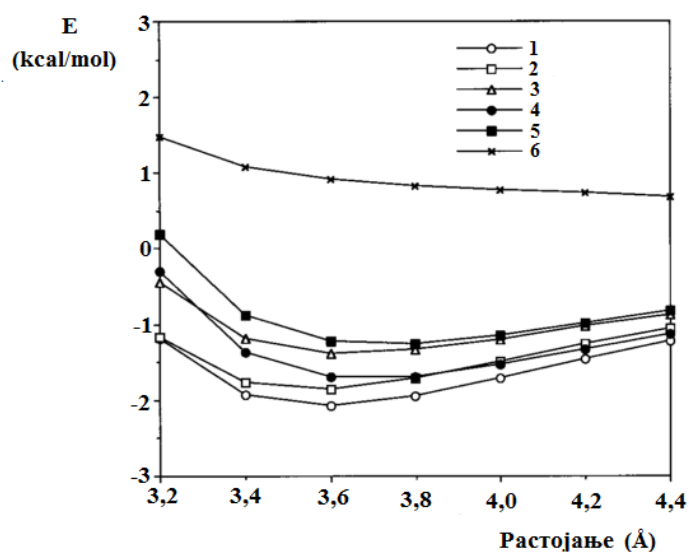
Ради проучавања преферентних положаја амонијака у односу на бензен, квантнохемијским прорачунима анализирани су модели комплекса  $C_6H_6/NH_3$  са различитим међусобним положајима мономера.<sup>19</sup> Испитиване геометрије приказане су на **слици 14**. Енергије интеракција између мономера рачунате су на MP2/cc-pVTZ нивоу и приказане на **слици 15**. Једино код модел-система 6 не постоји водонична веза, али је он анализиран због разумевања доприноса водоничне везе стабилизацији комплекса.



**Слика 14.** Геометрије за описивање интеракција између бензена и амонијака.

Израчунате криве потенцијалних енергија за модел-системе 1-4 имају своје минимуме на R растојањима од 3,6 Å, док се за модел 5 минимум налази на 3,8 Å. Модел 6 нема минимум на потенцијалној кривој. Код модела 1 значајне привлачне интеракције постоје и на растојањима већим од 4,0 Å. Ово указује на то да привлачне интеракције нису кратког домета, као што је пренос наелектрисања, већ су интеракције дугог домета – електростатичке и дисперзионе. Чињеница да модел 1 има значајно веће израчунате енергије интеракција од модела 4 и 5 иде у прилог томе да амонијак преферира положај изнад центра прстена бензена. Енергија интеракције израчуната на CCSD(T)/CBS нивоу теорије за модел 1

је  $-2,22$  kcal/mol, модел 2 је  $-2,07$  kcal/mol, модел 3 је  $-1,72$  kcal/mol и модел 4 је  $-1,84$  kcal/mol.<sup>19</sup> Ово указује на мало већу стабилност монодентатног комплекса 1 у односу на бидентатни комплекс 2 и тридентатни комплекс 3. Код модела 1 постоји нешто јача електростатичка привлачност него код модела 2 и 3. Поред тога, усмереност самих мономера код комплекса  $C_6H_6/NH_3$  углавном је одређена електростатичком интеракцијом. Ово указује на то да трансфер наелектрисања није битан за привлачност и усмереност NH- $\pi$  интеракција.



**Слика 15.** Криве потенцијалне енергије интермолекуларних интеракција шест различитих димера бензена и амонијака. Енергије интеракција израчунате су на MP2/cc-pVTZ нивоу.

Коначно, што се тиче биохемије, значајна јачина NH- $\pi$  интеракција (око 2 kcal/mol) сугерише да ове интеракције могу бити укључене у секундарну структуру пептида. Свака аминокиселина има N-H везу као потенцијални дозор водоника, а неке поседују додатне дозорске центре у својим бочним ланцима (Lys, Arg, Asn, Gln, His). Тако је један од првих примера NH- $\pi$  интеракција пронађен при рендгенском кристалографском испитивању интеракција хемоглобина са леком безафибратом. Наиме, ова интеракција јавља се код аспарагинског бочног ланца, где је N-H веза усмерена ка центру ароматичног прстена тог лека.<sup>75</sup>

## 1.2. Проучавање утицаја координације воде на грађење водоничних веза

### 1.2.1. Утицај координације воде на водоничне везе између два молекула воде

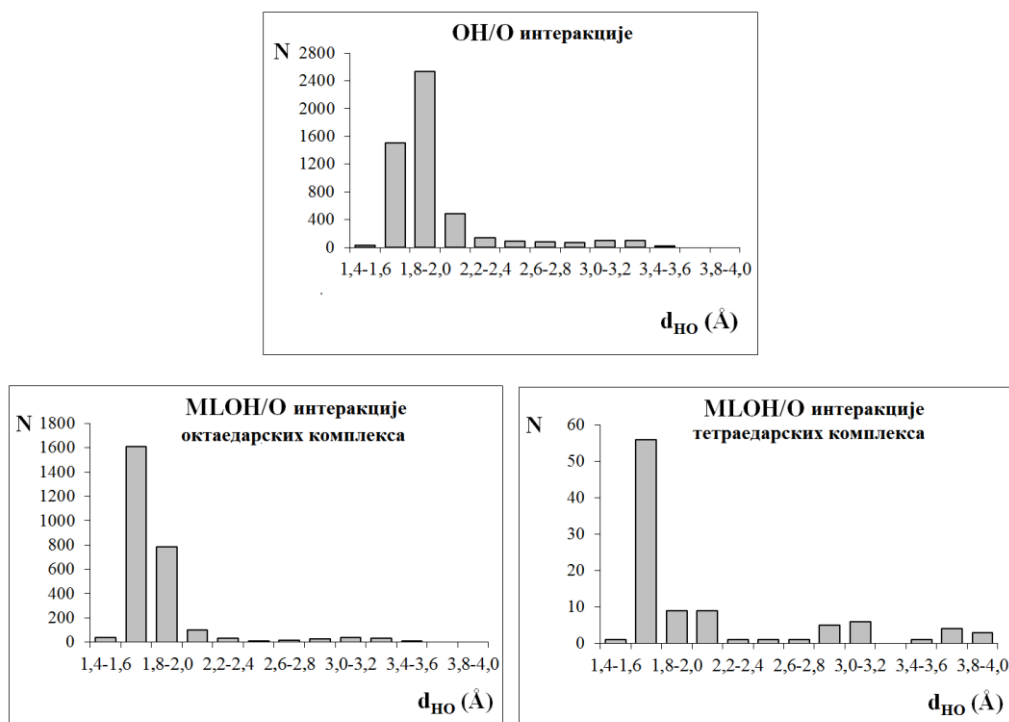
Молекули воде представљају важне компоненте многих хемијских процеса у подручјима као што су геологија и биологија. Њихово понашање у различитим срединама даје важан допринос функционисању хемијских система. Оваква јединствена способност воде последица је могућности формирања мрежа водоничних веза. Један молекул воде може формирати до четири водоничне везе са другим молекулима воде, при чему се гради приближно тетраедарска структура. У чистој води водоничне везе се стално формирају и раскидају услед преуређивања мреже водоничних веза.<sup>76</sup>

Детаљном анализом кристалних структура и прорачунима показано је да координација молекула воде за јон метала веома утиче на водоничне везе које гради тај молекул воде.<sup>77,78</sup> Израчунати електростатички потенцијали различитих комплекса и некоординованог молекула воде дају ширу слику процене њиховог утицаја на формирање водоничне везе. Сам утицај координације воде за метал на јачину водоничне везе испитиван је поређењем водоничних веза између два некоординована молекула воде, с једне стране, односно некоординованог и координованог молекула воде, с друге стране. Улога донора водоничне везе у другом случају додељена је посматраном аква лиганду. Претрага CSD је урађена тако да задовољава све критеријуме за водоничне везе, а као додатни услов је додато да растојање између водоника донора и кисеоника акцептора буде краће од других  $H_d \cdots H_a$  растојања. На основу ових критеријума, претрага CSD је показала да постоји око 5150 контаката између два некоординована молекула воде и близу 2790 контаката координованих и некоординованих молекула воде.<sup>78</sup> Већину ових контаката граде октаедарски комплекси (око 2690), а само 97 тетраедарски комплекси.



Анализом геометријских параметара добијених овом претрагом показан је утицај саме координације на водоничну везу. Када су у питању водоничне везе између некоординованих молекула воде, оне су означене као класичне О-Н/О интеракције, док се у случајевима комплекса ради о МЛОН/О интеракцијама. Расподела  $d_{\text{НО}}$  растојања између интерагујућег атома водоника из молекула/лиганда воде који је донор водоничне везе и атома кисеоника из молекула воде који је акцептор водоничне везе приказана је на **слици 16**.

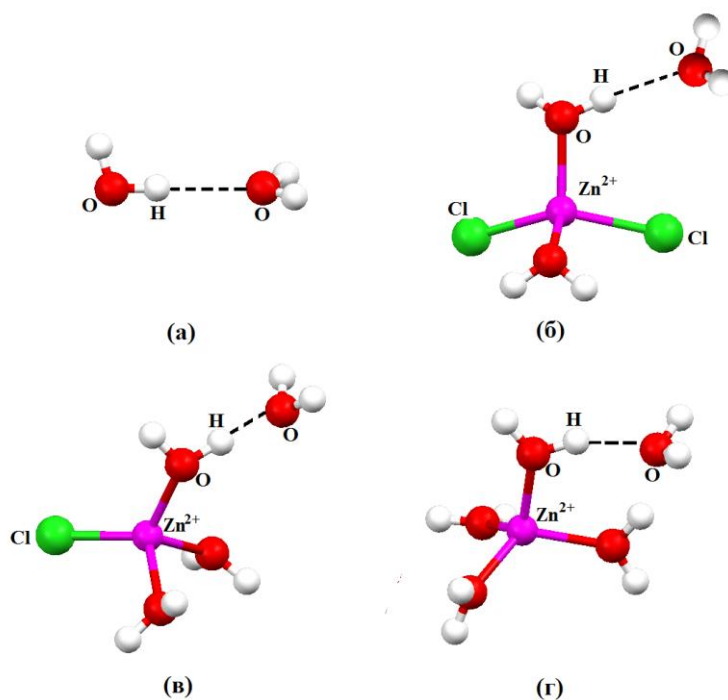
Код водоничних веза између два молекула воде (О-Н/О интеракције) највећи број контаката има вредност  $d_{\text{НО}}$  растојања у опсегу 1,8-2,0 Å. То растојање код водоничних веза које су описане као испитиване МЛОН/О интеракције код комплекса углавном је у опсегу 1,6-1,8 Å. Краћа  $d_{\text{НО}}$  растојања сугеришу да су водоничне везе када је вода координована јаче него у случајевима када вода није координована. Октаедарске комплексе карактерише већи број интеракција на дужим  $d_{\text{НО}}$  растојањима него што је то случај за тетраедарске комплексе, што указује да су водоничне везе нешто слабије код октаедарских система.



**Слика 16.** Расподеле  $d_{\text{НО}}$  растојања добијених претрагом CSD.

У циљу испитивања јачине анализираних ОН/О и МЛОН/О водоничних интеракција урађени су детаљни прорачуни. Избор одговарајуће методе и базног сета одређен је на основу њиховог слагања са добијеном енергијом водоничне везе између два молекула воде која је процењена помућу CCSD(T)/CBS методе коришћењем Хелгакерове методе екстраполације. Енергија интеракције НОН/ОН<sub>2</sub> износи  $\Delta E_{\text{CCSD(T)/CBS}} = -4,84 \text{ kcal/mol}$ . Са овом вредношћу најбоље слагање добијено је коришћењем MP2 методе и def2-QZVP базиса ( $\Delta E = -4,77 \text{ kcal/mol}$ ), тако да су сви прорачуни урађени овом методом.

За поменуте интеракције тетраедарских комплекса испитиване су неутрални и наелектрисани аква комплекси  $\text{Zn}^{2+}$  јона –  $[\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  и  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ . Ови модел-системи, као и модел-систем за интеракцију између два молекула воде, приказани су на **слици 17**. Испитивани мономери су прво оптимизовани, па је систематски мењано растојање између два кисеоникова атома, при чему су оптимизовани мономери били фиксирани. Израчунате енергије водоничних веза као и дужине  $d_{\text{НО}}$  растојања за сваки модел-систем са **слике 17** дате су у **табели 3**.



**Слика 17.** Модел-системи за анализу водоничних веза: (а) НОН/ОН<sub>2</sub>, (б)  $[\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]/\text{OH}_2$ , (в)  $[\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{O})_3]^+/\text{OH}_2$  и (г)  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}/\text{OH}_2$ .

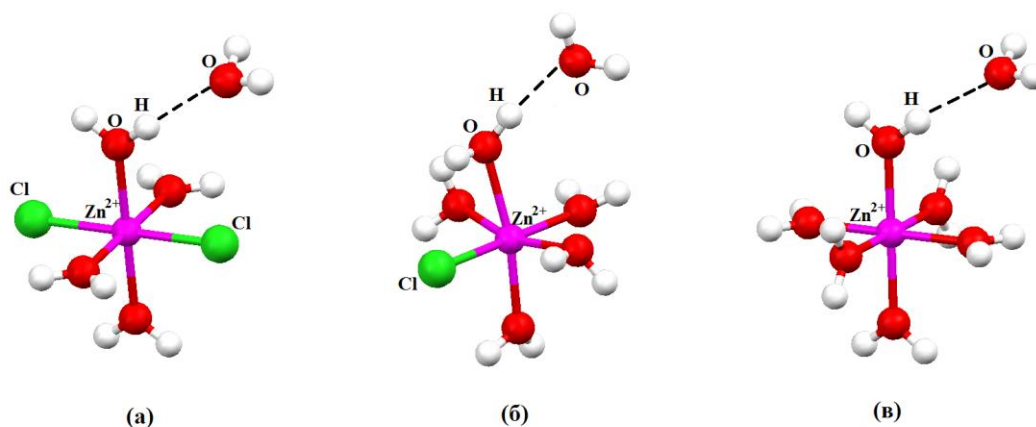
**Табела 3.** Израчунате енергије  $\Delta E$  водоничних веза за два молекула воде, односно између молекула воде и тетраедарских комплекса  $Zn^{2+}$ , као и одговарајућа  $d_{H-O}$  растојања. Модел-системи за прорачуне су приказани на **слици 17**.

	Оптимизоване геометрије мономера	
	$\Delta E$ (kcal/mol)	$d_{H-O}$ (Å)
HOH/OH <sub>2</sub>	-4,4	1,94
[ZnCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]/OH <sub>2</sub>	-9,2	1,73
[ZnCl(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> /OH <sub>2</sub>	-15,8	1,73
[Zn(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> /OH <sub>2</sub>	-24,0	1,63

Уочава се да су водоничне интеракције знатно јаче код координоване у односу на некоординовану воду, чак и када је комплекс неутралан. Очекивано је да су те интеракције доста јаче када потичу од наелектрисаних комплекса, што је и доказано прорачунима.

Дужине  $d_{H-O}$  растојања добијене прорачунима у потпуној су сагласности са растојањима која су добијена геометријском анализом података из претраге CSD. Наиме, квантохемијски прорачуни показују да су  $d_{H-O}$  растојања у опсегу од 1,6 до 1,9 Å, док се претрагом добија опсег од 1,6 до 1,8 Å.

Октаедарски комплекси цинка за које су испитиване MLOH/O водоничне интеракције са молекулом воде су *trans*-[ZnCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>], [ZnCl(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>+</sup> и [Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>. Модел-системи анализираних димера приказани су на **слици 18**. Као и за тетраедарске комплексе, и за октаедарске комплексе су сви мономери потпуно оптимизовани и прорачуни су урађени за фиксирани геометрије два мономера при чему је само мењано растојање између два назначена атома кисеоника. Добијени резултати квантохемијских прорачуна дати су у **табели 4**.



**Слика 18.** Модел-системи за анализу водоничних веза:

(a)  $trans-[ZnCl_2(H_2O)_4]/OH_2$ , (б)  $[ZnCl(H_2O)_5]^+/OH_2$  и (в)  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}/OH_2$ .

**Табела 4.** Израчунате енергије  $\Delta E$  водоничних веза између два молекула воде, односно између молекула воде и октаедарских комплекса  $Zn^{2+}$ , као и одговарајућа  $d_{H-O}$  растојања. Модел-системи су приказани на **слици 18**.

	Оптимизоване геометрије мономера	
	$\Delta E$ (kcal/mol)	$d_{H-O}$ (Å)
HOH/ $OH_2$	-4,4	1,94
$trans-[ZnCl_2(H_2O)_4]/OH_2$	-5,4	1,84
$[ZnCl(H_2O)_5]^+/OH_2$	-12,2	1,73
$[Zn(H_2O)_6]^{2+}/OH_2$	-18,7	1,73

Анализом резултата добијених прорачунима за октаедарске комплексе констатован је исти тренд као и код тетраедарских комплекса када су у питању MLOH/O водоничне интеракције. Знатно су веће енергије интеракција када је молекул воде лиганд у октаедарским комплексима цинка(II) (**табела 4**) у поређењу са енергијом OH/O интеракције (**табела 3**). Очекивано, та енергија расте са порастом наелектрисања самог комплекса. Комплекси граде водоничне везе на краћим растојањима у односу на растојање када је молекул воде некоординан.

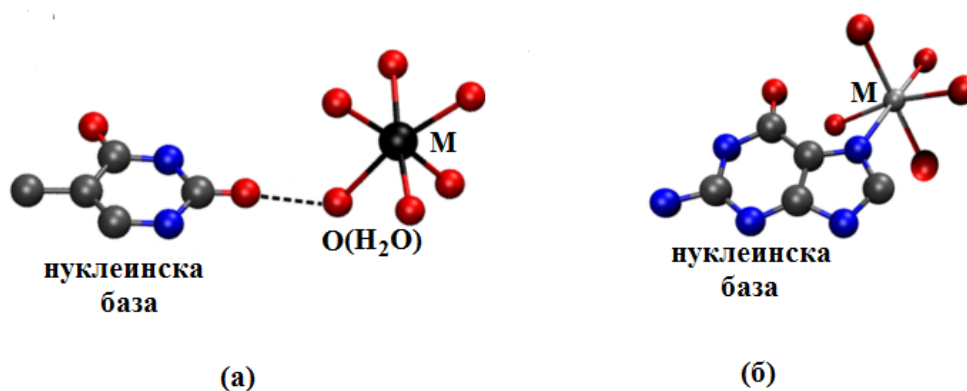
Поређењем јачина водоничних веза за тетраедарске (табела 3) и октаедарске комплексе (табела 4) уочава се да су те везе јаче када је координациони број комплекса четири. Ово је још једно у низу добрих слагања података добијених претрагом CSD (слика 16) са подацима добијеним на основу прорачуна. Дужина  $d_{\text{H-O}}$  растојања је највећа за некоординовани молекул воде (1,94 Å), док је код комплекса краћа. Опсег  $d_{\text{H-O}}$  растојања за тетраедарске комплексе је 1,63-1,73 Å, док је за октаедарске комплексе 1,73-1,84 Å. Ово је у потпуној сагласности са подацима добијеним претрагом CSD који показују да су водоничне везе нешто јаче код тетраедарских у односу на октаедарске комплексе.

### 1.2.2. Утицај координације воде на водоничне везе између воде и нуклеинских база

Нуклеинске базе могу градити водоничне везе са молекулима воде, али и са молекулима воде који су координовани за јоне метала. Такође, постоји и директна координација кисеоника или азота нуклеинских база за јоне метала. Велики утицај на стабилност ДНК имају управо молекули воде, јер молекул хеликса није стабилан у гасовитој фази или неком неполарном растварачу.<sup>79,80</sup> Формирање водоничних веза у биолошким системима веома је важно за спаривање нуклеинских база у ДНК, исправну репликацију, процес транскрипције, као и за само формирање секундарних структура биополимера.<sup>81</sup>

С обзиром на велики утицај и значај формирања водоничних веза код нуклеинских база, Зарић и сарадници<sup>82</sup> детаљно су испитали утицај координације воде на понашање и јачину водоничних интеракција између нуклеинских база и воде. Анализирани су резултати добијени претрагом Протеинске базе података (PDB) и квантнохемијским прорачунима. Претрагом PDB добијене су кристалне структуре које садрже нуклеинске базе и молекул воде у близини тих база. Применом одговарајућих критеријума издвојене су структуре које садрже водоничне везе између некоординоване воде као донора атома водоника и нуклеинске базе (кисеоника или азота на бази) као акцептора атома водоника.

Добијене су и структуре са водоничном везом између координоване воде и нуклеинске базе. Коначно, претрагом су издвојене и све структуре које садрже јон метала директно везан за нуклеинску базу, како би се испитао њихов значај и учесталост. Модел-системи коришћени за претрагу PDB приказани су на **слици 19**.

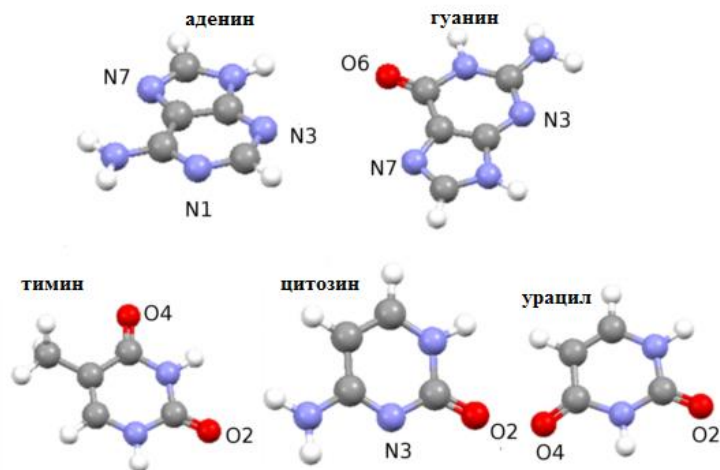


**Слика 19.** Модел-системи за претрагу PDB: (а) водоничне интеракције нуклеинске базе и некоординоване/координоване воде (донор атома водоника је атом кисеоника молекула воде); (б) координација нуклеинске базе за јон метала.

Пронађено је 2402 структуре претрагом PDB са 115198 водоничних веза између нуклеинских база и некоординоване воде, односно 4623 водоничних веза између нуклеинских база и координоване воде. У овим интеракцијама донор водоника је атом кисеоника молекула воде, а акцептори су атоми кисеоника или азота у нуклеинским базама, као што је означено на **слици 20**. Анализом расподеле растојања  $d$  ( $d_{ON}$  или  $d_{OO}$ ) за некоординовану воду установљено је да постоји максимум у опсегу 2,8-2,9 Å, док се тај максимум за координовану воду налази између 2,7 и 2,8 Å. Краћа  $d$  растојања за водоничне интеракције координоване воде указују да су те интеракције јаче неко у случајевима када је вода некоординована. Постоји 15 различитих метала за које је вода координована, а најчешће су то Mg (47,8%), Sr (19,2%), Na (11,9%) и Ca (9,6%).

Претрагом PDB која обухвата све јоне метала директно везане за нуклеинске базе добијено је 3398 интеракција. Нуклеинске базе су најчешће

директно везане за јоне Na (30,4%), K (21,4%), Sr (16,5%), Mg (11,8%) и Mn (6,4 %). Већу тенденцију ка директном везивању показују једновалентни јони Na и K од двовалентних јона метала.



Слика 20. Геометрије нуклеинских база и њихова интерагујућа места (означени атоми кисеоника и азота).

Ради процене енергије водоничних веза урађени су квантохемијски прорачуни на одређеним модел-системима. Молекул воде је донор атома водоника који учествује у грађењу водоничне везе, док су атоми азота или кисеоника на нуклеинским базама акцептори водоника. Како би се избегле додатне интеракције воде и нуклеинске базе, у модел-системима водонична веза има линеарну оријентацију, а угао између равни нуклеинске базе и равни молекула воде износи  $90^\circ$ . Сви мономери (молекул воде, нуклеинске базе и хексааква комплекси) потпуно су оптимизовани појединачно. Енергије интеракција су рачунате систематским мењањем растојања  $d$  ( $d_{ON}$  или  $d_{OO}$ ) између фиксираних геометрија оптимизованих мономера. Изабрана метода прорачуна је B3LYP-D3/def2-TZVP (са BSSE корекцијом), јер је показала добро слагање са веома прецизном CCSD(T)/CBS методом (MacKie и DiLabio метода).<sup>83</sup>

У **табели 5** приказани су подаци добијени прорачунима за интеракције нуклеинских база са некоординованом водом и са комплексом  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ . На основу прорачуна показано је да су јаче интеракције присутне код система који су

координовани у односу на некоординоване системе. Израчунате енергије интеракција нуклеинских база и некоординоване воде крећу се у опсегу од -4,63 до -8,69 kcal/mol, док је за системе нуклеинских база и аква комплекса метала тај опсег од -6,66 до -49,96 kcal/mol. Када је у питању  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  комплекс, водоничне везе су јаче него код система са  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$  комплексом, што је и очекивано.

**Табела 5.** Израчунате енергије водоничних веза  $\Delta E$  и  $d$  растојања између нуклеинских база и молекула воде, односно координоване воде у комплексу  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Прорачуни су урађени на B3LYP-D3/def2-TZVP нивоу са BSSE корекцијом. У табели су наведене скраћене ознаке нуклеинских база: А – аденин, G – гуанин, Т – тимин, С – цитозин, U – урацил.

Некоординовани молекул воде									
База	Положај	$\Delta E$ (kcal/mol)	$d$ (Å)	Положај	$\Delta E$ (kcal/mol)	$d$ (Å)	Положај	$\Delta E$ (kcal/mol)	$d$ (Å)
A	N3	-7,25	2,9	N1	-7,96	2,9	N7	-8,69	2,9
G	N3	-7,50	2,9	O6	-5,56	3,0	N7	-6,32	3,0
T	O2	-4,73	3,0	O4	-5,12	3,0	/	/	/
C	O2	-6,13	2,9	N3	-8,20	2,9	/	/	/
U	O2	-4,63	3,0	O4	-4,86	3,0	/	/	/
Координовани молекул воде – комплекс $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$									
База	Положај	$\Delta E$ (kcal/mol)	$d$ (Å)	Положај	$\Delta E$ (kcal/mol)	$d$ (Å)	Положај	$\Delta E$ (kcal/mol)	$d$ (Å)
A	N3	-25,19	2,6	N1	-25,61	2,6	N7	-22,78	2,6
G	N3	-12,93	2,6	O6	-38,44	2,6	N7	-49,36	2,8
T	O2	-24,91	2,6	O4	-27,69	2,6	/	/	/
C	O2	-38,78	2,8	N3	-36,17	2,6	/	/	/
U	O2	-23,05	2,6	O4	-27,83	2,6	/	/	/

Израчуната  $d$  растојања ( $d_{\text{NO}}$  и  $d_{\text{OO}}$ ) краћа су код водоничних веза које граде комплекси од оних које граде некоординована вода. То је у сагласности са јачином водоничних интеракција, тј. што су јаче интеракције очекује се да су  $d$  растојања краћа. Израчуната  $d$  растојања су у опсегу 2,9-3,0 Å за некоординовану воду, односно 2,6-2,9 Å за координовану воду. То је у сагласности са вредностима  $d$  растојања добијених претрагом PDB.



У симулацијама молекулске динамике за 24 структуре РНК<sup>84</sup> доказано је да када су присутни јони  $\text{Na}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , јони магнезијума се смештају ближе ланцу РНК него јони натријума. Закључак је да су експерименталне структуре стабилније у присуству  $\text{Mg}^{2+}$  него  $\text{Na}^+$ . То је вероватно последица формирања јачих интеракција између нуклеинских база и комплекса магнезијума.<sup>82</sup>

### 1.3. Катјон- $\pi$ интеракције

#### 1.3.1. Природа катјон- $\pi$ интеракција

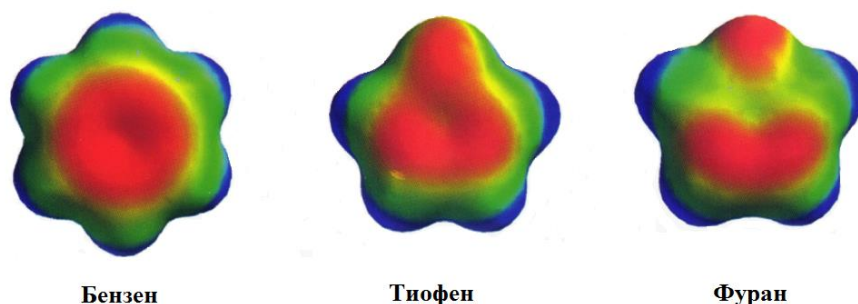
Нековалентне интеракције омогућавају и неопходне су за постојање течног и чврстог агрегатног стања. Једна од највише проучаваних и анализираних нековалентних интеракција је водонична веза. Она, дакле, представља најважнију нековалентну интеракцију. Испитиване су и друге слабе интеракције као што су хидрофобне интеракције, дисперзионе интеракције, халогено везивање, анјон- $\pi$  интеракције, интеракције соног моста,  $\text{CH}-\pi$ ,  $\text{NH}-\pi$ ,  $\text{OH}-\pi$  и  $\text{SH}-\pi$  интеракције.<sup>85-</sup><sup>94</sup> Од великог броја нековалентних интеракција, последњих година издвојиле су се две веома значајне, а то су  $\pi$ - $\pi$  стекинг интеракције и катјон- $\pi$  интеракције.<sup>95-108</sup> Уочен је њихов велики утицај на контролу структуре и функцију макромолекула.

Важна истраживања у гасном стању утврдила су фундаменталну природу катјон- $\pi$  интеракција.<sup>109</sup> Енергија интеракције катјона  $\text{Li}^+$  и бензена износи  $-38 \text{ kcal/mol}$ , док је енергија интеракције  $\text{NH}_4^+$  и бензена  $-19 \text{ kcal/mol}$ . Ове интеракције су знатно јаче од интеракција код димера бензена или комплекса вода-бензен. Године 1981. доказано је да енергија интеракције  $\text{K}^+$  јона и бензена износи  $-19 \text{ kcal/mol}$ , док је енергија интеракције  $\text{K}^+$  јона и воде  $-18 \text{ kcal/mol}$  у гасовитој фази.<sup>110</sup> Дакле, када је катјон  $\text{K}^+$  у гасовитом стању и „бира“ између молекула воде и бензена, он ће „изабрати“ бензен, иако вода има слободне електронске парове и велики диполни момент. Постојање електростатичких јон-квадруполних интеракција са бензеном и јон-индукованих диполних интеракција доприноси јачини катјон- $\pi$  интеракција.

Иако су катјон- $\pi$  интеракције јаче у гасовима, оне нису занемарљиве у растворима и биолошким системима. Доказано је да катјон- $\pi$  интеракције могу повећати енергију везивања за  $2-5 \text{ kcal/mol}$ , што их чини конкурентним водоничним везама и интеракцијама јонских парова у системима протеин-протеин и лек-терапијски циљни биомолекул. У суштини, катјон- $\pi$  интеракције представљају електростатичко привлачење позитивног јона и негативно

наелектрисаног облака  $\pi$  система. Као јаке интеракције могу имати значајан утицај на структуру свог окружења. У зависности од природе катјона, који може бити координован или некоординован, као и природе  $\pi$  акцептора, опсег јачине катјон- $\pi$  интеракција је прилично велики.<sup>98</sup>

Бројна истраживања, а нарочито катјон- $\pi$  интеракција у гасовитој фази, показују да електростатика има значајну, а некада и најдоминантнију улогу при њиховом формирању. Први доказ за то је поређење везивних енергија катјона алкалних метала и бензена (**табела 6**).  $\text{Li}^+$  као најмањи катјон има највећу енергију везивања, док је  $\text{Rb}^+$  најволуминознији катјон и има најмању енергију везивања са молекулом бензена. Када би поларизабилност, дисперзионе интеракције или пренос наелектривања били доминантнији, онда би се очекивало да  $\text{Rb}^+$  има најјаче катјон- $\pi$  интеракције са бензеном. Други доказ су јачине катјон- $\pi$  интеракција једног катјона са различитим ароматичним системима.<sup>111</sup> Поређење катјон- $\pi$  интеракције између катјона  $\text{Na}^+$  и ароматичних молекула бензена, тиофена и фурана у гасовитој фази показује да јачина ових интеракција опада у низу бензен > тиофен > фуран. Електронегативни атом кисеоника и у мањој мери атом сумпора мењају електростатички потенцијал прстена увођењем електропозитивног карактера у областима у суседству хетероатома (**слика 21**). Бензен гради јаче катјон- $\pi$  интеракције од наведена два  $\pi$  система. Прорачуни методом MP2/6-31G\*\* показују да је енергија катјон- $\pi$  интеракције  $\text{Na}^+$  и бензена -27,1 kcal/mol,  $\text{Na}^+$  и тиофена -22,8 kcal/mol, док је за  $\text{Na}^+$  и фуран једнака -21,0 kcal/mol.<sup>98</sup>



**Слика 21.** Приказ мапа електростатичког потенцијала за бензен, тиофен и фуран (израчунато методом MP2/6-31G\*). Вредности електростатичког потенцијала крећу се од -20,0 kcal/mol (црвена боја) до +20,0 kcal/mol (плава боја).

Табела 6. Енергије везивања (kcal/mol) катјона и  $\pi$  система у гасовитој фази.

Експериментална мерења					
јон	молекул	енергија везивања <sup>а</sup>	јон	молекул	енергија везивања <sup>а</sup>
Li <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	38,3 <sup>б</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F	(14,4) <sup>в</sup>
Na <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	28,0	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub>	(13,0) <sup>в</sup>
K <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	19,2	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	10,0
K <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	17,9	NMe <sub>4</sub> <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	9,4
Al <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	35,2	NMe <sub>4</sub> <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	9,5
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	19,3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	21,0
Резултати прорачуна					
јон	молекул	енергија везивања <sup>г</sup>	јон	молекул	енергија везивања <sup>г</sup>
Li <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	48,3 <sup>д</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	19,1 <sup>д</sup>
Li <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	39,5 <sup>ђ</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	17,9 <sup>з</sup>
Li <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	24,3 <sup>д</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	16,3 <sup>и</sup>
Na <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	29,5 <sup>д</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	17,2 <sup>и</sup>
Na <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	24,4 <sup>ђ</sup>			22,2 <sup>ј</sup>
Na <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	27,1 <sup>е</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	19,0 <sup>к</sup>
Na <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F	20,0 <sup>е</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	20,5 <sup>к</sup>
Na <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	26,9 <sup>е</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F	11,4 <sup>и</sup>
Na <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	31,8 <sup>е</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	20,5 <sup>к</sup>
Na <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> BH <sub>2</sub>	24,4 <sup>е</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	10,9 <sup>и</sup>
Na <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	21,5 <sup>е</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	19,4
Na <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN	15,7 <sup>е</sup>	NMe <sub>4</sub> <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	15,4 <sup>д</sup>
K <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	15,0 <sup>д</sup>	NMe <sub>4</sub> <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	10,2 <sup>з</sup>
K <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	19,2 <sup>ђ</sup>	NMe <sub>4</sub> <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	10,8 <sup>к</sup>
Rb <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	15,8 <sup>ђ</sup>	NMe <sub>4</sub> <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	8,4 <sup>и</sup>
Al <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	39,0 <sup>ж</sup>			11,3 <sup>ј</sup>
			NMe <sub>4</sub> <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	11,9 <sup>к</sup>
			NMe <sub>4</sub> <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	10,7 <sup>и</sup>
					16,3 <sup>ј</sup>
			NMe <sub>4</sub> <sup>+</sup>	индол	15,8 <sup>к</sup>
			NMe <sub>4</sub> <sup>+</sup>	индол	11,7 <sup>и</sup>

<sup>а</sup>  $\Delta H$ , ако није другачије наглашено;<sup>б</sup> енергија израчуната из  $\Delta G^\circ$  при чему је  $\Delta S^\circ = 23$  eu;<sup>в</sup> непозната геометрија – можда не садржи катјон- $\pi$  комплекс;<sup>г</sup>  $\Delta H$  вредности;<sup>д</sup> MP2/6-31G\*\*//MP2/6-31G\*;<sup>ђ</sup> 6-31G\*\* за C и H; STO-3G\* за јон;<sup>е</sup> MP2/6-31G\*\*//MP2/6-31G\*\*;<sup>ж</sup> MP2/6-31G\*\*;<sup>з</sup> MP2/6-311+G\* са корекцијама;<sup>и</sup> HF/3-21G;<sup>ј</sup> кориговано за BSSE и дисперзиону енергију;<sup>к</sup> MP2/6-31G\*\*//MP2/3-21G-MP2.

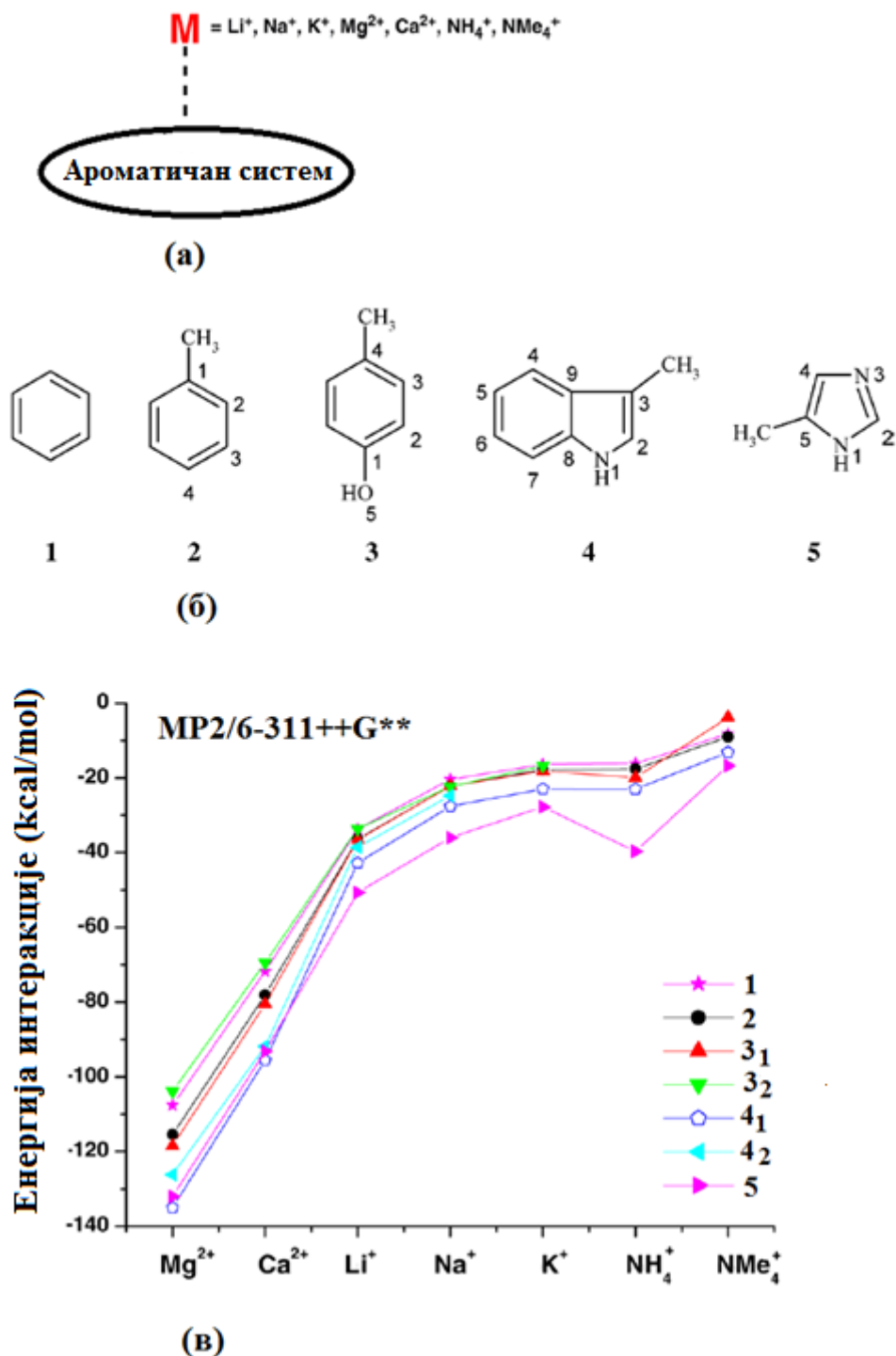
Зависност јачине катјон- $\pi$  интеракција од врсте ароматичног система детаљно је анализирана од стране Dougherty-ја и сарадника.<sup>112</sup> За серију од 11 ароматичних једињења, варирања у енергијама катјон- $\pi$  везивања за  $\text{Na}^+$  јон су последица варирања у електростатичкој компоненти везивања. Важно је нагласити да катјон- $\pi$  интеракције нису у потпуности електростатичке природе. Наиме, део укупне везивне енергије који је електростатичке природе углавном зависи од природе  $\pi$ -система. На пример, око 60% везивне енергије  $\text{Li}^+$  и етена потиче од електростатичког привлачења.<sup>113</sup> Слично је и када су у питању катјон- $\pi$  интеракције  $\text{Na}^+$  и бензена.<sup>112</sup> Међутим, за катјон- $\pi$  интеракцију у систему  $\text{Na}^+$  и 1,3,5-трифлуоробензена електростатичка компонента је занемарљива. Упркос свему овоме, веома је поуздано користити мапе електростатичког потенцијала као квантитативни водич за јачину и геометрију ових интеракција, нарочито при предвиђању тренда јачине катјон- $\pi$  интеракција истог катјона са низом сличних ароматичних система.

Поред електростатичке, на јачину катјон- $\pi$  везивања утичу и друге компоненте. Оне некада могу имати и већи допринос од електростатичког привлачења. Неелектростатичке компоненте углавном су везане за поларизабилност ароматичног система, нпр. интеракције јона и индукованог дипола у  $\pi$ -систему. Веома важне су и интеракције дозор-акцептор, интеракције преноса наелектрисања и дисперзионе силе.

C-H везе у једноставним  $\pi$ -системима представљају диполе јер је  $sp^2$  хибридизовани угљеник електронегативнији од водоника. Код молекула високе симетрије повезивањем оваквих дипола настају квадруполи који могу послужити као водич за предвиђање катјон- $\pi$  интеракција и њихове геометрије. Ипак, катјон- $\pi$  интеракције не могу се поистоветити са јон-квадрупол интеракцијама пре свега јер катјон- $\pi$  интеракције не зависе много од удаљености интерагујућег катјона и  $\pi$ -система, док јон-квадрупол интеракције доста зависе од овог растојања. Катјон- $\pi$  интеракције се оптимално јављају на кратким растојањима и њихова енергија се не мења много повећањем тог растојања. Изједначавањем катјон- $\pi$  и јон-квадрупол интеракција игноришу се остали фактори као што је дисперзија и јон-

индуковане диполне интеракције које могу дати значајан допринос енергији везивања.

Ради утврђивања утицаја врсте катјона и преферентног места везивања за ароматичан молекул, урађена је систематска анализа везивања катјона за ароматичне бочне ланце.<sup>114</sup> Испитивани су следећи катјони:  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NMe}_4^+$ . На **слици 22** приказани су сви коришћени модел-системи за ову анализу. Испитивана је и региоселективност везивања свих наведених катјона за ароматичне системе. Ковалентно везивање протона за угљенике ароматичних молекула потпуно се разликује од везивања осталих катјона метала, као и амонијум-јона који граде катјон- $\pi$  и катјон-хетероатом интеракције. Наиме,  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NMe}_4^+$  формирају  $\text{NH-}\pi$  и  $\text{CH-}\pi$  интеракције са ароматичним системима. Енергије ових  $\text{NH-}\pi$  и  $\text{CH-}\pi$  интеракција веће су од енергије водоничне везе, тако да на оријентацију ароматичних бочних ланаца у протеину доста утиче присуство амонијум-јона. Са графика на **слици 22** јасно се уочава да енергије интеракција опадају у низу  $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ \approx \text{NH}_4^+ > \text{NMe}_4^+$ . Комплексирања протона и јона метала у биолошким системима са ароматичним молекулима су веома различита и треба их сагледати као различите врсте интеракција. Катјон- $\pi$  интеракције имају велики утицај на формирање и функцију супрамолекулских структура.



Слика 22. (а) Шематски приказ модел-система за испитивање катјон-π интеракција, (б) ароматични молекули коришћени у прорачунима и (в) график зависности енергије интеракције од различитих катјон-ароматичних комплекса на MP2/6-311++G\*\* нивоу.

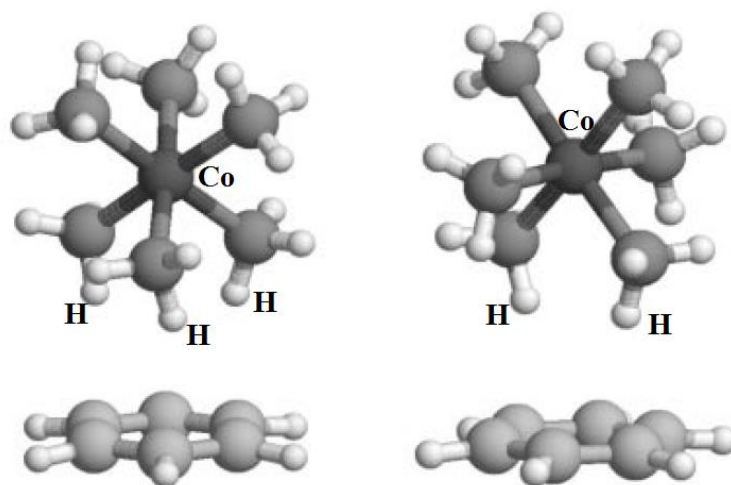
### 1.3.2. Катјон- $\pi$ интеракције комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и бензена

Катјон- $\pi$  интеракције јављају се не само код обичних катјона, већ и код катјона који су део комплекса метала. Наиме, лиганди који су координовани за катјон метала могу интераговати са  $\pi$ -системима. У случају да је  $\pi$ -систем ароматичан, оне се називају метал-лиганд ароматичне катјон- $\pi$  интеракције (MLAC- $\pi$ ). Ово је посебна врста катјон- $\pi$  интеракција, које су по први пут детаљно анализирани од стране Зарић и сарадника.<sup>102-108</sup> Координовањем за катјон метала лиганди постају делимично позитивно наелектрисани, а то делимично позитивно наелектрисање углавном се налази на атомима водоника који интерагују са  $\pi$ -системом. Интеракција атома водоника лиганда са ароматичним системом може се посматрати и као X-H $\cdots\pi$  веза. Позитивно наелектрисање на лиганду јача ову X-H $\cdots\pi$  везу и чини је једном од најјачих X-H $\cdots\pi$  интеракција.

Прорачуни који описују јаке интеракције између комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  и бензена урађени су DFT (Density Functional Theory) методом. Метода B3LYP коришћена је за оптимизацију геометрија и рачунање енергија интеракција, при чему су геометрије оптимизоване са LANL2DZ базним сетом, а енергије израчунате на већем базном сету (6-31G\*\* за све атоме, осим за кобалт где је коришћен LANL2DZ).<sup>104</sup> Најстабилнији конформери су у случајевима када два ( $\eta_2$ ) или три ( $\eta_3$ ) аммин лиганда интерагују са бензеном (слика 23). Геометријском оптимизацијом конформера у коме један аммин лиганд ( $\eta_1$ ) интерагује са бензеном добија се конформер где су три аммин лиганда изнад бензена. Такође, након оптимизације структуре где два атома водоника из једног аммин лиганда интерагују са бензеном добијена је структура где само један атом водоника поменутог аммин лиганда интерагује са бензеном.

Геометрије и енергије два конформера  $\eta_2$  су веома сличне, једино се разликују по оријентацији молекула бензена. Четири оптимизоване структуре  $\eta_3$  међусобно су сличне. Разлика у енергији између  $\eta_3$  и  $\eta_2$  структура је око 2 kcal/mol. На слици 23 приказане су најстабилније структуре  $\eta_3$  и  $\eta_2$  комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, а у табели 7 дате су њихове енергије интеракција и геометријски подаци.





Слика 23. Најстабилније структуре  $\eta_3$  и  $\eta_2$  комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}\text{-C}_6\text{H}_6$ .

Табела 7. Дужине веза (у случају  $\eta_3$  структуре то је просечна дужина веза, осим за  $\text{H}\cdots$ центроид бензена) и енергије везивања најстабилнијих конформера  $\eta_2$  и  $\eta_3$  структура  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}\text{-C}_6\text{H}_6$  комплекса.

	$\eta_2$ структура	$\eta_3$ структура
$\text{N-H}_{\text{инт}}$ [ $\text{\AA}$ ]	1,040	1,037
$\text{Co-N}_{\text{инт}}$ [ $\text{\AA}$ ]	2,023	2,015
$\text{Co-N}_{(\text{cis})\text{неинт}}$ [ $\text{\AA}$ ]	2,025	
$\text{Co-N}_{(\text{trans})\text{неинт}}$ [ $\text{\AA}$ ]	2,052	2,043
$\text{C}_{(\text{бензен})}\cdots\text{H}_{\text{инт}}$ [ $\text{\AA}$ ]	2,224	2,299
$\text{H}_{1\text{инт}}\cdots$ центроид бензена [ $\text{\AA}$ ]	2,513	2,676
$\text{H}_{2\text{инт}}\cdots$ центроид бензена [ $\text{\AA}$ ]	2,513	2,680
$\text{H}_{3\text{инт}}\cdots$ центроид бензена [ $\text{\AA}$ ]		2,727
$\Delta E_2$ <sup>[a]</sup> [kcal/mol]	-31,37	-34,16
$\Delta E_{2\text{Б}}$ <sup>[6]</sup> [kcal/mol]		-32,18

<sup>[a]</sup> Енергије везивања без BSSE корекције

<sup>[6]</sup> Енергије везивања са BSSE корекцијом

Очекивано је да постоје разлике у геометрији катјона  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  и бензена проузроковане постојањем MLAC- $\pi$  интеракција. Услед формирања ових интеракција промениле су се дужине веза у  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  катјону.  $\text{Co-N}$  везе усмерене ка бензену су краће за више од 0,01  $\text{\AA}$ ,  $\text{N-H}$  везе које учествују у овој интеракцији су за 0,01  $\text{\AA}$  дуже. Услед *trans*-ефекта,  $\text{Co-N}$  веза која је у *trans*-положају интерагујуће  $\text{NH}_3$  групе се продужује за 0,009–0,018  $\text{\AA}$ . У самом

бензену С-С везе су за 0,008–0,009 Å дуже, док се дужина С-Н веза не мења услед катјон-π интеракција. Када су упоређена наелектрисања самог  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  катјона и молекула бензена са наелектрисањима катјон-π комплекса, уочено је да постоји пренос електрона са π-система на катјон. Рачунањем наелектрисања показано је да наелектрисање бензена опада, док наелектрисање комплекса расте приликом формирања катјон-π интеракција. Код структуре η<sub>2</sub> просечно наелектрисање на бензену је +0,3077, а код структуре η<sub>3</sub> је +0,3316. Већи пренос електрона у η<sub>3</sub> структури него у η<sub>2</sub> структури последица је јаче интеракције у η<sub>3</sub> структури.<sup>104</sup>

Јакe интеракције између комплекса прелазног метала и ароматичног молекула указују да ова врста интеракција може постојати у свим случајевима где лиганди координовани за метал могу бити у блиском контакту са ароматичним групама. Мала разлика у енергији између различитих конформера указује на велики број узајамних оријентација лиганада и бензена и променљивост конформација које су могуће код MLAC-π интеракција у комплексима метала, металопротеинима, супрамолекулским структурама, као и када ДНК и РНК интерагују са катјонима метала.

### 1.3.3. Катјон-π интеракције комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ са етеном и етином

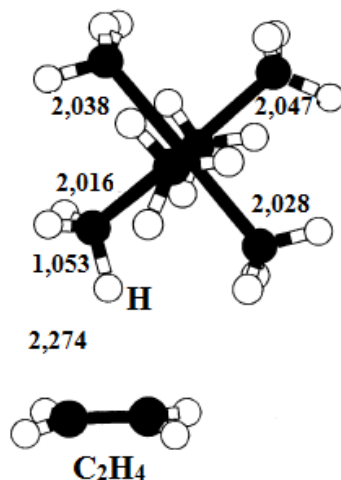
Иако се већи број истраживања о катјон-π интеракцијама бави интеракцијама катјона са ароматичним системима, катјон-π интеракције нису ограничене само на ароматичне групе. Наиме, ове интеракције јављају се и са другим π-системима, као што су двострука и трострука веза. Експериментално је установљено да је везивна енергија  $\text{NH}_4^+-\text{C}_2\text{H}_4$  комплекса -10,0 kcal/mol, а одговарајућа израчуната вредност је -10,9 kcal/mol.<sup>115</sup> Катјон-π интеракције између катјона и изоловане двоструке, односно троструке везе прва је испитивала Зарић.<sup>107</sup> Истраживане су и објашњене интеракције катјона  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  са етеном и етином као π-системима.

Оптимизоване геометрије и конформери  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}-\text{C}_2\text{H}_4$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}-\text{C}_2\text{H}_2$  система добијени су коришћењем В3LYP методе. Геометрије  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  и свих конформера њихових димера потпуно су оптимизоване и

израчунате су њихове енергије везивања B3LYP методом са LANL2DZ базним скупом за све атоме. За најстабилније конформере комплекса етена и етина, енергије везивања израчунате су B3LYP методом са 6-31G\* базним скупом за атоме угљеника, азота и водоника и LANL2DZ базним скупом за кобалт, са BSSE корекцијом.

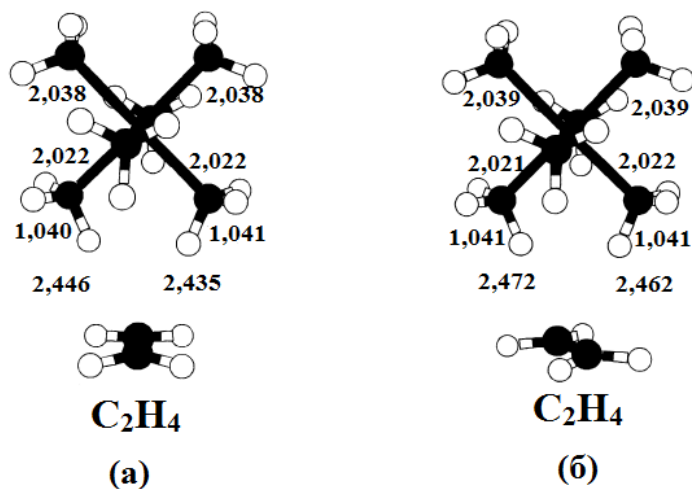
С обзиром на број NH<sub>3</sub> група из катјона [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> које интерагују са π-системом, постоје конформери η<sub>1</sub> (један NH<sub>3</sub> лиганд), η<sub>2</sub> (два NH<sub>3</sub> лиганда) и η<sub>3</sub> (три NH<sub>3</sub> лиганда). За сваку од ових структура постоје различите оријентације етена и етина у односу на катјон, тако да постоји велики број конформера. Формирање катјон-π интеракција узрокује промене у геометријама катјона и π-система. N-H веза која интерагује са π-системом продужује се за 0,01 Å, док се Co-N веза те NH<sub>3</sub> групе скраћује за 0,01 Å. Такође, Co-N веза која је у *trans*-положају у односу на интерагујућу NH<sub>3</sub> групу дужа је за око 0,005 Å због постојања *trans*-ефекта. Код етена се C-H веза продужује за 0,003 Å, а код етина за 0,005 Å.

Најстабилнији конформер η<sub>1</sub> структуре комплекса [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> приказан је на **слици 24**. Дужина интерагујуће N-H везе је 1,053 Å, док је дужина одговарајуће Co-N везе 2,016 Å. Ово уједно представља најдужу N-H везу, односно најкраћу Co-N везу од свих веза израчунатих η<sub>1</sub>, η<sub>2</sub> и η<sub>3</sub> конформера за овај систем. Објашњење за ову појаву проистиче из чињенице да се ова катјон-π интеракција формира само између једног Н атома и π-система. Дакле, ово је јака интеракција, што показује и веома кратко растојање између интерагујућег водониковог атома и центра двоструке везе (2,274 Å). Израчуната енергија везивања овог η<sub>1</sub> конформера је -15,31 kcal/mol.



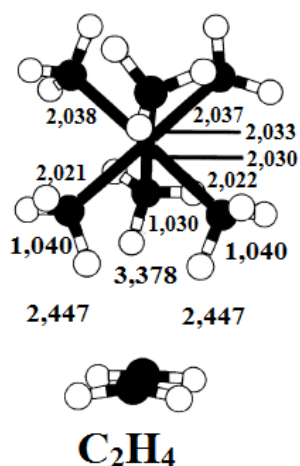
**Слика 24.** Најстабилнији конформер  $\eta_1$  структуре комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}\text{-C}_2\text{H}_4$ .  
Растојања приказана на слици дата су у  $\text{\AA}$ .

Урађени прорачуни показују да су најстабилнији конформери  $\eta_2$  када су интерагујући водоникови атоми усмерени са стране у односу на двоструку везу. Код конформера на **слици 25а** интеракције обе  $\text{NH}_3$  групе веома су сличне. Растојање једног атома водоника до центра двоструке везе је  $2,446 \text{ \AA}$ , док за други атом водоника то растојање износи  $2,435 \text{ \AA}$ . Одговарајуће  $\text{N-H}$  везе су дужине  $1,047 \text{ \AA}$  и  $1,037 \text{ \AA}$ , док су дужине  $\text{Co-N}$  веза  $2,020 \text{ \AA}$  и  $2,023 \text{ \AA}$ . У конформеру приказаном на **слици 25б** угао који заклапају двострука веза етена и права коју чине два *cis*-азота је око  $45^\circ$ , растојања  $\text{H}$  атома до центра двоструке везе су  $2,472 \text{ \AA}$  и  $2,462 \text{ \AA}$ , дужине обе  $\text{N-H}$  везе су исте ( $1,041 \text{ \AA}$ ) и дужине  $\text{Co-N}$  веза су  $2,021 \text{ \AA}$  и  $2,022 \text{ \AA}$ . Израчунате енергије везивања ова два  $\eta_2$  конформера су исте и износе  $-17,09 \text{ kcal/mol}$ .



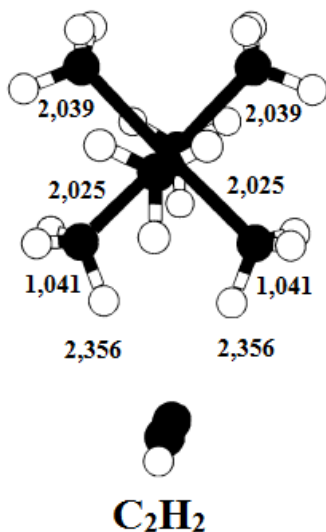
**Слика 25.** Најстабилнији конформери  $\eta_2$  структура комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}\text{-C}_2\text{H}_4$ . Растојања приказана на слици дата су у  $\text{\AA}$ .

Ради проучавања  $\eta_3$  структура комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}\text{-C}_2\text{H}_4$ , урађене су геометријске оптимизације различитих структура у којима три  $\text{NH}_3$  групе интерагују са двоструком везом етена и већина њих је након оптимизације прешла у  $\eta_2$  конформер. Разматрана је само структура  $\eta_3$  конформера приказана на **слици 26**. Две  $\text{NH}_3$  групе формирају јаке интеракције са двоструком везом, док трећа  $\text{NH}_3$  група интерагује веома слабо са етеном. Дужине N-H веза које учествују у јакој интеракцији са  $\pi$  везом етена су  $1,040 \text{ \AA}$ , а Co-N везе су дужине  $2,021 \text{ \AA}$  и  $2,022 \text{ \AA}$ . Код трећег  $\text{NH}_3$  лиганда који гради најслабију интеракцију са двоструком везом одговарајућа N-H веза има дужину  $1,030 \text{ \AA}$ , што је за само  $0,001 \text{ \AA}$  дуже него N-H везе неинтерагујућих аммин лиганда. Одговарајућа дужина Co-N везе је  $2,030 \text{ \AA}$  и она је за  $0,003 \text{ \AA}$  краћа од Co-N везе у *trans*-положају. Енергија везивања овог  $\eta_3$  конформера је  $-17,15 \text{ kcal/mol}$ .



**Слика 26.** Конформер  $\eta_3$  структуре комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}\text{-C}_2\text{H}_4$ . Растојања приказана на слици дата су у  $\text{Å}$ .

За комплекс  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}\text{-C}_2\text{H}_2$  проучаване су структуре са једном ( $\eta_1$ ) и две ( $\eta_2$ )  $\text{NH}_3$  групе које формирају интеракције са троструком везом етина. Код  $\eta_3$  конформера постојале би стерне сметње између треће  $\text{NH}_3$  групе и водоника из молекула етина. Конформери  $\eta_3$  након геометријске оптимизације постају  $\eta_2$  конформери и због ових разлога нису анализирани.



**Слика 27.** Најстабилнији конформер  $\eta_3$  структуре комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}\text{-C}_2\text{H}_2$ . Растојања приказана на слици дата су у  $\text{Å}$ .

На **слици 27** приказан је најстабилнији конформер  $\eta_2$  структуре комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}\text{-C}_2\text{H}_2$ , у коме је етин у равни са два *cis*-азота. Ове две  $\text{NH}_3$  групе интерагују подједнако јако са етином. Растојања интерагујућих атома водоника до центра троструке везе краћа су него код  $\eta_2$  конформера комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}\text{-C}_2\text{H}_2$  (2,356 Å), док су N-H везе дуже (1,041 Å). Описани  $\eta_2$  конформер представља једину структуру етин- $\pi$  комплекса која је стабилнија од одговарајуће структуре етен- $\pi$  комплекса. Разлог томе је одсуство стерних сметњи између атома водоника у етину и интерагујућих  $\text{NH}_3$  група. Енергија везивања овог  $\eta_2$  конформера је -17,60 kcal/mol. Комплекс етина има нешто већу енергију везивања јер етин има већи квадруполни моменат од етена.

Упоређивање наелектрисања слободног комплексног јона  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , етена и етина са наелектрисањима у катјон- $\pi$  комплексима показује да постоји пренос електронске густине са  $\pi$  система на катјон. Прорачуни укупног наелектрисања групе, добијеног сумирањем појединачних наелектрисања на атомима који чине групу, показују да се наелектрисања на етену и етину повећавају, а на катјонском комплексу смањују када постоји катјон- $\pi$  интеракција између њих. Позитивно наелектрисање на етену у конформеру приказаном на **слици 26** је 0,194 и на етину у конформеру приказаном на **слици 27** је 0,209. Мало већи пренос наелектрисања у етин- $\pi$  комплексу у сагласности је са јачом интеракцијом етина са катјоном  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  и већом енергијом везивања у односу на етен. Позитивно наелектрисање на кобалту смањује се за око 0,02 услед постојања катјон- $\pi$  интеракција. Веће смањење позитивног наелектрисања дешава се на атомима водоника из  $\text{NH}_3$  група које интерагују са етеном и етином и то смањење износи око 0,04.

#### **1.3.4. Интрамолекулске метал-лиганд ароматичне катјон- $\pi$ интеракције код комплекса прелазних метала**

Испитивањима катјон- $\pi$  интеракција са катјонским комплексима метала у кристалним структурама ДНК и РНК молекула утврђено је да интеракције двовалентних катјона са  $\pi$ -системима база доприносе стабилизацији

конформација ДНК и РНК које не садрже стекинг интеракције.<sup>116,117</sup> Катјон- $\pi$  интеракције стабилизују конформације металопротеина и у неким случајевима могу бити директно укључене у механизам ензимских реакција које се одвијају на металу. Ове метал-лиганд ароматичне катјон- $\pi$  интеракције откривене су претраживањем кристалних структура металопротеина у Протеинској банци података (Protein Data Bank).<sup>106</sup> У кристалима органометала постоје интрамолекуларске интеракције између атома водоника и  $\pi$ -система.<sup>116</sup>

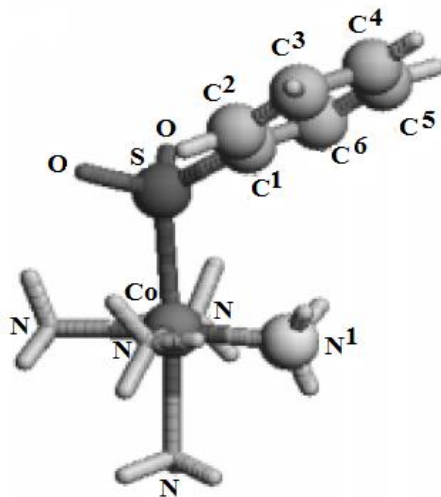
Зарић и сарадници<sup>105</sup> доказали су да постоје МЛАС- $\pi$  интеракције између лиганата који су координовани за метал и ароматичних група које су координоване за тај исти метал. Претрагом Кембричке базе структурних података установљено је да постоје овакве интеракције у кристалима комплекса метала, па су урађени и квантохемијски прорачуни на модел-системима. Сви комплекси метала са овим МЛАС- $\pi$  интеракцијама подељени су у две групе у зависности од броја веза између  $\pi$ -система и централног металног јона. Прву групу чине комплекси метала код којих је ароматична група везана за атом који је координован за метал. Дакле, у овој групи постоје само две везе између метала и ароматичне групе. Сви комплекси код којих је ароматична група одвојена од метала преко више од две везе сврстани су у другу групу.

У првој групи ароматични органски лиганд може наградити МЛАС- $\pi$  интеракције једино са другим лигандом који је у *cis*-положају. Анализа кристалних структура показала је да је у кристалима комплекса ароматична група везана за хетероатоме: N, P, S, Si и Sb. Истовремено, ови хетероатоми везани су за централни јон метала датог комплекса. Атом угљеника ароматичног прстена који је најближи интерагујућем водонику везан је за хетероатом и најближи је металу ( $C^1$  на **слици 28**).

Структура BZSACS је пример комплекса који припада овој групи и приказана је на **слици 28**. У овом октаедарском комплексу за кобалт је координовано пет  $NH_3$  лиганата и атом сумпора из бензенсулфинато лиганда. МЛАС- $\pi$  интеракције јављају се између фенилног прстена и два атома водоника  $NH_3$  лиганда у *cis*-положају. Удаљености ова два водоника до најближих угљеника су 3,16 Å и 2,83 Å, док торзиони угао  $C^1-S-Co-N^1$  износи 15,8°, што је повољно за



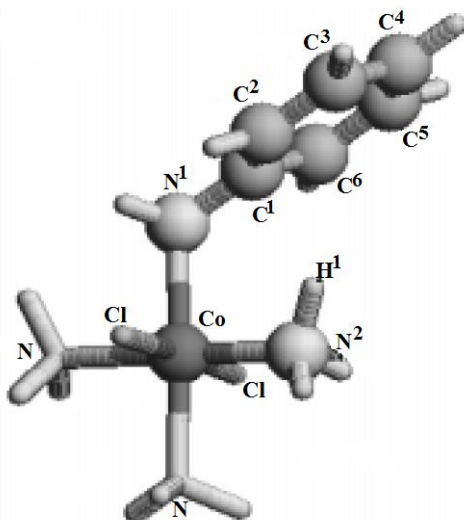
MLAC- $\pi$  интеракције. У овим комплексима лиганди немају много слободе да прилагоде своју међусобну оријентацију. Услед стерних ограничења, међусобна оријентација ароматичног прстена и интерагујућег атома водоника лиганда у *cis*-положају је таква да су атом водоника и тежак атом близу атома C<sup>1</sup> ароматичног прстена, тј. даље од његовог центра.



**Слика 28.** BZSACS структура комплекса са интрамолекулском MLAC- $\pi$  интеракцијом.

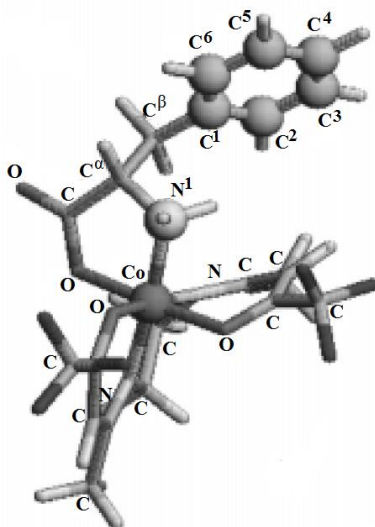
Као одговарајући модел-систем за проучавање ове врсте интеракција коришћен је комплекс  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)]^+$ . Ароматични лиганд је анилин и у његовом *cis*-положају су два  $\text{NH}_3$  лиганда и два Cl лиганда. Након оптимизација увек се добија се структура у којој је ароматични прстен изнад  $\text{NH}_3$  групе. Геометрија овог модел-система након оптимизације приказана је на **слици 29**. Торзиони угао C<sup>1</sup>-N<sup>1</sup>-Co-N<sup>2</sup> у овој структури износи 2,6°. Н<sup>1</sup> атом интерагује са ароматичним прстеном и само је он окренут ка том прстену. Растојање C<sup>1</sup>...Н<sup>1</sup> износи 2,269 Å, док је удаљеност C<sup>1</sup>...N<sup>2</sup> 2,965 Å. Модел-систем у коме је торзиони угао C<sup>1</sup>-N<sup>1</sup>-Co-Cl фиксиран и износи 2,6°, дакле са ароматичним прстеном окренутим ка атому хлора, представља геометрију са одбојним интеракцијама. Наиме, разлика у енергији за геометрије у којима је ароматични прстен анилина изнад  $\text{NH}_3$  и Cl лиганда је 7,28 kcal/mol. У првој структури постоје привлачне интеракције између прстена и парцијално позитивно наелектрисаног Н<sup>1</sup> атома, док су у другој одбојне због близине Cl лиганда и ароматичног прстена.

Дакле, разлика у енергији не потиче само од привлачних MLAC- $\pi$  интеракција, већ и од одбојних. Аутори су проценили да је енергија MLAC- $\pi$  интеракција око половине ове разлике, између 3,5 и 4,0 kcal/mol.



**Слика 29.** Геометрија модел-система  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)]^+$  који је коришћен за рачунање интрамолекуларске MLAC- $\pi$  интеракције.

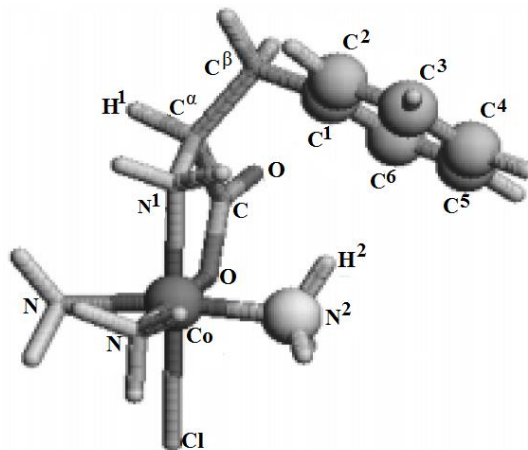
У другој групи највише има структура код којих између ароматичног лиганда и јона метала постоје четири везе. Код структура са неколико веза између метала и ароматичног прстена постоји могућност да MLAC- $\pi$  интеракције гради атом водоника из суседног лиганда или из самог лиганда који садржи прстен. Кристална структура VAFSIE је пример где се јављају MLAC- $\pi$  интеракције унутар истог лиганда (**слика 30**). Торзиони угао  $\text{C}^1\text{-C}^\beta\text{-C}^\alpha\text{-N}^1$  је  $-52,8^\circ$  и због постојања стерних сметњи атом угљеника најближи интерагујућем водонику је атом  $\text{C}^1$ . Растојање  $\text{C}^1\text{-H}$  износи 2,33 Å, те представља једно од најкраћих C-H растојања у структурама из ове друге групе.



**Слика 30.** VAFSIE структура комплекса са интрамолекулском MLAC- $\pi$  интеракцијом.

За описивање MLAC- $\pi$  интеракција код структура из ове групе проучаван је  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_3\text{Phe}]^+$  комплекс као модел-систем (**слика 31**). У фенилаланинато-лиганду постоје три конформације фенилног прстена које се могу дефинисати торзионим углом  $\text{C}^1\text{-C}^\beta\text{-C}^\alpha\text{-N}^1$ . Идеалне вредности овог торзионог угла су  $60^\circ$ ,  $-60^\circ$  и  $180^\circ$ . Користећи ове вредности торзионог угла као почетне геометрије за оптимизацију, након оптимизације добијене су геометрије са угловима  $49,8^\circ$ ,  $-50,8^\circ$  и  $-143,6^\circ$ . У првом конформеру, где је торзиони угао  $49,8^\circ$ , постоје MLAC- $\pi$  интеракција између лиганата и MLAC- $\pi$  интеракција са *cis*- $\text{NH}_3$  лигандом. Опсег израчунатих растојања код међулигандних MLAC- $\pi$  интеракција исти је као и код испитиваних кристалних структура. У случају интеракције фенилног прстена са  $\text{NH}_3$  лигандом у *cis*-положају, израчунато C-H растојање је краће од већине C-H растојања у кристалним структурама. То није случај са израчунатим C-N растојањем које је дуже него већина C-N растојања пронађених у кристалним структурама. У конформеру са торзионим углом  $-50,8^\circ$  постоји само једна интеракција међу лигандима, док код трећег конформера не постоји интеракција ове врсте. Други конформер је стабилнији од трећег за  $3,63 \text{ kcal/mol}$ , док је први конформер са две MLAC- $\pi$  интеракције стабилнији за  $7,61 \text{ kcal/mol}$ . Закључено је да у првом конформеру стабилизација од  $3,5 \text{ kcal/mol}$  потиче од

интеракције између лиганата, док стабилизацију од око 4 kcal/mol даје интеракција фенилног прстена и  $\text{NH}_3$  лиганда у *cis*-положају.



**Слика 31.** Геометрија модел-система  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_3\text{Phe}]^+$  који је коришћен за рачунање интрамолекуларске МЛАС- $\pi$  интеракције.

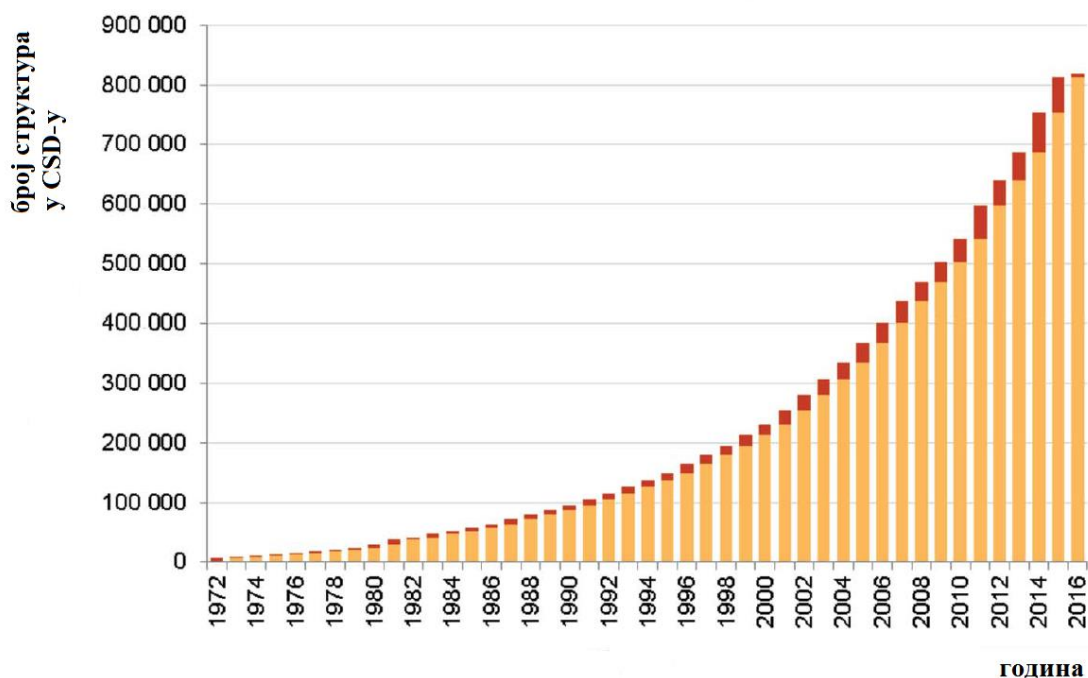
**2. ПРОУЧАВАЊЕ  
НЕКОВАЛЕНТНИХ  
ИНТЕРАКЦИЈА МЕТОДОМ  
ХЕМИЈСКЕ ИНФОРМАТИКЕ  
И КВАНТНОХЕМИЈСКИМ  
МЕТОДАМА**

## 2.1. Кембричка база структурних података (CSD)

Кембричка база структурних података (Cambridge Structural Database, CSD) представља водећу светску колекцију кристалних структура малих молекула и непроцењив је извор за проучавање кристала.<sup>118</sup> Наиме, CSD пружа јединствен и обиман извор тродимензионалних структурних информација. Она садржи све објављене органске и органометалне кристалне структуре малих молекула чије су структуре одређене кристалографским техникама.<sup>119</sup> Кристалне структуре у овој бази немају више од 500 атома различитих од водоника.<sup>120</sup> Све ове кристалне структуре решене су неутронском дифракцијом или дифракцијом X-зрака на монокристалима или праху, при чему су познати подаци о јединичној ћелији, координатама атома и утачњавању. У циљу добијања свеобухватних податка о монокристалима, доступни су параметри ћелије и сви расположиви подаци чак и када су координате атома непознате. Структуре у облику праха без познатих координата могу се пронаћи у Међународном центру за податке о дифракцији (International Centre for Diffraction Data (ICDD)).<sup>119</sup> Постојањем CSD омогућено је лако упоређивање структура и стицање нових сазнања и увида тим поређењима.<sup>118</sup>

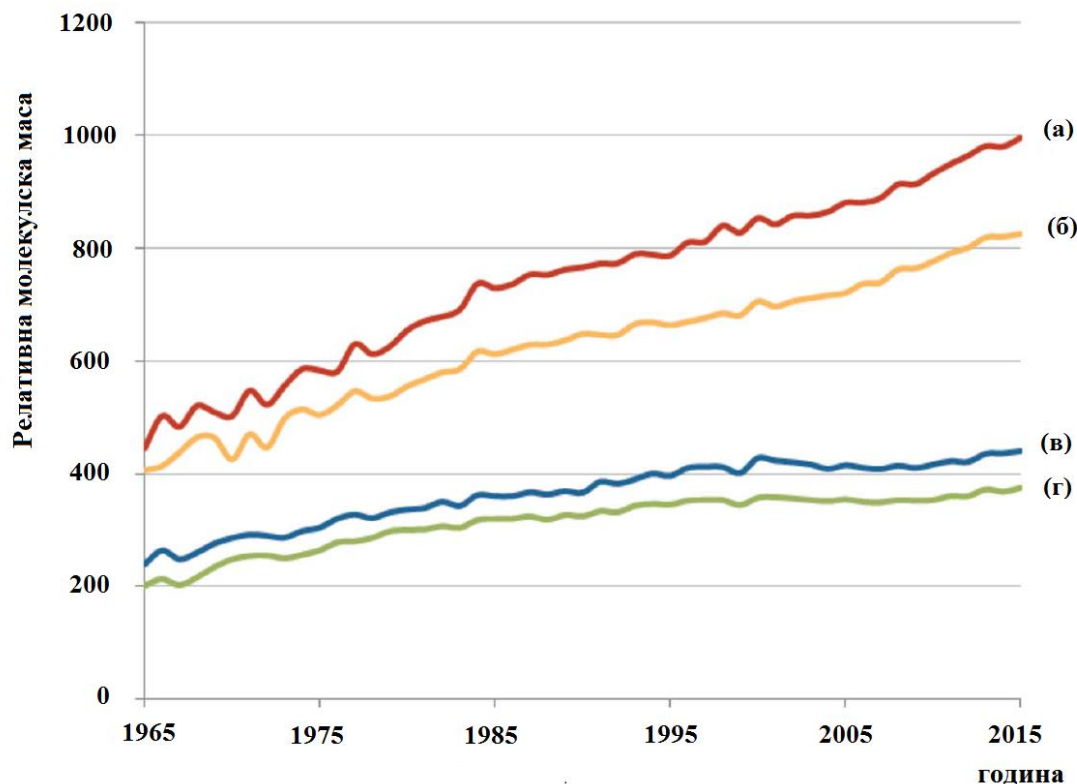
Кембрички центар за кристалографске податке (Cambridge Crystallographic Data Centre – CCDC) створио је и има стални надзор над Кембричком базом структурних података још од њеног оснивања 1965. године. Он обезбеђује континуирано архивирање кристалних структура и на тај начин омогућује да оне буду свима на располагању.

На **слици 32** приказана је кумулативна брзина раста CSD за период од 1972. до 2016. године. Уочава се да је експанзија раста броја унетих структура скоро експоненцијална. У 2017. години превазиђена је цифра од 900000 структура у Кембричкој бази структурних података.



**Слика 32.** Графички приказ пораста броја објављених структура у CSD по годинама.

Последњих десетак година удео органских или органометалних структура у свим новообјављеним структурама остао је прилично константан.<sup>119</sup> То су структуре које садрже прелазне метале, лантаноиде, актиноиде, или Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Po. Међутим, уочено је да се током година променила сложеност структура које се објављују. Прецизније, просечан број атома по структури, тј. релативна молекулска маса испитиваних молекула сада је много већа него раније (слика 33).



**Слика 33.** Графички приказ пораста молекулске масе објављених структура у CSD по годинама: (а) просечна (на годишњем нивоу) молекулска маса понављајућег мотива органометалних структура, (б) просечна (на годишњем нивоу) молекулска маса најтежег молекула у понављајућем мотиву органометалних структура, (в) просечна (на годишњем нивоу) молекулска маса понављајућег мотива органских структура и (г) просечна (на годишњем нивоу) молекулска маса најтежег молекула у понављајућем мотиву органских структура.

Развојем CSD почео је и развој програма за претраживање, проналажење, анализу и визуелизацију података које она садржи. Почетак развоја поменутих програма био је крајем седамдесетих година двадесетог века, док су знатна побољшања учињена током осамдесетих година.<sup>121</sup> Побољшања су се огледала у постојању могућности дводимензионалног и тродимензионалног претраживања базе, као и могућности откривања интермолекулских невезивних контаката. Почетком овог века развијена су два нова програма за претраживање и визуелизацију Кембричке базе структурних података, а то су ConQuest и Mercury.<sup>122</sup> ConQuest је програм за претраживање CSD у коме се тражена



структура нацрта и одреде се критеријуми претраге, док је Mercury програм за визуелизацију кристалних структура са могућностима проналажења мрежа интермолекулских контаката.

Велики значај постојања ове базе структурних података доказало је и откривање потпуно нових типова нековалентних интеракција. Наиме, анализом CSD пронађене су CH- $\pi$ <sup>91,87,88</sup> и стекинг интеракције хелатних прстенова,<sup>99-101</sup> паралелне интеракције молекула воде и бензена,<sup>71</sup> стекинг интеракције прстенова формираних водоничним везивањем,<sup>123-125</sup> паралелне интеракције ароматичних молекула на великим хоризонталним померањима<sup>38-42,126-128</sup> и катјон- $\pi$  интеракције комплекса прелазних метала.<sup>102,103,105-108</sup>

## 2.2. Квантнохемијске методе

Рачунарска хемија врши нумеричке симулације хемијских структура и реакција помоћу основа физике. Тиме омогућава хемичарима да проучавају хемијске појаве помоћу рачунара и пружа им информације које је тешко добити путем експеримената или запажања. Рачунарска хемија омогућава рачунање особина хемијског система, нарочито структуре и енергије анализираног система и његовог спектроскопског „потписа“.<sup>129</sup> Модерне технике рачунарске хемије имају примену у веома различитим подручјима, као што су синтеза лекова, дизајн катализатора, хемија чврстог стања, биохемија ензима, итд.

### 2.2.1. Шредингерова једначина

Временски независна Шредингерова једначина<sup>130</sup> дата је у облику:

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \quad (1)$$

где је  $\hat{H}$  оператор Хамилтонијан,  $\Psi$  је таласна функција која дефинише квантнохемијски систем. *Ab initio* методе рачунају атомске и молекулске структуре директно из првих принципа квантне механике, без употребе параметара који су изведени на основу експеримената. *DFT* методе апроксимирају таласну функцију функцијом густине и енергију изводе из електронске густине. Хамилтонијан се може раздвојити на два доприноса укупној енергији, допринос кинетичке енергије ( $T$ ) и допринос потенцијалне енергије ( $V$ ). Сходно томе, за Хамилтонијан важи једначина 2:

$$\hat{H} = T + V \quad (2)$$

Општи израз за  $\hat{H}$  представљен је у једначини 3, где је  $\hbar$  Планкова константа ( $h$ ) подељена са  $2\pi$ ,  $m_e$  је маса електрона,  $M_A$  је маса језгра  $A$ ,  $e$  је константа елементарног наелектрисања и  $Z_M$  је редни број атома.

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{e^2 Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{e^2 Z_A Z_B}{r_{AB}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^M \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3)$$

Овај израза за Хамилтонијан може се превести у применљивију форму сједињавањем константи и он добија следећи облик:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{1}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{1}{r_{AB}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^M \frac{1}{r_{ij}} \quad (4)$$

Употребом једначине 4 добија се енергија изражена у јединицама Хартри ( $1h = 27,2 \text{ eV}$ ). У изразима 3 и 4 први члан представља оператор кинетичке енергије електрона, док је други члан оператор кинетичке енергије језгара. Трећи члан је потенцијална енергија која потиче од привлачних електростатичких интеракција

између језгара и електрона, док четврти члан дефинише потенцијалну енергију која потиче од одбојних електростатичких интеракција између језгара у вишеатомским системима. Коначно, пети члан ових једначина представља корелациону енергију електрона која је обрнуто зависна од удаљености између  $i$ -тог и  $j$ -тог електрона ( $r_{ij}$ ). Шредингерова једначина даје тачна решења само за најједноставније системе као што су атом водоника и једноелектронски системи, хармонични осцилатор и сл. За вишеелектронске системе јавља се проблем јер је последњи члан једначина 3 и 4 немогуће раздвојити. Због тога се уводе апроксимације како би се добила приближна решења Шредингерове једначине.

С обзиром да је маса језгара хиљаду пута већа од масе електрона, може се сматрати да се језгра не крећу. Односно, вишеелектронски системи могу се посматрати као системи у којима се електрони крећу око фиксних положаја језгара. Како су језгра статична, њихова кинетичка енергија је једнака нули и потенцијална енергија која потиче од њиховог одбијања је константна. Користећи ову, тзв. Борн-Опенхајмерову (Born-Oppenheimer) апроксимацију<sup>131</sup>, Хамилтонијан и таласна функција постају функције само координата електрона. На основу овога Шредингерова једначина може се представити у поједностављеном облику једначином 5:

$$\hat{H}_{\text{elec}} \Psi_{\text{elec}} = E_{\text{elec}} \Psi_{\text{elec}} \quad (5)$$

где је  $E_{\text{elec}}$  електронска енергија, док се Хамилтонијан  $\hat{H}_{\text{elec}}$  може представити изразом 6:

$$\hat{H}_{\text{elec}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^M \frac{1}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^M \frac{1}{r_{ij}} + \hat{V}_{\text{NN}} \quad (6)$$

Четврти члан једначине 6 је потенцијал који потиче од одбијања језгара који имају фиксиране координате.

### 2.2.2. Хартри-Фокова (Hartree-Fock) метода

Таласна функција  $\Psi$  за систем који садржи  $N$  електрона имала би облик представљен једначином 7:

$$\Psi(1,2, \dots N) = \chi_1(1)\chi_2(2) \dots \chi_N(N) \quad (7)$$

где  $\chi$  представља једноелектронску функцију електрона која је названа спин-орбитала. Таласне функције морају задовољавати Паулијев принцип, што значи да таласна функција мора бити антисиметрична у односу на промену координата или спина електрона. Таласна функција изражена у облику једначине 7 представља Хартријев производ. Због неслагања Хартријевог производа и принципа антисиметричности, најбоље је таласну функцију за вишеелектронски систем представити у облику детерминанте коју је предложио Слејтер<sup>132,133</sup> (J. C. Slater) и која је у сагласности са Паулијевим принципом (једначина 8).

$$\Psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_n(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \dots & \chi_n(n) \end{vmatrix} \quad (8)$$

У овој детерминанти  $\chi_1(1)$  је спин-орбитала и она описује функцију која зависи од просторне функције  $(x,y,z)$  и спинске функције  $(\xi)$  електрона који је означен са „1“. Члан  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  испред детерминанте представља фактор који нормира таласну функцију.

$$\chi_1(x, y, z, \xi) = \Psi_1(\xi) \quad (9)$$

У Хартри-Фоковој теорији, спин-орбитале се користе као апроксимација таласне функције, и једначина самосагласног поља дата је изразом 10:

$$\mathbf{F}_i \chi_i = \varepsilon_i \cdot \chi_i \quad (10)$$

У овој једначини  $\mathbf{F}_i$  представља једноелектронски Фоков оператор,  $\chi_i$  су Хартри-Фокове молекулске орбитале и  $\varepsilon_i$  је енергија Хартри-Фокових орбитала. Фоков оператор дат је изразом 11:

$$\mathbf{F}_i = h_i + \sum_i^N [2J_i - K_i] \quad (11)$$

где су

$$J_i(1) = \int \chi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2) d\tau_2 \quad (12)$$

$$K_i(1)\chi_j(1) = \left[ \int \chi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2) d\tau_2 \right] \chi_j(1) \quad (13)$$

Једноелектронски оператор  $h_i$  састоји се од кинетичке енергије електрона и енергетског потенцијала који настаје при интеракцији између језгра и електрона. Једначином 12 представљен је Кулонов (Coulomb) интеграл  $J_i$  и он описује одбојне силе између два електрона које повећавају укупну енергију система. За разлику од Кулоновог интеграла, интеграл измене ( $K_i$ ) доприноси снижавању енергије система. Наиме, он представља измену електрона у спин-орбиталама.

Системска грешка која се јавља у Хартри-Фоковој методи потиче од тога што она не узима у обзир електронску корелацију. Наиме, електрони међусобно усклађују кретање и координате једног електрона зависе од координата других

електрона. Хартри-Фокова метода ову корелацију електрона посматра у усредњеном пољу електрона и то је разлог што израчунате Хартри-Фокове енергије имају већу вредност од правих вредности. Једна од пост-Хартри-Фокових метода која исправља ову грешку је пертурбациона Молер-Плесетова (Møller-Plesset) метода.

### 2.2.3. Молер-Плесетова (Møller-Plesset) пертурбациона теорија

Теорија пертурбације<sup>134,135</sup> омогућава алтернативно решење за проналажење корелационе енергије. Ова теорија дели Хамилтонијан проучаваног система на два дела, основни ( $H_0$ ) и пертурбациони ( $H_1$ ).

$$H = H_0 + \lambda H_1 \quad (14)$$

У једначини 14,  $\lambda$  представља параметар који има вредности између нуле и јединице и њиме се дефинише јачина пертурбације. Молер-Плесетова теорија пертурбације<sup>136</sup> често се користи у прорачунима електронских структура. У овој теорији  $H_0$  представља збир једноелектронскох Фокових оператора

$$H_0 = \sum_{i=1}^n f_i \quad (15)$$

где је  $n$  број базних функција, а  $f_i$  представља Фоков оператор. Израз за пертурбациони део таласне функције дат је једначином 16:

$$H_1 = \sum_i \sum_{j>i}^{pop\ pop} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \sum_{j>i}^{pop\ pop} \left( J_{ij} - \frac{1}{2} K_{ij} \right) \quad (16)$$

Услов да се примени пертурбациона теорија и израчуна корелациона енергија је да се одреди основни Хамилтонијан  $H_0$ . Наиме, основни Хамилтонијан представља таласну функцију нултог реда и HF детерминанту, па је његова енергија збир енергија молекулских орбитала. Дакле, енергија по MP1 методи је уствари потпуно иста као HF енергија. Електронска корелација укључена је тек применом MP2 методе.

У пракси се чешће користе нижи редови теорије пертурбације и у многим случајевима резултати HF и MP2 метода се драстично разликују. Обично MP2 метода прецењује енергију корелације, али и често даје боље резултате од MP3, нарочито када се користе базни скупови средњих величина. Ове корекције су пертурбационе, те се повећањем реда пертурбације не добијају тачнији резултати.<sup>137</sup> Најчешће се користи MP2 метода, док се методе вишег реда од MP4 због захтевности прорачуна врло ретко користе.

#### **2.2.4. Теорија функционала густине (Density Functional Theory – DFT)**

DFT<sup>138</sup> метода при израчунавању електронске структуре рачуна електронску корелацију тако што је укључује у параметризацију функционала. Разлог због којег је ова метода све популарнија у хемијским истраживањима протеклих неколико деценија је тај што даје задовољавајуће прецизне резултате по приступачној цени. Ова метода заснована је на примени двеју теорема Хоенберга и Кона.<sup>139</sup> Прва теорема тврди да су својства основног стања вишеелектронског система одређена електронском густином која зависи само од три просторне координате. Друга теорема дефинише функционал енергије за систем и доказује да електронска густина која минимализује тоталну енергију укупног функционала представља тачну густину основног стања. Ове теореме показују да постоји функционал који даје тачну енергију основног стања из електронске густине. Са друге стране, на основу ових теорема не може се добити одговор на питање како да одредимо тај функционал.

Кон-Шамова<sup>140</sup> теорија функционала густине уврстила је орбитале у прорачуне, тако да се електронска густина може се израчунати из Кон-Шамових орбитала изразом 17.

$$\rho = \sum_{i=1}^{N_{elec}} |\Psi_i|^2 \quad (17)$$

Овом теоријом предложено је да фиктивни систем са неинтерагујућим електронима има исту електронску густину као и реалан систем у коме електрони интерагују. Енергија која се описује у функционалима може се поделити на неколико чланова и дата је изразом 18.

$$E[\rho(r)] = T_{ni}[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + \Delta T[\rho(r)] + \Delta V_{ee}[\rho(r)] \quad (18)$$

Члан  $T_{ni}$  представља кинетичку енергију неинтерагујућих електрона, док члан  $V_{ne}$  описује енергију интеракције између јазгара и електрона. Класичну интеракцију између електрона описује члан  $V_{ee}$ ,  $\Delta T$  представља корекције кинетичке енергије електрона услед свих интеракција електрона и  $\Delta V_{ee}$  представља корекције за све неklasичне електрон-електрон интеракције. Сабирањем последња два члана из једначине 18 добија се функционал енергије измене и корелације  $E_{xc}[\rho]$ , при чему енергија измене чини већи и битнији део. Циљ теорије функционала густине је проналажење одговарајућих форми за овај функционал и због различитих облика функционала измене и корелације постоје различите DFT методе.

Постоји велики број различитих начина који се могу употребити у циљу добијања приближне форме функционала за енергију измене и корелације. Често је овај функционал подељен на два функционала, тј. на функционал измене и функционал корелације. Апроксимација локалне густине (*Local Density Approximation – LDA*) је најосновнији функционал који описује енергију измене и корелације електрона посматрајући електронску густину као хомогени електронски гас. LDA функционал може бити изненађујуће тачан, нарочито када



је у питању предвиђање структурних својстава, вибрација и јонизационих потенцијала. Примери оваквих функционала су: VNW, PZ81, CP и PW92.

Електронска густина са различитим спином може се разматрати одвојено и у ту сврху користи се функционал апроксимација локалне спинске густине (*Local Spin Density Approximation – LSDA*). Примери ових функционала су: SVWN3, SPWL и SVWN5.

Додавањем нелокалне корекције која укључује градијент густине може се објаснити нехомогеност електронске густине. Постоји много различитих функционала који су кориговани градијентом. Функционал апроксимације градијента густине (*Generalized Gradient Approximation – GGA*) представља у ствари LDA функционал коригован градијентом и даје прецизне геометријске параметре и везивне енергије. DFT прорачуни који укључују GGA функционал веома су ефикасни код прорачуна једињења који садрже d метале. Примери овог типа функционала су: PW, PW91, mPW, O, B, X, P, PBE, mPBE, B86, B88, LYP, BLYP, BP86 и BPBE.

У скорије време развијен је огроман број функционала као што су B3LYP, M06L, M05-2X,  $\omega$ B97X-D и други. Имена многих функционала означавају одређено спаривање функционала измене и функционала корелације. У многим случајева постоје функционали који имају неке Хартри-Фокове корекције у комбинацији са функционалима густине измене и корелације. Овакви функционали називају се хибридни функционали и могу садржати различите „количине“ Хартри-Фокове корекције.

DFT методе су веома рачунарски ефикасне у поређењу са другим методама за корелацију електрона, али не функционишу добро у свим случајевима. Наиме, оне лоше процењују динамичке феномене, ефекте интерференције, итд. DFT обично представља методу избора у циљу постизања одређеног нивоа теорије по нижој цени. Проналажење нових функционала и нових метода унапређује DFT резултате, нарочито оне које укључују корекцију дисперзије. Дакле, оне су осмишљене како би обухватиле што већи број различитих типова проучаваних система.

### **3. ЦИЉ ИСТРАЖИВАЊА И МЕТОДОЛОГИЈА**

Циљ ове дисертације је испитивање утицаја координације молекула воде и амонијака на њихове интеракције са ароматичним системима. Конкретно, детаљно су проучаване ОН/ $\pi$  и паралелно-надоле интеракције између воде и ароматичних прстенова, као и МЛОН/ $\pi$  и паралелно-надоле интеракције између аква комплекса и ароматичних прстенова. Што се тиче молекула амонијака, испитиване су његове NH/ $\pi$  интеракције са ароматичним системима, као и MLNH/ $\pi$  интеракције аммин комплекса са ароматичним системима. Анализирани су геометријски параметри свих набројаних интеракција и њиховим поређењем донети су закључци о утицају координације на поменуте интеракције. Израчунате су јачине интеракција и геометријски параметри у одговарајућим модел-системима. Упоредивањем геометријских параметара добијених прорачунима са подацима добијеним из кристалних структура утврђено је да ли су они у сагласности.

Претрагама Кембричке базе структурних података (Cambridge Structural Database, CSD)<sup>121</sup> пронађене су у кристалним структурама све структуре које у себи садрже наведене интеракције. Претраге су урађене коришћењем програма ConQuest.<sup>122</sup> Детаљном анализом кристалних структура добијени су геометријски параметри који су обрађени статистичком анализом. Такође, корелације геометријских параметара су статистички анализирани. Кристалне структуре и геометријски параметри који описују испитиване интеракције визуелно су анализирани у програму Mercury 2.2.<sup>122,141-143</sup>

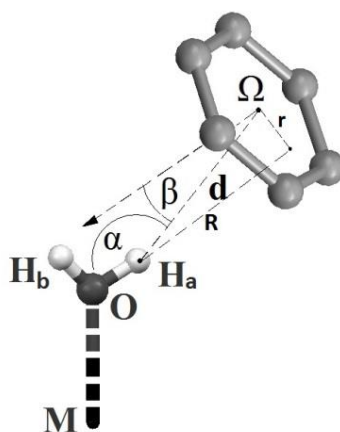
Применом квантнохемијских прорачуна добијене су енергије интеракција за одговарајуће модел-системе. Модел-системи дефинисани су у складу са подацима добијеним из кристалних структура. Прорачуни су урађени у програмским пакетима Gaussian 03,<sup>144</sup> Gaussian 09<sup>145</sup> и ORCA 2.8.<sup>146</sup> Коришћене су *ab initio* методе (MP2<sup>136,147</sup> и CCSD(T)/CBS<sup>148</sup>) и различити DFT<sup>139,140,149,150</sup> функционали (B3LYP, RI-B2PLYP). Употребљавани су Алрихови (R. Ahlrich) def2-QZVP и def2-TZVP базиси, Поплов (J. Pople) 6-31G\*\* базис и Данингов (T. H. Dunning) корелационо-конзистентни базис aug-cc-pVDZ. Енергије интеракција добијене прорачунима на MP2 нивоу кориговане су за грешку услед

суперпозиције базног скупа (Basis Set Superposition Error, BSSE) коришћењем *counterpoise* методе.<sup>151</sup>

**4. ПРОУЧАВАЊЕ УТИЦАЈА  
КООРДИНАЦИЈЕ ВОДЕ НА  
ОН/ $\pi$  ИНТЕРАКЦИЈЕ ИЗМЕЂУ  
ВОДЕ И АРОМАТИЧНИХ  
ПРСТЕНОВА**

#### 4.1. Претрага и анализа кристалних структура из Кембричке базе структурних података

У циљу проналажења међумолекулских ОН/ $\pi$  интеракција између некоординованих или координованих молекула воде са  $C_6$  ароматичним прстеновима, претражена је Кембричка база структурних података (*Cambridge structural Database*, CSD, мај 2010, верзија 5.31).<sup>121</sup> За претраживање базе коришћен је програм ConQuest 1.13.<sup>122</sup>



**Слика 34.** Приказ геометријских параметара коришћених при претрази CSD за ОН/ $\pi$  интеракције воде и ароматичног прстена.  $\Omega$  је центар  $C_6$  ароматичног прстена,  $d$  је растојање између атома водоника у молекулу воде ( $H_a$ ) и центра  $\Omega$ ,  $\alpha$  представља угао  $O-H_a \cdots \Omega$ , а  $\beta$  је угао који заклапа вектор  $H_a \rightarrow \Omega$  са нормалом на равни одговарајућег  $C_6$  ароматичног прстена.  $R$  је нормално растојање између  $H_a$  и равни  $C_6$  прстена, док  $r$  представља хоризонтално померање, односно растојање од центра прстена  $\Omega$  до пројекције  $H_a$  атома на његову равни.

**Слика 34** приказује геометријске параметре претраге при чему су задата три критеријума претраге, а то су:

- 1) растојање  $d < 3,5 \text{ \AA}$ ,
- 2) угао  $\alpha \geq 110^\circ$  и
- 3) угао  $\beta < 30^\circ$ .

Користећи наведене критеријуме, претрагом Кембричке базе структурних података пронађено је 315 структура са 644 интеракција за некоординовану воду, односно 58 структура са 125 интеракција за координовану воду са  $C_6$  ароматичним прстеновима. Како би се испитала врста метала који улазе у састав аква комплекса и сам број MLOH/ $\pi$  интеракција у оквиру истих, свака од 58 структура је додатно анализирана. Резултати су представљени у **табели 8**.

**Табела 8.** Врста јона метала у аква комплексима и број MLOH/ $\pi$  интеракција са  $C_6$  ароматичним прстеновима.

Јон метала	Број интеракција	Јон метала	Број интеракција
Cu(II)	22	Al(III)	2
Ni(II)	18	Mo(VI)	2
Li(I)	13	Os*	2
Mn(II), Mn(III), Mn*	13	Re*	2
Cd(II)	8	Pt(II)	2
Na(I)	8	Sc(III)	2
Mg(II)	7	Tb(III)	2
Pd(II)	6	Tc(V)	2
Zn(II)	6	Rh(I)	1
Co(II)	4	Ru*	1
Ag(I)	2		

\*Оксидациона стања јона метала нису назначена у кристалним структурама

С обзиром да наелектрисање самог система чији је саставни део арил-група утиче на OH/ $\pi$  интеракције, све 644 интеракције некоординоване воде подељене су у три групе према наелектрисању дела са арил-групом. Групу са највећим бројем интеракција, 398 (61,8%), чине системи са арил-групама које су саставни део неутралних молекула. 139 интеракција (21,6%) граде арил-групе које припадају негативним јонима, док су 107 интеракција (16,6%) у оквиру система где су арил-групе саставни део позитивних јона (**табела 9**). Сви геометријски параметри анализирани су одвојено за сваку од ове три групе.

Све MLOH/ $\pi$  (метал-лиганд OH/ $\pi$ ) интеракције које су пронађене у Кембричкој бази структурних података подељене су у две групе: 71 интеракција са неутралним системима и 54 интеракције где су и аква комплекс и арил-група наелектрисани (**табела 9**). Код наелектрисаних система у највећем броју случајева

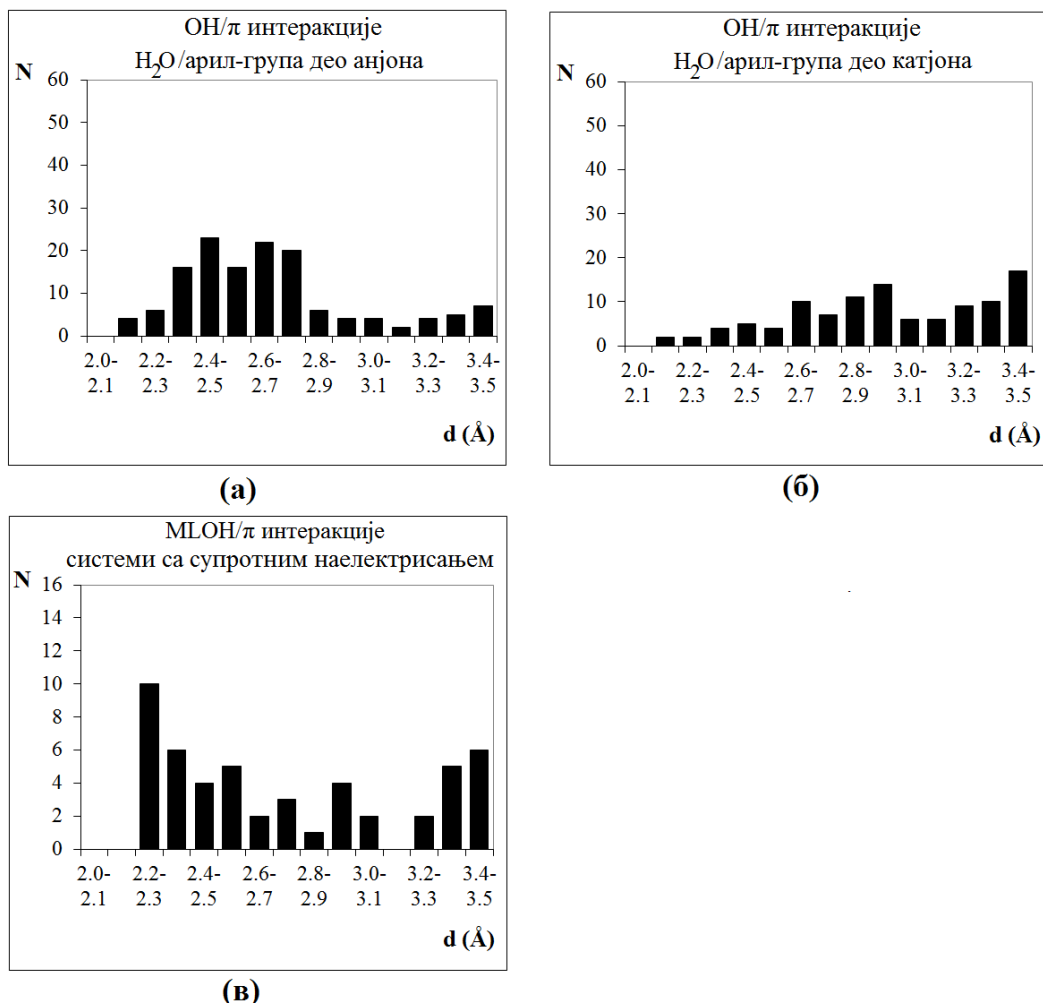
интеракције се формирају између комплекса који су позитивно наелектрисани и арил-група које су део негативних јона. Таквих интеракција је чак 50 од укупно 54.

**Табела 9.** Подела ОН/ $\pi$  интеракција према наелектрисању система којима припадају  $C_6$  ароматични прстенови и МЛОН/ $\pi$  интеракција према наелектрисању система којима припадају аква комплекси метала и  $C_6$  ароматични прстенови.

ОН/ $\pi$ и МЛОН/ $\pi$ интеракције	
Q H <sub>2</sub> O / Q арил-група	
Укупно контаката	644
0 / 0	398
0 / -	139
0 / +	107
Q аква комплекс / Q арил-група	
Укупно контаката	125
0 / 0	71
+ / - или - / +	54

Расподеле растојања  $d$  за ОН/ $\pi$  интеракције (слика 35а и 35б) указују да су та растојања углавном краћа када је арил-група део негативног јона него када је у саставу позитивног јона. Код позитивних ароматичних прстенова максимуми расподеле су на 2,9-3,0 Å и на 3,4-3,5 Å, док су те вредности код негативних ароматичних прстенова знатно мање. Наиме, они се тада јављају на растојањима 2,4-2,5 Å и 2,6-2,7 Å. Расподела  $d$  растојања за МЛОН/ $\pi$  интеракције (слика 35в) у системима позитиван аква комплекс/негативна арил-група показује изражен максимум на 2,2-2,3 Å, што указује на знатно јаче интеракције на краћим растојањима.



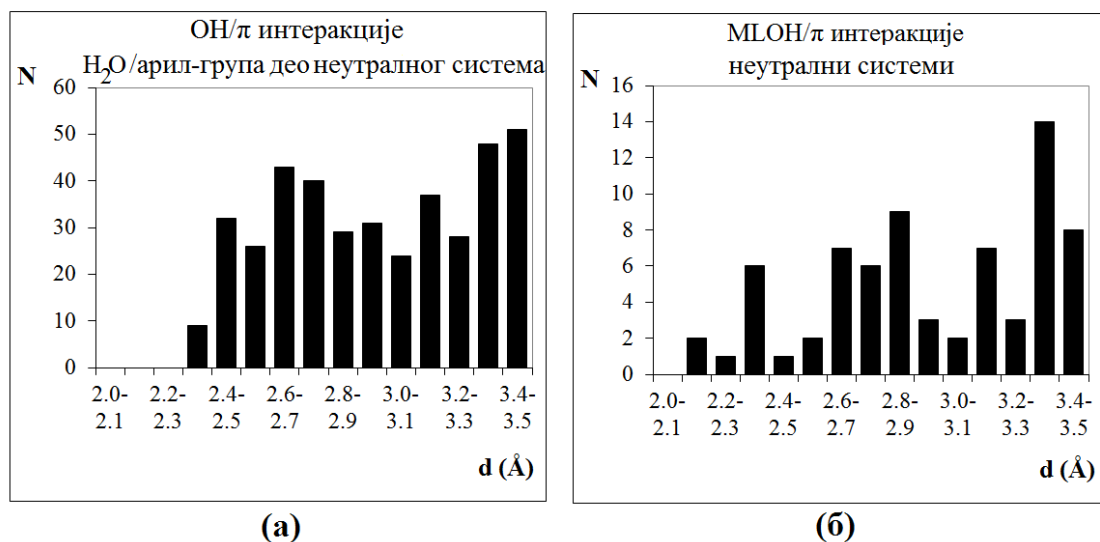


**Слика 35.** Расподеле растојања  $d$  за ОН/π интеракције некоординоване воде са ароматичним прстеновима у негативно наелектисаним врстама (а), са ароматичним прстеновима у позитивно наелектисаним врстама (б), односно за MLOH/π интеракције позитивних аква комплекса и ароматичних прстенова у негативно наелектисаним системима (в).

Поређењем расподела на **слици 35** уочено је да се краћа растојања  $d$  најчешће јављају код позитивно наелектисаних комплекса метала са координованом водом и негативних врста чији је саставни део арил-група (**слика 35в**). Та растојања су доста краћа у односу на  $d$  растојања за некоординовану воду и арил-групу која је део анјона (**слика 35а**). У интеракцијама некоординоване воде са арил-групом у негативним врстама мала фракција има растојања  $d$  испод 2,3 Å, док у интеракцијама координоване воде са супротно наелектисаним врстама велика фракција интеракција има растојања  $d$  испод 2,3 Å. Може се

закључити да је посматрани  $H_a$  атом (слика 34) ближи ароматичном прстену у структурама када су ти прстенови део негативне врсте. То је и очекивано, с обзиром да је најповољније када је донор  $H$  атома (координована вода) позитивно наелектрисан, а акцептор (арил-група) негативно наелектрисан. Негативна арил-група има већу електронску густину и бољи је акцептор водоника.

Одговарајуће расподеле растојања  $d$  за  $OH/\pi$  и  $MLOH/\pi$  интеракције у пронађеним кристалним структурама где је арил-група део неутралног система приказане су на слици 36. У расподелама  $d$  вредности у кристалним структурама са некоординованом водом и неутралном арил-групом уочена су два максимума, на  $2,6\text{--}2,8 \text{ \AA}$  и  $3,3\text{--}3,5 \text{ \AA}$  (слика 36а), док се за структуре са координованом водом јављају наглашен максимум на  $3,3\text{--}3,4 \text{ \AA}$  и два додатна максимума на  $2,3\text{--}2,4 \text{ \AA}$  и  $2,8\text{--}2,9 \text{ \AA}$  (слика 36б). Ова три максимума не указују на јасну преференцију одређених  $d$  вредности за грађење  $MLOH/\pi$  интеракција.



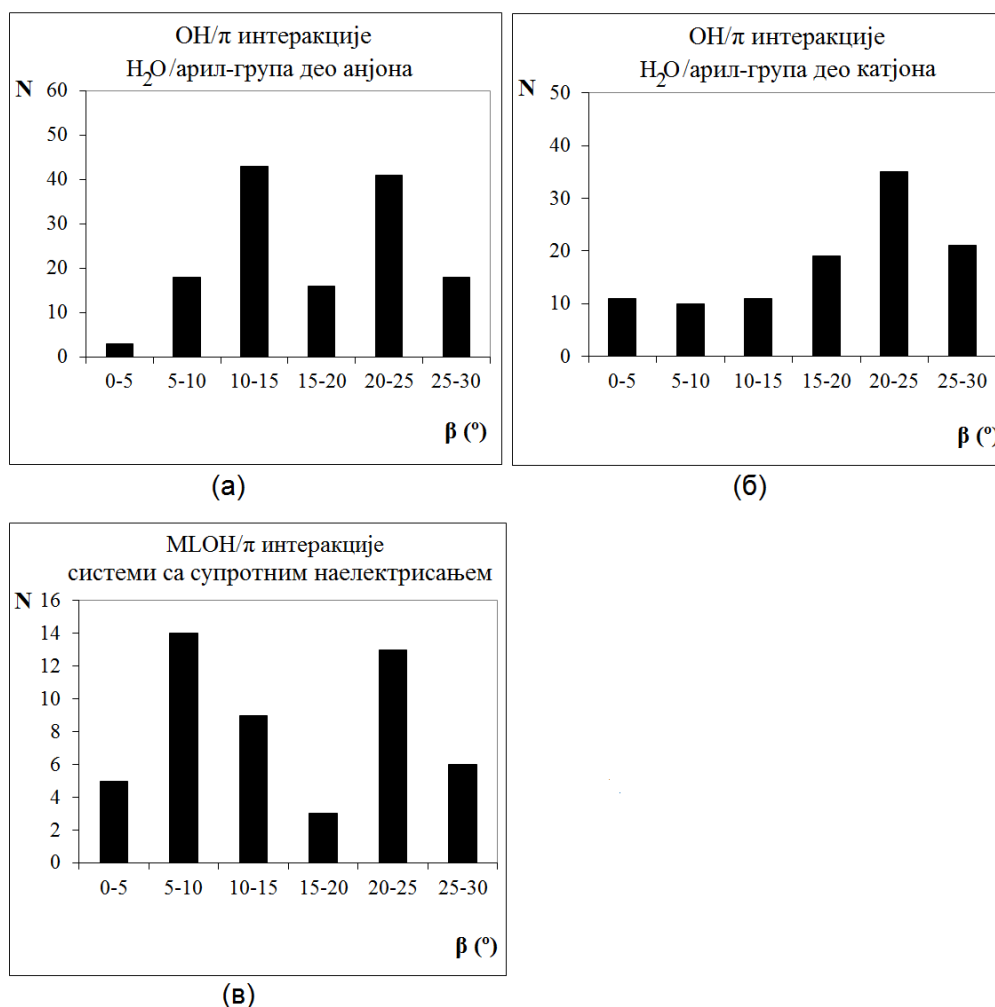
**Слика 36.** Расподеле растојања  $d$  за  $OH/\pi$  интеракције некоординоване воде са ароматичним прстеновима у неутралним системима (а) и за  $MLOH/\pi$  интеракције неутралних аква комплекса и ароматичних прстенова у неутралним системима (б).

Из свега претходно наведеног, закључено је да координована вода тежи приближавању арил-групи у односу на некоординовану при интеракцијама са наелектрисаним арил-групама. Поређењем интеракција за некоординовану и

координовану воду у неутралним системима, уочена је тенденција аква комплекса да формирају интеракције на краћим растојањима. Без обзира на то, не постоји велика разлика у расподели  $d$  растојања.

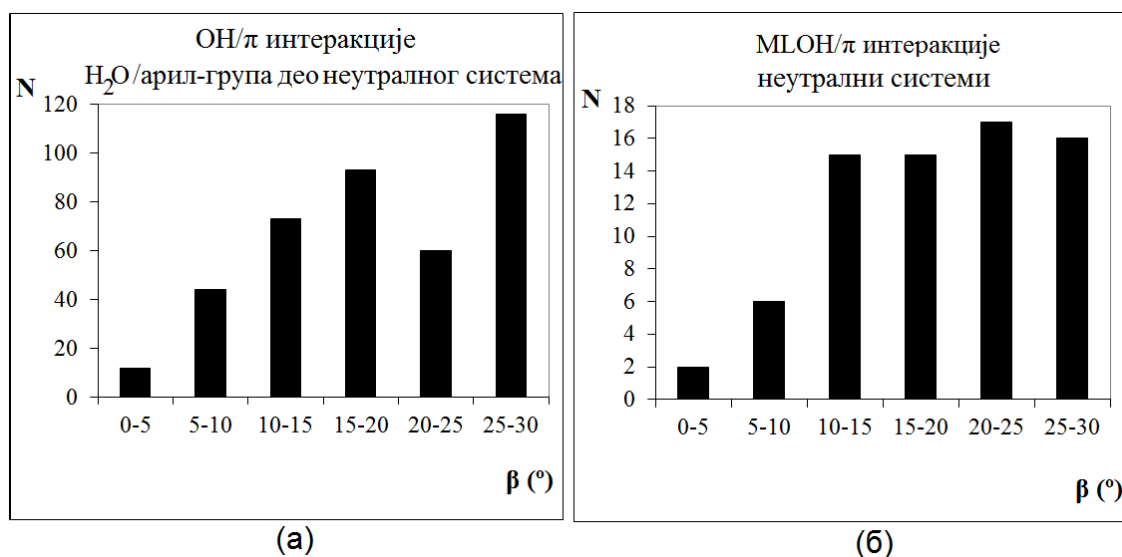
Како бисмо одредили да ли интерагујућа  $O-H_a$  веза воде одступа од нормале на раван прстена која пролази кроз центар ароматичног прстена, анализиран је угао  $\beta$  (слика 34). Расподеле угла  $\beta$  такође указују на то да положај  $H_a$  атома зависи од наелектрисања арил-групе. Наиме, за контакте где је арил-група део анјона, расподела овог угла показује два максимума. Оба максимума су сличног интензитета. Први је у опсегу  $10-15^\circ$ , док се други појављује између  $20-25^\circ$  (слика 37а). У случајевима када је арил-група део позитивно наелектрисаног јона, расподела угла  $\beta$  показује један максимум у опсегу  $20-25^\circ$  (слика 37б). То указује да ове структуре имају мањи тренд грађења јаким интеракција. Ови резултати, слично резултатима расподеле растојања  $d$ , указују на то да се најјаче интеракције формирају када је интерагујућа арил-група део негативног јона.

У структурама где су арил-група и комплекс супротно наелектрисани, расподела угла  $\beta$  показује два максимума. Први је у опсегу  $5-10^\circ$ , а други, сличног интензитета, у распону  $20-25^\circ$  (слика 37в). Већи број структура са мањом вредношћу угла  $\beta$  за супротно наелектрисане системе указује да су у случајевима мањег угла  $\beta$  јаче интеракције.



**Слика 37.** Расподеле угла  $\beta$  за ОН/ $\pi$  интеракције некоординоване воде са ароматичним прстеновима у негативно наелектисаним врстама (а), са ароматичним прстеновима у позитивно наелектрисаним врстама (б), односно за МЛОН/ $\pi$  интеракције позитивних аква комплекса и ароматичних прстенова у негативно наелектисаним врстама (в).

У структурама код којих се јавља интеракција између некоординоване воде и ароматичног прстена у неутралном систему, јављају се два максимума расподеле угла  $\beta$  (слика 38а). Први максимум је мањег интензитета и налази се у опсегу 15-20°, док је други у опсегу од 25° до 30°. Положаји ова два максимума, као и њихова величина, указују на то да је тенденција усмерености Н<sub>а</sub> атома ка центру прстена мање изражена него у структурама где постоје интеракције између некоординоване воде и арил-групе аниона (слика 37а).



**Слика 38.** Расподеле угла  $\beta$  за ОН/π интеракције некоординоване воде са ароматичним прстеновима у неутралним системима (а) и за МЛОH/π интеракције неутралних аква комплекса и ароматичних прстенова у неутралним системима (б).

На слици 38б приказана је расподела угла  $\beta$  за кристалне структуре код којих се јављају МЛОH/π интеракције између неутралног аква комплекса и ароматичног прстена који је део неутралног система. У тим структурама постоји широки максимум расподеле  $\beta$  угла у распону од 10° до 30°. Поређење вредности углова  $\beta$  за некоординовану воду (слика 38а) и аква комплекса са неутралном врстом (слика 38б) показује да постоји тенденција ка мањим угловима  $\beta$  за аква комплексе. Дакле, краћа растојања  $d$  (слика 36) и мањи углови  $\beta$  за неутралне аква комплексе, у поређењу са интеракцијама некоординоване воде и неутралне арил-групе, указују на јаче интеракције аква комплекса.

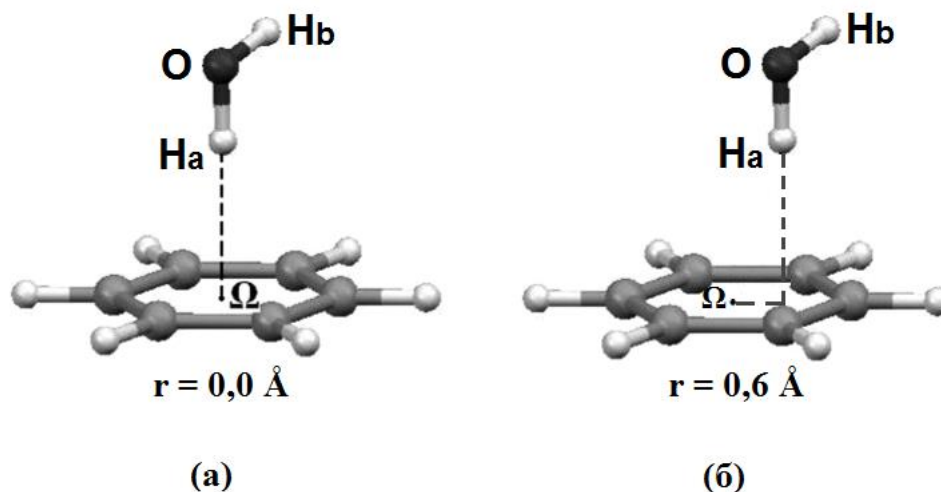
На основу расподеле  $d$  вредности закључено је да координована вода тежи већем приближавању ароматичном прстену у односу на некоординовану воду у случајевима наелектрисаних ароматичних прстенова. У случајевима неутралних арил-група, растојања  $d$  су донекле краћа за координовану воду у односу на некоординовану, али не постоји велика разлика.

Поређење неутралних и наелектрисаних система показује да без обзира на то да ли је вода координована или не, постоји јасна тенденција  $\beta$  угла ка мањим

вредностима када је арил-група део негативног јона. То указује да су њихове интеракције јаче него у случајевима неутралних арил-група.

#### 4.2. Квантохемијски прорачуни енергије ОН/ $\pi$ и МЛОН/ $\pi$ интеракција између некоординоване, односно координоване воде и ароматичних прстенова

Ради потврђивања резултата о геометријама интеракција добијених анализом кристалних структура из Кембричке базе структурних података (поглавље 4.1.1.), урађени су квантохемијски прорачуни. Овим прорачунима су поред оптималних нормалних растојања  $R$  (слика 34), који се могу упоредити са експерименталним резултатима из кристалних структура, добијени и подаци о енергијама интеракције које је немогуће добити из кристалних структура. Прорачуни су урађени на модел-системима који су приказани на сликама 39-42. За испитивање енергија интеракције некоординоване воде коришћени су модел-системи вода-бензен дати на слици 39.



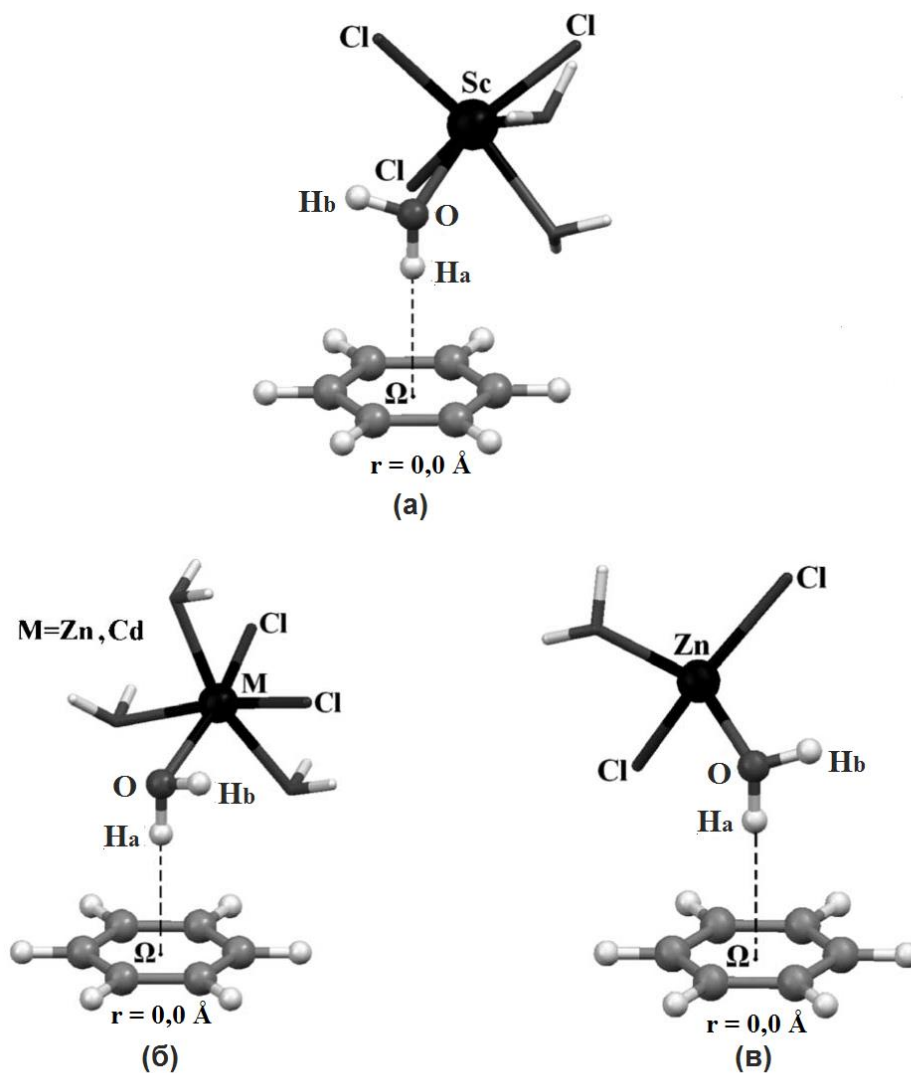
Слика 39. Модел-системи коришћени за прорачуне интеракција између некоординоване воде и ароматичног прстена.

Геометрије мономера, односно молекула воде и молекула бензена, потпуно су оптимизоване користећи методу B3LYP<sup>152-154</sup> са базним скупом 6-31G\*\* за атоме С, О и Н. Након оптимизације мономера урађени су прорачуни енергија

интеракције између мономера на MP2/def2-QZVP<sup>136,147</sup> нивоу. Енергија ОН/ $\pi$  интеракција између воде и бензена рачуната је као разлика између енергије димера и збира енергија мономера. Грешке услед суперпозиције базних скупова (Basis Set Superposition Error, BSSE)<sup>151</sup> елиминисане су у свим случајевима.

За најстабилнији вода-бензен димер израчуната је и CCSD(T) енергија са апроксимацијом комплетног базног скупа (CBS) Helgaker-овом методом<sup>148</sup> (геометрија са нормалним растојањем  $R = 2,3 \text{ \AA}$  и хоризонталним померањем  $r = 0,0 \text{ \AA}$  (слика 34)). MP2/def2-QZVP метода даје енергију интеракције од  $-3,36 \text{ kcal/mol}$ , а веома прецизна CCSD(T)/CBS метода  $-3,18 \text{ kcal/mol}$ , што представља веома добро слагање.<sup>155</sup> Како је мана CCSD(T) методе то што је рачунарски веома захтевна, коришћена је рачунарски значајно мање захтевна MP2/def2-QZVP метода због доброг слагања са CCSD(T)/CBS.

У циљу испитивања утицаја типа метала, геометрије комплекса и наелектрисања комплекса на описане интеракције, за координовану воду коришћено је више модел-система са различитим комплексима метала (слика 40-42). Оптимизације мономера комплекса и бензена су урађене B3LYP методом са LANL2DZ базним скупом за атоме метала и базним скупом 6-31G\*\* за атоме C, O, Cl и H.

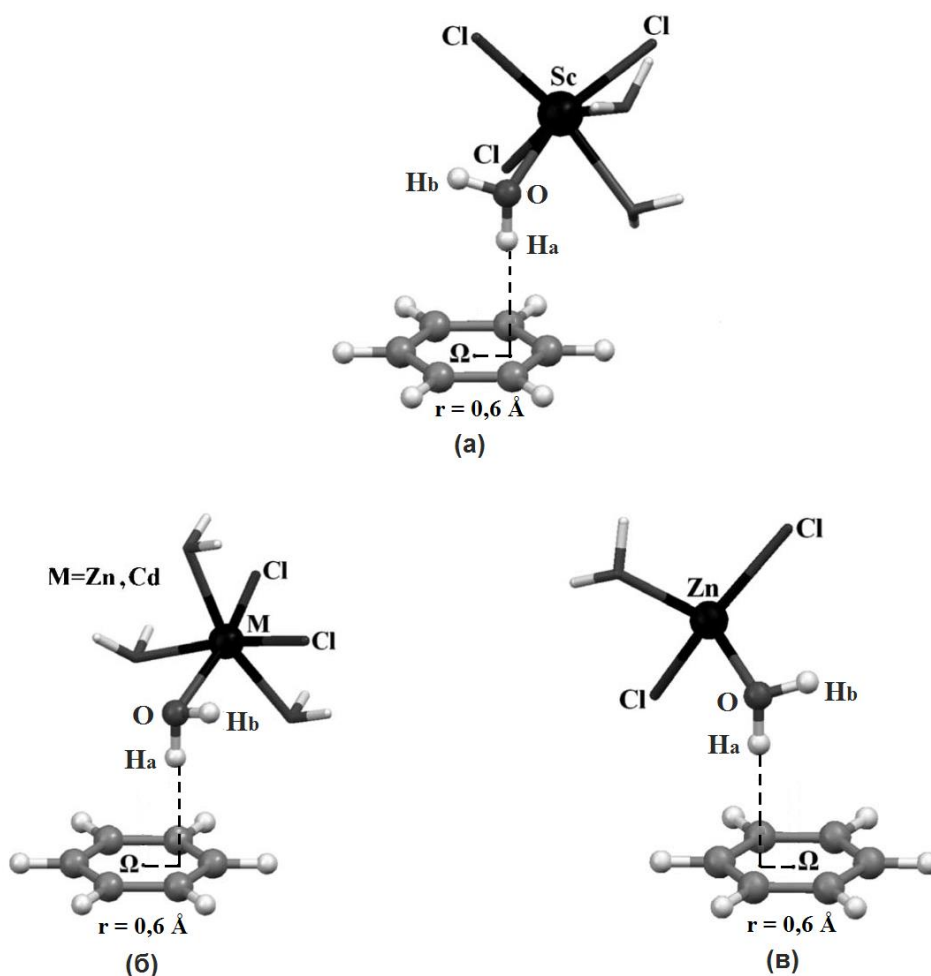


**Слика 40.** Модел-системи са хоризонталним померањем  $r = 0,0 \text{ \AA}$  коришћени за прорачуне интеракција између ароматичног прстена и координоване воде у неутралним октаедарским комплексима  $[\text{ScCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  (а),  $\text{cis-}[\text{MCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  ( $\text{M} = \text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ ) (б) и тетраедарском комплексу  $[\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (в).

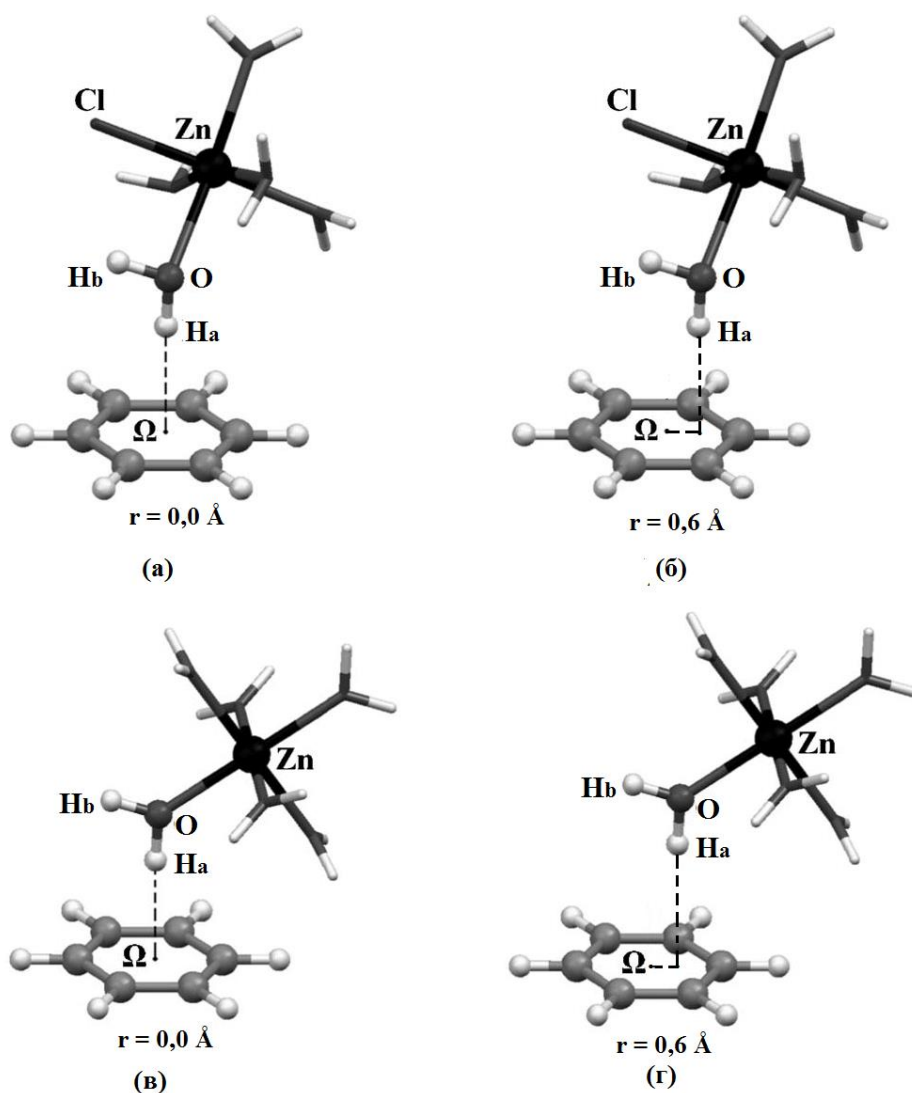
У програму ORCA 2.8<sup>146</sup> урађени су сви прорачуни MP2 методом, док су B3LYP и CCSD(T) прорачуни урађени помоћу програма Gaussian 03.<sup>144</sup> За сваки модел-систем рачунате су енергије интеракције на хоризонталним померањима  $r = 0,0 \text{ \AA}$  и  $r = 0,6 \text{ \AA}$  (слика 34) из разлога постојања стерних сметњи аква комплекса и атома водоника у бензену када је  $r = 0,0 \text{ \AA}$ . Наиме, лиганди који су у *cis*-положају у односу на интерагујући молекул воде су веома близу атома водоника из бензена (слика 40 и слика 42а,в), што изазива стерне сметње у



димеру. У геометријама са  $r = 0,6 \text{ \AA}$  ове стерне сметње су избегнуте (слика 41 и слика 42б,г). О-Н<sub>а</sub> веза молекула воде (слика 34) оријентисана је нормално на раван прстена бензена. У модел-системима са обе вредности хоризонталног померања ( $r$ ), нормално растојање ( $R$ ) је систематски мењано како би се пронашла најстабилнија геометрија.



**Слика 41.** Модел-системи са хоризонталним померањем  $r = 0,6 \text{ \AA}$  коришћени за прорачуне интеракција између ароматичног прстена и координоване воде у неутралним октаедарским комплексима  $[\text{ScCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  (а),  $\text{cis}-[\text{MCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  ( $\text{M} = \text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ ) (б) и тетраедарском комплексу  $[\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (в).



Слика 42. Модел-системи коришћени за прорачуне интеракција између ароматичног прстена и координоване воде у наелектрисаним октаедарским комплексима  $[\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  (а и б) и  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (в и г).

У **табели 10** приказане су енергије интеракција за некоординовану и координовану воду са бензеном на различитим вредностима нормалних растојања и хоризонталних померања. За сваки димер рачуната је енергија интеракције на различитим нормалним растојањима  $R$  како би се пронашло растојање на коме је најјача интеракција између два мономера. У **табели 10** приказане су само енергије најјачих интеракција између одговарајућих мономера.

Као што је и очекивано, подаци у **табели 10** доказују да су интеракције најслабије за димер вода/бензен. Координацијом молекула  $\text{H}_2\text{O}$  јачају интеракције у димерима. Такође је очекивано да енергије интеракција расту са порастом наелектрисања аква комплекса. Ипак, мора се нагласити да су енергије интеракција и у случајевима неутралних аква комплекса јаче него за некоординовану воду. Док за димер  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_6$  најјача енергија интеракције на  $r = 0,0 \text{ \AA}$  износи  $-3,36 \text{ kcal/mol}$ , за неутралне комплексе ове вредности се налазе између  $-5,10 \text{ kcal/mol}$  ( $[\text{ScCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ ) и  $-6,86 \text{ kcal/mol}$  ( $\text{cis}-[\text{CdCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ). На хоризонталним померањима  $r = 0,6 \text{ \AA}$  разлике у јачини интеракција између некоординоване  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{C}_6\text{H}_6$  су још веће у поређењу са неутралним комплексима и бенzenом. Прецизније, енергија интеракције димера  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_6$  на  $r = 0,6 \text{ \AA}$  је  $-2,87 \text{ kcal/mol}$ , док се за неутралне комплексе вредности налазе у опсегу од  $-6,44 \text{ kcal/mol}$  ( $[\text{ScCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ ) до  $-6,56 \text{ kcal/mol}$  ( $\text{cis}-[\text{CdCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ).

**Табела 10.** Енергије ОН/ $\pi$  интеракција\* изражене у  $\text{kcal/mol}$  и нормална растојања\*\* изражена у  $\text{\AA}$  за некоординовану воду са бенzenом и аква комплексе са бенzenом.

	$r = 0,0 \text{ \AA}$		$r = 0,6 \text{ \AA}$	
	$\Delta E$	<b>R</b>	$\Delta E$	<b>R</b>
$\text{H}_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_6$	-3,36	2,3	-2,87	2,4
Неутрални октаедарски комплекси				
$[\text{ScCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]/\text{C}_6\text{H}_6$	-5,10	2,9	-6,44	2,5
$\text{cis}-[\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]/\text{C}_6\text{H}_6$	-5,43	2,3	-6,46	2,2
$\text{cis}-[\text{CdCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]/\text{C}_6\text{H}_6$	-6,86	2,3	-6,56	2,3
Неутрални тетраедарски комплекс				
$[\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]/\text{C}_6\text{H}_6$	-5,14	2,8	-6,89	2,4
Наелектрисани октаедарски комплекси				
$[\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+/\text{C}_6\text{H}_6$	-9,69	2,2	-9,48	2,2
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/\text{C}_6\text{H}_6$	-13,96	2,1	-14,85	2,1

\* Енергије су израчунате на MP2/def2-QZVP нивоу

\*\* Нормална растојања **R** (слика 34) за израчунате енергије

Ради испитивања утицаја типа метала на проучаване интеракције изабрани су модел-системи неутралних октаедарских аква комплекса са различитим

металима (**табела 10**). Енергије интеракција октаедарских аква комплекса скандијума(III) и цинка(II) су сличне и износе  $-5,10$  kcal/mol и  $-5,43$  kcal/mol, док је за комплекс кадмијума(II) интеракција нешто јача,  $-6,86$  kcal/mol. Поређењем оптималних нормалних растојања уочено је да су вредности за поменуте комплексе кадмијума(II) и цинка(II) идентичне ( $2,3$  Å), као и да је вредност нормалног растојања за комплекс скандијума(III) већа. То је вероватно последица стерних сметњи између комплекса скандијума(III) и бензена на хоризонталном померању  $r = 0,0$  Å. Томе у прилог иде и податак да је вредност  $R$  за  $[\text{ScCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  комплекс на  $r = 0,6$  Å мања ( $R = 2,5$  Å), а интеракција је јача ( $\Delta E = -6,44$  kcal/mol). И у случају комплекса *cis*- $[\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]/\text{C}_6\text{H}_6$  граде се јаче интеракције на већим хоризонталним померањима, што доказује постојање стерних сметњи у овом димеру на хоризонталном померању  $r = 0,0$  Å. Што се тиче комплекса кадмијума(II), нормална растојања за најстабилније интеракције су иста за оба хоризонтална померања, док је интеракција јача када је  $\text{O}-\text{H}_a$  веза аква лиганда директно изнад центра бензена ( $r = 0,0$  Å).

Неутрални тетраедарски комплекс  $[\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**слика 40в**) са бенzenом има мању енергију интеракције од неутралног октаедарског комплекса *cis*- $[\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  (**слика 40б**). Формирање јаче интеракције и краће нормално растојање на  $r = 0,6$  Å указује на постојање стерних сметњи у овом тетраедарском комплексу када се  $\text{H}_a$  атом аква лиганда налази изнад центра бензена ( $r = 0,0$  Å).

У **табели 10** приказане су и енергије интеракција за наелектрисане октаедарске комплексе цинка(II) како би се испитао утицај наелектрисања комплекса на јачину интеракција са ароматичним прстеном. Поређењем  $\Delta E$  и  $R$  вредности у **табели 10** за неутрални Zn(II) комплекс (**слика 40б** и **слика 41б**) и наелектрисане Zn(II) комплексе (**слика 42**), закључено је да су интеракције које граде наелектрисани комплекси знатно јаче, а израчуната нормална растојања краћа. На хоризонталном померању од  $0,0$  Å за комплекс  $[\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+/\text{C}_6\text{H}_6$  енергија интеракције износи  $-9,69$  kcal/mol и  $R = 2,2$  Å, док је за  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\Delta E = -13,96$  kcal/mol и  $R = 2,1$  Å.

Коначно, сви испитивани димери аква комплекс/бензен приказани у **табели 10** оптимизовани су помоћу B3LYP методе са LANL2DZ базним скупом за

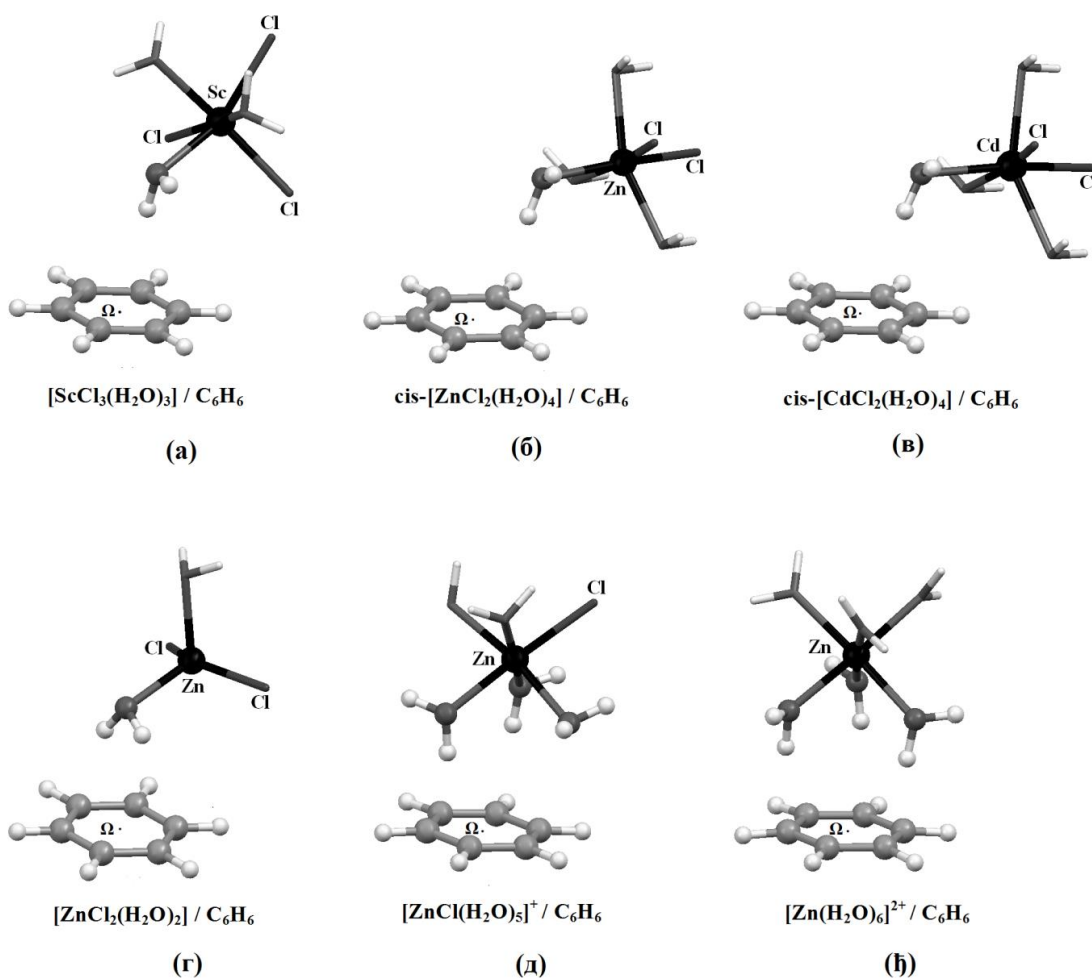
атоме метала и базним скупом 6-31G\*\* за атоме угљеника, кисеоника, хлора и водоника. На **слици 43** приказане су геометрије свих поменутих димера добијене оптимизацијом. За тако оптимизоване димере израчунате су енергије интеракција на MP2/def2-QZVP нивоу. Вредности  $\Delta E$  приказане су у **табели 11**.

**Табела 11.** Енергије интеракција\* изражене у kcal/mol за оптимизоване геометрије димера аква-комплекс/бензен.

Модел-системи	$\Delta E$
Неутрални октаедарски комплекси	
[ScCl <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]/C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	-9,24
<i>cis</i> -[ZnCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]/C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	-6,96
<i>cis</i> -[CdCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]/C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	-7,02
Неутрални тетраедарски комплекс	
[ZnCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]/C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	-9,44
Наелектрисани октаедарски комплекси	
[ZnCl(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> /C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	-10,74
[Zn(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> /C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	-21,65

\* Енергије су израчунате на MP2/def2-QZVP нивоу

Најјача интеракција израчуната је за димер [Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, што је и очекивано због наелектрисуња самог комплекса. Међутим, ова интеракција је много јача од -14,85 kcal/mol (**табела 10**), што представља енергију интеракције за исти димер пре његове оптимизације. Разлог томе је што у потпуно оптимизованим геометријама више од једног молекула воде интерагује са бензеном. Због тога је тешко поредити ове енергије интеракције и енергију интеракције за некоординовану воду.



**Слика 43.** Оптимизоване геометрије аква комплекс/бензен система:  $[\text{ScCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]/\text{C}_6\text{H}_6$  (а),  $\text{cis-}[\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]/\text{C}_6\text{H}_6$  (б),  $\text{cis-}[\text{CdCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]/\text{C}_6\text{H}_6$  (в),  $[\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]/\text{C}_6\text{H}_6$  (г),  $[\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+/\text{C}_6\text{H}_6$  (д) и  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/\text{C}_6\text{H}_6$  (ђ).

Димери бензена и неутралних октаедарских комплекса испитиваних јона метала ( $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ ) након оптимизације дају геометрије код којих су комплекси метала померени од центроида прстена бензена (слика 43а-43в) у поређењу са почетним геометријама (слике 40 и 41). Код димера  $[\text{ScCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]/\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{cis-}[\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]/\text{C}_6\text{H}_6$  формирају се јаче интеракције на хоризонталном померању  $r = 0,6 \text{ \AA}$  него на хоризонталном померању  $r = 0,0 \text{ \AA}$  (табела 10). Вероватно је постојање стерних сметњи између бензена и лиганата који се налазе у *cis*-положају у односу на интерагујући аква лиганд један од разлога јачих интеракција на  $r = 0,6 \text{ \AA}$ . Сва три димера након оптимизације показују веће енергије интеракција у односу на енергије интеракција када су

димери на хоризонталним померањима  $r = 0,0 \text{ \AA}$  и  $r = 0,6 \text{ \AA}$ . Највећа стабилизација уочена је код оптимизоване геометрије  $[\text{ScCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]/\text{C}_6\text{H}_6$  (-9,24 kcal/mol, **табела 11**).

Оптимизацијом система  $[\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]/\text{C}_6\text{H}_6$  добијена је структура са бифуркованом оријентацијом интерагујућег аква лиганда. Прецизније, оба атома водоника у аква лиганду који интерагује са бензеном окренута су ка бензену и не постоји О-Н веза нормална на раван бензена (**слика 43г**). Ова структура има енергију интеракције од -9,44 kcal/mol (**табела 11**).

Октаедарски комплекс  $[\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  формира јачу интеракцију са бензеном на хоризонталном померању  $r = 0,0 \text{ \AA}$  у односу на интеракцију на  $r = 0,6 \text{ \AA}$  (**табела 10**). Оптимизација овог димера доприноси настанку геометрије у којој два аква лиганда имају по један интерагујући атом водоника са прстеном бензена (**слика 43д**) и енергија ове оптимизоване структуре износи -10,74 kcal/mol (**табела 11**).

Иако прорачуни на модел-системима за димер  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/\text{C}_6\text{H}_6$  показују да је енергија интеракције већа када се интерагујући атом водоника  $\text{H}_a$  налази на хоризонталном померању  $r = 0,6 \text{ \AA}$  (-14,85 kcal/mol, **табела 10**), након оптимизације димера читав комплекс цинка(II) налази се изнад прстена бензена (**слика 43ђ**). Коначна оптимизована структура  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/\text{C}_6\text{H}_6$  има енергију интеракције од -21,65 kcal/mol (**табела 11**) што је доста јаче од интеракције пре оптимизације (**табела 10**). Вероватно је један од разлога велике стабилности и постојање три атома водоника из различитих аква лиганда који интерагују са прстеном бензена. Дакле, овде имамо стабилизујуће интеракције чак три различита аква лиганда комплекса  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/\text{C}_6\text{H}_6$ .

Израчуната су парцијална наелектрисања за атоме метала, атоме кисеоника и атоме водоника  $\text{H}_a$  из интерагујуће воде, односно аква лиганда. Парцијална наелектрисања за поједине атоме добијена су коришћењем методе MP2/def2-QZVP у програму Gaussian 03.<sup>144</sup> Њихове вредности приказане су у **табели 12**.

**Табела 12.** Израчуната\* парцијална наелектрисања за метал, кисеоник и водоник.

	Метал	Кисеоник	Водоник
H <sub>2</sub> O	-	-0,922	0,461
Неутрални октаедарски комплекси			
[ScCl <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]	1,513	-0,935	0,512
<i>cis</i> -[ZnCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	1,651	-0,991	0,494
<i>cis</i> -[CdCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	1,691	-0,994	0,490
Неутрални тетраедарски комплекс			
[ZnCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	1,611	-0,988	0,509
Наелектрисани октаедарски комплекси			
[ZnCl(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>	1,717	-1,012	0,507
[Zn(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	1,795	-1,021	0,527

\*Прорачуни парцијалних наелектрисања израчунати на MP2/def2-QZVP нивоу.

Позитивно парцијално наелектрисање на H<sub>a</sub> атому воде веће је за координовану него за некоординовану воду. То је последица преноса дела позитивног наелектрисања са катјона метала на атом водоника. Делимично је то разлог што су јаче интеракције координоване воде у односу на некоординовану. Очекивано је да интеракције јачају са порастом позитивног парцијалног наелектрисања водоника у молекулу воде. Међутим, то није случај. Код неутралних комплекса најпозитивније парцијално наелектрисање има атом водоника H<sub>a</sub> у комплексу [ScCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>], док највећу енергију интеракције на r = 0,0 Å има *cis*-[CdCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] са најмање позитивним парцијалним наелектрисањем на водонику. Ипак, мора се узети у обзир и то да је комплекс *cis*-[CdCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] највећи молекул јер је дужина Cd-O везе 2,37 Å, док растојање Sc-O износи 2,29 Å у комплексу [ScCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]. Дужине M-O веза дате су у **табели 13**.

У складу са овим подацима закључено је да и парцијално наелектрисање и величина молекула имају утицај на енергију интеракције. Повећањем величине молекула повећавају се и дисперзионе интеракције. Последица повећања позитивног парцијалног наелектрисања на атому водоника координоване воде и повећања величине интерагујућег молекула су јаче интеракције неутралних аква комплекса са бензеном у односу на интеракције некоординоване воде са



бенzenом. Ипак, најјаче интеракције имају позитивни аква комплекси због јаких електростатичких привлачења.

**Табела 13.** Дужине везе метал-кисеоник изражене у Å за испитиване аква комплексе.

Дужина М-О везе	
Неутрални октаедарски комплекси	
[ScCl <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]	2,288
<i>cis</i> -[ZnCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	2,201
<i>cis</i> -[CdCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	2,371
Неутрални тетраедарски комплекс	
[ZnCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	2,133
Наелектрисани октаедарски комплекси	
[ZnCl(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>	2,253
[Zn(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	2,131

Након обављене анализе кристалних структура из Кембричке базе структурних података и квантохемијских прорачуна, утврђено је њихово међусобно слагање. Прорачуни показују да је најстабилнији димер H<sub>2</sub>O/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> система на растојању од 2,3 Å (табела 10). То је у сагласности са најкраћим растојањима опаженим у кристалним структурама система некоординоване воде и ароматичног прстена који је део неутралног система (слика 36а). У кристалним структурама са координованом водом и арил-прстеном из неутралног система (слика 36б) та растојања су краћа, што је у сагласности са прорачунима за поменуте системе на  $r = 0,6$  Å дате у табели 10.

Ипак, на основу раподела растојања  $d$  на слици 36 увиђа се да много већи број интеракција у кристалним структурама има дуже растојање него што предвиђају прорачуни. Ово је директно последица способности молекула воде да истовремено гради више јаких водоничних веза. Грађење више водоничних веза стабилизује супрамолекулски систем у кристалним структурама, а то условљава

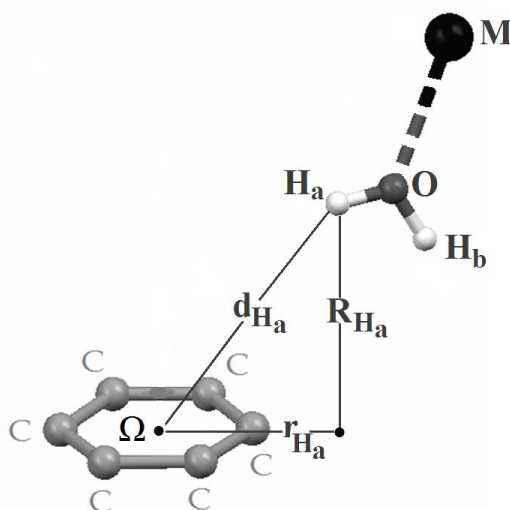
да се не постигне оптимална ОН/ $\pi$  (тј. МЛОН/ $\pi$ ) интеракција са ароматичним прстеном.

У кристалним структурама са наелектрисаним комплексима (**слика 35в**) максимум расподеле растојања  $d$  је између 2,2 Å и 2,3 Å. Како су у прорачунима коришћена нормална растојања  $R$ , израчуната су растојања  $d$  за вредности  $R$  из **табеле 10** на  $r = 0,6$  Å. За  $R$  вредности 2,1 Å и 2,2 Å растојања  $d$  износе 2,18 Å и 2,28 Å. То се у потпуности слаже са максимумом расподеле растојања  $d$  из кристалних структура. Ово је вероватно последица јаких интеракција наелектрисаних комплекса.

**5. ПРОУЧАВАЊЕ УТИЦАЈА  
КООРДИНАЦИЈЕ ВОДЕ НА  
ПАРАЛЕЛНЕ ИНТЕРАКЦИЈЕ  
ИЗМЕЂУ ВОДЕ И  
АРОМАТИЧНИХ ПРСТЕНОВА**

## 5.1. Претрага и анализа кристалних структура из Кембричке базе структурних података

Претрага Кембричке базе структурних података (верзија 5.33, новембар 2011)<sup>121</sup> урађена је коришћењем програма ConQuest 1.12.<sup>122</sup> Код кристалних структура које садрже молекуле воде који је паралелно оријентисан у односу на  $C_6$  ароматичну групу проверавани су међумолекулски контакти. Како би биле издвојене такве структуре, уведени су одговарајући критеријуми претраге (слика 44).



**Слика 44.** Приказ геометријских параметара и ознаке атома коришћених за опис интеракција вода/ароматичан прстен.  $\Omega$  је центар арил-прстена. Атом водоника у молекулу воде који је ближи центру  $\Omega$  означен је као  $H_a$ , други атом водоника је  $H_b$ , а атом кисеоника је  $O$ . Растојања између  $H_a$ ,  $H_b$  и  $O$  до центра прстена означена су редом са  $d_{H_a}$ ,  $d_{H_b}$  и  $d_O$ .  $R_{H_a}$ ,  $R_{H_b}$  и  $R_O$  су нормална растојања од равни арил-прстена до атома  $H_a$ ,  $H_b$  и  $O$ , редом. Хоризонтална померања  $r_{H_a}$ ,  $r_{H_b}$  и  $r_O$  представљају растојања од центра прстена до пројекција позиција  $H_a$ ,  $H_b$  и  $O$  атома на равни прстена.

Између молекула  $H_2O$  и  $C_6$  ароматичне групе постоји паралелна интеракција уколико структуре испуњавају следеће услове:

- а) нормално растојање  $R_{H_a} < 4,0 \text{ \AA}$ ,

б) хоризонтално померање  $r_{\text{Ha}} < 3,5 \text{ \AA}$ ,

в)  $|\Delta R_{\text{Ha}}| < 0,1 \text{ \AA}$  и

г)  $\Delta r_{\text{Ha}} < 0,0 \text{ \AA}$ .

при чему је  $\Delta R_{\text{Ha}} = R_{\text{Ha}} - R_{\text{O}}$ . Ако је апсолутна вредност  $\Delta R_{\text{Ha}}$  мања од  $0,1 \text{ \AA}$  онда је веза  $\text{O} - \text{H}_a$  паралелна арил-прстену. Ако је  $\Delta r_{\text{Ha}} = r_{\text{Ha}} - r_{\text{O}}$ <sup>39</sup> и има негативну вредност, то значи да је паралелна  $\text{O} - \text{H}_a$  веза усмерена атомом  $\text{H}_a$  према центру ароматичног прстена. Што је већа апсолутна вредност овог параметра то је пројекција везе  $\text{O} - \text{H}_a$  више усмерена ка центру прстена.

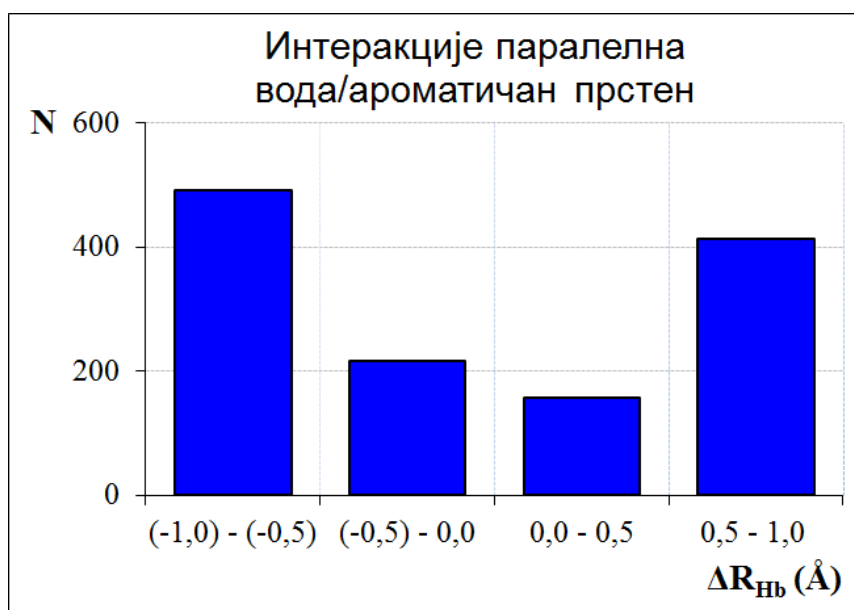
На **слици 44** представљени су геометријски параметри и обележени атоми који су коришћени како би се описале интеракције између молекула воде и ароматичног прстена. Циљ је био испитати утицај координације молекула  $\text{H}_2\text{O}$  на паралелне интеракције воде и арил-прстена. Због тога су одвојено испитиване интеракције некоординоване и координоване воде. С обзиром да критеријуми ове претраге дозвољавају да се молекул/лиганд воде нађе и изнад арил-прстена, било је потребно проверити да ли у пронађеним интеракцијама истовремено постоје и  $\text{OH}/\pi$  интеракције. Критеријуми и параметри за  $\text{OH}/\pi$  интеракције објашњени су на **слици 34** у одељку 4.1.

### **5.1.1. Анализа кристалних структура са паралелним интеракцијама некоординоване/координоване воде и ароматичног прстена**

На основу претходно задатих параметара за паралелне интеракције, претрагом CSD добијени су кристалографски подаци помоћу којих је урађена статистичка анализа. Пронађено је 1414 интеракција некоординоване воде и ароматичног прстена, док је 546 интеракција задовољавало критеријуме за  $\text{OH}/\pi$  интеракције. Од свих 1414 интеракција, само 87 интеракција истовремено задовољава критеријуме и за паралелне и за  $\text{OH}/\pi$  интеракције. С обзиром да је ово мали део (6%) укупних интеракција, закључено је да могућност формирања

ОН/ $\pi$  интеракције не утиче значајно на геометријске параметре за паралелне интеракције.

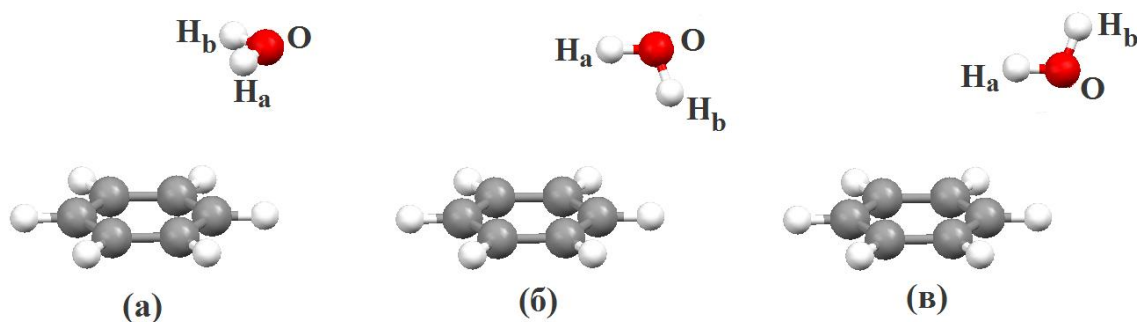
На **слици 45** приказана је расподела  $\Delta R_{\text{Нб}}$  вредности за контакте у којима постоје паралелне вода/арил-група интеракције. Резултати показују нешто већи број контаката са негативном вредношћу параметра  $\Delta R_{\text{Нб}}$  него контаката са позитивном вредношћу  $\Delta R_{\text{Нб}}$ .



**Слика 45.** Расподела параметра  $\Delta R_{\text{Нб}} = R_{\text{Нб}} - R_{\text{O}}$  за интеракције између паралелне воде и ароматичног прстена.

Детаљнијом анализом добијених контаката утврђено је присуство три групе интеракција. Прву групу чине контакти код којих је цео молекул воде паралелан ароматичном прстену и има их укупно 136 (**слика 46а**).<sup>42</sup> Другу групу чине структуре код којих је једна О–Н веза молекула воде паралелна са арил-прстеном, а друга О–Н веза је окренута ка равни арил-прстена. За ове структуре  $\Delta R_{\text{Нб}}$  параметар има негативну вредност ( $\Delta R_{\text{Нб}} = R_{\text{Нб}} - R_{\text{O}}$ ). Интеракције оваквих структура назване су паралелно-надоле интеракције (707 контаката) и њихов модел је приказан на **слици 46б**. И коначно, трећу групу чине структуре са једном паралелном О–Н везом и другом О–Н везом окренутом од равни арил-прстена. За ове структуре  $\Delta R_{\text{Нб}}$  параметар има позитивну вредност. Те интеракције назване су

паралелно-нагоре интеракције. Број таквих контаката је 571 и њихов модел приказан је на **слици 46в**.



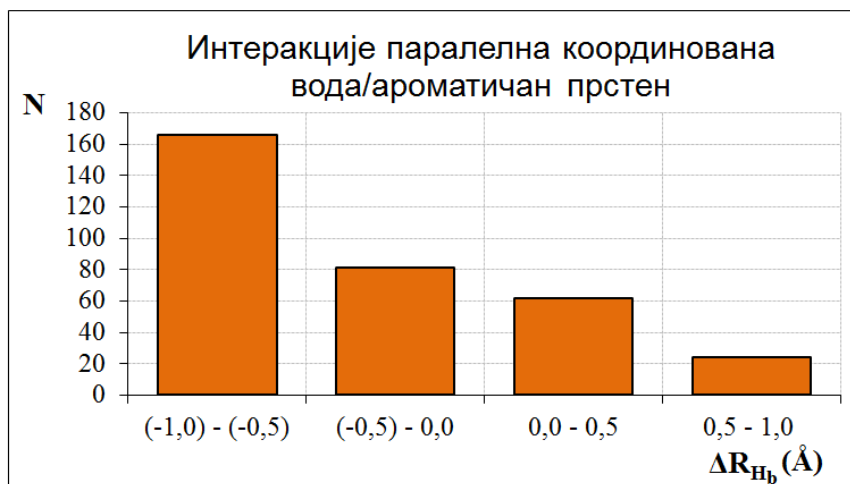
**Слика 46.** Геометрије паралелних интеракција воде и ароматичног прстена: цео молекул воде је паралелан  $C_6$  прстену (а), паралелно-надоле интеракције (б) и паралелно-нагоре интеракције (в).

Како су интеракције код којих је цео молекул воде паралелан равни арил-прстена и паралелно-нагоре интеракције (**слика 46а,в**) већ проучаване у претходним радовима,<sup>39,71</sup> у овој дисертацији су углавном приказани резултати геометријске анализе за паралелно-надоле интеракције (**слика 46б**).

У кристалним структурама које су пронађене у бази користећи претходно наведене критеријуме постоје 333 паралелне интеракције између координоване воде и  $C_6$  прстена, као и 99 ОН/ $\pi$  интеракција координоване воде и ароматичног прстена. Из овога је закључено да координована вода преферира формирање паралелних у односу на ОН/ $\pi$  интеракције, чак више него некоординована вода. Од 333 контаката, само је код 35 цео аква лиганд паралелан са равни арил-прстена. Код преосталих 298 контаката само је једна О–Н веза аква лиганда паралелна са арил-прстеном. Када се координовани молекул воде нађе изнад арил-прстена и има једну О–Н везу паралелну са  $C_6$  прстеном, друга О–Н веза може наградити ОН/ $\pi$  интеракцију. Таквих контаката је укупно 16, односно свега 5% од укупног броја контаката координоване воде и арил-групе.

Анализом параметра  $\Delta R_{\text{Нв}}$  за паралелну координовану воду (**слика 47**) уочена је велика разлика у односу на исти параметар за некоординовану воду.

Наиме, већина контаката (укупно 227) има негативну вредност  $\Delta R_{\text{Hb}}$ . То значи да је код већине контаката O–H<sub>b</sub> веза окренута ка арил-прстену. Дакле, то су паралелно-надоле интеракције између координоване воде и C<sub>6</sub> ароматичног прстена. Удео контаката код којих постоје паралелно-нагоре интеракције мања је код координоване него код некоординоване воде. Постоји укупно 71 контакт са паралелно-нагоре интеракцијом аква комплекса и арил-прстена. У циљу разумевања овакве расподеле  $\Delta R_{\text{Hb}}$  параметра за координовану воду, урађена је визуелна анализа кристалних структура. Уочена су два главна разлога због којих је више паралелно-надоле интеракција. Први разлог су повољне интеракције између H<sub>b</sub> атома из аква лиганда са супституентима на C<sub>6</sub> ароматичном прстену. Други разлог је тај што паралелно-нагоре оријентација аква лиганда доводи до стерних сметњи између O–M везе из аква комплекса и прстена. Стога координација молекула воде утиче на повећање броја контаката са паралелно-надоле оријентисаним аква лигандом.

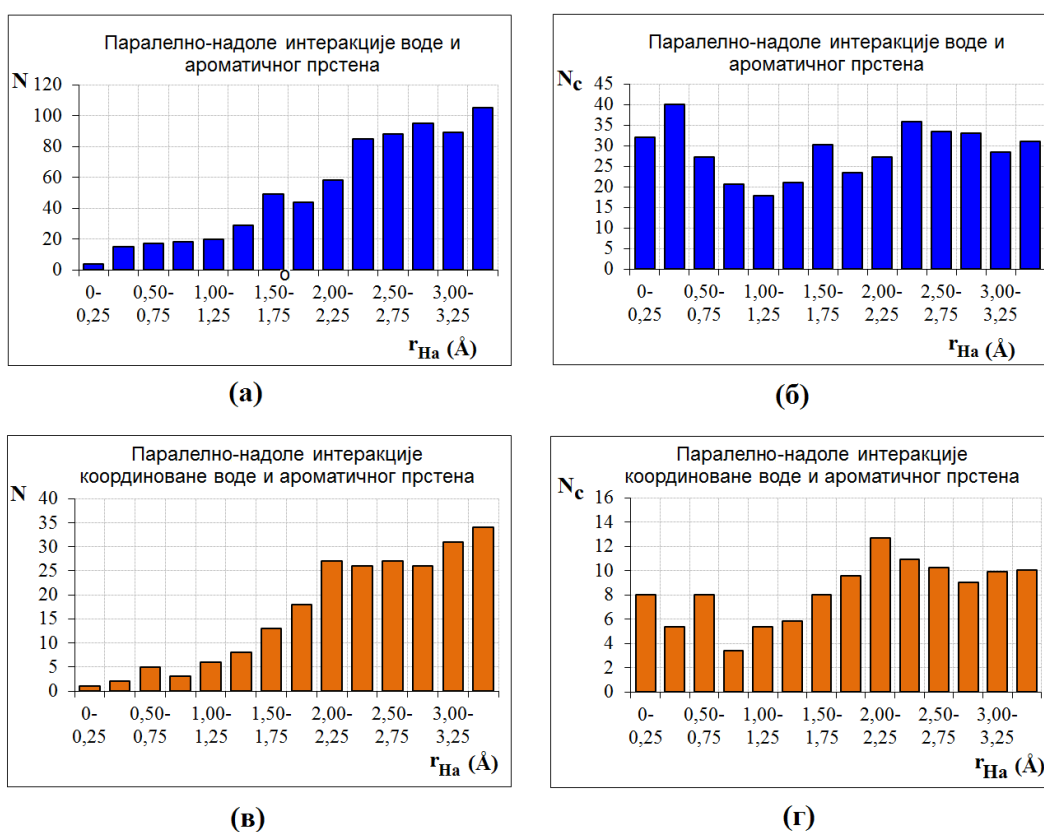


**Слика 47.** Расподела параметра  $\Delta R_{\text{Hb}}$  ( $R_{\text{Hb}} - R_{\text{O}}$ ) за интеракције између паралелне координоване воде и ароматичног прстена.

Некоригована расподела хоризонталног померања  $r_{\text{Ha}}$  код паралелно-надоле интеракција воде и арил-групе приказана је на **слици 48а**. Већина контаката је у интервалу  $r_{\text{Ha}}$  од 2,5 до 3,5 Å (чак 377 од 707 контаката, тј. 53%). Ове вредности хоризонталног померања одговарају областима изван C–H везе C<sub>6</sub>



ароматичног прстена. Растојање између центра  $\Omega$  и атома С износи  $1,4 \text{ \AA}$ , док је растојање од  $\Omega$  до Н атома  $2,5 \text{ \AA}$ . Постоје и контакти који имају  $H_a$  атом изнад  $C_6$  прстена, али је њихов број знатно мањи (94 од 707, тј. око 13%). Сличну расподелу параметра  $r_{Ha}$  имају и контакти када је вода координована (слика 5.5в). Већина њих има пројекцију  $H_a$  атома на великим хоризонталним померањима од 2,0 до  $3,5 \text{ \AA}$ . Таквих је 171 од 227 контаката, односно 75%. Скоро идентичан проценат интеракција налази се у овом опсегу  $r_{Ha}$  вредности и код некоординоване воде, што је доказ да се паралелне интеракције јављају када је водоник изван регије C–H везе арил-прстена.



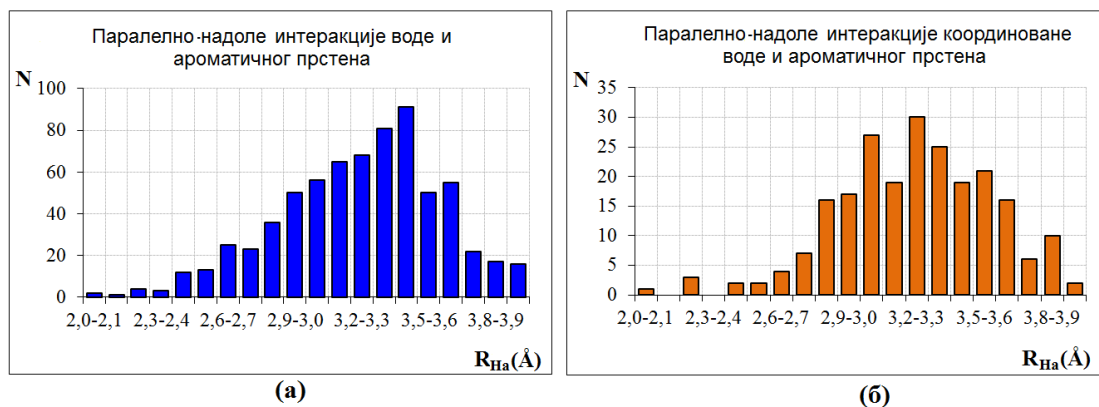
**Слика 48.** Расподела параметра  $r_{Ha}$ : некоригована (а) и коригована (б) за паралелно-надоле интеракције воде и арил-групе; некоригована (в) и коригована (г) за паралелно-надоле интеракције координоване воде и арил-групе.

Урађена је и површинска корекција података добијених из CSD.<sup>156</sup> Конкретно, корекција параметра  $r_{Ha}$  извршена је јер се са повећањем вредности

хоризонталног померања повећава и вероватноћа налажења  $N_a$  атома на тој  $r_{Ha}$  вредности. Наиме, вероватноћа да се неки контакт нађе на датој  $r_{Ha}$  вредности сразмерна је обиму кружнице  $2r_{Ha}\pi$ . Ако је  $N$  број интеракција у опсегу од  $r_{Ha}$  до  $r_{Ha} + \Delta r_{Ha}$ , потребно је број интеракција  $N$  поделити са  $r_{Ha}$  и показати расподелу као зависност  $N/r_{Ha}$  од  $r_{Ha}$ . Дакле, у површински коригованим расподелама  $N_C$  представља  $N/r_{Ha}$  (слике 48б и 48г).

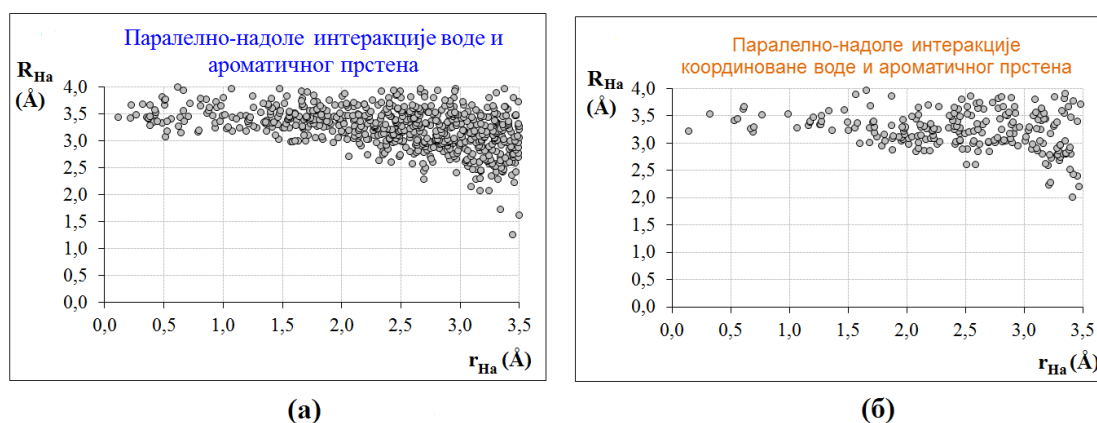
Површински коригована расподела  $r_{Ha}$  за некоординовану воду (слика 48б) показује већу вероватноћу налажења атома  $N_a$  у две регије, у близини центра прстена, као и на већим хоризонталним померањима. Код координоване воде површински коригована расподела (слика 48г) указује на нешто већу тенденцију ка већим  $r_{Ha}$  вредностима него ка центру арил-прстена.

Из расподеле нормалних растојања уочено је да се  $N_a$  атоми некоординоване воде углавном налазе на нормалним растојањима у опсегу 3,0-4,0 Å са максимумом на 3,4-3,5 Å (слика 49а). У овом опсегу нађено је 522 од укупно 707 контаката, што представља 74%. Слична ситуација је и када је у питању координована вода (слика 49б). Тада се у опсегу 3,0-4,0 Å налази чак 77% контаката. Ипак, координована вода показује већу тенденцију ка краћим нормалним растојањима  $R_{Ha}$  и максимум се налази на 3,2-3,3 Å.



Слика 49. Расподела нормалног растојања  $R_{Ha}$  за паралелно-надоле интеракције воде и арил-групе (а) и за паралелно-надоле интеракције координоване воде и арил-групе (б).

Графици зависности нормалног растојања ( $R_{\text{Ha}}$ ) од хоризонталног померања ( $r_{\text{Ha}}$ ) пружају нам истовремено информацију за та два параметара сваког  $\text{H}_a$  атома. Они показују да је већина нормалних растојања у интервалу 3,0-4,0 Å, када се молекул воде налази изнад прстена. То је заједничка одлика и некоординоване и координоване воде при грађењу паралелно-надоле интеракција са  $\text{C}_6$  ароматичним прстеном (слика 50а,б). Када у грађењу интеракција учествује некоординован молекул воде, за  $r_{\text{Ha}} > 2,0$  Å нормална растојања могу бити и мања од 3,0 Å, а најкраћа су када је вода изван регије С–Н. Координована вода показује смањење  $R_{\text{Ha}}$  вредности већ на хоризонталном померању већем од 1,5 Å.



**Слика 50.** Зависност нормалног растојања  $R_{\text{Ha}}$  од  $r_{\text{Ha}}$  за паралелно-надоле интеракције воде и арил-групе (а) и за паралелно-надоле интеракције координоване воде и арил-групе (б).

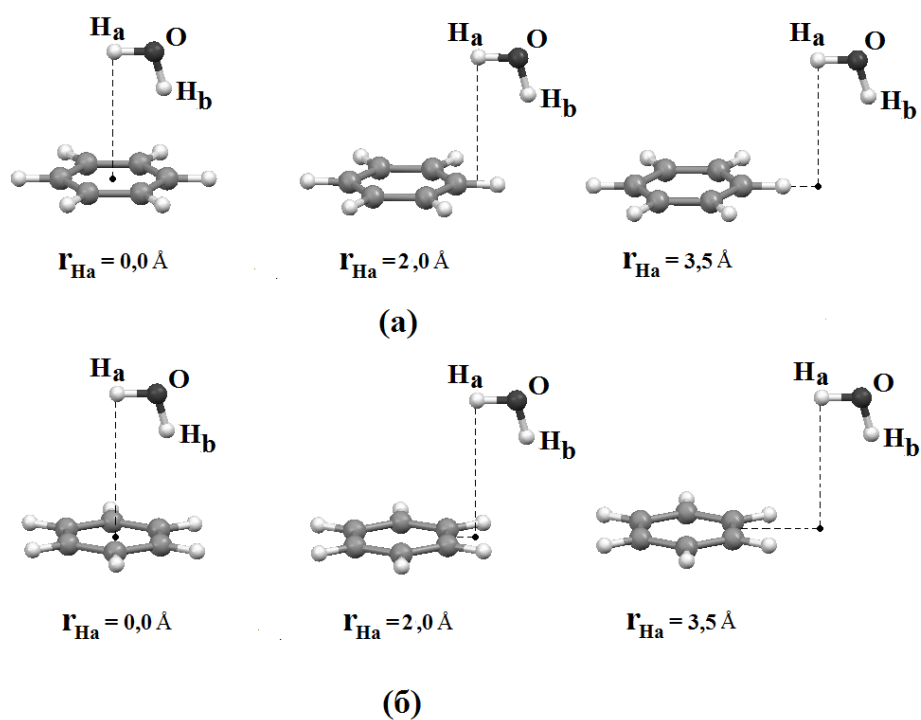
## 5.2. Квантнохемијски прорачуни енергије паралелно-надоле интеракција између некоординоване, односно координоване воде и ароматичних прстенова

Сви прорачуни енергије урађени су на модел-системима који доста верно описују паралелно-надоле интеракције пронађене у Кембричкој бази структурних података. Као модел-системи коришћене су структуре свих мономера оптимизоване B3LYP функционалом густине, уз коришћење LANL2DZ базног сета за јоне метала и 6-31G\*\* базног сета за атоме неметала, помоћу програма

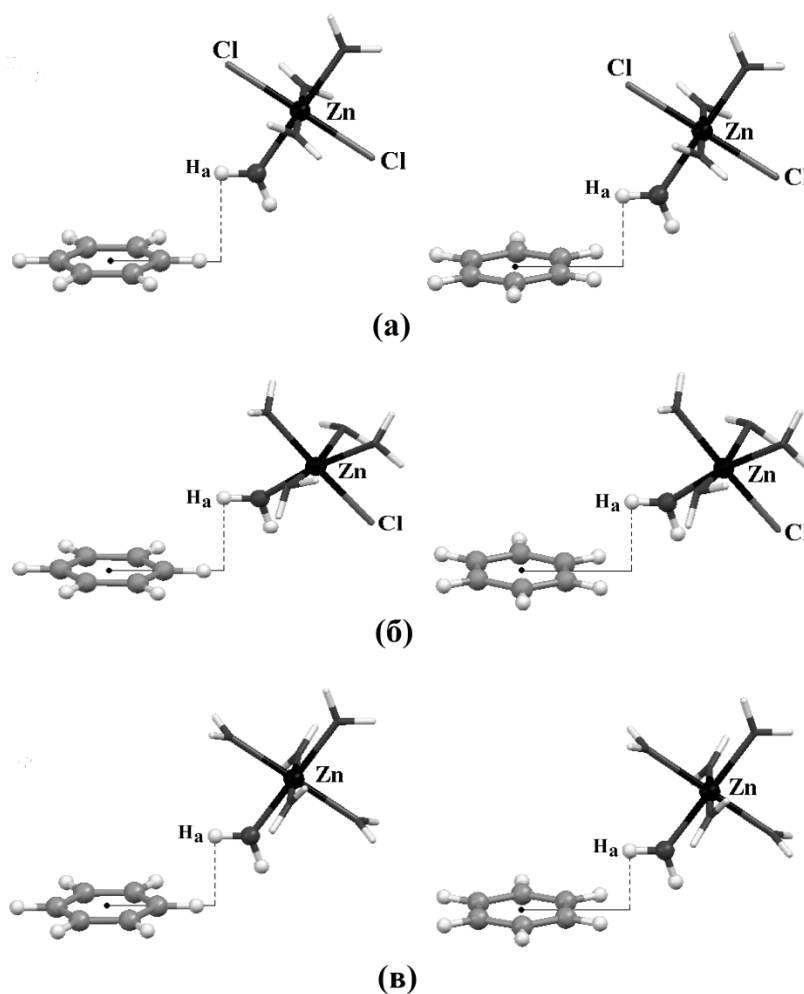
Gaussian 09.<sup>145</sup> Тако оптимизоване геометрије мономера коришћене су за израчунавање енергија интеракције које су рачунате у програму ORCA 2.8.<sup>146</sup> Прорачуни су рађени на MP2/def2-TZVP нивоу и добијене вредности енергија интеракција кориговане су за грешку суперпозиције базног скупа (BSSE).<sup>151</sup>

Детаљна анализа кристалних структура показала је да се велики број паралелно-надоле интеракција налази на великим хоризонталним померањима. Квантохемијски прорачуни урађени су како би се утврдило њихово слагање са параметрима из структура. Испитивано је да ли су те интеракције привлачне или су само последица паковања у кристалним структурама. Такође, проучаван је и утицај координације воде и наелектрисуња аква комплекса.

У модел-системима за израчунавање вода/бензен паралелно-надоле интеракција раван молекула воде нормална је на раван бензена (**слика 51**). Молекул воде померан је дуж C-H везе (**слика 51a**) и између две C-H везе бензена (**слика 51b**). Хоризонтална померања вршена су у опсегу од 0,0 Å до 3,5 Å и то по 0,5 Å. За сваку вредност  $r_{\text{на}}$  параметра мењано је нормално растојање како би се нашла најстабилнија структура. Као што је поменуто, прорачуни су урађени на MP2/def2-TZVP нивоу. Међутим, на хоризонталним померањима од 0,0 Å и 3,0 Å за нормална растојања на којима је испитивани модел најстабилнији, урађени су и прорачуни на MP2/def2-QZVP нивоу. Разлог је добро слагање енергија интеракције на овом нивоу са врло прецизном CCSD(T)/CBS методом. Исти поступци урађени су и на модел-системима за координовану воду и бензен (**слика 52**). Испитиване су интеракције између *trans*-[ZnCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>], [ZnCl(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, [Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> комплекса и бензена. Аква комплекси Zn<sup>2+</sup> имају спарене електроне, те су прорачуни за њих брзи и поуздани. Исто тако, значајан број комплекса у кристалима из базе структурних података су комплекси Zn<sup>2+</sup> који интерагују са арил-групама.

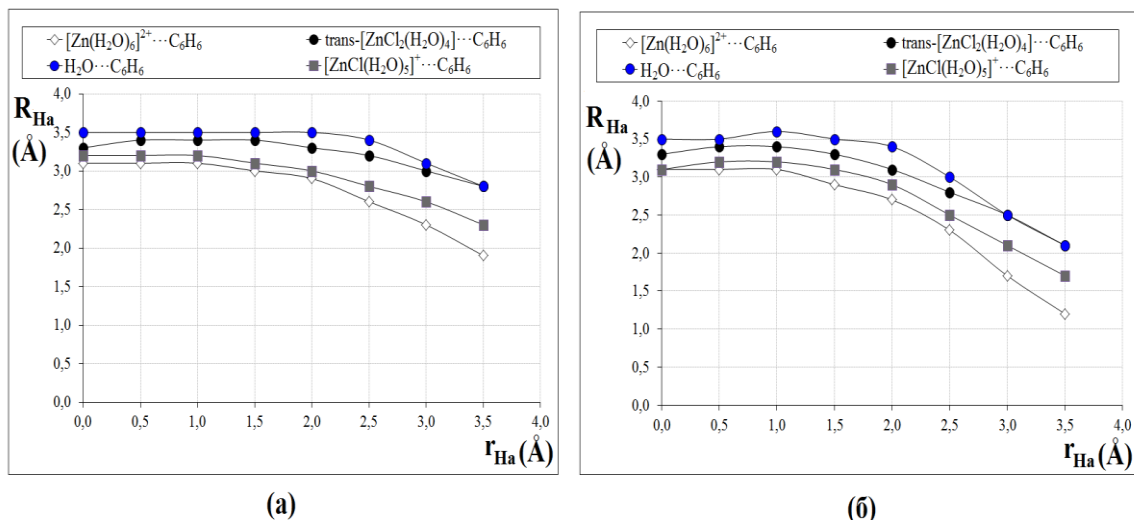


**Слика 51.** Модел-системи коришћени за израчунавање интеракција вода/бензен са паралелно-надоле оријентацијама у којима је молекул воде померан дуж С–Н везе (а) и између две С–Н везе бензена (б). Представљени су модели за три различите вредности хоризонталног померања.



**Слика 52.** Модел-системи ( $trans$ -[ZnCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] $\cdots$ C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (а), [ZnCl(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>+</sup> $\cdots$ C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (б) и [Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> $\cdots$ C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (в)) коришћени за израчунавање аква комплекс/бензен интеракција са паралелно-надоле оријентацијама на  $r_{\text{H}_a} = 3,0 \text{ \AA}$ . Координована вода померана је дуж С–Н везе (лево) и између две С–Н везе бензена (десно).

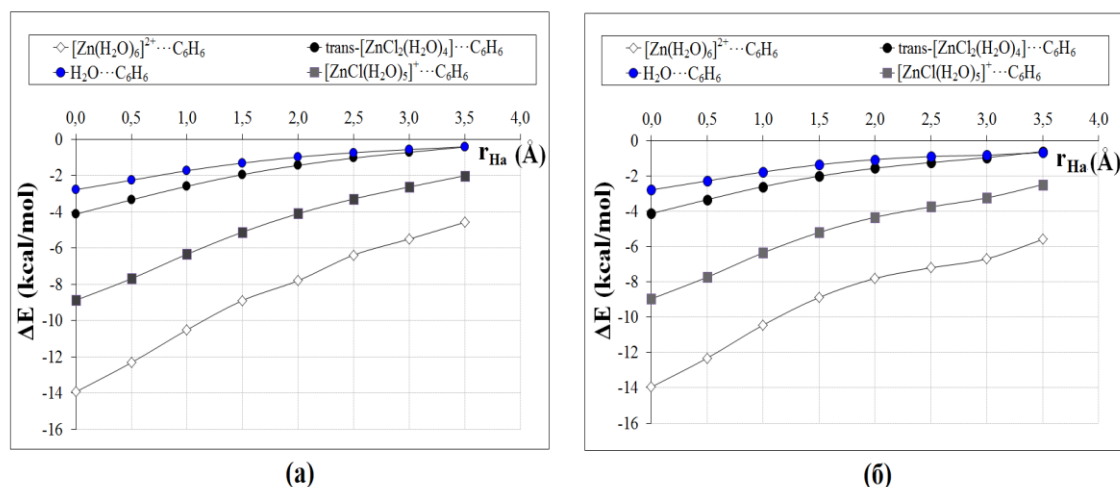
Прорачуни указују на јасан тренд смањења нормалног растојања  $R_{\text{H}_a}$  са повећањем вредности параметра  $r_{\text{H}_a}$ . Овакав тренд важи за све проучаване модел-системе (слика 53). Координација молекула воде утиче на смањење  $R_{\text{H}_a}$  вредности. У прилог томе иду и подаци добијени прорачунима, јер сви модел-системи са аква комплексима имају мање вредности нормалног растојања за исто хоризонтално померање. Неутрални  $trans$ -[ZnCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] комплекс има краћа нормална растојања у односу на некоординовану воду. Такође, што је веће наелектрисање аква комплекса, то је краће нормално растојање.



**Слика 53.** Оптимална нормална растојања  $R_{\text{Na}}$  на датим хоризонталним померањима у паралелно-надоле интеракцијама за испитиване модел-системе. Молекул воде померан је дуж С–Н везе (а) и између две С–Н везе (б) молекула бензена.

Поређењем резултата кристалографске анализе и *ab initio* прорачуна уочено је велико слагање. Прорачунима је доказан тренд опадања растојања  $R_{\text{Na}}$  са повећањем  $r_{\text{Na}}$  вредности (слика 49 и слика 53). У кристалним структурама некоординована вода има већа нормална растојања од координоване воде.

Криве потенцијалне енергије на слици 54 приказују енергије најјачих паралелно-надоле интеракција за изабране модел-системе на датим хоризонталним померањима.<sup>42</sup> Криве су добијене тако што су нормална растојања мењана за серију вредности хоризонталних померања ( $r_{\text{Na}}$ ), а криве приказују најнижу енергију за дато  $r_{\text{Na}}$ . Код свих модел-система присутан је исти тренд, са повећањем  $r_{\text{Na}}$  вредности смањује се енергија интеракције.

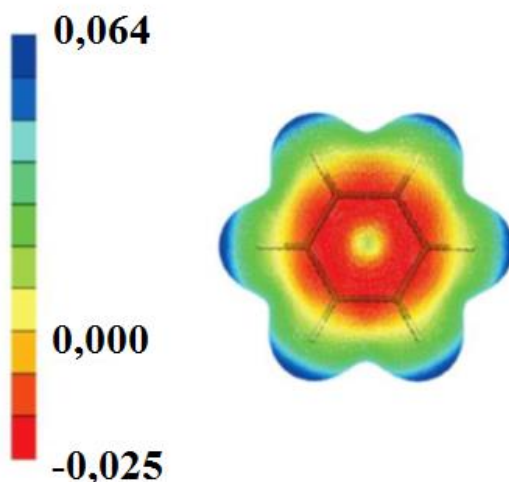


**Слика 54.** Израчунате енергије интеракција ( $\Delta E$ ) приказане у функцији од  $r_{\text{Ha}}$  вредности за испитиване модел-системе. Молекул воде померан је дуж C–H везе (а) и између две C–H везе (б) молекула бензена.

Најјаче интеракције су на хоризонталном померању од 0,0 Å код свих испитиваних модел-система. На тој  $r_{\text{Ha}}$  вредности ове интеракције могу се посматрати и као ОН/ $\pi$  интеракције јер задовољавају геометријске критеријуме ових интеракција (слика 34). Међутим, већ за хоризонтална померања изнад 0,5 Å ове геометрије више не задовољавају геометријске критеријуме за ОН/ $\pi$  интеракције.

Израчунате криве потенцијалне енергије не показују никакве нагле промене, што указује да се вероватно природа интеракција не мења са повећањем вредности хоризонталног померања. Овакав изглед кривих потенцијалне енергије очекиван је и на основу мапе електростатичког потенцијала бензена (слика 55). Наиме, најнегативнији потенцијал је испод и изнад самог  $\text{C}_6$  прстена и постаје мање негативан са удаљавањем од центра  $\text{C}_6$  прстена, тј. са повећањем хоризонталног померања.





**Слика 55.** Мапа електростатичког потенцијала молекула бензена (на површини дефинисаној електронском густиниом  $0,006 \text{ eBohr}^{-3}$ ), израчуната на HF/6-311+G\* нивоу.<sup>157</sup>

За модел-систем некоординоване воде и бензена приказан на **слици 51б** за  $r_{\text{H}_a} = 0,0 \text{ \AA}$  енергија интеракције израчуната је CCSD(T) методом са апроксимацијом комплетног базног скупа (CBS) методом по Helgaker-у.<sup>148</sup> Израчуната енергија износи  $-3,12 \text{ kcal/mol}$ . У случају када је коришћена MP2/def2-QZVP метода, израчуната енергија интеракције износи  $-3,14 \text{ kcal/mol}$ , што представља веома добро слагање са CCSD(T)/CBS енергијом. Због тога су енергије интеракција за хоризонтална померања  $r_{\text{H}_a} = 0,0 \text{ \AA}$  и  $r_{\text{H}_a} = 3,0 \text{ \AA}$  рачунате на MP2/def2-QZVP нивоу. Добијене вредности сумиране су у **табели 14**.

Иако и интеракције молекула  $\text{H}_2\text{O}$  и комплекса  $\text{trans-}[\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  са бензеном представљају интеракције између неутралних молекула, интеракције комплекса са бензеном су јаче. За некоординовану воду на  $r_{\text{H}_a} = 0,0 \text{ \AA}$  енергија интеракције износи  $-3,14 \text{ kcal/mol}$ , а за  $\text{trans-}[\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  је  $-4,71 \text{ kcal/mol}$ , рачунато на MP2/def2-QZVP нивоу. Разлог томе је веће позитивно парцијално наелектрисање  $\text{H}_a$  атома у комплексу (услед координације за јон метала) у односу на  $\text{H}_a$  атом молекула воде (**табела 14**), као и величина аква комплекса, што доприноси повећању дисперзионе компоненте интеракције. Са повећањем наелектрисања аква комплекса повећава се и енергија паралелно-надоле

интеракција, што је и очекивано. Енергија паралелно-надоле интеракције бензена са  $[\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  износи  $-9,82 \text{ kcal/mol}$ , што је блиско енергији ОН/ $\pi$  интеракција између истих мономера ( $-9,69 \text{ kcal/mol}$ , **табела 14**). Слична је ситуација и када је у питању систем  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \cdots \text{C}_6\text{H}_6$ . За овај димер енергија паралелно-надоле интеракције износи  $-14,89 \text{ kcal/mol}$ , док је енергија која одговара геометрији ОН/ $\pi$  интеракције између координованог молекула воде и бензена у истом систему  $-14,85 \text{ kcal/mol}$  (**табела 14**). Неочекивано је да ове две врсте интеракција имају веома блиске вредности енергија. Прилично јаке интеракције паралелно-надоле контаката, које су упоредиве са енергијом ОН/ $\pi$  интеракција, последица су утицаја величине релативно волуминозних аква комплекса, као и присуства различитих лиганата координованих за јон метала. Зависно од природе, ови лиганди могу допринети привлачењу или одбијању са молекулом бензена.

**Табела 14.** Енергије интеракција<sup>а</sup> и нормална растојања<sup>б</sup> за паралелно-надоле интеракције некоординоване и координоване воде са бензеном на хоризонталним растојањима  $r_{\text{Ha}} = 0,0 \text{ \AA}$  и  $r_{\text{Ha}} = 3,0 \text{ \AA}$ .

	$r_{\text{Ha}} = 0,0 \text{ \AA}$		$r_{\text{Ha}} = 3,0 \text{ \AA}$	
	$\Delta E^a$ (kcal/mol)	$R_{\text{Ha}}^b$ (\AA)	$\Delta E^a$ (kcal/mol)	$R_{\text{Ha}}^b$ (\AA)
Вода дуж С-Н везе бензена <sup>в</sup>				
$\text{H}_2\text{O} \cdots \text{C}_6\text{H}_6$	- 3,14	3,5	-0,71	3,1
<i>trans</i> - $[\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdots \text{C}_6\text{H}_6$	- 4,71	3,3	-0,89	3,0
$[\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+ \cdots \text{C}_6\text{H}_6$	-9,63	3,2	-2,95	2,6
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \cdots \text{C}_6\text{H}_6$	- 14,88	3,1	-6,09	2,3
Вода између две С-Н везе бензена <sup>в</sup>				
$\text{H}_2\text{O} \cdots \text{C}_6\text{H}_6$	-3,14	3,5	-1,11	2,5
<i>trans</i> - $[\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdots \text{C}_6\text{H}_6$	-4,70	3,3	-1,25	2,5
$[\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+ \cdots \text{C}_6\text{H}_6$	-9,82	3,1	-3,71	2,1
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \cdots \text{C}_6\text{H}_6$	-14,89	3,1	-7,51	1,7

[а] Израчунате енергије на MP2/def2-QZVP нивоу

[б] слика 44;

[в] слике 51 и 52.

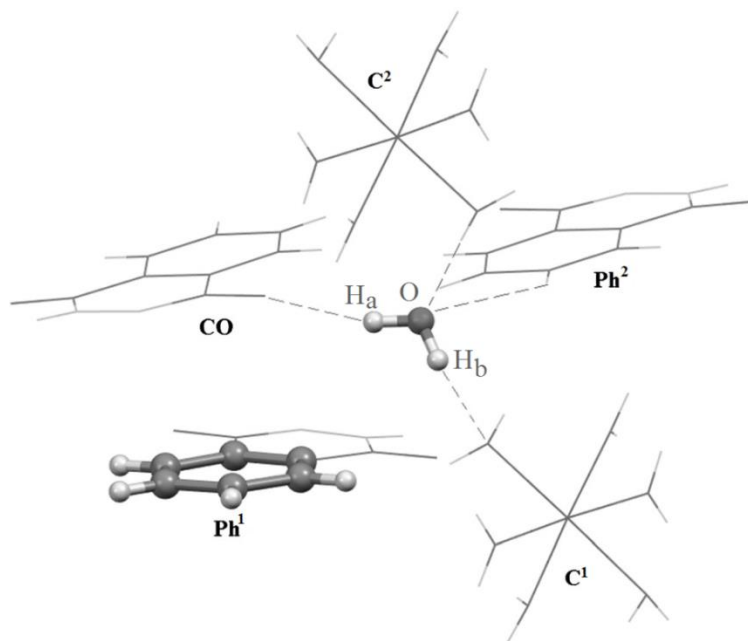
### 5.3. Утицај супрамолекулских структура у кристалима на геометрије вода-арил интеракција

Резултати кристалографске анализе структура показали су да је већина паралелно-надоле вода-арил интеракција у кристалним структурама на великим хоризонталним померањима упркос чињеници да резултати прорачуна показују да су најстабилније интеракције израчунате за геометрије у којима се молекула воде налази изнад центра ароматичног прстена ( $r_{\text{Ha}} = 0,0 \text{ \AA}$ ). За све испитиване модел-системе израчунате енергије интеракција опадају са хоризонталним померањем. На основу поређења резултата кристалографске анализе и квантохемијских прорачуна, претпостављено је да супрамолекулске структуре у кристалима имају велики утицај на геометрије интеракција воде и арил-прстена.

Претходна проучавања интеракција воде и ароматичних система урађена у нашој групи обухватила су и визуелну анализу кристалних структура. Показано је да супрамолекулске структуре у кристалима фаворизују паралелне у односу на ОН/ $\pi$  интеракције.<sup>39,158, 159</sup> Како би се испитао утицај супрамолекулских структура у кристалима на геометрију паралелно-надоле интеракција воде и арил-групе, урађена је визуелна анализа структура и *ab initio* прорачуни. Прорачуни су урађени на MP2/def2-QZVP нивоу на основу структура из CSD. У овој дисертацији подробније су анализирана два примера кристалних структура из CSD. Први пример представља структуру са паралелно-надоле интеракцијом између некоординаног молекула воде и арил-групе (**слика 56**), док други описује структуру са паралелно-надоле интеракцијом у чијем формирању учествује аква лиганд и фенил-група (**слика 58**).

На основу анализе изабраних кристалних структура могуће је објаснити неслагање између броја интеракција пронађених у кристалним структурама и израчунатих енергија интеракције. У случају паралелно-надоле интеракција, у кристалним структурама је пронађен изненађујуће велики број интеракција на великим хоризонталним померањима, док израчунате енергије интеракција опадају са хоризонталним померањима. Губитак у енергији могуће је компензовати симултаним интеракцијама врста из супрамолекулског окружења, с обзиром да је

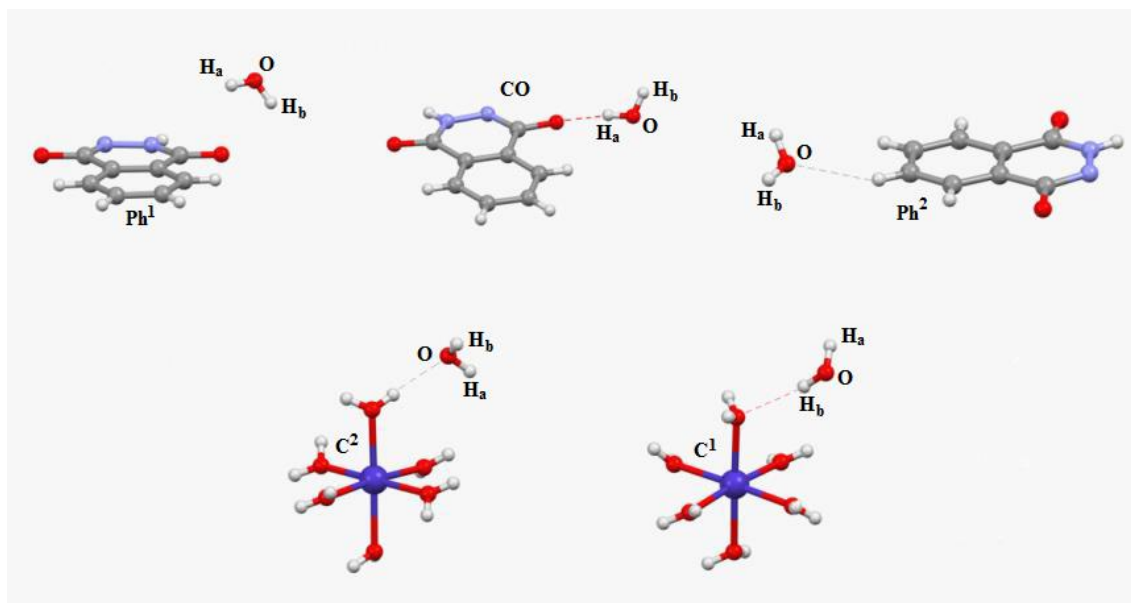
непаралелна  $O-H_b$  веза приступачнија за грађење додатних интеракција на великим хоризонталним померањима.



**Слика 56.** Део кристалне структуре LIWJEN<sup>160</sup> (хексааквакобалт(II)бис(фталхидразидат)тетрахидрат). Пример интеракције молекула воде и ароматичног прстена са паралелно-надоле оријентисаним молекулом воде.

Детаљнијом визуелном анализом кристалних структура примећено је да непаралелна  $O-H_b$  веза често гради додатне интеракције са супституентима на арил-прстену. Такође је опажено присуство великог броја структура у којима је  $O-H_b$  веза усмерена надоле услед интеракција са врстама из њеног окружења.

На **слици 56** приказан је део структуре кристала LIWJEN.<sup>160</sup> Хоризонтално померање  $H_a$  атома износи  $r_{H_a} = 2,75 \text{ \AA}$ , вредност  $\Delta r_{H_a}$  је  $-0,92 \text{ \AA}$ , док је  $\Delta R_{H_b}$  једнако  $-0,77 \text{ \AA}$ . Као модел-системи (**слика 57**) за ове прорачуне узети су делови структуре из CSD за описану кристалну структуру LIWJEN.<sup>160</sup> Израчунате су енергије свих интеракција некоординоване воде.



**Слика 57.** Модел-системи за прорачуне енергија интеракција у кристалној структури LIWJEN<sup>160</sup> изабраној као пример за паралелно-надоле интеракције воде и ароматичног прстена.

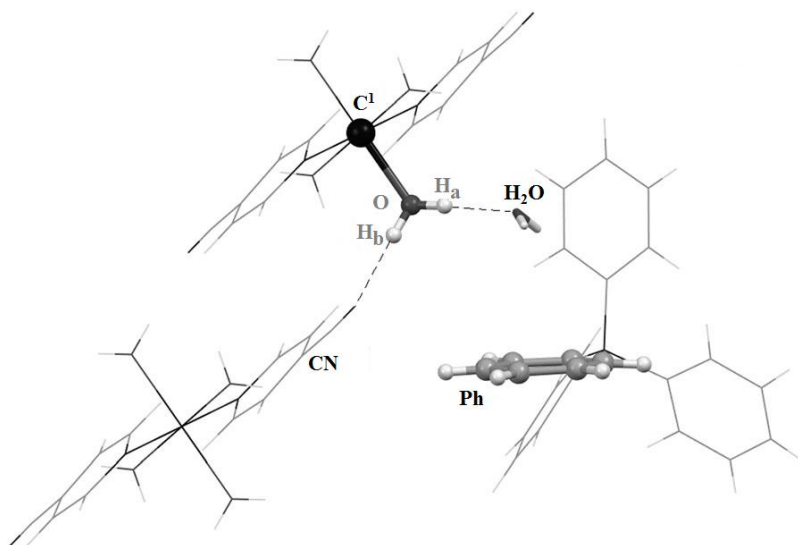
Обе О-Н везе налазе се изван С-Н области ( $r > 2,5 \text{ \AA}$ ) и граде класичне водоничне везе. Енергија интеракције паралелне О-Н<sub>a</sub> везе са Ph<sup>1</sup> ароматичним прстеном износи  $-1,05 \text{ kcal/mol}$ . Такође, О-Н<sub>a</sub> веза гради додатну ОН<sub>a</sub>/О водоничну везу са C=O групом из окружења, са енергијом интеракције  $\Delta E_{\text{H}_2\text{O}/\text{CO}} = -3,39 \text{ kcal/mol}$  ( $\text{H}_a \cdots \text{O} = 2,03 \text{ \AA}$  и угао  $\text{O}-\text{H}_a \cdots \text{O} = 131,8^\circ$ ). Друга О-Н<sub>b</sub> веза некоординоване воде гради ОН<sub>b</sub>/О водоничну везу са аква лигандом суседног хексааквакобалт(II) јона, са енергијом интеракције  $\Delta E_{\text{H}_2\text{O}/\text{C}^1} = -2,97 \text{ kcal/mol}$  ( $\text{H}_b \cdots \text{O}_{\text{C}^1} = 2,15 \text{ \AA}$  и угао  $\text{O}-\text{H}_b \cdots \text{O}_{\text{C}^1} = 164,3^\circ$ , фрагмент C<sup>1</sup>). Атом кисеоника некоординоване воде укључен је у још две додатне интеракције. Као акцептор атома водоника, овај молекул воде учествује у СН/О водоничној вези са Ph<sup>2</sup> групом, а енергија интеракције износи  $\Delta E_{\text{Ph}^2/\text{H}_2\text{O}} = -1,07 \text{ kcal/mol}$  ( $\text{H} \cdots \text{O} = 2,77 \text{ \AA}$  и угао  $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O} = 128,8^\circ$ , Ph<sup>2</sup> фрагмент). Друга интеракција је МЛОН/О водонична веза са хексааквакобалт(II) јоном ( $\text{H} \cdots \text{O} = 1,97 \text{ \AA}$  и угао  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O} = 176,9^\circ$ , C<sup>2</sup> фрагмент) и енергија те интеракције је  $\Delta E_{\text{C}^2/\text{H}_2\text{O}} = -10,51 \text{ kcal/mol}$ . Дакле, интеракције молекула воде са пет врста (система) из окружења дају укупну енергију интеракција од  $-18,99 \text{ kcal/mol}$ .

Вероватно је могућност грађења додатних интеракција воде када је она на већем хоризонталном померању главни разлог њихове бројности у кристалним структурама. Иако је најјача паралело-надоле интеракција када је вода близу центра прстена, додатне интеракције са окружењем које се могу формирати када се вода удаљи од центра прстена стабилизују цео систем.

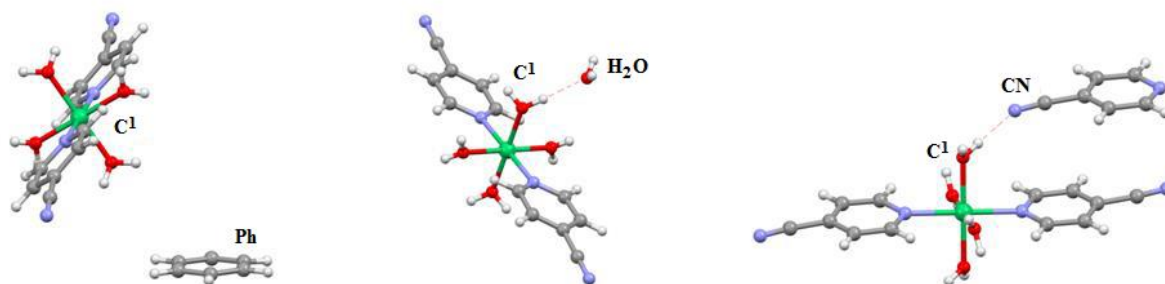
На геометрију паралелних интеракција координоване воде и ароматичног прстена велики утицај имају стерне сметње. Немогућност грађења паралелно-нагоре интеракција ароматичне групе са О-Н групом аква лиганда директна је последица стерних сметњи узрокованих присуством лиганда у *cis*-положају у односу на интерагујући аква лиганд. *cis*-Лиганди из аква комплекса отежавају приближавање арил-групе аква лиганду и тако спречавају настајање паралелно-нагоре интеракција. Због тога је њихов број релативно мали у CSD. У случају паралелно-надоле интеракција нема оваквих стерних сметњи и зато је њихов број у Кембричкој бази структурних података много већи.

Пример кристалне структуре са паралелно-надоле интеракцијом аква комплекса и арил-групе је CAGHUO<sup>161</sup> и приказан је на **слици 58**. Интерагујући аква лиганд налази се изван C–H области арил-групе. Хоризонтално померање H<sub>a</sub> атома износи  $r_{H_a} = 2,62 \text{ \AA}$ ,  $\Delta r_{H_a}$  има вредност  $-0,98 \text{ \AA}$ , а  $\Delta R_{H_b}$  је  $-0,78 \text{ \AA}$ . Као и у случају кристалне структуре LIWJEN, и овде су за модел-системе (**слика 59**) из структуре CAGHUO<sup>161</sup> урађени прорачуни. На тај начин израчунате су све интеракције посматраног аква лиганда.

Поред паралелне интеракције аква лиганда и арил-прстена ( $\Delta E_{C^1/Ph} = -3,83 \text{ kcal/mol}$ ), аква лиганд учествује у формирању још две водоничне везе. Паралелна О-Н<sub>a</sub> веза формира додатну ОН<sub>a</sub>/О водоничну везу са молекулом воде из окружења, тачније позиционирану изнад ароматичног прстена. Енергија те водоничне везе износи  $\Delta E_{C^1/H_2O} = -16,71 \text{ kcal/mol}$  ( $H_a \cdots O = 1,90 \text{ \AA}$  и угао  $O-H_a \cdots O = 175,9^\circ$ ). Непаралелна О-Н<sub>b</sub> група у могућности је да награди ОН<sub>b</sub>/N водоничну везу јер није заклоњена арил-прстеном. Атом азота из CN групе суседног тетрааквабис(4-цијанопиридин)никл(II) комплекса је акцептор Н<sub>b</sub> атома и гради водоничну везу јачине  $\Delta E_{C^1/CN} = -14,24 \text{ kcal/mol}$  ( $H_b \cdots N = 2,00 \text{ \AA}$  и угао  $O-H_b \cdots N = 176,7^\circ$ ).



**Слика 58.** Део кристалне структуре  $\text{CAGHUO}^{161}$  (тетрааквабис(4-цијанопиридин)никл(II)-бис(тетрафенилборат)-4-цијанопиридин тетрахидрат). Пример интеракција координоване воде и ароматичног прстена са паралелно-надоле оријентисаним аква лигандом.



**Слика 59.** Модел-системи за прорачуне енергије интеракција у кристалној структури  $\text{CAGHUO}^{161}$  изабраној као пример за паралелно-надоле интеракције координоване воде и ароматичног прстена.

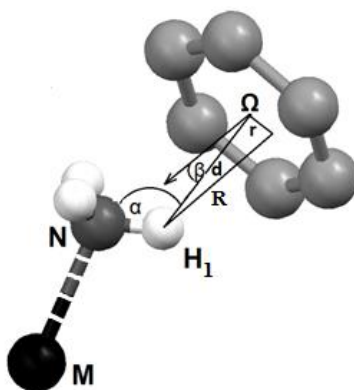
Као што је поменуто, помоћу модел-система направљених на основу кристалних структура израчунате су и паралелне интеракције. Енергија паралелно-надоле интеракције у структури LIWJEN (вода/арил-прстен) износи  $-1,05 \text{ kcal/mol}$ , а у структури CAGHUO (аква лиганд/арил-прстен) је  $-3,83 \text{ kcal/mol}$ . Поново је показано да је интеракција аква комплекса јача од интеракције некоординоване воде.

**6. ПРОУЧАВАЊЕ УТИЦАЈА  
КООРДИНАЦИЈЕ  
АМОНИЈАКА НА  $\text{NH}/\pi$   
ИНТЕРАКЦИЈЕ ИЗМЕЂУ  
АМОНИЈАКА И  
АРОМАТИЧНИХ ПРСТЕНОВА**



## 6.1. Претрага и анализа кристалних структура из Кембричке базе структурних података

Кембричка база структурних података претраживана је како би се пронашле NH/ $\pi$  интеракције некоординованог амонијака, односно координованог амонијака и ароматичних прстенова. Верзија 5.38 Кембричке базе структурних података (CSD) претраживана је помоћу програма ConQuest (верзија 1.19).<sup>122</sup>



**Слика 60.** Приказ геометријских параметара коришћених при претрази CSD за NH/ $\pi$  интеракције амонијака и ароматичног прстена.  $\Omega$  је центар  $C_6$  ароматичног прстена,  $d$  је растојање између атома водоника молекула амонијака ( $H_1$ ) и центра  $\Omega$ ,  $\alpha$  представља угао  $N-H_1 \cdots \Omega$ , а  $\beta$  је угао који заклапа вектор  $H_1 \rightarrow \Omega$  са нормалом на раван одговарајућег  $C_6$  ароматичног прстена.  $R$  је нормално растојање између  $H_1$  и равни  $C_6$  прстена, док  $r$  представља хоризонтално померање, односно растојање од центра прстена  $\Omega$  до пројекције  $H_1$  атома на његову раван.

На слици 60 приказани су геометријски параметри претраге, при чему су задата три критеријума претраге, а то су:

- 1) растојање  $d (H_1 \cdots \Omega) < 3,5 \text{ \AA}$ ,
- 2) угао  $\alpha$  је  $110^\circ < \alpha < 180^\circ$  и
- 3) угао  $\beta < 30^\circ$ .

Пронађено је само осам структура са десет интеракција за некоординовани амонијак у кристалним структурама. Очигледно је да у већини кристалних структура амонијак није присутан као слободан молекул, већ је везан и присутан је као лиганд. Доказ који поткрепљује ову тврдњу је и претрага у којој је једини критеријум да растојање  $d$  буде мање од  $6,0 \text{ \AA}$ . Тада је пронађено само 13 структура са интермолекулским контактима слободног молекула  $\text{NH}_3$  и арил-групе. Ипак, циљ испитивања су  $\text{NH}/\pi$  интеракције, те се морају задовољити сва три горе наведена критеријума. Када је у питању  $\text{NH}_3$  као аммин лиганд у саставу комплекса метала, претрагом су пронађене 73 кристалне структуре са 147 интеракција. Дакле, број  $\text{MLNH}/\pi$  интеракција са  $\text{C}_6$ -ароматичним прстеном доста је већи од броја  $\text{NH}/\pi$  интеракција. Како би се испитала врста метала који улазе у састав аммин комплекса и сам број  $\text{MLNH}/\pi$  интеракција у оквиру истих, свака од 73 структуре је додатно анализирана. Резултати су представљени у **табели 15**.

**Табела 15.** Врста јона метала у аммин комплексима и број  $\text{MLNH}/\pi$  интеракција са  $\text{C}_6$  ароматичним прстеновима.

Јон метала	Број интеракција	Јон метала	Број интеракција
Ag(I)	22	Zn(II)	5
Ni(II)	14	Yb(II), Yb(III)	5
Co(II), Co(III)	11	Os*	4
Cd(II)	10	K(I)	4
Pt(II), Pt(IV)	10	U*	4
Ru(II), Ru(III), Ru*	10	Na(I)	3
Li(I)	8	Ge(II), Ge(III), Ge*	3
Cr*	8	Al(III)	2
Cu(II)	7	Fe(II), Fe*	2
Rh(I), Rh(III)	6	Ir*	2
Eu(II), Eu*	6	Sc*	1

\*Оксидациона стања јона метала нису назначена у кристалним структурама

Број кристалних структура са NH/ $\pi$  интеракцијама између амонијака и арил-групе веома је мали, али су оне узете у разматрање како би се поредиле са MLNH/ $\pi$  интеракцијама. Постоје две групе система у чији састав улази интерагујућа арил-група и оне се разликују по наелектрисању. Тако да су све NH/ $\pi$  интеракције подељене у две групе у зависности од наелектрисања дела који садржи арил-групу. Постоје две NH/ $\pi$  интеракције са арил-групама које припадају позитивним јонима и осам таквих интеракције са арил-групама које су саставни део негативних јона. С обзиром да постоје само два контакта са NH/ $\pi$  интеракцијама амонијака и арил-групе у позитивно наелектрисаном систему, оне нису узете у разматрање.

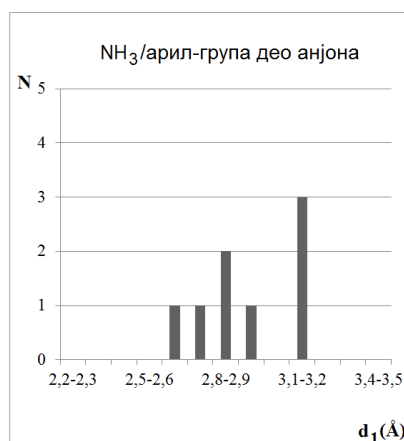
Све MLNH/ $\pi$  (метал-лиганд NH/ $\pi$ ) интеракције које су пронађене у Кембричкој бази структурних података подељене су у четири групе. Њихова подела дата је у **табели 16**.

**Табела 16.** Подела MLNH/ $\pi$  интеракција према наелектрисању система којима припадају аммин комплекси метала и C<sub>6</sub> ароматични прстенови.

Q аммин комплекс / Q арил-група	
Укупно контаката	147
+ / +	5
+ / 0	23
+ / - или - / +	70
0 / 0	49

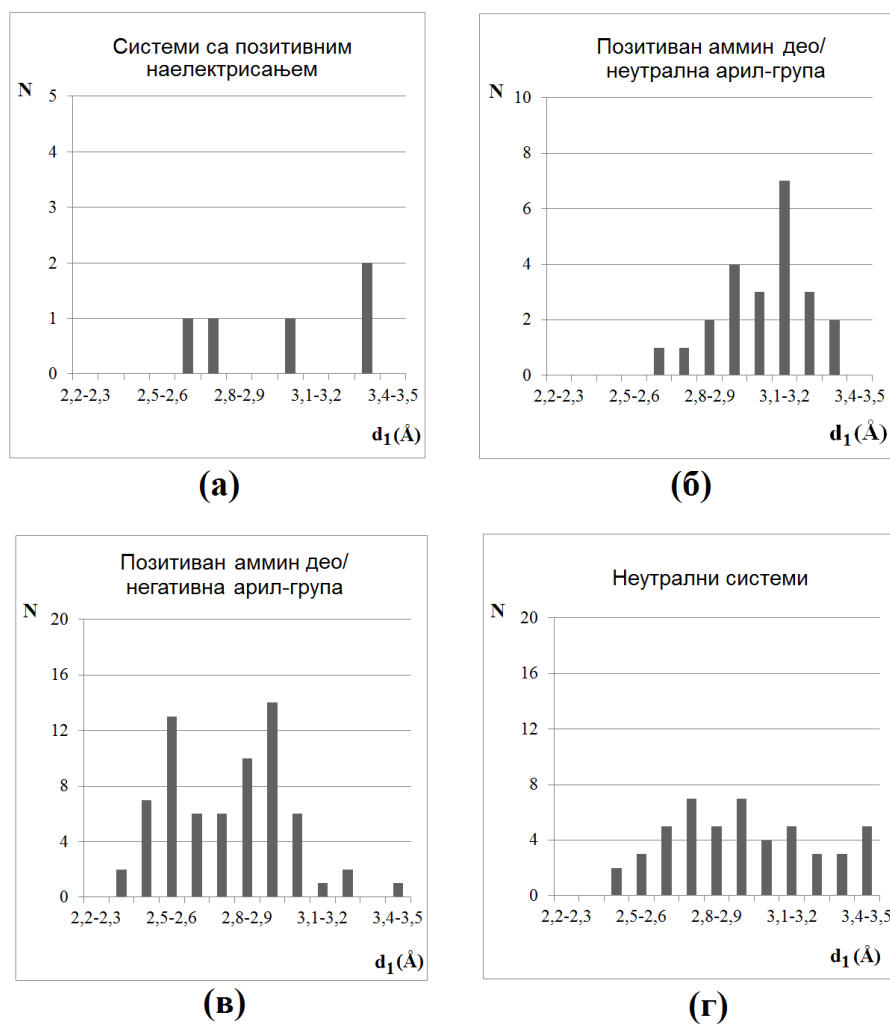
Највише је MLNH/ $\pi$  интеракција када су супротно наелектрисани делови са аммин комплексом и делови са арил-групом (48%). У овој групи само су две интеракције између негативног система са комплексом и позитивног система са арил-групом. Осталих 68 интеракција је између позитивног система са аммин комплексом и негативног система са арил-групом. С обзиром да наелектрисање система утиче на NH/ $\pi$  интеракције, сви геометријски параметри анализирани су одвојено за сваку од ове четири групе.

На **слици 61** приказана је расподела растојања  $d_1$  за кристалне структуре код којих постоје NH/ $\pi$  интеракције између амонијака и арил-групе која припада негативном јону. Ова расподела растојања  $d_1$  за NH/ $\pi$  интеракције указује да се та растојања налазе у опсегу од 2,6 до 3,2 Å. Постоји максимум на 3,1-3,2 Å.



**Слика 61.** Расподела растојања  $d_1$  за NH/ $\pi$  интеракције амонијака са ароматичним прстеновима у негативним системима.

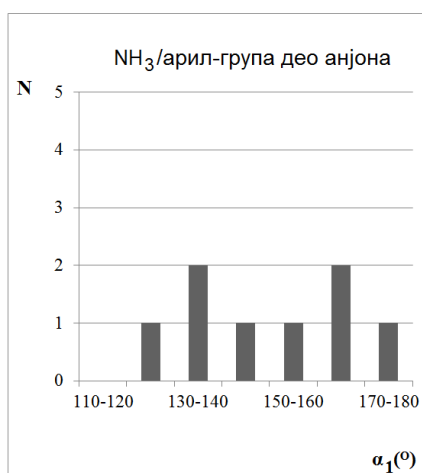
Расподеле  $d_1$  растојања за MLNH/ $\pi$  интеракције приказане су на **слици 62**. У системима позитиван аммин комплекс/негативна арил-група (**слика 62в**) уочена су најкраћа  $d_1$  растојања, што указује на знатно јаче интеракције на краћим растојањима. Чак 83% интеракција је на растојању мањем од 3 Å. У поређењу са некоординованим NH<sub>3</sub> молекулом и негативном арил-групом, контакти се јављају и на краћим растојањима. Вероватно велики утицај има и позитивно наелектрисање врсте у чији састав улази аммин комплекс. У кристалним структурама са позитивним комплексом и неутралним ароматичним прстеном (**слика 62б**) већина контаката је на растојању већем од 3,0 Å, са израженим максимумом на 3,1-3,2 Å. У структурама где су обе интерагујуће врсте неутралне (**слика 62г**) постоји и велика фракција интеракција на краћим растојањима од 3 Å. Може се закључити да је посматрани H<sub>1</sub> атом (**слика 60**) ближи ароматичном прстену у структурама када су ти прстенови део негативне врсте.



**Слика 62.** Расподеле растојања  $d_1$  за MLNH/ $\pi$  интеракције позитивних аммин комплекса и ароматичних прстенова у позитивним системима (а), позитивних аммин комплекса и ароматичних прстенова у неутралним системима (б), позитивних аммин комплекса и ароматичних прстенова у негативним системима (в) и између неутралних аммин комплекса и ароматичних прстенова у неутралним системима (г).

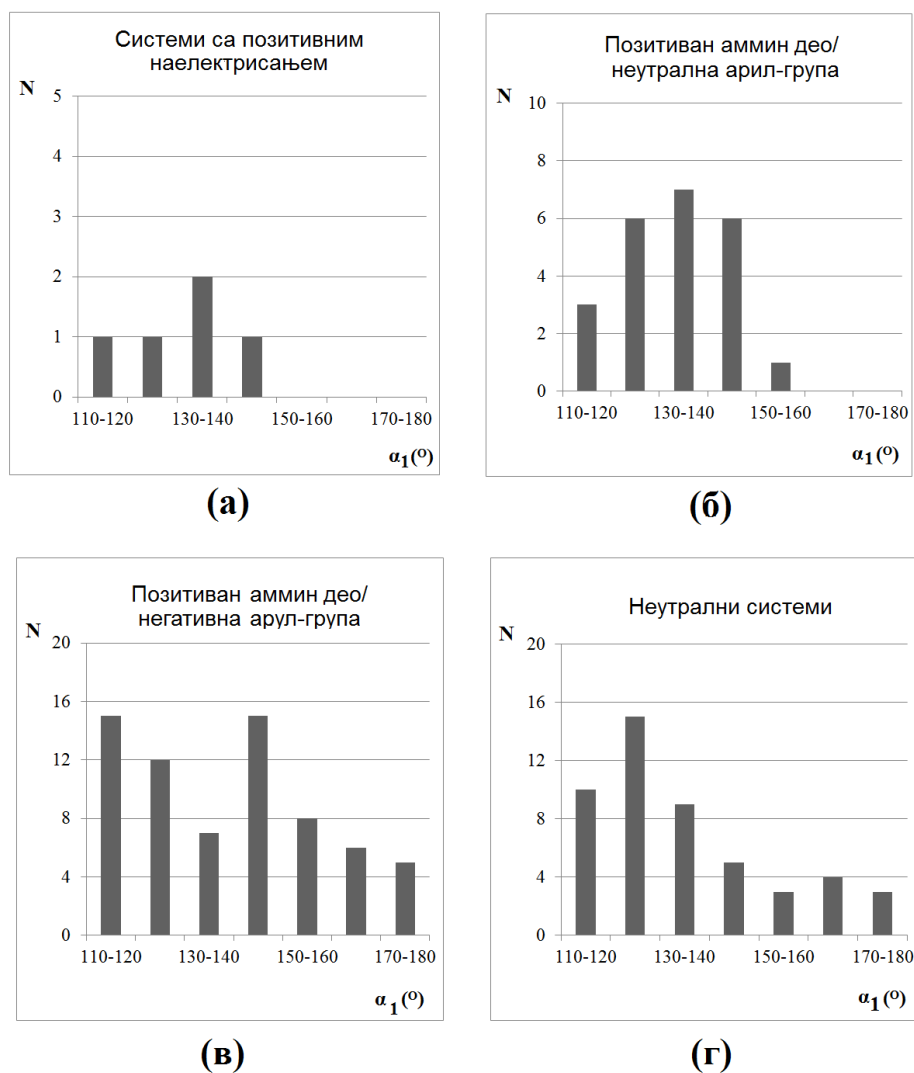
Из свега претходно наведеног, закључено је да координовани амонијак тежи приближавању арил-групи у односу на некоординовани при интеракцијама са наелектрисаним арил-групама. Исти је случај чак и када су у питању интеракције између неутралне врсте са координованим амонијаком и неутралне врсте са ароматичним прстеном.

Расподеле угла  $\alpha_1$  (слика 60) приказане су на сликама 63 и 64. У случајевима интеракција некоординованог амонијака и негативног ароматичног прстена не постоји јасна тенденција одређених  $\alpha_1$  вредности за NH/ $\pi$  интеракције (слика 63). Мало су заступљене линеарне оријентације  $H_1$  атома и арил-групе ( $\alpha_1 = 170-180^\circ$ ), односно оријентације у којима је интерагујућа N- $H_1$  веза амонијака нормална на центроид арил-групе.



Слика 63. Расподела угла  $\alpha_1$  за NH/ $\pi$  интеракције амонијака са ароматичним прстеновима у негативним системима.

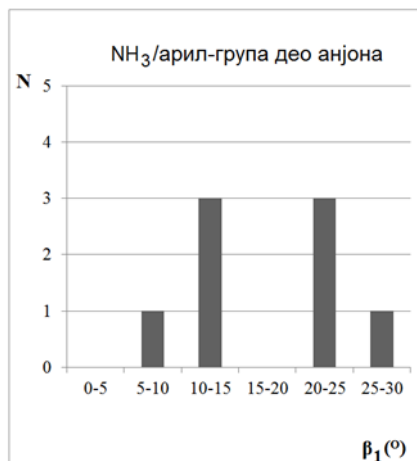
Координацијом амонијака повећава се тенденција ка нижим вредностима угла  $\alpha_1$ . Позитивни системи у чији састав улазе интерагујуће врсте (слика 64а) и системи описани на слици 64б готово и да не граде интеракције са вредностима угла  $\alpha_1$  већим од  $150^\circ$ . Код система позитиван аммин комплекс/негативна арил-група (слика 64в) и неутралних система (слика 64г) постоје контакти са  $\alpha_1 > 150^\circ$ , али је њихов број прилично мали. Генерално, код свих MLNH/ $\pi$  интеракција уочава се велика тенденција да заузму позицију за коју је угао  $\alpha_1$  у опсегу  $110-150^\circ$ .



**Слика 64.** Расподеле угла  $\alpha_1$  за MLNH/ $\pi$  интеракције позитивних аммин комплекса и ароматичних прстенова у позитивним системима (а), позитивних аммин комплекса и ароматичних прстенова у неутралним системима (б), позитивних аммин комплекса и ароматичних прстенова у негативним системима (в) и између неутралних аммин комплекса и ароматичних прстенова у неутралним системима (г).

Да би се одредила доминантна позиција интерагујућег атома водоника амонијака у односу на центар ароматичног прстена, анализиран је угао  $\beta_1$  (слика 60) за све групе структура. Расподела угла  $\beta_1$  за некоординовани амонијак приказана је на слици 65. За контакте где је арил-група део анјона, расподела овог

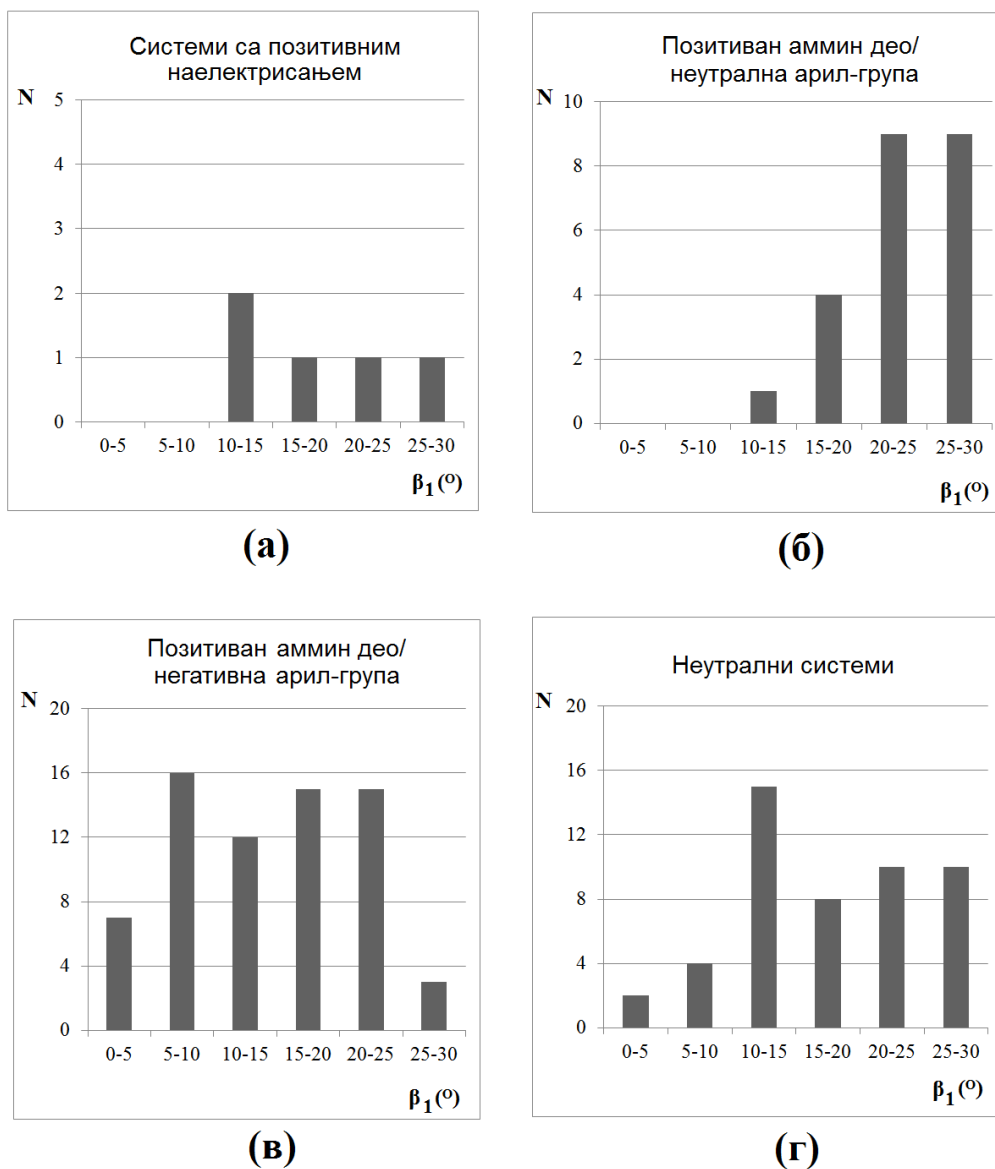
угла показује два максимума. Оба максимума су исте величине. Први је у опсегу 10-15°, док се други појављује између 20° и 25°.



**Слика 65.** Расподела угла  $\beta_1$  за  $\text{NH}/\pi$  интеракције амонијака са ароматичним прстеновима у негативним системима.

У структурама координованог амонијака са неутралним ароматичним прстеновима јасно је изражена тежња ка већим вредностима угла  $\beta_1$ . То је нарочито изражено када је аммин комплекс део позитивног јона (**слика 66б**). У случајевима где је аммин комплекс у саставу неутралне врсте и арил-група у саставу неутралне врсте (**слика 66г**) постоји изражени максимум на 10-15°. У осталим контактима ове групе углавном је положај  $\text{H}_1$  атома такав да заклапа углове веће од 15° са нормалом која пролази кроз центар арил-прстена. На **слици 66в** приказана је расподела  $\beta_1$  угла за кристалне структуре код којих се јављају  $\text{MLNH}/\pi$  интеракције између позитивног аммин комплекса и ароматичног прстена који је део негативног система. У тим структурама постоји широки максимум расподеле  $\beta_1$  угла у распону од 5° до 25°.

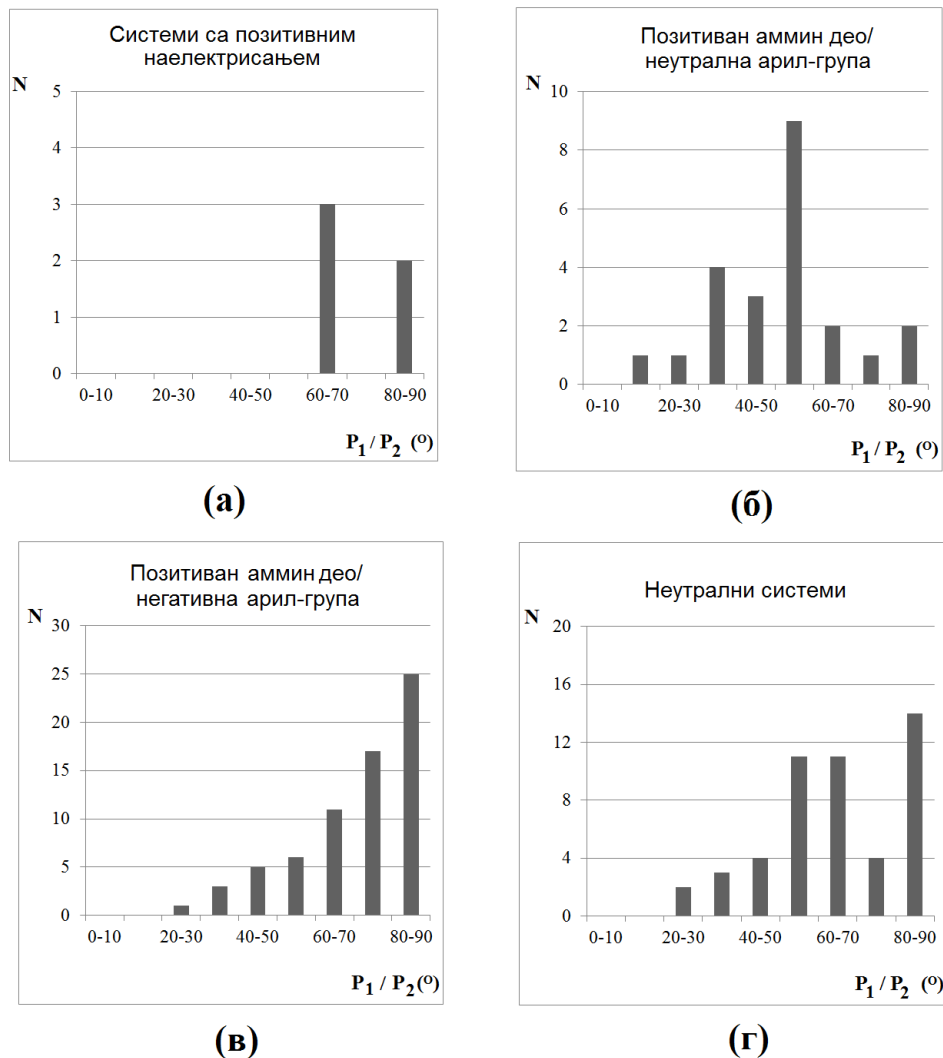




**Слика 66.** Расподеле угла  $\beta_1$  за MLNH/ $\pi$  интеракције позитивних аммин комплекса и ароматичних прстенова у позитивним системима (а), позитивних аммин комплекса и ароматичних прстенова у неутралним системима (б), позитивних аммин комплекса и ароматичних прстенова у негативним системима (в) и између неутралних аммин комплекса и ароматичних прстенова у неутралним системима (г).

Поређење вредности угла  $\beta_1$  за некоординан и координан амонијак (слике 65 и 66) показује да су вредности мање у случајевима када је арил-група

део анјона. Дакле, краћа растојања  $d_1$  и мањи углови  $\beta_1$  за негативне арил-групе указују на јаче интеракције.

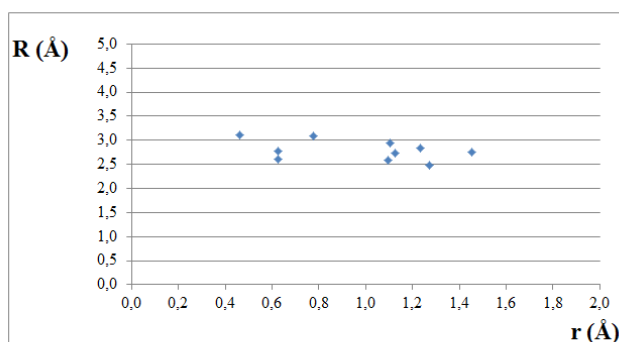


**Слика 67.** Расподеле угла који заклапају раван  $MNH_1$  и раван ароматичног прстена за  $MLNH/\pi$  интеракције позитивних аммин комплекса и ароматичних прстенова у позитивним системима (а), позитивних аммин комплекса и ароматичних прстенова у неутралним системима (б), позитивних аммин комплекса и ароматичних прстенова у негативним системима (в) и између неутралних аммин комплекса и ароматичних прстенова у неутралним системима (г).

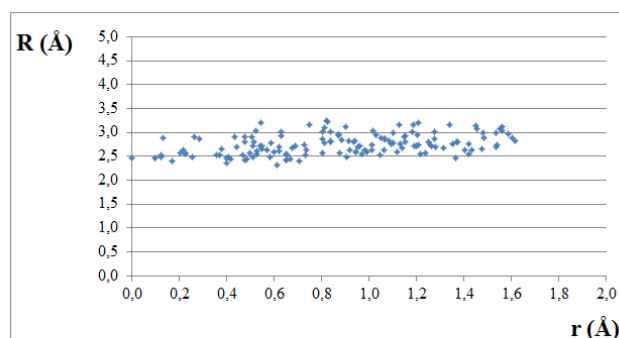
$P_1/P_2$  угао, који представља угао који заклапају  $MNH_1$  раван и раван  $C_6$ -ароматичног прстена, је користан параметар у дефинисању међусобне оријентације интерагујућих врста. Његове расподеле приказане су на **слици 67**.

Најизраженију тенденцију ка правом углу имају контакти у системима са позитивним аммин комплексом и негативном арил-групом (слика 67в). У групама контаката са неутралном арил-групом (слика 67б и 67г) највише је интеракција са  $P_1/P_2$  углом од  $40^\circ$  до  $70^\circ$ , мада код неутралних врста са аммин комплексима постоји и значајан број код којих је  $P_1/P_2$  угао око  $90^\circ$ .

Нормално растојање између атома  $H_1$  некоординованог, односно координованог амонијака и равни прстена бензена означено је са  $R$ , док је хоризонтално померање тог атома означено са  $r$  (слика 60). На слици 68 дате су зависности нормалног растојања  $R$  од хоризонталног померања  $r$ . Нормално растојање се претежно налази у опсегу од  $2,5 \text{ \AA}$  до  $3,0 \text{ \AA}$ , а  $H_1$  атом се најчешће налази изнад прстена бензена, тачније изнад  $C_6$ -костура бензена. У системима са координованим амонијаком постоје  $MLNH/\pi$  интеракције  $H_1$  атома водоника који се налази у близини центроида арил-групе, што није случај код  $NH/\pi$  интеракција.



(а)



(б)

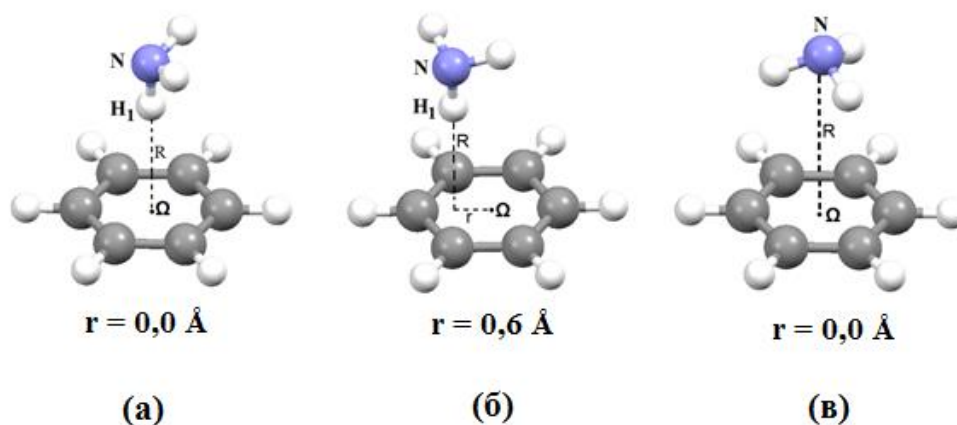
Слика 68. Зависност нормалног растојања  $R$  од хоризонталног померања  $r$  у кристалним структурама са  $NH/\pi$  интеракцијама (а) и  $MLNH/\pi$  интеракцијама (б).

## 6.2. Квантнохемијски прорачуни

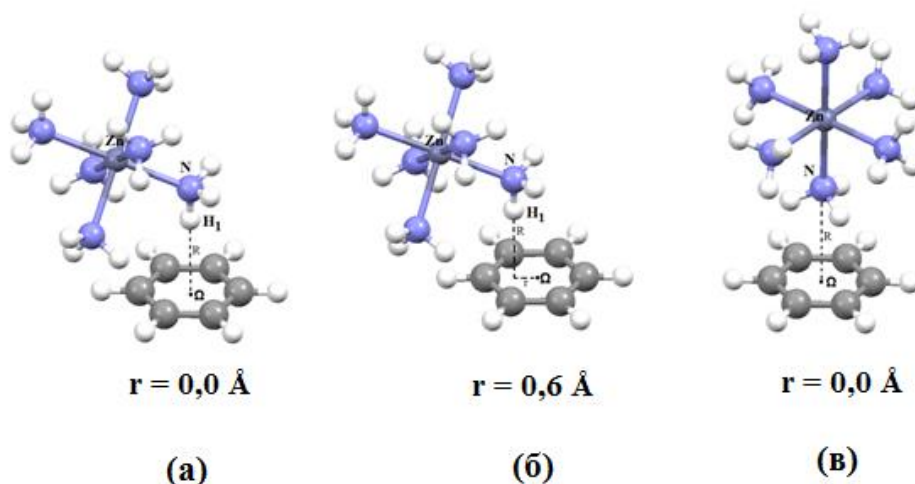
### 6.2.1. Одабир најбољих метода за рачунање кривих потенцијалне енергије

За одабир најбољих метода којима се рачунају криве потенцијалне енергије битно је њихово слагање са CCSD(T) методом са апроксимацијом комплетног базног скупа (тзв. CCSD(T)/CBS). CCSD(T)/CBS је добијен екстраполацијом по методи MacKie-DiLabio; ова метода је врло тачна, али спора. Нарочито је спора када се рачунају интеракције између великих система, односно у овом случају интеракције између комплекса  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  и бензена. Знатно су бржи прорачуни када се рачунају интеракције између  $\text{NH}_3$  и бензена. Због свега овога, коришћене су мање тачне, али брже методе и као критеријум поузданости метода је њихово слагање са CCSD(T)/CBS методом. Геометрије мономера, односно молекула амонијака и бензена, потпуно су оптимизоване користећи методу B3LYP<sup>152-154</sup> са базним скупом 6-31G\*\* за атоме C, N и H. Оптимизације мономера комплекса  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  и бензена урађене су B3LYP методом са LANL2DZ базним скупом за  $\text{Zn}^{2+}$  јон и базним скупом 6-31G\*\* за атоме C, N и H. За сваку геометрију димера рачуната је енергија интеракције као разлика између енергије димера и збира енергија мономера, уз корекцију за грешку услед суперпозиције базних скупова (Basis Set Superposition Error, BSSE).<sup>151</sup>

Енергија интеракције је рачуната за неколико модел-система за некоординовани и координовани амонијак. На **сликама 69** и **70** приказани су модел-системи који су коришћени за одабир методе за рачунање криве потенцијалне енергије. Хоризонтално померање ( $r$ ) атома  $\text{H}_1$  на системима приказаним на **сликама 69б** и **70б** износи 0,6 Å. За сваки димер рачуната је енергија интеракције на различитим нормалним растојањима  $R$  како би се пронашло растојање на коме је најјача интеракција између два мономера методом RI-B2PLYP.



Слика 69. Модел-системи коришћени за рачунање интеракција између ароматичног прстена и амонијака у различитим геометријама.



Слика 70. Модел-системи коришћени за рачунање интеракција између ароматичног прстена и координаног амонијака у наелектрисаном октаедарском  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  комплексу.

Како би се одабрала најбоља метода за рачунање потенцијалних кривих, тестирано је неколико DFT функционала са  $\text{D3}^{162}$  и  $\text{D3BJ}^{163}$  корекцијама. Енергије су рачунате применом базних скупова  $\text{def2TZVP}$  и  $\text{aug-cc-pVDZ}$  за сваку методу. Резултати су приказани у табелама 17-22, заједно са енергијама добијеним

применом CCSD(T)/CBS методе. У овим табелама приказане су само енергије најјачих интеракција између одговарајућих мономера.

За поједине модел-системе различите DFT методе дају најбољу сагласност са CCSD(T)/CBS методом. На пример, постоји веома добро слагање B3LYP-D3/aug-cc-pVDZ и CCSD(T)/CBS метода за модел-систем приказан на **слици 69а**. Такође, M062X-D3/def2TZVP метода показује добру сагласност са CCSD(T)/CBS методом за модел-систем приказан на **слици 70б**. Међутим, посматрајући све модел-системе заједно, добра слагања са CCSD(T)/CBS методом показује метода B3LYP-D3BJ/def2TZVP (**табеле 17-22**), па је управо ова метода изабрана за рачунање кривих потенцијалне енергије.

**Табела 17.** Енергије интеракција изражене у kcal/mol за некоординовани амонијак са бензеном за модел-систем приказан на **слици 69а**.

	NH <sub>3</sub> /C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> r = 0,0 Å R = 2,5 Å	
	def2TZVP кориговано	aug-cc-pVDZ кориговано
B3LYP-D3	-2,43	-2,31
BLYP-D3	-2,35	-2,22
M06L-D3	-1,80	-1,67
M06HF-D3	-2,55	-2,78
M062X-D3	-2,49	-2,45
PBE1PBE-D3	-2,59	-2,49
B97D3	-2,40	-2,30
B3LYP-D3BJ	<b>-2,26</b>	-2,14
BLYP-D3BJ	-2,04	-1,92
PBE1PBE-D3BJ	-2,42	-2,32
TPSS-D3	-2,39	-2,32
wB97xD	-2,49	-2,40
RI-B2PLYP	-2,70	
CCSD(T)/CBS	<b>-2,30</b>	

**Табела 18.** Енергије интеракција изражене у kcal/mol за некоординовани амонијак са бензеном за модел-систем приказан на **слици 69б**.

	NH <sub>3</sub> /C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> r = 0,6 Å R = 2,5 Å	
	def2TZVP кориговано	aug-cc-pVDZ кориговано
B3LYP-D3	-2,35	-2,23
BLYP-D3	-2,28	-2,15
M06L-D3	-1,71	-1,59
M06HF-D3	-2,49	-2,70
M062X-D3	-2,31	-2,28
PBE1PBE-D3	-2,53	-2,43
B97D3	-2,40	-2,29
B3LYP-D3BJ	<b>-2,25</b>	-2,13
BLYP-D3BJ	-2,05	-1,92
PBE1PBE-D3BJ	-2,40	-2,30
TPSS-D3	-2,34	-2,26
wB97xD	-2,40	-2,33
RI-B2PLYP	-2,60	
CCSD(T)/CBS	<b>-2,22</b>	

**Табела 19.** Енергије интеракција изражене у kcal/mol за некоординовани амонијак са бензеном за модел-систем приказан на **слици 69в**.

	NH <sub>3</sub> /C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> троножац R = 3,5 Å	
	def2TZVP кориговано	aug-cc-pVDZ кориговано
B3LYP-D3	-1,87	-1,78
BLYP-D3	-1,91	-1,81
M06L-D3	-1,63	-1,67
M06HF-D3	-2,02	-2,29
M062X-D3	-2,12	-2,25
PBE1PBE-D3	-2,04	-2,04
B97D3	-1,93	-1,89
B3LYP-D3BJ	<b>-1,82</b>	-1,72
BLYP-D3BJ	-1,60	-1,49
PBE1PBE-D3BJ	-1,94	-1,94
TPSS-D3	-2,01	-2,04
wB97xD	-2,19	-2,24
RI-B2PLYP	-2,14	
CCSD(T)/CBS	<b>-1,70</b>	

**Табела 20.** Енергије интеракција изражене у kcal/mol за комплекс  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  са бензеном за модел-систем приказан на **слици 70а**.

	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}/\text{C}_6\text{H}_6$ $r = 0,0 \text{ \AA}$ $R = 2,4 \text{ \AA}$	
	def2TZVP кориговано	aug-cc-pVDZ кориговано
B3LYP-D3	-15,86	-15,88
BLYP-D3	-16,09	-16,06
M06L-D3	-14,26	-14,22
M06HF-D3	-16,08	-16,86
M062X-D3	-15,46	-15,60
PBE1PBE-D3	-15,83	-15,92
B97D3	-15,82	-15,86
B3LYP-D3BJ	<b>-15,50</b>	-15,52
BLYP-D3BJ	-15,41	-15,39
PBE1PBE-D3BJ	-15,44	-15,54
TPSS-D3	-15,55	-15,71
wB97xD	-15,33	-15,60
RI-B2PLYP	-16,17	
CCSD(T)/CBS	<b>-14,77</b>	

**Табела 21.** Енергије интеракција изражене у kcal/mol за комплекс  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  са бензеном за модел-систем приказан на **слици 70б**.

	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}/\text{C}_6\text{H}_6$ $r = 0,6 \text{ \AA}$ $R = 2,3 \text{ \AA}$	
	def2TZVP кориговано	aug-cc-pVDZ кориговано
B3LYP-D3	-14,76	-14,75
BLYP-D3	-14,98	-14,93
M06L-D3	-13,39	-13,32
M06HF-D3	-15,20	-15,92
M062X-D3	-14,25	-14,42
PBE1PBE-D3	-14,86	-14,92
B97D3	-14,97	-15,00
B3LYP-D3BJ	<b>-14,56</b>	-14,55
BLYP-D3BJ	-14,49	-14,44
PBE1PBE-D3BJ	-14,58	-14,63
TPSS-D3	-14,68	-14,79
wB97xD	-14,29	-14,48
RI-B2PLYP	-14,94	
CCSD(T)/CBS	<b>-13,82</b>	

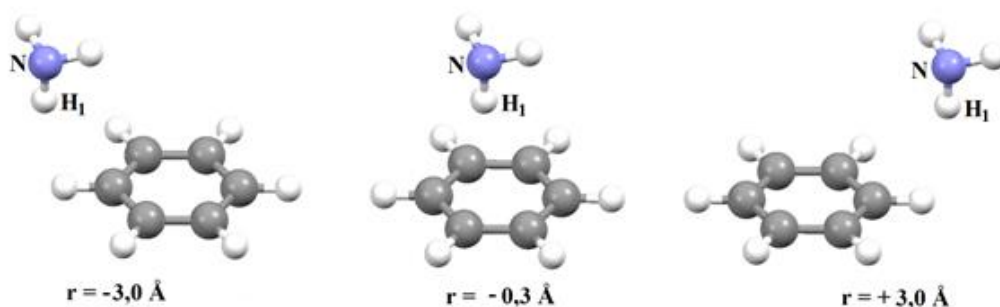


**Табела 22.** Енергије интеракција изражене у kcal/mol за комплекс  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  са бензеном за модел-систем приказан на **слици 70в**.

	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}/\text{C}_6\text{H}_6$ треножац $R = 3,1 \text{ \AA}$	
	def2TZVP кориговано	aug-cc-pVDZ кориговано
B3LYP-D3	-12,26	-12,26
BLYP-D3	-12,42	-12,37
M06L-D3	-10,58	-10,69
M06HF-D3	-13,46	-14,07
M062X-D3	-12,39	-12,05
PBE1PBE-D3	-12,47	-12,60
B97D3	-12,30	-12,39
B3LYP-D3BJ	<b>-12,03</b>	-12,03
BLYP-D3BJ	-11,85	-12,60
PBE1PBE-D3BJ	-12,23	-12,36
TPSS-D3	-12,31	-12,51
wB97xD	-12,11	-12,40
RI-B2PLYP	-12,03	
CCSD(T)/CBS	<b>-11,55</b>	

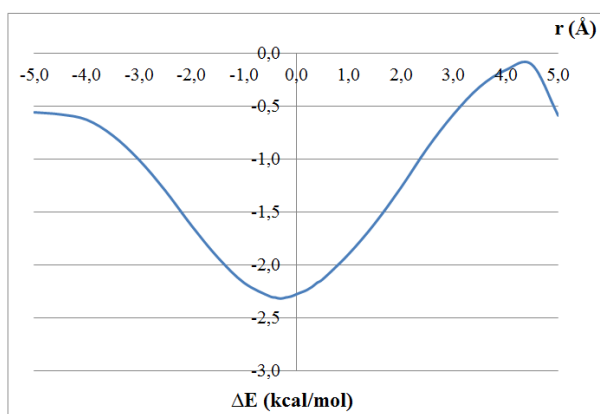
### 6.2.2. Енергије интеракција некоординованог и координованог амонијака са молекулом бензена

Потенцијалне површине рачунате су дуж правца С-Н везе бензена (**слике 71 и 77**) и правца између С-С везе бензена (**слике 74 и 80**). Вредности хоризонталних померања међане су у интервалу од  $-5,0 \text{ \AA}$  до  $+5,0 \text{ \AA}$  по  $0,5 \text{ \AA}$ , при чему је за сваку појединачну вредност хоризонталног померања међано нормално растојање између мономера. У близини хоризонталних померања за које су добијени минимуми енергије урађени су додатни прорачуни за хоризонтална померања по  $0,1 \text{ \AA}$ , како би се тачније одредио минимум енергије. На тај начин пронађени су минимуми енергије који одговарају најповољнијем нормалном растојању између мономера за дато хоризонтално померање. Ове криве потенцијалне енергије, које представљају зависност енергије од хоризонталног померања, приказане су на **сликама 72, 75, 78 и 81**.

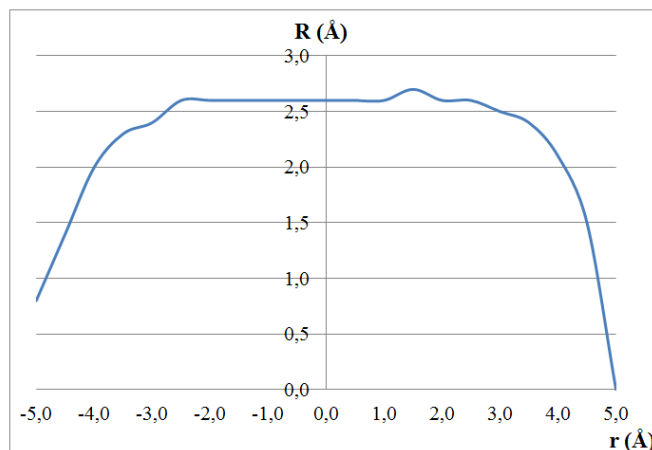


**Слика 71.** Геометрије димера амонијака и бензена на три различита хоризонтална померања дуж правца С-Н везе бензена.

На **слици 72** приказана је крива потенцијалне енергије интеракција некоординаног амонијака и бензена при хоризонталном померању дуж правца С-Н везе бензена (**слика 71**). Крива потенцијалне енергије има један глобални минимум на хоризонталном померању од  $-0,3 \text{ \AA}$  ( $\Delta E = -2,32 \text{ kcal/mol}$ ). Крива показује да су најјаче NH- $\pi$  интеракције када је  $H_1$  у близини центроида интерагујућег молекула бензена. Нормално растојање ( $R$ ) је готово идентично док је атом  $H_1$  у области изнад прстена бензена (**слика 73**), а почиње да нагло опада тек када се амонијак нађе изван области прстена што је вероватно последица изостанка стерних сметњи између амонијака и бензена. Тачније, када се  $H_1$  атом амонијака нађе изван области атома водоника у молекулу бензена смањују се стерне сметње.

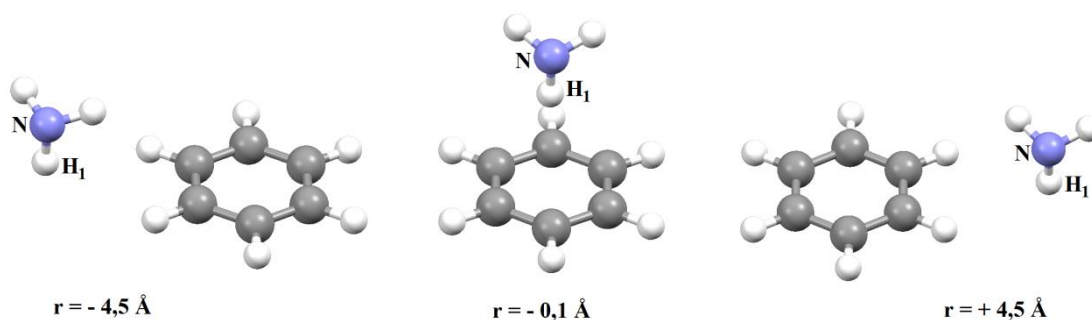


**Слика 72.** Крива потенцијалне енергије интеракције амонијака са бензеном дуж правца С-Н везе бензена (**слика 71**).

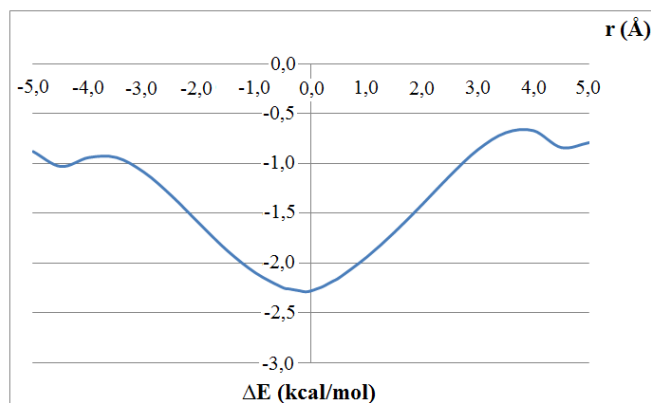


**Слика 73.** Зависност нормалних растојања између амонијака и бензена од хоризонталног померања дуж правца С-Н везе бензена (слика 71).

Крива потенцијалне енергије интеракција некоординованог амонијака и бензена при хоризонталном померању дуж правца између С-С везе бензена (слика 74) приказана је на слици 75. Као и у случају када је амонијак померан дуж правца С-Н везе бензена, и овде је најјача интеракција између ових мономера у близини центроида бензена, тачније на хоризонталном померању од  $-0,1$   $\text{\AA}$  са енергијом интеракције од  $-2,29$  kcal/mol. Јављају се још два локална минимума, и то на хоризонталним померањима од  $-4,5$   $\text{\AA}$  ( $\Delta E = -1,03$  kcal/mol) и  $+4,5$   $\text{\AA}$  ( $\Delta E = -0,84$  kcal/mol).

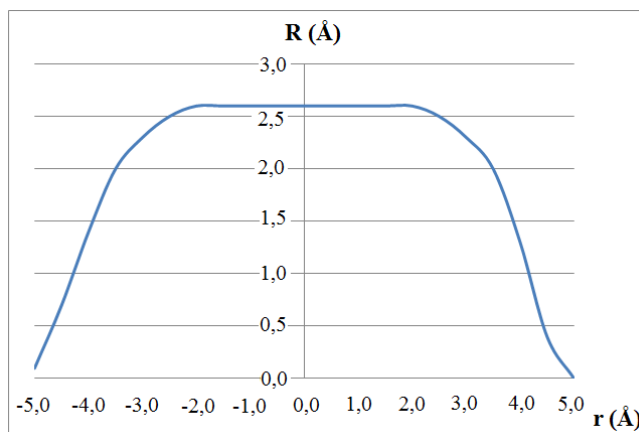


**Слика 74.** Геометрије димера амонијака и бензена на три различита хоризонтална померања дуж правца између С-С везе бензена.



**Слика 75.** Крива потенцијалне енергије интеракције амонијака са бензеном дуж правца између С-С везе бензена (слика 74).

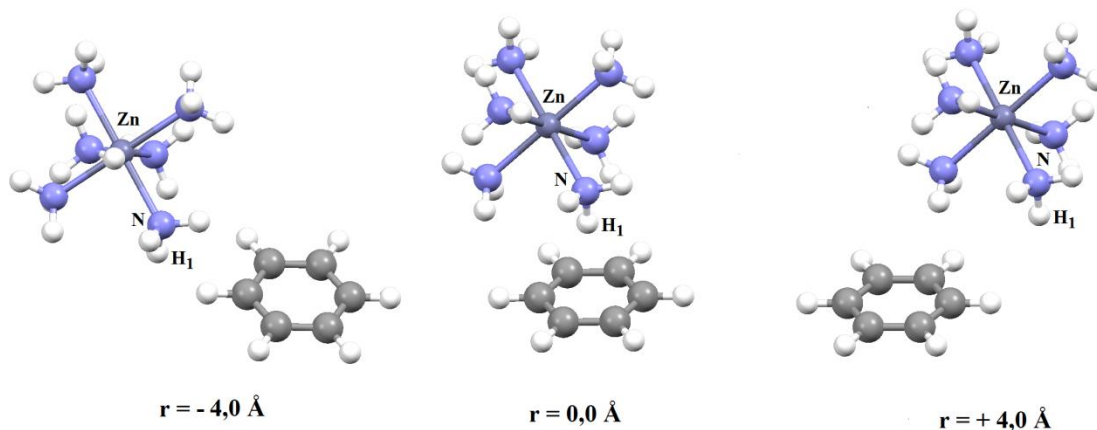
На слици 76 приказана је зависност нормалног растојања од хоризонталног померања дуж правца С-С везе бензена. У зони ван прстена бензена вредност хоризонталног померања нагло опада. У области изнад прстена ова вредност је готово идентична на свим хоризонталним померањима и износи 2,6 Å.



**Слика 76.** Зависност нормалних растојања између амонијака и бензена од хоризонталног померања дуж правца између С-С везе бензена (слика 75).

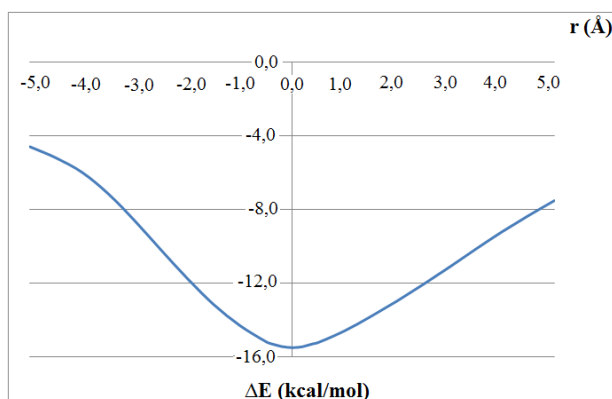
За проучавање MLNH/ $\pi$  интеракција коришћена је оптимизована структура комплекса  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ .  $\text{H}_1$  атом једног аммин лиганда усмерен је нормално на центроид прстена бензена. Прорачуни су систематски урађени за различита

хоризонтална померања, при чему су мењане и вредности нормалних растојања. На **слици 77** приказане су три изабране геометрије комплекса  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  и бензена на оптималним нормалним растојањима тих мономера при померању дуж правца С-Н везе бензена.



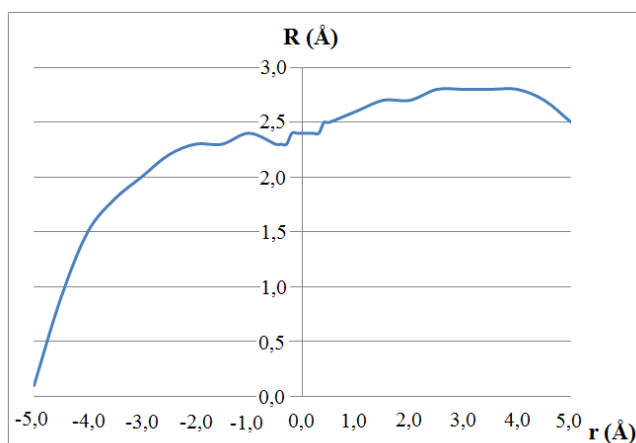
**Слика 77.** Геометрије димера комплекса  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  и бензена на три различита хоризонтална померања дуж правца С-Н везе бензена.

Најјачу интеракцију има димер када је  $\text{H}_1$  атом комплекса директно изнад центроида прстена бензена ( $r = 0,0 \text{ \AA}$ ) и на оптималном нормалном растојању од  $2,4 \text{ \AA}$ . Енергија ове интеракције износи  $-15,50 \text{ kcal/mol}$  (**слика 78**). Померањем комплекса  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  улево (негативне вредности хоризонталног померања) енергија интеракције опада, а опада и вредност нормалног растојања између мономера. Цео комплекс  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  налази се изван области прстена на хоризонталним померањима већим од  $-3,0 \text{ \AA}$ , што омогућава и мања нормална растојања која нагло опадају са повећањем хоризонталног померања (**слика 79**).



**Слика 78.** Крива потенцијалне енергије интеракција комплекса  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  са бензеном дуж правца С-Н везе бензена (слика 77).

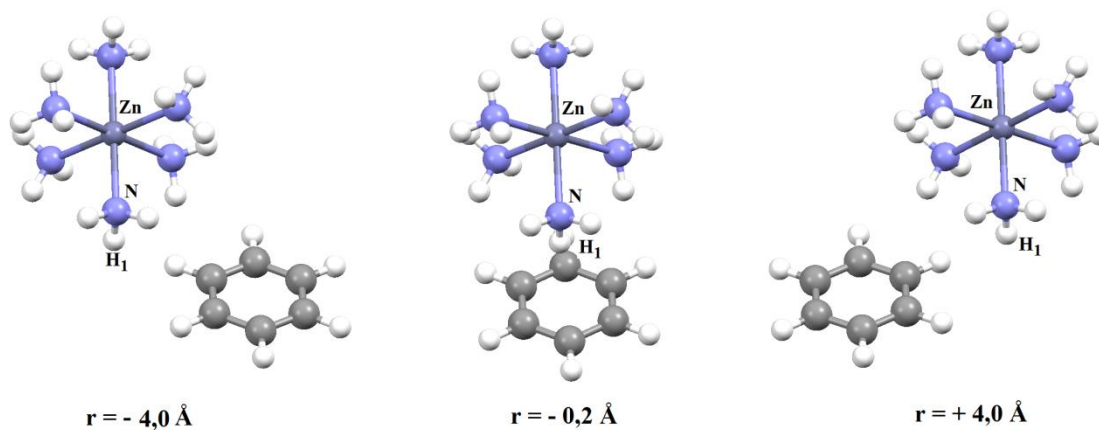
Сасвим је другачија ситуација када се комплекс  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  помера у смеру позитивних хоризонталних померања. Тада вероватно са прстеном интерагују и атоми водоника још два аммин лиганда који су усмерени ка прстену. Ове интеракције су јаче и нормална растојања су дужа у односу на интеракције када се комплекс помера ка негативним хоризонталним померањима. Вредност оптималних нормалних растојања није мања од  $2,4 \text{ \AA}$ , што је последица волуминозности комплекса и присуства стерних сметњи (слика 79).



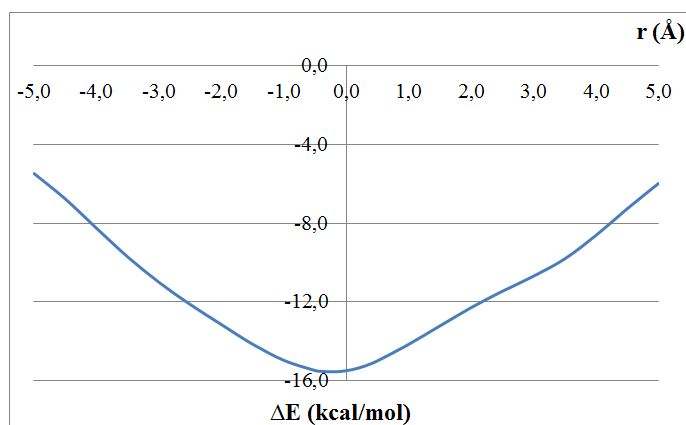
**Слика 79.** Зависност нормалних растојања између комплекса  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  и бензена од хоризонталног померања дуж правца С-Н везе бензена (слика 77).

**Слика 80** приказује геометрије интерагујућих мономера, тј. комплекса  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  и бензена, на различитим хоризонталним померањима. Атом  $\text{H}_1$ ,

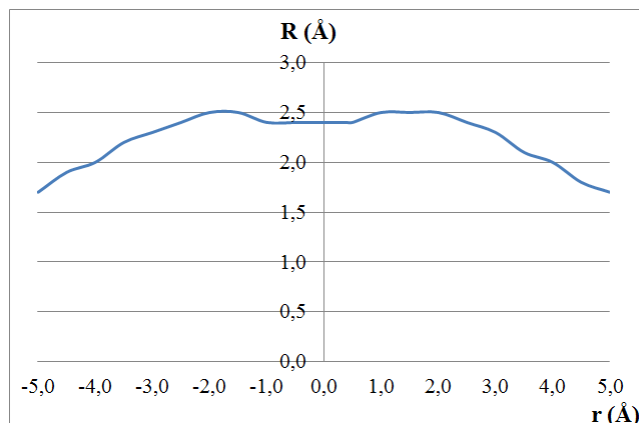
прецизније цео комплекс  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , померан је улево и удесно од центроида бензена дуж правца између С-С везе бензена. Најјача интеракција је на хоризонталном померању од  $-0,2 \text{ \AA}$  и износи  $-15,56 \text{ kcal/mol}$  (слика 81). Због волуминозности комплекса  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  нормална растојања имају вредности изнад  $1,7 \text{ \AA}$  у опсегу проучаваних хоризонталних померања од  $-5,0 \text{ \AA}$  до  $+5,0 \text{ \AA}$  (слика 82).



Слика 80. Геометрије димера комплекса  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  и бензена на три различита хоризонтална померања дуж правца између С-С везе бензена.



Слика 81. Крива потенцијалне енергије интеракција комплекса  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  са бензеном дуж правца између С-С везе бензена (слика 80).



**Слика 82.** Зависност нормалних растојања између комплекса  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  и бензена од хоризонталног померања дуж правца између C-C везе бензена (слика 80).

Вредности енергија интеракција за најстабилније димере анализираних модел-система (слике 71, 74, 77 и 80) дате су у табели 23. Нормална растојања за најстабилније димере  $\text{NH}_3/\text{C}_6\text{H}_6$  износе 2,6 Å, а за димере  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}/\text{C}_6\text{H}_6$  она имају дужину од 2,4 Å. Постоји добро слагање вредности нормалних растојања добијених на основу прорачуна и вредности нормалних растојања у кристалним структурама са NH/ $\pi$ , односно MLNH/ $\pi$  интеракцијама (слика 68). Прорачуни показују и да су најјаче интеракције комплекса  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  са бенzenом у области изнад  $\text{C}_6$  костура бензена, што је такође у сагласности са резултатима добијеним из кристалних структура (слика 68).

**Табела 23.** Енергије интеракција најстабилнијих димера за испитиване модел-системе амонијака и бензена, односно комплекса  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  и бензена.

Модел-системи	$\Delta E$ (kcal/mol)	$r^*$ (Å)	$R^{**}$ (Å)
$\text{NH}_3/\text{C}_6\text{H}_6$ дуж C-H везе	-2,32	-0,3	2,6
$\text{NH}_3/\text{C}_6\text{H}_6$ између C-C везе	-2,29	-0,1	2,6
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}/\text{C}_6\text{H}_6$ дуж C-H везе	-15,50	0,0	2,4
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}/\text{C}_6\text{H}_6$ између C-C везе	-15,56	-0,2	2,4

\* Вредност хоризонталног померања за најстабилнији димер

\*\* Вредност нормалног растојања за најстабилнији димер



## **7. ЗАКЉУЧАК**

У овој докторској дисертацији проучаване су ОН/ $\pi$  и паралелно-надоле интеракције између некоординованих или координованих молекула воде са  $C_6$  ароматичним прстеновима, као и NH/ $\pi$  интеракције између некоординованих или координованих молекула амонијака са  $C_6$  ароматичним прстеновима. Испитивање ових интеракција рађено је на основу анализе геометријских параметара у кристалним структурама које се налазе у Кембричкој бази структурних података и на основу квантнохемијских прорачуна.

Ради испитивања утицаја координације воде на ОН/ $\pi$  интеракције воде и ароматичних прстенова, детаљно су анализирани растојање  $d$  ( $H_a \cdots \Omega$ ) и угао  $\beta$  (угао између вектора  $H_a \rightarrow$  центар прстена и нормале на раван  $C_6$  ароматичног прстена). Уочено је да координована вода тежи приближавању арил-групи у односу на некоординовану воду. У неутралним и наелектрисаним системима некоординоване и координоване воде постоји тенденција  $\beta$  угла ка мањим вредностима када је арил-група део негативног јона. Овакав тренд указује да су њихове интеракције јаче од интеракција у системима са неутралном арил-групом. Резултати квантнохемијских прорачуна показују да су интеракције координоване воде јаче од интеракција некоординоване воде, чак и када су у питању неутрални аква комплекси. Енергија интеракције рачуната на MP2/def2QZVP нивоу за систем некоординоване воде и бензена износи -3,36 kcal/mol, док је за неутралне комплексе око -6,5 kcal/mol. Веће енергије интеракције између неутралних аква комплекса и бензена у поређењу са интеракцијама  $H_2O/C_6H_6$  потичу од већег парцијално позитивног наелектривања интерагујућег атома водоника у комплексима и од веће волуминозности комплекса у односу на молекул воде. Знатно су јаче интеракције када су аква комплекси позитивно наелектрисани. Највећа енергија MLOH/ $\pi$  интеракције за испитиване модел-системе добијена је за систем  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}/C_6H_6$  и износи -14,85 kcal/mol.

Проучавањем геометријских параметара у кристалним структурама утврђено је да координована вода има већу тенденцију ка формирању паралелних у односу на ОН/ $\pi$  интеракције. У овој дисертацији детаљно су описане паралелно-надоле интеракције молекула воде и ароматичних система, као и паралелно-

надоле интеракције аква комплекса и ароматичних система. Координована вода има већи удео паралелно-надоле интеракција него што је то случај за некоординовану воду. Нормална растојања  $R$  некоординоване воде крећу се у опсегу 3,0-4,0 Å у области изнад ароматичног прстена, а њихове вредности су најмање изван региона C–H везе. Сличне вредности нормалних растојања  $R$  (3,0-4,0 Å) пронађена су код паралелно-надоле интеракција координоване воде и арил-прстена у области изнад прстена. На хоризонталном померању  $r$  већем од 1,5 Å могу се наћи нормална растојања мања од 3,0 Å за аква комплексе са паралелно-надоле интеракцијама.

Прорачуни показују да су паралелно-надоле интеракције координоване воде и бензена јаче од тих интеракција када је вода некоординована. Чак и када је аква комплекс неутралан, енергија ових интеракција је већа него у случајевима некоординоване воде. Енергија интеракције израчуната на MP2/def2-QZVP нивоу за некоординовану воду и бензен износи -3,14 kcal/mol, а за неутрални аква комплекс -4,70 kcal/mol. Најјача паралелно-надоле интеракција израчуната је за систем  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}/C_6H_6$  и износи -14,89 kcal/mol. Велики број паралелно-надоле интеракција у кристалним структурама и веома јаке интеракције аква комплекса указују на значај ових интеракција.

У кристалним структурама налази се мали број NH/ $\pi$  интеракција амонијака са ароматичним системима јер је молекул амонијака углавном присутан као лиганд, а не слободан молекул. Знатно је већи број MLNH/ $\pi$  интеракција између координованог амонијака и арил-групе. Координација амонијака има за последицу приближавање амонијака арил-групи у односу на некоординовани амонијак, што указује на јаче интеракције. Такође, координација утиче на то да вредност  $\beta_1$  угла буде мања и то наговештава јаче интеракције, нарочито када је арил-група део негативно наелектрисаног система. Квантохемијски прорачуни показују да се најаче интеракције јављају када је интерагујући атом водоника директно изнад центроида бензена. То се односи и на некоординовани и на координовани амонијак. Енергија NH/ $\pi$  интеракције на CCSD(T)/CBS нивоу за систем  $NH_3/C_6H_6$  ( $r = 0,0$  Å,  $R = 2,5$  Å) износи -2,30 kcal/mol, док је за систем

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}/\text{C}_6\text{H}_6$  ( $r = 0,0 \text{ \AA}$   $R = 2,4 \text{ \AA}$ ) једнака  $-14,77 \text{ kcal/mol}$ . Сличан тренд показују и енергије интеракција добијене за одговарајуће модел-системе када су испитиване интеракције на различитим хоризонталним померањима. Сви модел-системи показују да су интеракције најјаче када се атом водоника (из  $\text{NH}_3$  или  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ) нађе у области изнад центроида бензена са којим интерагује.

## ЛИТЕРАТУРА

1. T. A. Pascala, W. A. Goddarda, Z. Junga, *Proc. Natl. Acad.Sci. U. S. A.* **2011**, *108*, 11794-11798.
2. P. Agre, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4278-4290.
3. G. Hummer, J. C. Rasaiah, J. P. Noworyta, *Nature*, **2001**, *414*, 188-190.
4. T. Steiner, G. Koellner, *J. Mol. Biol.* **2001**, *305*, 535-557.
5. R. Natarajan, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, A. P. Davis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5125-5129.
6. G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, New York, **2001**.
7. S. G. Grabowsky, *Hydrogen Bonding, New Insights*, Springer Verlag, New York, **2006**.
8. G. A. Jeffrey, *Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York, **1997**.
9. M. Saggi, N. M. Levinson, S. G. Boxer, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18986-18997.
10. G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Berlin, **1991**.
11. S. Suzuki, P. G. Green, R. E. Bumgarner, S. Dasgupta, W. A. Goddard III, G. A. Blake, *Science*, **1992**, *257*, 942-945.
12. H. S. Gutowski, T. Emilssonand, E.Arunan, *J.Phys.Chem.* **1993**, *99*, 4883-4893.
13. R. N. Pribble, T. S. Zwier, *Science*, **1994**, *265*, 75-79.
14. B.-M. Cheng, J. R. Grover, E. A. Walters, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *232*, 364-369.

15. A. Courty, M. Mons, I. Dimicoli, F. PiuZZi, M.-P. Gageot, P. De Pujo, V. Brennerand, P. Millie, *J.Phys. Chem.A*, **1998**, *102*, 6590-6600.
16. J. K. Gregory, D. C. Clary, *Mol. Phys.* **1996**, *88*, 33-52.
17. D. Feller, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 7558-7561.
18. K. S. Kim, P. Tarakeshwar, J. Y. Lee, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 4145-4185.
19. S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami, K. Tanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11450-11458.
20. P. Tarakeshwar, H. S. Choi, K. S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3323-3331.
21. D. A. Rodham, S. Suzuki, R. D. Suenram, F. J. Lovas, S. Dasgupta, W. A. Goddard III, G. A. Blake, *Nature*, **1993**, *362*, 735-737.
22. A. J. Gotch, T. S. Zwier, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 6977-6986.
23. H. Atwood, F. Hamada, D. K. Robinson, G. W. Orr, R. L. Vincent, *Nature*, **1991**, *349*, 683-684.
24. A. J. Gotch, T. S. Zwier, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 3388-3401.
25. M. F. Perutz, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, **1993**, *345*, 105-112.
26. I. Rozas, I. Alkorta, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 4236-4244.
27. M. Mons, I. Dimicoli, B. Tardivel, F. PiuZZi, V. Brenner, P. Millie, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 571-576.
28. S. V. Lindeman, D. Kosynkin, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13268-13269.
29. S. Niu, M. B. Hall, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 353-406.
30. M. Nishio, *CrystEngComm*, **2004**, *6*, 130-156.

31. P. Sozzani, A. Comotti, S. Broacco, R. Simonutti, *Chem. Commun.* **2004**, 768-769.
32. E. C. Lee, B. H. Hong, J. Y. Lee, J. C. Kim, D. Kim, Y. Kim, P. Tarakeshwar, K. S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4530-4537.
33. G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **2005**, 2995-3001.
34. K. P. Gierszal, J. G. Davis, M. D. Hands, D. S. Wilcox, L. V. Slipchenko, D. Ben-Amotz, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2930-2933.
35. D. Ž. Veljković, V. B. Medaković, J. M. Andrić, S. D. Zarić, *CrystEngComm*, **2014**, *16*, 10089-10096.
36. D. Ž. Veljković, G. V. Janjić, S. D. Zarić, *CrystEngComm*, **2011**, *13*, 5005-5010.
37. A. Jain, V. Ramanathan, R. Sankararamakrishnan, *Protein. Sci.* **2009**, *18*, 595-605.
38. D. P. Malenov, G. V. Janjić, D. Ž. Veljković, S. D. Zarić, *Comput. Theor. Chem.* **2013**, *1018*, 59-65.
39. G. V. Janjić, D. Ž. Veljković, S. D. Zarić, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 2680-2683.
40. M. P. Mitoraj, G. V. Janjić, V. B. Medaković, D. Ž. Veljković, A. Michalak, S. D. Zarić, M. K. Milčić, *J. Comput. Chem.* **2015**, *36*, 171-180.
41. G. V. Janjić, S. N. Malkov, M. V. Živković, S. D. Zarić, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 23549-23553.
42. D. Z. Vojislavljević-Vasilev, G. V. Janjić, V. B. Medaković, J. P. Blagojević, S. D. Zarić, *ChemPhysChem*, **2014**, *15*, 2386-2396.
43. S. Y. Fredericks, K. D. Jordan, T. S. Zwier, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7810-7821.
44. K. S. Kim, J. Y. Lee, H. S. Choi, J. Kim, J. H. Jang, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *265*, 497-502

45. S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimar, M. Mikami, K. Tanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3746-3753.
46. M. Nakahara, C. Wakai, Y. Yoshimoto, N. Matubayashi, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1345-1349.
47. S. Furutaka, S. Ikawa, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 5159-5160.
48. T. Tassaing, *Vibr. Spectrosc.* **2000**, *24*, 15-28.
49. M. Besnard, Y. Danten, T. Tassaing, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 3741-3748.
50. S. Scheiner, T. Kar, J. Pattannayak, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *124*, 13257-13264.
51. J. R. Carney, T. S. Zwier, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 9943-9957.
52. P.-P. Zhou, W.-Y. Qiu, *ChemPhysChem*, **2009**, *10*, 1847-1858.
53. G. R. Desiraju, T. Steiner, The weak hydrogen bond in structural chemistry and biology, *Oxford University Press*, New York, **1999**.
54. M. C. Wahl, M. Sundaralingam, *Trends Biochem. Sci.* **1997**, *22*, 97-102.
55. A. Nangia, *Cryst. Eng.* **2001**, *4*, 49-59.
56. P. Chakrabarti, R. Bhattacharyya, *Prog. Biophys. Mol. Biol.* **2007**, *95*, 83-137.
57. R. K. Castellano, *Curr. Org. Chem.* **2004**, *8*, 845-865.
58. S. Scheiner, T. Kar, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 3681-3689.
59. K. Manikandan, S. Ramakumar, *Proteins: Struct. Funct. Bioinf.* **2004**, *56*, 768-781.
60. H. Park, J. Yoon and C. Seok, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112*, 1041-1048.
61. S. Scheiner, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 18670-18679.
62. U. Adhikari, S. Scheiner, *J. Phys. Chem. A*, **2013**, *117*, 10551-10562.



63. J. Lj. Dragelj, G. V. Janjić, D. Ž. Veljković, S. D. Zarić, *CrystEngComm*, **2013**, *15*, 10481-10489.
64. Y. Mandel-Gutfreund, H. Margalit, R. L. Jernigan, V. B. Zhurkin, *J. Mol. Biol.* **1998**, *277*, 1129-1140.
65. N. S. Gray, L. Wodicka, A. M. W. H. Thunnissen, T. C. Norman, S. Kwon, F. H. Espinoza, D. O. Morgan, G. Barnes, S. LeClerc, L. Meijer, S.-H. Kim, D. J. Lockhart, P. G. Schultz, *Science*, **1998**, *281*, 533-538.
66. V. B. Zhurkin, G. Raghunathan, N. B. Ulyanov, R. D. Camerini-Otero, R. L. Jernigan, *J. Mol. Biol.* **1994**, *239*, 181-200.
67. J. C. Calabrese, D. B. Jordan, A. Boodhoo, S. Sariaslaniand, T. Vannelli, *Biochemistry*, **2004**, *43*, 11403-11416.
68. E. J. Stollar, J. L. Gelpi, S. Velankar, A. Golovin, M. Orozco, B. F. Luisi, *Proteins*, **2004**, *57*, 1-8.
69. J. Li, J. Zhang, J. Chen, X. M. Luo, W. L. Zhu, J. H. Shen, H. Liu, X. Shen, H. L. Jiang, *J. Combin. Chem.* **2006**, *8*, 326-337.
70. J. Carranza, C. Brennan, J. Sletten, J. M. Clemente-Juan, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8716-8727.
71. B. D. Ostojić, G. V. Janjić, S. D. Zarić, *Chemical Communications*, **2008**, *48*, 6546-6548.
72. M. Albertí, A. Aguilar, F. Huarte-Larrañaga, J. M. Lucas, F. Pirani, *The Journal of Physical Chemistry A*, **2014**, *118*, 1651-1662.
73. D. L. Crittenden, *Journal of Physical Chemistry A*, **2009**, *113*, 1663-1669.
74. S. Vaupel, B. Brutschy, P. Tarakeshwar, K. S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5416-5426.

75. M. F. Perutz, G. Fermi, D. J. Abraham, C. Poyart, E. Bursaux, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1064-1078.
76. D. Laage, J. T. Hynes, *Science*, **2006**, *311*, 832-835.
77. J. M. Andrić, G. V. Janjić, D. B. Ninković, S. D. Zarić, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 10896-10898.
78. J. M. Andrić, M. Z. Misini-Ignjatović, J. S. Murray, P. Politzer, S. D. Zarić, *ChemPhysChem*, **2016**, *17*, 2035-2042.
79. A. Arcella, J. Dreyer, E. Ippoliti, I. Ivani, G. Portella, V. Gabelica, P. Carloni, M. Orozco, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 467-471.
80. M. Rueda, S. G. Kalko, F. J. Luque, M. Orozco, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8007-8014.
81. D. Voet, J. G. Voet, C. W. Pratt, *Fundamentals of biochemistry: life at the molecular level.* **2013**, Wiley.
82. J. M. Andrić, I. M. Stanković, S. D. Zarić, *NucleicAcidB*, **2019** in press
83. I. D. MacKie, G. A. DiLabio, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 134318/1-134318/10.
84. N. M. Fischer, M. D. Poleto, J. Steuer, D. van der Spoel, *Nucleic Acids Research*, **2018**, *46*, 4872-4882.
85. E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1210-1250.
86. L. M. Salonen, M. Ellermann, F. Diederich, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 4808-4842.
87. V. B. Medaković, M. K. Milčić, G. A. Bogdanović, S. D. Zarić, *J. Inorg. Biochemistry*, **2004**, *98*, 1867-1873.

88. G. A. Bogdanović, A. Spasojević-de Bire, S. D. Zarić, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 7, 1599-1602
89. V. B. Medaković, G. A. Bogdanović, M. K. Milčić, G. V. Janjić, S. D. Zarić, *J. Inorg. Biochem.* **2012**, 117, 157-163.
90. G. V. Janjić, M. K. Milčić, S. D. Zarić, *Chem. Pap.* **2009**, 63, 298-305.
91. D. N. Sredojević, G. A. Bogdanović, Z. D. Tomić, S. D. Zarić, *CrystEngComm*, **2007**, 9, 793-798.
92. M. K. Milčić, V. B. Medaković, D. N. Sredojević, N. O. Juranić, S. D. Zarić, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 4755-4763.
93. M. K. Milčić, V. B. Medaković, S. D. Zarić, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 4427-4430.
94. G. A. Bogdanović, V. B. Medaković, M. K. Milčić, S. D. Zarić, *Int. J. Mol. Sci.* **2004**, 5, 174-185.
95. C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5525-5534.
96. M. O. Sinnokrot, E. F. Valeev, C. D. Sherrill, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10887-10893.
97. D. A. Dougherty, *Science*, **1996**, 271, 163-168.
98. J. C. Ma, D. A. Dougherty, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1303-1324.
99. Z. D. Tomić, S. B. Novaković, S. D. Zarić, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 11, 2215-2218.
100. D. N. Sredojević, Z. D. Tomić, S. D. Zarić, *Cent. Eur. J. Chem.* **2007**, 5, 20-31.
101. Z. D. Tomić, D. N. Sredojević, S. D. Zarić, *Cryst. Growth Des.* **2005**, 6, 29-31.
102. M. K. Milčić, Z. D. Tomić, S. D. Zarić, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 4327-4329.

103. S. D. Zarić, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 12, 2197-2209.
104. A. Žmirić, M. K. Milčić, S. D. Zarić, *Int. J. Quant. Chem.* **2002**, 87, 354-359.
105. M. K. Milčić, S. D. Zarić, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 8, 2143-2150
106. S. D. Zarić, D. M. Popović, E-W. Knapp, *Chem.Eur. J.* **2000**, 6, 3935-3942.
107. S. D. Zarić, *Chem. Phys.* **2000**, 256, 213-223.
108. S. D. Zarić, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 311, 77-80.
109. D. A. Dougherty, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 885-893.
110. J. Sunner, K. Nishizawa, P. Kebarle, *Journal of Physical Chemistry*, **1981**, 85, 1814-1820.
111. P. C. Kearney, L. S. Mizoue, R. A. Kumpf, J. E. Forman, A. McCurdy, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9907-9919.
112. S. Mecozzi, A. P. West, Jr., D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2307-2308.
113. J. W. Caldwell, P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4177-4178.
114. A. S. Mahadevi, G. N. Sastry, *Chemical Reviews*, **2013**, 113, 2100-2138.
115. C. A. Deakyne, M. Meot-Ner (Mautner), *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 474-479.
116. D. Braga, F. Grepioni, E. Tadesco, *Organometallics*, **1998**, 17, 2669-2672.
117. L. McFail-Isom, X. Shui, L. D. Williams, *Biochemistry*, **1998**, 37, 17105-17111.
118. I. Giangreco, J. C. Cole, E. Thomas, *Crystal Growth & Design*, **2017**, 17, 3192-3203.
119. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta crystallographica Section B, Structural science*, **2016**, 72, 171-179.

120. J. M. Andrić, D. N. Sredojević, S. D. Zarić, *Hemijski pregled*, **2011**, *5*, 133-136.
121. F. H. Allen, *Acta Crystallographica, Section B: Structural Science*, **2002**, *B58*, 380-388.
122. I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Crystallographica, Section B: Structural Science*, **2002**, *B58*, 389-397.
123. J. P. Blagojević, S. D. Zarić, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12989-12991.
124. J. P. Blagojević, G. V. Janjić, S. D. Zarić, *Crystals*, **2016**, *6*, 34/1-34/14.
125. J. P. Blagojević, D. Ž. Veljković, S. D. Zarić, *CrystEngComm*, **2017**, *19*, 40-46.
126. D. B. Ninković, G. V. Janjić, D. Ž. Veljković, D. N. Sredojević, S. D. Zarić, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 3511-3514.
127. D. B. Ninković, J. M. Andrić, S. N. Malkov, S. D. Zarić, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 11173-11177.
128. D. B. Ninković, J. M. Andrić, S. D. Zarić, *ChemPhysChem*, **2013**, *14*, 237-243.
129. C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*, 2nd ed., Wiley, U.K. **2004**.
130. E. Schrödinger, *Ann. Physik*, **1926**, *79*, 361-376.
131. M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik*. **1927**, *84*, 457-484.
132. J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1929**, *34*, 1292-1323.
133. J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1930**, *35*, 509-529.
134. J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Seeger, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **1976**, *1*, 10.
135. O. Christiansen, J. Olsen, P. L. Jorgensen, H. Koch, P. A. Malmqvist, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *261*, 369-378.

136. C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618-622.
137. Milena Petković, *Primenjena kvantna hemija*, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, **2013**.
138. W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory, 2nd Edition* Wiley-VCH, Germany, **2001**.
139. P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical Review*, **1964**, *136*, B864-B871.
140. W. Kohn, L. J. Sham, *Physical Review*, **1965**, *140*, A1133-A1138.
141. C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **2006**, *39*, 453-457.
142. C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.* **2008**, *41*, 466-470.
143. R. Taylor, C. F. Macrae, *Acta Cryst.* **2001**, *B57*, 815-827.
144. Gaussian 03, Revision C.02, 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, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.

145. Gaussian 09, Revision D.01, 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, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
146. F. Neese, **2010**, ORCA: an ab initio, density functional, and semiempirical program package, version 2.8.0, University of Bonn; Bonn, Germany; <http://www.thch.uni-bonn.de/tc/orca>.
147. M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *153*, 503-506.
148. T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, J. Noga, *J. Chem. Phys.*, **1997**, *106*, 9639-9646.
149. R. G. Parr, W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*, Oxford Univ. Press: Oxford, **1989**.
150. D. R. Salahub, M. C. Zerner, eds. *The Challenge of d and f Electrons*, ACS: Washington, D. C. **1989**.
151. S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553-566.
152. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
153. A. D. Becke, *Phys. Rev.* **1988**, *A38*, 3098-3100.

154. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev.* **1988**, *B37*, 785-789.
155. S. Tsuzuki, Interactions with aromatic rings, *Struct.Bonding*, **2005**, *115*, 149-193.
156. Z. Ciunik, G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **2001**, *0*, 703-704.
157. E. Munusamy, R. Sedlak, P. Hobza, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 3253-3261.
158. D. Z. Vojislavljević, G. V. Janjić, D. B. Ninković, A. Kapor, S. D. Zarić, *CrystEngComm*, **2013**, *15*, 2099-2105.
159. G. V. Janjić, M. K. Milčić, V. B. Medaković, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai Chem.* **2013**, *58*, 143-154.
160. B. Morzyk-Ociepa, *J. Mol. Struct.* **2007**, *846*, 74-86.
161. R. K. Barman, B. K. Das, *CrystEngComm*, **2002**, *4*, 80-83.
162. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104-154119.
163. S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456-1465.



## БИОГРАФИЈА

Дубравка З. Војислављевић-Василев рођена је 16. 06. 1981. у Сурдулици, Србија. Основну школу је завршила у Сурдулици. Гимназију Владичином Хану завршила је 2000. године. Хемијски факултет Универзитета у Београду уписала је школске 2000/2001. године. Дипломирала је 2009. године при Катедри за општу и неорганску хемију Хемијског факултета. Уписала је докторске академске студије школске 2009/2010. године. Јануара 2011. године запослена је у Иновационом центру Хемијског факултета. Од 2011. године ангажована је на пројекту Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије под називом *Нековалентне интеракције  $\pi$ -система и њихова улога у молекулском препознавању*. Децембра 2015. године пријавила је тему докторске дисертације под називом „Утицај координације воде и амонијака на њихове нековалентне интеракције са ароматичним прстеновима“. Била је ангажована у извођењу наставе на Катедри за општу и неорганску хемију као сарадник на вежбама из предмета Неогранска хемија 2 за студенте студијског програма Хемија, Основи примене рачунара у хемији за студенте студијског програма Хемија, Основи хемије за студенте студијског програма Физика и Општа хемија за студенте студијског програма Биологија.

Дубравка З. Војислављевић-Василев је коаутор пет научних радова у часописима међународног значаја, као и више од 30 саопштења на конференцијама међународног и националног значаја. Усавршавала се на Макс Планк институту за хемијску физику чврстог стања у Дрездену (ДААД стипендија). Течно говори, чита и пише енглески језик.

**РАДОВИ И САОПШТЕЊА КОЈИ СУ ДЕО ОВЕ ДОКТОРСКЕ  
ДИСЕРТАЦИЈЕ****Научни радови објављени у врхунским међународним часописима (M21)**

Dubravka Z. Vojslavljević, Goran V. Janjić, Dragan B. Ninković, Agneš Kapor, Snežana D. Zarić, "The influence of water molecule coordination onto the water–aromatic interaction. Strong interactions of water coordinating to a metal ion", *CrystEngComm*, 15, 2099-2105 (2013). (IF<sub>2013</sub> = 3,858)

Dubravka Z. Vojslavljević-Vasilev, Goran V. Janjić, Vesna B. Medaković, Jelena P. Blagojević, Snežana D. Zarić, "Parallel Water/Aromatic Interactions of Non-Coordinated and Coordinated Water", *ChemPhysChem*, 15, 2386-2396 (2014). (IF<sub>2014</sub>=3,419)

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

D. Malenov, D. Vojslavljević, S. D. Zarić, "Study of OH... $\pi$  interactions between coordinated water molecule and aromatic ring", 10th International Symposium on Metal Elements in Environment, Medicine and Biology, Timisoara, Romania, 2010.

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

S. D. Zarić, G. V. Janjić, D. N. Sredojević, D. Ž. Veljković, J. M. Andrić, D. B. Ninković, P. V. Petrović, D. Z. Vojslavljević, "Noncovalent interactions of aromatic molecules", XXII Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Madrid, Spain, 2011.

D. Z. Vojslavljević, G. V. Janjić, A. Kapor, D. B. Ninković, S. D. Zarić, "The Influence of Water Molecule Coordination Onto the OH/ $\pi$  Interaction. Strong OH/ $\pi$  Interactions of Water Coordinated to a Metal Ion", Workshop on Crystal Engineering, University of Fribourg, Fribourg, Switzerland, 2012.

S. D. Zarić, G. V. Janjić, D. N. Sredojević, D. Ž. Veljković, J. M. Andrić, D. B. Ninković, D. Z. Vojslavljević, P. V. Petrović, "Noncovalent interactions of aromatic molecules", Advances in Structure-Property Correlations, the Gate for Special Properties at Molecular and Nano-Scale Levels, Bucharest, Romania, 2012.

J. P. Blagojević, D. Z. Vojslavljević-Vasilev, G. V. Janjić, S. D. Zarić, "*The study of parallel interactions between coordinated water molecule and aromatic groups*", Workshop on Sensing Applications of Supramolecular Chemistry, Plovdiv, Bulgaria, 2013.

D. P. Malenov, G. V. Janjić, D. Z. Vojslavljević-Vasilev, D. Ž. Veljković, D. B. Ninković, S. D. Zarić, "*The influence of metal ions on interactions of water with aromatic pollutants*", 6th Symposium Chemistry and Environmental Protection, Vršac, Serbia, 2013.

D. Z. Vojslavljević-Vasilev, V. B. Medaković, J. P. Blagojević, G. V. Janjić, S. D. Zarić, "*Interactions between water molecule and C<sub>6</sub>-aromatic group with parallel-down orientation*", International Summer School on Supramolecular Chemistry, Belgrade, Serbia, 2013.

J. P. Blagojević, D. Z. Vojslavljević-Vasilev, V. B. Medaković, G. V. Janjić, S. D. Zarić, "*Theoretical study of parallel interactions between coordinated water molecule and C<sub>6</sub>-aromatic group*", International Summer School on Supramolecular Chemistry, Belgrade, Serbia, 2013.

S. D. Zarić, G. V. Janjić, D. N. Sredojević, D. Ž. Veljković, J. M. Andrić, D. B. Ninković, D. Z. Vojslavljević-Vasilev, P. V. Petrović, "*Noncovalent interactions of aromatic molecules*", IUPAC, 44th World Chemistry Congress, Istanbul, Turkey, 2013.

S. D. Zarić, G. V. Janjić, D. N. Sredojević, D. Ž. Veljković, J. M. Andrić, D. B. Ninković, D. Z. Vojslavljević-Vasilev, P. V. Petrović, "*Noncovalent interactions in systems with aromatic molecules and metal ions*", 6th International Conference on Modeling Interactions in Biomolecules, Mariánské Lázně, The Czech Republic, 2013.

D. P. Malenov, J. M. Andrić, D. Z. Vojslavljević-Vasilev, G. V. Janjić, D. B. Ninković, A. Kapor, S. D. Zarić, "*The influence of metal ion coordination on noncovalent interactions of water*", ChemCYS 2014, The Chemistry Conference for Young Scientists, Blankenberge, Belgium, 2014.

S. D. Zarić, G. V. Janjić, V. B. Medaković, D. N. Sredojević, D. B. Ninković, D. Z. Vojslavljević-Vasilev, D. P. Malenov, "*Non-covalent interactions between metal complexes and aromatic rings*", Modeling and Design of Molecular Materials, Kudowa-Zdrój, Poland, 2014.

G. V. Janjić, D. Z. Vojslavljević-Vasilev, V. B. Medaković, J. P. Blagojević, S. D. Zarić, "*The distribution of water molecules around C<sub>6</sub>-aromatic ring in crystal structures of small molecules and proteins*", Summer School on Applied Supramolecular Chemistry, Belgrade, Serbia, 2014.

S. D. Zarić, G. V. Janjić, V. B. Medaković, D. Ž. Veljković, J. M. Andrić, D. B. Ninković, D. Z. Vojslavljević-Vasilev, P. V. Petrović, "*Interactions of non-coordinated water and aqua complexes with water and benzene*", 10th Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists, WATOC 2014, Santiago, Chile, 2014.

S. D. Zarić, D. Ž. Veljković, J. M. Andrić, D. B. Ninković, D. Z. Vojslavljević-Vasilev, P. V. Petrović, "Noncovalent interactions of water molecule", 7th International Conference on Modeling Interactions in Biomolecules MIB VII, Prague, The Czech Republic, 2015.

S. D. Zarić, D. Ž. Veljković, J. M. Andrić, D. B. Ninković, V. B. Medaković, D. P. Malenov, D. Z. Vojslavljević-Vasilev, P. V. Petrović, "Noncovalent interactions of aromatic molecules" 16th Tetrahedron Symposium, Berlin, Germany, 2015.

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

D. Z. Vojslavljević, J. P. Blagojević, G. B. Janjić, D. Ž. Veljković, S. D. Zarić, "Theoretical examination of O-H/ $\pi$  interactions between coordinated and non-coordinated water molecule with C6-aromatic ring", 49<sup>th</sup> Meeting of the Serbian Chemical Society, Kragujevac, Serbia, 2011.

D. Z. Vojslavljević, G. V. Janjić, S. D. Zarić, "Study of MLOH/ $\pi$  interactions between coordinated water molecule and C6-aromatic ring", XVIII Conference of the Serbian Crystallographic Society, Andrievlje, Serbia, 2011.

J. P. Blagojević, D. Z. Vojslavljević-Vasilev, A. S. Marković, G. V. Janjić, S. D. Zarić, "Parallel alignment interactions of coordinating water molecule and C6-aromatic group", XX Conference of the Serbian Crystallographic Society, Belgrade, Serbia, 2013.

D. P. Malenov, G. V. Janjić, D. Z. Vojslavljević-Vasilev, D. Ž. Veljković, D. B. Ninković, S. D. Zarić, "The influence of metal ions on interactions of water with aromatic pollutants", 6th Symposium Chemistry and environmental Protection EnviroChem 2013, Vršac, Serbia, 2013.

G. V. Janjić, V. B. Medaković, J. P. Blagojević, D. Z. Vojslavljević-Vasilev, S. D. Zarić, "The influence of supramolecular structures in crystals on the interaction of water and aromatic rings", XXI Conference of the Serbian Crystallographic Society, Užice, Serbia, 2014.

### **Изјава о ауторству**

Име и презиме аутора            **Дубравка З. Војислављевић-Василев**

Број индекса                        **ДХ28/2009**

### **Изјављујем**

да је докторска дисертација под насловом

**Утицај координације воде и амонијака на нековалентне интеракције са ароматичним прстеновима**

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

**Потпис аутора**

У Београду, **6. маја 2019. године**

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

Име и презиме аутора	<b>Дубравка З. Војислављевић-Василев</b>
Број индекса	<b>ДХ28/2009</b>
Студијски програм	<b>доктор хемијских наука</b>
Наслов рада	<b>Утицај координације воде и амонијака на нековалентне интеракције са ароматичним прстеновима</b>
Ментор	<b>др Снежана Д. Зарић</b>

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

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

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

**Потпис аутора**

У Београду, **6. маја 2019.** године

### Изјава о коришћењу

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

**Утицај координације воде и амонијака на нековалентне интеракције са ароматичним прстеновима**

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предала сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

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

1. Ауторство (CC BY)

2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)

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

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

5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)

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

(Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

**Потпис аутора**

У Београду, **6. маја 2019.** године

1. **Ауторство.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.