

UNIVERZITET U BEOGRADU

HEMIJSKI FAKULTET

Tanja D. Keškić

**STRUKTURA, PRIRODA VEZE I MAGNETNE
OSOBINE BINUKLEARNIH KOMPLEKSA Cu(II)
I Ni(II) SA HIDRAZONSKIM LIGANDIMA**

doktorska disertacija

Beograd, 2023

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF CHEMISTRY

Tanja D. Keškić

**STRUCTURE, NATURE OF BOND AND
MAGNETIC PROPERTIES OF BINUCLEAR
COMPLEXES Cu(II) AND Ni(II) WITH
HYDRAZONE LIGANDS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2023

Mentori:

dr Katarina Anđelković, redovni profesor,
Univerzitet u Beogradu - Hemijski fakultet

dr Matija Zlatar, naučni savetnik,
Univerzitet u Beogradu
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju
Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju

Članovi komisije

dr Božidar Čobeljić, vanredni profesor,
Univerzitet u Beogradu - Hemijski fakultet

dr Maja Gruden-Pavlović, redovni profesor,
Univerzitet u Beogradu - Hemijski fakultet

dr Dušanka Radanović, naučni savetnik,
Univerzitet u Beogradu
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju
Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju

Datum odbrane _____ 2023.

ZAHVALNICA

Ova doktorska disertacija urađena je na Katedri za opštu i neorgansku hemiju Univerziteta u Beogradu - Hemijskog fakulteta. Jedan deo istraživanja urađen je na Univerzitetu u Ljubljani, Fakultetu za hemiju i hemijsku tehnologiju i na Univerzitetu u Beogradu - Institutu za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, IHTM.

Najveću zahvalnost dugujem svojoj mentorki, prof. dr Katarini Anđelković bez koje ne bi bilo ove doktorske teze. Hvala od srca na ukazanom poverenju, pruženoj pomoći, strpljenju, savetima, podršci tokom eksperimentalnog rada, izradi i pisanju doktorske disertacije, i pre svega velikom razumevanju za moje poslovne obaveze i manjak slobodnog vremena. Njena velikodušnost, dobronamerna kritika, saveti, iskrena vera u mene i prijateljsko razumevanje bili su neprocenjiva energija za moj rad. Profesorka Katarina, nije samo profesor već i divna žena koja je uvek znala svojom profesionalnošću i izuzetnom stručnošću, a pre svega velikim znanjem da mi pruži motivaciju i iz mene izvuče ono najbolje i ne dozvoli da odustanem u teškim trenucima. Još jednom veliko hvala što ste pristali da budete moj mentor.

Zahvaljujem se dr Matiji Zlatar, na ukazanoj pomoći prilikom izrade, a pogotovo prilikom pisanja teze. Veliku zahvalnost dugujem i dr Maji Gruden-Pavlović na konstruktivnim diskusijama i savetima, kao i sugestijama prilikom pisanja ove teze .

Iskrenu zahvalnost dugujem dr Božidaru Čobeljiću, na nesebičnoj pomoći i prijateljskom odnosu, iskrenom razumevanju mojih nedoumica i administrativnih obaveza. Hvala na podršci koja je uvek bila praćena osmehom i prijateljskim raspoloženjem.

Dr Dušanka Radanović je još jedna od osoba bez koje ova teza ne bi ugledala svetlo dana i na tome joj se duboko zahvaljujem.

Zahvaljujem se dr Maji Šumar-Ristović, kao i svim ostalim članovima malog društva u lab. 527 na prijateljskoj pomoći i korisnim savetima.

Zahvaljujem se mojim kolegama iz Zavoda za mlekarstvo, kao i kolegama iz Instituta za stočarstvo na podršci i prijateljskoj pomoći.

Od srca hvala mojoj deci, koja su moja glavna motivacija i pokretačka snaga, na njihovoj neiscrpnj ljubavi, strpljenju i razumevanju manjka maminog slobodnog vremena. Najveću zahvalnost dugujem mom mužu, Igoru, na nesebičnoj podršci, iskrenom razumevanju, pruženoj pomoći i ljubavi svih ovih godina. Zahvalnost dugujem i svojim roditeljima, koji su svojim vaspitanjem utkali u mene prave vrednosti i pomogli da danas budem tu gde jesam. Ovu disertaciju posvećujem svojoj deci, jer kako bi Nelson Mandela rekao: „Znati, misliti, sanjati. To je sve što je potrebno u životu“. Ja bih još dodala i „voleti“!

Mojim devojčicama

Petri i Heleni

STRUKTURA, PRIRODA VEZE I MAGNETNE OSOBINE BINUKLEARNIH KOMPLEKSA Cu(II) I Ni(II) SA HIDRAZONSKIM LIGANDIMA

REZIME

U ovoj disertaciji opisana je sinteza, detaljna karakterizacija i kristalna struktura kompleksnih jedinjenja $[\text{CuL}^1\text{Cl}]\text{BF}_4$ (**1**), $[\text{CuL}^1\text{Cl}]\text{NO}_3$ (**2**), $[\text{Cu}_2\text{L}^1_2\text{Cl}_2](\text{BF}_4)_2$ (**3**) i $[\text{Ni}_2\text{L}^1_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**4**), dobijenih u reakciji odgovarajućih Cu(II) i Ni(II) jona i liganda (*E*)-*N,N,N*-trimetil-2-okso-2-(2-(1-(piridin-2-il) etiliden(hidrazinil)etan-1-aminijum-hlorida (HL^1Cl) i kompleksa $[\text{Ni}_2\text{L}^2_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5a**) i $[\text{Ni}_2\text{L}^2_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**5b**) dobijenih u sintezi Ni(II) jona i liganda (*E*)-*N,N,N*-trimetil-2-okso-2-(2-(1-(tiazol-2-il)etiliden)hidrazinil)etan-1-aminijum-hlorida, (HL^2Cl). Navedeni kompleksi (**1–5**) detaljno su okarakterisani. Karakterizacija u čvrstom stanju rađena je pomoću IC spektroskopije, elementalne i rendgenske strukturne analize, dok je za komplekse **5a** i **5b** izmerena i magnetna susceptibilnost.

Kod svih kompleksa **1–5** ligandi HL^1Cl i HL^2Cl koordinovani su tridentatno preko NNO donorskih atoma u deprotonovanom, formalno neutralnom, cviter-jonskom obliku. U slučaju kompleksa **1** i **2** metalni joni sa ligandom HL^1Cl grade mononuklearne komplekse, dok u slučaju kompleksa **3** i **4** sa istim ligandom formiraju se binuklearni kompleksi. Ligand HL^2Cl sa jonima Ni(II) gradi binuklearne komplekse **5a** i **5b**. Kompleksi **5a** i **5b** dobijeni su iz istog rastvora pri čemu je kompleks **5a** pronađen samo u tragovima.

Za sve komplekse urađeni su DFT proračuni, čiji rezultati su bili u skladu sa podacima dobijenim eksperimentalnim putem. DFT proračuni su pokazali da u slučaju mononuklearnih kompleksa **1** i **2**, postoji slaba koordinativna veza između centralnog metalnog jona Cu(II) i anjona BF_4^- i NO_3^- , koja je izrazitog jonskog karaktera. Kod kompleksa **3** DFT proračuni su pokazali da kompleks postoji kao binuklearna vrsta, kod koje su dva Cu(II) jona međusobno povezana mosnim Cl^- ligandima i da BF_4^- anjon nije uključen u koordinaciju sa Cu(II). Kod kompleksa **4**, DFT proračuni pokazali su da nezavisno od primenjenih funkcionala, između metalnih centara postoji feromagnetno kuplovanje. U kompleksima **5a** i **5b** izračunata magnetna interakcija prema DFT pristupu sa meta-hibridnim M06-2X i dvostruko hibridnim B2PLYP i PWPB95 funkcionalima pokazuje da u svim slučajevima, model sistemi zasnovani na **5b** imaju niže energije od onih zasnovanih na **5a**. Takođe, i u slučaju optimizovanih struktura **5a*** i **5b*** (na BP86-D4/TZP nivou teorije), optimizovana struktura **5b*** ima nižu energiju. Za komplekse **5a** i **5b** urađeno je i merenje temperaturno zavisne magnetne susceptibilnosti, koje je pokazalo da su intramolekulske interakcije između Ni(II) centara feromagnetne.

Ključne reči: kompleksi d-metala, hidrazonski ligandi, kristalna struktura, magnetne osobine, teorija funkcionala gustine, računarska hemija

Naučna oblast: Hemija

Uža naučna oblast: Neorganska hemija

UDK broj: 546

STRUCTURE, NATURE OF BOND AND MAGNETIC PROPERTIES OF BINUCLEAR COMPLEXES Cu(II) AND Ni(II) WITH HYDRAZONE LIGANDS

SUMMARY

This thesis describes the synthesis, full characterisation and crystal structure of the complexes $[\text{CuL}^1\text{Cl}]\text{BF}_4$ (**1**), $[\text{CuL}^1\text{Cl}]\text{NO}_3$ (**2**), $[\text{Cu}_2\text{L}^1_2\text{Cl}_2](\text{BF}_4)_2$ (**3**) and $[\text{Ni}_2\text{L}^1_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**4**), obtained in the reaction of the corresponding Cu(II) and Ni(II) ions and the ligand (*E*)-*N,N,N*-trimethyl-2-oxo-2-(2-(1-(pyridin-2-yl)ethylidene)hydrazinyl)ethan-1-aminium chloride (HL^1Cl) and complexes $[\text{Ni}_2\text{L}^2_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5a**) and $[\text{Ni}_2\text{L}^2_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**5b**) obtained in the synthesis of Ni(II) ions and the ligand (*E*)-*N,N,N*-2-oxo-2-(2-(1-(thiazol-2-yl)ethylidene)hydrazinyl)ethan-1-aminium chloride, (HL^2Cl). All mentioned complexes were characterized in detail. Solid-state characterisation was carried out by infrared spectroscopy, elemental and X-ray structural analysis, and magnetic susceptibility was also measured for complexes **5a** and **5b**.

In all complexes **1–5**, the ligands HL^1Cl and HL^2Cl are tridentately coordinated via a set of NNO donor atoms in a formally neutral, deprotonated, zwitterionic form. In the case of complexes **1** and **2**, metal ions with the HL^1Cl ligand form mononuclear complex, while in the case of complexes **3** and **4** with the same ligand, binuclear complex is formed. Ligand HL^2Cl with Ni(II) ions builds binuclear complexes **5a** and **5b**. Complexes **5a** and **5b** were obtained from the same solution, with complex **5a** found only in trace amounts.

DFT calculations were performed for all complexes, the results of which were in accordance with the experimental data. DFT calculations showed that in the case of mononuclear complexes **1** and **2**, there is a weak coordination bond between the metal ion Cu(II) and the anions BF_4^- i NO_3^- , which is of a typical ionic type. For complex **3**, DFT calculations showed that the complex exists as a binuclear species, in which two Cu(II) ions are connected to each other by bridging Cl^- ligands and that the BF_4^- anion is not involved in coordination with Cu(II). In the case of complex **4**, DFT calculations showed that independently of the applied functionals, ferromagnetic coupling exists between the metal centers. In complexes **5a** and **5b**, the calculated magnetic interaction according to the DFT approach with meta-hybrid M06-2X and doubly hybrid B2PLYP and PWPB95 functionals shows that in all cases, the model systems based on **5b** have lower energy level than those based on **5a**. Also, in the case of the optimized structures **5a*** and **5b*** (at the BP86-D4/TZP level of theory), the optimized structure **5b*** has a lower energy state. For complexes **5a** and **5b**, a temperature-dependent magnetic susceptibility was also measured, which showed that intramolecular interactions between Ni(II) centers are ferromagnetic in nature.

Keywords: d-metal complexes, hydrazone ligands, crystal structure, magnetic properties, density functional theory, computational chemistry

Area of science: Chemistry

Sub-area of science: Inorganic chemistry

UDC number: 546

Lista skraćenica

HL¹Cl – (*E*)-*N,N,N*-trimetil-2-okso-2-(2-(1-(piridin-2-il) etiliden(hidrazinil)etan-1-aminijum-hlorid

HL²Cl – (*E*)-*N,N,N*-trimetil-2-okso-2-(2-(1-(tiazol-2-il)etiliden)hidrazinil)etan-1-aminijum-hlorid

CSD – Cambrige Structural Database

IC – infracrvena spektroskopija

NMR – Nuklearna magnetna rezonancija

DMSO – dimetil-sulfoksid

EE – end-to-end

EO - end-on

EDA – analiza razlaganja energije (engl. *Energy decomposition analysis*)

DFT – teorija funkcionala gustine (engl. *Density Functional Theory*)

BS-DFT – teorija funkcionala gustine narušene simetrije (engl. *Density Functional Theory-Broken Symmetry*)

QTAIM – kvantna teorija atoma u molekulu

FT-IR – infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (engl. *Fourier Transform Infrared spectroscopy*)

ORTEP – topološki prikaz strukture preko termalnih elipsoida atoma (engl. *Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot*)

ZORA – regularna aproksimacija nultog reda (engl. *Zeroth-Order Regular Approximation*)

SADRŽAJ

| | |
|--|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. OPŠTI DEO | 2 |
| 2.1. Hidrazonski ligandi | 2 |
| 2.2. Priroda veze u kompleksima sa hidrazonskim ligandima | 4 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DEO | 14 |
| 3.1. Materijali i metode | 14 |
| 3.1.1. Supstance korišćene u sintezama | 14 |
| 3.1.2. Elementalna analiza | 14 |
| 3.1.3. Infracrvena spektroskopija..... | 14 |
| 3.1.4. Nuklearno-magnetno-rezonantna spektroskopija (NMR)..... | 14 |
| 3.1.5. Rendgenska strukturna analiza | 14 |
| 3.1.6. Magnetna merenja..... | 14 |
| 3.2. Sinteze liganada..... | 15 |
| 3.2.1. Sinteza liganda (E)-N,N,N-trimetil-2-okso-2-(2-(1-(piridin-2-il) etiliden(hidrazinil)etan-1-aminijum-hlorida, (HL ¹ Cl) | 15 |
| 3.2.2. Sinteza liganda (E)-N,N,N-trimetil-2-okso-2-(2-(1-(tiazol-2-il)etiliden)hidrazinil)etan-1-aminijum hlorida, (HL ² Cl)..... | 15 |
| 3.3. Sinteze kompleksa..... | 16 |
| 3.3.1. Sinteza kompleksa [CuL ¹ Cl]BF ₄ (1)..... | 16 |
| 3.3.2. Sinteza kompleksa [CuL ¹ Cl]NO ₃ (2)..... | 16 |
| 3.3.3. Sinteza kompleksa [Cu ₂ L ¹ Cl ₂](BF ₄) ₂ (3)..... | 16 |
| 3.3.4. Sinteza kompleksa [Ni ₂ L ¹ ₂ (μ-1,1-N ₃) ₂ (N ₃) ₂]-6H ₂ O (4) | 16 |
| 3.3.5. Sinteza kompleksa [Ni ₂ L ² ₂ (μ-1,1-N ₃) ₂ (N ₃) ₂]-2H ₂ O (5a) i [Ni ₂ L ² ₂ (μ-1,1-N ₃) ₂ (N ₃) ₂]-4H ₂ O (5b) | 17 |
| 3.4. Rendgenska strukturna analiza kompleksa | 17 |
| 3.5. Teorijski proračuni | 19 |
| 3.5.1. Teorijski proračuni za komplekse 1, 2, i 3..... | 19 |
| 3.5.2. Teorijski proračuni za komplekse 4, 5a i 5b..... | 20 |
| 4. REZULTATI I DISKUSIJA | 22 |
| 4.1. Sinteze | 22 |
| 4.1.1. Sinteze liganada | 22 |
| 4.1.2. Sinteze kompleksa | 22 |
| 4.2. Opis kristalnih struktura | 24 |
| 4.2.1. Rendgenska strukturna analiza kompleksa 1, 2 i 3 | 25 |
| 4.2.2. Rendgenska strukturna analiza kompleksa 4 | 30 |
| 4.2.3. Rendgenska strukturna analiza kompleksa 5a i 5b | 33 |
| 4.3. DFT proračuni kompleksa 1, 2 i 3..... | 35 |
| 4.3.1. DFT proračuni monomernih jedinica kompleksa 1, 2 i 3 | 35 |
| 4.3.2. DFT proračuni binuklearnih jedinica kompleksa 1, 2 i 3 | 42 |
| 4.3.3. DFT proračuni za kompleks 4..... | 48 |
| 4.3.4. DFT proračuni za komplekse 5a i 5b..... | 48 |
| 4.4. Magnetna merenja | 53 |
| 4.4.1. Poređenje strukturnih i magnetnih parametara kompleksa 4, 5a i 5b | 53 |
| 4.4.2. Magnetna svojstva kompleksa 5a i 5b | 56 |
| 5. ZAKLJUČAK | 58 |

| | |
|------------------|----|
| LITERATURA..... | 59 |
| PRILOG | 76 |
| BIOGRAFIJA | 92 |

1. UVOD

Ligandi na bazi hidrazona, kao i njihovi kompleksi predmet su proučavanja različitih istraživačkih grupa poslednjih decenija. Raznovrsna struktura, koja je posledica formiranja kompleksa različitih geometrija, dovodi do raznovrsnih fizičko-hemijskih svojstava ovih jedinjenja i čini ovaj tip liganda izuzetno atraktivnim. Uvođenjem monodentatnih liganda u sistem omogućava da se pored mononuklearnih formiraju i binuklearni kompleksi što ih čini zanimljivim i sa stanovišta proučavanja magnetnih svojstava i potencijalne primene.

Imajući sve ovo u vidu, cilj doktorske disertacije bio je usmeren ka sintezi i strukturalnoj karakterizaciji hidrazonskih liganada sa različitim naelektrisanjima u bočnim lancima i njihovih kompleksa, proučavanje prirode veze dobijenih jedinjenja i ispitivanje njihovih magnetnih svojstava

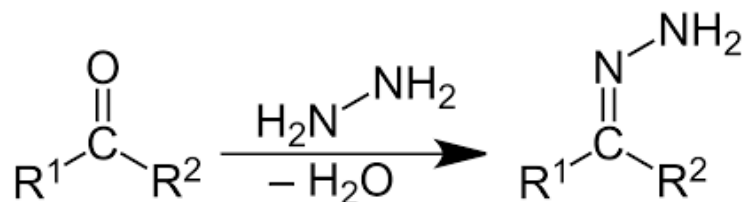
Ova teza sastoji se iz četiri dela:

- U Opštem delu prikazane su opšte karakteristike hidrazonskih liganda, načini koordinacije azidnog jona, kao i priroda veze između metala i liganda.
- U okviru Eksperimentalnog dela prikazani su materijali i metode korišćeni prilikom sinteze i detaljne strukturalne karakterizacije liganada i kompleksnih jedinjenja. Teorijski proračuni (DFT) su odrađeni u cilju objašnjavanja prirode interakcije anjona sa Cu(II) i Ni(II) jonom i određivanja konstanti kuplovanja.
- U delu Rezultati i diskusija prikazani su rezultati karakterizacije sintetisanih jedinjenja, njihova rendgenska strukturalna analiza, DFT proračuni mono- i binuklearnih kompleksa i magnetna svojstva paramagnetičnih kompleksa.
- Zaključak predstavlja kratak prikaz svih rezultata dobijenih tokom izrade teze.

2. OPŠTI DEO

2.1. Hidrazonski ligandi

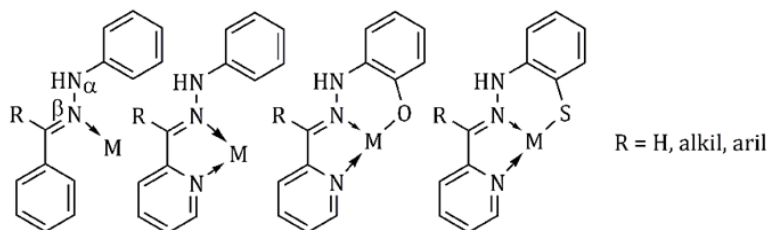
Hidrazoni, spadaju u višenamensku grupu organskih jedinjenja. Zbog izraženih hemijskih i bioloških svojstava, hidrazonski ligandi, imaju sve veću primenu u sintezama¹⁻⁴. Reakcija dobijanja hidrazona je skoro kvantitativna i hidrazoni se uglavnom dobijaju u kristalnom stanju. Značajan faktor zbog kojeg postoji veliko interesovanje za reakcije sa hidrazonskim ligandima je njihova jednostavna sinteza. Međutim, dizajn i priprema novih kompleksa sa d-metalima i ligandima na bazi hidrazona sa ciljem poboljšanja njihovih svojstava kroz otkrivanje novih struktura i dalje je veliki naučni izazov⁵. Struktura hidrazona prikazuje se opštom formulom $R_1R_2C=NNR_3R_4$. Njihova azometinska grupa, po strukturi srodna je ketonima i aldehidima (u smislu zamene karbonilnog kiseonika sa -N-NH₂ funkcionalnom grupom). Upravo iz tog razloga uobičajen metod dobijanja hidrazona je reakcija kondenzacije hidrazina ili hidrazida sa aldehidim ili ketonima⁶ uz oslobađanje molekula vode (**Slika 1**) u odgovarajućem protičnom rastvaraču. Najčešće se kao rastvarač koristi metanol, etanol ili smeša etanola i vode.



Slika 1. Reakcija sinteze hidrazona

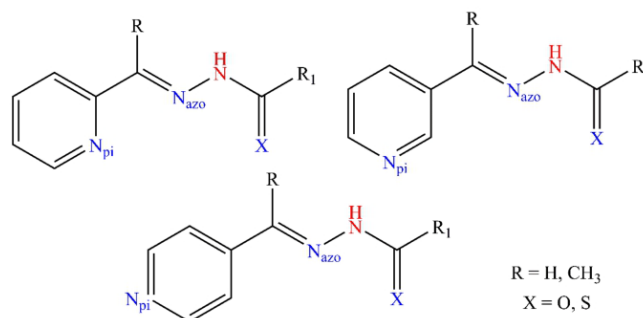
Aktivni centri u hidrazinu su atomi ugljenika i azota i oni direktno utiču na fizička i hemijska svojstva sintetisanih hidrazona⁷. Ako se u reakciji sinteze hidrazona kao polazne komponente koriste hidrazidi dobijaju se vrlo aktivni hidrazoni, zahvaljujući nesprenom elektronskom paru na atomu azota hidrazona⁸. Upravo taj nespreni elektronski par omogućuje laku koordinaciju hidrazona za metalne jone. Koordinovanjem hidrazona smanjuje se polarnost centralnog metalnog jona, jer dolazi do preraspodele naelektrisanja unutar helatnog prstena koji nastaje koordinovanjem⁸.

Na **Slici 2**, prikazane su neke strukture hidrazona dobijene od karbonilnih jedinjenja. Posmatrajući ove ligande, uviđa se da su oni potencijalno polidentatni ligandi. Usled sternih uticaja fenilne grupe, otežana je koordinacija preko α N atoma, pa se koordinacija centralnog metalnog jona ostvaruje preko β N azometinskog atoma azota. Kao posledicu toga imamo formiranje petočlanih i šestočlanih prstenova usled koordinacije centralnog metalnog jona⁹.



Slika 2. Strukture 1-supstituisanih hidrazona.

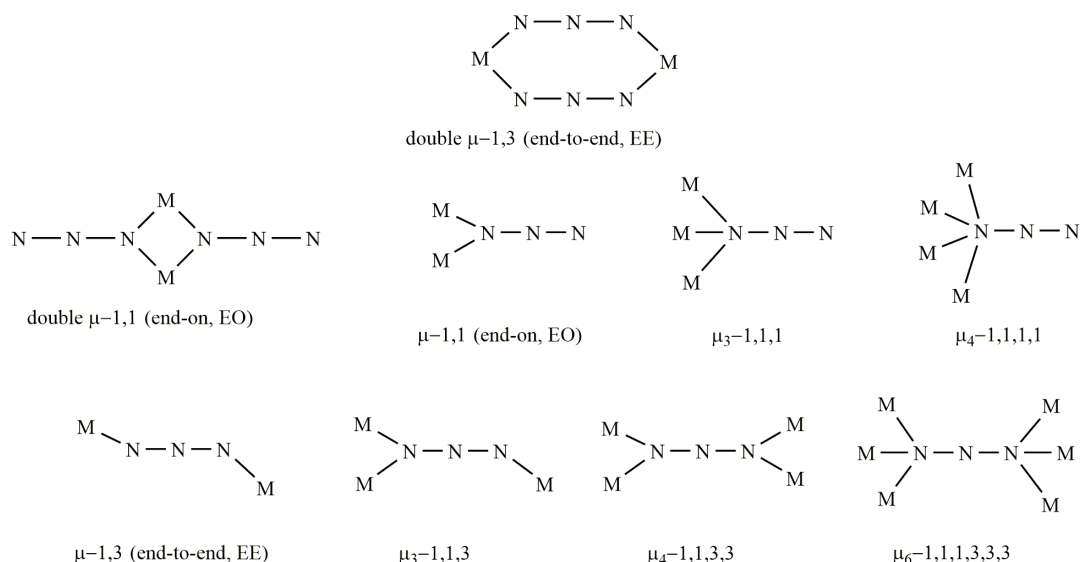
Kondenzacionim reakcijama piridinskih aldehida i ketona sa semikarbazidima, tiosemikarbazidima, izotiosemikarbazidima, hidrazonima i dihidrazonima grade se različite strukture (aril)tiohidrazonskih liganada^{10,11,12} prikazanih na **Slici 3**.



Slika 3. Strukturne formule aril(tio)hidrazona
(*N_{pi}* – piridinski azot, *N_{azo}* – azometinski azot)

Ovi ligandi mogu postojati u dve forme: neutralnoj formi i anjonskoj formi, što je posledica prisustva kisele hidrazinske grupe (-NH), prikazana crvenom bojom na **Slici 3**. Aktivni centri, donorski atomi, prikazani su plavom bojom, što daje mogućnost za različite koordinacije prelaznih metala i građenja različitih kompleksa^{13,14,15}. Semi-, tiosemi- i izotiosemikarbazonski hidrazoni u većini slučajeva ponašaju se kao bidentatni helatni ligandi, dok izotiosemikarbazonski ligandi mogu da se ponašaju i kao polidentatni ligandi⁹. Upravo zbog toga hidrazonski ligandi imaju široku primenu kao međuproizvodi tokom sinteze ili kao potencijalni ligandi u raznim oblastima kao što su organska hemija¹⁶, medicina¹⁷, koordinaciona¹⁸ i supramolekulska¹⁹ hemija.

Različitih načina koordinacije azidnog jona i njegova sposobnost da propagira magnetnu interakciju između paramagnetnih centara učinili su ovaj ligand privlačnim za mnoge studije²⁰⁻⁴⁶. Azidni anjon je dobar mosni ligand za M(II) jone poput Cu(II)^{21-27,32,41}, Ni(II)^{20,21,28-42} i Mn(II)^{20,21,42}. Uopšteno govoreći, to može dati različite mosne koordinacione modalitete (**Slika 4**): jednostruki i dvostruki $\mu_{-1,3}$ -N₃ i $\mu_{-1,1}$ -N₃, $\mu_{-1,1,3}$ -N₃, $\mu_{-1,1,1}$ -N₃, $\mu_{-1,1,1,1}$ -N₃, $\mu_{-1,1,3,3}$ -N₃ i $\mu_{-1,1,3,3,3}$ -N₃^{20,32,42} od kojih su dva načina koordinacije „end to end“ (**EE**, $\mu_{-1,3}$ -N₃) i „end-on“ (**EO**, $\mu_{-1,1}$ -N₃) najčešći. Dokazano je da EE ($\mu_{-1,3}$ -N₃) način povezivanja obično daje antiferomagnetnu interakciju, dok EO ($\mu_{-1,1}$ -N₃) način povezivanja dovodi do feromagnetne interakcije, iako naravno postoje izuzeci^{20,21,47}. Uglovi unutar jedinice M-(N₃)_n-M su primarni pokazatelji tipa i veličine spregnute razmene.



Slika 4. Različiti načini azido premošćavanja kod polinuklearnih kompleksa

Strukturne karakteristike kompleksa na bazi hidrazona moguće je poboljšati upotrebom pomoćnih liganada, kao što su pseudohalidi (N_3 , NCS, NCO, itd.). Ovo su ligandi koji se mogu koordinovati kao monodentati⁴⁸⁻⁵⁰ ili kao mosni ligandi između metalnih centara i to sa različitim načinima premošćavanja, (EE) i (EO)^{32,51,52} **Slika 4.**

2.2. Priroda veze u kompleksima sa hidrazonskim ligandima

U koordinacionoj hemiji čvrstog stanja, koordinacioni broj metalnog centra nije uvek jednoznačno određen. Iz geometrijskih parametara nije uvek jasno da li su ligandi direktno vezani za centralni metalni jon ili pripadaju spoljnoj sferi kompleksa. Zbog toga dizajn molekularnih kristala zahteva decidno razumevanje različitih intra- i intermolekulskih interakcija. Određivanje i rešavanje kristalne strukture uz pomoć teorijskih proračuna se koristi kao moćna strategija za napredak u kristalnom inženjerstvu. Primena alata za teorijske proračune omogućava precizno određivanje različitih interakcija prisutnih u kristalima, koje prevazilaze jednostavne geometrijske kriterijume koji se često koriste. U čvrstom stanju u koordinacionoj hemiji, koordinacioni broj metalnog centra se obično navodi samo na osnovu udaljenosti okolnih liganada od centralnog metalnog katjona. Ova pretpostavka, često je zadovoljavajuća. U slučaju slabo koordinovanih anjona, poput tetrafluoroborata (BF_4^-), nitrata (NO_3^-) ili perhlorata (ClO_4^-), često nije jasno da li su anjoni u kristalima direktno vezani za centralni metalni jon ili pripadaju spoljašnjoj sferi kompleksa^{53,54}. Upravo ta nejasnoća koordinacije anjona sa metalima razjašnjava se kombinacijom kristalografskih metoda i teorijskih proračuna. Sinergija između određivanja kristalne strukture i teorijskih proračuna omogućava identifikaciju svih interakcija prisutnih u kristalu.

Geometrija i nuklearnost koordinacionih kompleksa određene su centralnim metalnim jonom i naelektrisanjem liganda. Ako je centralni metalni jon Cu(II), opisivanje koordinacione geometrije je veoma izazovno. Kompleksi Cu(II) su tipični primeri deformacije Jahn-Teller-ovog tipa koji se ogledaju u dugim aksijalnim ili apikalnim kontaktima metal–ligand^{55,56}. Pretpostavlja se da kod tetragonalnih Cu(II) kompleksa, sa jednim ili dva aksijalna liganda sa F, O, ili N donorskim atomima, ligand je vezan za Cu(II) ako je udaljenost Cu(II)–ligand manja od 2,4 Å⁵⁵. Ako je udaljenost Cu(II)–

ligand veća od 2,8 Å, pretpostavlja se da je interakcija Cu(II)–ligand Van der Valsvog tipa⁵⁵, dok u opsegu 2,4–2,8 Å, ligand treba da bude vezan elektrostatički⁵⁵. U slučaju Cl⁻, hloridnog liganda, smatra se da je Cl⁻ vezan koordinativnom vezom ako je rastojanje Cu(II)–Cl manje od 2,8 Å, a elektrostatički u koliko je rastojanje između 2,8 i 3,2 Å⁵⁵. Ova navedena tri tipa interakcija Cu(II)–liganda označavaju se kao pravi, sekundarni i van der Valsovi kontakti⁵⁵.

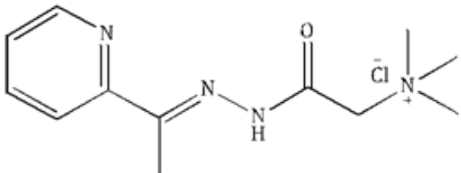
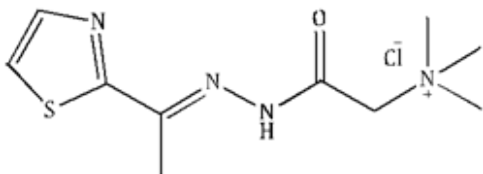
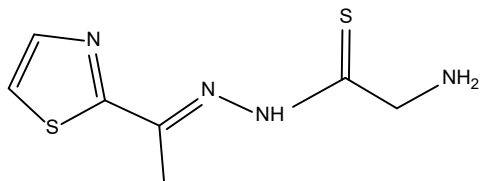
Azido premošćeni kompleksi Ni(II) dobili su veliku pažnju sa stanovišta magnetizma i molekularne strukture, pošto azido mostovi mogu efikasno da prenose magnetno kuplovanje i mogu da daju različite strukture, uključujući binuklearne i polinuklearne komplekse, jednodimenzionalne lančane komplekse, kao i dvo- i trodimenzionalne strukture^{20,21,28-42,44,45,47,57,58}. Analiza Ruiz *et al.*²¹ izvedena na bis(μ -_{1,1}-N₃) kompleksima Ni(II) predvidela je feromagnetnu interakciju na svim Ni–N(N₃)–Ni uglovima, sa konstantom kuplovanja (*J*) koja se povećava sa povećanjem ovog ugla, dajući maksimum na približno 104°, posle čega dolazi do opadanja konstante kuplovanja (*J*). Pokazano je da rastojanje između metala i mosnih atoma ima snažan uticaj na konstantu kuplovanja, pri čemu se feromagnetna sprega smanjuje sa povećanjem takve udaljenosti²¹. Analizirano je i pomeranje azidnog mosta van ravni i pokazalo se da to ima zanemarljiv uticaj na konstantu kuplovanja, za razliku od hidroksi i alkoksi mosnih liganda²¹. Generalno, u binuklearnim kompleksima Ni(II) sa jezgrom formule [Ni₂(μ -_{1,1}-N₃)₂]²⁺ mono-, bi-, tri- ili tetradentatni ligandi dovršavaju koordinacione sfere jona Ni(II)^{20,28-41,45,47,58}. U nekim slučajevima joni azida funkcionišu kao mosni i terminalni ligandi^{20,28-41,45}.

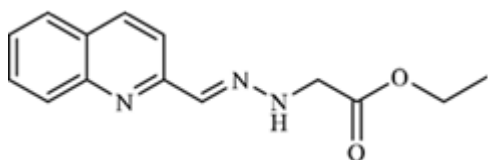
Raznovrsnost u koordinaciji i različiti načini premošćavanja azidnog anjona mogu dovesti do formiranja metalnih kompleksa interesantnih struktura, različite nuklearnosti i dimenzionalnosti. Prema dimenzionalnosti azido premošćeni kompleksi se mogu podeliti na izolovane molekule^{20,42,44}, jednodimenzionalne^{20,22,24-27,43}, dvodimenzionalne^{20,24-26} i trodimenzionalne^{20,27} sisteme. Načini premošćavanja azidnog anjona imaju veliki uticaj na magnetne interakcije između susednih paramagnetnih jona metala.

Tokom prethodnih godina istraženi su razni metalni kompleksi sa hidrazonima, a posebno interesovanje je bilo za hidrazonske ligande sa –CH=N–NH–C(O)– grupom, koji nastaje kondenzacijom aldehida/ketona sa različitim hidrazidima. Girardov T reagens (trimetilaminoacetohidrazid-hlorid) je jedan od često korišćenih hidrazonskih liganada zbog svoje sposobnosti da formira hidrazone rastvorljive u vodi sa različitim aldehydima/ketonima⁵⁹. Sintaza hidrazonskih liganada sa aldehydima/ketonima koji u svojoj strukturi sadrže tiazolni prsten interesantna je jer se uvodi dodatni koordinacioni atom.

Kompleksi nekih d-metala poznatih kristalnih struktura sa hidrazonskim ligandima i N₃, NCS/SCN ili Cl kao pomoćnim ligandima prikazani su u **Tabeli 1**.

Tabela 1. Serija d-metalnih kompleksa sa hidrazonskim ligandima poznatih kristalnih struktura

| Ligand | Oznaka | Kompleks | Ref. |
|---|--------------------|---|------|
|  | | [CuL ¹ Cl]ClO ₄ , (6) | 23 |
| | | [Cu ₂ L ¹ ₂ (μ-1,1-N ₃) ₂](ClO ₄) ₂ , (7) | 23 |
| | HL ¹ Cl | [ZnL ¹ (NCS) ₂] \cdot 0.5CH ₃ OH, (8) | 60 |
| | | [CdHL ¹ (NCS) ₂ (SCN)], (9) | 60 |
| | | [CoL ¹ ₂][Co(NCS) ₄]BF ₄ , (10) | 61 |
| | | [FeL ¹ (NCS) ₃], (11) | 62 |
|  | | [CuL ² (N ₃)(CH ₃ OH)]BF ₄ , (12) | 63 |
| | | [ZnL ² (N ₃) ₂], (13) | 63 |
| | HL ² Cl | [Mn ₂ L ² ₂ (μ-1,1-N ₃) ₂ (N ₃) ₂] \cdot 2CH ₃ OH, (14) | 63 |
| | | [BiHL ² Cl ₄] \times 1/2CH ₃ OH, (15) | 64 |
| | | [ZnL ² (NCS) ₂] \cdot 2H ₂ O, (16) | 65 |
|  | HL ³ Cl | [Zn(L ³) ₂], (17) | 65 |
| | | [PdHL ⁴ Cl ₂], (18) | 66 |
| | HL ⁴ Cl | [CdHL ⁴ Cl ₂], (19) | 66 |

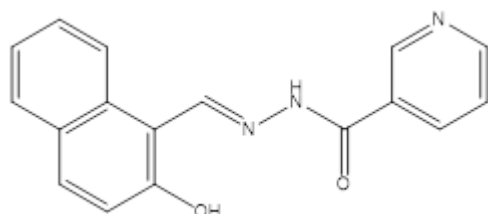


[PtHL⁴Cl₂], (**20**)

66

[Co(HL⁵)₂]·3H₂O, (**21**)

67



HL⁵Cl

[Fe(HL⁵)₂]·H₂O, (**22**)

67

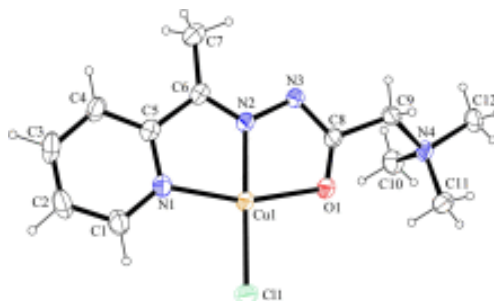
[Ni(HL⁵)₂]·3H₂O, (**23**)

67

[Cu₂(L⁵)₂], (**24**)

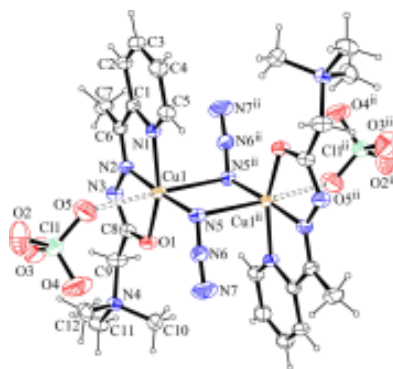
67

Ligand HL¹Cl sa bakar(II)-perhloratom heksahidratom kada reaguje 1 : 1 (molski odnos) u MeOH kao rastvaraču, gradi kompleks Cu(II) koji je mononuklearn, opšte formule [CuL¹Cl]ClO₄ (**6**, **Slika 5**). Kompleksni katjon [CuL¹Cl]⁺ ima tetrakoordinovani centar Cu(II) sa tridentatno NNO koordinovanim ligandom hidrazona u monodeprotonovanom, formalno neutralnom, cviter-jonskom obliku, (četvrto koordinaciono mesto zauzima ligand hlorida). Tridentatna NNO koordinacija liganda L¹ sa jonom Cu(II) stvara dva helatna prstena koji su petočlani (Cu-N-C-C-N i Cu-N-N-C-O) duž Cu1-N2 veze koji su skoro koplarni. Grupa N(CH₃)₃ iz bočnog lanca zbog mogućnosti rotacije zauzima različite položaje u odnosu na ostatak molekula²¹. Geometrija oko Cu(II) može se opisati kao iskrivljeno kvadratno-planarna²³.



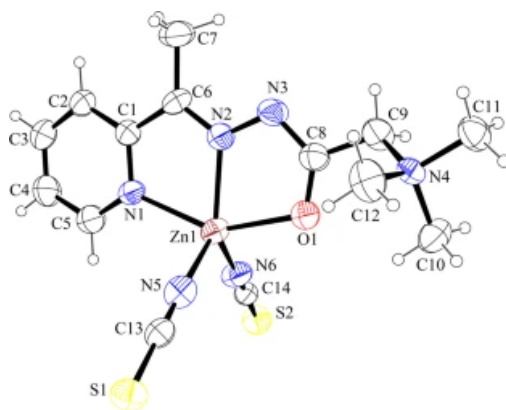
Slika 5. Prikaz strukture kompleksnog katjona [CuL¹Cl]⁺, **6**

Ligand HL¹Cl sa bakar(II)-perhloratom heksahidratom i natrijum-azidom (1 : 1 : 3) u smeši rastvarača MeOH/H₂O, gradi binuklearni kompleks Cu(II) sa dva mosna EO azido liganda, opšte formule [Cu₂L¹₂(μ-1,1-N₃)₂](ClO₄)₂ (**7**, **Slika 6**). Koordinacioni poliedar oko Cu(II) može se najbolje opisati kao aksijalno izdužena kvadratna piramida²³.



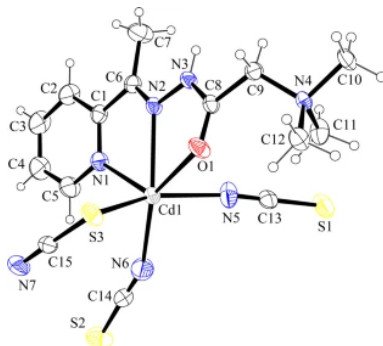
Slika 6. Prikaz strukture kompleksnog katjona $[\text{Cu}_2\text{L}^1_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2]^{2+}$, **7**

Kompleks $[\text{ZnL}^1(\text{NCS})_2] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}$ (**8**, **Slika 7**) dobija se u reakciji HL^1Cl sa cink(II)-acetatom dihidratom i amonijum-tiocijanatom (1 : 1 : 4) u smeši rastvarača MeOH/H₂O. Pentakoordinacija jona Zn(II) ostvarena je preko NNO donorskog seta atoma liganda i preko dva atoma azota iz NH₄SCN ligandata. Geometrija oko Zn(II) je deformisana kvadratna piramida⁶⁰.



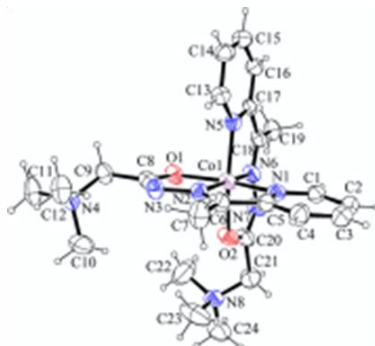
Slika 7. Prikaz strukture kompleksa $[\text{ZnL}^5(\text{NCS})_2]$, **8**

Ligand HL^1Cl sa kadmijum(II)-nitratom tetrahidratom i amonijum-tiocijanatom (1 : 1 : 4) u smeši CH₃CN/H₂O gradi mononuklearni kompleks Cd(II) - $[\text{CdHL}^1(\text{NCS})_2(\text{SCN})]$ (**9**, **Slika 8**). Ligand L^1H^+ koordinovan je za jon Cd(II) preko piridinskog N atoma azota, azometinskog N atoma i karbonilnog O atom iz liganda, dva atoma azota i jednog atoma sumpora iz monodentatnog SCN⁻ liganda. Geometrija oko Cd(II) jona može se opisati kao distorgovana oktedarska⁶⁰.



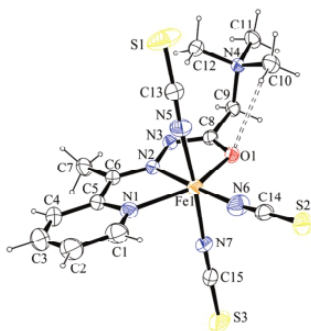
Slika 8. Prikaz strukture kompleksa $[\text{CdHL}^1(\text{NCS})_2(\text{SCN})]$, **9**

Ligand HL¹Cl sa kobalt(II)-tetrafluoroboratom heksahidratom i amonijum-tiocijanatom (1 : 1,15 : 3,6) u MeOH, gradi mononuklearni kompleks Co(III), sastava [CoL¹₂][Co(NCS)₄]BF₄ (**10**, **Slika 9**). U oktaedarskom kompleksnom katjonu [CoL¹₂]³⁺, dva molekula deprotonovanog liganda koordinovana su preko NNO atom za metalni centar Co(III). Kompleks [CoL¹₂][Co(NCS)₄]BF₄ poseduje dva kontra-jona, izotiocijanato kompleksni [Co(NCS)₄]²⁻ anjon tetraedarske geometrije i BF₄⁻ anjon⁶¹.



Slika 9. Prikaz strukture kompleksnog katjona [CoL¹₂]³⁺, **10**

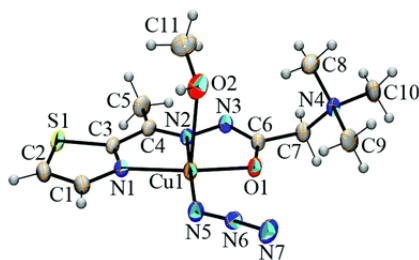
Ligand HL¹Cl sa gvožđe(III)-nitratom nonahidratom i amonijum-tiocijanatom (1 : 1,15 : 3) u smeši rastvarača MeOH/H₂O gradi kompleks Fe(III) koji je mononuklearni i opšte formule [FeL¹(NCS)₃] (**11**, **Slika 10**). Geometrija oko jona Fe(III) je oktaedarska i čine je jedan atom liganda koordinovan preko NNO donorskog seta atoma liganda L¹ i dok 3 preostala mesta zauzimaju tiocijanati koji su koordinovana preko N atoma⁶².



Slika 10. Prikaz strukture kompleksa [FeL¹(NCS)₃], **11**

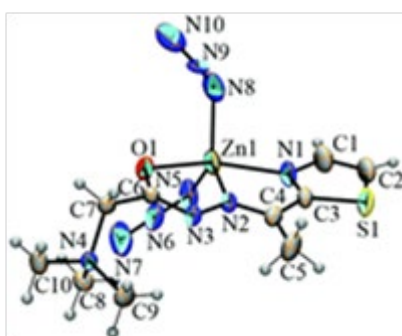
U reakciji liganda HL²Cl sa Cu(BF₄)₂·6H₂O/Zn(BF₄)₂·6H₂O/MnCl₂·4H₂O i NaN₃ (1 : 1 : 4) u MeOH nastaju mononuklearni, kompleks Cu(II) i kompleks Zn(II), sastava [CuL²(N₃)(CH₃OH)]BF₄ i [ZnL²(N₃)₂], kao i binuklearni kompleks Mn(II) sastava Mn₂L²₂(μ-1,1-N₃)₂(N₃)₂·2CH₃OH. Ligand L² je kod sva tri kompleksa koordinovan u neutralnom cviterjonskom deprotonovanom obliku preko NNO atoma⁶³.

Joni Cu(II) i Zn(II) u kompleksima **12** i **13** su pentakoordinovani. Jon Cu(II) koordinovan je preko tiazolnog N atoma, azometinskog N atoma i karbonilnog O atoma iz deprotonovanog liganda i jednog N atoma azido liganda, dok apikalni položaj zauzima atom kiseonika (O2) iz metanola (**12**, **Slika 11**). Asimetrični deo jedinične ćelije kompleksa **12** čini [CuL²(N₃)(CH₃OH)]⁺ kompleksni katjon i BF₄⁻ anjon. Geometrija oko Cu(II) je deformisana kvadratna-piramida⁶³.



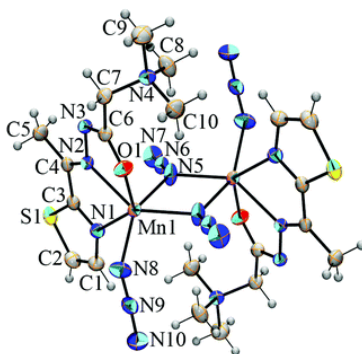
Slika 11. Prikaz strukture kompleksnog katjona $[\text{CuL}^2(\text{N}_3)(\text{CH}_3\text{OH})]^+$, **12**

Jon Zn(II) koordinovan je takođe preko NNO atoma liganda L^2 i preko dva N atoma iz dva N_3^- liganda (**13**, **Slika 12**). Geometrija oko jona Zn(II) je između trigonalno-bipiramidalne i kvadratno-piramidalne. Kompleksni molekuli $[\text{ZnL}^2(\text{N}_3)_2]$ se samoorganizuju u supramolekularne slojeve koji su paralelni sa (100) ravni kristalne rešetke kroz slabe intermolekularne vodonične veze ($\text{C-H}\cdots\text{N}$ i $\text{C-H}\cdots\text{O}$)⁶³.



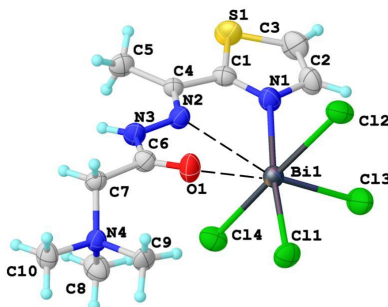
Slika 12. Prikaz strukture kompleksa $[\text{ZnL}^2(\text{N}_3)_2]$, **13**

Jon Mn(II) gradi centrosimetrični binuklearni kompleks. Asimetrična jedinica sadrži 1 centar Mn(II), 1 ligan L^2 , 2 anjona azida (1 premošćeni i 1 terminalni) i 1 molekul metanola (rastvarač). Jon Mn(II) je heksakoordinovan preko preko NNO atoma liganda L^2 , 2 N atoma iz premošćenih anjona azida i jednim atomom azota iz terminalnog anjona azida (**14**, **Slika 13**). Geometrija oko Mn(II) jona najbolje se može opisati kao iskrivljena trigonalna prizma⁶³.



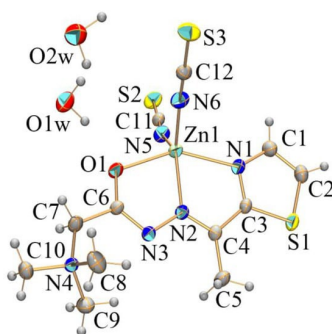
Slika 13. Prikaz strukture kompleksa $[\text{Mn}_2\text{L}^2_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]$, **14**

U reakciji liganda HL^2Cl sa bizmut(III)-hloridom (1 : 1) u smeši rastvarača MeOH/ CH_3CN formira se mononuklearni kompleksa opšte formule $[BiHL^2Cl_4] \cdot 1/2CH_3OH$ (**15**, **Slika 14**). Kod kompleksa $[BiHL^2Cl_4] \cdot 1/2CH_3OH$ imamo slabu i veoma deformisanu NNO koordinaciju pozitivno naelektrisanog liganda (ligand se nije deprotonovao) za jon Bi(III). Helacija preko NNO donorskog seta atoma i 4 jona hlorida upotpunjuje pantagonalno-bipiramidalnu geometriju. Sekundarno koordinovanje NNO donorskih atoma, koje je uslovljeno izduženim vezama Bi1–N2 (2,8121 Å) i Bi1–O1 (2,7638 Å) dovodi do formiranja dva petočlana prstena, koja su sa malom distorzijom u obliku „koverte” sa metalom na „preklopu koverte”⁶⁴.



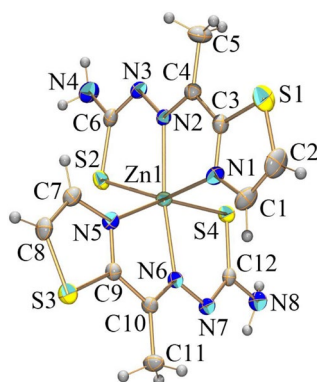
Slika 14. Prikaz strukture kompleksa $[BiHL^2Cl_4]$, **15**

Liganda HL^2Cl u reakciji sa $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ i viškom amonijum-tiocijanata u smeši rastvarača MeOH/ H_2O dobijen je kompleks koji je mononuklearni $[ZnL^2(NCS)_2] \cdot 2H_2O$ (**16**, **Slika 15**). Pentakoordinacija jona Zn(II) ostvarena je preko NNO donorskog seta atoma liganda L^2 i preko N atoma iz 2 liganda tiocijanata. Geometrija oko Zn(II) je najbliža trigonalno iskrivljenoj kvadratnoj piramidi⁶⁵.



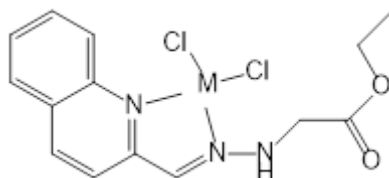
Slika 15. Prikaz strukture kompleksa $[ZnL^2(NCS)_2] \cdot 2H_2O$, **16**

U reakciji liganda HL^3Cl sa $Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ i NaN_3 (1 : 1 : 2,3) u smeši CH_3CN/H_2O dobijen je kompleks Zn(II) sastava $[Zn(L^3)_2]$ (**17**, **Slika 16**). Deprotonovani ligand L^3 koordinovan je za jon Zn(II) preko N tiazolna, N imina i S tiolata iz hidrazonskog liganda. Geometrija oko Zn(II) opisuje se kao iskrivljeno oktaedarska⁶⁵.



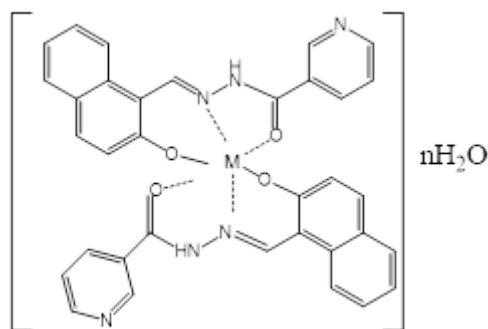
Slika 16. Prikaz strukture kompleksa $[Zn(L^3)_2]$, **17**

Mononuklearni kompleksi $[PdHL^4Cl_2]$ (**18**), $[PtHL^4Cl_2]$ (**19**), i $[CdHL^4Cl_2]$ (**20**) su dobijeni u reakciji 2-hinolinkarboksaldehida (qa) i etil-hidrazinoacetata hidrohlorida (haOEt·HCl) u prisustvu soli metala $K_2[PdCl_4]/K_2[PtCl_4]/CdCl_2 \cdot H_2O$ u etanolu (**18 – 20**, **Slika 17**). Ligand HL^4 ($HL^4 = qaHaOEt = (E)$ -etil-2-(2-hinolin-2-il-metilen)hidrazilacetat je bidentatno koordinovan u neutralnoj formi, preko hinolinskog i azometinskog azota i dva atoma hlora. Geometrija oko jona Pt(II), Pd(II) i Cd(II) u sva tri kompleksa je kvadratno-planarna⁶⁶.

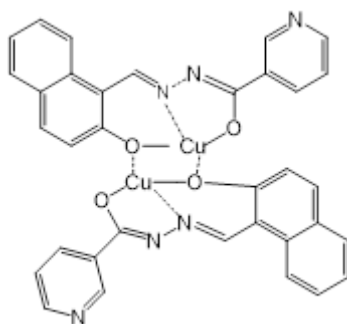


Slika 17. Prikaz strukture kompleksa opšte formule $[M(HL^4)Cl_2]$ ($M = Cd(II), Pt(II)$ i $Pd(II)$) **18-20**

Ligand H_2L^5 ($H_2L^5 = N$ -((2-hidroksinaftalen-1-il)metilen)nikotinhidrazid) podleže keto-enolnoj tautomeriji. Monodeprotonovani ligand HL^5 reaguje sa solima metalnih acetata jona Co(II), Fe(II) i Ni(II), ($Co(CH_3COO)_2$, $Fe(CH_3COO)_2$, $Ni(CH_3COO)_2$, i $Cu(CH_3COO)_2$), u molaskom odnosu 2:1 redom, sem kod kompleksa Cu(II) gde je molaski odnos bio 1:1. Sintezom su dobijeni oktaedarski mononuklearni $[Co(HL^5)_2] \cdot 3H_2O$, $[Fe(HL^5)_2] \cdot H_2O$ i $[Ni(HL^5)_2] \cdot 3H_2O$, (**21**, **22**, i **23**, **Slika 18**) kompleksi, gde je metalni jon M(II) heksakoordinovan preko dva ONO donorskog seta atoma iz dva HL^5 liganda. Jon Cu(II) sa istim ligandom u molaskom odnosu 1:1 gradi kvadratno-planarni binuklearni kompleks $[Cu_2(L^5)_2]$ (**24**, **Slika 19**) gde je jon Cu(II) koordinovan preko ONO atoma i jednog mosnog kiseonikovog atoma. Merenjem magnetne susceptibilnosti navedenih kompleksa, na 289K, pokazalo je da ovi kompleksi pokazuju izražena antiferomagnetna svojstva⁶⁷.



Slika 18. Prikaz strukture kompleksa opšte formule $[M(HL^5)_2] \cdot nH_2O$, **21-23**
(M = Co(II) i n = 3, Fe(II) – n = 1 i Ni(II) – n = 3)



Slika 19. Prikaz strukture binuklearnog kompleksa $[Cu_2(L^5)_2]$, **24**

Da bi se potvrdili eksperimentalni kristalografski podaci koriste se razni teorijski proračuni. Pomoću analize razlaganja energije (EDA)⁶⁸⁻⁷⁰, indeksa nekovalentnih interakcija (NCI)⁷¹, modela nezavisnog gradijenta^{72,73} (IGM) i kvantne teorije atoma u molekulima (QTAIM)⁷⁴ moguće je identifikovati sve prisutne interakcije u kristalima kompleksa. Osim toga, računarsko proučavanje binuklearnih kompleksa zahteva pristup teorije funkcionalne gustine narušene simetrije, („*broken symmetry*“), (BS-DFT)⁷⁵⁻⁷⁹. BS-DFT je dobro poznata procedura za proučavanje magnetnih svojstava kompleksa prelaznih metala⁷⁹⁻⁸⁴. Ove analize pomažu u razumevanju geometrija oko jona M(II) u kristalima. Primenom ovih alata može se utvrditi da li su kompleksi samo sastavljeni ili su „*de facto*“ polinuklearni kompleksi. U BS-DFT proračunima, konstanta kuplovanja (J), povezuje razlike u energiji između elektronskih stanja sa različitim spinskim multiplicitetom. Tačnost takvih proračuna je veoma osetljiva na primenjeni aproksimativni funkcional gustine (DFA)⁸⁵⁻⁸⁹. Osim toga, prikladnost DFA za proučavanje magnetnog kuplovanja je ograničena na mali hemijski prostor, tj. optimalan izbor DFA je često ograničen na specifičan tip hemijskog sistema. Standardna referentna vrednost postavljena za procenu uticaja DFA na izračunatu konstantu kuplovanja (J) sastoji se od malog skupa dimera Cu(II)⁸⁷⁻⁹⁰. Literaturni podaci daju performanse dvostrukih hibridnih funkcionala proučavanih na setu od pet binuklearnih kompleksa mangana⁸⁶, dok za binuklearne EO azido premošćene komplekse Ni(II), računске studije su retke^{20,21,28}. U validacionoj studiji⁹¹, tri funkcionala M06-2X⁹², B2PLYP⁹³ i PWPB95⁹⁴, pokazali su se kao najbolji i natačniji za proračune magnetnog kuplovanja u ovakvom tipu molekula⁹⁵. Magnetno kuplovanje je analizirano na osnovu strukturnih parametara uzimajući u obzir elektronsku strukturu kompleksa i delokalizaciju spinske gustine iz DFT proračuna.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Materijali i metode

3.1.1. *Supstance korišćene u sintezama*

2-Acetilpiridin (97%), 2-acetiltiazol (97%) i Žirarov T reagens (99%) korišćeni su od proizvođača Sigma-Aldrich. Svi reagensi i rastvarači korišćeni u sintezama bili su analitičkog kvaliteta i korišćeni su bez prethodnog prečišćavanja. Kompleksi dobijeni u obliku monokristala okarakterisani su elementalnom analizom, rendgenskom strukturnom analizom i IC spektroskopijom, dok je magnetna susceptibilnost izmerena na SQUID magnetometru.

3.1.2. *Elementalna analiza*

Elementalne analize (C, H i N) urađene su standardnom mikrometodom pomoću analizatora ELEMENTARVario ELIII C.H.N.S.O.

3.1.3. *Infracrvena spektroskopija*

Svi IC spektri sintetisanih jedinjenja snimljeni su na Nicolet 6700 FT-IR spektrometru pomoću ATR tehnike u području $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Intenziteti dobijenih traka grupisani su u četiri kategorije: vj – vrlo jaka; j – jaka; sj – srednje jaka; s – slaba traka.

3.1.4. *Nuklearno-magnetno-rezonantna spektroskopija (NMR)*

^1H NMR i ^{13}C NMR spektri dobijenih liganda snimljeni su na Bruker Avance 500 spektrometru (^1H na 500 MHz; ^{13}C na 125 MHz) na sobnoj temperaturi uz TMS kao unutrašnji standard u DMSO- d_6 . Hemijska pomeranja (δ) data su u ppm vrednostima, a konstante kuplovanja (J) u Hz. Za tumačenje dobijenih rezultata korišćene su sledeće skraćenice: s (singlet), d (dublet), t (triplet) i m (multiplet).

3.1.5. *Rendgenska strukturna analiza*

Kompleksi su dobijeni u kristalnom stanju, tako da su molekulske strukture određene primenom metode difrakcije X-zraka sa monokristala. Prikupljanje refleksija vršeno je pomoću Agilent SuperNova difraktometra sa dvostrukim izvorom zračenja, opremljenim Atlas detektorom i sa ogledalskim monohromatskim Mo $K\alpha$ zračenjem ($\lambda = 0,71073\text{ \AA}$). Podaci su obrađeni pomoću programa CrysAlis PRO⁹⁶.

3.1.6. *Magnetna merenja*

Magnetne svojstva kompleksa su ispitivana u temperaturnom opsegu od 2 K do 300 K, pri konstantnom magnetnom polju od 1k Oe, na polinuklearnom uzorku, korišćenjem magnetometra Quantum Design MPMS-XL-5 SQUID. Eksperimentalni rezultati korigovani su za doprinos nosača uzorka kao i za temperaturno nezavisan doprinos elektrona dobijenih iz Paskalovih tabela⁹⁷. Relativna molekulska masa kompleksa korišćena je za izračunavanje molarne susceptibilnosti i izračunavanje dijamagnetne korekcije.

3.2. Sinteze liganada

3.2.1. Sinteza liganda (E)-N,N,N-trimetil-2-okso-2-(2-(1-(piridin-2-il) etiliden(hidrazinil)etan-1-aminijum-hlorida, (HL¹Cl)

Ligand HL¹Cl, sintetisan je u reakciji Žirarovog T reagensa (1,676 g, 10 mmol) i 2-acetilpiridina (1,120 ml, 10 mmol) u metanolu (50 mL). Reakciona smeša zakišeljena je sa 3 do 4 kapi 2M HCl i refluktovana 2 sata na temperaturi od 85 °C, a zatim procedena. Nakon uparavanja reakcionog rastvora na sobnoj temperaturi (~20 °C) tokom 5 dana, dobijen je ligand kao bela čvrsta supstanca. Ligand dobijen u vidu belog taloga, ispran je hladnom vodom i osušen. Prinos reakcije 1,17 g (87%).

Elementalna analiza izračunata za C₁₂H₁₉ClN₄O: C 53,23%; H 7,07%; N 20,69%; nađeno je: C 53,42%; H 7,12%; N 20,77%. IC (cm⁻¹): 3387 (s), 3127 (sj), 3090 (sj), 3049 (sj), 3016 (sj), 2950 (j), 1700 (vj), 1612 (s), 1549 (j), 1485 (sj), 1400 (sj), 1300 (s), 1253 (s), 1200 (j), 1153 (s), 1135 (sj), 1095 (s), 1073 (sj), 975 (s), 944 (s), 914 (sj), 748 (s), 683 (s).

¹H NMR: (500 MHz; DMSO-*d*₆), δ(ppm): 11,41 (N-H, s), 4,92 (C10-H₂, s), 3,35 (C11-H₉, s), 2,37 (C8-H₃, s), 8,62 (C3-H, m), 7,45 (C4-H, m), 7,91 (C5-H, td, *J*^β = 10 Hz, *J*^α = 5 Hz), 8,12 (C6-H, d, *J*^β = 10 Hz).

¹³C NMR(500 MHz; DMSO-*d*₆), δ(ppm): 63,2 (C10), 53,7 (C11), 13,9 (C8), 149,2 (C3), 124,9 (C4), 137,2 (C5), 120,8 (C6), 154,9 (C7), 155,3 (C2), 167,1 (C9).

3.2.2. Sinteza liganda (E)-N,N,N-trimetil-2-okso-2-(2-(1-(tiazol-2-il)etiliden)hidrazinil)etan-1-aminijum hlorida, (HL²Cl)

Ligand HL²Cl sintetisan je u reakciji Žirarovog T reagensa (1,676 g, 10 mmol) i 2-acetiltiazola (1,036 mL, 10 mmol) u vodi (20 ml). Reakciona smeša zakišeljena je sa 3 do 4 kapi 2M HCl i refluktovana 3 sata, a zatim procedena. Nakon hlađenja rastvora do sobne temperature, dobijen je ligand kao bela čvrsta supstanca. Ligand dobijen u vidu belog taloga, ispran je hladnom vodom i osušen. Prinos reakcije: 2,539 g (92 %).

Elementalna analiza izračunata za C₁₀H₁₇N₄OSCl: C 43,40%; H 6,19%; N 20,24%; S 11,58%; nađeno: C 43,45%; H 6,21%; N 20,20%; S 11,52%. IC (cm⁻¹): 3387 (s), 3129 (s), 3092 (m), 3018 (sj), 2955 (j), 1702 (vj), 1612 (s), 1550 (vj), 1487 (j), 1401 (sj), 1300 (s), 1201 (j), 1135 (sj), 976 (s), 945 (s), 914 (sj), 787 (s), 748 (s), 684 (s), 585 (s), 552 (s).

¹H NMR (500 MHz; DMSO-*d*₆), δ (ppm): 2,41 (s, 3H, C5-H), 2,53 (s, 3H, C5-H), 3,30 (s, 9H, C8-H), 3,34 (s, 9H, C8-H), 4,60 (s, 2H, C7-H), 4,82 (s, 2H, C7-H), 7,848 (d, 1H, *J*_{C2-H/C3-H} = 5 Hz, C2-H), 7,85 (d, 1H, *J*_{C2-H/C3-H} = 5 Hz, C2-H), 7,92 (d, 1H, *J*_{C2-H/C3-H} = 5 Hz, C3-H), 7,93 (d, 1H, *J*_{C2-H/C3-H} = 5 Hz, C3-H), 11,61 (s, 1H, N-H), 11,86 (s, 1H, N-H).

¹³C NMR (500 MHz; DMSO-*d*₆), δ (ppm): 13,9 (C5), 15,0 (C5), 53,6 (C8), 53,9 (C8), 63,0 (C7), 63,7 (C7), 123,3 (C2), 123,6 (C2), 143,9 (C3), 143,9 (C3), 146,9 (C4), 150,8 (C4), 161,2 (C1), 166,7 (C1), 167,0 (C6), 167,3 (C6).

3.3. Sinteze kompleksa

3.3.1. Sinteza kompleksa $[CuL^1Cl]BF_4$ (1)

Kompleks $[CuL^1Cl]BF_4$ (1) dobijen je sintezom $Cu(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ i liganda HL^1Cl u molskom odnosu 1 : 1. Rastvor $Cu(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ (115 mg, 0,30 mmol) i liganda HL^1Cl (81 mg, 0,30 mmol) u metanolu (20 mL) refluktovan je 4 sata, a zatim proceden. Nakon sporog isparavanja rastvarača 10 dana u frižideru na temperaturi od $7^\circ C$, formirani su zeleni kristali pogodni za rendgensku strukturnu analizu.

3.3.2. Sinteza kompleksa $[CuL^1Cl]NO_3$ (2)

Kompleks $[CuL^1Cl]NO_3$ (2), sintetisan je u reakciji $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ i liganda HL^1Cl . Rastvoru liganda HL^1Cl (54 mg, 0,20 mmol) u metanolu (10 mL), dodat je $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (50 mg, 0,20 mmol) prethodno rastvoren u 5 mL metanola. Reakciona smeša refluktovana je 4 sata, a zatim procedena. Nakon hlađenja reakcione smeše u frižideru na $-8^\circ C$ nedelju dana, formirani su zeleni kristali pogodni za rendgensku strukturnu analizu. Prinos reakcije: 72 mg (91%).

Elementalna analiza izračunata za $C_{12}H_{18}ClCuN_5O_4$: C 36,46%; H 4,59%; N 17,72%; nađeno je: C 36,57%; H 4,64%; N 17,4%8. IC (cm^{-1}): 3373 (vj), 3326 (sj), 3271 (vj), 3106 (sj), 3061 (sj), 3031 (sj), 1596 (vj), 1561 (sj), 1529 (s), 1482 (j), 1443 (j), 1365 (sj), 1307 (sj), 1265 (s), 1196 (s), 1167 (sj), 1118 (s), 1075 (s), 1048 (s), 1021 (s), 981 (s), 909 (s), 784 (j), 675 (s), 648 (s), 575 (s).

3.3.3. Sinteza kompleksa $[Cu_2L^1_2Cl_2](BF_4)_2$ (3)

Kompleks $[Cu_2L^1_2Cl_2](BF_4)_2$ (3), dobijen je sintezom $Cu(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ i liganda HL^1Cl . Rastvor $Cu(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ (115 mg, 0,30 mmol) i liganda HL^1Cl (81 mg, 0,30 mmol) u metanolu (20 mL) refluktovan je 4 sata, a zatim proceden. Nakon sporog isparavanja rastvarača 10 dana u frižideru na temperaturi od $7^\circ C$, formirani su zeleni kristali pogodni za rendgensku strukturnu analizu. Kompleks 3 dobijen je samo u tragovima, za razliku od kompleksa 1 koji je dobijen kao glavni proizvod.

3.3.4. Sinteza kompleksa $[Ni_2L^1_2(\mu-1,1-N_3)_2(N_3)_2] \cdot 6H_2O$ (4)

Kompleks $[Ni_2L^1_2(\mu-1,1-N_3)_2(N_3)_2] \cdot 6H_2O$ (4), sintetisan je u reakciji $Ni(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ i liganda HL^1Cl . Rastvoru liganda HL^1Cl (54 mg, 0,20 mmol) u metanolu (10 mL), dodati su $Ni(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ (75 mg, 0,22 mmol) i NaN_3 (50 mg, 0,46 mmol), prethodno rastvoreni u vodi (5 mL). Reakciona smeša je zagrevana 3 sata na $75^\circ C$, uz mešanje, a zatim procedena. Nakon sporog isparavanja rastvarača tokom 3 nedelje u frižideru na temperaturi od $7^\circ C$, formirani su zeleni kristali pogodni za rendgensku strukturnu analizu.

Elementalna analiza izračunata za $C_{24}H_{48}N_{20}Ni_2O_8$: C 33,43%; H 5,61%; N 32,49%. Nađeno je: C 33,31%; H 5,69%; N 32,24%. IC (cm^{-1}): 3344 (j), 303 (s), 2039 (vj), 1619 (s), 1595 (s), 1540 (j), 1469 (sj), 1441 (sj), 1399 (s), 1335 (s), 1300 (sj), 1247 (s), 1200 (s), 1145 (s), 1074 (s), 1026 (s), 973 (s), 909 (s), 781 (s), 750 (s), 676 (s), 571 (s).

3.3.5. Sinteza kompleksa $[Ni_2L^2_2(\mu-1,1-N_3)_2(N_3)_2]\cdot 2H_2O$ (**5a**) i $[Ni_2L^2_2(\mu-1,1-N_3)_2(N_3)_2]\cdot 4H_2O$ (**5b**)

Kompleks **5** sintetisan je u reakciji liganda HL^2Cl (83 mg, 0,30 mmol), $NiCl_2\cdot 6H_2O$ (72 mg, 0,30 mmol) i NaN_3 (80 mg, 1,2 mmol) u smeši metanol/acetonitril (15/15 mL). Prvo je rastvoren ligand, a zatim su mu dodate čvrste $Ni(II)$ i N_3^- soli. Reakciona smeša, zagrevana je 3h uz mešanje, na temperaturi od $65^\circ C$. Nakon hlađenja reakcione smeše u frižideru na $-7^\circ C$ deset dana, formirale su se dve vrste žutih kristala pogodne za rendgensku strukturnu analizu. Elementalna analiza izračunata za $C_{20}H_{40}N_{20}Ni_2O_6S_2$: C 28,66%; H 4,81%; N 33,42%; S 7,65%; nađeno: C 28,45%; H 4,85%; N 33,27%; S 7,61%. IC (cm^{-1}): 3395 (sj), 3096 (s), 2958 (s), 2147 (sj), 2054 (vj), 2034 (vj), 1603 (s), 1532 (j), 1479 (sj), 1404 (sj), 1248 (sj), 1155 (s), 1052 (s), 1012 (sj), 975 (s), 913 (s), 888 (s), 783 (s), 736 (s), 641 (s).

3.4. Rendgenska strukturna analiza kompleksa

Za komplekse **1**, **3**, **4** i **5a** difrakcioni podaci prikupljeni su na temperaturi od 150 K, a za komplekse **2** i **5b** na temperaturi od 293 K. Podaci su obrađeni pomoću programa CrysAlis PRO⁹⁶. Strukture kompleksa **1**, **3**, **4**, **5a** i **5b** rešene su pomoću programa SIR-92⁹⁸, dok je struktura kompleksa **2** rešena korišćenjem programa SHELXS-97⁹⁹. Svi dobijeni podaci utaćnjeni su metodom najmanjih kvadrata (puna matrica) na bazi F^2 pomoću programa SHELXL-2016¹⁰⁰ za komplekse **1**, **2** i **3** i pomoću programa SHELXL-2014¹⁰¹ za komplekse **4**, **5a** i **5b**. Svi ne-vodonikovi atomi utaćnjeni su anizotropno. Svi vodonikovi atomi uključeni su u model na geometrijski izračunatim pozicijama i utaćnjeni upotrebom „riding" modela. Programi ORTEP-3¹⁰² za Windows i MERCURY¹⁰³ korišćeni su za grafičke prezentacije struktura **1-5**. Dodatni kristalografski podaci, CCDC 1917721 (za **1**), 1917722 (za **2**), 1917723 (za **3**), 2009327 (za **5a**) i 2009328 (za **5b**) mogu se besplatno naći preko sajta www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Kod kompleksa **4**, **5a** i **5b** vodonikovi atomi vode locirani su u diferentnim Fourier-ovim mapama i utaćnjeni upotrebom instrukcije za dozvoljena rastojanja (DFIX), sa $O-H = 0,96 \text{ \AA}$ i $U_{iso}(H) = 1,5 U_{eq}(O)$. Kristalografski podaci o eksperimentalnim merenjima, parametri utaćnjavanja strukture kao i drugi značajni podaci za komplekse **1**, **2** i **3**, dati su u Tabeli 2, a za komplekse **4**, **5a** i **5b** u Tabeli 3.

Tabela 2. Kristalografski podaci i parametri utaćnjavanja za komplekse **1**, **2** i **3**

| | 1 | 2 | 3 |
|------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|
| Formula | $C_{12}H_{18}BClCuF_4N_4O$ | $C_{12}H_{18}ClCuN_5O_4$ | $C_{24}H_{36}B_2Cl_2Cu_2F_8N_8O_2$ |
| Molarna masa (g/mol) | 420,10 | 395,30 | 840,21 |
| Veličina kristala (mm) | $0,70 \times 0,65 \times 0,30$ | $0,35 \times 0,15 \times 0,10$ | $0,80 \times 0,40 \times 0,20$ |
| Boja kristala | zelena | zelena | zelena |
| Kristalni sistem | monoklinični | monoklinični | monoklinični |
| Prostorna grupa | $P 2_1/c$ | $P 2_1/c$ | $P 2_1/n$ |
| a (Å) | 9,9440(4) | 10,1820(6) | 7,2915(3) |
| b (Å) | 9,3620(4) | 8,6362(6) | 28,1816(13) |
| c (Å) | 18,5299(7) | 18,7170(11) | 8,9402(5) |
| α (°) | 90,00 | 90,00 | 90,00 |
| β (°) | 95,626(3) | 95,178(5) | 112,196(6) |
| γ (°) | 90,00 | 90,00 | 90,00 |
| V (Å ³) | 1716,75(12) | 1639,14(19) | 1700,95(16) |
| Z | 4 | 4 | 2 |
| T (K) | 150(2) | 293(2) | 150(2) |

| | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|
| Izračunata gustina (g/cm ³) | 1,625 | 1,602 | 1,640 |
| <i>F</i> (000) | 852 | 812 | 852 |
| Br. prikupljenih refleksija | 16294 | 7849 | 15732 |
| Br. nezavisnih refleksija | 3931 | 3657 | 3910 |
| <i>R</i> _{int} | 0,0361 | 0,0276 | 0,0365 |
| Br. korišćenih refleksija | 3327 | 2788 | 3365 |
| Br. parametara | 249 | 212 | 221 |
| <i>R</i> [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)] ^a | 0,0334 | 0,0346 | 0,0490 |
| <i>wR</i> ₂ (all data) ^b | 0,0858 | 0,0872 | 0,1256 |
| Faktor primerenosti, <i>S</i> ^c | 1,050 | 1,034 | 1,107 |
| Maksimum/minimum preostale elektronske gustine (e Å ⁻³) | +0,63/-0,52 | +0,52/-0,44 | +1,40/-0,65 |

$$^a R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad ^b wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

$$^c S = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n-p)} \right\}^{1/2} \text{ gde je } n \text{ broj refleksija i } p \text{ ukupni broj parametara utajnjavanja}$$

Tabela 3. Kristalografski podaci i parametri utajnjavanja za komplekse **4**, **5a** i **5b**

| | 4 | 5a | 5b |
|---|--|---|---|
| Formula | C ₂₄ H ₄₈ N ₂₀ Ni ₂ O ₈ | C ₂₀ H ₃₅ N ₂₀ Ni ₂ O ₄ S ₂ | C ₂₀ H ₄₀ N ₂₀ Ni ₂ O ₆ S ₂ |
| Molarna masa (g/mol) | 862,24 | 802,23 | 838,26 |
| Veličina kristala (mm) | 0,20 × 0,20 × 0,05 | 0,10 × 0,10 × 0,05 | 0,70 × 0,20 × 0,10 |
| Boja kristala | žuta | žuta | žuta |
| Kristalni sistem | triklinični | triklinični | monoklinični |
| Prostorna grupa | P-1 | P-1 | P2 ₁ /c |
| <i>a</i> (Å) | 8,9538(7) | 8,7014(8) | 13,2446(7) |
| <i>b</i> (Å) | 9,0014(6) | 9,9706(9) | 11,0402(6) |
| <i>c</i> (Å) | 13,1769(11) | 11,1502(10) | 12,3962(6) |
| <i>α</i> (°) | 76,170(6) | 65,851(8) | 90,00 |
| <i>β</i> (°) | 73,159(7) | 81,231(8) | 99,765(5) |
| <i>γ</i> (°) | 82,598(6) | 68,810(9) | 90,00 |
| <i>V</i> (Å ³) | 984,97(14) | 823,02(15) | 1786,35(16) |
| <i>Z</i> | 1 | 1 | 2 |
| Izračunata gustina (g/cm ³) | 1,454 | 1,619 | 1,558 |
| <i>F</i> (000) | 452 | 416 | 872 |
| Br. prikupljenih refleksija | 9259 | 7762 | 10317 |
| Br. nezavisnih refleksija | 5142 | 4267 | 4092 |
| <i>R</i> _{int} | 0,0420 | 0,0626 | 0,0290 |
| Br. korišćenih refleksija | 4217 | 3433 | 3255 |
| Br. parametara | 266 | 230 | 242 |
| <i>R</i> [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)] ^a | 0,0495 | 0,0582 | 0,0344 |
| <i>wR</i> ₂ (all data) ^b | 0,1314 | 0,1577 | 0,0887 |
| Faktor primerenosti, <i>S</i> ^c | 1,039 | 1,066 | 1,050 |
| Maksimum/minimum preostale elektronske gustine (e Å ⁻³) | +1,65/-0,65 | +1,42/-0,85 | +0,31/-0,35 |

$${}^a R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|} \quad {}^b wR2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}.$$

$${}^c S = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n-p)} \right\}^{1/2} \text{ gde je } n \text{ broj refleksija i } p \text{ ukupni broj parametara utajavanja}$$

3.5. Teorijski proračuni

3.5.1. Teorijski proračuni za komplekse 1, 2, i 3

Proračuni su zasnovani na teoriji funkcionala gustine (DFT formalizam), u kojoj je disperzija korigovana na ne-lokalan način, na model sistemima konstruisanim na osnovu odgovarajućih kristalnih struktura kompleksa (**1**, **2** i **3**), a u cilju razjašnjenja prirode interakcije anjona sa jonom Cu(II). Dobijeni proračuni upoređeni su sa ranije okarakterisanim $[\text{CuL}^1\text{Cl}]\text{ClO}_4$ (**6**) kompleksom²³. Za mononuklearne komplekse **1** i **2** proučavane su interakcije između $[\text{CuL}^1\text{Cl}]^+$ kompleksne jedinice i najbližeg anjona (kontra jona) prisutnog u kristalnim strukturama **1** i **2**, dok su za binuklearni kompleks **3**, proučavane interakcije između dve monomerne jedinice $[\text{CuL}^1\text{Cl}]^+$ prisutne u kristalnoj strukturi **3**. U rendgenskim strukturama **1** i **6**²³, BF_4^- i ClO_4^- anjoni, su poziciono neuređeni. Kako bi se razumeo uticaj konkretne geometrije anjona na analizu, izvedena je geometrijska optimizacija isključivo F atoma u dimernoj strukturi **1**, odnosno geometrijska optimizacija isključivo O atoma (iz perhlorata) u dimernoj strukturi **6**²³. Svi ostali atomi su fiksirani u položajima iz odgovarajućih kristalnih struktura. Ovi proračuni su izvedeni korišćenjem programskog paketa ORCA 4.1.1^{104,105}. Kao DFT funkcional izmene i korelacije korišćen je revPBE¹⁰⁶ sa Grimme-ovom disperzionom korekcijom treće generacije¹⁰⁷ i Becke-Johnson-ovom funkcijom¹⁰⁸, tj. funkcional revPBE-D3. Relativistički efekti uzeti su u obzir regularnom aproksimacijom nultog reda (ZORA) u skalarno relativističkoj formulaciji^{101,109,110}. ZORA-def2-TZVP bazni set je korišćen za sve atome. Da bi proračuni bili efikasniji upotrebljena je i aproksimacija rezolucije identiteta (u *Split-RI-J* varijanti), sa sekundarnim bazis setom *SARC/J* za fitovanje Kulonovskih integrala¹¹¹⁻¹¹³.

Priroda interakcije između izabranih fragmenata analizirana je uz pomoć analize razlaganja energije (EDA)⁶⁸⁻⁷⁰ koja je implementirana u programskom paketu ADF^{115,116}. U ovom modelu, energija interakcije između fragmenata razlaže se na hemijski značajne komponente: $E_{\text{int}} = E_{\text{elst}} + E_{\text{Pauli}} + E_{\text{orb}} + E_{\text{disp}}$. Član E_{elst} predstavlja energiju kvazi-klasične, elektrostatičke interakcije između fragmenata. E_{Pauli} je odbojna Pauli-jeva interakcija između popunjenih orbitala fragmenata i u suštini predstavlja odbojne, sterne, interakcije. E_{orb} je doprinos stabilizaciji sistema usled prenosa naelektrisanja, odnosno usled kovalentnih interakcija između fragmenata, kao i polarizaciju jednog fragmenta usled prisustva drugog. E_{disp} je korekcija interakcione energije zbog korišćenja D3 Grimme-ove disperzije u funkcionalu izmene i korelacije. Detaljni doprinosi kovalentnosti, u smislu energetskog doprinosa E_{orb} , su analizirani modelom prirodnih orbitala hemijske valence (NOVC)^{117,118}. Prenos naelektrisanja između fragmenata kvantifikovan je pomoću Hiršfeld-ove analize naelektrisanja¹¹⁹. Za proračune interakcionih energija i različitih energetskih doprinosa u EDA modelu, korišćene su različite aproksimacije funkcionala izmene i korelacije: funkcionali korigovani gradijentom elektronske gustine (GGA) u formi BP86¹²⁰⁻¹²², PBE¹²³ i revPBE¹⁰⁶, sa Grimme-ovom korekcijom energije treće generacije¹⁰⁷ i Becke-Johnsonovim prigušenjem¹⁰⁸, tj. BP86-D3, PBE-D3 i revPBE-D3 funkcionali. Pored toga, korišćen je i meta GGA funkcional, M06L^{91,92} sa D3 korekcijom za disperziju (korišćeni su parametri: $s_6 = 1,0$, $s_{r6} = 1,325$, $s_8 = 0,0$). Takođe, korišćena je ZORA aproksimacija u skalarno relativističkoj formulaciji^{101,109}. Za sve atome korišćen je bazis set zasnovan na trostrukom- ζ Slater-ovom tipu orbitala sa jednom polarizacionom funkcijom (TZP bazis set u ADF-u).

Nekovalentne interakcije između fragmenata identifikovane su pomoću indeksa nekovalentnih interakcija (NCI)⁷¹ i pomoću modela nezavisnog gradijenta (IGM)^{72,73}. Interakcije između fragmenata također su analizirane u okviru Bader-ove kvantne teorije atoma u molekulu (QTAIM)⁷⁴. NCI, IGM i QTAIM analize urađene su pomoću Multwfn softvera (verzija 3.6)¹²⁴ na talasnim funkcijama generisanim na samokonzistentnom (SC) revPBE-NL/ZORA-def2-TZVP nivou teorije. revPBE-NL¹²⁵ je specifični funkcional, tzv. ne-lokalni (NL) disperzioni funkcional, kod koga disperzija zavisi od elektronske gustine i koja je eksplicitno uključena kao deo korelacije¹²⁶. DFT-NL proračuni izvedeni su pomoću ORCA 4.1.1 programa^{104,105} sa *Split-RI-J* aproksimacijom i SARC/J sekundarnim bazis setom¹¹¹⁻¹¹³. NCI model zaniva se na vizualizaciji izopovršina redukovano gradijenta gustine¹¹⁴. Izopovršine redukovano gradijenta gustine obojene su po šemi – „Plavo-zeleno-crvena“ boja na osnovu predznaka NCI indeksa tj. predznaka proizvoda Hessian elektronske gustine i gustine elektrona (predznak $(\lambda^2) \times \rho$). Plava boja označava jako privlačne interakcije, (negativan predznak $(\lambda^2) \times \rho$). Zelena boja označava slabe interakcije i van der Walsove interakcije (predznak $(\lambda^2) \times \rho$ blizu nule), a crvena boje sterno odbojne interakcije (pozitivan predznak $(\lambda^2) \times \rho$). Lokalizovane interakcije prikazane su u obliku diska, dok su delokalizovane interakcije prikazane kao difuzne površine. IGM model zasnovan je na izračunavanju nezavisnog gradijenta gustine, $\delta g = g^{\text{IGM}} - g$, pri čemu δg može biti definisana samo u prostoru između fragmenata. U navedenoj jednačini g^{IGM} je gradijent gustine izračunat iz zbira absolutnih vrednosti gradijenta gustine svakog pojedinačnog atoma u njihovim slobodnim stanjima, a g je stvarni gradijent gustine. Kao i u NCI modelu, izo-površine nezavisnog gradijenta gustine, δg , u inter-fragmentnom prostoru, u zavisnosti od predznaka proizvoda $(\lambda^2) \times \rho$, obojene su različitim bojama u cilju identifikacije različitih fragmentnih interakcija. IGM izopovršine su zaobljenijeg oblika u poređenju sa NCI izopovršinama. Za dodatno kvantifikovanje hemijske veze, odnosno interakcije između fragmenata korišćena je kvantna teorija atoma u molekulu – QTAIM, koja takođe definiše hemijsku vezu, kao i strukturu hemijskog sistema na osnovu topologije elektronske gustine (vrednost njenog Laplacian-a, gustine ukupne energije, gustine potencijalne i kinetičke energije u među-fragmentnim kritičnim tačkama)⁹¹.

3.5.2. Teorijski proračuni za komplekse 4, 5a i 5b

Za komplekse **4**, **5a** i **5b** izračunata je konstanta kuplovanja, J , Heisenberg-Dirac-van Vleck spinskog Hamiltonijana ($H = -2JS_1S_2$) pomoću softverskog paketa ORCA (verzija 4.1.2.)¹⁰⁴ primenom pristupa BS-DFT metodologije⁷⁵⁻⁷⁹, koristeći Yamaguchi-jevu formulu¹²⁷ (jednačina 1):

$$J = -(E_{\text{HS}} - E_{\text{BS}}) / (\langle S^2 \rangle_{\text{HS}} - \langle S^2 \rangle_{\text{BS}}) \quad (1)$$

U prikazanoj jednačini, $E_{\text{HS}} - E_{\text{BS}}$ je izračunata energetska razlika između energije stanja visokog spina (kvintet) i energije stanja narušene simetrije, BS-DFT. Vrednosti S^2 operatora, $\langle S^2 \rangle_{\text{HS}}$ i $\langle S^2 \rangle_{\text{BS}}$, su odgovarajuće vrednosti očekivanog spina kod binuklearnih kompleksa Ni(II). Kao i kod prethodnih kompleksa relativistički efekti su uključeni u proračune pomoću regularne aproksimacije nultog reda (ZORA skalarna relativistika)¹¹⁰. ZORA-def2-TZVP(-f)^{111,127} bazis set korišćen je za sve atome. Korišćeni su M06-2X^{91,92}, B2PLYP⁹³, PWPB95⁹⁴ funkcionali, koji su se u validacionoj studiji⁹¹ pokazali kao najtačniji za proračune magnetnog kuplovanja u ovakvom tipu molekula.

Pojedinačno lokalno cepanje nultog polja (ZFS), definisano lokalnim parametrima D i E za svaki centar Ni(II) u kompleksu **5**, izračunato je pomoću dve metode, obe zasnovane na DFT proračunima. U obe metode, jedan jon Ni(II) u binuklearnom kompleksu je zamenjen dijamagnetnim jonom Zn(II), zadržavajući geometriju binuklearnog kompleksa. Prva metoda je perturbaciona metoda (CP)^{130,131} sa ZORA-BP86/def2-TZVP(-f), CPCM (voda) nivoom teorije. Spinsko-spinski doprinos izračunat je korišćenjem ograničene spinske-gustine dobijene iz polu-popunjenih prirodnih

orbitala¹³². Druga metoda je metoda ligandnog polja zasnovana na DFT-u (LF-DFT) pristupu¹³³⁻¹³⁵. LF-DFT pristup razvio je *C. Daul*-u i sardanici^{136,137} i zasniva se na LF analizi svih *Slater-ovih* determinanti koje proizlaze iz d^n konfiguracije koordinovanog metalnog jona (45 *Slater-ovih* determinanti u slučaju Ni(II)) koristeći orbitale Kohn-Sham¹³⁵ (KS). Energija *Slater-ovih* determinanti neophodnih za LF-DFT proračune dobijeni su programskim paketom ADF (verzija 2017.01)^{115,116} na ZORA-OPBE/TZP, COSMO (voda) nivou teorije. ZFS parametri određeni su korišćenjem efektivnog Hamiltonijana iz najnižih svojstvenih vrednosti i odgovarajućih svojstvenih vektora iz LF-DFT proračuna u bazu $0 \pm 1M_s$ talasnih funkcija.

Svi proračuni na kompleksima **5a** i **5b** izvršeni su na geometrijama iz eksperimentalno utvrđenih rendgenskih struktura dimera. Molekuli rastvarača su uklonjeni. Položaji vodonikovih atoma su optimizovani, pod pretpostavkom visokog spinskog stanja, korišćenjem BP86-D3/ZORA-def2-TZVP(-f) nivoa teorije. Položaji svih ostalih jezgara bili su fiksni.

Energija model sistema izračunata je na BP86-D3/ZORA-def2-TZVP(-f), B3LYP-D3/ZORA-def2-TZVP(-f) i M06-2X/ZORA-def2-TZVP(-f) nivoima teorije. Optimizacija geometrije $[Ni_2L^2_2(\mu-1,1-N_3)_2(N_3)_2]$ počevši od rendgenske strukture **5a** i **5b**, izvedene su na ZORA-BP86-D4/TZP nivou teorije, sa ADF programskim paketom (verzija 2019.302)^{115,116,138}, što dovodi do dve različite konformacije binuklearnih kompleksa. Harmonijske frekvence^{139,140} i IC intenziteti izračunati su za oba kompleksa, **5a** i **5b**. Uloga molekula vode u rendgenskim strukturama **5a** i **5b** racionalizovana je EDA-NOCV analizom⁶⁸⁻⁷⁰.

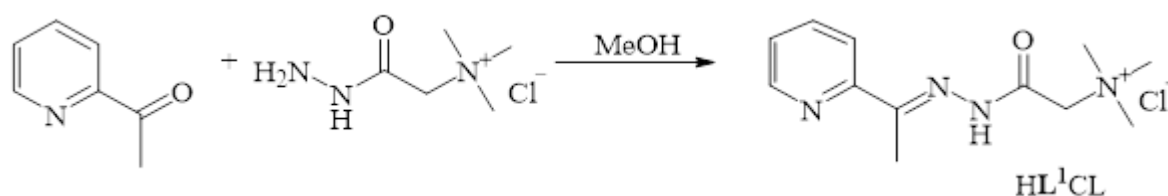
4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Sinteze

U ovoj tezi sintetisano su ukupno dva liganda HL^1Cl i HL^2Cl . Sa ligandom HL^1Cl sintetisana su četiri nova kompleksa **1**, **2**, **3** i **4**, dok su sa ligandom HL^2Cl sintetisana dva nova kompleksa **5a** i **5b**.

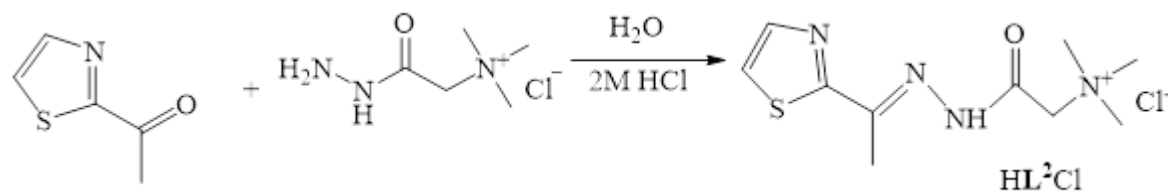
4.1.1. Sinteze liganada

Kondenzacionom reakcijom 2-acetilpiridina i Žirarovog T reagensa u metanolu dobijen je ligand (HL^1Cl), (*E*)-*N,N,N*-trimetil-2-okso-2-(2-(1-(piridin-2-il)etiliden)hidrazinil)etan-1-aminijum-hlorid (**Šema 1**). Ligand je okarakterisan infracrvenom spektroskopijom, elementalnom analizom, 1H i ^{13}C NMR spektroskopijom.



Šema 1. Sinteze liganda HL^1Cl

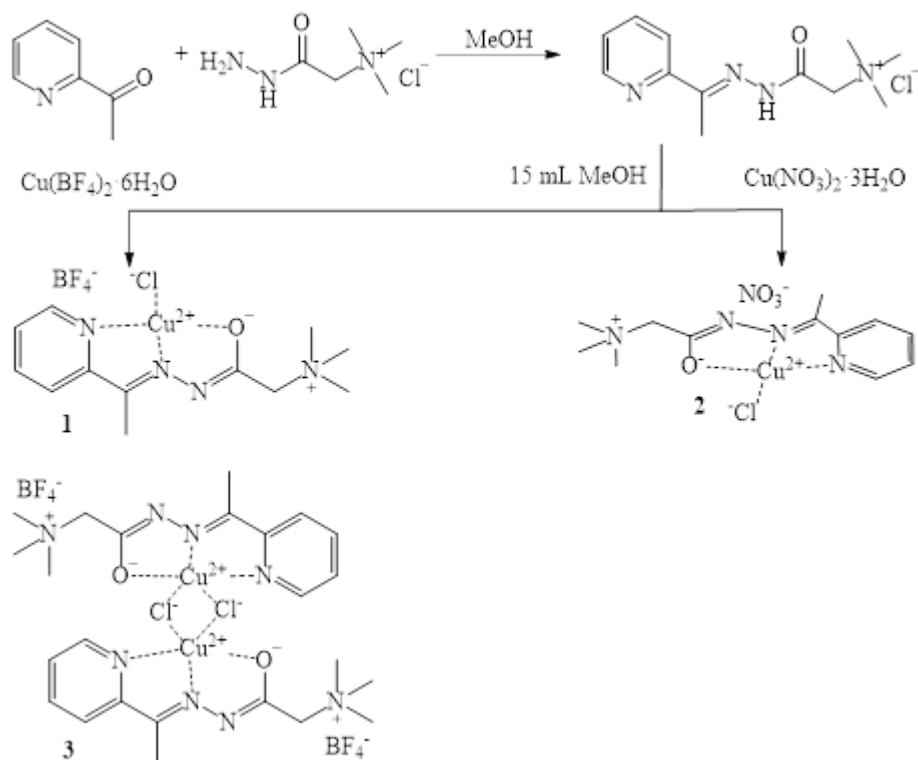
Kondenzacionom reakcijom Žirarovog T reagensa i 2-acetiltiazola u H_2O , dobija se ligand (HL^2Cl), (*E*)-*N,N,N*-trimetil-2-okso-2-(2-(1-(tiazol-2-il)etiliden)hidrazinil)etan-1-aminijum-hlorid, (**Šema 2**). Ligand je okarakterisan na isti način kao i HL^1Cl ligand, infracrvenom spektroskopijom, elementalnom analizom, 1H i ^{13}C NMR spektroskopijom.



Šema 2. Sinteza liganda HL^2Cl

4.1.2. Sinteze kompleksa

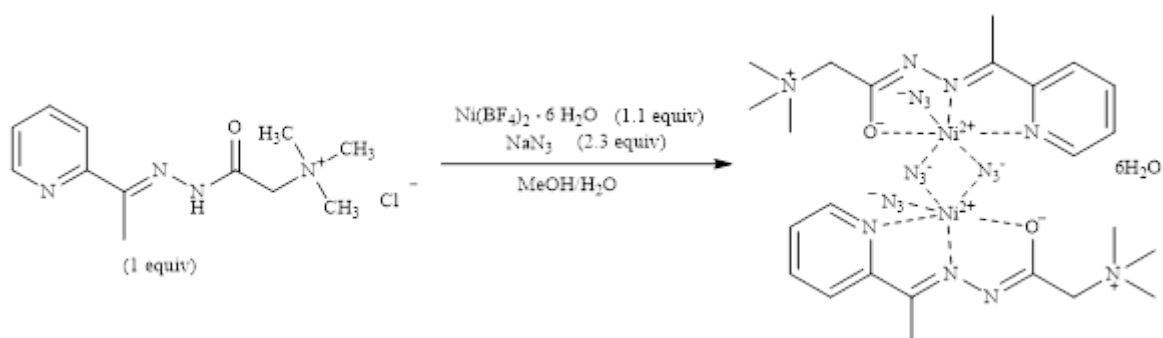
Kompleksi $Cu(II)$ **1**, **2** i **3**, dobijeni su u seriji reakcija HL^1Cl sa $Cu(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ i $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (molski odnos 1 : 1) u MeOH. $Cu(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ sa ligandom HL^1Cl daje smešu mononuklearnog $[CuL^1Cl]BF_4$ (**1**) i binuklearnog $[Cu_2L^1_2Cl_2](BF_4)_2$ (**3**) kompleksa, dok $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ daje mononuklearni kompleks $[CuL^1Cl]NO_3$ (**2**) (**Šema 3**).



Šema 3. Sinteze kompleksa **1**, **2** i **3**

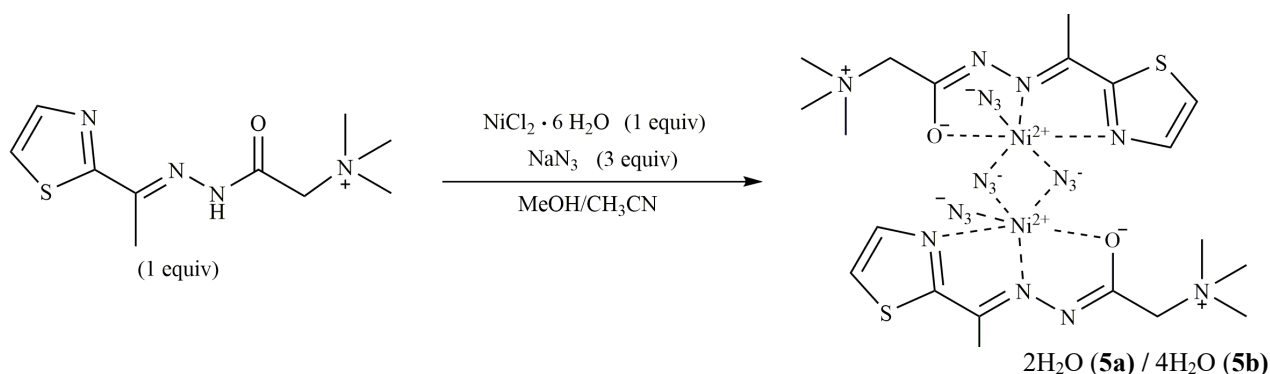
U cilju dobijanja isključivo mononuklearnog **1** ili binuklearnog **3** kompleksa Cu(II), izvedena je serija reakcija. Promena molarnih odnosa (1 : 1, 1 : 2, 1 : 4 i 2 : 1), polarnosti rastvarača (voda, etanol, acetonitril, smeša acetonitril:metanol ili acetonitril:voda) kao i vreme refluktovanja reakcione smeše (30 min, 1h, 3h i 5h) nisu uticali na dobijene rezultate. U svim slučajevima dobijena je smeša mononuklearnog **1** i binuklearnog **3** kompleksa Cu(II).

Kada se ligandu HL¹Cl rastvorenom u smeši rastvarača metanol/voda, doda nikel(II)-tetrafluoroborat heksahidrat i natrijum-azid NaN₃ u višku, formira se binuklearni dvostruki „end-on“ azido mosni Ni(II) kompleks [Ni₂L₂(μ-1,1-N₃)₂(N₃)₂]·6H₂O (**4**) (Šema 4). U kompleksu **4** ligand HL¹Cl se koordinovao u cviter jonskom obliku preko NNO atoma.



Šema 4. Sinteza kompleksa **4**

U reakciji liganda HL^2Cl sa solima metala nikel(II)-hloridom i natrijum-azidom (1 : 1 : 3) u smeši rastvarača MeOH/CH₃CN dobija se binuklearni dvostruki (EO) azido premošćeni Ni(II) kompleks **5b**, sastava $[Ni_2L^2_2(\mu-1,1-N_3)_2(N_3)_2] \cdot 4H_2O$ (Šema 5). Zajedno sa kompleksom **5b**, u istom rastvoru Ni(II) formira se i kompleks $[Ni_2L^2_2(\mu-1,1-N_3)_2(N_3)_2] \cdot 2H_2O$ **5a**, koji nastaje u tragovima (vizuelno je pronađeno malo kristala) (Šema 5).



Šema 5. Sinteza kompleksa **5a** i **5b**

Isto kao kod kompleksa **1** i **3**, u cilju da se favorizuje sinteza jednog od Ni(II) kompleksa (**5a** ili **5b**), izvedena je serija reakcija - promena polarosti rastvarača (voda, metanol, etanol, acetonitril, mešavine vode/etanola, voda/acetonitril, voda/metanol/acetonitril), različiti zapreminski odnosi (1 : 1 : 1, 1 : 2 : 2, 2 : 1 : 1), molarni odnosi, vreme refluktovanja reakcione smeše (30 minuta, 1h, 3h i 6h). Pokušano je i sa različitim Ni(II) solima ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2$, $Ni(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ i $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$). Ni različite tehnike kristalizacije (sporo isparavanje, difuzija rastvarača) nisu uticali na dobijeni rezultat. Zato su izvedeni dodatni eksperimenti. Zadržavajući fiksnu zapreminu rastvarača metanola i acetonitrila (po 15 mL), reakcionoj smeši dodavano je po 1 mL vode, povećavajući njenu zapreminu za 1 mL u svakoj sledećoj reakciji. Izvedeno je deset reakcija, ali ni ovi pokušaji nisu omogućili formiranje samo jednog kompleksa što ukazuje da dodatak vode kao rastvarača ne utiče na hidrataciju dobijenih kompleksa **5a** i **5b**. Ista reakcija izvedena je i u osušenom metanolu sa anhidrovanim $NiCl_2$ što je rezultiralo formiranjem složene smeše koja se sastoji uglavnom od polaznih reaktanata, što pokazuje da imamo onečišćeni ligand.

U IC spektrima kompleksa **5a** i **5b** dve najintezivnije trake su azidne asimetrične istežuće vibracije, uočene su na 2053 cm^{-1} i 2034 cm^{-1} , što je potvrđuje prisustvo oba, mosna „end-on“ i terminalna azida^{28,29,31,34,38,40,41}. Za kompleks **5b** na osnovu rezultata DFT analize, vibracije sa najvećim izračunatim intezitetom su 2052 cm^{-1} i 2030 cm^{-1} , što je u saglasnosti sa eksperimentalno dobijenim podacima za asimetrično istežuće N-N vibracije mosnog i terminalnog azida. Kod kompleks **5a**, na osnovu DFT analize, najintezivnije azidne asimetrično istežuće vibracije izračunate su na 2067 cm^{-1} i 2017 cm^{-1} što dokazuje da je količina kompleksa **5a** zanemarljiva u poređenju sa kompleksom **5b**. Dokazi potiču i od eksperimentalno određene konstante kuplovanja J za kompleks **5b**, koja odgovara izračunatoj konstanti kuplovanja J kao i iz teorijske analize različitih model sistema izgrađenih od kompleksa **5a** i **5b**.

4.2. Opis kristalnih struktura

Joni Cu(II) i Ni(II) u reakciji sa HL^1Cl ligandom dovode do formiranja mononuklearnih kompleksa $[CuL^1Cl]BF_4$ (**1**), $[CuL^1Cl]NO_3$ (**2**) i binuklearnih kompleksa $[Cu_2L^1_2Cl_2](BF_4)_2$ (**3**) i

$[\text{Ni}_2\text{L}^1_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**4**). Ligand HL^1Cl u **1**, **2**, **3** i **4** jedinjenjima koordinuje se u cviter-jonskom obliku tridentatno preko enolatnog atoma kiseonika, piridinskog i azometinskog atoma azota. Kompleksi **1** – **3** kristališu u monokliničnom kristalnom sistemu (prostorna grupa $P21/c$ - kompleksi **1** i **2** i prostorna grupa $P21/n$ - kompleks **3**), dok **4** kristališe u trikličnom kristalnom sistemu u prostornoj grupi $P\bar{1}$.

Joni Ni(II) sa ligandom HL^2Cl formiraju binuklearne komplekse **5b** i **5a**. Ligand se u kompleksima **5a** i **5b** koordinuje u cviter-jonskom obliku tridentatno preko enolatnog atoma kiseonika, tiazolnog i iminskog atoma azota. Kompleks **5a** kristališu kao dihidrat u trikličnom kristalnom sistemu u prostornoj grupi $P\bar{1}$, dok kompleks **5b** kristališu kao tetrahidrat u monokliničnom kristalnom sistemu u prostornoj grupi $P21/c$.

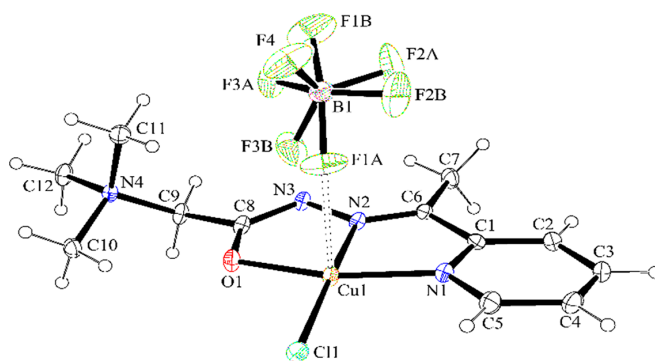
4.2.1. Rendgenska strukturna analiza kompleksa **1**, **2** i **3**

Liganda HL^1Cl već je ranije korišćene za dobijanje mononuklearnog $[\text{CuL}^1\text{Cl}]\text{ClO}_4$ (**6**) i binuklearnog $[\text{Cu}_2\text{L}^1_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$ kompleksa²³ sa Cu(II) jonom. Utvrđeno je, da oba kompleksa, mononuklearni $[\text{CuL}^1\text{Cl}]\text{ClO}_4$ (**6**) i binuklearni $[\text{Cu}_2\text{L}^1_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$ (**7**) predstavljaju dobre katalizatore u sintezi N-arilovanih imidazola i benzimidazola²³. Pošto ligand HL^1Cl ima pozitivno naelektrisan kvaternarni amonijum fragment, u navedenim strukturama može da postoji kao protonovani monokatjon ili kao deprotonovani cviter-jonski ligand²³. Rendgenska strukturna analiza mononuklearnog $[\text{CuL}^1\text{Cl}]\text{ClO}_4$ (**6**) kompleksa i binuklearnog $[\text{Cu}_2\text{L}^1_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$ (**7**) kompleksa na bazi hidrazona, pokazuje da je ligand ipak cviter-jonski i da u mononuklearnom kompleksu $[\text{CuL}^1\text{Cl}]\text{ClO}_4$, Cu(II) jon ima iskrivljenu kvadratno-planarnu, a u binuklearnom kompleksu $[\text{Cu}_2\text{L}^1_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$ iskrivljenu kvadratno-piramidalnu koordinacijsku geometriju. Međutim, ako duge $\text{Cu}\cdots\text{O}$ (perhloratne) kontakte posmatramo kao slabe koordinativne veze, onda je geometrija oko Cu(II) jona u kompleksu $[\text{CuL}^1\text{Cl}]\text{ClO}_4$ iskrivljena kvadratno-piramidalna, a u $[\text{Cu}_2\text{L}^1_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$ pseudo-oktaedarska. Kompleksni katjoni $[\text{CuL}^1\text{Cl}]^+$, kvadratno planarne geometrije, povezuju se preko koordinovanih hloridnih anjona u ravani oponašajući dimernu strukturu binuklearnog kompleksa $[\text{Cu}_2\text{L}^1_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_2$ sa rastojanjem od približno 3,6 Å između Cu(II) centara²³. Na osnovu navedenog zaključuje se da su strukture prethodno sintetizovanog mononuklearnog $[\text{CuL}^1\text{Cl}]\text{ClO}_4$ (**6**) i binuklearnog $[\text{Cu}_2\text{L}^1_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$ (**7**) kompleksa²³ vrlo slične i uporedive sa jedinjenjima **1**, **2** i **3** sintetisanih i opisanih u ovoj disertaciji. U **Tabeli S1**, dat je pregled strukturnih parametara kompleksa **1**, **2**, **3** i **6**, kao i još nekih srodnih mononuklearnih^{23,141-145} (**1**, **2**, **6** i **25-30**) i binuklearnih¹⁴⁶⁻¹⁴⁸ (**3**, **31-34**) kompleksa Cu(II) sa NNO-donorskim ligandima na bazi hidrazona.

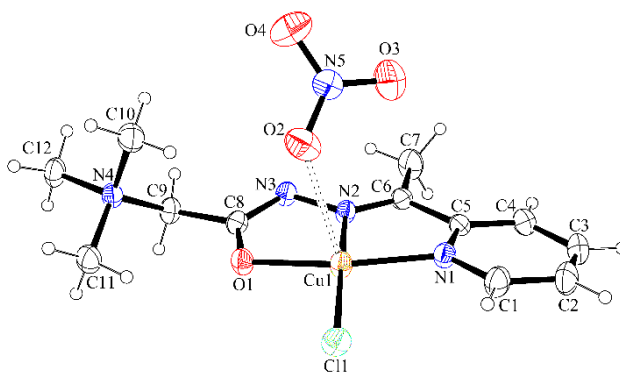
Razmatrajući kristalne strukture ostalih srodnih mononuklearnih Cu(II) kompleksa, relativno kratka rastojanja između $\text{Cu(II)}\cdots\text{Cu(II)}$ jona, veličine oko 4,0 Å, uočena su u dve strukture $[\text{Cu}(\text{HL}^7)\text{Cl}_2]$ i $[\text{CuHL}^7\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ ($\text{HL}^7=2\text{-formilpiridinsemikarbazon}$)¹⁴¹ i $[\text{CuHL}^9\text{Cl}_2]$ ($\text{HL}^9 = 2\text{-piridin-karboksaldehid-4-dimetilaminobenzoil-hidrazon}$)¹⁴¹, dok u drugim razmatranim mononuklearnim Cu(II) kompleksima udaljenost između najbližih metalnih centara prevazilazi 6,4 Å¹⁴³⁻¹⁴⁵. Za komplekse **1**, **2** i **3** odabrane dužine veza i uglovi dati su u **Tabeli S2**.

Kompleksi **1** i **2** kristališu u monokliničnoj centrosimetričnoj prostornoj grupi $P2_1/c$, sa asimetričnom jedinicom koja se sastoji od jednog složenog katjona $[\text{CuL}^1\text{Cl}]^+$ i statistički neuređenog BF_4^- anjona kod kompleksa **1** i NO_3^- anjona kod kompleksa **2**. Cu(II) jon nalazi se u iskrivljenom kvadratno-planarnom ili kvadratno-piramidalnom okruženju, a koordinaciona geometrija kompleksa **1** i **2** zavisi od toga da li se anjoni BF_4^- i NO_3^- smatraju kontra-jonima ili su koordinovani za Cu(II). Slično kao i u slučaju kompleksa **6**, rastojanje između najbližih Cu(II) centara kompleksa **1** i **2** su

relativno kratka i iznose 3,6 i 3,8 Å, navedenim redosledom. Iz strukturnih podataka dobijenih rendgenskom strukturnom analizom možemo zaključiti da su kompleksi **1**, **2** i **6** izostrukturani. Kompleksi **1** i **2** pokazuju veću deformaciju savršene kvadratno planarne konfiguracije nego kompleks **6**, na šta ukazuju izračunati τ_4 parametri¹⁴⁹ od 0,17 i 0,19 kod kompleksa **1** i **2** naspram 0,15 kod kompleksa **6** (Tabela S1). Vrednosti τ_4 ($\tau_4 = 360^\circ - (\alpha + \beta)/141^\circ$, gde su α i β dva najveća ugla oko centralnog atoma) mogu se kretati od 1,00 za savršenu tetraedarsku geometriju do 0 za savršenu kvadratno-planarnu geometriju. Srednje strukture, uključujući trigonalno piramidalnu i formu klackalice, imaju τ_4 vrednost u opsegu 0 – 1,00. U oba sintetisana kompleksa **1** i **2**, Cu(II) jon je koordinovan preko NNO atoma tridentatnog cviter-jonskog **L**¹ liganda i Cl⁻ jona koji dopunjuje četvrto koordinaciono mesto (Slike 20 i 21).

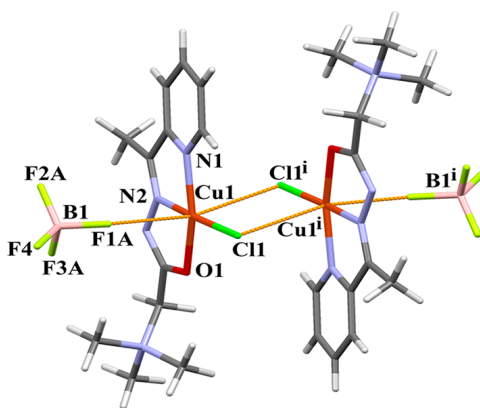


Slika 20. ORTEP prikaz kompleksa **1**. Termalne elipsoide prikazane su na nivou verovatnoće od 30%. Dugi kontakt Cu...F je predstavljen kao isprekidana linija.



Slika 21. ORTEP prikaz kompleksa **2**. Termalne elipsoide prikazane su na nivou verovatnoće od 30%. Dugi kontakt Cu...O je predstavljen kao isprekidana linija.

Tridentatna NNO koordinacija liganda **L**¹ sa Cu(II) jonom generiše dva helatna prstena (Cu–N–N–C–O i Cu–N–C–C–N) spojena duž Cu1–N2 veze. Diedarski ugao od 3,5° između ova dva petočlana prstena ukazuje da helatni prstenovi nisu koplanarni i slično kao u kompleksu **6**, kompleksne jedinice od **1** organizovane su u dimere [Cu₂L¹₂Cl₂](BF₄)₂, (Slika 22), tetragonalno izdužene oktaedarske geometrija, sa rastojanje između metalnih centara Cu1...Cu1ⁱ od 3,5990 Å.

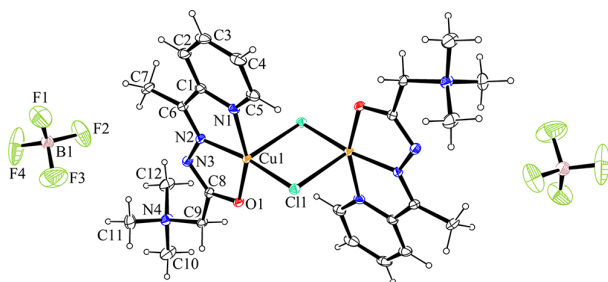


Slika 22: Dimerna jedinica kompleksa **1** pseudooktaedarske geometrije. Dugi kontakti $\text{Cu}\cdots\text{F}$ i $\text{Cu}\cdots\text{Cl}$ su predstavljeni kao narandžaste linije. BF_4^- anjoni pate od nedostatka neuređenosti položaja. Kod simetrije i označava $2-x, -y, 2-z$.

Kompleksi **1** i **2** imaju vrlo slična kristalna pakovanja, kao i kompleks **6**. U kompleksu **1**, kompleksni molekuli povezani su preko intermolekularnih $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ i $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ vodoničnih veza, a u kompleksu **2** preko $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ i $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ vodoničnih veza, u slojeve paralelne sa (001) ravni rešetke. Susjedni slojevi pakovani su preko $\text{C}7-\text{H}7\text{A}\cdots\text{F}2\text{A}$ i $\text{C}12-\text{H}12\text{C}\cdots\text{F}3\text{A}$ vodonične veze kod kompleksa **1** i preko $\text{C}12-\text{H}12\text{A}\cdots\text{O}4$ vodonične veze kod kompleksa **2**, u trodimenzionalnu supramolekularnu strukturu. Parametri vodoničnih veza za komplekse **1** i **2** dati su u **Tabeli S3**. i **Tabeli S4**. Ako posmatramo dužine veza u kompleksu **1**: $\text{Cu}-\text{N}_{pi}$ (2,0023 Å), $\text{Cu}-\text{N}_{imin}$ (1,9308 Å), $\text{Cu}1-\text{O}1$ (1,9806 Å) i $\text{Cu}1-\text{Cl}1$ (2,2141 Å) i uporedimo ih sa dužinama veza u kompleksu **2**: $\text{Cu}-\text{N}_{pi}$ (2,0031 Å), $\text{Cu}-\text{N}_{imin}$ (1,9239 Å), $\text{Cu}1-\text{O}1$ (1,9777 Å) i $\text{Cu}1-\text{Cl}1$ (2,2056 Å), može se zaključiti da su slične dužinama veza za $\text{Cu}(\text{II})$ komplekse u kojima su metalni joni koordinovani za istu vrstu atoma, (**Tabela S1**). Odstupanje, kao što je i očekivano, primećeno je u kompleksima **26-30** koji pokazuju nešto duže $\text{Cu}-\text{O}_{amid}$ (2,035–2,137 Å) veze u poređenju sa rastojanjima (1,953–1,990 Å) uočenim u kompleksima **1, 2, 3, 6, 25** i **31-34** koji imaju deprotonovani O_{amid} vezani za $\text{Cu}(\text{II})$.

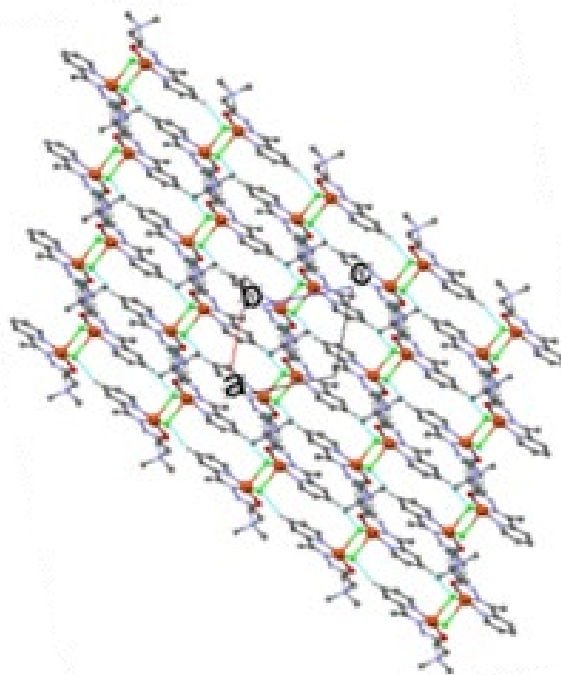
U kompleksima **1, 2, 6**²³ i **26**¹⁴¹ formiranje dimernih jedinica $[\text{Cu}_2\text{L}^1_2\text{Cl}_2](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Cu}_2\text{L}^1_2\text{Cl}_2](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Cu}_2\text{L}^1_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_2$ i $[\text{CuHL}^7\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]^+$, redom kako je napisano, ostvaruje se povezivanje metalnih centara kroz u ravni koordinovane hloridne anjone što omogućava kratku dužinu veze između najbližih $\text{Cu}(\text{II})$ atoma. U poređenju sa drugim strukturno slični kompleksima $\text{Cu}(\text{II})$ navedenih u **Tabeli S1**. vidi se da je dužina veze $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ kod kompleksa **1, 2, 6** i **26** u opsegu od 3,5793(8)–3,902(1) Å, što je mnogo kraće nego dužina veze $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ kod kompleksa **25, 27, 29** i **30**. Izuzetak je kompleks **28** gde se relativno mala dužina veze $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ od 4,023(1) Å postiže π -slaganjem susjednih dimera. Monomeri povezani preko vodoničnih veza grade dimer, a susjedni dimeri se zatim povezuju preko π - π interakcija.

Kompleks **3** kristališe u monoklinoj prostornoj grupi $P2_1/n$, sa asimetričnom jedinicom koja sadrži jedan $\text{Cu}(\text{II})$ centar, cviter-jonski ligand L^1 , jedan Cl^- jon i BF_4^- kontra-jon. Kristalna struktura prikazuje centrosimetrični binuklearni kompleks sa kristalografski nezavisnim $\text{Cu}1$ centrom, koji je koordinovan sa tri donorska atoma ($\text{N}1, \text{N}2$ i $\text{O}1$) za L^1 i dva mosna atoma hlora ($\text{Cl}1$ i $\text{Cl}1$ u $-x, -y, -z+1$) (**Slika 23**).

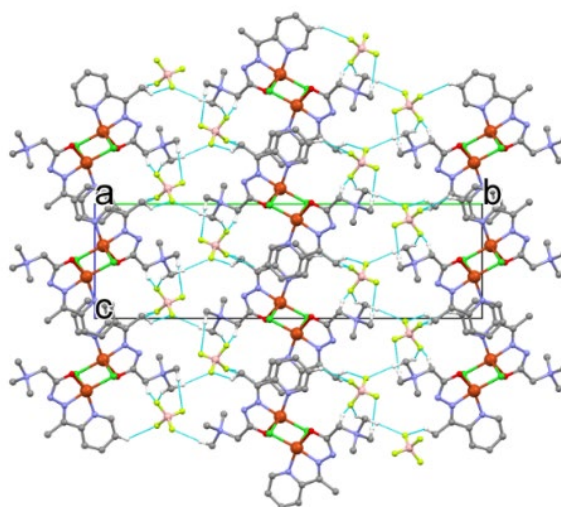


Slika 23. ORTEP prikaz kompleksa **3**. Termalne elipsoide prikazane su na nivou verovatnoće od 30%. Neoznačeni deo dimernog molekula i jedan BF_4^- kontra-anjon se generišu pomoću operacija simetrije $-x, -y, 1-z$.

Geometrija oko Cu(II) jona u jedinjenju **3** najbolje se opisuje kao iskrivljena kvadratno-piramidalna, sa indeksom trigonalnosti (τ_5)¹⁵⁰ od 0,17. Kvadratnu osnovu Cu(II) centra čine azotov atom piridina (N1), azotov atom imina (N2) i kiseonikov atom enolata (O1) iz liganda **L**¹ i jedan hloridni jon (Cl1), dok apikalnu poziciju zauzima hloridni jon u simetrijskom položaju $-x, -y, -z+1$. Hlorido ligandi u kompleksu **3**, premošćuju Cu(II) centre u asimetričnom modu (bazalno-apikalni), što prouzrokuje da su dužine Cu–Cl veza u ravni i aksijalne Cu–Cl veze značajno različite, $\text{Cu1–Cl1}=2.2408 \text{ \AA}$ i $\text{Cu1–Cl1}^{\text{ii}} = 2,6800 \text{ \AA}$, (gde ii označava $-x, -y, -z+1$). Isti asimetrični mod premošćavanja hlorido liganada uspostavljen je i kod kompleksa **31–34** (Tabela S1). Četvoročlane Cu_2Cl_2 mosne jedinice u kompleksima **3** i **31–34** prinuđene su da budu planarne zbog prisustva elementa simetrije (Cu···Cu rastojanje u rasponu od 3,2926 do 3,4085 Å i Cu–Cl–Cu uglovima od 83,94° do 88,33°). Kompleksi **3** i **32** pokazuju isti stepen trigonalne distorzije pravilne kvadratno piramidalne geometrije, dok kod drugih binuklearnih kompleksa navedenih u Tabeli S1, vrednost τ_5 varira od 0,02 do 0,11. To dokazuje da su ove strukture bliže idealnoj kvadratno piramidalnoj geometriji. Cu(II) joni u kompleksima **3** i **31–34** pomeraju se za rastojanje ρ od 0,1034–0,2468 Å od osnovne NNOCl ravni prema apikalnom hloridnom atomu. U kristalnoj strukturi kompleksa **3**, dimerni molekuli se sami organizuju unutar sloja paralelno sa (010) ravni kristalne rešetke pomoću $\pi \cdots \pi$ steking interakcija, između susednih aromatičnih prstenova liganda **L**¹ i C–H···Cl vodoničnih veza. BF_4^- anjoni, koji su smešteni između slojeva, uključeni su u međumolekulske C–H···F vodonične veze i služe kako za povezivanje susednih slojeva, tako i za podršku slaganja aromatičnih prstenova duž pravca [1 0 0] (Slika 24, Slika 25). Za razliku od kompleksa **1** i **2**, u binuklearnom kompleksu **3**, anjon BF_4^- je vodonično vezan za ligand **L**¹, a ne direktno za jon Cu(II). Slično kao kod binuklearnog kompleksa $[\text{Cu}_2\text{L}^1_2(\mu\text{-}l,l\text{-N}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$ (**7**) i u kompleksu **3**, rastojanje između najbližih centara Cu(II) je približno 3,4 Å.



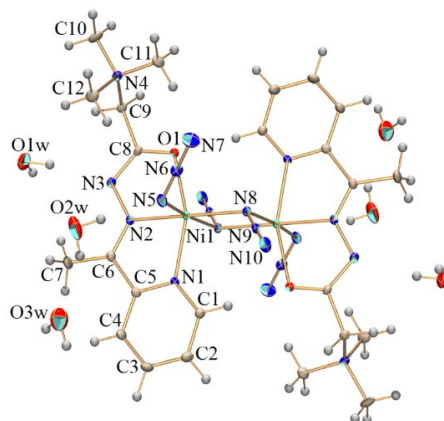
Slika 24. Prikaz dimernih molekula kompleksa **3** pakovanih u slojeve duž *b* ose; atomi vodonika su izostavljeni radi jasnoće, osim onih koji su uključeni u vodonično vezivanje.



Slika 25. Prikaz funkcije anjona BF_4^- u kristalnoj strukturi kompleksa **3**; atomi vodonika su izostavljeni radi jasnoće, osim onih koji su uključeni u vodonično vezivanje.

4.2.2. Rendgenska strukturna analiza kompleksa 4

Kompleks **4** je neutralni dimer formule $[\text{Ni}_2\text{L}^1_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]$, koja kristališe u trikliničnom kristalnom sistemu sa prostornom grupom P-1 zajedno sa šest molekula vode. Molekulska struktura kompleksa **4** prikazana je na **Slici 26**, zajedno sa sa šemom numerisanja atoma, dok su odabrane dužine i uglovi veza dati u **Tabeli S5**.



Slika 26. ORTEP prikaz kompleksa **4**. Termalni elipsoidi su prikazani na nivou verovatnoće od 30%. Neobeleženi deo dimernog molekula i molekuli vode rastvarača generišu se operacijom simetrije $-x+1, -y, -z+1$.

Svaki centar Ni(II) je heksakoordinovan sa heteroaromatičnim tridentatnim hidrazonskim ligandom i sa tri N_3^- liganda (jedan terminalni, a druga dva su EO azido mosni). Terminalni azido ligandi koordinovani u *trans* pozicijama, su skoro linearni i blago asimetrični ($\text{N}_5\text{-N}_6 = 1,195 \text{ \AA}$ i $\text{N}_6\text{-N}_7 = 1,161 \text{ \AA}$) sa kraćom $\text{N}_{(\text{azido})}\text{-N}_{(\text{azido})}$ vezom dalje od metalnog centra. Ugao veze $\text{N}_6\text{-N}_5\text{-Ni1}$ od $120,05^\circ$ ukazuje na savijenu koordinaciju. Azido mosni ligandi stvaraju ivicu koja je zajednička unutar binuklearne jedinice gradeći bi-oktedarsku strukturu. Jon Ni(II) sa NNO donorskim setom atoma liganada L^1 formira dva helatna prstena (Ni-N-N-C-O i Ni-N-C-C-N) koja su petočlana i skoro koplanarna, na šta ukazuje diedarski ugao od $1,1^\circ$. Geometrija oko jona Ni(II) može se opisati kao iskrivljena oktaedarska, na šta sugeriše prosečna vrednost ΔO_h , koja u kompleksu **4** iznosi $5,97^\circ$. Prosečna vrednost (ΔO_h) definisana je kao srednja vrednost odstupanja 12 oktaedarskih uglova od idealnih 90° i predstavlja jedan od parametara koji ukazuju na oktaedarsku deformaciju.

Ligand L^1 je vezan za centar Ni(II) preko N_{pi} ($\text{Ni1-N1} - 2,077 \text{ \AA}$), N_{imin} ($\text{Ni1-N2} - 1,993 \text{ \AA}$) i O_{enolat} ($\text{Ni1-O1} - 2,080 \text{ \AA}$) atoma. Dužina veze između Ni(II) centra i liganda L^1 u kompleksu **4** upoređena je sa onim uočenim u strukturno sličnom kompleksu $[\text{Ni}_2(\text{L}^{16})_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ ($\text{L}^{16} = ((E)\text{-}N,N,N\text{-trimetil-2-okso-2-(2-(hinolin-2-ilmetilen)-hidrazinil)etan-1-aminijum hlorid})^{28}$. Veze $\text{Ni-N}_{hinolin}$ ($2,1850 \text{ \AA}$ i $2,1793 \text{ \AA}$) uočene u $[\text{Ni}_2(\text{L}^{16})_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}^{28}$ duže su nego veze $\text{Ni-N}_{piridin}$ ($2,077 \text{ \AA}$) u kompleksu **4**, dok je dužina veze $\text{Ni-N}_{imin} = 1,993 \text{ \AA}$ u kompleksu **4** uporediva sa sa onim nađenim u $[\text{Ni}_2(\text{L}^{16})_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}^{28}$; a koje redom iznose $\text{Ni-N}_{imin} = 1,9948$ i $\text{Ni-N}_{imin} = 1,9962 \text{ \AA}$. Ovo dokazuje da dužina veze $\text{Ni-N}_{heterocikli}$ opada u nizu $\text{Ni-N}_{hinolin} > \text{Ni-N}_{piridin}$. Dužina veze Ni-O_{enolat} ($2,080 \text{ \AA}$) u kompleksu **4** kraća je od srednje vrednosti dužine veze $\text{Ni-O}_{enolatne}$ ($2,1185 \text{ \AA}$) u kompleksu $[\text{Ni}_2(\text{L}^{18})_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}^{28}$. Razlika u dužini Ni-O_{enolat} veze može se pripisati različitim slabim (elektrostatičkim i disperzionim) interakcijama koje uključuju O_{enolat} kiseonik prisutnim u kompleksu **4** i u kompleksu $[\text{Ni}_2(\text{L}^{16})_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}^{28}$. Strukturni parametri koji definišu geometriju centralnog Ni_2N_2 prstena kompleksa **4** dati su u **Tabeli 4**.

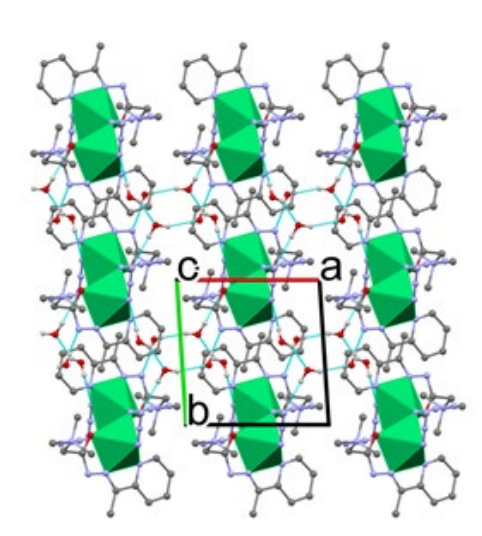
Tabela 4. Strukturni parametri koji određuju geometriju centralnog Ni₂N₂ prstena binuklearnog kompleksa **4**.

| Kompleks | Ugao/° | Rastojanje/Å | | Diedarski ugao/° | ^a δ(°) |
|------------|----------|--------------|---------------------------|--------------------|-------------------|
| | | Ni····Ni | Ni–N _{azido(eo)} | | |
| (4) | 99,28(9) | 3,2055(5) | 2,122(2);2,085(2) | 5,7(6); –179,15(9) | 36,8(2) |

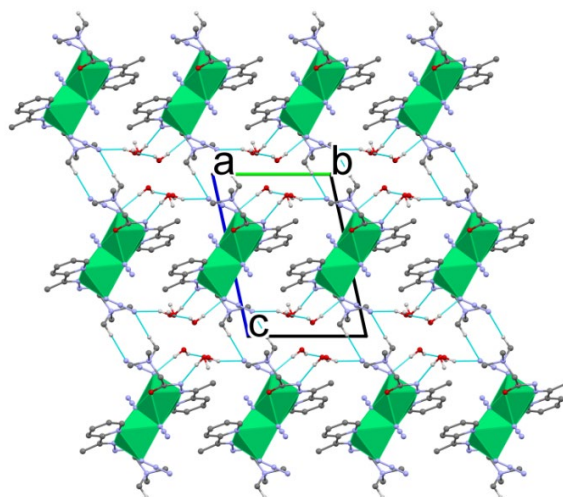
^aδ(°)-je odstupanje azidnog jona van ravni, izmereno kao ugao između Ni₂N₂ ravni i veze N–N

Centralni prsten (Ni₂N₂) je planaran i mosni ugao (Ni–N_{azido(eo)}–Ni) iznosi 99,28(9)°, dok je rastojanje između metalnih centara Ni····Ni 3,2055(5) Å. Dužina veze Ni–N_{azido(eo)} pokazuje odstupanje od 0,037 Å, dok je odstupanje (δ) azidnog anjona van ravni 36,8(2)°. Navedeni uglovi, dužine veza i rastojanja između metalnih centara Ni····Ni u binuklearnom kompleksu **4** uklapaju se u opseg vrednosti dobijenih za feromagnetno spregnuti binuklearni tetraazido Ni(II) kompleks sa tridentatnim ili bis-tridentatnim ligandima²⁸⁻⁴¹.

U kristalima kompleksa **4**, dimeri su sastavljeni u trodimenzionalnu supramolekularnu strukturu kroz slabe intermolekularne vodonične veze. Molekuli rastvarača vode takođe posreduju u povezivanju Ni(II) dimera preko intermolekularnih vodoničnih veza O_w–H····O_w, O_w–H····N_{azide} i O_w–H····N_{amide} u paralelne slojeve sa (001) ravni rešetke **Slika 27**. i **Slika 28**. Parametri vodoničnih veza za kompleks **4** date su u **Tabeli S6**.

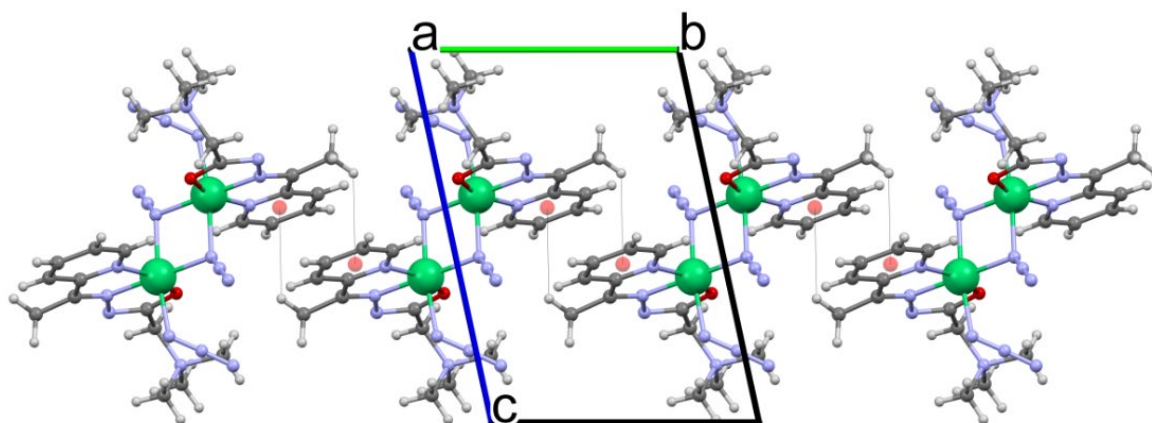


Slika 27: Kristalno pakovanje kompleksa **4**. Slika prikazuje 2D slojeve paralelne sa (001) ravni kristalne rešetke generisane pomoću intermolekulskih vodoničnih veza.



Slika 28: Bočni pogled na slojeve paralelne sa (001) ravni rešetke. Slika prikazuje kanale ispunjene molekulima vode koji se prostiru paralelno sa a kristalografskim pravcem. Atomi vodonika su izostavljeni radi jasnoće, osim onih koji su uključeni u vodonično vezivanje.

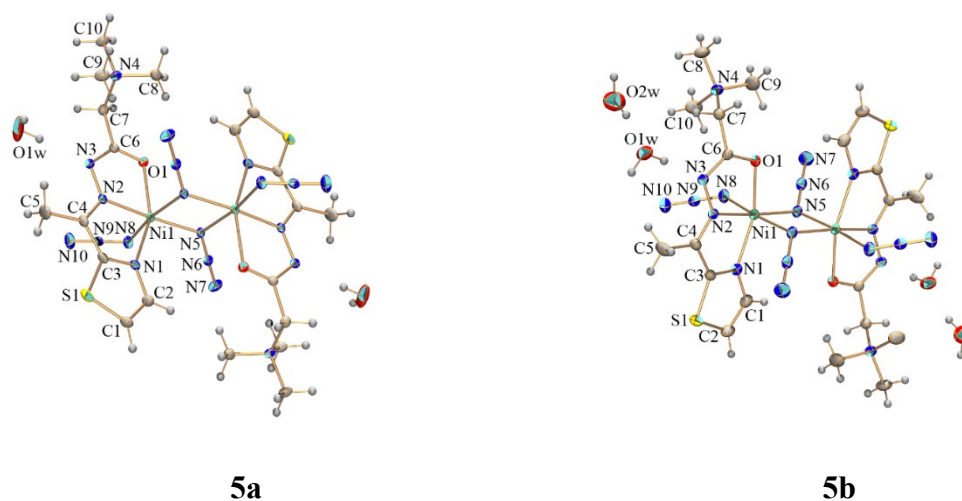
Osim pomenutih intermolekularnih vodoničnih veza, primećene su i slabe međumolekulske veze tipa $C-H \cdots \pi(pi)$ sa $H \cdots Cg(pi)$ od 3,130 Å (Cg je težišni centar piridinskog prstena) koje povezuju dimere duž b kristalografskog pravca, **Slika 29**.



Slika 29: $C7-H7B \cdots \pi(pi)$ međumolekulski kontakti koji povezuje dimere kompleksa 4 duž [010] kristalografskog pravca.

4.2.3. Rendgenska struktorna analiza kompleksa **5a** i **5b**

Kompleksne jedinice **5a** i **5b** su neutralni dimeri formule $[\text{Ni}_2\text{L}^2_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]$. Strukture jedinjenja **5a** i **5b** prikazane su na **Slici 30** sa numeracijom za odgovarajuće atome, a odabrane dužine i uglovi veza dati su u **Tabeli S7**.



Slika 30: ORTEP slika kompleksa (**5a**) i kompleksa (**5b**). Termalni elipsoidi su prikazani na nivou verovatnoće od 30%. Neobeleženi deo dimernih molekula **5a** i **5b** i odgovarajući molekuli rastvarača vode generišu se operacijama simetrije $-x+1, -y, -z+1$ i $-x+1, -y, -z$, redom. U kompleksu (**5a**) H1w iz molekula vode rastvarača, O1w pati od nedostatka neuređenosti položaja.

Kompleks **5a** kristališe kao dihidrat u trikliničnom kristalnom sistemu sa prostornom grupom $P\bar{1}$, dok kompleks **5b** kristališe kao tetrahidrat u monokliničnom kristalnom sistemu sa $P2_1/c$ prostornom grupom. Svaki Ni(II) centar je heksakoordiniran sa tridentatnim ligandom (koordinacija preko NNO atoma) i tri N_3^- grupe (jedna terminalna i dve EO mosne). Azido mosni ligandi formiraju zajedničku ivicu unutar binuklearne jedinice gradeći bi-oktedarsku strukturu. Ligand L^2 je vezan za Ni(II) kroz N_{tiazol} (Ni1–N1, 2,126 Å u **5a** i 2,122 Å u **5b**), N_{imin} (Ni1–N2, 2,017 Å u **5a** i 1,997 Å u **5b**) i O_{enolat} (2,140 Å u **5a** i 2,083 Å u **5b**) atome. Terminalni azido ligandi koordinovani u *trans* pozicijama, su skoro linearni i blago asimetrični (N8–N9 1,175 Å i N9–N10 1,151 Å za **5a**; N8–N9 1,183 Å i N9–N10 1,164 Å za **5b**) sa kraćom $\text{N}_{\text{azido}}\text{--}\text{N}_{\text{azido}}$ vezom dalje od od metalnog centra. Ugao veze N–N–Ni od 123,7° u kompleksu **5a** i 119,6° u kompleksu **5b**, ukazuje na koordinaciju anjonskih terminalnih liganada u savijenom obliku.

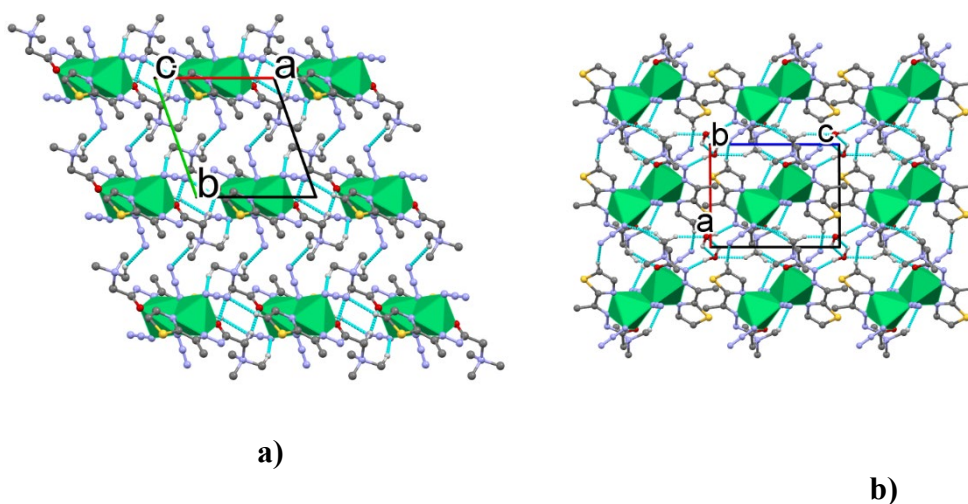
Jon Ni(II) sa NNO atomima liganda L^2 formira dva helatna petočlana prstena (Ni–N–N–C–O i Ni–N–C–C–N). U kompleksu **5a** helatni prstenovi Ni–N–N–C–O i Ni–N–C–C–N su skoro koplanarni, na što ukazuje diedarski ugao od 1,6°. Međutim, petočlani helatni prstenovi u kompleksu **5b** pokazuju značajno odstupanje od 4,8° za koplanarnost. Geometrija oko jona Ni(II) može se opisati kao iskrivljena oktaedarska, na što ukazuje srednja ΔO_h vrednost koja u kompleksu **5a** iznosi 6,92° naspram srednje ΔO_h vrednosti 6,05° u kompleksu **5b**. Ovo pokazuje da geometrija oko Ni1 centara u kompleksu **5a** ima veći stepen oktaedarske deformacije.

Rastojanja između Ni(II) centra i liganda L^2 u kompleksima **5a** i **5b** upoređena su sa onim uočenim u strukturalno sličnom kompleksu $[\text{Ni}_2\text{L}^{16}_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ ²⁸ ($\text{L}^{16} = (E)\text{-}N,N,N\text{-}$ trimetil-2-okso-2-(2-hinolin-2-ilmtilen)hidrazinil)etan-1-aminijum). Dužine veze Ni– N_{tiazol} od 2.126(3) Å u kompleksu **5a** i 2,122(2) Å u kompleksu **5b** kraće su od N– $\text{N}_{\text{hinolinske}}$ veze (2,1850(18)

Å i 2,1793(19) Å) uočene u $[\text{Ni}_2\text{L}^{16}_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}^{28}$, dok su dužine veza Ni–N_{imin} uočene u **5a**, **5b** i $[\text{Ni}_2\text{L}^{16}_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}^{28}$ uporedive po dužini i nalaze se u opsegu od 1,9948(17) do 2,017(3) Å. Razlika u dužini veza Ni–O_{enolat} u kompleksima **5a** i **5b** je evidentna. U kompleksu **5b** iznosi 2,083(2) Å, dok je u kompleksu **5a** Ni–O_{enolat} veza duža i iznosi 2,140(2) Å. Uočena razlika u dužini rastojanja u Ni–O_{enolat} vezama uporediva je sa onima koje su pronađene u $[\text{Ni}_2\text{L}^{16}_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}^{28}$ kompleksu (2,0997 i 2,1373 Å). Razlika u dužini Ni–O_{enolat} veze može se pripisati različitim slabim (elektrostatičkim i disperzionim) interakcijama koje uključuju O_{enolat} kiseonik prisutnim u kompleksima **5a**, **5b**, i kompleksu $[\text{Ni}_2\text{L}^{16}_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}^{28}$. Strukturni parametri koji definišu geometriju centralnog Ni₂N₂ prstena binuklearnog kompleksa **5a** i **5b** dati su u **Tabeli S8**.

Centralni prstenovi Ni₂N₂ su planarni sa mosnim uglovima Ni–N_{azido(eo)}–Ni koji iznose 97,94 i 102,08 Å, dok je rastojanje između metalnih centara Ni…Ni 3,1823 i 3,2525 Å za **5b** i **5a**, redom. Rastojanja Ni–N_{azido(end-on)} pokazuju neslaganje od 0,019 Å u **5a** i 0,086 Å, u **5b**. Odstupanje (δ) azidnih anjona van ravni je 25,7(2)° (za **5a**) i 44,0(2)° (za **5b**). Navedeni uglovi, dužine veza i rastojanja između metalnih centara Ni…Ni u binuklearnim kompleksima **5a** i **5b** uklapaju se u opseg vrednosti dobijenih za feromagnetno spregnute binuklearne tetraazido Ni(II) komplekse sa tridentatnim ili bis-tridentatnim ligandima^{28-41,151}.

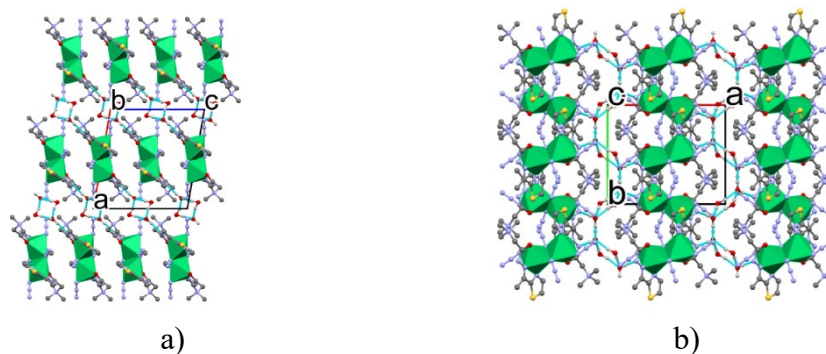
U kristalima kompleksa **5a** i **5b**, dimeri su grupisani u trodimenzionalne supramolekularne strukture pomoću intermolekularnih vodoničnih veza. U kristalima **5a** dimerne jedinice su samoorganizovane u paralelne slojeve sa (001) ravni rešetke preko C–H…N_{azid} i C–H…O_{enolat} vodoničnih veza, dok molekuli rastvarača vode služi kao dvostruki donator i dvostruki akceptor (O1w i O2w) i posreduju u spajanju susednih slojeva u trodimenzionalnu supramolekularnu strukturu **Slika 31**. Parametri vodonične veze za kompleks **5a** date su u **Tabeli S9**.



Slika 31. Kristalno pakovanje kompleksa **5a** koje prikazuje dimere kompleksa **5a** koji samostalno formiraju slojeve paralelne sa (001) ravni kristalne rešetke (pogled duž ose *c*) i **b**) ulogu molekula vode rastvarača (pogled sa strane). Atomi vodonika su izostavljeni radi jasnoće, osim onih koji su uključeni u vodonično vezivanje.

U kristalima **5b**, molekuli rastvarača vode (O1w i O2w) formiraju heterodromne cikluse, koji služe za povezivanje dimernih jedinica u trodimenzionalnu supramolekularnu strukturu **Slika 32**.

O2w funkcioniše kao dvostruki donor prema O1w i njegovom simetrijskom ekvivalentu na 2-x, -y, 1-z. O1w je dvostruki akceptor i dvostruki donor prema N_{amid} i N_{azid} azotovim atomima. Parametri vodoničnih veza za kompleks **5b** dati su u **Tabeli S10**.



Slika 32. Kristalno pakovanje kompleks **5b** prikazuje dimerne jedinice povezane preko heterodromnih ciklusa vode. **a)** Pogled duž b kristalografske ose **b)** pogled duž c kristalografske ose. Atomi vodonika su izostavljeni radi jasnoće, osim onih koji su uključeni u vodonično vezivanje.

4.3. DFT proračuni kompleksa 1, 2 i 3

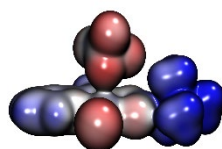
DFT proračuni izvedeni su kako bi se razjasnile i potvrdile dobijene kristalne strukture monomernih sintetisanih kompleksa **1** i **2**, kao i binuklearnog kompleksa **3**. DFT proračuni omogućili su i da se istraži priroda vezivanja kontra-jona u navedenim strukturama.

4.3.1. DFT proračuni monomernih jedinica kompleksa 1, 2 i 3

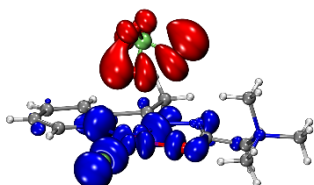
Urađena je analiza razlaganja energije monomernih struktura kompleksa **1**, **2**, **3** i **6**, na različitim nivoima teorije, a rezultati su dati u **Tabeli S11**. Unutrašnja sfera uzeta je iz odgovarajućih rendgenskih struktura (**1**, **2**, **3** i **6**), sa naglaskom na interakcije sa kontra-jonima. Koordinate svih atoma su izdvojene iz odgovarajućih rendgenskih struktura, osim u slučaju kompleksa **6** gde su atomi O_{perchlorata} optimizovani na revPBE/def2-TZVP nivou zbog neuređenosti rendgenske strukture.

Urađena je i analiza razlaganja energije monomerne strukture kompleksa **1**, sa optimizovanim F atomima, na različitim nivoima teorije, kao i analiza strukture kompleksa **6**²³ sa svim atomima preuzetim iz rendgenske strukture **6**²³, čiji rezultati su dati u **Tabeli S12**.

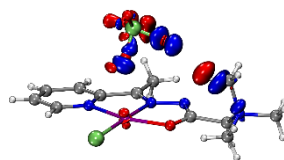
Zaključeno je da u slučaju kompleksa **1**, geometrija BF₄⁻ kontra jona ne utiče na analizu razlaganja energije, tj. geometrija BF₄⁻ jona ne odstupa od očekivanog tetraedarskog oblika. Za razliku od kompleksa **1**, DFT proračuni pokazuju da u kompleksu **6**²³ geometrija ClO₄⁻ jona značajno odstupa od očekivanog tetraedarskog oblika, potvrđenog u rendgenskoj strukturalnoj analizi kompleksa **6**²³. Očekivana geometrija kompleksa **6**²³ dobija se optimizacijom atoma O. Kao posledica toga javljaju se neke razlike u energetske komponentama između dve razmatrane strukture, ali su opšti trendovi u interakcijama u **6**-ClO₄⁻ isti, **Tabela S12**, **Slika 33**.



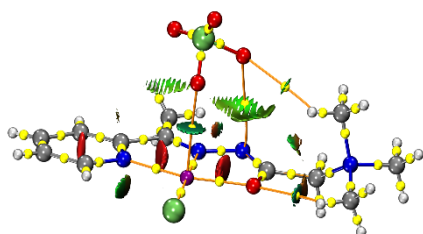
a)



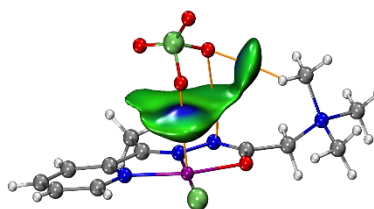
b) $\Delta E = -8,99$ kcal/mol



c) $\Delta E = -0,91$ kcal/mol



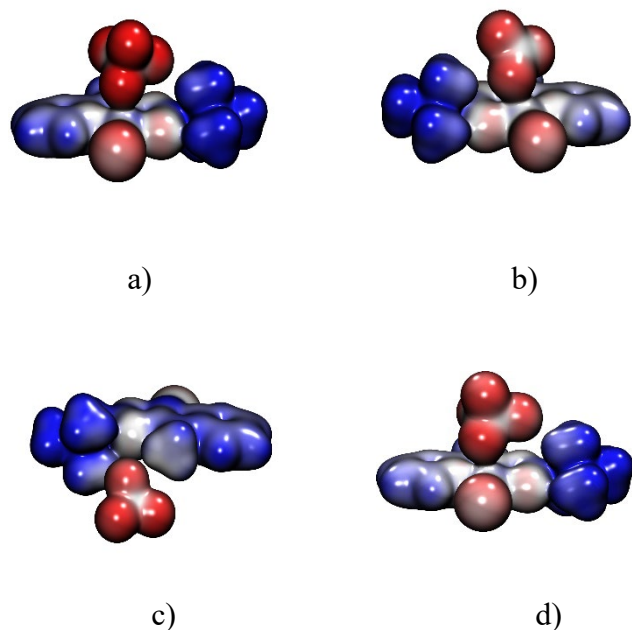
d)



e)

Slika 33 a) Površine elektrostatickog potencijala (pri 0,01 au) od $-0,13$ (crvena) do $+0,13$ (plava) a.u. monomernih jedinica $6--ClO_4^-$. b) i c) Najvažniji kovalentni kanali deformacije gustine iz NOCV analize $6--ClO_4^-$. d) Trodimenzionalni NCI prikaz za $6--ClO_4^-$; izopovršine (izovrednosti $s = 0,4$) su obojene u opsegu $-0,03 < \text{znak}(\lambda_2)\rho < 0,02$ (šema boja „Plavo-zeleno-crveno“). Putevi koji povezuju kritične tačke veze (žute sfere) i nuklearne kritične tačke (koje se podudaraju sa atomima) prikazane su kao narandžaste linije. e) IGM prikazi za $6--ClO_4^-$; izopovršine δg^{inter} (izovrednosti 0,004) obojene – (šema boja „plavo-zeleno-crveno“) znak $(\lambda_2)\rho$ (opseg $-0,05$ do $0,05$). Koordinate svih atoma su uzete iz rendgenske strukture **6**.

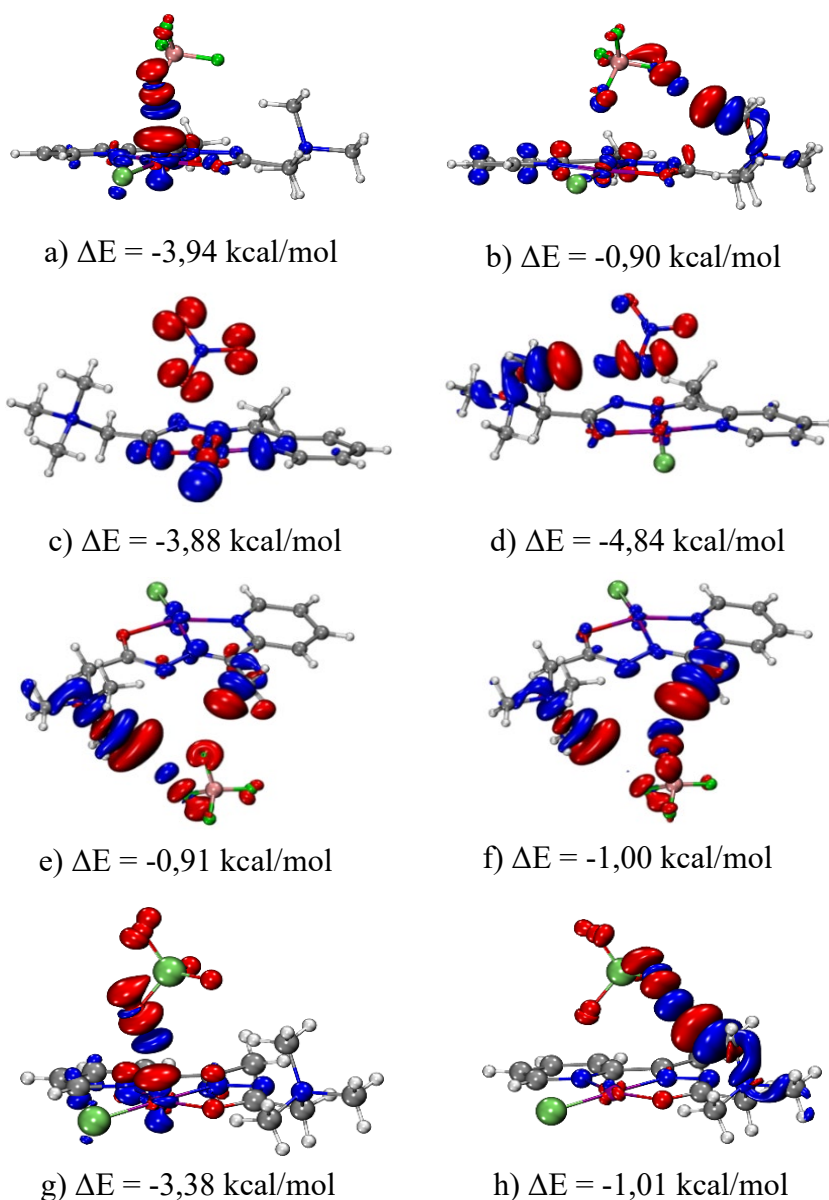
Rezultati pokazuju da je u svim strukturama najdominantnija stabilizacija elektrostaticka interakcija između fragmenata koja čini približno 75-85% stabilizacije, što je ilustrovano površinama elektrostatickog potencijala **Slika 34**.



Slika 34. Površine elektrostatičkog potencijala (pri 0,01 au) od -0,13 (crveno) do +0,13 (plavo) a.u. monomernih jedinica $[\text{CuL}^1\text{Cl}]^+ \cdots \text{X}^-$ a) **1**--- BF_4^- b) **2**--- NO_3^- c) **3**--- BF_4^- d) **6**--- ClO_4^- .

Paulijevo odbijanje je malo, zbog velike razdvojenosti između fragmenata. Disperziona korekcija nije zanemarljiva (približno 4-7% stabilizacije). Izbor aproksimacije funkcionala gustine ne utiče na kvantitativne rezultate, odnosno primećene su samo male numeričke razlike. Jedine razlike su prisutne u slučaju M06L-D3 jer M06L u svojoj parametrizaciji već obuhvata disperziju, što potvrđuje da su u ovom slučaju disperzione korekcije zanemarljive. Shodno tome, Paulijevo odbijanje u M06L-D3 je manje nego kod standardnih GGA funkcionala⁹¹.

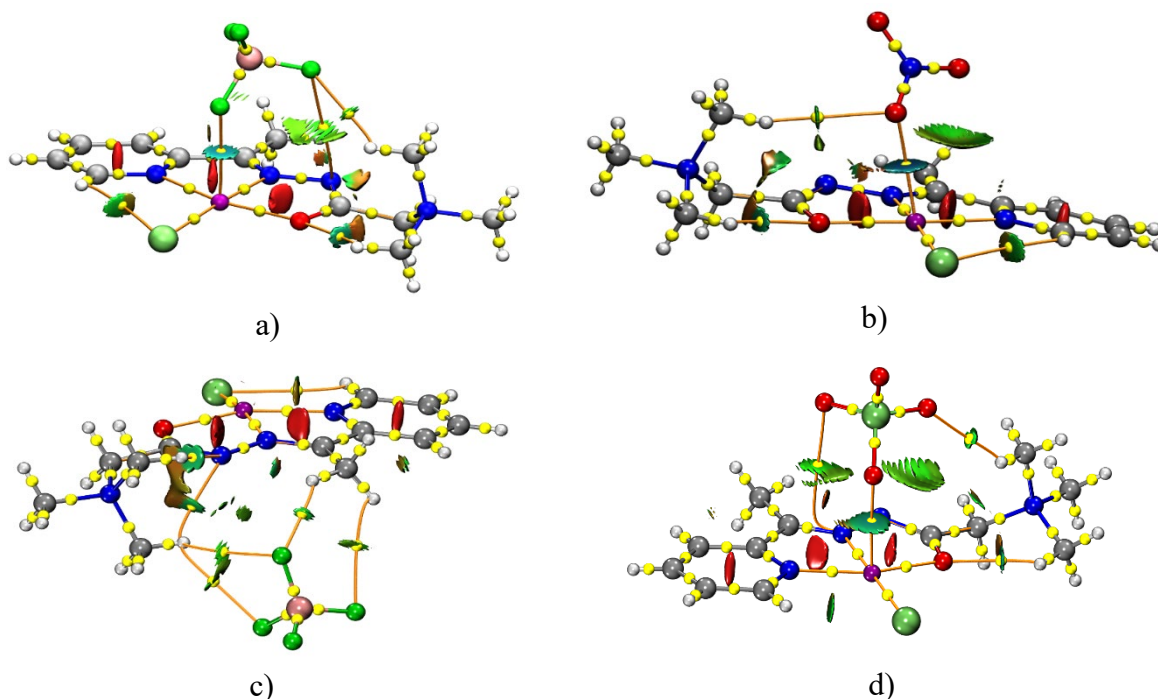
Šema boje na **Slici 34** je „crveno-belo-plavo“. Ona se kreće od tamnocrvene, koja označava područja sa negativnim naelektrisanjem, do tamnoplavih, pozitivno naelektrisanih područja. Kontrajoni nose većinu negativnog naelektrisanja, dok je pozitivno naelektrisanje delokalizovano u $[\text{CuL}^1\text{Cl}]^+$ delu. Najpozitivniji region je $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ grupa iz bočnog lanca liganda L^1 što je i očekivano. Prethodna analiza jasno pokazuje važnu ulogu elektrostatičke interakcije između $[\text{CuL}^1\text{Cl}]^+$ i kontrajona. U slučaju monomernih kompleksa **1**, **3** i **6** prenos naelektrisanja, Δq , između fragmenata je zanemarljiv, ali nije zanemarljiv u slučaju kompleksa **2**, **Tabela S11**. Nadalje, E_{orb} , koji ukazuje na kovalentnost¹⁵², u sva četiri slučaja, doprinosi između 10–20% stabilizaciji. Pošto, E_{orb} uključuje dva efekta, kovalentnost (prenos naelektrisanja između fragmenata) i polarizaciju, da bi se objasnio samodoprinos kovalentnosti, izvršena je NOCV analiza. Najvažniji deformacioni kanali gustine povezani sa kovalentnošću prikazani su na **Slici 35**.



Slika 35. Najvažniji kovalentni doprinosi iz NOCV analize $[\text{CuL}^1\text{Cl}]^{+--} \text{X}^-$ interakcije; a) **1**--- BF_4^- metal–ligand (izovrednost 0,001 au) b) **1**--- BF_4^- vodonična veza (izovrednost 0,0003 au) c) **2**--- NO_3^- metal–ligand (izovrednost 0,001 au) d) **2**--- NO_3^- vodonična veza (izovrednost 0,0003 au) e) i f) **3**--- BF_4^- vodonična veza (izovrednost 0,0002 au) g) **6**--- ClO_4^- metal–ligand (izovrednost 0,001 au) h) **6**--- ClO_4^- vodonična veza (izovrednost 0,0003 au). Crvena/plava boja predstavljaju odliv/priliv elektrona.

U posmatranim kompleksima pronađene su dve vrste kovalentnih interakcija. Prve kovalentne interakcije pronađene su u kompleksima **1**, **2** i **6**²³ i predstavljaju metal–ligand kovalentnost, odnosno prenos naelektrisanja od liganda ka metalu koji je prisutan u kompleksima. Druga vrsta kovalentne veze pronađena je u svim strukturama i predstavlja kovalentni deo vodonične veze između kontrajona i $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ grupa. U svim molekulima kovalentnost je od male važnosti. Najveći uticaj ima polarizacija tj. preraspodela elektronske gustine na jednom fragmentu zbog prisustva drugog, što uzrokuje dominantnu E_{orb} .

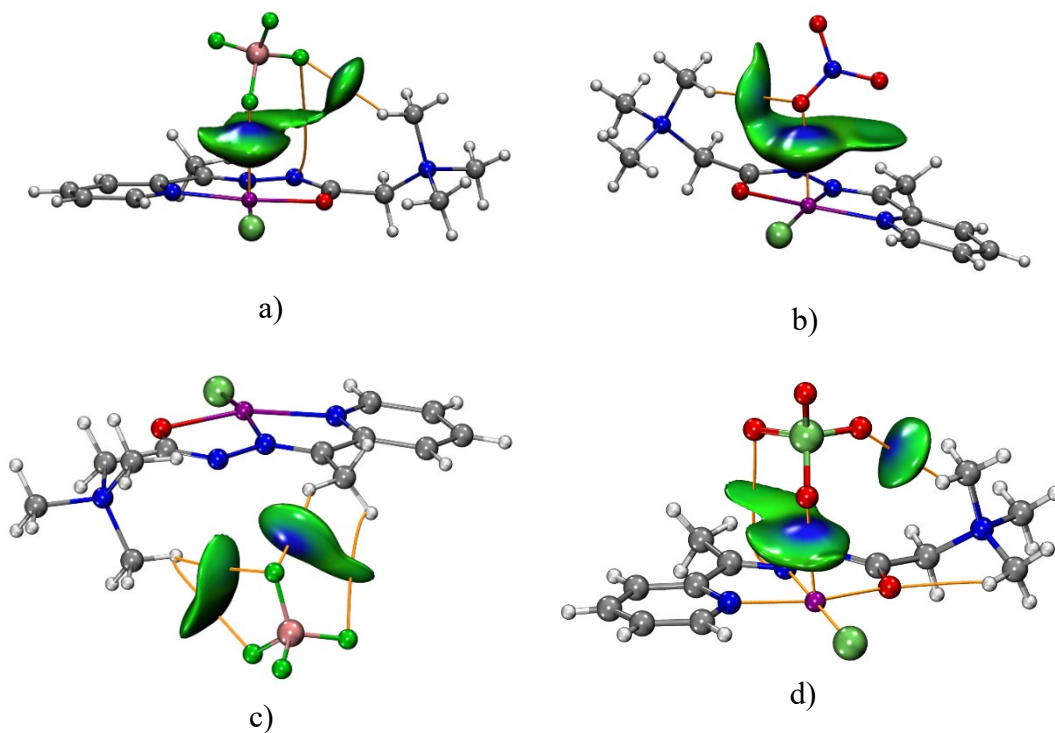
Detaljne nekovalentne interakcije prisutne u ovim sistemima prikazane su na **Slici 36.** pomoću NCI prikaza. NCI prikazi pokazuju različite interakcije kao izrazito obojene i oblikovane regije. Jake privlačne interakcije su plave, slabe privlačne interakcije i van der Vaalsove interakcije su zelene, a repulzivne interakcije crvene. Lokalizovane interakcije su u obliku diska, dok su delokalizovane interakcije prikazane kao difuzne površine. U sva četiri molekula, u $[\text{CuL}^1\text{Cl}]^+$ fragmentima, identifikovane su ove vrste interakcija.



Slika 36. Trodimenzionalni NCI prikazi za a) **1**--- BF_4^- b) **2**--- NO_3^- c) **3**--- BF_4^- d) **6**--- ClO_4^- .

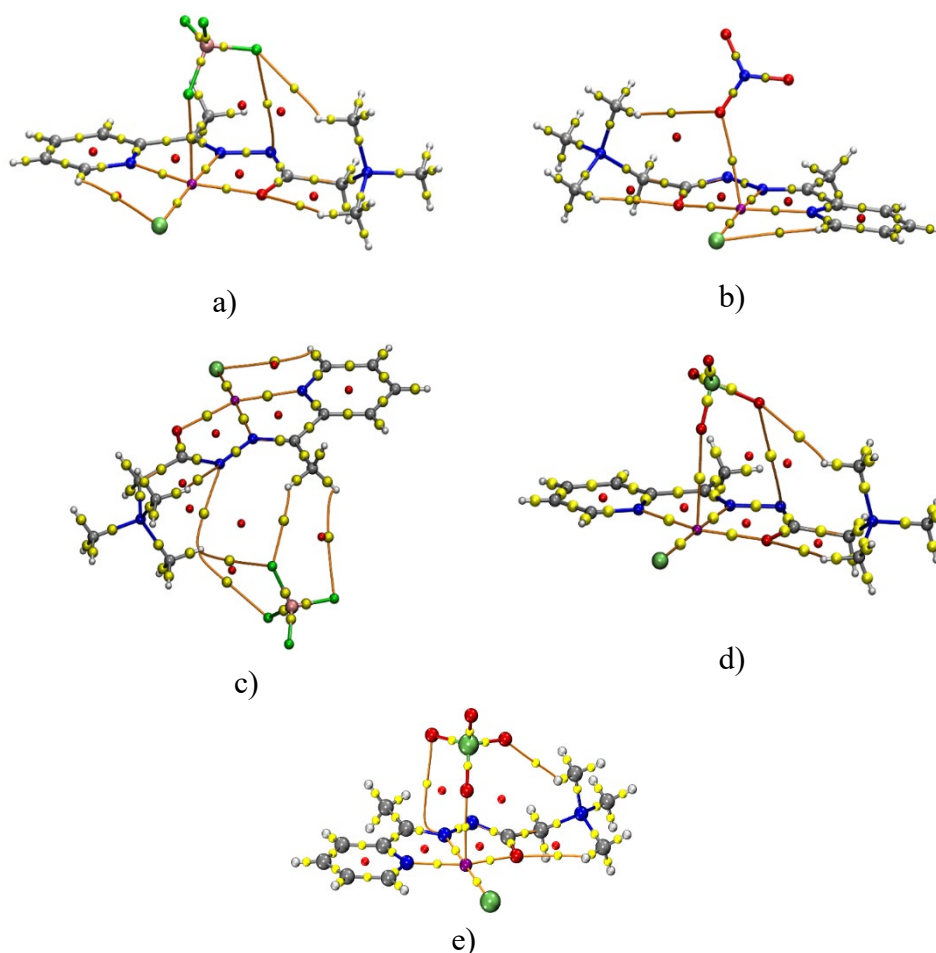
Izopovršine (izovrednosti $s = 0,4$) su obojene u opsegu $-0,03 < \text{znak}(\lambda^2)\rho < 0,02$ (šema boja „Plavo-zeleno-crveno“). Putevi veza, koji povezuju kritične tačke veza (žute sfere) i kritične tačke jezgra (koje se podudaraju sa atomima) prikazane su kao narandžaste linije.

Crveni diskovi u sredini dva helatna prstena i u sredini piridinskog prstena označavaju naprezanje prstena; slabe intramolekularne vodonične veze između Cl^- i piridina CH, kao i između O1 i metil grupe $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ iz bočnog lanca L^1 , identifikovane su kao mali zeleni diskovi. Elektrostatičke interakcije između kontra-jona i metalnog centra Cu(II) u kompleksima **1**, **2** i **6** prikazane su kao plavo-zeleni diskovi. U kompleksu **3** jon BF_4^- i ligand L^1 povezani su vodoničnim vezama (interakcije između BF_4^- i $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ i između BF_4^- i C7H). Vodonična veza između kontra-anjona i $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ prisutna je takođe u kompleksima **1**, **2** i **6**. U ova tri molekula postoje i Van der Vaalsove interakcije između anjona i helatnih Cu-N-N-C-O prstenova. Međumolekulske interakcije takođe se vide na IGM prikazima, **Slika 37.**



Slika 37. IGM prikazi za a) **1**---BF₄⁻ b) **2**---NO₃⁻ c) **3**---BF₄⁻ d) **6**---ClO₄⁻; izopovršine δg^{inter} (izovrednosti 0,004) obojene znakom $(\lambda 2)\times\rho$ (opseg -0,05 do 0,05, šema boja „plavo-zeleno-crveno“). Putevi veza između fragmenata prikazani su kao narandžaste linije.

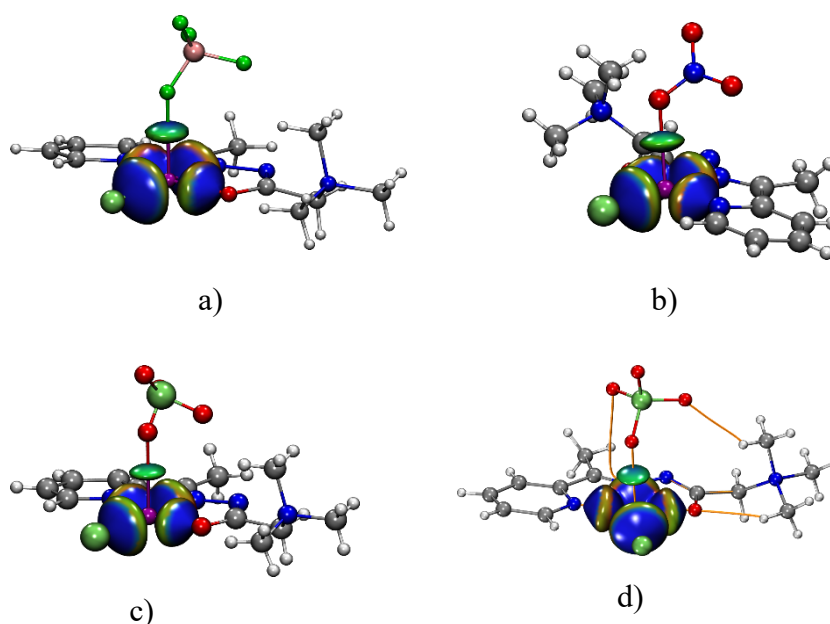
Na **Slici 37.** Možemo videti da u kompleksu **1**, jon BF₄⁻ je elektrostatički vezan sa Cu(II). Postoji vodonična veza između BF₄⁻ i N(CH₃), kao i Van der Valsove interakcije između BF₄⁻ jona i N3 iz helatnog prstena Cu-N-N-C-O. U kompleksu **2** postoji jaka elektrostatička interakcija NO₃⁻ - Cu(II), vodonična veza između grupe NO₃⁻ i N(CH₃)₃, i evidentna jon- π Van der Valsova interakcija između NO₃⁻ i Cu-N-N-C-O helatnog prstena. Ista je situacija i u kompleksu **6**²³. U kompleksu **3** postoje dva neekvivalentna regiona vodonične veze između BF₄⁻ jona i [CuL¹Cl]⁺ fragmenta. Sve ove interakcije su takođe identifikovane u okviru Bader's QTAIM metode, uz prisustvo odgovarajućih kritičnih tačaka i putanja veza, **Slika 38.**



Slika 38. Topološke mape QTAIM za: a) **1**--- BF_4^- b) **2**--- NO_3^- c) **3**--- BF_4^- d) **6**--- ClO_4^- (svi atomi iz rendgenske analize) e) **6**--- ClO_4^- (Optimizovani atomi O(perhlorata)). Kritične tačke veze su prikazane kao žute sfere, kritične tačke prstena kao crvene sfere, dok se nuklearne kritične tačke poklapaju sa atomima. Putanja veze koja povezuje kritične tačke veze i nuklearne kritične tačke prikazane su kao narandžaste linije.

Topološke osobine elektronske gustine u kritičnim tačkama veze (**Tabela S13**) potvrđuju jonsku prirodu veze između kontra-jona i Cu(II), kao i dodatnu slabu vodoničnu vezu između kontra-jona i $[\text{CuL}^1\text{Cl}]^+$ fragmenta.

IGM prikazi δg^{inter} oko jona Cu(II) (**Slika 39**) u kompleksima **1**, **2** i **6**²³ pokazuju razliku između veza metala i liganda u ravni (Cu–O1, Cu–Cl1, Cu–N1 i Cu–N2) i Cu(II)-anjonske veze. Veze metal–ligand u ravni su tipične koordinativne veze, dok je veza sa anjonima očigledno slabija, ali definitivno prisutna



Slika 39. IGM prikaz oko Cu(II) jona za a) **1**---BF₄⁻ b) **2**---NO₃⁻ c) **6**---ClO₄⁻ (svi atomi iz rendgenskom analizom) d) **6**---ClO₄⁻ (O (perhlorat) atomi optimizovani); izopovršine δg^{inter} (izovrednosti 0,01) obojene znakom $(\lambda^2)xp$ (opseg -0,05 do 0,05).

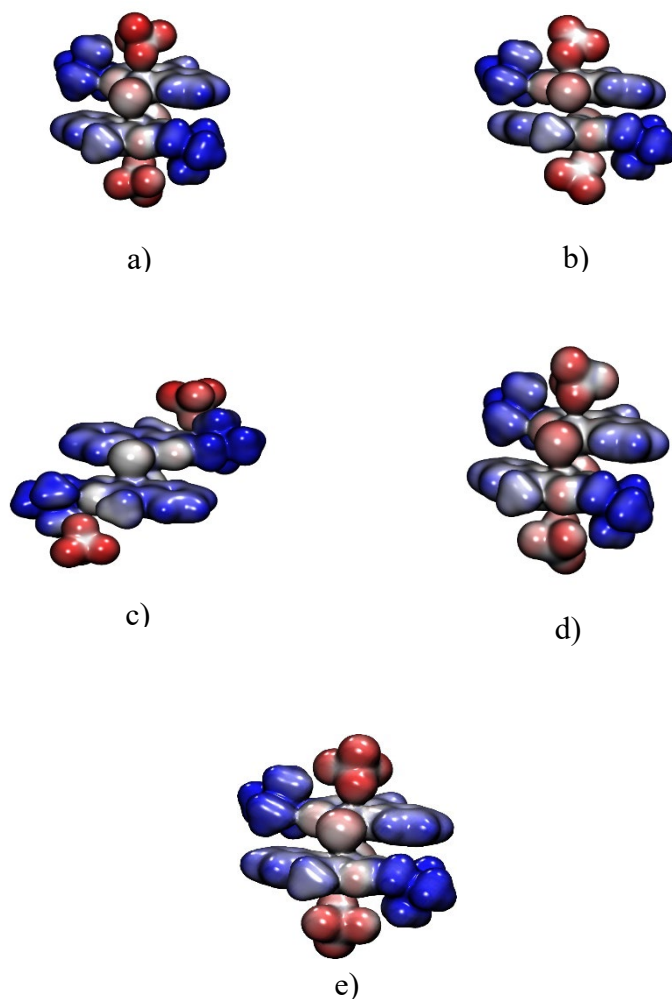
Rezultati različitih analiza (indeks nekovalentnih interakcija, model nezavisnog gradijenta i kvantna teorija atoma u molekulima) ukazuju da u monomernim strukturama **1**, **2** i **6**²³ kontra joni su slabo koordinativno vezani za Cu(II), sa visokim jonskim karakterom, dok je u kompleksu **3** vodonična veza odgovorna za položaj kontra-jona.

4.3.2. DFT proračuni binuklearnih jedinica kompleksa **1**, **2** i **3**

Kao što je ranije navedeno, bez obzira na uslove reakcije, samo je kompleks **3** dobijen kao binuklearni. Međutim, u kompleksima **1**, **2** i **6**²³ monomerne jedinice u kristalu postavljene su tako da su dva Cu(II) jona na nešto kraćoj udaljenosti nego kada su jedinice potpuno odvojene. Iz tog razloga urađeni su DFT proračuni za analizu interakcija između jedinica u sva četiri kompleksa. Analiza razlaganja energije dimernih struktura data je u **Tabeli S14**.

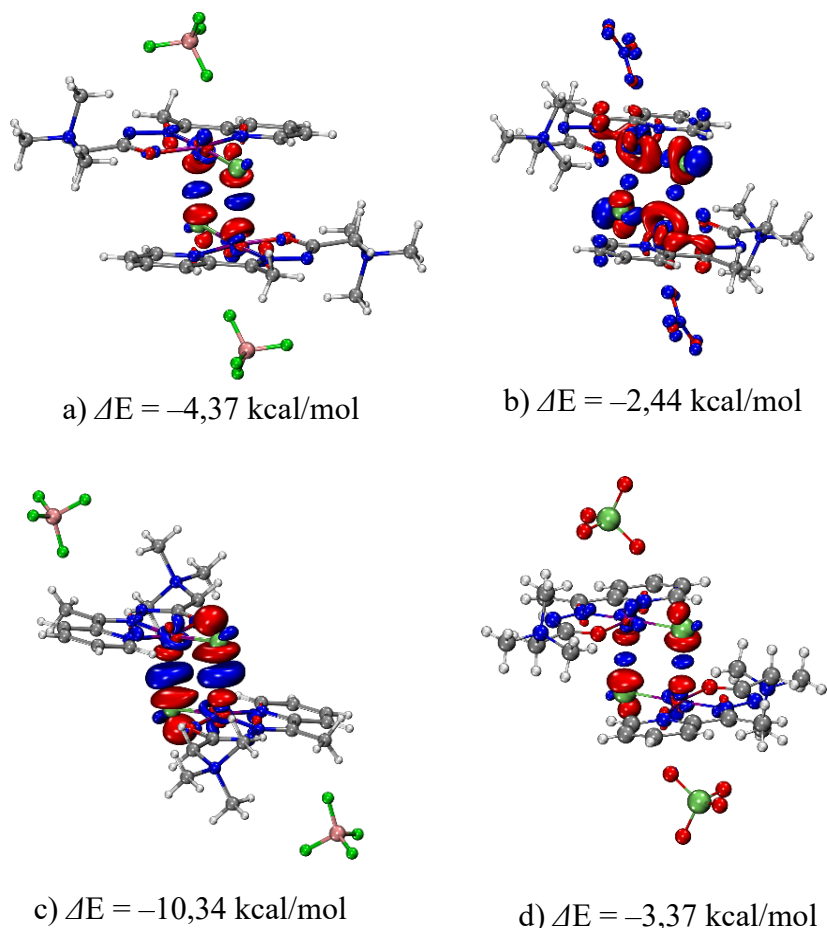
Urađena je i analiza razlaganja energije dimerne strukture **1-1**, sa optimizovanim F atomima, na različitim nivoima teorije, kao i analiza strukture **6-6**²³ sa svim atomima preuzetim iz rendgenske strukture **6**²³, **Tabela S15**.

Na prvi pogled se može videti značajna uloga disperzije u energijama interakcije. Kao i u slučaju monomera, različite aproksimacije funkcionala gustine daju konzistentne rezultate. Jedini izuzetak je M06L-D3, gde disperzija, sadržana u formi funkcionala, jasno snižava E_{Pauli} , dok je D3 deo, samo dodatna korekcija energije. Elektrostatičko privlačenje dovodi dva neutralna monomera zajedno, na paralelno razmešten način (**Slika 40**).



Slika 40. Površine elektrostatičkog potencijala (pri 0,01 au) od -0,13 (crveno) do +0,13 (plavo) a.u. dimernih struktura a) 1–1 b) 2–2 c) 3 d) 6–6²³ (svi atomi iz rendgenske strukture) e) 6–6²³ (atomi O(perhlorat) optimizovani)

Kovalentnost je zanemarljiva u sva četiri analizirana binuklearna strukturalna modela, jer je ukupan prenos naelektrisanja između dva monomera, $\Delta q = 0,00$ (**Tabela S15**). NOCV analiza, **Slika 41**, utvrđuje da samo u kompleksu **3**, kovalentna σ veza između Cu-Clⁱⁱ doprinosi značajnoj stabilizaciji (oko 12% stabilizacije). Za razumevanje važnosti disperzije, izračunate su energije interakcije sa programskim paketom ORCA koristeći revPBE-D3/ZORA-def2-TZVP nivo teorije, kao i Grimmov-u korekciju energije disperzije četvrte generacije (revPBE-D4)¹⁵³ i ne-samokonzistentni i samokonzistentni ne-lokalni zavisni disperzioni funkcionali gustina (revPBE-NL i revPBE-SCNL¹²⁵).



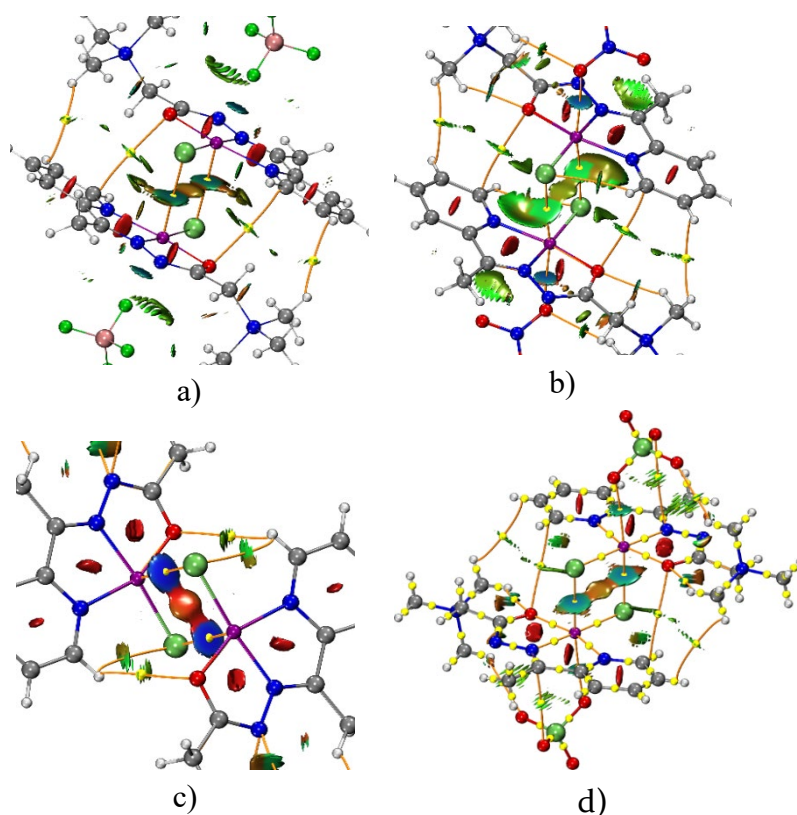
Slika 41. Najvažniji kovalentni kanali deformacije gustine $[\text{CuL}^1\text{CIX}]^- \cdots [\text{CuL}^1\text{CIX}]$ iz NOCV analize a) **1**---**1** (izovrednost 0,001 a.u.); b) **2**---**2** (izovrednost 0,0002 a.u.); c) **3** (izovrednost 0,001 a.u.) i d) **6**---**6**²³ (izovrednost 0,0008 a.u.). Crvena/plava boja predstavljaju odliv/priliv elektrona.

U **Tabeli S16.** dati su i rezultati dobijeni na revPBE/TZP nivou teorije iz **Tabele S14,** gde je E_{int} data i u odnosu na kvazi-ograničene fragmente (kao što je urađeno u analizi razlaganja energije, **Tabela S14**) i u odnosu na elektronski potpuno relaksirane monomere. Razlika je oko 1 kcal/mol. Rezultati u **Tabeli S16** su dosledni, a prikazani revPBE rezultati se posmatraju kao rezultati „bez disperzije“¹⁵⁴. Može se uočiti da je u tom slučaju, energija interakcije dve monomernne jedinice u dimeru **2** pozitivna. U slučaju dimera **1** i **6**²³, energije interakcije su blizu nule ili pozitivne (u rasponu približno od -2 do +1 kcal/mol). Samo u slučaju dimera **3**, energija interakcije, čak i bez disperzije, je negativna (stabilišuća).

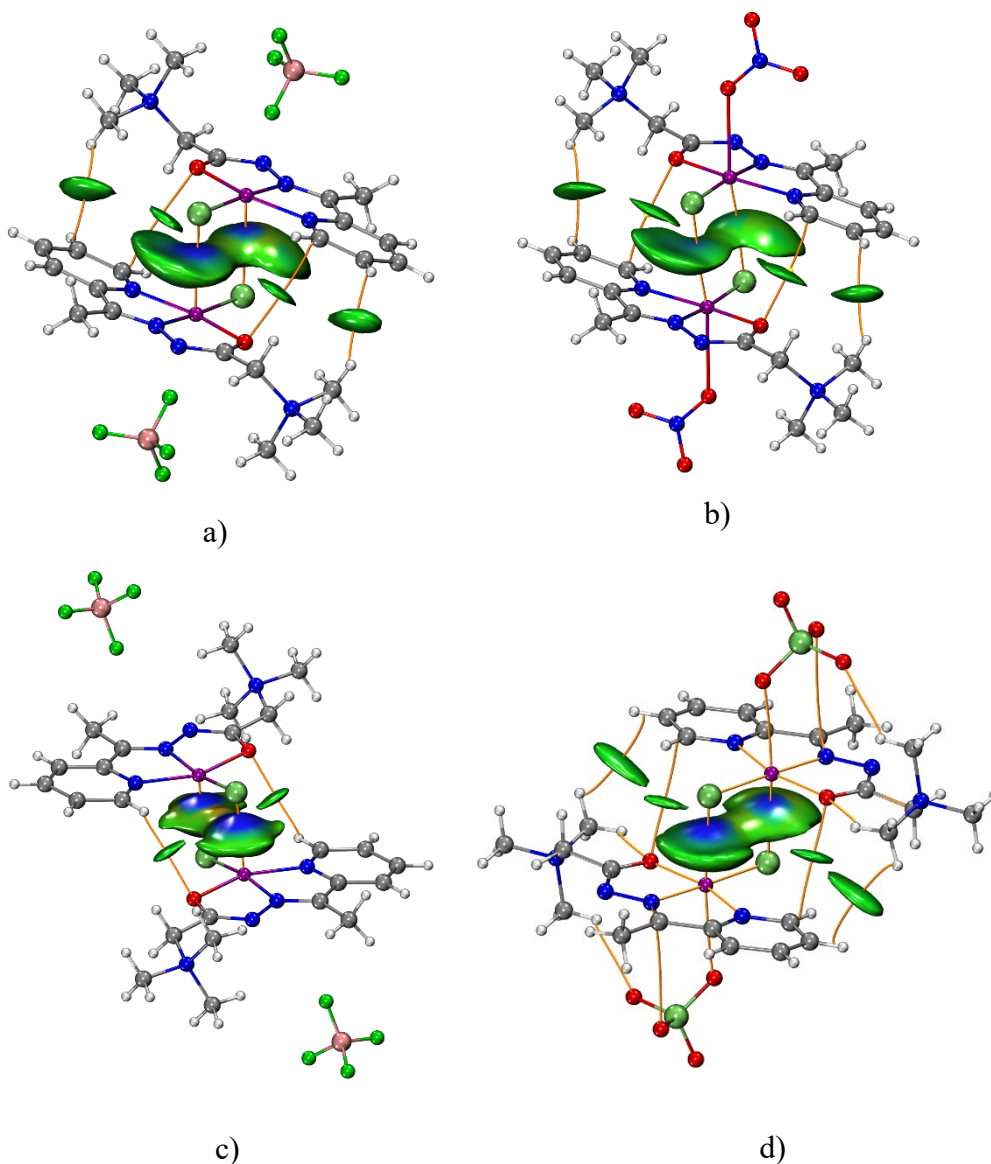
Zanimljivo je da su u sva četiri sistema energije interakcije između monomera slične (od -17 kcal/mol do -25 kcal/mol). Međutim, priroda interakcija je drugačija. Analiza razlaganja energije (**Tabela S14**), zajedno sa pažljivom NOCV^{117,118} analizom (**Slika 41**) i poređenjem rezultata koji uključuju disperzionu korekciju sa rezultatima „bez disperzije“ (**Tabela S16**), omogućavaju procenu različitih doprinosa energija interakcije, tj. doprinosa elektrostatike, kovalentnosti, polarizacije i disperzija. U slučaju dimera **3**, veći deo stabilizacije dolazi od elektrostatike (53% stabilizacije), kovalentnost doprinosi oko 12% stabilizacije, polarizacija približno 16% i disperzija oko 18%. U slučaju dimera **1** i **6**²³ elektrostatika i disperzija imaju sličan značaj (oba oko 35% stabilizacije). Polarizacija doprinosi stabilizaciji oko 20%, a kovalentnost je od manjeg značaja (oko 5%). Dimer **2**

se uglavnom stabilizuje disperzionim interakcijama (50% stabilizacije), elektrostatika i polarizacija obezbeđuju oko 22% stabilizacije, a kovalentnost je od manjeg značaja (5% stabilizacije)¹²⁹.

Detaljne nekovalentne interakcije između monomera prikazane su na **Slici 42** (NCI prikaz)⁷¹ i **Slici 43** (IGM prikaz)^{72,73}.

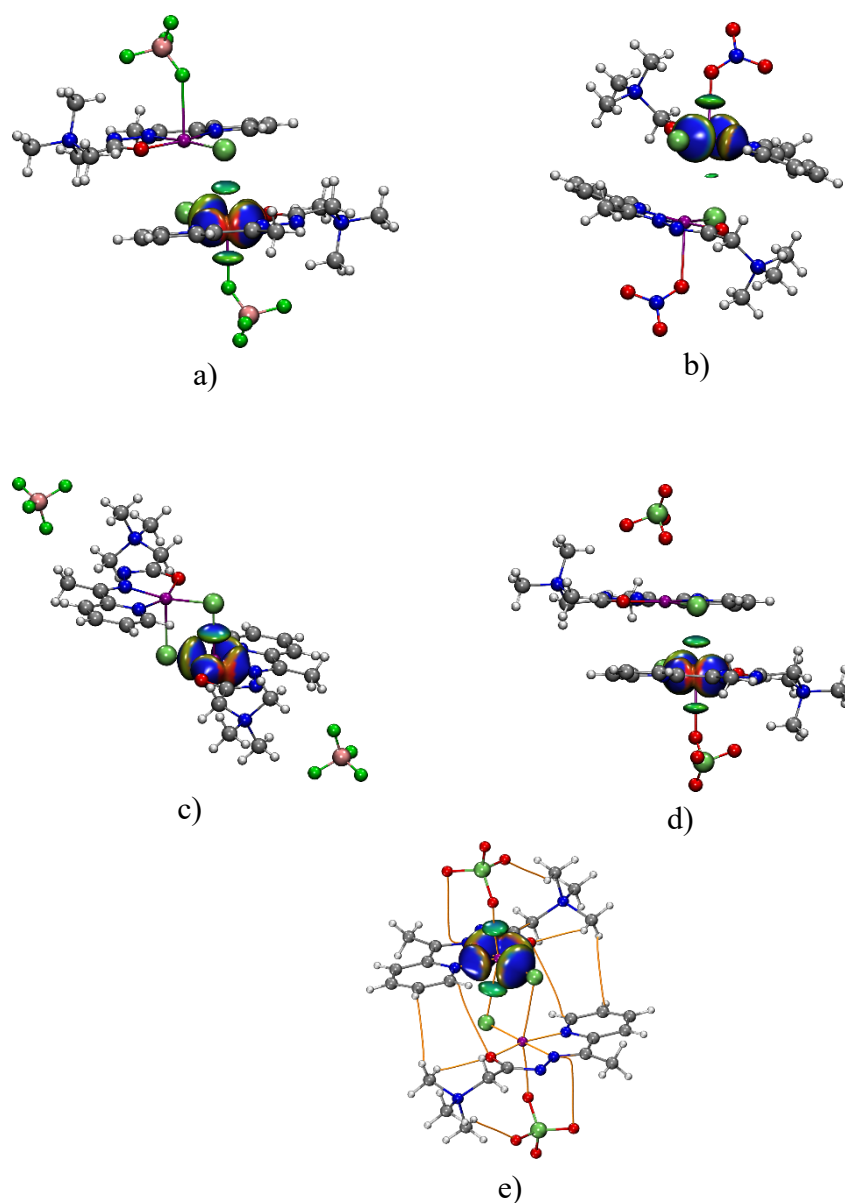


Slika 42. Trodimenzionalni NCI prikaz za a) 1---1 b) 2---2 c) 3 d) 6---6²³. Izopovršine (izovrednosti $s=0,4$) su obojene u opsegu $-0,03 < \text{znakom } (\lambda^2)\rho < 0,02$ (šema boja „Plavo-zeleno-crveno“). Veze među fragmentima, kritične tačke veze (žute sfere) i kritične tačke jezgra (koje se podudaraju sa atomima) prikazane su kao narandžaste linije.



Slika 43. Izopovršine δg^{inter} (izovrednost 0,004) obojene znakom $(\lambda 2)x\rho$ (opseg -0,05 do 0,05 šema boja „plavo-zeleno-crveno“) za a) **1**---**1**, b) **2**---**2**, c) **3** i d) **6**---**6**²³. Veze među fragmentima prikazane su kao narandžaste linije.

Jake Cu-Clⁱⁱ interakcije su očigledne u dimeru **3**, intezivno plavi diskovi na NCI prikazu i plavi region u IGM prikazu, zajedno sa narandžasto-crvenom površinom u NCI prikazu, ukazuje na napetost u formiranom Cu-Clⁱⁱ-Cuⁱⁱ-Cl prstenu. Slabije Cu-Clⁱ interakcije u dimerima **1** i **6**²³, prikazane su u NCI i IGM prikazima zelenijom bojom. U dimeru **2** Cu-Clⁱ interakcije su Van der Valsovog tipa (difuzna zelena površina). IGM prikazi prikazuju samo interakcije oko Cu(II) (**Slika 44**) otkrivajući da u dimeru **3**, jon Cl⁻ deluje kao mosni ligand. IGM prikaz potvrđuje i da su u dimeru **2**, Cu-Clⁱ interakcije Van der Valsovog tipa. Cu-Clⁱ interakcije u dimeru **1** i **6**²³ su između ove dve. Dodatne privlačne interakcije nalaze se u sva četiri dimera. Pronađena su dva tipa Van der Valsovih interakcija. Prvi je između piridina jednog monomera i N(CH₃)₃ grupe drugog monomera, dok je drugi tip između piridina i O1.



Slika 44. IGM prikaz oko jona Cu(II) za; a) **1–1**; b) **2–2**; c) **3**; d) **6–6²³**; (svi atomi dobijeni su iz rendgenske strukture) e) **6–6²³** (O(perhlorat)) atomi optimizovani); izopovršine δg^{inter} (izovrednost 0,01) obojene znakom $(\lambda^2) \times \rho$, (opseg -0,05 do 0,05). Zbog simetrije, izopovršine su prikazane samo oko jednog Cu.

Topološke osobine gustine elektrona, **Tabela S17.**, dodatno potvrđuju ove vrste interakcija između monomernih jedinica.

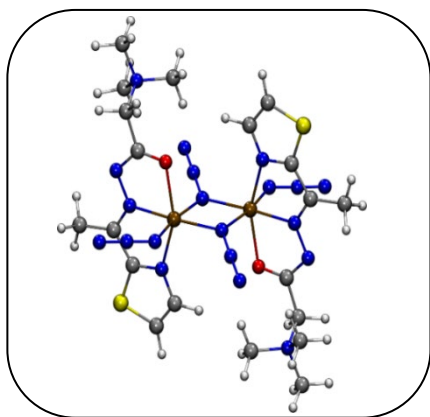
Analiza razlaganja energije i analiza nekovalentnih interakcija pokazuje da samo dimer **3** ima jasnu strukturu dimera, da je BF_4^- u binuklearnom kompleksu kontra jon i vezan je za unutrašnju sferu elektrostatički u skladu sa eksperimentalnim rezultatima objašnjavajući najkraću Cu-Cu vezu u dimeru **3**. U druga tri slučaja, dva monomera uglavnom interaguju preko Van der Valsovih privlačnih sila. Proračuni potkrepljuju i činjenicu da je samo $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Cl}_2](\text{BF}_4)_2$ (**3**) binuklearni kompleks sa mosnim Cl^- jonima. Detaljna analiza elektronske gustine igra važnu ulogu u rešavanju nedoumica oko određivanja koordinacionog broja u kristalnim strukturama kompleksnih jedinjenja.

4.3.3. DFT proračuni za kompleks 4

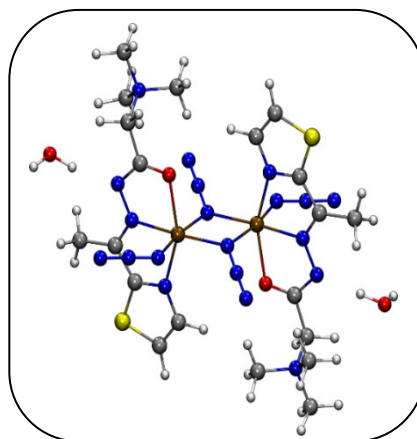
Parametri lokalnog cepanja nultim poljem, *zero field splitting* - ZFS parametri (*D* i *E*) izračunati su pomoću dve DFT metode (CP-DFT^{130,131} i LF-DFT^{136,137}) zamenom jednog Ni(II) jona dijamagnetnim Zn(II) jonom^{154,155} (Tabela S18.) Obe metode daju uporedive rezultate, pri čemu kombinacija DFT i teorije ligandnog polja (*Ligand Field Theory – LFT*)^{136,137}, LF-DFT, daje nešto veće vrednosti. Trend u izračunatim ZFS parametrima sa ove dve metode isti je kao što je ranije primećeno za mononuklearne komplekse Mn(IV)¹⁵⁶. LF-DFT je bolje prilagođena slučajevima gde je prisutna degeneracija elektronskih stanja, tj. kada su energije eksitacije premale za perturbacione metode^{135,157}. Nasuprot tome, CP-DFT metoda je pogodnija za komplekse sa izrazito kovalentnim karakterom metal-ligand veze¹⁵⁸. Spin-spin doprinosi parametrima ZFS-a, izračunati pomoću CP-DFT-a, su zanemarljivi (0,02 cm⁻¹ za *D* i -0,01 za *E*). Ovo su očekivani rezultati za skoro savršenu oktaedarsku koordinaciju^{159,160}. Stepen distorzije koji predstavlja odstupanje između realnog i idealnog oktaedra, iznosi 1,668°, procenjenom pomoću mere kontinuiranog oblika (CShM)^{161,162} i izračunatog pomoću SHAPE 2.1. što je u skladu sa vrednošću ΔO_h od 5,97°.

4.3.4. DFT proračuni za komplekse 5a i 5b

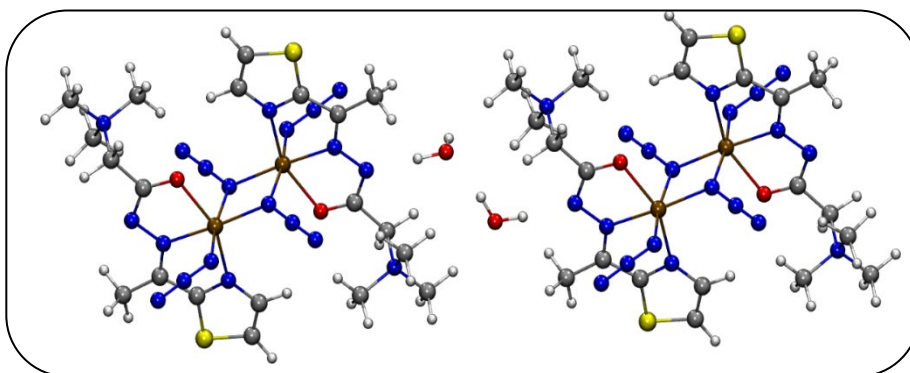
Eksperimentalni rezultati pokazali su da je kompleks **5b** dominantan proizvod bez obzira na eksperimentalne uslove. U cilju ove potvrde izvedeni su proračuni zasnovani na BP86-D3/ZORA-def2-TZVP(-f), B3LYP-D3/ZORA-def2-TZVP(-f), M06-2X/ZORA-def2-TZVP(-f) i ZORA-BP86-D4/TZP nivoima teorije, na model sistemima izgrađenim iz odgovarajućih rendgenskih struktura, koje variraju u broju molekula H₂O. Kao najjednostavniji modeli korišćene su ogoljene [Ni₂L₂(μ-1,1-N₃)₂(N₃)₂] jedinice, dok su kao najkompleksniji modeli razmatrani dimeri binuklearnih jedinica sa prisutnom kristalnom vodom (četiri u **5a** dimeru i osam u **5b** dimeru). Svi model sistemi prikazani su na Slici 45 i Slici 46, dok su energije model sistema izgrađenih od odgovarajućih rendgenskih struktura **5a** i **5b** sa jednakim brojem atoma, na različitim nivoima teorije, dati su u Tabeli S19.



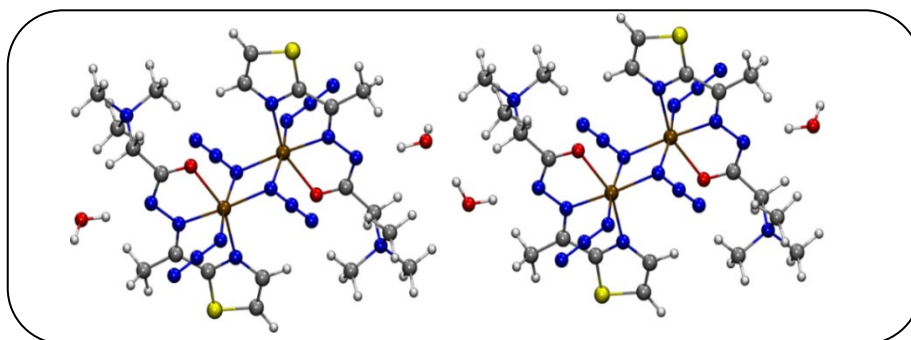
5a* $[\text{Ni}_2\text{L}^2_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]$ kompleks iz odgovarajućih kristalnih struktura bez molekula H_2O



5a* kristalna struktura $[\text{Ni}_2\text{L}^2_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

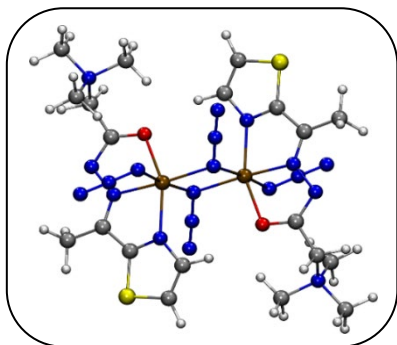


5a* $--(\text{H}_2\text{O})_2--5\text{a}^* + 2\text{H}_2\text{O}$ dva molekula **5a*** povezana pomoću dimera vode i dva dodatna molekula vode

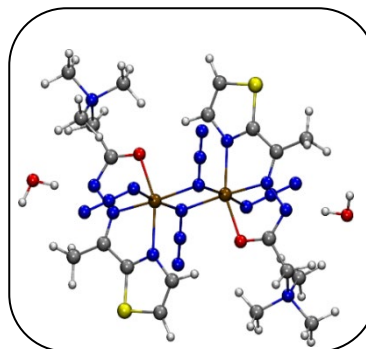


$[(\text{H}_2\text{O})5\text{a}^*]--(\text{H}_2\text{O})_2--[5\text{a}^*(\text{H}_2\text{O})]= (\mathbf{5a})_2$
 $(\mathbf{5a})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, dimer **5a** uzet iz kristalne strukture i četiri dodatna molekula vode

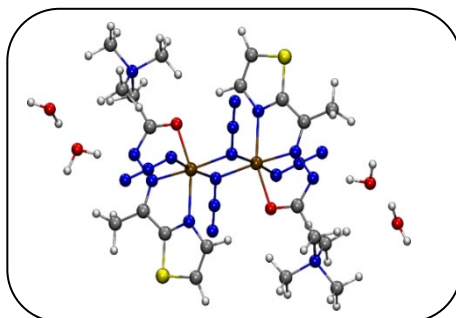
Slika 45. Model sistemi zasnovani na kristalnoj strukturi **5a**



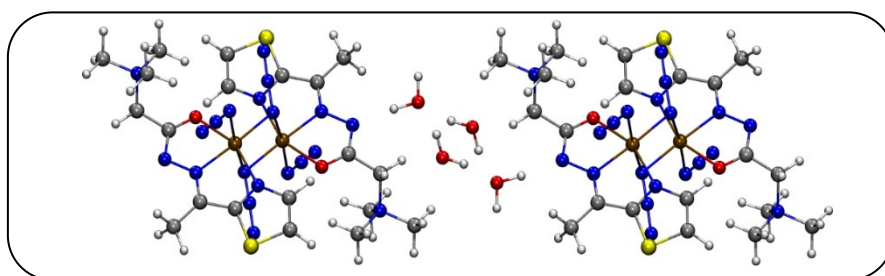
5b* $[\text{Ni}_2\text{L}^2_2(\mu\text{-}_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]$ kompleks iz odgovarajućih kristalnih struktura bez molekula H_2O



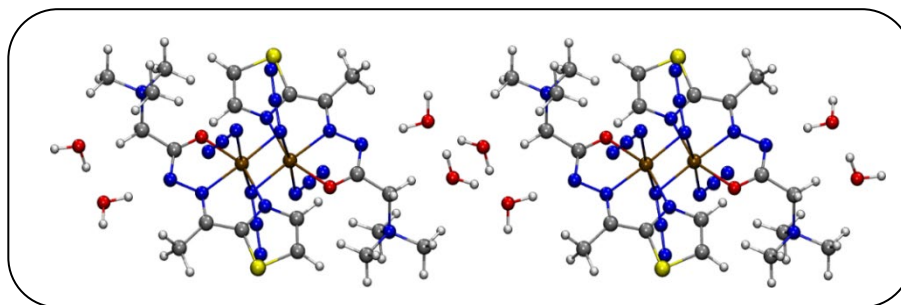
5b* kristalna struktura $[\text{Ni}_2\text{L}^2_2(\mu\text{-}_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$



5b kristalna struktura $[\text{Ni}_2\text{L}^2_2(\mu\text{-}_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$



$5\text{b}^* \text{--} (\text{H}_2\text{O})_4 \text{--} 5\text{b}^*$ dva molekula 5b^* povezana preko vodenog tetramera



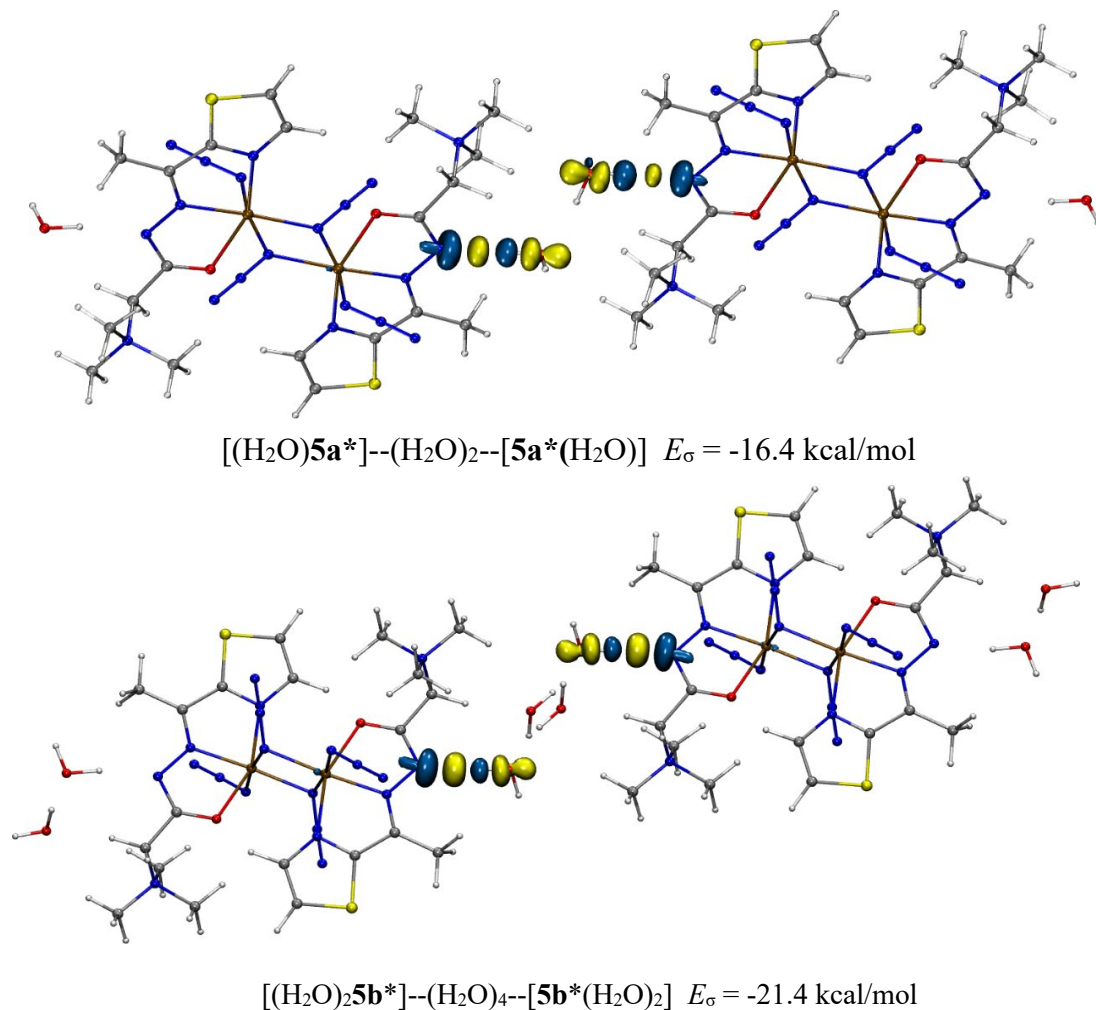
$[(\text{H}_2\text{O})_2 5\text{b}^*] \text{--} (\text{H}_2\text{O})_4 \text{--} [5\text{b}^*(\text{H}_2\text{O})_2] = (5\text{b})_2$ dva molekula 5b^* povezana preko vodenog tetramera

Slika 46. Model sisitemi zasnovani na kristalnoj strukturi **5b**

Rezultati pokazuju da u svim slučajevima, model sisitemi zasnovani na **5b** imaju niže energije od onih zasnovanih na **5a**. Takođe i u slučaju optimizovanih struktura **5a*** i **5b*** (na BP86-D4/TZP nivou teorije), optimizovana struktura **5b*** ima nižu energiju za 6,6 kcal/mol.

U cilju razumevanja uloge kristalnih molekula vode u strukturama **5a** i **5b**, ispitana je energija interakcije između dve monomerni jedinice $[\text{Ni}_2\text{L}^2_2(\mu-1,1-\text{N}_3)_2(\text{N}_3)_2]$ i vodenog klastera između njih, na model sistemima dobijenim iz rendgenskih struktura **5a** i **5b**. U **Tabeli S20** prikazani su rezultati EDA-analize.

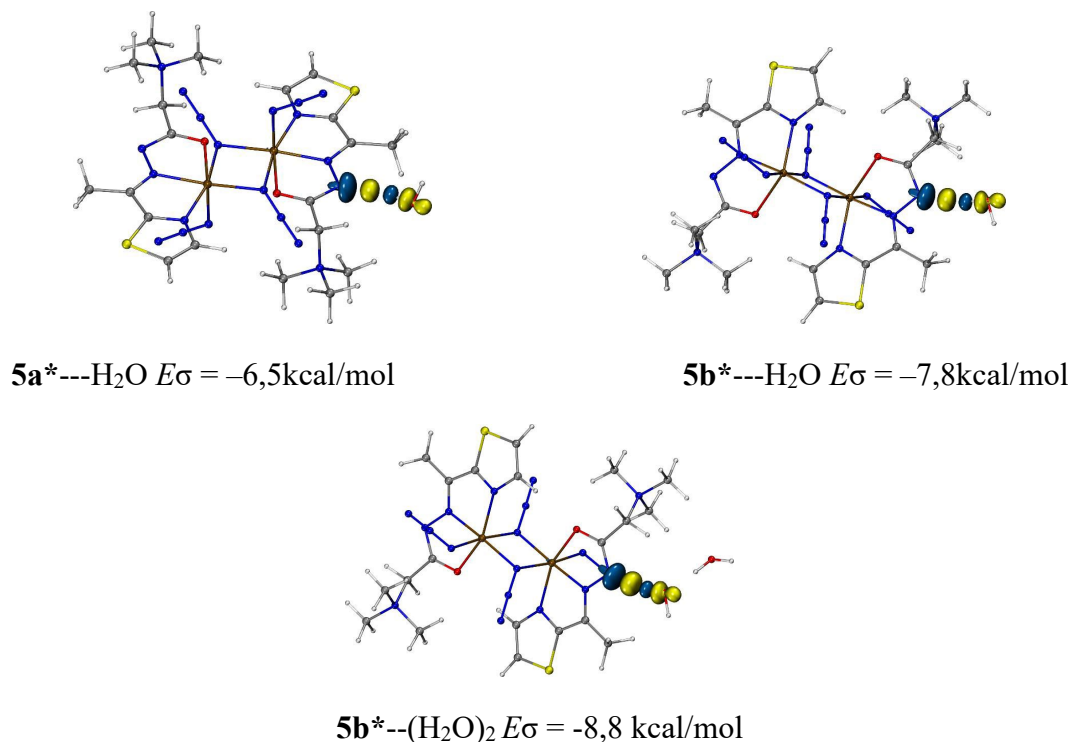
Energija interakcije između tri posmatrana fragmenata, je niža (tj. manje negativna) za model sistem preuzet iz **5a**, nego za model sistem preuzet iz **5b**. U svim strukturama, elektrostatička interakcija između odabranih fragmenata, doprinosi stabilizaciji oko 50%, orbitalna interakcija oko 35% stabilizacije i disperziona korekcija, koja takođe nije zanemarljiva, doprinosi oko 15% stabilizacije. NOCV analiza otkrila je da su dominantni kanali protoka elektronske gustine σ -kovalentne vodonične veze između vode i monomernih jedinica, **Slika 47**.



Slika 47. Najvažnije konture deformacione gustine iz EDA-NOCV analize interakcije monomernih struktura **5a** (gore) i **5b** (dole) sa H_2O . Njihovu važnost daje njihov energetski doprinos E_σ . Odliv/priliv naelektrisanja predstavljen je žutom/plavom bojom (izovrednost = 0,004 a.u.)

Ova σ kovalentna interakcija doprinosi 20% stabilizaciji sistemu zasnovanom na **5a** i 23% stabilizacije sistemu zasnovanom na **5b**. Preostali deo orbitalne stabilizacije je posledica polarizacije. Paulijeve interakcije i disperzione korekcije su slične, u oba model sistema zasnovana na **5a** i **5b**. Razlika u energijama interakcije u dimer modelima **5a** i **5b** potiču od elektrostatičkog doprinosa i σ

kovalentnosti. Dakle, EDA-NOCV analiza otkriva da dva dodatna molekula vode u **5b** imaju sinergistički efekat na interakciju između monomernih jedinica. Ovo je dodatno potvrđeno EDA-NOCV analizom interakcije molekula vode i monomernih jedinica (**5a***--H₂O, **5b***--H₂O, i **5b***--(H₂O)₂, Tabela S21, Slika 48).



Slika 48. Najvažnije konture deformacione gustine iz EDA-NOCV analize interakcije monomernih struktura **5a** (gore) i **5b** (dole) sa H₂O. Njihovu važnost daje njihov energetski doprinos E_{σ} . Odliv/priliv naelektrisanja predstavljen je žutom/plavom bojom (izovrednost = 0,004 a.u.)

Na osnovu prethodno navedenih proračuna, EDA-NOCV analize i izračunatih energija model sistema, pokazano je da kompleks **5b** predstavlja termodinamički prioritetnu strukturu i potvrđuje eksperimentalno dobijene podatke u kojima je kompleks **5b** dominantan proizvod. Osim toga dobijeni rezultati pokazuju važnost povezanosti eksperimentalne i računarske hemije u razumevanju strukture i osobina neorganskih kompleksa.

4.4. Magnetna merenja

4.4.1. Poređenje strukturnih i magnetnih parametara kompleksa 4, 5a i 5b

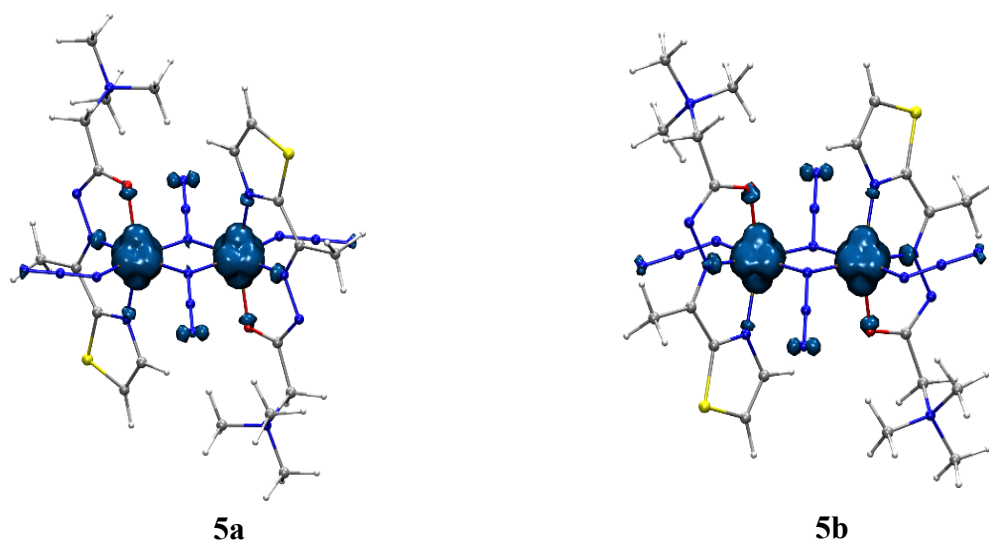
Konstanta kuplovanja J u binuklearnim kompleksima **4**, **5a** i **5b** izračunata je prema BS-DFT pristupu⁷⁵⁻⁷⁹ sa meta-hibridnim M06-2X i dvostruko hibridnim B2PLYP i PWPB95 funkcionalima (**Tabela 5**) koji otkrivaju feromagnetno kuplovanje između Ni(II) centrara bez obzira na korišćeni DFA. Date su i vrednosti samo za DFT za dvostruke hibride koje su vrlo slična sa izračunatim vrednostima i pokazuje visok procenat tačne razmene^{91,129}.

Table 5. Konstante kuplovanja J (u cm^{-1}), za **4**, **5a** i **5b** komplekse, izračunate sa M06-2X, B2PLYP i PWPB95 funkcionalima i upoređene sa eksperimentalno utvrđenim vrednostima. Za vrednosti dobijene dvostrukim hibridima B2PLYP i PWPB95 bez perturbacione korekcije data je takođe i samo DFT vrednost.

| Kompleks | Eksp. | B2PLYP - DFT | B2PLYP | PWPB95 - DFT | PWPB95 | M06-2X |
|-----------|-------|--------------|--------|--------------|--------|--------|
| 4 | | 31,35 | 19,24 | 29,77 | 19,40 | 26,72 |
| 5a | | 40,94 | 24,46 | 37,70 | 25,40 | 34,48 |
| 5b | 9,5 | 24,21 | 13,78 | 22,53 | 13,97 | 20,68 |

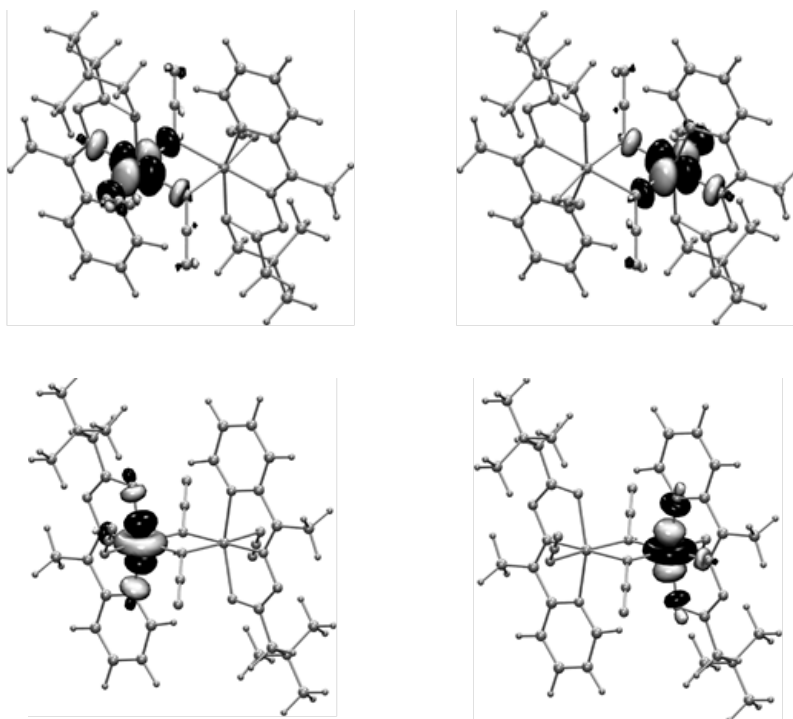
Konstanta kuplovanja J izračunata sa dvostruko-hibridnim funkcionalima bez perturbacione korekcije tj, samo DFT vrednosti, kod kompleksa **4** slična je sa izračunatim vrednostima za M06-2X. Razlog je veliki udeo tačne razmene u sva tri funkcionala: 54% u M06-2X, 53% u B2PLYP i 50% PWPB95. Kod kompleksa **5b** teorijski proračuni sa dvostruko-hibridnim funkcionalima B2PLYP i PWPB95 daju odlično slaganje sa eksperimentom. Perturbacijski doprinos J doprinosi antiferomagnetnom efektu, pa stoga snižava izračunatu J u odnosu samo na DFT vrednosti. Izračunata J , uklapa se u opseg očekivanih vrednosti za feromagnetno kuplovanje binuklearnih tetraazido Ni(II) kompleksa sa tridentatnim ili bis-tridentatnim ligandima ($1,9\text{--}36 \text{ cm}^{-1}$)²⁸⁻⁴¹.

Spinska gustina u osnovnom feromagnetnom stanju lokalizovana je oko Ni(II) centara, ali je uočena blaga delokalizacija prema direktno koordinovanim atomima liganda i terminalnim atomima azota mosnih azida (**Slika 49**). Svi atomi sa spinskom gustinom imaju isti znak, koji ukazuje na delokalizaciju spina kao primarni mehanizam izmene.

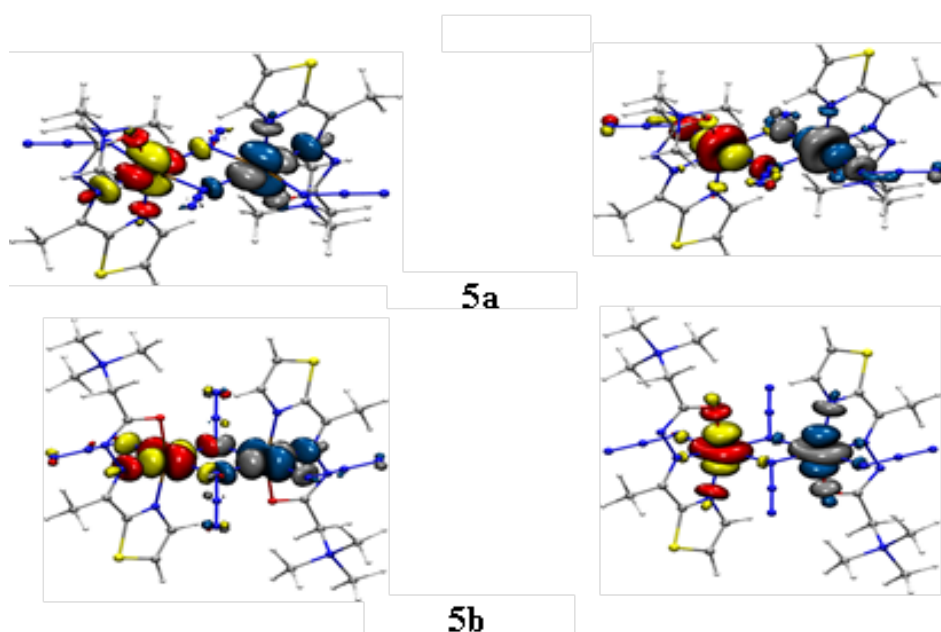


Slika 49. Grafički prikaz spinske gustine u visoko spinskom stanju binuklearnih kompleksa **5a** i **5b**. Izo-kontura je $0,01 \text{ e}/\text{\AA}^3$ sa plavim površinama koje predstavljaju α -spin.

Svaki Ni(II) centar nalazi se u oktaedarskom ligandnom okruženju i okarakterisan je spinskim multiplicitetom $S = 1$ (d^8 elektronska konfiguracija). Nespareni elektroni smešteni su u lokalne $d_x^2-d_y^2$ i d_z^2 orbitale i njihovo izračunato feromagnetno kuplovanje je posledica slabog preklapanja parova magnetnih orbitala. Izračunato preklapanje parova magnetnih orbitala kod kompleksa **4** je 0,00010 za prvi par i 0,00098 za drugi par, kod kompleksa **5a** 0,00026 za prvi par i 0,00169 za drugi par, dok kod kompleksa **5b** preklapanje parova magnetnih orbitala iznosi 0,00389 za prvi par i 0,00186 za drugi par. Parovi magnetnih orbitala¹⁶³ dobijeni iz BS-DFT proračuna za komplekse **4**, **5a** i **5b** prikazani su na **Slikama 50. i 51**. Slabo preklapanje između magnetnih orbitala u svakom paru, implicira malo antiferomagnetno kuplovanje^{28,164}.



Slika 50. Magnetne orbitale dobijene iz BS-DFT proračuna binuklearnog kompleksa **4**. Izo-kontura je $0,04 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

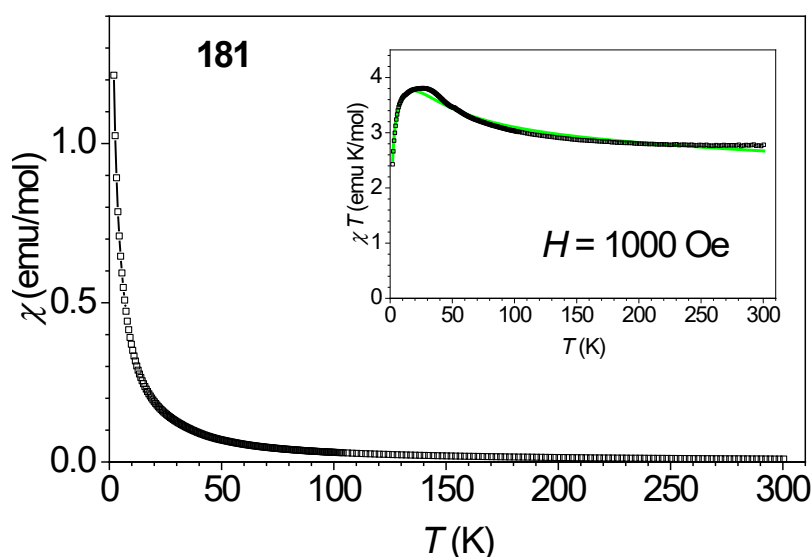


Slika. 51. Magnetne orbitale dobijene iz BS-DFT proračuna binuklearnih kompleksa **5a** i **5b**. α spin-orbitale su prikazane kao crveni(pozitivni)/žuti(negativni) reznjevi; β spin-orbitale su prikazane kao plavi(pozitivni)/sivi(negativni) reznjevi. Izo-kontura je $0,04 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

4.4.2. Magnetna svojstva kompleksa 5a i 5b

Zavisnost molarne susceptibilnosti χ i proizvoda $\chi \cdot T$ u temperaturnom intervalu od 0 do 300 K predstavljena je na **Slici 52**. Rezultati pokazuju da magnetna susceptibilnost kompleks **5b** kontinuirano raste kako se temperatura smanjuje sa 300 K na 2 K, i na prvi pogled liči na paramagnetik, tj. Kirijevu $1/T$ zavisnost.

Vrednost za $\chi \cdot T$ (umetnuta na **Slici 52**), koja bi trebala biti temperaturno nezavisna u slučaju idealne $1/T$ zavisnosti, otkriva zanimljivo magnetno ponašanje. Na 300 K vrednost za $\chi \cdot T$ iznosi 2,8 emu K/mol, a izračunati efektivni magnetni moment $\mu_{\text{eff}} = 3,3 \mu_B$ po molu Ni^{2+} jona. Dobijena vrednost se slaže sa tipičnim vrednostima dvovalentnih kompleksa Ni(II) sa orbitalnim doprinosom razlicitim od nule¹⁶⁵. Snižanjem temperature, proizvod $\chi \cdot T$ počinje da raste (ukazujući na dominantnu feromagnetnu interakciju u skladu sa teoretskim proračunima), dostižući maksimum na 26,5 K. Daljim hlađenje ispod 26 K proizvod $\chi \cdot T$ se smanjuje, otkrivajući dodatnu antiferomagnetnu interakciju u sistemu.



Slika 52. Magnetne susceptibilnost χ u zavisnosti od temperature i proizvoda $\chi \cdot T$ (umetnuti deo) kompleksa **5a** i **5b** mereno u magnetnom polju jačine $H = 1000$ Oe. Utačnjavanje sa funkcijom **2** prikazano je punom zelenom linijom.

Izmerena temperaturna zavisnost proizvoda $\chi \cdot T$ je odličan primer binuklearnog sistema sa feromagnetnom intramolekularnom interakcijom J i antiferomagnetnom međumolekulskom interakcijom J' između najbližih dimernih jedinica¹⁶⁶. Odgovarajući Hamiltonijan magnetne interakcije može se prikazati kao jednačina (2)¹⁶⁶:

$$H_{\text{int}} = -2J \mathbf{S}_A \mathbf{S}_B - zJ' \langle S_z \rangle S_z \quad (2)$$

gde je $S_A = S_B = 1$ za Ni(II) jone, z broj najbližih susednih jedinica ($z = 4$ za našu strukturu), dok drugi izraz opisuje međumolekulske interakcije J' u aproksimaciji molekularnog polja. Hamiltonian (2) vodi do temperaturno zavisne magnetne susceptibilnosti¹⁶⁶ koja se može opisati jednačinom (3):

$$\chi = \frac{N_A g^2 \mu_B^2 F(J, T)}{k_B T - zJ' F(J, T)} \quad (3)$$

gde konstante N_A , g , k_B , i μ_B imaju uobičajeno značenje. Za binuklearne Ni(II) jedinice, funkcija $F(J,T)$ glasi, jednačina (4):

$$F(J, T) = 2 \frac{e^x + 5e^{3x}}{1 + 3e^x + 5e^{3x}} \quad (4)$$

sa $x = 2J/(k_B T)$. Najbolje uklapanje eksperimentalnih podataka koristeći funkciju temperaturno zavisne magnetne susceptibilnosti¹⁶⁶, jednačina (3), u obliku proizvoda $\chi T(T)$ dobijeno je sa parametrima $g = 2,3$; $J = 9.5 \text{ cm}^{-1}$; $J' = -0.12 \text{ cm}^{-1}$ i prikazano je kao puna zelena linija na **Slici 44**.

5. ZAKLJUČAK

Kompleksi Cu(II) (**1**, **2** i **3**) i Ni(II) (**4**, **5a** i **5b**) sintetisani su i okarakterisani infracrvenom spektroskopijom, elementalnom analizom i rendgenskom strukturnom analizom. Kod kompleksnog jedinjenja Cu(II) hidrazonski ligand, kondenzacioni derivat Žirarovog T reagensa i 2-acetilpiridina, koordinovan je tridentatno preko NNO atoma u deprotonovanom, formalno neutralnom cviterjonskom obliku. Geometrija oko Cu(II) jona kod mononuklearnih kompleksa (**1** i **2**) može biti opisana i kao iskrivljeno kvadratno-planarna i kao iskrivljeno kvadratno-piramidalna. Koordinacija oko Cu(II) zavisi od prirode koordinacije BF_4^- , NO_3^- i ClO_4^- za Cu(II) jon (kompleks $[\text{CuL}^1\text{Cl}]\text{ClO}_4$ je predhodno sintetisan²³). Drugim rečima koordinaciona geometrija zavisice od taga da li BF_4^- , NO_3^- i ClO_4^- posmatramo kao kontra-jone ili kao ligande. Teorijski proračuni (DFT) pokazali su da kod sva tri mononuklearna kompleksa postoji slaba koordinaciona veza za Cu(II) koja je izrazitog jonskog karaktera. Stoga strukture možemo delimično posmatrati i kao $[\text{CuL}^1\text{ClX}](\text{L}^1 = (E)\text{-}N,N,N\text{-trimetil-2-okso-2-(2-(1-(piridin-2-il)etiliden)hidrazinil)etan-1-amin})$, gde je $\text{X} = \text{BF}_4^-$, NO_3^- i ClO_4^- . Bitno je naglasiti da je ova veza toliko slaba u rastvoru tako da konduktometrijska merenja ne bi mogla da pomognu u određivanju tačne strukture u čvrstom stanju. U slučaju binuklearnog kompleksa $[\text{Cu}_2\text{L}^1_2\text{Cl}_2](\text{BF}_4)_2$ (**3**) jasno je da je BF_4^- kontra-jon i njegov položaj u monokristalu je posledica vodoničnog vezivanja za ligand L^1 . U skladu sa eksperimentalnim rezultatima, DFT proračuni su pokazali da kompleks **3** postoji kao binuklearna vrsta, kod koje su dva Cu(II) jona međusobno povezana mosnim Cl^- ligandima.

Binuklearni kompleks Ni(II) (**4**) sastava $[\text{Ni}_2\text{L}^1(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L}^1 = (E)\text{-}N,N,N\text{-trimetil-2-okso-2-(2-(1-(piridin-2-il)etiliden)hidrazinil)etan-1-amin}$) kristališe u kristalnom sistemu koji je triklinični sa prostornom grupom $P\text{-}1$. Centri Ni(II) su heksakoordinovani za tridentatni heteroaromatični hidrazonski ligand, jedan terminalni azido ligand i dva mosna EO azido liganda. DFT proračuni bazirani na kristalnoj strukturi kompleksa **4** pokazali su da između metalnih centara postoji feromagnetno kuplovanje, nezavisno od primenjenih funkcionala. Izračunata vrednost kuplovanja u saglasnosti je sa feromagnetnim binuklearnim tetraazido kompleksima Ni(II) sličnih struktura.

U reakciji liganda $(E)\text{-}N,N,N\text{-trimetil-2-okso-2-(2-(1-(tiazol-2-il)etiliden)hidrazinil)etan-1-aminijumhlorida}$, (HL^2Cl) sa nikel(II)-hloridom heksahidratom u natrijum-azidom (1 : 1 : 3 molski odnos) u smeši rastvarača MeOH/ CH_3CN dobijeni su binuklearni, dvostuko „*end-on*“ premošćeni azido ligandima, kompleksi sastava $[\text{Ni}_2\text{L}^2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5a**) i $[\text{Ni}_2\text{L}^2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**5b**). Kompleks **5a** pronađen je samo u tragovima (par kristala). Kompleks **5a** kristališe kao dihidrat u trikliničnom kristalnom sistemu sa prostornom grupom $P\text{-}1$, dok kompleks **5b** kristališe kao tetrahidrat u monokliničnom kristalnom sistemu sa prostornom grupom $P2_1/c$. Svaki Ni(II) centar je heksakoordiniran sa tridentatnom Šifovom bazom i tri azido grupe. Jedan azido ligand je terminalan dok su dva „*end-on*“ mosna. Merenje temperaturno zavisne magnetne susceptibilnosti utvrđeno je da su intramolekulske interakcije između Ni(II) centara feromagnetne. Vrednost J parametra, veličine uglova $\text{Ni-N}_{\text{azido}(eo)}\text{-Ni}$, i dužine veza $\text{Ni-N}_{\text{azido}(eo)}$ i Ni-Ni u saglasnosti su sa 17 feromagnetnih binuklearnih tetra azido Ni(II) kompleksa pronađenih u CSD bazi podataka. Detaljno BS-DFT ispitivanje pokazalo je važnost izbora DFT funkcionala pri izračunavanju J parametra kod „*end-on*“ azido mosnih binuklearnih Ni(II) kompleksa. Prilikom teorijskog izračunavanja J parametra korišćena su tri funkcionala (meta-hibridni M06-2X i dvostruko hibridni B2PLYP i PWPB95 funkcionali) koji su se u validacionoj studiji⁹¹ pokazali kao najpogodniji kod strukturno sličnih binuklearnih Ni(II) kompleksa.

LITERATURA

- [1] Katarina Anđelković, Andrej Pevec, Sonja Grubišić, Iztok Turel, Božidar Čobeljić, Milica R. Milenković, Tanja Keškić, and Dušanka Radanović. 2018. Crystal structures and DFT calculations of mixed chloride-azide zinc(II) and chloride-isocyanate cadmium(II) complexes with the condensation product of 2-quinolinecarboxaldehyde and Girard's T reagent. *Journal of Molecular Structure* 1162, (June 2018), 63–70. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.02.074>
- [2] Magdy Shebl, Akila A. Saleh, Saied M. E. Khalil, Magdah Dawy, and Amira A. M. Ali. 2021. Synthesis, spectral, magnetic, DFT calculations, antimicrobial studies and phenoxazinone synthase biomimetic catalytic activity of new binary and ternary Cu(II), Ni(II) and Co(II) complexes of a tridentate ONO hydrazone ligand. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry* 51, 2 (February 2021), 195–209. DOI:<https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1770794>
- [3] Danuta S. Kalinowski, Philip C. Sharpe, Paul V. Bernhardt, and Des R. Richardson. 2007. Design, Synthesis, and Characterization of New Iron Chelators with Anti-Proliferative Activity: Structure–Activity Relationships of Novel Thiohydrazone Analogues. *J. Med. Chem.* 50, 24 (November 2007), 6212–6225. DOI:<https://doi.org/10.1021/jm070839q>
- [4] Roghayeh Fekri, Mehdi Salehi, Asadollah Asadi, and Maciej Kubicki. 2019. Synthesis, characterization, anticancer and antibacterial evaluation of Schiff base ligands derived from hydrazone and their transition metal complexes. *Inorganica Chimica Acta* 484, (January 2019), 245–254. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.09.022>
- [5] Edyta Raczuk, Barbara Dmochowska, Justyna Samaszko-Fiertek, and Janusz Madaj. 2022. Different Schiff Bases—Structure, Importance and Classification. *Molecules* 27, 3 (January 2022), 787. DOI:<https://doi.org/10.3390/molecules27030787>
- [6] Tom Mitzel. *Interactive Organic Chemistry*. Trinity College, Hartford, Ct. Retrieved from [http://healy.create.stedwards.edu/Chemistry/CHEM30/organicCD\(Mitzel\)/chapter6/pages33and34/page33and34.htm](http://healy.create.stedwards.edu/Chemistry/CHEM30/organicCD(Mitzel)/chapter6/pages33and34/page33and34.htm)
- [7] Wenling Qin, Sha Long, Mauro Panunzio, and Stefano Biondi. 2013. Schiff Bases: A Short Survey on an Evergreen Chemistry Tool. *Molecules* 18, 10 (October 2013), 12264–12289. DOI:<https://doi.org/10.3390/molecules181012264>
- [8] Indu Bala, Kiran Singh, Ramesh Kataria, and Meena Sindhu. 2023. Synthesis, crystal studies, antimicrobial activity, and BSA binding studies of metal complexes derived from pyridyl-based hydrazone: Multi-spectroscopic and DFT approach. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 175, (April 2023), 111191. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jpics.2022.111191>
- [9] Antonio de la Hoz, Ibon Alkorta, and José Elguero. 2021. The mechanism of the reaction of hydrazines with α,β -unsaturated carbonyl compounds to afford hydrazones and 2-pyrazolines (4,5-dihydro-1H-pyrazoles): Experimental and theoretical results. *Tetrahedron* 97, (September 2021), 132413. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.tet.2021.132413>

- [10] Vukadin Leovac, Ljiljana Vojinovic, Katalin Mesaros-Secenji, and Valerija Cesljevic. 2003. Transition metal complexes with thiosemicarbazide-based ligands, part 46: Synthesis and physico-chemical characterization of mixed ligand cobalt(III)-complexes with salicylaldehyde semi-, thiosemi- an. *J Serb Chem Soc* 68, 12 (2003), 919–927. DOI:<https://doi.org/10.2298/JSC0312919L>
- [11] Katarina Anđelković, Dušan Sladić, Alessia Bacchi, Giancarlo Pelizzi, Nenad Filipović, and Miloš Rajković. 2005. Synthesis, and biological evaluation of complexes based on thiosemicarbazone ligand. *Transition Met Chem* 30, 2 (March 2005), 243–250. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11243-004-3173-1>
- [12] Douglas X. West, Anthony E. Liberta, Subhash B. Padhye, Rajeev C. Chikate, Pramila B. Sonawane, Avinash S. Kumbhar, and Ratnamala G. Yerande. 1993. Thiosemicarbazone complexes of copper(II): structural and biological studies. *Coordination Chemistry Reviews* 123, 1–2 (February 1993), 49–71. DOI:[https://doi.org/10.1016/0010-8545\(93\)85052-6](https://doi.org/10.1016/0010-8545(93)85052-6)
- [13] Katarina Anđelković, Dušan Sladić, Alessia Bacchi, Giancarlo Pelizzi, Nenad Filipović, and Miloš Rajković. 2005. Complexes of iron(II), iron(III) and zinc(II) with condensation derivatives of 2-acetylpyridine and oxalic or malonic dihydrazide. Crystal structure of tris[(1-(2-pyridyl)ethylidene)hydrazine]iron(II) perchlorate. *Transition Met Chem* 30, 2 (March 2005), 243–250. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11243-004-3173-1>
- [14] N. V. Gerbeleu, V. B. Arion, and John P. Burgess. 2008. *Template Synthesis of Macrocyclic Compounds* (1., Auflage, neue Ausg ed.). Wiley-VCH, Weinheim.
- [15] Xin Su and Ivan Aprahamian. 2014. Hydrazone-based switches, metallo-assemblies and sensors. *Chem. Soc. Rev.* 43, 6 (2014), 1963. DOI:<https://doi.org/10.1039/c3cs60385g>
- [16] Walid Sharmoukh, Meram S. Abdelrahman, Elkhabyry Shaban, and Tawfik A. Khattab. 2022. Metallochromic Hydrazone-Based Chemosensor with Application in a Colorimetric Paper Strip for Selective Detection of Cu²⁺. *ChemistrySelect* 7, 28 (July 2022). DOI:<https://doi.org/10.1002/slct.202200811>
- [17] P.C. Sharma, D. Sharma, A. Sharma, N. Saini, R. Goyal, M. Ola, R. Chawla, and V.K. Thakur. 2020. Hydrazone comprising compounds as promising anti-infective agents: chemistry and structure-property relationship. *Materials Today Chemistry* 18, (December 2020), 100349. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100349>
- [18] Tesfay Gebretsadik, Qianqian Yang, Jinjiang Wu, and Jinkui Tang. 2021. Hydrazone based spin crossover complexes: Behind the extra flexibility of the hydrazone moiety to switch the spin state. *Coordination Chemistry Reviews* 431, (March 2021), 213666. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213666>
- [19] Jolaine Galindo Betancourth, Jorge A. Castaño, Renso Visbal, and Manuel N. Chaur. 2022. Versatility of the Amino Group in Hydrazone-Based Molecular and Supramolecular Systems. *European J Organic Chem* 2022, 28 (July 2022). DOI:<https://doi.org/10.1002/ejoc.202200228>

- [20] Joan Ribas, Albert Escuer, Montserrat Monfort, Ramon Vicente, Roberto Cortés, Luis Lezama, and Teófilo Rojo. 1999. Polynuclear NiII and MnII azido bridging complexes. Structural trends and magnetic behavior. *Coordination Chemistry Reviews* 193–195, (October 1999), 1027–1068. DOI:[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00051-X](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00051-X)
- [21] Eliseo Ruiz, Joan Cano, Santiago Alvarez, and Pere Alemany. 1998. Magnetic Coupling in End-On Azido-Bridged Transition Metal Complexes: A Density Functional Study. *J. Am. Chem. Soc.* 120, 43 (November 1998), 11122–11129. DOI:<https://doi.org/10.1021/ja981661n>
- [22] B. Machura, J.G. Małecki, A. Świtlicka, I. Nawrot, and R. Kruszynski. 2011. Copper(II) complexes of bis(pyrazol-1-yl)methane – Synthesis, spectroscopic characterization, X-ray structure and DFT calculations. *Polyhedron* 30, 5 (March 2011), 864–872. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.12.019>
- [23] Milica R. Milenković, Argyro T. Papastavrou, Dušanka Radanović, Andrej Pevec, Zvonko Jagličić, Matija Zlatař, Maja Gruden, Georgios C. Vougioukalakis, Iztok Turel, Katarina Anđelković, and Božidar Čobeljić. 2019. Highly-efficient N-arylation of imidazole catalyzed by Cu(II) complexes with quaternary ammonium-functionalized 2-acetylpyridine acylhydrazone. *Polyhedron* 165, (June 2019), 22–30. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.03.001>
- [24] Subrata Naiya, Chaitali Biswas, Michael G. B. Drew, Carlos J. Gómez-García, Juan M. Clemente-Juan, and Ashutosh Ghosh. 2010. A Unique Example of Structural and Magnetic Diversity in Four Interconvertible Copper(II)–Azide Complexes with the Same Schiff Base Ligand: A Monomer, a Dimer, a Chain, and a Layer. *Inorg. Chem.* 49, 14 (July 2010), 6616–6627. DOI:<https://doi.org/10.1021/ic1005456>
- [25] Jiong-Peng Zhao, Bo-Wen Hu, E. C. Sañudo, Qian Yang, Yong-Fei Zeng, and Xian-He Bu. 2009. Tuning the Structure and Magnetism of Azido-Mediated Cu^{II} Systems by Coligand Modifications. *Inorg. Chem.* 48, 6 (March 2009), 2482–2489. DOI:<https://doi.org/10.1021/ic802066a>
- [26] Li-Fang Zhang, Ming-Ming Yu, Zhong-Hai Ni, Ai-Li Cui, and Hui-Zhong Kou. 2011. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a one-dimensional copper(II) polymer bridged by different double end-on azide bridges. *Journal of Molecular Structure* 1006, 1–3 (December 2011), 629–634. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.10.017>
- [27] Chong-Bin Tian, Zhi-Hua Li, Jian-Di Lin, Shu-Ting Wu, Shao-Wu Du, and Ping Lin. 2010. Cluster-Based Cu^{II}–Azide Polymers: Synthesis, Structure, Magnetic Properties, and Effect of Polyamines on Crystal Structures. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010, 3 (January 2010), 427–437. DOI:<https://doi.org/10.1002/ejic.200900776>
- [28] Mima Č. Romanović, Božidar R. Čobeljić, Andrej Pevec, Iztok Turel, Vojislav Spasojević, Arshak A. Tsaturyan, Igor N. Shcherbakov, Katarina K. Anđelković, Marina Milenković, Dušanka Radanović, and Milica R. Milenković. 2017. Synthesis, crystal structure, magnetic properties and DFT study of dinuclear Ni(II) complex with the condensation product of 2-quinolinecarboxaldehyde and Girard's T reagent. *Polyhedron* 128, (May 2017), 30–37. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.02.039>

- [29] Sumana Sarkar, Amrita Mondal, Mohamed Salah El Fallah, Joan Ribas, Deepak Chopra, Helen Stoeckli-Evans, and Kajal Krishna Rajak. 2006. Synthesis, structure and magnetic properties of two end-on double azido bridged nickel(II) dinuclear entities incorporating N,N,N-coordinating tridentate reduced Schiff base ligands. *Polyhedron* 25, 1 (January 2006), 25–30. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.poly.2005.06.059>
- [30] He-Dong Bian, Wen Gu, Qing Yu, Shi-Ping Yan, Dai-Zheng Liao, Zong-Hui Jiang, and Peng Cheng. 2005. Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of three nickel(II) complexes with the tridentate ligand N,N-dimethyl-N'-(pyrid-2-ylmethyl)-ethylenediamine. *Polyhedron* 24, 15 (October 2005), 2002–2008. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.poly.2005.06.011>
- [31] Shengli Liang, Zhiliang Liu, Naren Liu, Caiming Liu, Xiaowei Di, and Jun Zhang. 2010. Structural determinations and magnetic studies of two new binuclear complexes: azido-bridged Ni(II) dimer and di-(μ -hydroxo)-bridged Cr(III) dimer. *Journal of Coordination Chemistry* 63, 19 (October 2010), 3441–3452. DOI:<https://doi.org/10.1080/00958972.2010.512386>
- [32] Salah S. Massoud, Febee R. Louka, Yasser K. Obaid, Ramon Vicente, Joan Ribas, Roland C. Fischer, and Franz A. Mautner. 2013. Metal ions directing the geometry and nuclearity of azido-metal(ii) complexes derived from bis(2-(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)ethyl)amine. *Dalton Trans.* 42, 11 (2013), 3968–3978. DOI:<https://doi.org/10.1039/c2dt32540c>
- [33] Roberto Cortés, J. I. Ruiz de Larramendi, Luis Lezama, Teófilo Rojo, Karnele Urriaga, and M. Isabel Arriortua. 1992. Synthesis, structural, spectroscopic and magnetic studies of two azido and thiocyanato nickel(II) dinuclear complexes with ferromagnetic interactions. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 18 (1992), 2723–2728. DOI:<https://doi.org/10.1039/DT9920002723>
- [34] M. Gotzone Barandika, Roberto Cortés, Luis Lezama, M. Karnele Urriaga, M. Isabel Arriortua, and Teófilo Rojo. 1999. Synthesis and magnetostructural characterization of two ferromagnetic nickel(II) dimers. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 17 (1999), 2971–2976. DOI:<https://doi.org/10.1039/a903558c>
- [35] Albert Escuer, Ramon Vicente, Joan Ribas, and Xavier Solans. 1995. Magnetic Transition and Structural Asymmetrization in the Ferromagnetic Compound [$\text{Ni}_2(\text{Medpt})_2(\text{N}_3)_2$](μ -(1,1-N₃)₂), an Example of a Dynamic Second-Order Jahn-Teller Effect. *Inorg. Chem.* 34, 7 (March 1995), 1793–1798. DOI:<https://doi.org/10.1021/ic00111a029>
- [36] Ankita Solanki, Montserrat Monfort, and Sujit Baran Kumar. 2013. Mononuclear thiocyanate containing nickel(II) and binuclear azido bridged nickel(II) complexes of N₄-coordinate pyrazole based ligand: Syntheses, structures and magnetic properties. *Journal of Molecular Structure* 1050, (October 2013), 197–203. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.07.036>
- [37] Soumendranath Nandi, Debashis Bannerjee, Jian-Sung Wu, Tian-Huey Lu, Alexandra M. Z. Slawin, John Derek Woollins, Joan Ribas, and Chittaranjan Sinha. 2009. Thioether Bonded Nickel(II)-Azoimidazole Complexes: Structures, Spectra and Electrochemical Oxidation to the Nickel(III) State. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009, 26 (September 2009), 3972–3981. DOI:<https://doi.org/10.1002/ejic.200900423>

- [38] Ah Rim Jeong, Jong Won Shin, Jong Hwa Jeong, Kwon Hee Bok, Cheal Kim, Donghyun Jeong, Jaeheung Cho, Shinya Hayami, and Kil Sik Min. 2017. Dinuclear Iron(III) and Nickel(II) Complexes Containing *N*-(2-Pyridylmethyl)-*N'*-(2-hydroxyethyl)ethylenediamine: Catalytic Oxidation and Magnetic Properties. *Chem. Eur. J.* 23, 13 (March 2017), 3023–3033. DOI:<https://doi.org/10.1002/chem.201604498>
- [39] Ah Rim Jeong, Jihye Choi, Yuki Komatsumar, Shinya Hayami, and Kil Sik Min. 2017. Ferromagnetic dinuclear nickel(II) complexes bridged by azide ions. *Inorganic Chemistry Communications* 86, (December 2017), 66–69. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2017.09.023>
- [40] Soma Deoghoria, Sushama Sain, Monica Soler, W.T Wong, George Christou, Sujit K Bera, and Swapan K Chandra. 2003. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a new ferromagnetic nickel(II) dimer derived from a hexadentate Schiff base ligand. *Polyhedron* 22, 2 (January 2003), 257–262. DOI:[https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(02\)01336-0](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(02)01336-0)
- [41] Sushama Sain, Soumitra Bid, A. Usman, Hoong-Kun Fun, Guillem Aromí, Xavier Solans, and Swapan K. Chandra. 2005. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a mononuclear and a ferromagnetically coupled dinuclear nickel(II) complex derived from a hexadentate Schiff base ligand. *Inorganica Chimica Acta* 358, 12 (August 2005), 3362–3368. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ica.2005.05.011>
- [42] Albert Escuer and Guillem Aromí. 2006. Azide as a Bridging Ligand and Magnetic Coupler in Transition Metal Clusters. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006, 23 (December 2006), 4721–4736. DOI:<https://doi.org/10.1002/ejic.200600552>
- [43] Franz A. Mautner, Beate Sudy, Christian Berger, Roland C. Fischer, and Ramon Vicente. 2012. Synthesis, structural and magnetic study of two new alternating 1D azido-bridged cobalt(II) complexes. *Polyhedron* 42, 1 (July 2012), 95–101. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.04.039>
- [44] Anastasia N. Georgopoulou, Catherine P. Raptopoulou, Vassilis Psycharis, Rafael Ballesteros, Belén Abarca, and Athanassios K. Boudalis. 2009. Ferromagnetic Cu^{II}₄, Co^{II}₄, and Ni^{II}₆ Azido Complexes Derived from Metal-Assisted Methanolysis of Di-2,6-(2-pyridylcarbonyl)pyridine. *Inorg. Chem.* 48, 7 (April 2009), 3167–3176. DOI:<https://doi.org/10.1021/ic900115c>
- [45] Hui-Zhong Kou, Shoko Hishiya, and Osamu Sato. 2008. Pseudohalide-bridged five-coordinate Ni(II) or Co(II) complexes with bulky bidentate ligands: Magneto-structural relationship. *Inorganica Chimica Acta* 361, 8 (June 2008), 2396–2406. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ica.2007.12.018>
- [46] Mima Č. Romanović, Milica R. Milenković, Andrej Pevec, Iztok Turel, Vojislav Spasojević, Sonja Grubišić, Dušanka Radanović, Katarina Anđelković, and Božidar Čobeljić. 2018. Crystal structures, magnetic properties and DFT study of cobalt(II) azido complexes with the condensation product of 2-quinolinecarboxaldehyde and Girard's T reagent. *Polyhedron* 139, (January 2018), 142–147. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.10.018>
- [47] Phalguni Chaudhuri, Rita Wagner, Sumit Khanra, and Thomas Weyhermüller. 2006. Ferromagnetic vs. antiferromagnetic coupling in bis(μ_2 -1,1-azido)dinickel(II) complexes with syn- and anti-conformations of the end-on azide bridges. *Dalton Trans.* 41 (2006), 4962–4968. DOI:<https://doi.org/10.1039/B610308A>

- [48] Rodrigo A. de Souza, Alessandra Stevanato, Oswaldo Treu-Filho, Adelino V.G. Netto, Antonio E. Mauro, Eduardo E. Castellano, Iracilda Z. Carlos, Fernando R. Pavan, and Clarice Q.F. Leite. 2010. Antimycobacterial and antitumor activities of Palladium(II) complexes containing isonicotinamide (isn): X-ray structure of trans-[Pd(N3)2(isn)2]. *European Journal of Medicinal Chemistry* 45, 11 (November 2010), 4863–4868. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2010.07.057>
- [49] Behrouz Shaabani, Ali Akbar Khandar, Michal Dusek, Michaela Pojarova, Miguel Anxo Maestro, Rabindranath Mukherjee, and Farzaneh Mahmoudi. 2014. Synthesis, crystal structures, antimicrobial activities, and DFT calculations of two new azido nickel(II) complexes. *Journal of Coordination Chemistry* 67, 12 (June 2014), 2096–2109. DOI:<https://doi.org/10.1080/00958972.2014.936859>
- [50] Milica Milenković, Andrej Pevec, Iztok Turel, Marina Milenković, Božidar Čobeljić, Dušan Sladić, Natalija Krstić, and Katarina Anđelković. 2015. Synthesis, crystal structures, and antimicrobial activity of square-planar chloride and isocyanate Ni(II) complexes with the condensation product of 2-(diphenylphosphino)benzaldehyde and Girard's T reagent. *Journal of Coordination Chemistry* 68, 16 (August 2015), 2858–2870. DOI:<https://doi.org/10.1080/00958972.2015.1055260>
- [51] Subrata Kumar Dey, Nijhuma Mondal, M. Salah El Fallah, Ramon Vicente, Albert Escuer, Xavier Solans, M. Font-Bardía, T. Matsushita, V. Gramlich, and Samiran Mitra. 2004. Crystal Structure and Magnetic Interactions in Nickel(II) Dibridged Complexes Formed by Two Azide Groups or by Both Phenolate Oxygen–Azide, –Thiocyanate, –Carboxylate, or –Cyanate Groups. *Inorg. Chem.* 43, 7 (April 2004), 2427–2434. DOI:<https://doi.org/10.1021/ic0352553>
- [52] Madhusudan Nandy, Shyamapada Shit, Eugenio Garribba, Carlos J. Gómez-García, and Samiran Mitra. 2015. Double azido/cyanato bridged copper(II) dimers incorporating tridentate nitrogen donors Schiff base: Structure, EPR and magnetic studies. *Polyhedron* 102, (December 2015), 137–146. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.07.034>
- [53] Raúl Díaz-Torres and Santiago Alvarez. 2011. Coordinating ability of anions and solvents towards transition metals and lanthanides. *Dalton Trans.* 40, 40 (2011), 10742. DOI:<https://doi.org/10.1039/c1dt11000d>
- [54] Michael R. Rosenthal. 1973. The myth of the non-coordinating anion. *J. Chem. Educ.* 50, 5 (May 1973), 331. DOI:<https://doi.org/10.1021/ed050p331>
- [55] Malcolm A. Halcrow. 2013. Jahn–Teller distortions in transition metal compounds, and their importance in functional molecular and inorganic materials. *Chem. Soc. Rev.* 42, 4 (2013), 1784–1795. DOI:<https://doi.org/10.1039/C2CS35253B>
- [56] Maja Gruden-Pavlović, Matija Zlatar, Carl-Wilhelm Schläpfer, and Claude Daul. 2010. DFT study of the Jahn–Teller effect in Cu(II) chelate complexes. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 954, 1–3 (August 2010), 80–85. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.theochem.2010.03.031>
- [57] Fu-Chen Liu, Yong-Fei Zeng, Jian-Rong Li, Xian-He Bu, Hong-Jie Zhang, and Joan Ribas. 2005. Novel 3-D Framework Nickel(II) Complex with Azide, Nicotinic Acid, and Nicotinate(1–) as Coligands: Hydrothermal Synthesis, Structure, and Magnetic Properties. *Inorg. Chem.* 44, 21 (October 2005), 7298–7300. DOI:<https://doi.org/10.1021/ic051030b>

- [58] Joan Ribas, Montserrat Monfort, Carmen Diaz, Carles Bastos, and Xavier Solans. 1994. Ferromagnetic nickel(II) polynuclear complexes with end-on azido as bridging ligand. The first nickel(II)-azido one-dimensional ferromagnetic systems. *Inorg. Chem.* 33, 3 (February 1994), 484–489. DOI:<https://doi.org/10.1021/ic00081a015>
- [59] Milica R. Milenković, Božidar Čobeljić, Katarina Anđelković, and Iztok Turel. 2018. Molecular Structures and Spin-States of Pseudohalide Metal Complexes with Hydrazones of Girard's T Reagent. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018, 7 (February 2018), 838–846. DOI:<https://doi.org/10.1002/ejic.201701387>
- [60] Božidar Čobeljić, Andrej Pevec, Stepan Stepanović, Milica R. Milenković, Iztok Turel, Maja Gruden, Dušanka Radanović, and Katarina Anđelković. 2018. Structural diversity of isothiocyanato Cd(II) and Zn(II) Girard's T hydrazone complexes in solution and solid state: effect of H-bonding on coordination number and supramolecular assembly of Cd(II) complex in solid state. *Struct Chem* 29, 6 (December 2018), 1797–1806. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11224-018-1155-8>
- [61] Božidar Čobeljić, Iztok Turel, Andrej Pevec, Zvonko Jagličić, Dušanka Radanović, Katarina Anđelković, and Milica R. Milenković. 2018. Synthesis, structures and magnetic properties of octahedral Co(III) complexes of heteroaromatic hydrazones with tetraisothiocyanato Co(II) anions. *Polyhedron* 155, (November 2018), 425–432. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.08.070>
- [62] Božidar Čobeljić, Andrej Pevec, Zvonko Jagličić, Milica Milenković, Iztok Turel, Dušanka Radanović, Marina Milenković, and Katarina Anđelković. 2018. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of isothiocyanato Fe(III) Girard's T hydrazone complex. *J Serb Chem Soc* 83, 12 (2018), 1327–1337. DOI:<https://doi.org/10.2298/JSC180828079C>
- [63] Nevena Stevanović, Matija Zlatar, Irena Novaković, Andrej Pevec, Dušanka Radanović, Ivana Z. Matić, Marija Đorđić Crnogorac, Tatjana Stanojković, Miroslava Vujčić, Maja Gruden, Dušan Sladić, Katarina Anđelković, Iztok Turel, and Božidar Čobeljić. 2022. Cu(II), Mn(II) and Zn(II) complexes of hydrazones with a quaternary ammonium moiety: synthesis, experimental and theoretical characterization and cytotoxic activity. *Dalton Trans.* 51, 1 (2022), 185–196. DOI:<https://doi.org/10.1039/D1DT03169D>
- [64] Nevena Stevanović, Paolo Pio Mazzeo, Alessia Bacchi, Ivana Z. Matić, Marija Đorđić Crnogorac, Tatjana Stanojković, Miroslava Vujčić, Irena Novaković, Dušanka Radanović, Maja Šumar-Ristović, Dušan Sladić, Božidar Čobeljić, and Katarina Anđelković. 2021. Synthesis, characterization, antimicrobial and cytotoxic activity and DNA-binding properties of d-metal complexes with hydrazones of Girard's T and P reagents. *J Biol Inorg Chem* 26, 8 (December 2021), 863–880. DOI:<https://doi.org/10.1007/s00775-021-01893-5>
- [65] Temiloluwa T. Adejumo, Nikolaos V. Tzouras, Leandros P. Zorba, Dušanka Radanović, Andrej Pevec, Sonja Grubišić, Dragana Mitić, Katarina K. Anđelković, Georgios C. Vougioukalakis, Božidar Čobeljić, and Iztok Turel. 2020. Synthesis, Characterization, Catalytic Activity, and DFT Calculations of Zn(II) Hydrazone Complexes. *Molecules* 25, 18 (September 2020), 4043. DOI:<https://doi.org/10.3390/molecules25184043>
- [66] Nenad Filipović, Tamara Todorović, Rade Marković, Aleksandar Marinković, Srđan Tufegdžić, Dejan Gođevac, and Katarina Anđelković. 2010. Synthesis, characterization and biological activities of N-heteroaromatic hydrazones and their complexes with Pd(II), Pt(II) and Cd(II). *Transition Met Chem* 35, 6 (September 2010), 765–772. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11243-010-9391-9>

- [67] Hatice Gamze Soğukömeroğullari and Eyüp Başaran. 2022. Synthesis and Characterization of New Hydrazone Derivatives Fe(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) Complexes. *SDÜ Fen Bil Enst Der* (August 2022), 216–222. DOI:<https://doi.org/10.19113/sdufenbed.1031209>
- [68] Tom Ziegler and Arvi Rauk. 1977. On the calculation of bonding energies by the Hartree Fock Slater method: I. The transition state method. *Theoret. Chim. Acta* 46, 1 (October 1977), 1–10. DOI:<https://doi.org/10.1007/BF02401406>
- [69] Tom Ziegler and Arvi Rauk. 1979. A theoretical study of the ethylene-metal bond in complexes between copper(1+), silver(1+), gold(1+), platinum(0) or platinum(2+) and ethylene, based on the Hartree-Fock-Slater transition-state method. *Inorg. Chem.* 18, 6 (June 1979), 1558–1565. DOI:<https://doi.org/10.1021/ic50196a034>
- [70] F. Matthias Bickelhaupt and Evert Jan Baerends. 2007. Kohn-Sham Density Functional Theory: Predicting and Understanding Chemistry. In *Reviews in Computational Chemistry*, Kenny B. Lipkowitz and Donald B. Boyd (eds.). John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 1–86. DOI:<https://doi.org/10.1002/9780470125922.ch1>
- [71] Erin R. Johnson, Shahar Keinan, Paula Mori-Sánchez, Julia Contreras-García, Aron J. Cohen, and Weitao Yang. 2010. Revealing Noncovalent Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* 132, 18 (May 2010), 6498–6506. DOI:<https://doi.org/10.1021/ja100936w>
- [72] Corentin Lefebvre, Gaëtan Rubez, Hassan Khartabil, Jean-Charles Boisson, Julia Contreras-García, and Eric Hénon. 2017. Accurately extracting the signature of intermolecular interactions present in the NCI plot of the reduced density gradient versus electron density. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19, 27 (2017), 17928–17936. DOI:<https://doi.org/10.1039/C7CP02110K>
- [73] Corentin Lefebvre, Hassan Khartabil, Jean-Charles Boisson, Julia Contreras-García, Jean-Philip Piquemal, and Eric Hénon. 2018. The Independent Gradient Model: A New Approach for Probing Strong and Weak Interactions in Molecules from Wave Function Calculations. *Chem PhysChem* 19, 6 (March 2018), 724–735. DOI:<https://doi.org/10.1002/cphc.201701325>
- [74] Richard F. W. Bader. 1991. A quantum theory of molecular structure and its applications. *Chem. Rev.* 91, 5 (July 1991), 893–928. DOI:<https://doi.org/10.1021/cr00005a013>
- [75] G. Jonkers, C.A. de Lange, L. Noodleman, and E.J. Baerends. 1982. Broken symmetry effects in the He(I) valence photoelectron spectrum of Se(CN)₂. *Molecular Physics* 46, 3 (June 1982), 609–620. DOI:<https://doi.org/10.1080/00268978200101431>
- [76] Louis Noodleman. 1981. Valence bond description of antiferromagnetic coupling in transition metal dimers. *The Journal of Chemical Physics* 74, 10 (May 1981), 5737–5743. DOI:<https://doi.org/10.1063/1.440939>
- [77] Louis Noodleman and Ernest R. Davidson. 1986. Ligand spin polarization and antiferromagnetic coupling in transition metal dimers. *Chemical Physics* 109, 1 (November 1986), 131–143. DOI:[https://doi.org/10.1016/0301-0104\(86\)80192-6](https://doi.org/10.1016/0301-0104(86)80192-6)

- [78] Louis Noodleman, Joe G. Norman, Joseph H. Osborne, Arie Aizman, and David A. Case. 1985. Models for ferredoxins: electronic structures of iron-sulfur clusters with one, two, and four iron atoms. *J. Am. Chem. Soc.* 107, 12 (June 1985), 3418–3426. DOI:<https://doi.org/10.1021/ja00298a004>
- [79] Frank Neese. 2009. Prediction of molecular properties and molecular spectroscopy with density functional theory: From fundamental theory to exchange-coupling. *Coordination Chemistry Reviews* 253, 5–6 (March 2009), 526–563. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.05.014>
- [80] R. Caballol, O. Castell, F. Illas, I. de P. R. Moreira, and J. P. Malrieu. 1997. Remarks on the Proper Use of the Broken Symmetry Approach to Magnetic Coupling. *J. Phys. Chem. A* 101, 42 (October 1997), 7860–7866. DOI:<https://doi.org/10.1021/jp9711757>
- [81] I Ciofini. 2003. DFT calculations of molecular magnetic properties of coordination compounds. *Coordination Chemistry Reviews* 238–239, (March 2003), 187–209. DOI:[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00330-2](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00330-2)
- [82] Alessandro Bencini, Federico Totti, Claude A. Daul, Karel Doclo, Piercarlo Fantucci, and Vincenzo Barone. 1997. Density Functional Calculations of Magnetic Exchange Interactions in Polynuclear Transition Metal Complexes. *Inorg. Chem.* 36, 22 (October 1997), 5022–5030. DOI:<https://doi.org/10.1021/ic961448x>
- [83] Alessandro Bencini and Federico Totti. 2009. A Few Comments on the Application of Density Functional Theory to the Calculation of the Magnetic Structure of Oligo-Nuclear Transition Metal Clusters. *J. Chem. Theory Comput.* 5, 1 (January 2009), 144–154. DOI:<https://doi.org/10.1021/ct800361x>
- [84] Peter Comba, Sascha Hausberg, and Bodo Martin. 2009. Calculation of Exchange Coupling Constants of Transition Metal Complexes with DFT. *J. Phys. Chem. A* 113, 24 (June 2009), 6751–6755. DOI:<https://doi.org/10.1021/jp900752p>
- [85] Nuno A. G. Bandeira and Boris Le Guennic. 2012. Calculation of Magnetic Couplings in Hydrogen-Bonded Cu(II) Complexes Using Density Functional Theory. *J. Phys. Chem. A* 116, 13 (April 2012), 3465–3473. DOI:<https://doi.org/10.1021/jp300618v>
- [86] Dimitrios A. Pantazis. 2019. Assessment of Double-Hybrid Density Functional Theory for Magnetic Exchange Coupling in Manganese Complexes. *Inorganics* 7, 5 (April 2019), 57. DOI:<https://doi.org/10.3390/inorganics7050057>
- [87] Ramon Costa, Daniel Reta, Ibério de P. R. Moreira, and Francesc Illas. 2018. Post-B3LYP Functionals Do Not Improve the Description of Magnetic Coupling in Cu(II) Dinuclear Complexes. *J. Phys. Chem. A* 122, 13 (April 2018), 3423–3432. DOI:<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b12663>
- [88] Pablo Rivero, Ibério de P. R. Moreira, Francesc Illas, and Gustavo E. Scuseria. 2008. Reliability of range-separated hybrid functionals for describing magnetic coupling in molecular systems. *The Journal of Chemical Physics* 129, 18 (November 2008), 184110. DOI:<https://doi.org/10.1063/1.3006419>

- [89] Rosendo Valero, Ramon Costa, Ibério de P. R. Moreira, Donald G. Truhlar, and Francesc Illas. 2008. Performance of the M06 family of exchange-correlation functionals for predicting magnetic coupling in organic and inorganic molecules. *The Journal of Chemical Physics* 128, 11 (March 2008), 114103. DOI:<https://doi.org/10.1063/1.2838987>
- [90] Tobias Schwabe and Stefan Grimme. 2010. Calculation of Magnetic Couplings with Double-Hybrid Density Functionals. *J. Phys. Chem. Lett.* 1, 8 (April 2010), 1201–1204. DOI:<https://doi.org/10.1021/jz100218y>
- [91] Tanja Keškić, Zvonko Jagličić, Andrej Pevec, Božidar Čobeljić, Dušanka Radanović, Maja Gruden, Iztok Turel, Katarina Anđelković, Ilija Brčeski, and Matija Zlatař. 2020. Synthesis, X-ray structures and magnetic properties of Ni(II) complexes of heteroaromatic hydrazone. *Polyhedron* 191, (November 2020), 114802. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114802>
- [92] Yan Zhao and Donald G. Truhlar. 2008. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor Chem Account* 120, 1–3 (May 2008), 215–241. DOI:<https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>
- [93] Stefan Grimme. 2006. Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation. *The Journal of Chemical Physics* 124, 3 (January 2006), 034108. DOI:<https://doi.org/10.1063/1.2148954>
- [94] Lars Goerigk and Stefan Grimme. 2011. Efficient and Accurate Double-Hybrid-Meta-GGA Density Functionals—Evaluation with the Extended GMTKN30 Database for General Main Group Thermochemistry, Kinetics, and Noncovalent Interactions. *J. Chem. Theory Comput.* 7, 2 (February 2011), 291–309. DOI:<https://doi.org/10.1021/ct100466k>
- [95] Frank Neese, Frank Wennmohs, Andreas Hansen, and Ute Becker. 2009. Efficient, approximate and parallel Hartree–Fock and hybrid DFT calculations. A ‘chain-of-spheres’ algorithm for the Hartree–Fock exchange. *Chemical Physics* 356, 1–3 (February 2009), 98–109. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2008.10.036>
- [96] CrysAlis PRO; Oxford Diffraction Ltd., Yarnton, England; <https://www.rigaku.com/products/crystallography/crysalis> (accessed May 15, 2019)
- [97] Gordon A. Bain and John F. Berry. 2008. Diamagnetic Corrections and Pascal’s Constants. *J. Chem. Educ.* 85, 4 (April 2008), 532. DOI:<https://doi.org/10.1021/ed085p532>
- [98] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, and A. Guagliardi. 1993. Completion and refinement of crystal structures with SIR 92. *J Appl Crystallogr* 26, 3 (June 1993), 343–350. DOI:<https://doi.org/10.1107/S0021889892010331>
- [99] George M. Sheldrick. 2008. A short history of SHELX. *Acta Crystallogr A Found Crystallogr* 64, 1 (January 2008), 112–122. DOI:<https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
- [100] George M. Sheldrick. 2015. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr C Struct Chem* 71, 1 (January 2015), 3–8. DOI:<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>

- [101] E. van Lenthe, E. J. Baerends, and J. G. Snijders. 1994. Relativistic total energy using regular approximations. *The Journal of Chemical Physics* 101, 11 (December 1994), 9783–9792. DOI:<https://doi.org/10.1063/1.467943>
- [102] Louis J. Farrugia. 2012. *WinGX* and *ORTEP for Windows* : an update. *J Appl Crystallogr* 45, 4 (August 2012), 849–854. DOI:<https://doi.org/10.1107/S0021889812029111>
- [103] Clare F. Macrae, Paul R. Edgington, Patrick McCabe, Elna Pidcock, Greg P. Shields, Robin Taylor, Matthew Towler, and Jacco van de Streek. 2006. *Mercury* : visualization and analysis of crystal structures. *J Appl Crystallogr* 39, 3 (June 2006), 453–457. DOI:<https://doi.org/10.1107/S002188980600731X>
- [104] Frank Neese. 2012. The ORCA program system. *WIREs Comput Mol Sci* 2, 1 (January 2012), 73–78. DOI:<https://doi.org/10.1002/wcms.81>
- [105] Frank Neese. 2018. Software update: the ORCA program system, version 4.0. *WIREs Comput Mol Sci* 8, 1 (January 2018) No. e1327. DOI:<https://doi.org/10.1002/wcms.1327>
- [106] Yingkai Zhang and Weitao Yang. 1998. Comment on „Generalized Gradient Approximation Made Simple.” *Phys. Rev. Lett.* 80, 4 (January 1998), 890–890. DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.890>
- [107] Stefan Grimme, Jens Antony, Stephan Ehrlich, and Helge Krieg. 2010. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of Chemical Physics* 132, 15 (April 2010), 154104. DOI:<https://doi.org/10.1063/1.3382344>
- [108] Stefan Grimme, Stephan Ehrlich, and Lars Goerigk. 2011. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comput. Chem.* 32, 7 (May 2011), 1456–1465. DOI:<https://doi.org/10.1002/jcc.21759>
- [109] E. van Lenthe, E. J. Baerends, and J. G. Snijders. 1993. Relativistic regular two-component Hamiltonians. *The Journal of Chemical Physics* 99, 6 (September 1993), 4597–4610. DOI:<https://doi.org/10.1063/1.466059>
- [110] Christoph van Wüllen. 1998. Molecular density functional calculations in the regular relativistic approximation: Method, application to coinage metal diatomics, hydrides, fluorides and chlorides, and comparison with first-order relativistic calculations. *The Journal of Chemical Physics* 109, 2 (July 1998), 392–399. DOI:<https://doi.org/10.1063/1.476576>
- [111] Dimitrios A. Pantazis, Xian-Yang Chen, Clark R. Landis, and Frank Neese. 2008. All-Electron Scalar Relativistic Basis Sets for Third-Row Transition Metal Atoms. *J Chem Theory Comput* 4, 6 (June 2008), 908–919. DOI:<https://doi.org/10.1021/ct800047t>
- [112] Dimitrios A. Pantazis and Frank Neese. 2009. All-Electron Scalar Relativistic Basis Sets for the Lanthanides. *J. Chem. Theory Comput.* 5, 9 (September 2009), 2229–2238. DOI:<https://doi.org/10.1021/ct900090f>

- [113] Florian Weigend. 2006. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 9 (2006), 1057. DOI:<https://doi.org/10.1039/b515623h>
- [114] Tanja Keškić, Božidar Čobeljić, Maja Gruden, Katarina Andelković, Andrej Pevec, Iztok Turel, Dušanka Radanović, and Matija Zlatar. 2019. What Is the Nature of Interactions of BF_4^- , NO_3^- , and ClO_4^- to Cu(II) Complexes with Girard's T Hydrazine? When Can Binuclear Complexes Be Formed? *Crystal Growth & Design* 19, 8 (August 2019), 4810–4821. DOI:<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00760>
- [115] C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, and E. J. Baerends. 1998. Towards an order- N DFT method. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* 99, 6 (November 1998), 391–403. DOI:<https://doi.org/10.1007/s002140050353>
- [116] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, and T. Ziegler. 2001. Chemistry with ADF. *J. Comput. Chem.* 22, 9 (July 2001), 931–967. DOI:<https://doi.org/10.1002/jcc.1056>
- [117] Roman F. Nalewajski, Janusz Mrozek, and Grzegorz Mazur. 1996. Quantum chemical valence indices from the one-determinantal difference approach. *Can. J. Chem.* 74, 6 (June 1996), 1121–1130. DOI:<https://doi.org/10.1139/v96-126>
- [118] Mariusz P. Mitoraj, Artur Michalak, and Tom Ziegler. 2009. A Combined Charge and Energy Decomposition Scheme for Bond Analysis. *J. Chem. Theory Comput.* 5, 4 (April 2009), 962–975. DOI:<https://doi.org/10.1021/ct800503d>
- [119] F. L. Hirshfeld. 1977. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theoret. Chim. Acta* 44, 2 (1977), 129–138. DOI:<https://doi.org/10.1007/BF00549096>
- [120] A. D. Becke. 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* 38, 6 (September 1988), 3098–3100. DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
- [121] John P. Perdew. 1986. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B* 33, 12 (June 1986), 8822–8824. DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8822>
- [122] John P. Perdew. 1986. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B* 34, 10 (November 1986), 7406–7406. DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.7406>
- [123] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 77, 18 (October 1996), 3865–3868. DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [124] Tian Lu and Feiwu Chen. 2012. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *J. Comput. Chem.* 33, 5 (February 2012), 580–592. DOI:<https://doi.org/10.1002/jcc.22885>

- [125] Waldemar Hujó and Stefan Grimme. 2011. Performance of the van der Waals Density Functional VV10 and (hybrid)GGA Variants for Thermochemistry and Noncovalent Interactions. *J. Chem. Theory Comput.* 7, 12 (December 2011), 3866–3871. DOI:<https://doi.org/10.1021/ct200644w>
- [126] Oleg A. Vydrov and Troy Van Voorhis. 2010. Nonlocal van der Waals density functional: The simpler the better. *The Journal of Chemical Physics* 133, 24 (December 2010), 244103. DOI:<https://doi.org/10.1063/1.3521275>
- [127] T. Soda, Y. Kitagawa, T. Onishi, Y. Takano, Y. Shigeta, H. Nagao, Y. Yoshioka, and K. Yamaguchi. 2000. Ab initio computations of effective exchange integrals for H–H, H–He–H and Mn₂O₂ complex: comparison of broken-symmetry approaches. *Chemical Physics Letters* 319, 3–4 (March 2000), 223–230. DOI:[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)00166-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00166-4)
- [128] Florian Weigend and Reinhart Ahlrichs. 2005. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7, 18 (2005), 3297. DOI:<https://doi.org/10.1039/b508541a>
- [129] Tanja Kesic, Dusanka Radanovic, Andrej Pevec, Iztok Turel, Maja Gruden, Katarina Andjelkovic, Dragana Mitic, Matija Zlatar, and Bozidar Cobeljic. 2020. Synthesis, X-ray structure and DFT calculation of magnetic properties of binuclear Ni(II) complex with tridentate hydrazone-based ligand. *J. Serb. Chem. Soc.* 85, 10 (2020), 1279–1290. DOI:<https://doi.org/10.2298/JSC200625038K>
- [130] Frank Neese and Edward I. Solomon. 1998. Calculation of Zero-Field Splittings, g-Values, and the Relativistic Nephelauxetic Effect in Transition Metal Complexes. Application to High-Spin Ferric Complexes. *Inorg. Chem.* 37, 26 (December 1998), 6568–6582. DOI:<https://doi.org/10.1021/ic980948j>
- [131] Frank Neese. 2007. Calculation of the zero-field splitting tensor on the basis of hybrid density functional and Hartree-Fock theory. *The Journal of Chemical Physics* 127, 16 (October 2007), 164112. DOI:<https://doi.org/10.1063/1.2772857>
- [132] Sebastian Sinnecker and Frank Neese. 2006. Spin–Spin Contributions to the Zero-Field Splitting Tensor in Organic Triplets, Carbenes and Biradicals A Density Functional and Ab Initio Study. *J. Phys. Chem. A* 110, 44 (November 2006), 12267–12275. DOI:<https://doi.org/10.1021/jp0643303>
- [133] Mihail Atanasov, Claude A. Daul, Marie-Madeleine Rohmer, and Tamilmani Venkatachalam. 2006. A DFT based ligand field study of the EPR spectra of Co(II) and Cu(II) porphyrins. *Chemical Physics Letters* 427, 4–6 (August 2006), 449–454. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.06.107>
- [134] Harry Ramanantoanina. 2022. LFDFT—A Practical Tool for Coordination Chemistry. *Computation* 10, 5 (May 2022), 70. DOI:<https://doi.org/10.3390/computation10050070>

- [135] Darinka Darmanović, Igor N. Shcherbakov, Carole Duboc, Vojislav Spasojević, Darko Hanžel, Katarina Anđelković, Dušanka Radanović, Iztok Turel, Milica Milenković, Maja Gruden, Božidar Čobeljić, and Matija Zlatar. 2019. Combined Experimental and Theoretical Investigation of the Origin of Magnetic Anisotropy in Pentagonal Bipyramidal Isothiocyanato Co(II), Ni(II), and Fe(III) Complexes with Quaternary-Ammonium-Functionalized 2,6-Diacetylpyridine Bisacylhydrazone. *J. Phys. Chem. C* 123, 51 (December 2019), 31142–31155. DOI:<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08066>
- [136] M. Atanasov, C.A. Daul, and C. Rauzy. 2003. New insights into the effects of covalency on the ligand field parameters: a DFT study. *Chemical Physics Letters* 367, 5–6 (January 2003), 737–746. DOI:[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)01762-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)01762-1)
- [137] M. Atanasov, C. A. Daul, and C. Rauzy. 2004. A DFT Based Ligand Field Theory. In *Optical Spectra and Chemical Bonding in Inorganic Compounds*, D Michael P. Mingos and Thomas Schönher (eds.). Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 97–125. DOI:<https://doi.org/10.1007/b11308>
- [138] Baerends, E. J.; Ziegler, T.; Atkins, A. J.; Autschbach, J.; Bashford, D.; Baseggio, O.; Bérces, A.; Bickelhaupt, F. M.; Bo, C.; and Boerritger, P. M.; et al. ADF2019, *SCM, Theoretical Chemistry*; Vrije Universiteit, Amsterdam; The Netherlands; DOI: <https://www.scm.com>.
- [139] Attila Bérces, Ross M. Dickson, Liangyou Fan, Heiko Jacobsen, David Swerhone, and Tom Ziegler. 1997. An implementation of the coupled perturbed Kohn-Sham equations: perturbation due to nuclear displacements. *Computer Physics Communications* 100, 3 (March 1997), 247–262. DOI:[https://doi.org/10.1016/S0010-4655\(96\)00120-8](https://doi.org/10.1016/S0010-4655(96)00120-8)
- [140] Heiko Jacobsen, Attila Bérces, David P. Swerhone, and Tom Ziegler. 1997. Analytic second derivatives of molecular energies: a density functional implementation. *Computer Physics Communications* 100, 3 (March 1997), 263–276. DOI:[https://doi.org/10.1016/S0010-4655\(96\)00119-1](https://doi.org/10.1016/S0010-4655(96)00119-1)
- [141] Yu. M. Chumakov, V. I. Tsapkov, B. Ya. Antosyak, N. N. Bairac, Yu. A. Simonov, G. Bocelli, E. Pahontu, and A. P. Gulea. 2009. Crystal structures of copper(II) nitrate, copper(II) chloride, and copper(II) perchlorate complexes with 2-formylpyridine semicarbazone. *Crystallogr. Rep.* 54, 3 (May 2009), 455–463. DOI:<https://doi.org/10.1134/S1063774509030146>
- [142] Nimma Rajaiah Sangeetha, Satyanarayan Pal, Christopher E Anson, Annie K Powell, and Samudranil Pal. 2000. A one-dimensional assembly of copper(II) polyhedra via dual use of hydrogen-bonding and π - π interaction. *Inorganic Chemistry Communications* 3, 8 (August 2000), 415–419. DOI:[https://doi.org/10.1016/S1387-7003\(00\)00103-9](https://doi.org/10.1016/S1387-7003(00)00103-9)
- [143] Angel A. Recio Despaigne, Jeferson G. da Silva, Ana Cerúlia M. do Carmo, Flavio Sives, Oscar E. Piro, Eduardo E. Castellano, and Heloisa Beraldo. 2009. Copper(II) and zinc(II) complexes with 2-formylpyridine-derived hydrazones. *Polyhedron* 28, 17 (November 2009), 3797–3803. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.07.059>
- [144] Amitabha Datta, Kuheli Das, Yan-Ming Jhou, Jui-Hsien Huang, and Hon Man Lee. 2011. Dichlorido{ N' -[1-(2-pyridin-2-yl)ethylidene]acetohydrazide- $\kappa^2 N', O$ }copper(II). *Acta Crystallogr E Struct Rep Online* 67, 1 (January 2011), m123–m123. DOI:<https://doi.org/10.1107/S1600536810053195>

- [145] Amitabha Datta, Shiann-Cherng Sheu, Pei-Hsin Liu, and Jui-Hsien Huang. 2011. Dichlorido{ N' -[(pyridin-2-yl)methylidene- κN]acetohydrazide- $\kappa^2 N', O$ }copper(II). *Acta Crystallogr E Struct Rep Online* 67, 12 (December 2011), m1852–m1852. DOI:<https://doi.org/10.1107/S1600536811049671>
- [146] Behrouz Shaabani, Ali Akbar Khandar, Farzaneh Mahmoudi, Miguel Anxo Maestro, Salette S. Balula, and Luís Cunha-Silva. 2013. Novel binuclear Cu(II) complexes combining a semicarbazone Schiff base with distinct bridging ligands: Structure and antimicrobial activity. *Polyhedron* 57, (July 2013), 118–126. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.poly.2013.04.016>
- [147] M.M. Fousiamol, M. Sithambaresan, Victoria A. Smolenski, Jerry P. Jasinski, and M.R. Prathapachandra Kurup. 2018. Halogen/azide bridged box dimer copper(II) complexes of 2-benzoylpyridine-3-methoxybenzhydrazone: Structural and spectral studies. *Polyhedron* 141, (February 2018), 60–68. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.11.024>
- [148] Vukadin M. Leovac, Marko V. Rodić, Ljiljana S. Jovanović, Milan D. Joksović, Tatjana Stanojković, Miroslava Vujčić, Dušan Sladić, Violeta Marković, and Ljiljana S. Vojinović-Ješić. 2015. Transition Metal Complexes with 1-Adamantoyl Hydrazones – Cytotoxic Copper(II) Complexes of Tri- and Tetradentate Pyridine Chelators Containing an Adamantane Ring System. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015, 5 (February 2015), 882–895. DOI:<https://doi.org/10.1002/ejic.201403050>
- [149] Lei Yang, Douglas R. Powell, and Robert P. Houser. 2007. Structural variation in copper (I) complexes with pyridylmethylamide ligands: structural analysis with a new four-coordinate geometry index, τ_4 . *Dalton Trans.* 9 (2007), 955–964. DOI:<https://doi.org/10.1039/B617136B>
- [150] Anthony W. Addison, T. Nageswara Rao, Jan Reedijk, Jacobus van Rijn, and Gerrit C. Verschoor. 1984. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II)perchlorate. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 7 (1984), 1349–1356. DOI:<https://doi.org/10.1039/DT9840001349>
- [151] Pravat Ghorai, Paula Brandão, Samia Benmansour, Carlos J. Gómez García, and Amrita Saha. 2020. Azido and thiocyanato bridged dinuclear Ni(II) complexes involving 8-aminoquinoline based Schiff base as blocking ligands: Crystal structures, ferromagnetic properties and magneto-structural correlations. *Polyhedron* 188, (September 2020), 114708. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114708>
- [152] Matija Zlatar, Michael Allan, and Juraj Fedor. 2016. Excited States of Pt(PF₃)₄ and Their Role in Focused Electron Beam Nanofabrication. *J. Phys. Chem. C* 120, 19 (May 2016), 10667–10674. DOI:<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b02660>
- [153] Eike Caldeweyher, Christoph Bannwarth, and Stefan Grimme. 2017. Extension of the D3 dispersion coefficient model. *The Journal of Chemical Physics* 147, 3 (July 2017), 034112. DOI:<https://doi.org/10.1063/1.4993215>

- [154] Fatima El-Khatib, Benjamin Cahier, Feng Shao, Maurici López-Jordà, Régis Guillot, Eric Rivière, Hala Hafez, Zeinab Saad, Jean-Jacques Girerd, Nathalie Guihéry, and Talal Mallah. 2017. Design and Magnetic Properties of a Mononuclear Co(II) Single Molecule Magnet and Its Antiferromagnetically Coupled Binuclear Derivative. *Inorg. Chem.* 56, 8 (April 2017), 4601–4608. DOI:<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00205>
- [155] Ivan Nemeč, Radovan Herchel, Marek Machata, and Zdeněk Trávníček. 2017. Tetranuclear Ni(II) and Co(II) Schiff-base complexes with an M_4O_6 defective dicubane-like core: zero-field SMM behavior in the cobalt analogue. *New J. Chem.* 41, 19 (2017), 11258–11267. DOI:<https://doi.org/10.1039/C7NJ02281F>
- [156] Matija Zlatar, Maja Gruden, Olga Yu Vassilyeva, Elena A. Buvaylo, A. N. Ponomarev, S. A. Zvyagin, J. Wosnitza, J. Krzystek, Pablo Garcia-Fernandez, and Carole Duboc. 2016. Origin of the Zero-Field Splitting in Mononuclear Octahedral Mn^{IV} Complexes: A Combined Experimental and Theoretical Investigation. *Inorg. Chem.* 55, 3 (February 2016), 1192–1201. DOI:<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02368>
- [157] Maja Gruden-Pavlović, Marko Perić, Matija Zlatar, and Pablo García-Fernández. 2014. Theoretical study of the magnetic anisotropy and magnetic tunnelling in mononuclear Ni(ii) complexes with potential molecular magnet behavior. *Chem. Sci.* 5, 4 (2014), 1453. DOI:<https://doi.org/10.1039/c3sc52984c>
- [158] Lianke Wang, Matija Zlatar, Filip Vlahović, Serhiy Demeshko, Christian Philouze, Florian Molton, Marcello Gennari, Franc Meyer, Carole Duboc, and Maja Gruden. 2018. Experimental and Theoretical Identification of the Origin of Magnetic Anisotropy in Intermediate Spin Iron(III) Complexes. *Chem. Eur. J.* 24, 20 (April 2018), 5091–5094. DOI:<https://doi.org/10.1002/chem.201705989>
- [159] Silvia Gómez-Coca, Daniel Aravena, Roser Morales, and Eliseo Ruiz. 2015. Large magnetic anisotropy in mononuclear metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews* 289–290, (April 2015), 379–392. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.01.021>
- [160] Arun Kumar Bar, Céline Pichon, and Jean-Pascal Sutter. 2016. Magnetic anisotropy in two- to eight-coordinated transition–metal complexes: Recent developments in molecular magnetism. *Coordination Chemistry Reviews* 308, (February 2016), 346–380. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.06.013>
- [161] Mark Pinsky and David Avnir. 1998. Continuous Symmetry Measures. 5. The Classical Polyhedra. *Inorg. Chem.* 37, 21 (October 1998), 5575–5582. DOI:<https://doi.org/10.1021/ic9804925>
- [162] S. Alvarez, P Alemany, D Casanova, J Cirera, M Llunell, and D Avnir. 2005. Shape maps and polyhedral interconversion paths in transition metal chemistry. *Coordination Chemistry Reviews* 249, 17–18 (September 2005), 1693–1708. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.03.031>
- [163] Frank Neese. 2004. Definition of corresponding orbitals and the diradical character in broken symmetry DFT calculations on spin coupled systems. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65, 4 (April 2004), 781–785. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2003.11.015>

[164] Dimitrios A. Pantazis, Vera Krewald, Maylis Orio, and Frank Neese. 2010. Theoretical magnetochemistry of dinuclear manganese complexes: broken symmetry density functional theory investigation on the influence of bridging motifs on structure and magnetism. *Dalton Trans.* 39, 20 (2010), 4959. DOI:<https://doi.org/10.1039/c001286f>

[165] Ashcroft, Neil W.; Mermin N. David. 1976. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, USA.

[166] O. Kahn. 1993. *Molecular Magnetism*. VCH Publishing.

PRILOG

Tabela S1. Strukturni parametri koji korelišu geometriju srodnih mono- i binuklearnih kompleksa Cu(II) sa NNO-donorskim ligandima na bazi hidrazona

| Kompleksi | CN ^b | Cu---Cu (Å) | Dužina veze (Å) | | ρ^i (Å) | Cu-Cl- Cu(°) | Ref. |
|--|-----------------|----------------|--|--|--------------|------------------------|-------------|
| | | | U ravni Aksijalno | τ^4/τ^5^c | | | |
| Mononuklearni | | | | | | | |
| [CuL ¹ Cl]BF ₄ (1) | 4 | 3,5990(4) | Cu1-N1 2,0023(19) Cu1-N2 1,9308(18) Cu1-O1 1,9806(15) Cu1-Cl1 2,2141(6) | | 0,17 | | Disertacija |
| [CuL ¹ Cl]NO ₃ (2) | 4 | 3,7973(5) | Cu1-N1 2,0031(18) Cu1-N2 1,9239(18) Cu1-O1 1,9777(15) Cu1-Cl1 2,2056(6) | | 0,19 | | Disertacija |
| [CuL ¹ Cl]ClO ₄ (6) | 4 | 3,5793(8) | Cu1-N1 2,005(4) Cu1-N2 1,931(4) Cu1-O1 1,990(3) Cu1-Cl1 2,2175(14) | | 0,15 | | [23] |
| [CuL ⁶ Cl(DMSO)] ^e (25) | 5 | 6,5328(5) | Cu-N1 2,043(2) Cu-N2 1,942(2) Cu-O1 1,988(2) Cu-Cl 2,2354(7) | Cu-O2 2,242(2) | 0,08 | 0,2205(3) | [143] |
| [Cu(HL ⁷)Cl ₂ CuHL ⁷ Cl(H ₂ O)]Cl ^{e,g} (26) | 5 | 3,902(1) | Cu1B-N2B 2,022(2) Cu1B-N1B 1,956(2) Cu1B-O1B 2,035(2) Cu1B-Cl2B 2,2186(12) Cu1A-N2A 2,037(2) Cu1A-N1A 1,948(2) Cu1A-O1A 2,039(2) Cu1A-Cl1A 2,1983(10) | Cu1B-Cl1B 2,5737(9) Cu1A-O2A 2,397(2) | 0,04 0,27 | 0,2329(4) 0,0928(4) | [141] |
| [CuHL ⁸ Cl ₂] ^{f,h} (27) | 5 | 7,0803(5) | Cu-N1 2,044(2) Cu-N2 1,971(2) | Cu-Cl1 2,4344(8) | 0,22 | 0,3292(3) | [143] |

| | | | | | | | | | |
|--|---|-----------|--|-------------------------------------|------|-----------|----------|-------------|--|
| [CuHL ⁹ Cl ₂] ^{fi} (28) | 5 | 4,023(1) | Cu-O1 2,137(2) Cu-Cl2 2,2212(8) Cu1-N1 2,044(2) Cu1-N2 1,961(2) Cu1-O1 2,063(2) Cu1-Cl1 2,2053(9) | Cu1-Cl2 2,5128(10) | 0,16 | 0,2753(4) | | [142] | |
| [CuHL ¹⁰ Cl ₂] ^{fi} (29) | 5 | 6,650(2) | Cu1-N3 2,031(2) Cu1-N2 1,965 (2) Cu1-O1 2,059 (2) Cu1-Cl1 2,2110 (7) | Cu1-Cl2 2,4892 (9) | 0,06 | 0,3553(3) | | [144] | |
| [CuHL ¹¹ Cl ₂] ^{fk} (30) | 5 | 6,447(1) | Cu1-N1 2,0390 (16) Cu1-N2 1,9638 (15) Cu1-O1 2,0872 (14) Cu1-Cl2 2,2116 (6) | Cu1-Cl3 2,4655 (7) | 0,22 | 0,3018(2) | | [145] | |
| Binuklearni | | | | | | | | | |
| [Cu ₂ L ¹² Cl ₂](BF ₄) ₂ (3) | 5 | 3,3644(6) | Cu1-N1 2,023(3) Cu1-N2 1,931(3) Cu1-O1 1,977(2) Cu1-Cl1 2,2408(8) | Cu1-Cl1 ⁱⁱ 2,6800(9) | 0,17 | 0,1820(4) | 85,78(3) | Disertacija | |
| [Cu ₂ (L ¹²) ₂ (Cl) ₂] ^l (31) | 5 | 3,4000(3) | Cu1-N1 2,0008(14) Cu1-N2 1,9347(14) Cu1-O1 1,9623(12) Cu1-Cl1 2,2425(4) | Cu1-Cl1 ⁱⁱⁱ 2,8033(5) | 0,17 | 0,1034(2) | 83,94(2) | [146] | |
| [Cu ₂ (L ¹³) ₂ (Cl) ₂] ^m (32) | 5 | 3,3691(4) | Cu1-N1 2,0084(18) Cu1-N2 1,9374(16) Cu1-O1 1,9636(14) Cu1-Cl1 2,2430(6) | Cu1-Cl1 ⁱⁱ 2,7158(6) | 0,08 | 0,1611(3) | 85,03(2) | [147] | |
| [Cu ₂ (L ¹⁴) ₂ (Cl) ₂] ⁿ (33) | 5 | 3,4085(8) | Cu1-N1 2,017(3) Cu1-N2 1,932(3) Cu1-O1 1,953(3) Cu1-Cl1 2,2572(9) | Cu1-Cl1 ^{iv} 2,6206(10) | 0,02 | 0,2468(4) | 88,33(3) | [148] | |
| [Cu ₂ (L ¹⁵) ₂ (Cl) ₂] ^o (34) | 5 | 3,2926(5) | Cu1-N1 2,0003(17) Cu1-N2 1,9431(18) | Cu1- Cl1 ^v 2,6248(6) | 0,11 | 0,1878(3) | 84,56(2) | [148] | |

Cu1-O1
1,9569(15)
Cu1-Cl1
2,2523(6)

^aSimetrijski položaji: ii = $-x, -y, -z + 1$; iii = $-x + 1, -y + 2, -z + 1$; iv = $-x + 1, -y + 1, -z$.
^bCN = Koordinacioni broj. ^cza Cu(II) komplekse sa CN = 4 τ parametar je izračunat pomoću jednačine $\tau_4 = 360^\circ - (\alpha + \beta)/141^\circ$, gde su α i β dva najveća ugla oko centralnog atoma. Za Cu(II) komplekse sa CN = 5, τ parametar je izračunat pomoću jednačine $\tau_5 = (\beta - \alpha)/60$, gde su β i α dva najveća ugla oko centralnog atoma. ρ^d (Å) je rastojanje metalnog jona od srednje bazalne ravni kvadratne piramide prema apikalnom ligandu. ^eL⁶ = 2-formilpiridin-*para*-nitro-fenil hidrazon. ^fKompleksi koji sadrže keto-O vezani Cu(II). ^gHL⁷ = 2-formilpiridin semkarbazon. ^hHL⁸ = 2-formilpiridin-*para*-hloro-fenil hidrazon. ⁱHL⁹ = 2-piridin-karboksaldehid 4-dimetil-aminobenzoilhidrazon. ^jHL¹⁰ = proizvod kondenzacije 2-acetilpiridina i acetil hidrazida. ^kHL¹¹ = proizvod kondenzacije 2-formilpiridina i acetil hidrazida. ^lL¹² = metil 2-piridil keton semikarbazon. ^mL¹³ = 2-benzoilpiridin-3-metoksibenzidrazon. ⁿL¹⁴ = proizvod kondenzacije adamantan-1-ugljenih hidrata i 2-acetilpiridina. ^oL¹⁵ = proizvod kondenzacije adamantan-1-ugljenih hidrata i di (2-piridil) ketona.

Tabela S2. Odabrane dužine veza (Å) i uglovi (°) za komplekse 1–3

| 1 | Dužina / Å | | Ugao/° | |
|----------------------|-------------------|--|--------------------------|------------|
| Cu1–N1 | 2,0023(19) | | O1–Cu1–N1 | 160,64(7) |
| Cu1–N2 | 1,9308(18) | | O1–Cu1–N2 | 79,74(7) |
| Cu1–O1 | 1,9806(15) | | O1–Cu1–C11 | 99,90(5) |
| Cu1–C11 | 2,2141(6) | | N1–Cu1–N2 | 80,91(8) |
| N2–N3 | 1,384(2) | | N1–Cu1–C11 | 99,37(6) |
| O1–C8 | 1,278(3) | | N2–Cu1–C11 | 175,74(6) |
| 2 | Dužina / Å | | Ugao/° | |
| Cu1–N1 | 2,0031(18) | | O1–Cu1–N1 | 159,67(7) |
| Cu1–N2 | 1,9239(18) | | O1–Cu1–N2 | 79,59(7) |
| Cu1–O1 | 1,9777(15) | | O1–Cu1–C11 | 100,03(5) |
| Cu1–C11 | 2,2056(6) | | N1–Cu1–N2 | 80,65(8) |
| N2–N3 | 1,389(2) | | N1–Cu1–C11 | 99,06(6) |
| O1–C8 | 1,277(3) | | N2–Cu1–C11 | 173,50(6) |
| 3 | Dužina / Å | | Ugao/° | |
| Cu1–N1 | 2,023(3) | | O1–Cu1–N1 | 158,68(11) |
| Cu1–N2 | 1,931(3) | | O1–Cu1–N2 | 79,80(10) |
| Cu1–O1 | 1,977(2) | | O1–Cu1–C11 | 99,23(7) |
| Cu1–C11 | 2,2408(8) | | N1–Cu1–N2 | 80,25(12) |
| Cu1–C11 ⁱ | 2,6800(9) | | N1–Cu1–C11 | 98,90(9) |
| N2–N3 | 1,373(4) | | N2–Cu1–C11 | 168,98(9) |
| O1–C8 | 1,285(4) | | C11–Cu1–C11 ⁱ | 94,22(3) |

Simetrijski položaji: i = -x, -z, 1-y

Tabela S3. Parametri vodoničnih veza, (Å,°) u kristalnoj strukturi kompleksa 1

| | D–H (Å) | H···A (Å) | D···A (Å) | D–H···A (°) | Sim, kod za A |
|-----------------------------------|---------|-----------|-----------|-------------|--------------------|
| C4-H4···F4 | 0,95 | 2,54 | 3,318(3) | 140 | 1+x, y, z |
| C7-H7A···F2Aa | 0,95 | 2,45 | 3,362(3) | 161 | 2-x, 1-y, 2-z |
| Intra C11-H11B···F3A ^a | 0,98 | 2,50 | 3,495(5) | 166 | 2-x, -1/2+y, 3/2-z |
| Intra C10-H10A···O1 | 0,98 | 2,58 | 3,268(4) | 127 | |
| Intra C5-H5···Cl1 | 0,98 | 2,27 | 2,967(3) | 127 | |
| C10-H10B···F4 | 0,95 | 2,87 | 3,400(3) | 116 | |
| C12-H12A···Cl1 | 0,98 | 2,37 | 3,276(3) | 151 | x, -1+y, z |
| C12-H12C···F3A ^a | 0,98 | 2,75 | 3,662(2) | 155 | 1-x, -y, 2-z |
| C3-H3···F4 | 0,98 | 2,38 | 3,270(3) | 151 | 1-x, -1/2+y, 3/2-z |

^a Atom utaćnjavan sa okupacionim faktorom 0,75

Tabela S4. Parametri vodoničnih veza, (Å,°) u kristalnoj strukturi kompleksa 2

| D–H···A | D–H (Å) | H···A (Å) | D···A (Å) | D–H···A (°) | Sim, kod za A |
|---------------------|---------|-----------|-----------|-------------|-----------------------|
| C2-H2···O2 | 0,93 | 2,51 | 3,375(4) | 155 | 1-x, 2-y, -z |
| C3-H3···O4 | 0,93 | 2,50 | 3,355(4) | 153 | -1+x, y, z |
| Intra C10-H10A···O2 | 0,96 | 2,66 | 3,555(4) | 156 | |
| Intra C10-H10A···O1 | 0,96 | 2,61 | 3,195(3) | 120 | |
| Intra C11-H11C···O1 | 0,96 | 2,30 | 2,954(3) | 125 | |
| Intra C1-H1···Cl1 | 0,93 | 2,86 | 3,377(3) | 116 | |
| C12-H12A···O4 | 0,96 | 2,51 | 3,376(4) | 150 | 2-x, -1/2+y, 1/2-z |
| C12-H12B···Cl1 | 0,96 | 2,80 | 3,680(2) | 153 | 2-x, 1-y, -z |
| C12-H12C···O4 | 0,96 | 2,48 | 3,377(3) | 155 | x, -1+y, z |

Tabela S5. Odabrane dužine veza (Å) i uglovi (°) za kompleks 4.

| Dužina / Å | | Ugao/° | |
|---------------------|-----------|-------------------------|-----------|
| Ni1-N1 | 2,077(2) | N1-Ni1-N2 | 78,84(8) |
| Ni1-N2 | 1,993(2) | N1-Ni1-N5 | 91,63(9) |
| Ni1-N5 | 2,111(2) | N1-Ni1-N8 | 100,86(8) |
| Ni1-N8 | 2,085(2) | N1-Ni1-N8 ^a | 90,80(8) |
| Ni1-N8 ^a | 2,122(2) | N2-Ni1-N5 | 89,19(9) |
| Ni1-O1 | 2,080 (2) | N2-Ni1-N8 ^a | 99,38(8) |
| N3-C8 | 1,334(3) | N5-Ni1-N8 | 90,72(9) |
| O1-C8 | 1,268(3) | N8-Ni1-N8 ^a | 80,72(9) |
| N5-N6 | 1,195(3) | N2-Ni1-N8 | 179,68(8) |
| N6-N7 | 1,161(3) | N5-Ni1-N8 ^a | 171,40(8) |
| N8-N9 | 1,208(3) | N2-Ni1-O1 | 77,55(8) |
| N9-N10 | 1,155(3) | N5-Ni1-O1 | 89,64(9) |
| | | N8-Ni1-O1 | 102,75(7) |
| | | N8 ^a -Ni1-O1 | 91,45(8) |
| | | N1-Ni1-O1 | 156,34(8) |

Simetrijski položaji: $i = -x+1, -y, -z+1$.

Tabela S6. Parametri vodonične veze (Å,°) u kristalnoj strukturi kompleksa 4.

| D-H...A | D-H (Å) | H...A (Å) | D...A (Å) | D-H...A (°) | Simetrijski kod A |
|---------------------|---------|-----------|-----------|-------------|-------------------|
| O1W-H1W...N3 | 0,86(5) | 2,13(5) | 2,982(4) | 171(4) | |
| O2W-H3W...N5 | 0,84(4) | 2,04(4) | 2,885(4) | 177(5) | |
| O2W-H4W...O3W | 0,84(5) | 1,97(5) | 2,726(5) | 150(5) | |
| O3W-H5W...N7 | 0,85(4) | 2,18(4) | 2,992(5) | 160(5) | x, 1+y, z |
| O3W-H6W...O1W | 0,86(4) | 1,96(4) | 2,748(5) | 153(6) | 1+x, y, z |
| Intra C1-H1...O1 | 0,95 | 2,55 | 3,288(3) | 135 | 1-x, -y, 1-z |
| C2-H2...N10 | 0,95 | 2,57 | 3,451(5) | 155 | 2-x,-y,1-z |
| C11...H11A...N10 | 0,98 | 2,61 | 3,517(5) | 154 | -1+x, y, z |
| Intra C11-H11B...O1 | 0,98 | 2,39 | 2,989(4) | 119 | |
| C12-H12C...N7 | 0,98 | 2,52 | 3,429(4) | 154 | 1-x,-y,-z |

Tabela S7. Odabrane dužine veza (Å) i uglovi (°) za kompleks **5a** and **5b**.

| Kompleks | Dužina / Å | Ugao/° | | |
|-------------|---------------------|----------|-----------------------------------|-------------------------|
| (5a) | Ni1-N1 | 2,126(3) | N1-Ni1-N2 77,83(11) | N2-Ni1-O1 |
| | Ni1-N2 | 2,017(3) | N1-Ni1-N5 103,02(11) | 75,62(10) |
| | Ni1-N8 | 2,070(3) | N1-Ni1-N5 ^a 91,53(11) | N5-Ni1-O1 |
| | Ni1-N5 | 2,082(3) | N1-Ni1-N8 91,89(12) | 103,22(10) |
| | Ni1-N5 ^a | 2,101(3) | N2-Ni1-N8 94,63(11) | N5 ^a -Ni1-O1 |
| | Ni1-O1 | 2,140(2) | N2-Ni1-N5 ^a 96,66(10) | 89,54(10) |
| | N3-C6 | 1,330(4) | N5-Ni1-N8 90,77(10) | N8-Ni1-O1 |
| | O1-C6 | 1,263(4) | N5-Ni1-N5 ^a 77,93(11) | 92,23(11) |
| | N8-N9 | 1,175(4) | N2-Ni1-N5 174,51(9) | N1-Ni1-O1 |
| | N9-N10 | 1,151(4) | N8-Ni1-N5 ^a 168,66(11) | 153,37(10) |
| | N5-N6 | 1,193(4) | | |
| | N6-N7 | 1,151(4) | | |
| (5b) | Ni1-N1 | 2,122(2) | N1-Ni1-N2 78,46(7) | N2-Ni1-O1 |
| | Ni1-N2 | 1,997(2) | N1-Ni1-N5 106,35(8) | 76,86(7) |
| | Ni1-N8 | 2,109(2) | N1-Ni1-N5 ^b 88,21(8) | N5-Ni1-O1 |
| | Ni1-N5 | 2,066(2) | N1-Ni1-N8 94,92(8) | 98,08(7) |
| | Ni1-N5 ^b | 2,152(2) | N2-Ni1-N8 92,06(8) | N5 ^b -Ni1-O1 |
| | Ni1-O1 | 2,083(2) | N2-Ni1-N5 ^b 94,66(7) | 90,45(7) |
| | N3-C6 | 1,331(3) | N5-Ni1-N8 91,09(8) | N8-Ni1-O1 |
| | O1-C6 | 1,260(3) | N5-Ni1-N5 ^b 82,06(8) | 89,30(8) |
| | N8-N9 | 1,183(3) | N2-Ni1-N5 174,00(8) | N1-Ni1-O1 |
| | N9-N10 | 1,164(3) | N8-Ni1-N5 ^b 173,05(8) | 155,09(7) |
| | N5-N6 | 1,204(3) | | |
| | N6-N7 | 1,150(3) | | |

Simetrijski položaji: i = -x+1, -y, -z+1 i b = -x+1, -y, -z.

Tabela S8. Strukturni parametri koji određuju geometriju centralnog Ni₂N₂ prstena binuklearnog kompleksa **5a** i **5b**.

| Kompleks | Ni-N _{azido(end-on)} -Ni (°) | Ni...Ni (Å) | Ni-N _{azido(end-on)} (Å) | N _{azido(terminal)} -Ni-N _{azido(end-on)} -Ni (°) | δ (°) |
|-----------|---------------------------------------|-------------|-----------------------------------|---|---------|
| 5a | 102,08(11) | 3,2525(6) | 2,101(3);2,082(3) | -4,5(6); 179,1(1) | 25,7(2) |
| 5b | 97,94(8) | 3,1823(4) | 2,152(2);2,066(2) | 10,2(7); -178,77(8) | 44,0(2) |

^aδ (°)-je odstupanje azidnog jona van ravni, izmereno kao ugao između Ni₂N₂ ravni i veze N-N

Tabela S9. Parametri vodoničnih veza (Å, °) u kristalnoj strukturi kompleksa **5a**.

| D–H...A | D–H (Å) | H...A (Å) | D...A (Å) | D–H...A (°) | Simetrijski kod A |
|-----------------------------|----------|-----------|-----------|-------------|-------------------|
| O1W–H1W'...O1W ^a | 0,97(15) | 2,16(16) | 2,863(9) | 129(12) | 2-x, 1-y, -z |
| O1W–H2W...N3 | 0,96(6) | 1,95(8) | 2,895(6) | 170(9) | |
| C1–H1...N10 | 0,95 | 2,50 | 3,428(7) | 165 | -1+x, y, z |
| Intra C5–H5B...S1 | 0,98 | 2,75 | 3,266(6) | 114 | |
| C7–H7A...O1 | 0,99 | 2,46 | 3,421(4) | 165 | 2-x,-y,1-z |
| C8–H8A...N7 | 0,98 | 2,55 | 3,378(6) | 143 | x,1+y, z |
| Intra C9–H9A...N7 | 0,98 | 2,57 | 3,459(6) | 151 | 1-x,-y,1-z |
| C10–H10B...O1W | 0,98 | 2,42 | 3,334(6) | 154 | 2-x,1-y,-z |
| C10–H10C...N8 | 0,98 | 2,55 | 3,415(5) | 147 | 2-x,-y,1-z |

^a H1W je utaćnjavaan sa 50% okupiranošću položaja

Tabela S10. Parametri vodoničnih veza (Å, °) u kristalnoj strukturi kompleksa **5b**.

| D–H...A | D–H (Å) | H...A (Å) | D...A (Å) | D–H...A (°) | Simetrijski kod A |
|-------------------|---------|-----------|-----------|-------------|-------------------|
| O1W–H1W...N10 | 0,94(2) | 1,87(2) | 2,802(4) | 176(3) | x,1/2-y,1/2+z |
| O1W–H2W...N3 | 0,92(3) | 1,91(3) | 2,826(3) | 175(3) | |
| O2W–H3W...O1W | 1,01(3) | 1,81(3) | 2,811(4) | 172(3) | 2-x,-y,1-z |
| O2W–H4W...O1W | 1,01(4) | 1,77(4) | 2,744(4) | 160(4) | |
| C1–H1...N7 | 0,93 | 2,61 | 3,450(3) | 150 | 1-x,1/2+y,-1/2-z |
| Intra C5–H5B...S1 | 0,96 | 2,80 | 3,254(3) | 110 | |
| C5–H5B...O2W | 0,96 | 2,57 | 3,333(5) | 136 | 2-x,1/2+y,1/2-z |
| C7–H7B...N7 | 0,97 | 2,41 | 3,340(3) | 160 | x,-1/2-y,1/2+z |
| Intra C9–H9A...O1 | 0,96 | 2,26 | 2,930(4) | 126 | |
| C9–H9C...O2W | 0,96 | 2,39 | 3,326(5) | 164 | 2-x,-1/2+y,1/2-z |

Tabela S11. Analiza razlaganja energije $[\text{CuL}^1\text{Cl}]^{+--} \text{X}^-$ u monomernim strukturama **1**, **2**, **3** i **6** na različitim nivoima teorije; energetske komponente date su u kcal/mol; Δq je Hiršfeld-ovo naelektrisanje, preneto između fragmenata.

| $[\text{CuL}^1\text{Cl}]^{+--} \text{X}^-$ | Energetska komponenta | BP86-D3 | PBE-D3 | revPBE-D3 | M06L-D3 |
|--|------------------------------|-------------------|--------|-----------|---------|
| 1 -- BF_4^- | E_{elst} | -64,15 | -64,57 | -64,78 | -63,72 |
| | E_{Pauli} | 13,00 | 10,35 | 14,16 | 5,34 |
| | E_{orb} | -13,43 | -13,43 | -13,47 | -14,74 |
| | E_{disp} | -5,46 | -3,22 | -5,81 | -0,79 |
| | E_{int} | -70,04 | -70,35 | -69,91 | -73,91 |
| | Δq | 0,08 | 0,07 | 0,07 | 0,07 |
| | 2 -- NO_3^- | E_{elst} | -71,39 | -71,73 | -71,91 |
| E_{Pauli} | | 16,34 | 14,23 | 17,89 | 16,254 |
| E_{orb} | | -18,77 | -18,98 | -18,73 | -18,39 |
| E_{disp} | | -6,45 | -3,84 | -7,15 | -0,77 |
| E_{int} | | -80,27 | -80,32 | -79,89 | -82,88 |
| Δq | | 0,25 | 0,21 | 0,20 | 0,14 |
| 3 -- BF_4^- | | E_{elst} | -66,52 | -66,59 | -66,61 |
| | E_{Pauli} | 4,47 | 2,52 | 4,38 | 0,42 |
| | E_{orb} | -8,02 | -8,14 | -8,22 | -8,47 |
| | E_{disp} | -2,96 | -1,9 | -3,33 | -0,66 |
| | E_{int} | -73,7 | -74,11 | -73,77 | -74,96 |
| | Δq | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,02 |
| | 6 -- ClO_4^- | E_{elst} | -62,16 | -62,40 | -62,54 |
| E_{Pauli} | | 11,72 | 9,28 | 12,71 | 3,68 |
| E_{orb} | | -12,78 | -12,91 | -12,81 | -13,58 |
| E_{disp} | | -7,89 | -4,55 | -8,20 | -1,01 |
| E_{int} | | -71,11 | -70,58 | -70,86 | -72,93 |
| Δq | | 0,09 | 0,09 | 0,09 | 0,08 |

Tabela S12. Analiza razlaganja energije $[\text{CuL}^{\text{I}}\text{Cl}]^{+}\text{--BF}_4^{-}$ u monomernoj strukturi **1** (1--BF_4^{-}) sa optimiziranim F atomima na različitim nivoima teorije; analiza razlaganja energije $[\text{CuL}^{\text{I}}\text{Cl}]^{+}\text{--ClO}_4^{-}$ u monomernoj strukturi **6** (6--ClO_4^{-}) na različitim nivoima teorije; energetske komponente date su u kcal/mol; Δq je Hiršfeld-ovo naelektrisanje, preneto između fragmenata.

| | Energetska komponenta | BP86-D3 | PBE-D3 | revPBE-D3 | M06L-D3 |
|---------------------------------------|--------------------------|---------|--------|-----------|---------|
| 1--BF₄⁻ | E_{elst} | -63,64 | -64,04 | -64,26 | -63,29 |
| | E_{Pauli} | 11,95 | 9,61 | 13,14 | 4,06 |
| | E_{orb} | -13,05 | -13,07 | -13,12 | -14,23 |
| | E_{disp} | -5,55 | -3,27 | -5,95 | -0,77 |
| | E_{int} | -70,29 | -70,78 | -70,19 | -74,23 |
| | Δq | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,07 |
| 6--ClO₄⁻ | E_{elst} | -63,20 | -63,48 | -63,67 | -63,01 |
| | E_{Pauli} | 11,05 | 8,72 | 12,08 | 3,06 |
| | E_{orb} | -20,92 | -21,21 | -21,14 | -19,49 |
| | E_{disp} | -8,37 | -4,83 | -8,74 | -1,03 |
| | E_{int} | -81,45 | -80,8 | -81,47 | -80,46 |
| | Δq | 0,34 | 0,34 | 0,34 | 0,29 |

Tabela S13. Topološka svojstva gustine elektrona u kritičnim tačkama međufragmentne veze u strukturama **1**, **2**, **3** i **6**²³: Gustina elektrona, $\rho(r_c)$, njen Laplacian, $\nabla^2(r_c)$, ukupna gustina energije, $H(r_c)$, gustina potencijalne energije, $V(r_c)$ gustina kinetičke energije, $G(r_c)$, eliptičnost, $\varepsilon(r_c)$, indeks δg (sve u au). Odnos $|V(r_c)|/G(r_c)$ označava kovalentni karakter. Procena energije interakcije kontakta $E_{\text{int}} = 1/2V(r_c)$ data je u kcal/mol.

| Molekul | Kontakt | $\rho(r_c)$ | $\nabla^2(r_c)$ | $H(r_c)$ | $V(r_c)$ | $G(r_c)$ | $ V(r_c) /$ $G(r_c)$ | $\varepsilon(r_c)$ | $\delta g(r_c)$ | E_{int} |
|-----------------------------|-----------------------|-------------|-----------------|----------|----------|----------|-------------------------|--------------------|-----------------|------------------|
| 1 | Cu--F1A | 0,0186 | 0,0772 | 0,0018 | -0,0158 | 0,0175 | 0,90 | 0,0124 | 0,0345 | -4,95 |
| | F2--HC11 | 0,0063 | 0,0253 | 0,0014 | -0,0035 | 0,0049 | 0,71 | 0,0684 | 0,0115 | -1,09 |
| | F2--N3 | 0,0029 | 0,0107 | 0,0007 | -0,0013 | 0,0020 | 0,65 | 1,0795 | 0,0046 | -0,43 |
| 2 | Cu--O2 | 0,0213 | 0,0730 | 0,0005 | -0,0172 | 0,0177 | 0,98 | 0,0822 | 0,0335 | -5,40 |
| | O2--HC10 | 0,0061 | 0,0207 | 0,0012 | -0,0028 | 0,0040 | 0,70 | 0,1260 | 0,0091 | -0,88 |
| | F2--HC7 | 0,0025 | 0,0098 | 0,0006 | -0,0013 | 0,0019 | 0,68 | 1,5713 | 0,0048 | -0,40 |
| 3 | F1--HC7 | 0,0087 | 0,0359 | 0,0030 | -0,0049 | 0,0069 | 0,71 | 0,0387 | 0,0168 | -1,55 |
| | F2--HC12 | 0,0048 | 0,0183 | 0,0010 | -0,0026 | 0,0036 | 0,72 | 0,0881 | 0,0087 | -0,82 |
| | F3--HC12 | 0,0042 | 0,0161 | 0,0009 | -0,0023 | 0,0031 | 0,74 | 0,3359 | 0,0081 | -0,71 |
| 6 | Cu--OClo ₄ | 0,0148 | 0,0517 | 0,0007 | -0,0115 | 0,0122 | 0,94 | 0,0299 | 0,0279 | -3,61 |
| | O--Nm | 0,0067 | 0,0276 | 0,0016 | -0,0038 | 0,0053 | 0,72 | 0,0703 | 0,0139 | -1,18 |
| | O--N | 0,0039 | 0,0158 | 0,0010 | -0,0019 | 0,0029 | 0,65 | 0,8216 | 0,0070 | -0,61 |
| 6(O-opt)^a | Cu--OClo ₄ | 0,0155 | 0,0485 | 0,0004 | -0,0112 | 0,0117 | 0,96 | 0,0410 | 0,0243 | -3,52 |
| | O--Nm | 0,0077 | 0,0060 | 0,0017 | -0,0043 | 0,0061 | 0,71 | 0,0530 | 0,0156 | -1,36 |
| | O--N | 0,0033 | 0,1120 | 0,0007 | -0,0013 | 0,0021 | 0,65 | 1,0348 | 0,0049 | -0,47 |

^aO atomi ClO₄⁻ optimizovani

Tabela S14. Analiza razlaganja energije dimernih struktura $[\text{CuL}^1\text{Cl}]--[\text{CuL}^1\text{Cl}]$ **1**, **2**, **3** i **6** na različitim nivoima teorije; energetske komponente date su u kcal/mol; Δq je Hiršfeld-ovo naelektrisanje, preneto između fragmenata; koordinate svih atoma su dobijene iz odgovarajućih rendgenskih struktura, osim u slučaju **6** gde su atomi O(perhlorata) optimizovani na revPBE/def2-TZVP nivou teorije zbog neuređenosti u rendgenskoj strukturi.

| $[\text{CuL}^1\text{ClX}]--[\text{CuL}^1\text{ClX}]$ | Energetska komponenta | BP86-D3 | PBE-D3 | revPBE-D3 | M06L-D3 |
|---|-----------------------|---------|--------|-----------|---------|
| (BF₄⁻)1--1(BF₄⁻) | E_{elst} | -20,03 | -20,55 | -20,46 | -18,07 |
| | E_{Pauli} | 32,34 | 28,67 | 35,04 | 13,64 |
| | E_{orb} | -15,49 | -15,55 | -15,21 | -18,21 |
| | E_{disp} | -21,5 | -12,11 | -21,66 | -2,93 |
| | E_{int} | -24,67 | -19,54 | -22,29 | -25,57 |
| | Δq | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| (NO₃⁻)2--2(NO₃⁻) | E_{elst} | -9,34 | -9,65 | -9,69 | -8,59 |
| | E_{Pauli} | 19,70 | 15,90 | 21,69 | feb,94 |
| | E_{orb} | -11,24 | -11,30 | -11,12 | -14,76 |
| | E_{disp} | -20,77 | -11,71 | -20,63 | -2,93 |
| | E_{int} | -21,65 | -16,76 | -19,75 | -23,34 |
| | Δq | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 3 | E_{elst} | -44,26 | -44,43 | -44,03 | -42,02 |
| | E_{Pauli} | 56,91 | 54,49 | 59,91 | 41,63 |
| | E_{orb} | -24,37 | -24,36 | -23,86 | -26,71 |
| | E_{disp} | -15,62 | -8,53 | -15,68 | -1,88 |
| | E_{int} | -27,34 | -22,84 | -23,66 | -28,98 |
| | Δq | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| (ClO₄⁻)6--6(ClO₄⁻) | E_{elst} | -21,78 | -22,21 | -22,11 | -20,04 |
| | E_{Pauli} | 33,23 | 29,73 | 35,67 | 15,74 |
| | E_{orb} | -16,19 | -16,25 | -15,92 | -18,93 |
| | E_{disp} | -20,49 | -11,55 | -20,50 | -2,93 |
| | E_{int} | -25,22 | -20,28 | -22,85 | -26,16 |
| | Δq | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |

Tabela S15. Analiza razlaganja energije na različitim nivoima teorije dimerne strukture [CuL¹Cl]-[CuL¹Cl] **1** sa optimizovanim F atomima; dimerne strukture [CuL¹Cl]-[CuL¹Cl] **6-6**²³; koordinate svih atoma su uzete iz rendgenske strukture kompleksa **6**²³; energetske komponente date su u kcal/mol; Δq je Hiršfeld-ovo naelektrisanje, preneto između fragmenata.

| [CuL ¹ ClX]-- [CuL ¹ ClX] | Energetska komponenta | BP86-D3 | PBE-D3 | revPBE-D3 | M06L-D3 |
|--|--|--------------------------|--------|-----------|---------|
| (BF ₄ ⁻) 1 -- 1 (BF ₄ ⁻) | <i>E</i> _{elst} | -20,13 | -20,65 | -20,56 | -18,18 |
| | <i>E</i> _{Pauli} | 32,31 | 28,64 | 35,01 | 13,59 |
| | <i>E</i> _{orb} | -15,49 | -15,54 | -15,20 | -18,18 |
| | <i>E</i> _{disp} | -21,50 | -12,11 | -21,66 | -2,93 |
| | <i>E</i> _{int} | -24,80 | -19,67 | -22,41 | -25,70 |
| | Δq | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| | (ClO ₄ ⁻) 6 -- 6 (ClO ₄ ⁻) | <i>E</i> _{elst} | -18,93 | -19,4 | -19,30 |
| <i>E</i> _{Pauli} | | 33,79 | 30,27 | 36,32 | 16,16 |
| <i>E</i> _{orb} | | -16,21 | -16,30 | -15,98 | -18,52 |
| <i>E</i> _{disp} | | -20,49 | -11,55 | -20,51 | -2,94 |
| <i>E</i> _{int} | | -21,84 | -16,98 | -19,47 | -22,35 |
| Δq | | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |

Tabela S16. Uticaj različitih disperzionih korekcija (Grimme-ov D3, Grimme-ov D4, ne-lokalni ne-samo-konzistentni zavisni (NL) i ne-lokalni samo-konzistentni zavisni funkcionali gustina (SCNL)) sa revPBE/ZORA-def2-TZVP energijom interakcije u [CuL¹CIX]--[CuL¹CIX] dimernim strukturama **1**, **2**, **3** i **6**²³. Takođe, dato je poređenje sa rezultatima revPBE-D3/TZP. Sve energije su date u kcal/mol.

| CuL ¹ CIX -- CuL ¹ CIX | Ener g, kom p, | revPB E ^a | revPBE- D3 ^a | revPBE- D4 ^a | revPBE- NL ^a | revPBE- SCNL ^a | revPBE ^b , ^c | revPBE- D3 ^{b,c} |
|--|-------------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|
| 1-1 | E_{int} | 0,28 | -21,38 | -21,13 | -21,03 | -21,50 | -0,63 (0,74) | -22,29 (-20,92) |
| | E_{disp} | 0,00 | -21,66 | -21,41 | -21,32 | -21,78 | 0,00 | -21,66 |
| 1-1 (F-opt) ^d | E_{int} | 0,13 | -21,53 | -21,25 | -21,19 | -21,66 | -0,75 (0,64) | -22,41 (-21,02) |
| | E_{disp} | 0,00 | -21,66 | -21,38 | -21,32 | -21,79 | 0,00 | -21,66 |
| 2-2 | E_{int} | 2,23 | -18,40 | -17,57 | -17,42 | -17,89 | 0,88 (2,99) | -19,75 (-17,64) |
| | E_{disp} | 0,00 | -20,63 | -19,80 | -19,65 | -20,12 | 0,00 | -20,63 |
| 3 | E_{int} | -8,15 | -23,84 | -25,50 | -25,29 | -25,58 | -7,98 (-6,64) | -23,66 (-22,33) |
| | E_{disp} | 0,00 | -15,68 | -17,35 | -17,14 | -17,43 | 0,00 | -15,68 |
| 6-6 | E_{int} | 1,50 | -19,00 | -18,98 | -18,73 | -19,18 | 1,04 (2,24) | -19,47 (-18,06) |
| | E_{disp} | 0,00 | -20,50 | -20,48 | -20,32 | -20,68 | 0,00 | -20,50 |
| 6-6 (O-opt) ^e | E_{int} | -1,22 | -21,72 | -21,56 | -21,32 | -21,76 | -2,35 (-0,67) | -22,85 (21,17) |
| | E_{disp} | 0,00 | -20,50 | -20,34 | -20,10 | -20,34 | 0,00 | -20,50 |

^aProračuni sa programskim paketom ORCA. ^bProračuni sa programskim paketom ADF -a. ^cRezultati u zagradama su relativni u odnosu na monomere. ^dF atomi BF₄⁻ optimizovani. ^eO atomi ClO₄⁻ optimizovani.

Tabela S17. Topološka svojstva gustine elektrona u kritičnim tačkama međufragmentne veze u strukturama **1**, **2**, **3** i **6**²³: Gustina elektrona, $\rho(r_c)$, njen Laplacian, $\nabla^2(r_c)$, ukupna gustina energije, $H(r_c)$, gustina potencijalne energije, $V(r_c)$ gustina kinetičke energije, $G(r_c)$, eliptičnost, $\varepsilon(r_c)$, indeks δg (sve u au). Odnos $|V(r_c)|/G(r_c)$ označava kovalentni karakter. Procena energije interakcije kontakta $E_{\text{int}}=1/2V(r_c)$ u kcal/mol.

| Molekul | Kontakt | $\rho(rc)$ | $\nabla^2(rc)$ | $H(rc)$ | $V(rc)$ | $G(rc)$ | $ V(rc) /G(rc)$ | $\varepsilon(rc)$ | $\delta g(rc)$ | E_{int} |
|--------------------|------------|------------|----------------|---------|---------|---------|-----------------|-------------------|----------------|------------------|
| 1--1 | Cu--Cl | 0,0168 | 0,0384 | 0,0006 | -0,0108 | 0,0102 | 1,06 | 0,0905 | 0,0241 | -3,39 |
| | C2H--C10iH | 0,0035 | 0,0123 | 0,0007 | -0,0016 | 0,0023 | 0,70 | 0,7159 | 0,0105 | -0,49 |
| | Cl--O1i | 0,0029 | 0,0096 | 0,0006 | -0,0012 | 0,0018 | 0,67 | 0,2431 | 0,0494 | -0,38 |
| 2--2 | Cu--Cl | 0,0104 | 0,0218 | 0,0002 | -0,0058 | 0,0056 | 1,06 | 0,1150 | 0,0148 | -1,84 |
| | C2H--C11iH | 0,0027 | 0,0099 | 0,0006 | -0,0012 | 0,0018 | 0,67 | 12,122 | 0,0085 | -0,36 |
| | Cl--O1i | 0,0032 | 0,0106 | 0,0007 | -0,0013 | 0,0020 | 0,65 | 0,5279 | 0,0059 | -0,42 |
| 3--3 | Cu--Cl | 0,0313 | 0,0953 | 0,0016 | -0,0271 | 0,0255 | 1,06 | 0,0295 | 0,0497 | -8,50 |
| | O1--C5iH | 0,0029 | 0,0108 | 0,0007 | -0,0014 | 0,0020 | 0,70 | 0,3724 | 0,0052 | -0,42 |
| 6--6 | Cu--Cl | 0,0182 | 0,0431 | 0,0006 | -0,0121 | 0,0114 | 1,06 | 0,0682 | 0,0263 | -3,78 |
| | C2H--C10iH | 0,0025 | 0,0094 | 0,0006 | -0,0011 | 0,0017 | 0,65 | 11,380 | 0,0079 | -0,34 |
| | Cl--O1i | 0,0027 | 0,0095 | 0,0006 | -0,0012 | 0,0018 | 0,67 | 0,3118 | 0,0048 | -0,36 |
| 6--6(O-opt) | Cu--Cl | 0,0182 | 0,0432 | 0,0006 | -0,0120 | 0,0114 | 1,05 | 0,0671 | 0,0261 | -3,75 |
| | C2H--C10iH | 0,0026 | 0,0094 | 0,0006 | -0,0011 | 0,0017 | 0,65 | 11,413 | 0,0080 | -0,34 |
| | Cl--O1i | 0,0028 | 0,0095 | 0,0006 | -0,0012 | 0,0018 | 0,65 | 0,3023 | 0,0048 | -0,36 |

^aO atomi ClO4⁻ optimizovani

Tabela S18. Izračunati pojedinačni lokalni parametri ZFS, D i E (u cm⁻¹) za kompleks **4**, sa CP-DFT i LF-DFT metodama.

| | CP-DFT | LF-DFT |
|--------------------|--------|--------|
| D/cm^{-1} | -0,63 | -1,36 |
| E/cm^{-1} | -0,16 | -0,12 |
| E/D | 0,25 | 0,09 |

Tabela S19. Energije (u kcal/mol) modela sistema izgrađenih od rendgenskih struktura **5a** i **5b** na različitim nivoima teorije.

| | 5a*/5b* | 5a/5ab*x2H₂O | 5a+ 2H₂O/5b | 5a*--(H₂O)₂--5a*+2 H₂O/5b*--(H₂O)₄--5b* | (5a)₂ + 4 H₂O /(5b)₂ |
|---|----------------|--------------------------------|-----------------------------------|---|--|
| BP86- D3/def2- TZVP(-f) ^a B3LYP- D3/def2- TZVP(-f) ^a | 12,6/0,0 | 9,4/0,0 | 34,9/0,0 | 44,1/0,0 | 66,7/0,0 |
| MO6- 2X/def2- TZVP(-f) ^a | 10,6/0,0 | 7,1/0,0 | 32,5/0,0 | 39,7/0,0 | 61,6/0,0 |
| BP86-D4/ TZP(-f) ^b | 10,5/0,0 | 5,7/0,0 | 29,8/0,0 | 37,4/0,0 | 54,6/0,0 |
| | 12,5/0,0 | 11,5/0,0 | 32,5/0,0 | 41,1/0,0 | 61,9/0,0 |

^a Proračuni sa ORCA programskim paketom, ^b Proračuni sa ADF programskim paketom.

Tabela S20. EDA-analiza razlaganja energije na nivou teorije BP86-D4/TZP za formiranje dimernih struktura **5a** i **5b**; sistem modeli izgrađeni su od rendgenskih struktura **5a** i **5b**; energetske komponente date su u kcal/mol u odnosu na izabrane fragmente; isprekidane linije označavaju fragmentaciju; energetske komponente po vezi prikazane su u zagradama.

| | <i>E_{elst}</i> | <i>E_{Pauli}</i> | <i>E_{orb}</i> | <i>E_σ^a</i> | <i>E_{disp}</i> | <i>E_{int}</i> |
|---|-------------------------|--------------------------|------------------------|----------------------------------|-------------------------|------------------------|
| | -41,92 | 46,56 | -27,49 | -16,37 | -10,96 | -33,81 |
| 5a*--(H₂O)₂--5a* | (-20,96) | (23,28) | (-13,75) | (-8,19) | (-5,48) | (-16,91) |
| [(H ₂ O) 5a*]--(H ₂ O) ₂ -- | -41,78 | 46,53 | -27,50 | -16,38 | -10,96 | -33,71 |
| [5a* (H ₂ O)] ^b | (-20,89) | (23,27) | (-13,75) | (-8,19) | (-5,48) | (-16,89) |
| | -45,50 | 46,90 | -33,48 | -21,37 | -11,89 | -43,97 |
| 5b*--(H₂O)₄--5b* | (-22,75) | (23,45) | (-16,74) | (-10,69) | (-5,95) | (-21,99) |
| [(H ₂ O) ₂ 5b*]--(H ₂ O) ₄ -- | -45,27 | 46,85 | -33,48 | -21,34 | -11,90 | -43,80 |
| [5b* (H ₂ O) ₂] ^c | (-22,64) | (23,43) | (-16,74) | (-10,67) | (-5,95) | (-21,90) |

^aDeo *E_{orb}*-a koji odgovara σ kovalentnoj vezi između fragmenata. ^bOdgovara dimeru (**5a**)₂; ^cOdgovara dimeru (**5b**)₂.

Tabela S21. Analiza razlaganja energije na nivou BP86-D4/TZP teorije vezivanja monomernih struktura **5a** i **5b** sa H₂O; energetske komponente date su u kcal/mol u odnosu na izabrane fragmente; isprekidane linije ukazuju na fragmentaciju.

| | <i>E_{elst}</i> | <i>E_{Pauli}</i> | <i>E_{orb}</i> | <i>E_σ^a</i> | <i>E_{disp}</i> | <i>E_{int}</i> |
|---|-------------------------|--------------------------|------------------------|----------------------------------|-------------------------|------------------------|
| 5a* -- H ₂ O | -18,09 | 18,00 | -9,73 | -6,45 | -2,97 | -12,8 |
| 5b* -- H ₂ O | -17,24 | 19,15 | -10,74 | -7,81 | -2,62 | -11,44 |
| 5b* -- (H ₂ O) ₂ | -22,23 | 21,8 | -13,83 | -8,81 | -4,12 | -19,11 |

BIOGRAFIJA

Tanja (Milorad) Keškić je rođena 12.06.1976. godine u Osijeku, Republika Hrvatska, gde je završila osnovnu školu. XIII beogradsku gimnaziju, završila je u Beogradu. Upisuje Hemijski fakultet Univeziteta u Beogradu kao redovan student pri Katedri za Opštu i neorgansku hemiju. Zvanje diplomirani hemičar stekla je 2005.

2008. godine iz Beograda seli se u N.Sad i zapošljava se u „EKOLAB-u“, laboratoriji za ispitivanje higijenske ispravnosti životnih namirnica i predmeta opšte upotrebe. Radi kao ispitivač saradnik na instrumentalnim analizama (AAS - elektrotermalna , plamena i hidridna tehnika, UV/VIS spektrofotometar i dr.) kao i na razvoju postojećih i uvođenje novih metoda analiza u odeljenju za fizičko-hemijska ispitivanja. 2013. vraća se za Beograd i počinje da radi u Zavodu za mlekarstvo kao stručni saradnik na fizičko-hemijskom odeljenju, gde tokom vremena dobija mesto šefa fizičko-hemijskog odeljenja. 2023. Godine prelazi u Institut za stočarstvo kao viši stručno-tehnički analitičar, gde je zaposlena i dalje.

2015/16. upisuje master studije na Poljoprivrednom fakultetu, Beograd-odsek Prehrambena tehnologija, smer Prehrambeni inženjering. Master studije završava u predviđenom roku, sa prosečnom ocenom 10,0 i ocenom 10,0 na odabrani master rad, te stiče zvanje master inž. tehnologije.

Doktorske studije pri Katedri za opštu i neorgansku hemiju, Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu kod mentora prof. dr Katarine Anđelković, redovnog profesora, upisuje iste 2016/17. godine kao redovan student doktorskih studija.

Od 2013. godine je aktivan član tehničkog komiteta za standarde i srodne dokumente KS E034-5, Mleko i proizvodi od mleka, Instituta za standardizaciju Srbije. Učestvuje u TAIEX misiji kao predstavnik mlekarskog sektora u radnoj grupe za izmenu i dopunu Pravilnika o deklarisanju i reklamiranju hrane i usaglašavanjem sa evropskom direktivom 1169/2011, u organizaciji Privredne komore Srbije. 2015. godine dobija stipendiju Ambasade SAD u Beogradu, u okviru Koxran programa stipendija („Cochran Fellowship Program”), koji je finansiran od strane Ministarstva poljoprivrede SAD. Od 2016. član naučnog stručnog udruženja, Hrvatske mljekarske udruge (HMU) i aktivni učesnik mljekarskih simpozijuma u organizaciji HMU. U okviru radnog mesta bavi se naučnim istraživanjima, te aktivno učestvuje na međunarodnim i domaćim projektima u Republici Srbiji.

Tanja Keškić je koautor sedam naučnih radova publikovanih u međunarodnim časopisima i jednog rada publikovanog u naučnom časopisu čiji je izdavač Republika Srbija: dva rada u vrhunskim međunarodnim časopisima kategorije (M21), dva rada u istaknutim međunarodnim časopisima kategorije (M22), dva rada u međunarodnim časopisima iz kategorije (M23) i jedan rad u domaćem naučnom časopisu kategorije (M51). Tri rada (jedan rada kategorije M21, jedan rad kategorije M22 i jedan kategorije M23) proistekla su iz doktorske disertacije. Koautor je sedam naučnih saopštenja na međunarodnim naučnim skupovima (dva iz kategorije M33 i pet iz kategorije M33).

Objavljeni radovi koji čine deo disertacije:

M21 – Radovi objavljeni u vrhunskim međunarodnim časopisima

1. **Tanja Keškić**, Božidar Čobeljić, Maja Gruden, Katarina Anđelković, Andrej Pevec, Iztok Turel, Dušanka Radanović, Matija Zlatar, “ What Is the Nature of Interactions of BF₄⁻, NO₃⁻, and ClO₄⁻ to Cu(II) Complexes with Girard’s T Hydrazine? When Can Binuclear Complexes Be Formed?” - Crystal Growth & Design, 19, 8, (2019) 4810-4821, doi: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.cgd.9b00760>

M22 – Radovi objavljeni u istaknutim međunarodnim časopisima

1. **Tanja Keškić**, Zvonko Jagličić, Andrej Pevec, Božidar Čobeljić, Dušanka Radanović, Maja Gruden, Iztok Turel, Katarina Anđelković, Ilija Brčeski, Matija Zlatar, Synthesis, Synthesis, X-ray structures and magnetic properties of Ni(II) complexes of heteroaromatic hydrazine, Polyhedron, Volume 191, 15 November (2020), 114802, doi: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114802>

M23 – Radovi objavljeni u međunarodnim časopisima

1. **Tanja Keškić**, Dušanka Radanović, Andrej Pevec, Iztok Turel, Maja Gruden, Katarina Anđelković, Dragana Mitić, Matija Zlatar, Božidar Čobeljić, Synthesis, X-ray structure and DFT calculation of magnetic properties of binuclear Ni(II) complex with tridentate hydrazone-based ligand, J. Serb. Chem. Soc. 85 (2020) 1–13. doi: <https://doi.org/10.2298/JSC200625038K>

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора: Тања Кешкић

Број индекса: ДХ23/2016

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Структура, природа везе и магнетне особине бинуклеарних комплекса Cu(II) и Ni(II) са хидразонским лигандима

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

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Тања Кешкић

Број индекса: ДХ23/2016

Студијски програм: Хемија

Наслов рада: Структура, природа везе и магнетне особине бинуклеарних комплекса Cu(II) и Ni(II) са хидразонским лигандима

Ментор проф. др Катарина К. Анђелковић

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

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

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

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о коришћењу

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

Структура, природа везе и магнетне особине бинуклеарних комплекса Cu(II) и Ni(II) са хидразонским лигандима

која је моје ауторско дело.

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

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

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

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

Потпис аутора

У Београду, _____

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

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

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

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

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

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