

# Analiza Hirshfeldove plohe

---

Šmital, Luka

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:456504>

Rights / Prava: [In copyright](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2022-11-28**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Luka Šmital

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

# **Analiza Hirshfeldove plohe**

## **Završni rad**

Rad je izrađen u Zavodu za organsku kemiju

Mentor rada: doc. dr. sc. Ivan Kodrin

Zagreb, 2020.



Datum predaje prve verzije Završnog rada:

5. srpnja 2020.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

30. rujna 2020.

Mentor rada: doc. dr. sc. Ivan Kodrin

Potpis:



# Sadržaj

<b>§ SAŽETAK.....</b>	<b>VII</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME .....</b>	<b>2</b>
<b>2.1. Kristalni inženjering i supramolekulska kemija.....</b>	<b>2</b>
2.1.1. <i>Kristalni inženjering .....</i>	<i>2</i>
2.1.2. <i>Supramolekulska kemija .....</i>	<i>2</i>
2.1.3. <i>Glavni pojmovi kristalnog inženjeringa – sinton i tekton .....</i>	<i>3</i>
<b>2.2. Hirshfeldova ploha.....</b>	<b>5</b>
2.2.1. <i>Računalni prikaz molekula u kristalu .....</i>	<i>5</i>
2.2.2. <i>Hirshfeldova ploha – definicija i svojstva.....</i>	<i>5</i>
<b>2.3. Primjeri Hirshfeldovih ploha i dijagrama otiska prsta u analizi međumolekulskih interakcija.....</b>	<b>11</b>
2.3.1. <i>van der Waalsove interakcije.....</i>	<i>11</i>
2.3.2. <i>Vodikova veza .....</i>	<i>12</i>
2.3.3. <i>Kontakti s halogenim atomima/halogenska veza .....</i>	<i>13</i>
2.3.4. <i>Kontakti s halkogenim atomima.....</i>	<i>13</i>
<b>2.4. Primjena Hirshfeldove plohe u istraživanju polimorfa.....</b>	<b>14</b>
2.4.1. <i>Polimorfi oksalne kiseline.....</i>	<i>15</i>
2.4.2. <i>Polimorfi p-diklorbenzena .....</i>	<i>16</i>
2.4.3. <i>Polimorfi piracetama .....</i>	<i>17</i>
<b>2.5. Analiza međumolekulskih interakcija u sustavima koordinacijskih spojeva bakra(II) s derivatima acetilacetona i piridinoksimima .....</b>	<b>18</b>
2.5.1. <i>Analiza Hirshfeldove plohe za spoj [Cu(hfac)<sub>2</sub>(3-Hoxpy)<sub>2</sub>].....</i>	<i>19</i>
2.5.2. <i>Analiza Hirshfeldove plohe za spoj [Cu(hfac)<sub>2</sub>(4-Hoxpy)<sub>2</sub>].....</i>	<i>20</i>
2.5.3. <i>Analiza Hirshfeldove plohe za spoj [Cu(hfac)<sub>2</sub>(3-Meoxpy)<sub>2</sub>] .....</i>	<i>22</i>
2.5.4. <i>Analiza Hirshfeldove plohe za spoj [Cu(hfac)<sub>2</sub>(4-Meoxpy)<sub>2</sub>] .....</i>	<i>23</i>
2.5.5. <i>Analiza Hirshfeldove plohe za spoj [Cu(tfac)<sub>2</sub>(4-Hoxpy)<sub>2</sub>] .....</i>	<i>25</i>
2.5.6. <i>Analiza Hirshfeldove plohe za spoj [Cu(tfac)<sub>2</sub>(4-Meoxpy)<sub>2</sub>] .....</i>	<i>26</i>
2.5.7. <i>Analiza Hirshfeldove plohe za spoj [Cu(tfac)<sub>2</sub>(3-Meoxpy)<sub>2</sub>] .....</i>	<i>28</i>
2.5.8. <i>Usporedba međumolekulskih interakcija u sustavima koordinacijskih spojeva bakra(II) s derivatima acetilacetona i piridinoksimima na temelju analize Hirshfeldove plohe.....</i>	<i>29</i>
<b>3 LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>XXX</b>



## § Sažetak

Kristalni inženjering znanost je koja se bavi dizajnom novih kristalnih materijala određenih svojstava. Osim eksperimentalnim pristupom – sintezom, karakterizacijom i određivanjem kristalne strukture spoja, poželjno je promatrani kristalni sustav proučiti računalnim metodama kako bi se dobio bolji uvid u način povezivanja molekula, međumolekulske interakcije i njihov utjecaj na željena svojstva materijala. Više je načina kako to postići, a osobito su korisne metode temeljene na proučavanju Hirshfeldovih ploha iz eksperimentalno određenih kristalnih struktura. Metoda se pokazala izuzetno korisnom za proučavanje polimornih sustava i međumolekulskih interakcija, a u sprezi s jednostavnim kvantno-mehaničkim izračunom daje uvid molekulske elektrostatske potencijale te dekompoziciju energija interakcija.

U ovom radu dan je kratki teorijski pregled o načinu dobivanja Hirshfeldove plohe te su analizirani primjeri odabranih literaturno poznatih kristalnih sustava kako bi se prikazale mogućnosti analize Hirshfeldovih plohi na temelju definiranih parametara i tzv. 2D dijagrama otiska prsta karakterističnih za svaki pojedini sustav. Prikazani su primjeri organskih, metaloorganskih, kao i polimornih sustava.

Također je provedena analiza Hirshfeldovih ploha na kristalnim strukturama bakrovih(II) spojeva s derivatima acetalcetona (tri- i heksafluoracetalceton) i heterocikličkim oksimima. Spojevi su pripravljeni na Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Na prethodno određenim kristalnim strukturama prikazane su Hirshfeldove plohe i analizirani doprinosi pojedinih međumolekulskih kontakata pomoću 2D dijagrama otiska prsta kako bi se dobio bolji uvid u način povezivanja molekula vodikovim vezama.<sup>14</sup>



## § 1. UVOD

Razvojem kristalografije, kristalnog inženjeringa i supramolekulske kemije pojavila se potreba za jednostavnim i korisniku prihvatljivim prikazom molekula i međumolekulskih interakcija u kristalu. Važno je prikazati kristalnu strukturu u cjelini kao i usporediti kristalne strukture sličnih sustava kako bi se stekao brzi uvid u način povezivanja molekula. Postoji veći broj metoda koje to omogućuju, no jedna se pokazala posebno vrijednom i pristupačnom.

Zadnjih nekoliko godina, analiza molekulskih kristala na temelju Hirshfeldove plohe stekla je svoju popularnost. Korisnom se pokazala za određivanjem mjesta najvjerojatnijih međumolekulskih kontakata i analizu polimorfnih sustava. Hirshfeldova ploha generira se iz na temelju glatkih, nepreklapajućih molekulskih izoploha koje se temelje na Hirshfeldovoj particijskoj teoriji te opisuju raspodjelu kristalne elektronske gustoće i slaganje molekulskih fragmenata. Za razliku od drugih molekulskih ploha, Hirshfeldova je definirana samom molekulom i susjednom molekulom. Na temelju analize Hirshfeldove plohe mogu se dobiti vrijedne informacije o međumolekulskim kontaktima u kristalnoj strukturi.<sup>5</sup>

## § 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

### 2.1. Kristalni inženjering i supramolekulska kemija

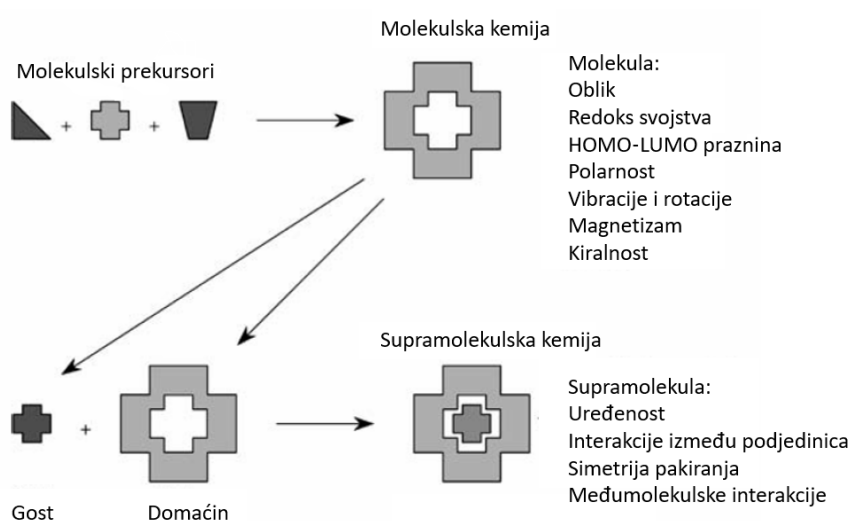
#### 2.1.1. Kristalni inženjering

Kristalni inženjering proučava međumolekulske interakcije u kontekstu kristalnog pakiranja i upotrebu stečenih znanja u dizajnu novih kristalnih tvari sa željenim fizikalnim i kemijskim svojstvima<sup>1,3</sup>. Intenzivni razvoj kristalnog inženjeringa započinje sredinom 20. stoljeća. Primarni interes kristalnog inženjeringa su molekulske krutine, odnosno molekulski kristali jer posjeduju fizikalna i kemijska svojstva koja, u pravilu, ostale vrste kristalnih tvari (npr. ionski kristali) ne posjeduju. Ideje supramolekulske kemije i kristalnog inženjeringa okupljaju organsku, metaloorgansku i anorgansku kemiju.<sup>1</sup> Kristalne tvari organskog sastava najviše su istražene, dok su kristalne stvari metaloorganskog sastava slabije istražene, najviše zbog strukturne složenosti. Međutim, metaloorganski sustavi mogu posjedovati dodatna svojstva koja organski sustavi ne pokazuju, npr. magnetska, katalitička te optička svojstva, zbog čega su zadnjih godina postali češće proučavani sustavi u kristalnom inženjeringu.<sup>3</sup> Glavni cilj kristalnog inženjeringa, dizajn kristala željenih svojstava, je puno složeniji proces od „molekulske sinteze“ s obzirom na to da je njime teže upravljati jer uključuje međumolekulske interakcije koje su puno „mekše“ od kovalentnih interakcija. Iako proces kristalne sinteze još uvijek nije potpuno shvaćen i do kraja istražen, zadnjih godina zabilježeni su veliki pomaci u području kristalne sinteze.<sup>2</sup> Proces istraživanja u kristalnom inženjeringu je stupnjevit i složen proces: započinje s pripravom željenog spoja (molekulskog kristala), pripravom jediničnog kristala (raznim metodama kristalizacije) te određivanje molekulske i kristalne strukture (metodom difrakcije rentgenskih zraka na monokristalnom uzorku) i nastavlja se razumijevanjem i analizom kristalnog pakiranja te međumolekulskih interakcija.<sup>1</sup> Prilikom dizajniranja i priprave kristalnog materijala željenih svojstava, istraživač treba imati u vidu elektronske, steričke i topološke mogućnosti građevnog elementa od kojeg je izgrađen kristal.<sup>2</sup>

#### 2.1.2. Supramolekulska kemija

Začetnik supramolekulske kemije, Jean - Marie Lehn definirao je supramolekulsku kemiju kao „kemiju molekulskih udruživanja i međumolekulskih interakcija“, a često se definira i kao „kemija nekovalentnih interakcija“. Supramolekulska kemija, kao i kristalni inženjering,

relativno je novo područje, s korijenima u 60-im godinama 20. stoljeća. Samim začetcima smatraju se istraživanja sustava s makrocikličkim ligandima (za vezanje kationa metala) i kemija koja se zasniva na interakcijama „gost-domaćin“.<sup>2</sup> Prvi takvi sustavi bili su klatrati, odnosno inkluzijski spojevi, u kojima je molekula gosta ugrađena u šupljinu molekule domaćina. Takvi sustavi se i dan danas istražuju zbog svoje primjene (najviše u farmaceutskoj industriji i za pohranu plinova), a s vremenom su se krenuli proučavati i organski (jedno- i višekomponentni) i metaloorganski sustavi.<sup>3,4</sup>

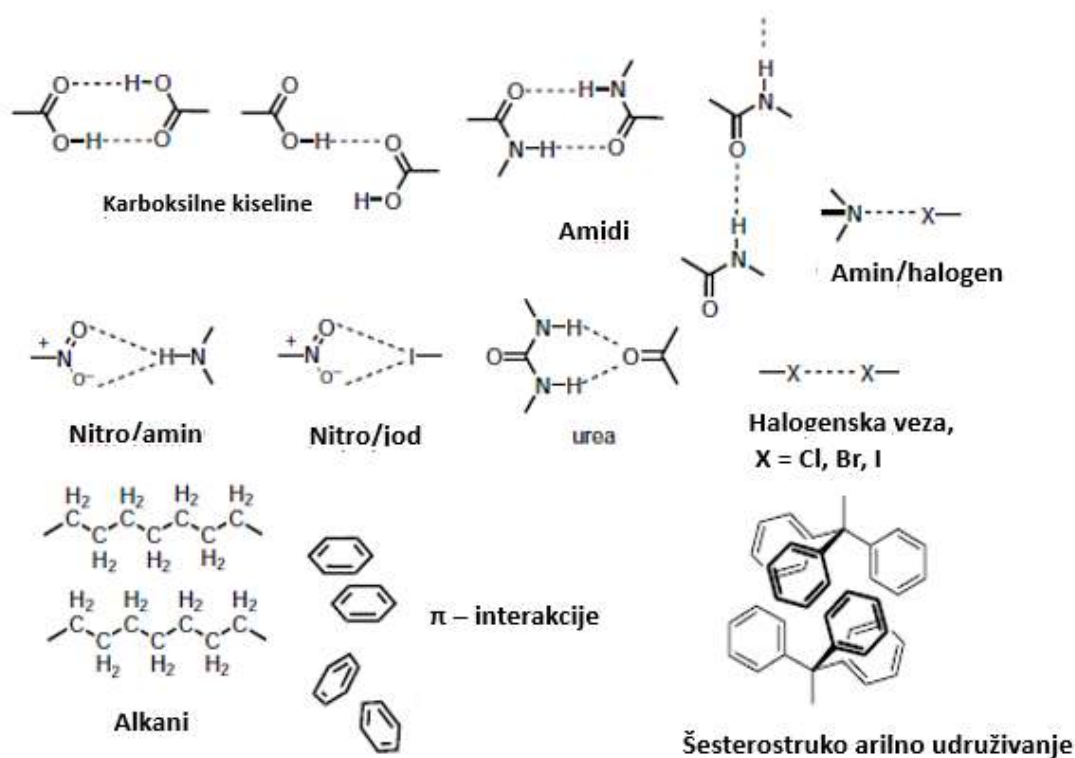


Slika 1. Usporedba opsega i interesa klasične „molekulske kemije“ i supramolekulske kemije prema Lehn<sup>2</sup>

### 2.1.3. Glavni pojmovi kristalnog inženjeringa – sinton i tekton

U „molekularnoj kemiji“ glavni građevni blok je atom koji se veže s drugim atomima i nastaje kemijska veza. U supramolekularnoj kemiji glavni građevni blok u kristalu je molekula, odnosno tekton. Takve molekule ulaze u međusobnu interakciju nekovalentnim interakcijama dajući u konačnici kristal. Nevalentnu interakciju koja povezuje dvije ili više molekula (tektoni) preko dijelova molekula (npr. vezane specifične funkcionalne skupine ili disperzne interakcije) nazivamo supramolekulski sinton. Neka nevalentna interakcija (vodikova veza, halogenska veza, van-der Waalsova interakcija, itd.) smatra se sintonom ako formira istu supramolekulsku

interakciju između tektona opremljenih s istim funkcijskim skupinama. Na slici 2 navedeni su česti primjeri supramolekulskih sintona i tektona u organskim sustavima.



Slika 2. Primjeri supramolekulskih sintona koji povezuju tektone u odabranim organskim sustavima<sup>2</sup>

Ako je sinton prisutan između određenih funkcionalnih skupina u organskim sustavima, uz određene uvjete može biti prisutan i u metaloorganskim sustavima. Prijenos sintona iz organskog u metaloorganski sustav nije uvijek jednostavan i ne mora nužno biti ostvaren. Stoga je svaka metoda kojom bi se relativno brzo moglo predvidjeti i analizirati interakcije (u metaloorganskom sustavu) korak bliže uspješnom dizajnu materijala željenih svojstava.<sup>2,3</sup>

## 2.2. Hirshfeldova ploha

### 2.2.1. Računalni prikaz molekula u kristalu

Kristalna struktura, kao i molekule u kristalu trebaju se moći (računalno) prikazati radi detaljnog razumijevanja kristalnog pakiranja i međumolekulskih interakcija. Pri tome nije bitno prikazati samo ključne međumolekulske interakcije, već kristalnu strukturu u cjelini. Također, važno je uspoređivati kristalne strukture sličnih sustava. Takva uspoređivanja omogućuju predviđanja svojstava novih, još nesintetiziranih materijala. Povrh toga, kristalni sustavi sličnih strukturnih odlika često imaju i slična svojstva.<sup>5</sup>

Zbog potrebe za prikazom i uspoređivanjem sve većeg broja riješenih kristalnih struktura pojavile su se baze poput *Cambridge Structural Database (CSD)* koja sadrži veliki broj riješenih molekulskih i kristalnih struktura organskih i metaloorganskih sustava. Dodatni programi omogućavaju pretraživanje velikog broja podataka o riješenim kristalnim strukturama te se koriste za analiziranje ponavljajućih uzoraka molekula u organskim i metaloorganskim kristalnim sustavima.<sup>1</sup> Kemičari svakodnevno koriste molekulске plohe za predviđanje svojstava molekule. Najčešće su one bazirane na: Wigner-Seitzovom particioniranju, kvantnoj teoriji atoma u molekuli i Hirshfeldovom particioniranju.<sup>5</sup>

### 2.2.2. Hirshfeldova ploha – definicija i svojstva

Zbog potreba za prikazom i definiranjem molekula u kristalu, to jest definiranja prostora koji molekula u kristalu zauzima, razvijena je molekulska ploha s osobitim karakteristikama koja je jednostavna za izračunati i primijeniti te nudi nove uvide u raspodjelu elektronske gustoće u kristalu, a time i novi pogled na pakiranje molekula u kristalu. Definicija molekule u kristalu, kao fragmenta elektronske raspodjele u kristalu, izvučena je iz eksperimenata rendgenske difrakcije, a najpouzdanija se pokazala Hirshfeldova particijska teorija.<sup>5,6</sup>

Hirshfeldova ploha dobila je ime po Fredu Hirshfeldu, čija je particijska teorija za definiranje atoma u molekuli korištena kao osnova prema kojoj je moguće definirati molekule u kristalu. Originalna ideja omogućila je definiranje dijelova koji pripadaju određenim atomima u molekuli, odnosno atomskih naboja i drugih svojstava dobivenih numeričkim integriranjem po određenom dijelu molekulskog prostora.

U svojem pristupu, Hirshfeld je definirao težinsku funkciju za svaki atom u molekuli,

$$w_a(\mathbf{r}) = \frac{\rho_a^{\text{at}}(\mathbf{r})}{\sum_{\text{molekula}} \rho_i^{\text{at}}(\mathbf{r})}$$

gdje su pojedinačne  $\rho_a^{\text{at}}(\mathbf{r})$ , sferno uprosječene elektronske gustoće svih atoma u molekuli.

Također se može definirati sferno uprosječena elektronska gustoća atoma u molekuli:

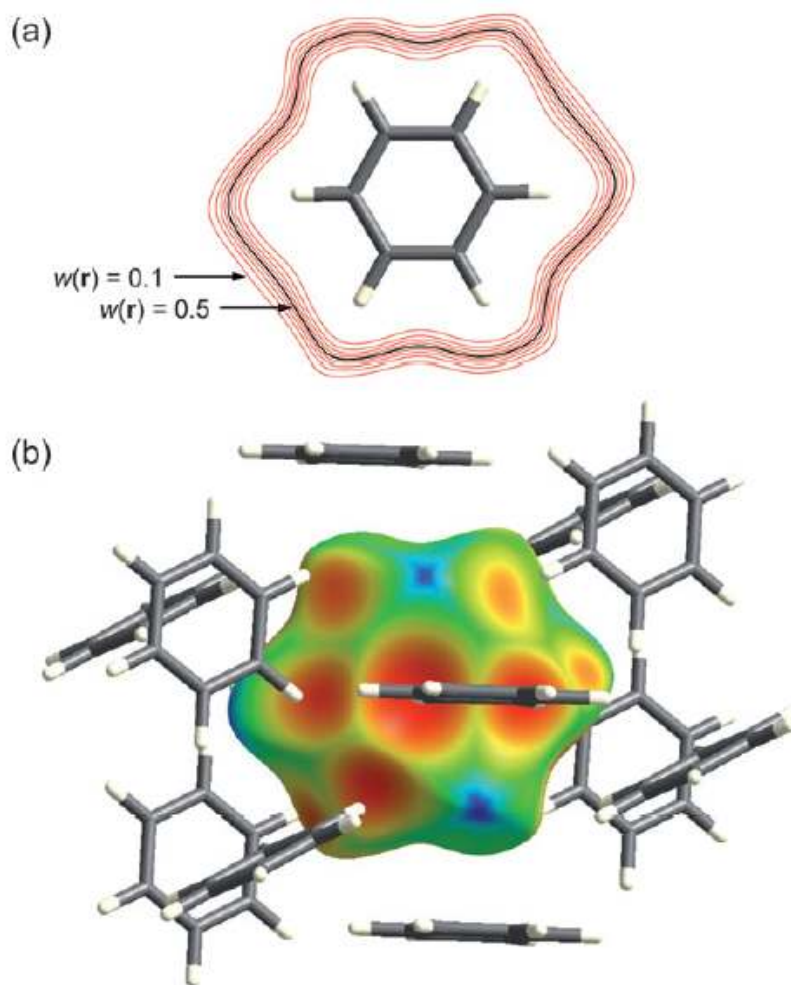
$\rho_a(\mathbf{r}) = w_a(\mathbf{r})\rho^{\text{mol}}(\mathbf{r})$ , gdje je  $\rho^{\text{mol}}(\mathbf{r})$  ukupna molekulska elektronska gustoća, a ona je jednaka zbroju svih elektronskih gustoća svakog atomskog fragmenta  $\rho_i^{\text{at}}(\mathbf{r})$ . Funkcije gustoće ovdje su sferno uprosječene Hartree-Fockove funkcije atomske elektronske gustoće.<sup>5,7</sup> Analogno je definirana i masena/težinska funkcija za molekulu u kristalu:

$$w_A(\mathbf{r}) = \frac{\sum_A \rho_i^{\text{at}}(\mathbf{r})}{\sum_{\text{kristal}} \rho_i^{\text{at}}(\mathbf{r})} = \frac{\rho_{\text{promolekula}}(\mathbf{r})}{\rho_{\text{prokristal}}(\mathbf{r})},$$

gdje je brojnik zbroj svih sferno uprosječenih atomskih elektronskih gustoća u molekuli (promolekula), a nazivnik analogni zbroj u kristalu (prokristal).<sup>5,7</sup>

Funkcije atomske elektronske gustoće postižu maksimum u blizini jezgre i trnu eksponencijalno s udaljenošću od jezgre, pa je tako težinska funkcija  $w_a(\mathbf{r})$  atoma a, neprekidna skalarna funkcija u trodimenzijskom prostoru. U jezgri a njena je vrijednost 1, a odmicanjem od jezgre pada prema nuli. Posljedica ovih dviju jednadžbi jest ta da Hirshfeldova ploha zauzima cijeli prostor molekule. Pritom je  $w_A(\mathbf{r})$  kontinuirana funkcija s vrijednostima  $0 < w_A(\mathbf{r}) < 1$ . Naravno, priroda funkcije  $w_A(\mathbf{r})$  ovisi o vrsti atoma u molekuli, blizini i vrsti atoma u neposrednom susjedstvu atoma, odnosno molekule. Ova ploha ne ovisi samo o molekulskoj geometriji jer je definirana u kristalu. Stoga je Hirshfeldova ploha definirana molekulom i njenim najbližim 'susjedima'.<sup>5</sup> Ta odlika pruža informacije i uvid u međumolekulske interakcije u kristalu, što je i primarna svrha ove površine. Hirshfeldova ploha pruža novi uvid u oblik molekule i kristalni sustav, o kojima će dalje biti riječ.<sup>7</sup>

Uzmimo za primjer molekulu benzenu u kristalu prikazanu na slici 3. Konture funkcije  $w_A(r)$  poklapaju se s konturama van der Waalsove površine.



Slika 3. (a) Konture funkcije  $w_A(r)$  okružuju molekulu benzenu u kristalu. (b) Hirshfeldova ploha molekule benzenu. Crveno su označena mjesta najveće vjerojatnosti ostvarivanja kontakta sa susjednom molekulom<sup>5</sup>

Možemo reći da Hirshfeldova površina dijeli kristal u područja gdje elektronska raspodjela, kao zbroj sfernih atoma u molekuli, dominira odgovarajućem zbroju u kristalu. Kontura određena vrijednošću  $w_A(r) = 0,5$  omata molekulu i definira dio prostora u kojem elektronska gustoća promolekule premašuje elektronsku gustoću susjednih molekula<sup>7</sup>. Ona jamči najveću blizinu susjednih molekula, i iako se takve plohe gusto pakiraju u kristalu, nikad se ne preklapaju zbog prirode težinske funkcije. Kao i ostale molekulske plohe, ostaje mali dio međumolekulskih šupljina, što se može pridružiti manjoj elektronskoj gustoći. Dakako, za kvalitetnu analizu

kristalna struktura treba biti dobro riješena, vodikovi atomi trebaju biti dobro locirani, a svaka eventualna neuređenost u strukturi treba biti jasno navedena.<sup>5</sup>

Iz Hirshfeldove plohe, pomoću određenih funkcija i/ili veličina mogu se izvući korisne informacije:

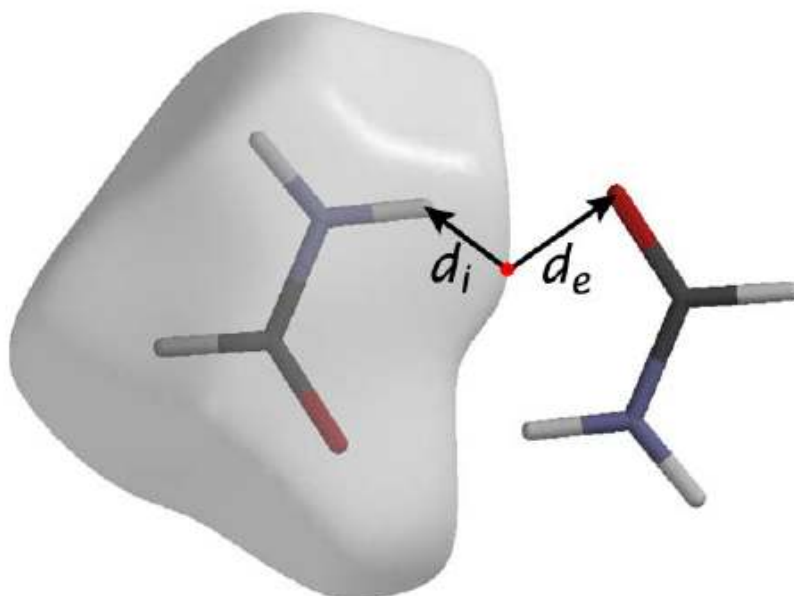
- Zakrivljenost (*engl.* curvedness),  $C$ , je intrinzično svojstvo svake površina, a koristi se za određivanje načina pakiranja u kristalu i načina na koji se ostvaruju kontakti.
- Indeks oblika (*engl.* shape index),  $S$ , može se koristiti za analizu načina međusobnog pakiranja različitih molekula, primjerice u kokristalima.
- Udaljenost točke na plohi do najbliže jezgre izvan plohe  $d_e$  i udaljenost točke na plohi do najbliže jezgre unutar plohe  $d_i$  najčešće nalaze svoju primjenu, a u kombinaciji tvore dvodimenzijски dijagram otiska prsta.
- Normirana kontaktna udaljenost,  $d_{norm}$ , definirana pomoću  $d_e$ ,  $d_i$  i van der Waalsovog radiusa atoma  $r^{vdW}$ .

Tablica 1: Funkcije udaljenosti i zakrivljenosti mapirane na Hirshfeldovoj plohi<sup>5</sup>

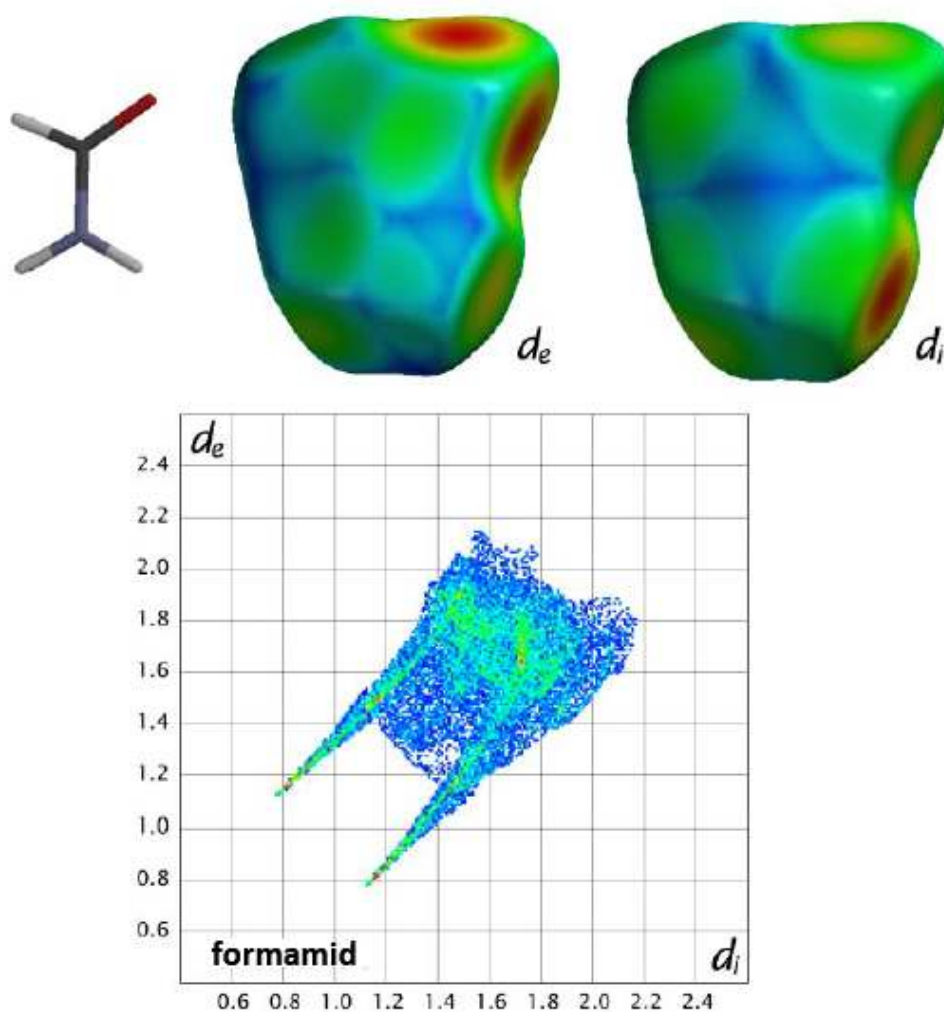
Veličina	Definicija	Raspon vrijednosti
udaljenost točke na plohi do najbliže jezgre izvan plohe	$d_e$	crveno (mala udaljenost) do plave (velika udaljenost)
udaljenost točke na plohi do najbliže jezgre unutar plohe	$d_i$	
<b>indeks oblika, kvalitativna mjera oblika, definirana preko parametara glavne zakrivljenosti <math>\kappa_1</math> i <math>\kappa_2</math></b>	$S = \frac{2}{\pi} \arctan \left( \frac{\kappa_1 + \kappa_2}{\kappa_1 - \kappa_2} \right)$ $\kappa_1 = -\frac{1}{ n } \frac{\partial^2 w}{\partial u^2}, \quad \kappa_2 = -\frac{1}{ n } \frac{\partial^2 w}{\partial v^2}$ <p><math>n = \nabla w</math>, <math>u</math> i <math>v</math> su vektori smjera površine, a <math>w</math> je matrica tih vektora</p>	-1,0 (konkavno) do +1,0 (konveksno)
<b>zakrivljenost, kvantitativna mjera oblika</b>	$C = \frac{2}{\pi} \ln \sqrt{\kappa_1^2 + \kappa_2^2} / 2$	-4,0 (ravno) do +0,4 (singular)
<b>normirana kontaktna udaljenost</b>	$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdW}}{r_i^{vdW}} + \frac{d_e - r_e^{vdW}}{r_e^{vdW}}$	crveno (manja udaljenost od sume vdW radiusa) do plave (veća udaljenost od vdW radiusa)



Sama ploha istovremeno otkriva podatke o svim međumolekulskim interakcijama, no za optimalnu analizu potrebno je napraviti dijagram otiska prsta. Takvi dijagrami kvantitativno sažimaju tip i prirodu međumolekulske interakcije, a sastoje se od uređenih parova ( $d_i$ ,  $d_e$ ) u intervalima od 0,01 Å. Svaka točka je obojana, a raspon boja je od plave do crvene. Plava područja su područja manjeg broja interakcija (mali broj točaka) koja odgovaraju uređenom paru ( $d_i$ ,  $d_e$ ), a crvena područja višebrojnih interakcija (veliki broj točaka). Svoju primjenu, između ostalog, mogu pronaći u određivanju polimorfa. Karakteristika ovog dijagrama je njegova pseudosimetrija oko dijagonale gdje je  $d_i = d_e$ , i posljedica je bliskog pakiranja Hirshfeldovih ploha. Iz ovog dijagrama lako je izvući informacije o svakom atomu u molekuli i interakcijama. Poznavajući navedene informacije moguće je klasificirati molekulske kristale po njihovoj prirodi i tipu interakcije, kao i identificirati sličnosti i razlike između sličnih sustava.<sup>8</sup>



Slika 4. Prikaz vodikove veze između dvije molekule formamida u kristalu. Slikovni prikaz parametara  $d_i$  i  $d_e$ <sup>8</sup>



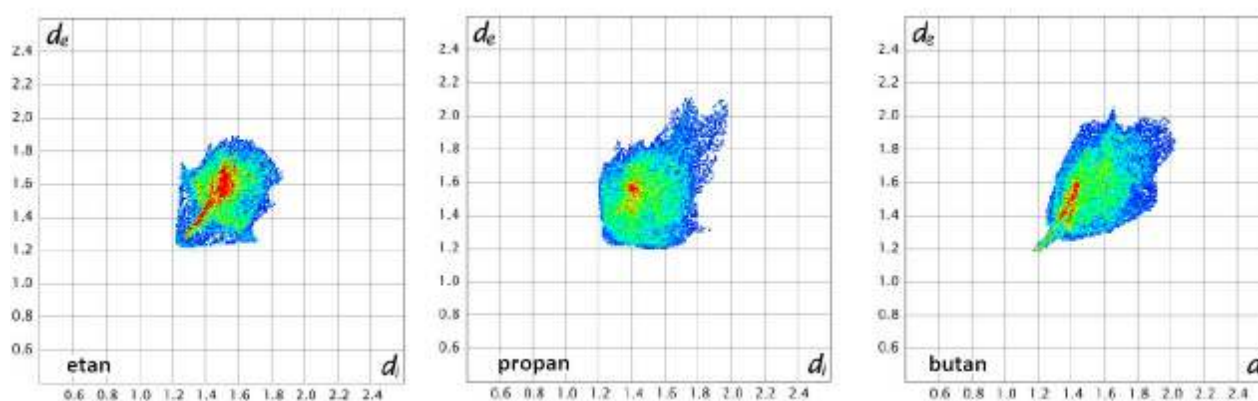
Slika 5. Hirshfeldova ploha molekule formamida mapirana s  $d_e$  (lijevo) i  $d_i$  (desno) vrijednostima. Dijagram otiska prsta za molekulu formamida<sup>8</sup>

Na Hirshfeldovoj plohi crvena područja pikazuju najbliže, a plava područja najdalje kontakte ovisno o prikazanoj vrijednosti  $d_i$  i  $d_e$ . Dijagram otiska prsta prikazuje parove ( $d_i$ ,  $d_e$ ) vrijednosti. Na površini su jasno vidljiva dva bliska kontakta karbonilnog kisikovog atoma, koji je dvostruki akceptor vodikove veze. Također, na desnoj slici je vidljiv i bliski kontakt jednog od vodikovih atoma iz amino skupine. Većina površina su obojane zeleno i plavo, što odgovara mjestima na kojima nema kontakta, ili su oni udaljeni. Niži vršak na dijagramu otiska prsta odgovara akceptoru vodikove veze ( $d_e < d_i$ ), a gornji odgovara donoru vodikove veze ( $d_i < d_e$ ).<sup>8</sup>

### 2.3. Primjeri Hirshfeldovih ploha i dijagrama otiska prsta u analizi međumolekulskih interakcija

Klasična podjela međumolekulskih interakcija, prema Desiraju, sastoji se od četiri velike kategorije u kojima se interakcije temelje na: većinom van der Waalsovih silama, vodikovim vezama, kontaktima s halogenim atomom i kontaktima s atomom sumpora. Danas je ta podjela nešto drugačija. Razlikuju se Londonove (disperzijske) sile od van der Waalsovih, i razlikuju se slaba, srednja i jaka vodikova veza. Kontakti s halogenim atomom dobro su poznati pod nazivom halogenska veza, dok su kontakti sa sumporovim atomom, ali i ostalim težim elementima 16. skupine periodnog sustava elemenata poznati pod nazivom halkogenska veza.<sup>1,8</sup> Za svaku kategoriju podjela prema Desiraju bit će naveden primjer.

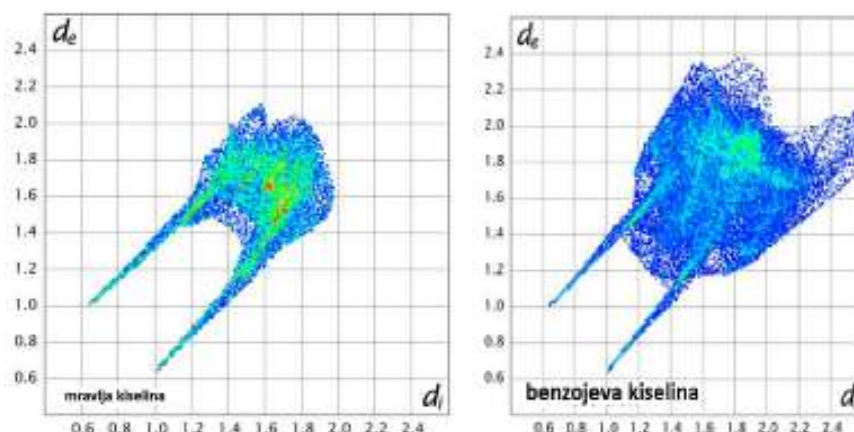
#### 2.3.1. van der Waalsove interakcije



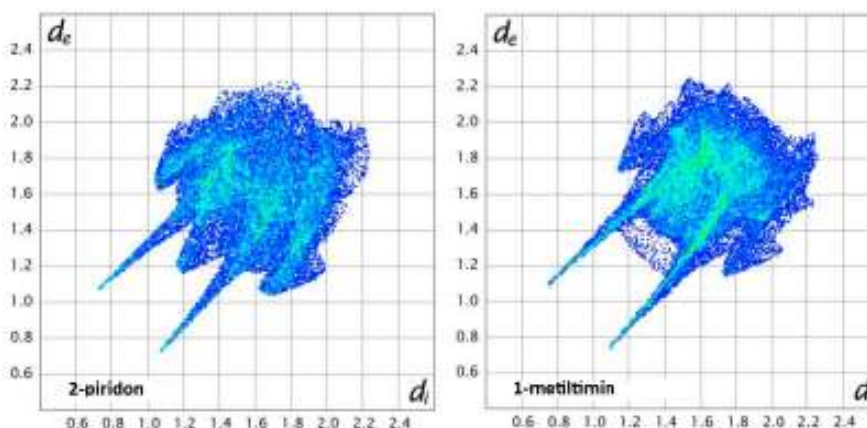
Slika 6. 2D dijagrami otiska prsta za etan, propan i butan<sup>8</sup>

Slika 6 pokazuje 2D dijagrame otiska prsta za etan, propan i butan u čvrstom stanju, pri temperaturi ispod 140 K. Dijagrami pokazuju H...H kontakte (crvena područja), koji su karakterizirani relativno malim  $d_e$  i  $d_i$  vrijednostima (većinom između 1,2 i 1,8 Å). Najkraća duljina kontakta je blizu 1,2 Å - van der Waalsovom radijusu vodikovog atoma. Dijagrami za svaka tri primjera su vidno različiti, što znači da etan, propan i butan imaju različitu kristalnu strukturu i pripadaju različitim prostornim skupinama.<sup>8</sup>

## 2.3.2. Vodikova veza

Slika 7. Dijagram otiska prsta za mravlju i benzojevu kiselinu<sup>8</sup>

Karboksilne kiseline tvore dva tipa vodikove veze: dimere i katemere (molekule kiseline povezane vodikovom vezom tvore lance)<sup>11</sup>, ovisno o veličini bočnog lanca. Mravlja kiselina je primjer karboksilne kiseline koja u čvrstom stanju tvori katamere, a benzojeva primjer kiseline koja tvori centrosimetrične dimere u kristalu. Gornji vršci na grafovima odgovaraju donoru, a donji akceptoru vodikove veze. U oba slučaja najkraći kontakt, odnosno najmanja duljina interakcije iznosi 1,65 Å, što odgovara uobičajenoj vrijednosti O–H···O=C vodikovoj vezi.<sup>8</sup>

Slika 8. 2D dijagram otiska prsta za 2-piridon i metiltimin<sup>8</sup>

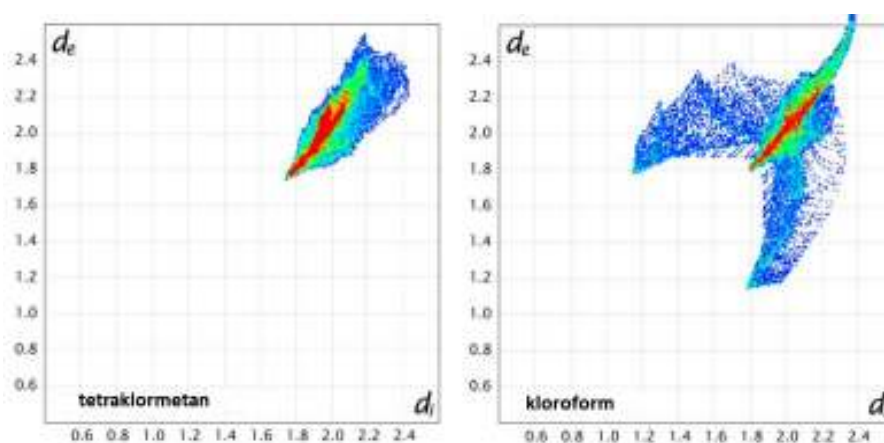
Supstitucija hidroksilne skupine u karboksilnoj kiselini amino skupinom omogućava dodatno stvaranje vodikove veze, što dovodi do veće strukturne raznovrsnosti amida. U sustavima amida nalazimo dva glavna motiva: dimere i lance. Dijagram otiska prsta za 2-piridon sadrži tri karakteristična uzorka koja odgovaraju različitim interakcijama: N–H···O=C vodikovu vezu

(gornji vršak), čija duljina iznosi 1,8 Å; H···H kontakt, čija duljina iznosi 2,4 Å i 'krila' tipična za C–H··· $\pi$  kontakte, čija je duljina 2,7 Å. U slučaju metiltimina prisutni su očekivani vršci karakteristični za vodikovu vezu (centrosimetrični dimer vodikove veze) između kojih se nalazi raspršeni skup točaka (bliski kontakti preko dimera vodikove veze). Također je ustanovljeno postojanje C–H···O=C, C–H··· $\pi$  i CH<sub>3</sub>···O=C kontakata.<sup>8</sup>

### 2.3.3. Kontakti s halogenim atomima/halogenska veza

Kristalni sustavi koji sadrže klor, brom i jod karakterizirani su kratkim kontaktima s drugim halogenim ili heteroatomom.

Halogenska veza definira se kao privlačna interakcija tipa R–X···Y, gdje je X halogeni element kovalentno vezan za R i posjeduje elektrofilnu regiju, a Y neutralni atom ili anion koji posjeduje nukleofilnu regiju.<sup>13</sup> Zadnjih nekoliko godina sve više se dizajniraju i sintetiziraju kristalni sustavi koji sadrže komponente povezane halogenskom vezom – metaloorganski sustavi, kokristali, farmaceutski aktivne tvari, itd.<sup>12</sup>

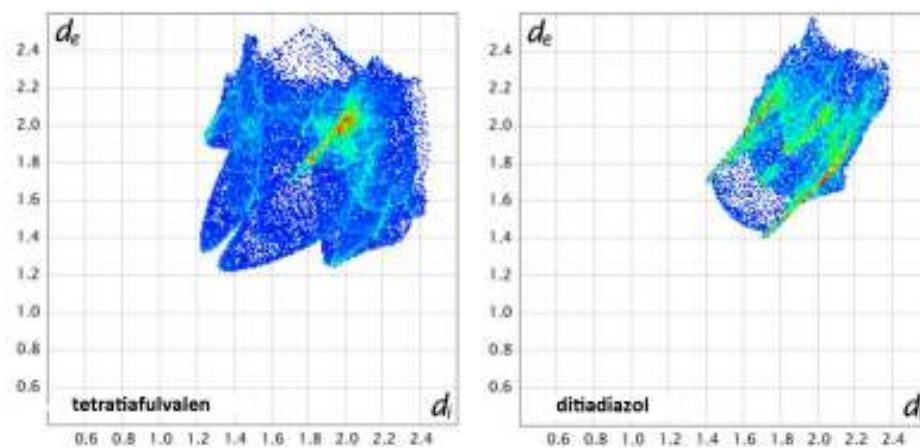


Slika 9. 2D dijagram otiska prsta za tetraklormetan i kloroform<sup>8</sup>

Dijagrami otiska prsta za tetraklormetan i kloroform bitno su različiti. Iz slike 9 vidljiva je promjena u dijagramima smanjenjem udjela klora za samo jedan atom klora. Kod kloroforma vidimo slični uzorak kao kod tetraklormetana – crvena i zelena regija, ali i 'krila' koja se pridružuju C–H···Cl kontaktu oko 2,95 Å.<sup>8</sup>

### 2.3.4. Kontakti s halkogenim atomima

Kao i halogeni, poznato je da sumpor ulazi u interakcije tipa S···S, S···Cl i S···N. Te su interakcije usmjerene, a njihovo istraživanje se aktivno provodi.



Slika 10. 2D dijagram otiska prsta za tetratriafulvalen i ditiadiazol<sup>8</sup>

U dijagramu za tetratriafulvalen prikazan je S⋯S kontakt, duljine iznad 3,6 Å. Ponovno vidimo „krila“ koja su, u ovom slučaju, karakteristična za C–H⋯S kontakt, duljine oko 3,2 Å. Također, vidljivi su i dokazi slaganja slojeva u kristalu –  $(d_i, d_e) = (1,8; 1,8)$ , preklapanje sa S⋯S kontaktima (dakle ti kontakti određuju slaganje slojeva) i H⋯H kontakti na približno  $(1,2; 1,2)$ . U grafu za ditiadiazol vidljivi su slične značajke: S⋯S kontakti i slaganje slojeva (od 1,8 Å). No, ove značajke nisu dominantne u kristalnom sustavu ditiadiazola. Kao dominantne interakcije pokazuje se S⋯N kontakt koji formira četveročlani prsten (dva vrška s difuznim skupom točaka pri dnu grafa), a podsjeća na cikličku vodikovu vezu viđenu u sustavima mravlje i benzojeve kiseline (slika 7).<sup>8</sup>

## 2.4. Primjena Hirshfeldove plohe u istraživanju polimorfa

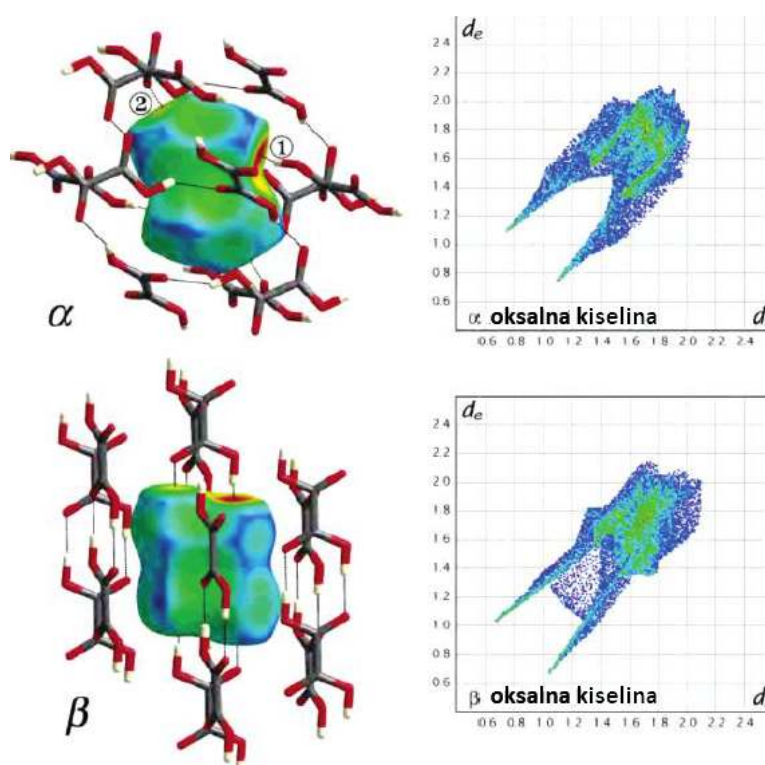
Pojava polimorfije, odnosno postojanje više kristalnih struktura za jednu tvar, našla je veliki značaj i primjenu u farmaceutskoj i optičkoj industriji. Različita fizikalna svojstva polimorfnih oblika mogu bitno izmijeniti kvalitetu proizvoda u industriji. To se naročito odnosi na proizvodnju lijekova gdje različita fizikalna svojstva jedne tvari utječu na topljivost, bioaktivnost i trajanje lijekova.<sup>9</sup>

Kao što je ranije spomenuto, Hirshfeldova ploha se pokazala kao izvrstan alat za analizu polimorfa.



## 2.4.1. Polimorfi oksalne kiseline

Oksalna kiselina jedan je od brojnih primjera kristalne tvari kod koje je uočena polimorfija. Dvije poznate kristalne forme oksalne kiseline su  $\alpha$ - i  $\beta$ -forma. Stabilnija  $\alpha$ -forma građena je od trodimenzijskih mreža vodikovih veza i još nekih kratkih kontakata, dok je manje stabilna  $\beta$ -forma građena od lanaca vodikovih veza.



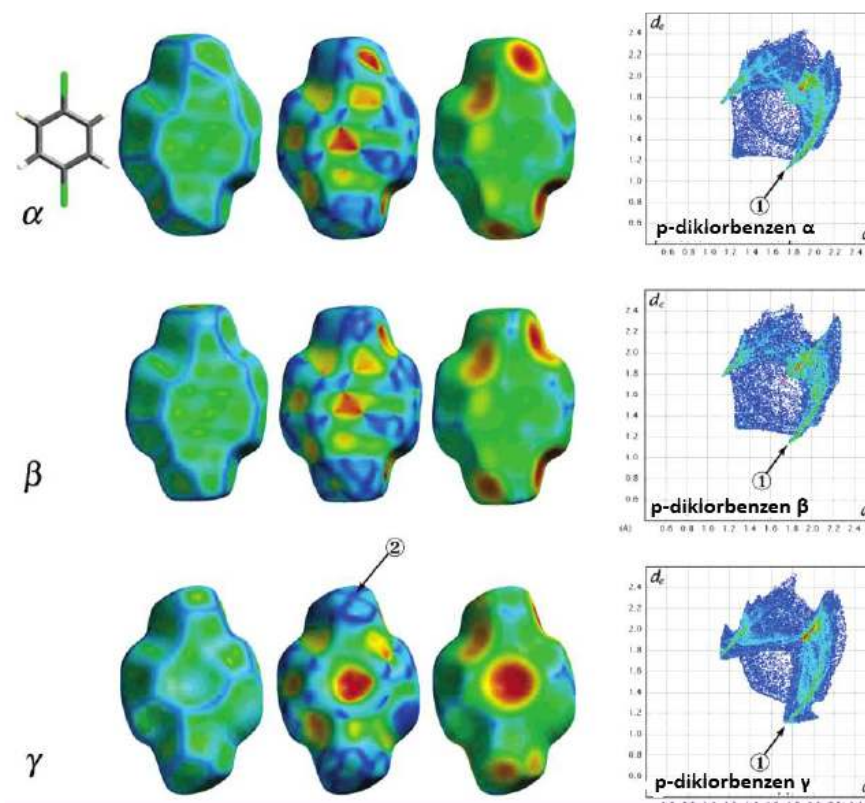
Slika 11. Hirshfeldove plohe  $\alpha$ - i  $\beta$ -forme oksalne kiseline okružene klasterom susjednih molekula (lijevo). Odgovarajući 2D dijagram otiska prsta za svaki polimorf (desno)<sup>9</sup>

Molekulske Hirshfeldove plohe za dvije forme oksalne kiseline imaju različiti oblik, što jasno ukazuje na različiti način kristalnog pakiranja. U oba polimorfa, svaka molekula sudjeluje u četiri vodikove veze. U  $\alpha$ -formi dvije su jednake, a u  $\beta$ -formi su sve četiri veze jednake po simetriji.

2D dijagrami otiska prsta također ukazuju na različite načine kristalnog pakiranja.  $\beta$ -forma, za razliku od  $\alpha$ -forme, sadrži difuzni skup točaka između vršaka koji odgovaraju vodikovoj vezi, što je upravo karakteristika cikličke vodikove veze. Vodikova veza kod  $\beta$ -forme je kraća (1,69 Å) od one prisutne kod  $\alpha$ -forme (1,83 Å). Kut vodikove veze kraći je kod  $\alpha$ -forme (146,6°), dok je u  $\beta$ -formi 174,1°

2.4.2. Polimorfi *p*-diklorbenzena

Idući primjer sustava koji tvori polimorfe je *p*-diklorbenzen. Poznate su tri polimorfne forme *p*-diklorbenzena: visokotemperaturna  $\beta$ -forma, koja pri 304 K prelazi u  $\alpha$ -formu. Treća,  $\gamma$ -forma je niskotemperaturna i zagrijavanjem ireverzibilno prelazi u  $\alpha$ -formu.



Slika 12. Hirshfeldove plohe i 2D dijagram otiska prsta za polimorfe *p*-diklorbenzena. Za svaki polimorf ploha je mapirana zakrivljenošću (lijevo), indeksom oblika (sredina) i vrijednošću  $d_e$  (desno)<sup>9</sup>

Iz Hirshfeldovih ploha  $\alpha$ - i  $\beta$ -forme može se primijetiti da su kristalne strukture srodne, dok je  $\gamma$ -forma značajno drugačija. Crveno i plavo obojana područja na plohi mapiranoj indeksom oblika  $\alpha$ - i  $\beta$ -forme pokazuju da su  $\pi \cdots \pi$  interakcije slaganja u obje strukture skoro jednake.  $\gamma$ -forma pokazuje veliko uvlačenje iznad površina, karakteristično za C–H $\cdots\pi$  kontakte.<sup>9</sup>

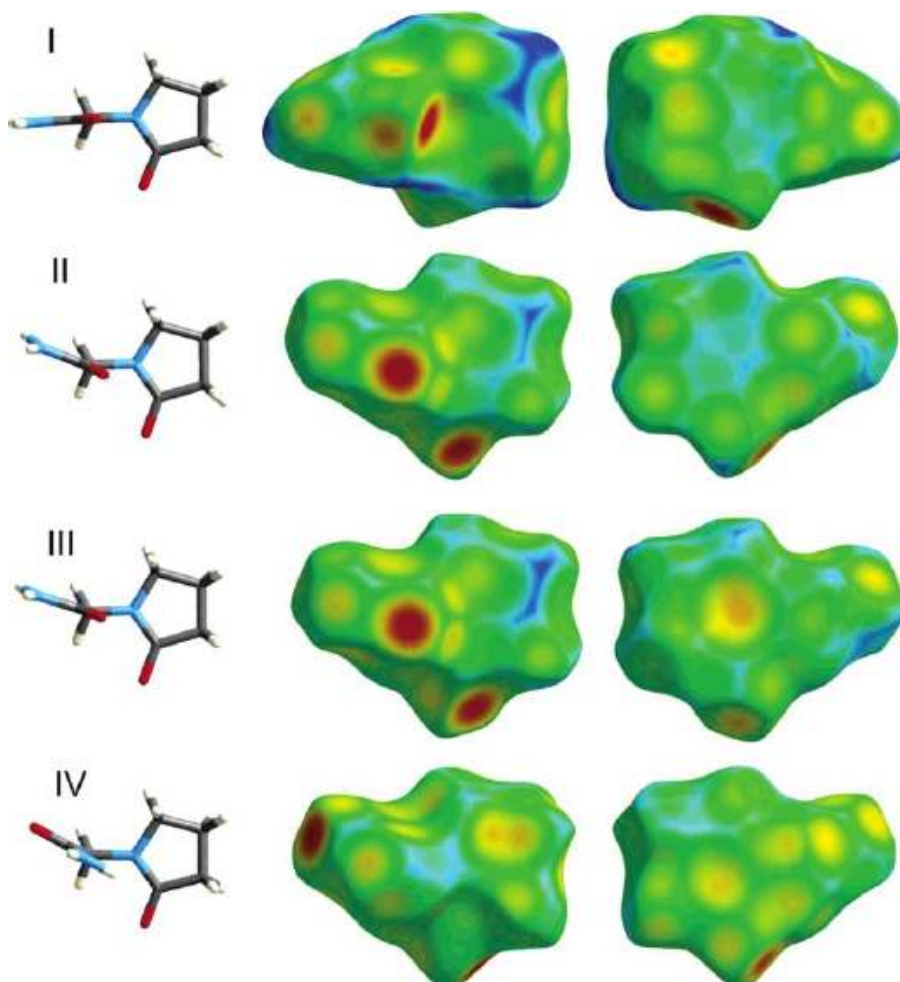
Iz 2D dijagrama otiska prsta vidljivo je da su H $\cdots$ H kontakti, koji se pojavljuju na  $d_e \approx d_i$ , kraći u  $\alpha$ -formi nego u  $\beta$ -formi, dok ih u  $\gamma$ -formi gotovo ni nema. Oznakom 1 na 2D grafovima označena su zelena područja koja označavaju Cl $\cdots$ H kontakte. Kontakt je kraći u  $\alpha$ -formi (2,86 Å) nego u  $\beta$ -formi (2,92 Å). U obje strukture ti su vršci lagano prošireni zbog drugog Cl $\cdots$ H kontakta. Ista značajka na dijagramu za  $\gamma$ -formu je kvalitativno drugačija i ukazuje na postojanje C–H $\cdots\pi$  interakcije, ali i sadrži oštar zeleni dio sličan Cl $\cdots$ H kontaktu prisutnom u  $\alpha$ -



i  $\beta$ -formi. Prisutni su i savijeni Cl...Cl kontakti kod  $\alpha$ - i  $\gamma$ -forme, čiji kutovi iznose  $\theta_1 = 166^\circ$  i  $\theta_2 = 92^\circ$  za  $\alpha$ -formu, a za  $\gamma$ -formu  $\theta_1 = 155^\circ$  i  $\theta_2 = 85^\circ$ . Ovom kontaktu odgovara svijetlo crveno široko područje, a kontakti su duljine oko 1,9 Å. Kod  $\beta$ -forme prisutni su linearni Cl...Cl kontakti, čiji kutovi iznose  $\theta_1 = \theta_2 = 169^\circ$ . Kontakt je vidljiv i na plohi mapiranoj indeksom zakrivljenosti, za  $\gamma$ -formu kao plavi križ (označen s 2), za  $\alpha$ -i  $\gamma$ - formu postoji ista značajka koja nije vidljiva zbog orijentacije molekule na slici.<sup>9</sup>

### 2.4.3. Polimorfi piracetama

Piracetam (2-oksopirolidinacetamid) aktivna je tvar lijeka koji se koristi za liječenje disleksije i mioklonusa.<sup>9,10</sup> Uz tri polimorfa koji su nađeni pri sobnoj temperaturi, postoji i četvrti polimorf nađen pri uvjetima visokog tlaka. Piracetam je i modelni sustav za istraživanje predviđanja kristalnih struktura konformacijski fleksibilnih molekula.<sup>11</sup>

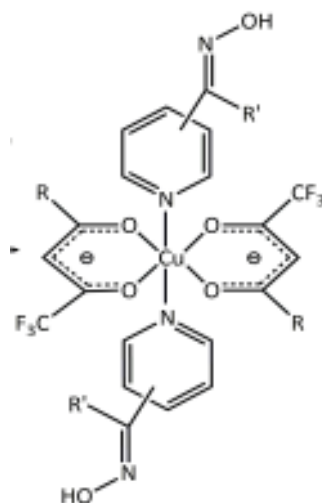


Slika 13. Hirshfeldove plohe mapirane s  $d_e$  za četiri forme piracetama. Prikazane su dvije strane svake površine, desna je rotirana za  $180^\circ$  s obzirom na položaj prve<sup>9</sup>

Forme I, II i III imaju sličnu konformaciju, gdje je amidni kisikov atom ispred prstena. Kod forme IV amidna skupina je rotirana za gotovo  $180^\circ$  u odnosu na položaj skupine u ostalim formama. Sličnosti i razlike u međumolekulskim interakcijama vidljive su iz Hirshfeldovih ploha za ova četiri polimorfa. Udio plavo obojenih dijelova površine govori o razlikama u gustoći: forma I ima najmanju, forme II i III sličnu, a forma IV najveću gustoću. Forma IV ima najviše kratkih kontakata, što se vidi iz velikog udjela žutog obojenja, a to je tipično za visokotlačne polimorfe. Plohe za formu II i III s lijeve strane su gotovo identične, ne jer imaju slične konformacije, nego jer tvore istu cikličku vodikovu vezu. Stražnje strane ploha (desno) su bitno različite. Žuta uvlačenja plohe za formu III ukazuju na kontakt sličan C–H...C interakciji.<sup>9</sup>

## 2.5. Analiza međumolekulskih interakcija u sustavima koordinacijskih spojeva bakra(II) s derivatima acetilacetona i piridinoksimima

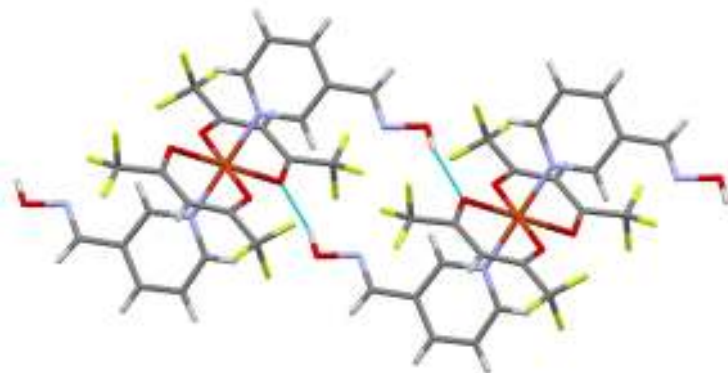
U ovom će poglavlju biti analizirane međumolekulske interakcije u sustavima koordinacijskih spojeva bakra(II) s 1,1,1,5,5,5-heksafluoracetilacetonom (hfac) i 1,1,1-trifluoracetilacetonom (tfac) i piridiloksimima (3-Hoxpy, 4-Hoxpy, 3-Meoxpy i 4-Meoxpy). Koordinacijski spojevi su sintetizirani u Zavodu za Opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu te im je određena molekulska i kristalna struktura metodom difrakcije rendgenskog zračenja na monokristalnom uzorku. Prikazom Hirshfeldovih ploha i 2D dijagrama otiska prsta analizirani su i rezultati dobiveni difrakcijom rendgenskog zračenja kako bi se dobio bolji uvid u međumolekulske interakcije.<sup>14</sup>



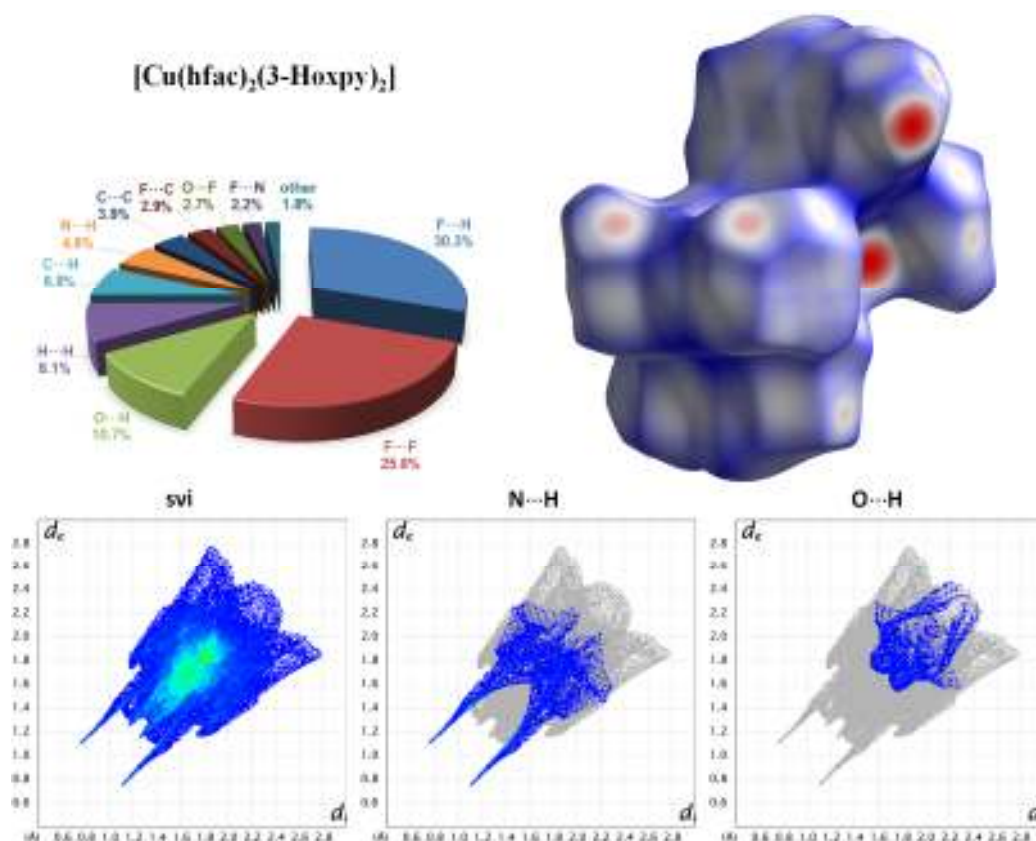
Slika 14. Općenita molekulska struktura odabranih spojeva bakra(II). R =  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CF}_3$ ;  
R' =  $-\text{H}$ ,  $-\text{CH}_3$

### 2.5.1 Analiza Hirshfeldove plohe za spoj $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(3\text{-Hoxpy})_2]$

Difrakcijskim eksperimentom i rješavanjem molekulske i kristalne strukture spoja  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(3\text{-Hoxpy})_2]$  ustanovljeno je postojanje  $\text{O}_{\text{ox}}\text{-H}\cdots\text{O}_{\text{hfac}}$  vodikove veze između atoma kisika iz oksimske skupine i atoma kisika iz hfac liganda pri čemu nastaje prstenasti  $R_2^2(18)$  motiv (slika 18).<sup>14</sup>



Slika 15.  $\text{O}_{\text{ox}}\text{-H}\cdots\text{O}_{\text{hfac}}$  vodikova veza između molekula spoja  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(3\text{-Hoxpy})_2]$

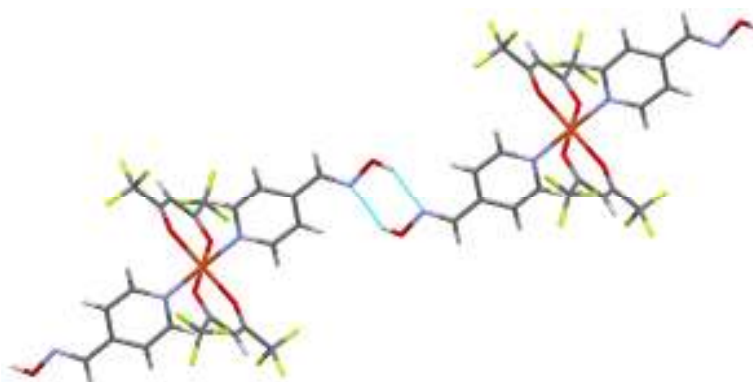


Slika 16. Udjeli najznačajnijih kontakata za  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(3\text{-Hoxpy})_2]$  (gore lijevo). Hirshfeldova ploha mapirana s  $d_{\text{norm}}$  vrijednostima (gore desno), 2D dijagrami otiska prsta za sve kontakte te zasebno za  $\text{O}\cdots\text{H}$  i  $\text{N}\cdots\text{H}$ <sup>14</sup>

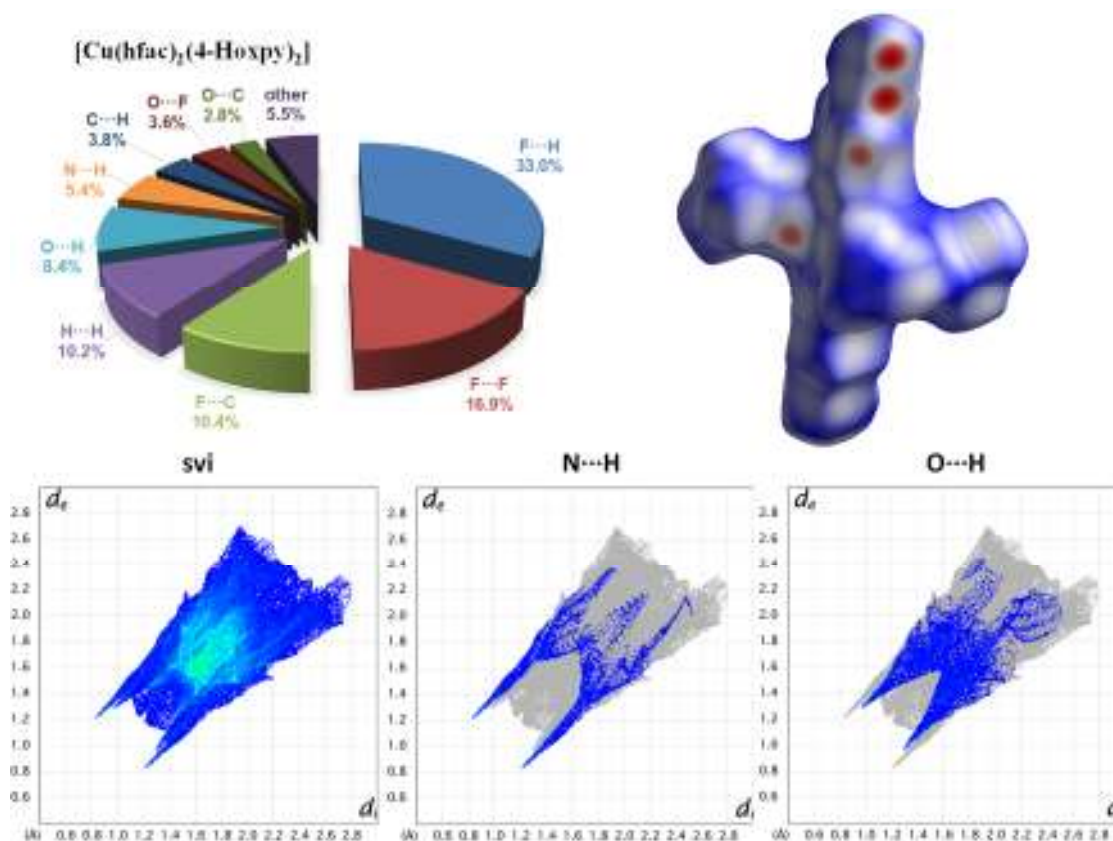
U 2D dijagramu otiska prsta uočljivi su vršci u lijevom donjem dijelu karakteristični za N··H kontakte. Difuzni skup točaka između dva vrška odgovaraju H··H kontaktima. O··H kontakti, koji su dominantni u kristalnom sustavu zauzimaju udio od 10,7 % od svih kontakata. Najveći udio zauzimaju kontakti s fluorom - F··H (30,3%) i F··F (25,8%).<sup>14</sup>

### 2.5.2 Analiza Hirshfeldove plohe za spoj $[Cu(hfac)_2(4-Hoxpy)_2]$

Difrakcijskim eksperimentom i rješavanjem molekulske i kristalne strukture spoja ustanovljeno je postojanje vodikove veze sa slike 20, kao temeljne interakcije u sustavu. Vodikova veza je ostvarena između atoma kisika iz oksimske skupine i atoma dušika iz oksimske skupine susjedne molekule.<sup>14</sup>



Slika 17. O<sub>ox</sub>-H··N<sub>ox</sub> vodikova veza između molekula spoja  $[Cu(hfac)_2(4-Hoxpy)_2]$



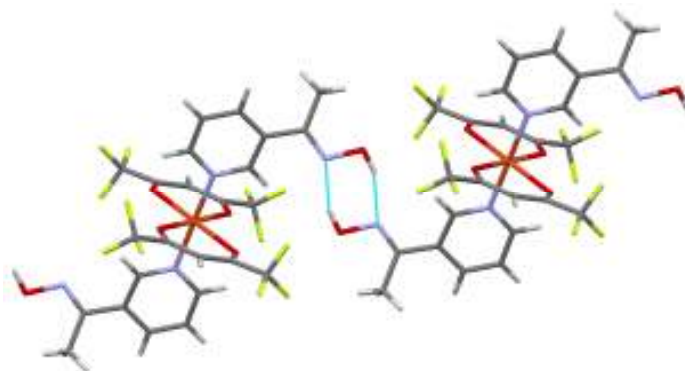
Slika 18. Udjeli najznačajnijih kontakata za  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(4\text{-Hoxpy})_2]$  (gore lijevo). Hirshfeldova ploha mapirana s  $d_{\text{norm}}$  vrijednostima (gore desno), 2D dijagrami otiska prsta za sve kontakte te zasebno za  $\text{O}\cdots\text{H}$  i  $\text{N}\cdots\text{H}$  <sup>14</sup>

U 2D dijagramu otiska prsta uočljivi su vršci u lijevom dnu koji su karakteristični za cikličku vodikovu vezu, za  $\text{N}\cdots\text{H}$  kontakt te za  $\text{O}\cdots\text{H}$  kontakt. Difuzni skup točaka između dva vrška odgovaraju  $\text{H}\cdots\text{H}$  kontaktu.  $\text{N}\cdots\text{H}$  kontakti zauzimaju 5,4%,  $\text{O}\cdots\text{H}$  8,4% udjela svih kontakata. Najveći udio zauzimaju  $\text{F}\cdots\text{H}$  (33,0%) i  $\text{F}\cdots\text{F}$  (16,9%) kontakti. <sup>14</sup>

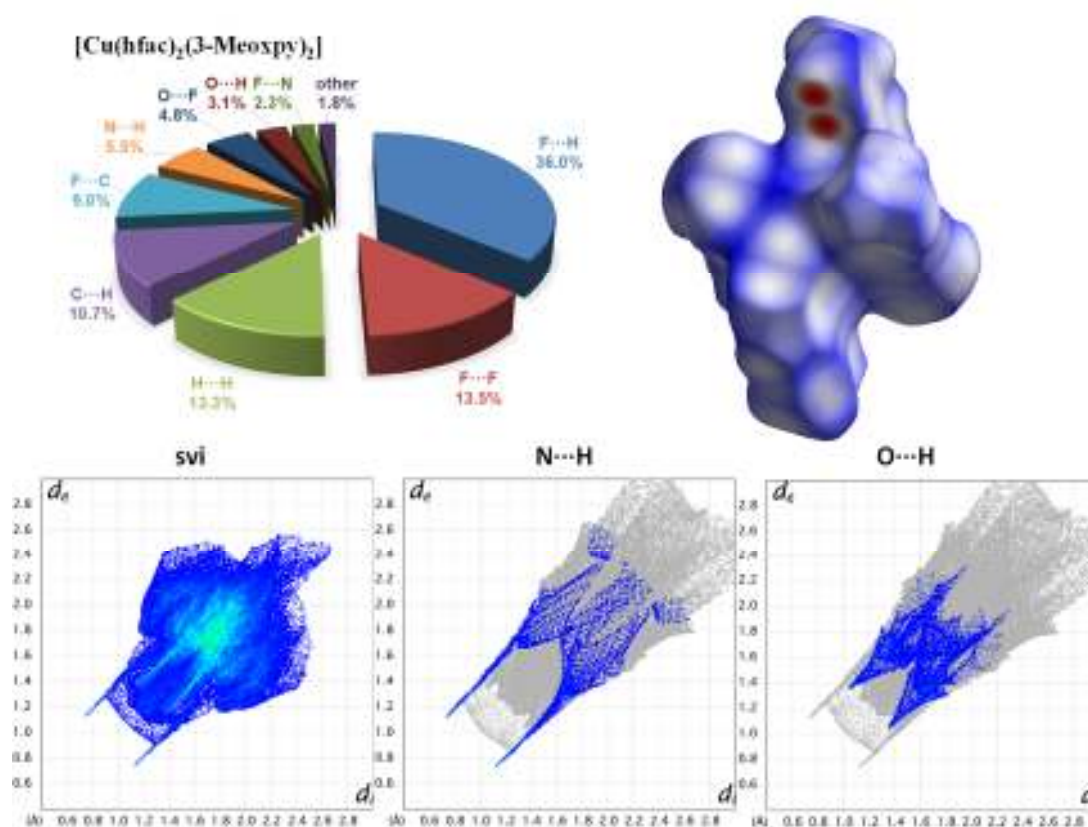


2.5.3 Analiza Hirshfeldove plohe za spoj  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(3\text{-Meoxy})_2]$ 

Kao i u prošlom primjeru, vodikova veza je ovdje ostvarena između kisika iz oksimske skupine i dušika iz oksimske skupine susjedne molekule.<sup>14</sup>



Slika 19.  $\text{O}_{\text{ox}}\text{--H}\cdots\text{N}_{\text{ox}}$  vodikova veza između molekula spoja  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(3\text{Meoxpy})_2$

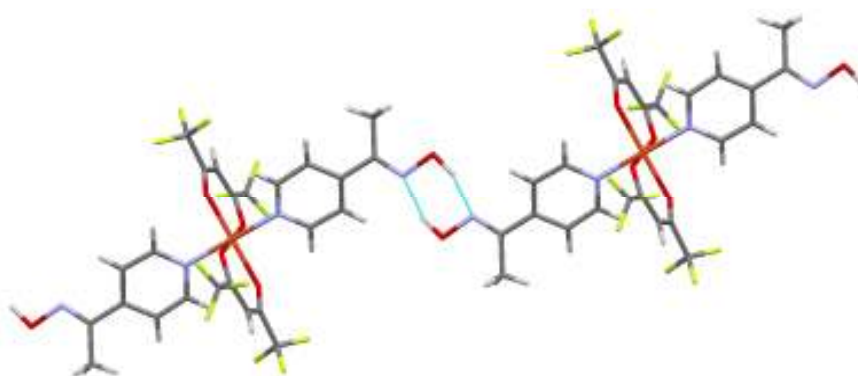


Slika 20. Udjeli najznačajnijih kontakata za  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(3\text{-Meoxpy})_2]$  (gore lijevo). Hirshfeldova ploha mapirana s  $d_{\text{norm}}$  vrijednostima (gore desno), 2D dijagrami otiska prsta za sve kontakte te zasebno za  $\text{O}\cdots\text{H}$  i  $\text{N}\cdots\text{H}$ <sup>14</sup>

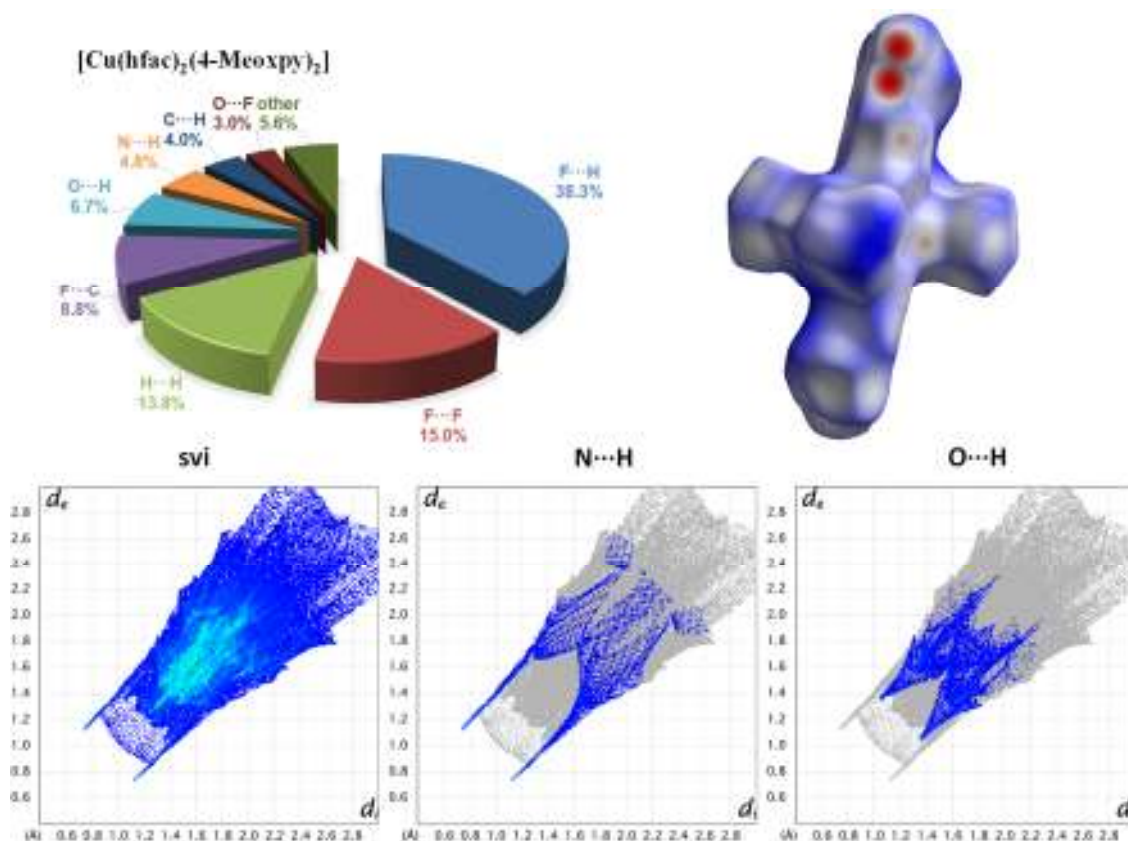
U 2D dijagramu otiska prsta uočljivi su vršci u lijevom dnu koji su karakteristični za cikličku vodikovu vezu, za  $N\cdots H$  te  $O\cdots H$  kontakt. Difuzni skup točaka između dva vrška odgovaraju  $H\cdots H$  kontaktu.  $N\cdots H$  kontakt zauzima udio od 5,5%, a  $O\cdots H$  3,1%. Kontakti s fluorom zauzimaju najveći udio:  $F\cdots H$  36,0% i  $F\cdots F$  13,5%.<sup>14</sup>

#### 2.5.4 Analiza Hirshfeldove plohe za spoj $[Cu(hfac)_2(4-Meoxpy)_2]$

Difrakcijskim eksperimentom je ustanovljeno kako je ovom sustavu također ostvarena vodikova veza između oksimskih skupina.<sup>14</sup>



Slika 21.  $O_{ox}-H\cdots N_{ox}$  vodikova veza između molekula spoja  $[Cu(hfac)_2(4-Meoxpy)_2]$



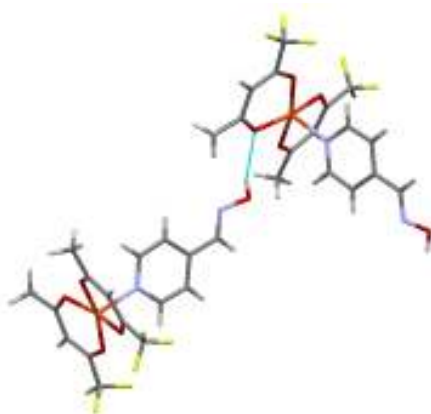
Slika 22. Udjeli najznačajnijih kontakata za  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(4\text{-Meoxpy})_2]$  (gore lijevo). Hirshfeldova ploha mapirana s  $d_{\text{norm}}$  vrijednostima (gore desno), 2D dijagrami otiska prsta za sve kontakte te zasebno za  $\text{O}\cdots\text{H}$  i  $\text{N}\cdots\text{H}$ <sup>14</sup>

Kao i u prethodnim primjerima, vršci u lijevom dnu odgovaraju  $\text{N}\cdots\text{H}$  cikličkoj vodikovoj vezi, a difuzni skup točaka među njima odgovara  $\text{H}\cdots\text{H}$  kontaktu. Također su vidljivi vršci koji odgovaraju  $\text{O}\cdots\text{H}$  kontaktu.  $\text{N}\cdots\text{H}$  kontakt zauzima udio od 4,8%,  $\text{O}\cdots\text{H}$  6,7%, dok kontakti s fluorom zauzimaju najveći udio:  $\text{F}\cdots\text{H}$  38,3% i  $\text{F}\cdots\text{F}$  15,0%.<sup>14</sup>

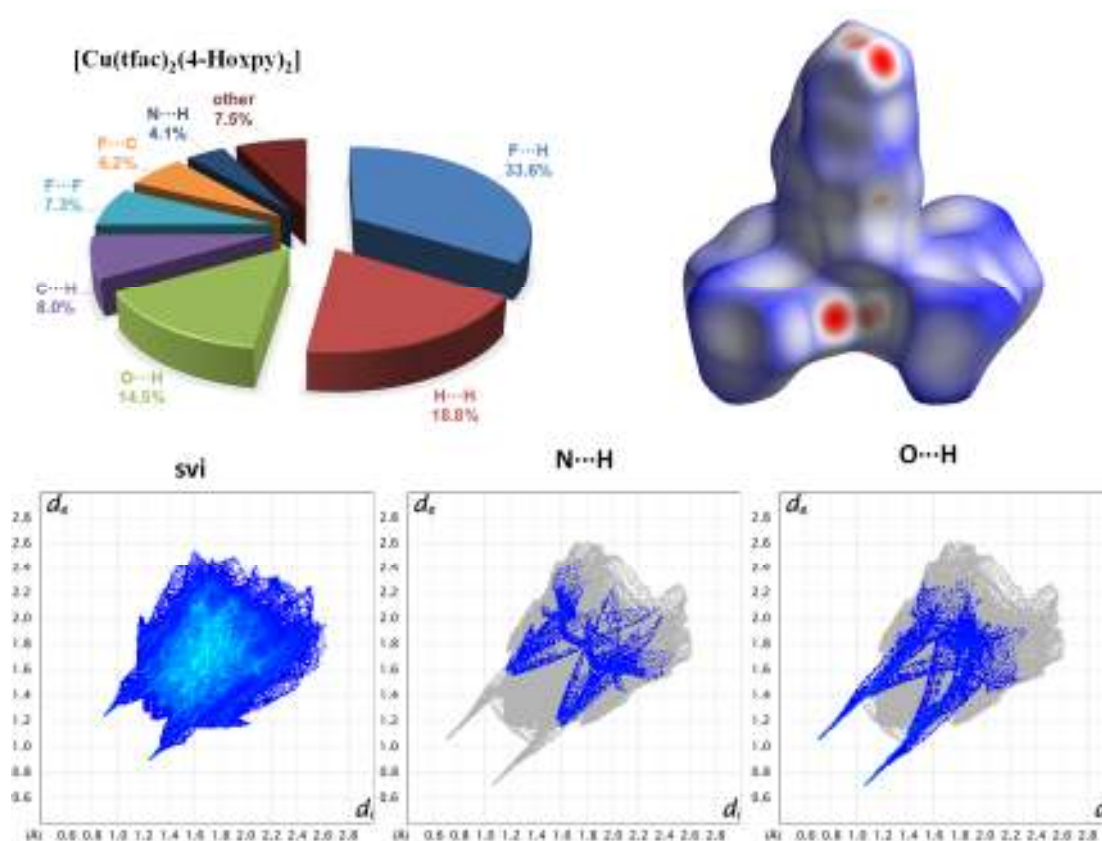


2.5.5 Analiza Hirshfeldove plohe za spoj  $[\text{Cu}(\text{tfac})_2(4\text{-Hoxpy})_2]$ 

Difrakcijskim eksperimentom je utvrđeno kako su molekule spoja povezane  $\text{O}_{\text{ox}}\text{-H}\cdots\text{O}_{\text{tfac}}$  vodikovom vezom, između oksimske skupine i kisikovog atoma s tfac liganda.<sup>14</sup>



Slika 23.  $\text{O}_{\text{ox}}\text{-H}\cdots\text{O}_{\text{tfac}}$  vodikova veza između molekula  $[\text{Cu}(\text{tfac})_2(4\text{-Hoxpy})_2]$

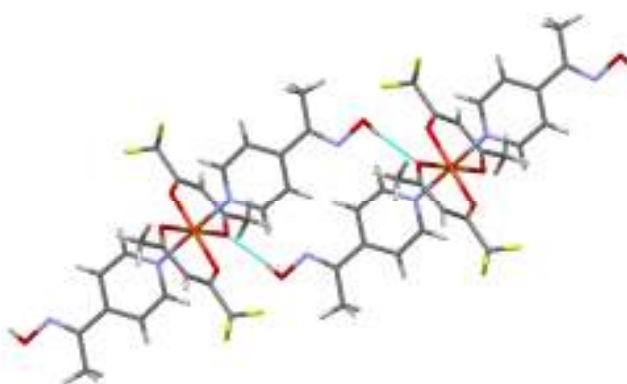


Slika 24. Udjeli najznačajnijih kontakata za  $[\text{Cu}(\text{tfac})_2(4\text{-Hoxpy})_2]$  (gore lijevo). Hirshfeldova ploha mapirana s  $d_{\text{norm}}$  vrijednostima (gore desno), 2D dijagrami otiska prsta za sve kontakte te zasebno za  $\text{O}\cdots\text{H}$  i  $\text{N}\cdots\text{H}$ <sup>14</sup>

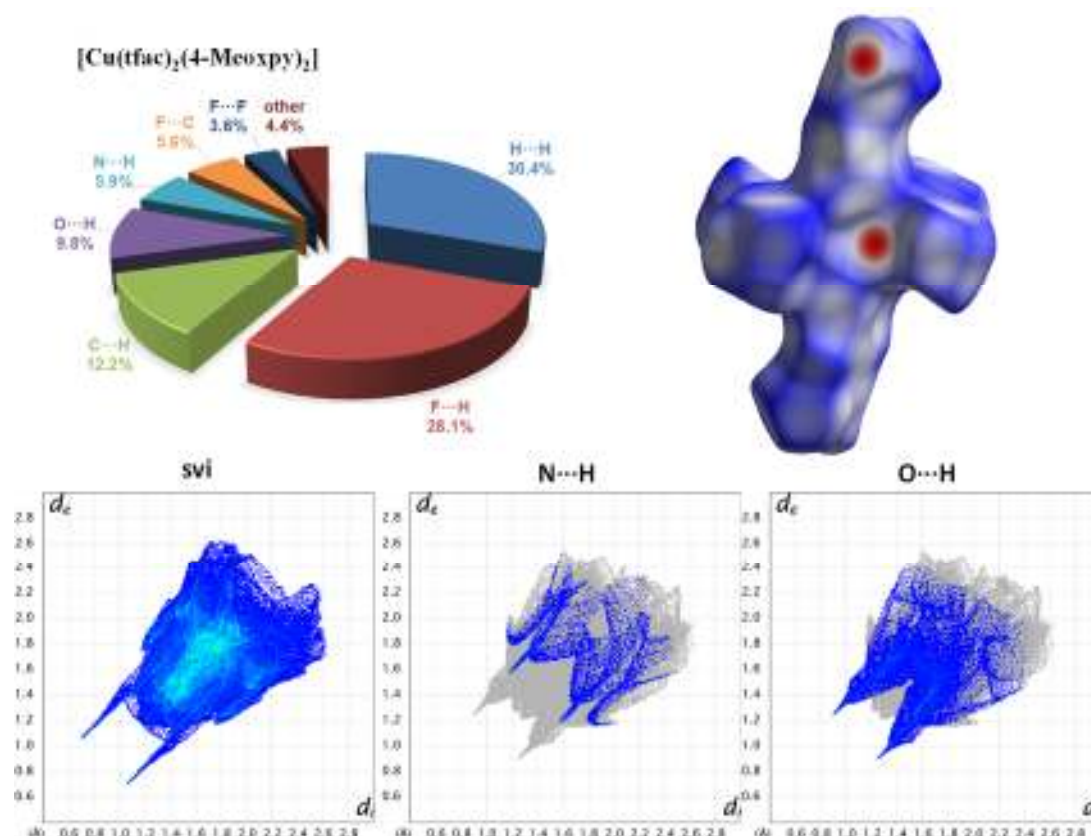
U 2D dijagramu otiska prsta uočavaju se vršci u lijevom dnu koji odgovaraju cikličkoj vodikovoj vezi, odnosno O $\cdots$ H kontaktu. U ovom slučaju nije vidljiv difuzni skup točaka, kao u prethodnim primjerima. Temeljna O $\cdots$ H zauzima udio od 14,5%. Kontakti s najvećim udjelom su F $\cdots$ H (33,6%) i H $\cdots$ H (18,8%).<sup>14</sup>

### 2.5.6 Analiza Hirshfeldove plohe za spoj [Cu(tfac)<sub>2</sub>(4-Meoxpy)<sub>2</sub>]

Kao i u prethodnom slučaju, vodikova veza je ostvarena između oksimske skupine i kisikovog atoma na tfac ligandu.<sup>14</sup>



Slika 25. O<sub>ox</sub>-H $\cdots$ O<sub>tfac</sub> vodikova veza između molekula Cu(tfac)<sub>2</sub>(4-Meoxpy)<sub>2</sub>



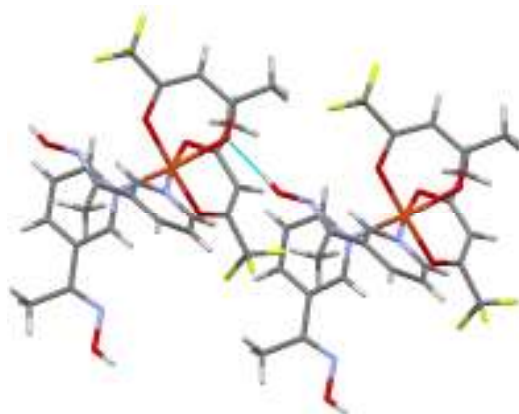
Slika 26. Udjeli najznačajnijih kontakata za  $[\text{Cu}(\text{tfac})_2(4\text{-Meoxpy})_2]$  (gore lijevo).

Hirshfeldova ploha mapirana s  $d_{\text{norm}}$  vrijednostima (gore desno), 2D dijagrami otiska prsta za sve kontakte te zasebno za  $\text{O}\cdots\text{H}$  i  $\text{N}\cdots\text{H}$  <sup>14</sup>

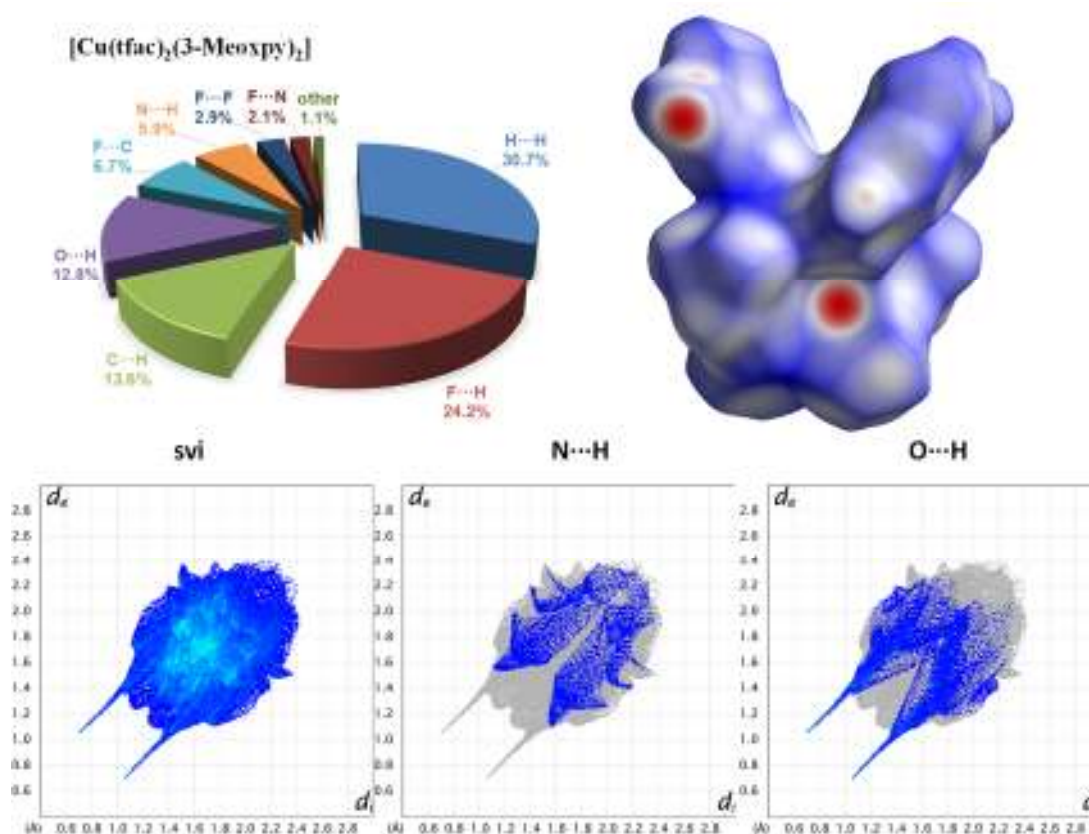
U 2D dijagramu otiska prsta vidljivi su vršci u lijevom donjem kraju koji odgovaraju  $\text{O}_{\text{ox}}\cdots\text{H}\cdots\text{O}_{\text{tfac}}$  vodikovoj vezi. Kao u prethodnom primjeru, izostaje difuzni skup točaka između vršaka.  $\text{O}\cdots\text{H}$  kontakt zauzima udio od 9,8%, a najveće udjele imaju  $\text{H}\cdots\text{H}$  (30,4%) i  $\text{F}\cdots\text{H}$  (28,1%) kontakti. <sup>14</sup>

2.5.7 Analiza Hirshfeldove plohe za spoj  $[\text{Cu}(\text{tfac})_2(3\text{-Meoxy})_2]$ 

Temeljna interakcija u sustavu je  $\text{O}_{\text{ox}}\text{-H}\cdots\text{O}_{\text{tfac}}$  vodikova veza, koja je ostvarena između kisikovog atoma oksimske skupine i kisikovog atoma na tfac ligandu.<sup>14</sup>



Slika 27.  $\text{O}_{\text{ox}}\text{-H}\cdots\text{O}_{\text{tfac}}$  vodikova veza između molekula  $\text{Cu}(\text{tfac})_2(3\text{-meoxy})_2$



Slika 28. Udjeli najznačajnijih kontakata za  $[\text{Cu}(\text{tfac})_2(3\text{-Meoxy})_2]$  (gore lijevo). Hirshfeldova ploha mapirana s  $d_{\text{norm}}$  vrijednostima (gore desno), 2D dijagrami otiska prsta za sve kontakte te zasebno za O...H i N...H<sup>14</sup>

U 2D dijagramima otiska prsta vidljivi su vršci u lijevom donjem uglu koji odgovaraju O $\cdots$ H kontaktu, čiji je udio 12,8%. Najveći udio zauzimaju H $\cdots$ H (30,7%) i F $\cdots$ H (24,2%) kontakti. <sup>14</sup>

2.5.8 *Usporedba međumolekulskih interakcija u sustavima koordinacijskih spojeva bakra(II) s derivatima acetilacetona i piridinoksimima na temelju analize Hirshfeldove plohe*

Hirshfeldova ploha i 2D dijagrami otiska prsta ovih spojeva pokazali su se korisnima za analizu i objašnjenje međumolekulskih interakcija – vodikovih veza u proučavanim sustavima.

Donorima, odnosno akceptorima vodikove veze su pridružena crvena područja na plohama mapiranim s  $d_{\text{norm}}$  vrijednostima, kao mjesta najveće vjerojatnosti ostvarivanja kontakta sa susjednom molekulom u kristalu.

Ovisno o derivatu acetilacetona primjećuju se sličnosti u kontaktima s najvećim udjelima: u sustavima gdje je vezan hfac kontakti s najvećim udjelima su F $\cdots$ H (30 – 39%) i F $\cdots$ F (14 – 26%), a gdje je vezan tfac kontakti s najvećim udjelima su F $\cdots$ H (24 – 33%) i H $\cdots$ H (19 – 31%).

Primjećuje se i sličnost u 2D dijagramima otiska prsta, također ovisno o derivatu acetilacetona: u sustavima gdje je vezan hfac, uočavaju se vršci karakteristični i za N $\cdots$ H i za O $\cdots$ H kontakte, a gdje je vezan tfac uočavaju se vršci karakteristični samo za O $\cdots$ H kontakte. To objašnjava prisutne interakcije u tim sustavima: gdje je vezan hfac većina spojeva (3 od 4) povezani su cikličkom O–H $\cdots$ N vodikovom vezom između oksimskih skupina, a gdje je vezan tfac u svim sustavima je prisutna O<sub>tfac</sub> $\cdots$ H–N vodikova veza. U sustavima gdje je vezan hfac primjećuju se i difuzni skupovi točaka koji odgovaraju H $\cdots$ H kontaktima, dok se isti ne primjećuju u sustavima gdje je vezan tfac.

### 3 LITERATURNI IZVORI

1. G. R. Desiraju, J. J. Vittal, A. Ramanan, *Crystal Engineering: A Textbook*, World Scientific Press, Singapur, 2011, str. 3–10.
2. J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2009., str. 2–4.
3. M. Borovina, I. Kodrin, M. Đaković, *Cryst. Eng. Comm.* **20** (2018) 539–549.
4. B. M. Kukovec, M. Malik, I. Kodrin, M. Đaković, *Cryst. Growth Des.* **16** (12) (2016) 7308–7317.
5. M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *Cryst. Eng. Comm.* **11** (2009) 19–32.
6. M. A. Spackman, P. G. Byrom, *Chem. Phys. Lett.* **267** (1997) 215–220.
7. J. J. McKinnon, A. S. Mitchell, M. A. Spackman, *Chem. Eur. J.* **4**(11) (1998) 2136–2141.
8. M. A. Spackman, J. J. McKinnon, *Cryst. Eng. Comm.* **4** 2002 378–392.
9. J. J. McKinnon, F. P. A. Fabbiani, M. A. Spackman, *Cryst. Growth Des.* **7**(4) (2007) 755–769
10. <https://mediately.co/hr/drugs/TqmGkgcw8yUjNK7NF739d9nx2m4/oikamid-400-mg-kapsule> (datum pristupa 16.08.2020.).
11. T. Beyer, S. L. Price, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 2647–2655.
12. M. Zbačnik, V. Vulić, M. Vitković, I. Nogalo, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **16**(11) (2016) 6381–6389.
13. G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **116**(4) (2016) 2478–2601.
14. I. Kodrin, M. Borovina, L. Šmital, J. Valdes-Martínez, C. B. Aakeröy, M. Đaković, *Dalton Trans.* **48** (2019) 16222–16232.