

# Supramolekulski motivi u kristalnim strukturama kadmijevih(II) kompleksa s odabranim oksimima - od strukture do elastičnih svojstava

---

Barbarić, Vedran

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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:217:355468>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-18**



Repository / Repozitorij:

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



**VEDRAN BARBARIĆ**

**SUPRAMOLEKULSKI MOTIVI U KRISTALNIM  
STRUKTURAMA KADMIJEVIH(II) KOMPLEKSA S  
ODABRANIM OKSIMIMA – OD STRUKTURE DO  
ELASTIČNIH SVOJSTAVA**

**Diplomski rad**

predložen Kemijskom odsjeku  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu  
radi stjecanja akademskog stupnja  
magistra kemije

**Zagreb, 2017.**

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za opću i anorgansku kemiju i Zavodu za organsku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu pod vodstvom doc. dr. sc. Marijane Đaković i doc. dr. sc. Ivana Kodrina i neposrednim vodstvom dr. sc. Borisa-Marka Kukovca. Rad je u potpunosti financiran projektom Hrvatske zaklade za znanost UP-11-2013-1809.

## Zahvala

*Zahvaljujem svojoj mentorici doc. dr. sc. Marijani Đaković na profesionalnom vođenju kroz istraživački rad, smjernicama i prijedlozima oko pisanja ovog rada, na ukazanom povjerenju, pruženom strpljenju i požrtvovnosti koji što je ostavilo velik dojam na meni. Pokazala je veliko razumijevanje za moju narav te me sukladno tome usmjeravala kako bi što više izvukla iz mene. Također joj zahvaljujem na razumijevanju oko mog izbora te kako se prilagodila novonastaloj situaciji.*

*Zahvaljujem drugom mentoru doc. dr. sc. Ivanu Kodrinu jednako takvom profesionalnom vođenju kroz istraživački rad i što sam pomoću njega otkrio novi svijet za mene. Zahvaljujem mu što smo brzo s profesionalnog, prešli na prijateljski odnos i što se mi je pomagao oko administracije kada ja nisam mogao.*

*Hvala prof. dr. sc. Zlatku Mihaliću i dr. sc. Borisu-Marku Kukovcu na kritičkom čitanju rada i savjetima. Također hvala mag. chem. Mladenu Borovini pri pomoći i savjetima u laboratoriju.*

*Zahvaljujem svojim roditeljima, bratu i sestrama na svekolikoj podršci i razumijevanju i što su uvijek bili uz mene, poticali me i bodrili u životu. Također hvala cjelokupnoj rodbini.*

*Hvala Dajani, ne znam više zbog čega, ali takav je bio dogovor. Također hvala Ivani na veseloj naravi i ugodnom društvu.*

*Hvala Mariji i Iris što su mi radile društvo tokom nastave, a pogotovo Mariji s kojom sam u intenzivnom smijehu proveo zadnje dvije godine nastave, te tako skratio eventualnu dosadu. Također hvala joj što mi je sve ove godine pregledavala moje radove i ispravljala pravopis.*

*Hvala Marku na godinama prijateljstva s kojim sam rastao kao čovjek i katolik, te proveo sate u raspravama i razgovorima. Također zahvaljujem se prijatelju Križanu s kojim sam prošao kratko, ali jako slatko razdoblje života. Ova dva prijateljstva su dosta utjecala na moj život i mene kao osobu.*

*Na kraju najveća hvala i slava pripada dragom Bogu što me je pratio rukom svojom i obasipao milošću tokom života.*

*Introibo ad altare Dei.*

*Ad Deum qui laetificat juventutem meam.*

# Sadržaj

<b>Zahvala</b> .....	<b>iii</b>
<b>Sadržaj</b> .....	<b>iv</b>
<b>SAŽETAK</b> .....	<b>vi</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>vii</b>
<b>1 Uvod</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Literaturni pregled</b> .....	<b>2</b>
2.1 Interakcije .....	2
2.2 Dipolna interakcija .....	3
2.3 Vodikova veza.....	3
2.4 Koordinacijski polimeri.....	6
2.5 Supramolekulski koordinacijski polimeri.....	8
2.6 Koordinacijska kemija kadmija.....	9
2.7 Oksimi .....	10
2.8 Korelacija strukture i mehaničkih svojstava .....	11
2.9 Modeliranje molekula .....	12
2.10 Teorija funkcionala gustoće .....	13
2.11 Osnovni skupovi .....	14
2.12 Mapa elektrostatskog potencijala .....	14
2.13 Periodični granični uvjeti.....	15
<b>3 Eksperimentalni dio</b> .....	<b>17</b>
3.1 Pretraživanje kristalografske baze podataka .....	17
3.2 Sinteza, kristalizacija i određivanje kristalne strukture .....	17
3.2.1 Priprava liganda 4-Hoxpy ( $L_1$ ).....	18
3.2.2 Priprava $[CdCl_2(4-Hoxpy)_2]_n$ (1).....	18
3.2.3 Priprava $[CdBr_2(4-Hoxpy)_2]_n$ (2).....	18
3.2.4 Priprava $[CdI_2(4-Hoxpy)_2]_n$ (3) .....	19
3.2.5 Priprava liganda 4-Meoxpy ( $L_2$ ).....	19
3.2.6 Priprava $[CdCl_2(4-Meoxpy)_2]_n$ (4) .....	19
3.2.7 Priprava $[CdBr_2(4-Meoxpy)_2]_n$ (5).....	20
3.2.8 Priprava $[CdI_2(4-Meoxpy)_2]_n$ (6) .....	20
3.2.9 Priprava liganda 4-NH <sub>2</sub> oxpy ( $L_3$ ).....	20
3.2.10 Priprava $[CdCl_2(4-NH_2oxpy)_2 \cdot 2(H_2O)]_n$ (7) .....	21
3.2.11 Priprava $[CdBr_2(4-NH_2oxpy)_2 \cdot 2(H_2O)]_n$ (8) .....	21
3.2.12 Priprava $[CdI_2(4-NH_2oxpy)_2 \cdot 2(H_2O)]_n$ (9) .....	21
3.2.13 Određivanje kristalne strukture.....	21
3.3 Mehanokemijska sinteza.....	22
3.4 Termalne analize .....	23
3.5 Mehanička ispitivanja kristala .....	23
3.6 Računalno modeliranje strukture.....	24
<b>4 Rezultati i rasprava</b> .....	<b>25</b>
4.1 Pretraživanje kristalografske baze podataka .....	25
4.2 Kristalizacija sintetiziranih kompleksa .....	29

4.3	Infracrvena spektroskopija pripremljenih kompleksa .....	31
4.4	Određivanje kristalne strukture pripremljenih kompleksa .....	32
4.4.1	$[CdI_2(4-Hoxy)_2]_n$ (3) .....	32
4.4.2	$[CdBr_2(4-Hoxy)_2]_n$ (2) .....	35
4.4.3	$[CdCl_2(4-Hoxy)_2]_n$ (1) .....	37
4.4.4	$[CdI_2(4-Meoxy)_2]_n$ (6) .....	39
4.4.5	$[CdBr_2(4-NH_2oxy)_2 \cdot 2(H_2O)]_n$ (8) .....	41
4.5	Mehanokemijska sinteza .....	45
4.6	Termalna analiza .....	45
4.7	Savijanje kristala .....	48
4.8	Računanje mape elektrostatskog potencijala .....	49
4.9	Optimizacija geometrije bez PBC pristupa .....	50
4.10	Optimizacija geometrije uz PBC pristup .....	50
4.11	Utjecaj broja jedinki na elektrostatski potencijal .....	53
4.12	Predviđanje međumolekulskih interakcija na temelju vrijednosti elektrostatskog potencijala .....	60
<b>5</b>	<b>Zaključak</b> .....	<b>62</b>
<b>6</b>	<b>Literatura</b> .....	<b>65</b>
<b>7</b>	<b>Popis kratica i oznaka</b> .....	<b>68</b>
<b>8</b>	<b>Dodatak</b> .....	<b>viii</b>
<b>9</b>	<b>Životopis</b> .....	<b>xliv</b>

## SAŽETAK

Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Kemijski odsjek

Diplomski rad

### **Supramolekulski motivi u kristalnim strukturama kadmijevih(II) kompleksa s odabranim oksimima – od strukture do elastičnih svojstava**

*Vedran Barbarić*

Zavod za opću i anorgansku kemiju i Zavod za organsku kemiju, Kemijski odsjek,  
Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb,  
Hrvatska

U sklopu ovog rada pripremljeni su spojevi kadmijevih(II) halogenida s derivatima 4-piridilaldoksima (4-piridilaldoksim; 4-Hoxy, metil-4-piridilketoksim; 4-Meoxy, amino-4-piridilketoksim; 4-NH<sub>2</sub>oxy). Priređeno je devet novih kompleksnih spojeva ([CdI<sub>2</sub>(4-Hoxy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, [CdI<sub>2</sub>(4-Meoxy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, [CdI<sub>2</sub>(4-NH<sub>2</sub>oxy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, [CdBr<sub>2</sub>(4-Hoxy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, [CdBr<sub>2</sub>(4-Meoxy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, [CdBr<sub>2</sub>(4-NH<sub>2</sub>oxy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, [CdCl<sub>2</sub>(4-Hoxy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, [CdCl<sub>2</sub>(4-Meoxy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, [CdCl<sub>2</sub>(4-NH<sub>2</sub>oxy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>) klasičnom otopinskom i mehanokemijskom sintezom. Svi spojevi okarakterizirani su spektroskopskim (IR) i termičkim metodama (TG i DSC) te difrakcijom rendgenskih zraka u polikristalnom uzorku. Za pet spojeva određena je molekulska i kristalna struktura rendgenskom strukturnom analizom.

Kako bi se objasnilo povezivanje susjednih molekula uz ostvarivanje određenih supramolekulskih motiva u kristalnoj strukturi za svaki spoj izračunate su vrijednosti elektrostatskog potencijala za potencijalne donore i akceptore u vodikovim vezama. Korištena je DFT metoda pri čemu su koordinacijski polimeri modelirani pomoću periodičnih graničnih uvjeta. Nova, predložena metoda računanja mapa elektrostatskog potencijala ispitana je na sintetiziranim spojevima te može pomoći pri predviđanju nastajanja najvjerojatnijih supramolekulskih sintona. Ispitana su mehanička svojstva dobivenih kristala pri čemu se pokazalo kako [CdBr<sub>2</sub>(4-Hoxy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> pokazuje elastična svojstva.

*Ključne riječi:* elektrostatski potencijali, kadmij, koordinacijski polimer, kristalna struktura, molekularno modeliranje, oksimi, vodikove veze, elastični kristali

Rad sadrži: 68 stranica, 47 slika, 10 tablica i 32 literaturna navoda, izvornik je napisan hrvatskim jezikom. Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Republika Hrvatska.

Mentori: doc. dr. sc. Marijana Đaković i doc. dr. sc. Ivan Kodrin

Ocjenjivači rada: doc. dr. dc. Marijana Đaković  
doc. dr. sc. Ivan Kodrin  
prof. dr. sc. Tajana Preočanin  
izv. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić

Zamjena: izv. prof. Željka Soldin

Tema prihvaćena: 15. lipnja. 2016.

## ABSTRACT

University of Zagreb  
Faculty of Science  
Department of Chemistry

Diploma thesis

### **Supramolecular motifs in crystal structures of cadmium(II) complexes with selected oximes – from structure to elastic properties**

*Vedran Barbarić*

University of Zagreb, Faculty of Science, Department of Chemistry, Division of General and Inorganic Chemistry, Division of Organic Chemistry, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia

Within this thesis nine complexes of cadmium(II) with halide and 4-pyridylaldoxime derivatives (4-pyridylaldoxime; 4-Hoxpy, methyl-4-pyridylketoxime; 4-Meoxpy, amino-4-pyridylketoxime; 4-NH<sub>2</sub>oxpy) were prepared. The complexes ([CdI<sub>2</sub>(4-Hoxpy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, [CdI<sub>2</sub>(4-Meoxpy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, [CdI<sub>2</sub>(4-NH<sub>2</sub>oxpy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, [CdBr<sub>2</sub>(4-Hoxpy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, [CdBr<sub>2</sub>(4-Meoxpy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, [CdBr<sub>2</sub>(4-NH<sub>2</sub>oxpy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, [CdCl<sub>2</sub>(4-Hoxpy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, [CdCl<sub>2</sub>(4-Meoxpy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, [CdCl<sub>2</sub>(4-NH<sub>2</sub>oxpy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>) were prepared by classical solution as well as mechanochemical synthesis. The complexes were characterized by means of spectroscopic (IR) and thermal methods (TG/DTA) as well as by diffraction of X-rays on polycrystalline samples. For five complexes molecular and crystal structure were determined by diffraction of X-rays on single crystals.

To provide an explanation on how the neighbouring molecules mutually link via particular supramolecular motifs in the crystal structure, molecular electrostatic potentials (on potential hydrogen bond donor and acceptor sites) were calculated by means of DFT studies on coordination polymers modelled with periodic boundary conditions. A new procedure for calculations of molecular electrostatic potential maps was developed and tested on the synthesized compounds. It can be used as a complementary prediction tool to estimate the most probable supramolecular synthons. Mechanical properties of the obtained crystals were assessed and only [CdBr<sub>2</sub>(4-Hoxpy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> was found as a good candidate for elastically bending.

*Keywords:* cadmium, coordination polymers, crystal structure, electrostatic potential, hydrogen bonds, molecular modelling, oximes, elastic properties of crystals

The thesis contains: 68 pages, 47 figures, 10 tables and 32 references, original is written in Croatian. Thesis deposited with Central Chemical Library, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Croatia.

Supervisor: Asst. Prof. Marijana Đaković and Asst. Prof. Ivan Kodrin

Reviewers: Asst. Prof. Marijana Đaković  
Asst. Prof. Ivan Kodrin  
Professor Tajana Preočanin  
Assoc. Prof. Iva Juranović Cindrić

Substitute: Assoc. Prof. Željka Soldin

Thesis accepted: 15<sup>th</sup> June 2016



## 1 Uvod

Kako bi se mogao ciljano prirediti određeni materijal željenih svojstava potrebno je razumjeti vezu između njegove unutarnje strukture i fizikalnih svojstava. Supramolekulski motivi ostvareni nastankom određene nekovalentne interakcije odgovorni za izgradnju kristalne strukture nazivaju se i supramolekulski sintoni.<sup>1</sup> Proučavanjem uvjeta pri kojima dolazi do nastanka određenog sintona (supramolekulskih motiva) povezivanjem funkcionalnih skupina, te mijenjanjem okruženja takvih određenih funkcionalnih skupina mogu se prikupiti vrijedni podatci koji za konačan cilj imaju određivanje obrazaca prepoznavanja i povezivanja molekula u kristalnu strukturu. Kada bismo mogli predvidjeti način na koji supramolekulski sintoni izgrađuju trodimenzijske strukture bilo bi to iznimno značajno za kristalni inženjering i razvoj novih materijala. Najčešće proučavani sustavi su karboksilne kiseline, fenoli i amidi, dok su spojevi s oksimskim skupinama još uvijek manje zastupljeni.<sup>2</sup>

Spojevi odabrani u ovom radu su oksimi, sveprisutni u industrijskim pogonima i istraživačkim laboratorijima, lako dostupni, a kemija im je relativno poznata. Zanimljivo je što se oksimska funkcionalna skupina sastoji od tri različita atoma te u organskim sustavima najčešće gradi supramolekulske prstenaste i lančaste strukture. U metalo-organskim sustavima, gdje su prisutni novi potencijalni akceptori vodikove veze, za očekivati je nastajanje i drugačijih načina povezivanja, odnosno supramolekulskih sintona.

Dosadašnja istraživanja bave se proučavanjem povezivanja oksima uglavnom u organskim sustavima.<sup>2,3,4,5</sup> Analogna istraživanja na sustavima metalnih kompleksa vrlo su rijetka.<sup>6</sup> Svrha ovog rada je istražiti može li se analizom baze podataka i primjenom računalnih metoda predvidjeti povezivanje metalnih kompleksa s oksimskim ligandima, tj. ostvarivanjem određenog supramolekulskog sintona. Pretraživanje kristalografske baze podataka pružit će nam uvid u postojeće oksimske supramolekulske sintone u organskim sustavima. Pristupit će se sintezi, kristalizaciji i rješavanju kristalne strukture difrakcijom rentgenskog zračenja u jediničnom kristalu. Metodama računalne kemije razvit će se model za izračunavanje mape elektrostatskog potencijala molekula u kristalnim strukturama. Na taj će se način provjeriti valjanost pretpostavke slaganja molekula u kristalnu strukturu prema M. C. Etter<sup>8</sup> i određenih kristalnih struktura. Osim doprinosa u predviđanju trodimenzijskih sustava metalnih kompleksa s oksimskim ligandima, ovo istraživanje trebalo bi pomoći i u razvoju računskih modela kojima se brzo i efikasno mogu analizirati interakcije između molekula u čvrstom stanju.

## 2 Literaturni pregled

### 2.1 Interakcije

Želimo li znati nešto o geometriji molekule, njenoj stabilnosti, ponašanju u određenom mediju ili reaktivnosti potrebno je znati kako su atomi te molekule međusobno povezani. Takve interakcije među atomima objašnjavamo različitim modelima poput ionske, kovalentne ili metalne veze. Sva tri navedena modela opisuju vezne interakcije i način kako se pojedini atomi udružuju i grade veće jedinice poput molekula (npr. kovalentna veza) ili kristalne rešetke (npr. ionska veza).

Promatranjem višeatomnih jedinica poput molekula i njihova povezivanja s drugim molekulama uočavamo nevezne međumolekulske, odnosno supramolekulske interakcije. To su nekovalentne interakcije koje se javljaju između molekulskih vrsta, neovisno o tome posjeduje li molekula naboj ili ne. Razlika između kovalentne veze i međumolekulskih interakcija je u tome što kovalentna veza ima svoje usmjerenje i u načelu veće je energije od međumolekulskih interakcija (raspon energija za jednostruku kovalentnu vezu iznosi od 150 kJ/mol do 450 kJ/mol). Međumolekulske interakcije su slabe interakcije, iako postoje vrste međumolekulskih interakcija koje se mogu energijom usporediti s kovalentnim vezama. Najčešće nisu usmjerene u prostoru, te im je raspon energija od 2 kJ/mol za disperzne interakcije sve do 300 kJ/mol za ion–ion interakcije. Ovakva vrsta interakcije relativno je male energije i dometa, ali zbog njihove značajne zastupljenosti u čvrstom stanju imaju veliki utjecaj na kristalnu strukturu i svojstva tvari. Tablica 1 prikazuje neke međumolekulske interakcije s pripadajućim energijama.

Tablica 1. Međumolekulske interakcije i njihove pripadajuće energije.<sup>1</sup>

Interakcije	Energija interakcije / kJ mol <sup>-1</sup>
Ion–ion	200–300
Ion–dipol	50–200
Dipol–dipol	5–50
Vodikove veze	4–120
Kation– $\pi$	5–80
$\pi$ – $\pi$	0–50
Van der Waalsove	< 5
Halogenske veze	5–180

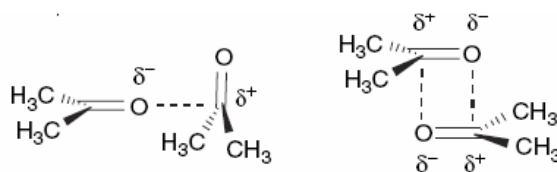
Kako reaktivnost tvari ovisi o interakcijama atoma u molekuli, tako i svojstva tvari na makroskopskoj razini ovise o međumolekulskim interakcijama. Ovisno koja vrsta privlačenja će prevladati među molekulama, to će se direktno reflektirati na strukturi tvari (materijala) te odraziti i na njezinim svojstvima.

U ovom radu, s obzirom na proučavane spojeve koji se međusobno povezuju neveznim interakcijama, spomenut će se samo one nevezne interakcije koje zbog svoje usmjeravajuće prirode imaju direktan utjecaj na strukturu tvari.

## 2.2 Dipolna interakcija

Osnovni princip u elektrostatici je privlačenje raznoimenih naboja. Neutralna molekula može imati različitu raspodjelu naboja na sebi što je čini stalnim ili permanentnim dipolom.<sup>1</sup> Kako je jedan kraj molekule elektronegativniji, a drugi elektropozitivniji dolazi do coulombskog privlačenja tih dijelova molekule te kažemo da su takve molekule u dipol–dipol interakciji. Dipol–dipol interakcija ima određenu orijentaciju u prostoru te su općenito dipol–dipol interakcije slabije od ionskih privlačenja ili ion–dipol privlačenja.

Potrebno je imati atome različite elektronegativnosti i određenog rasporeda u prostoru kako bi došlo do relativne razdiobe naboja u neutralnoj molekuli. Što je ta razlika u elektronegativnosti veća, to je veća relativna razdioba naboja na molekuli što dovodi do nastajanja jačeg stalnog dipola. Dipol može privlačiti drugi dipol tako da se privlači jedan par polova (tip I) ili da se privlače oba para dipola (tip II) (Slika 1.).



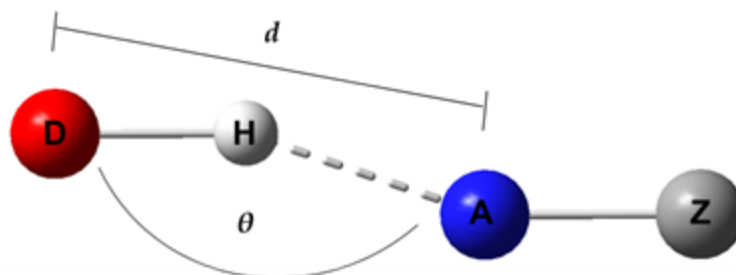
Slika 1. Primjeri dipol–dipol privlačenja, lijevo je prikazan tip I, desno tip II.<sup>1</sup>

## 2.3 Vodikova veza

Vodikova veza jedan je specifičan tip dipolnih interakcija. U prirodi je česta pojava vodikovih veza poput onih u aminokiselinama, ugljikohidratima i dušikovim bazama. Iako se ne radi o kemijskoj vezi, već međumolekulskoj interakciji, vodikova veza je toliko

učestala i bitna te po energiji može doseći energiju kovalentne veze. Iz tog se razloga naziv „veza“ ustalio i zadržao do danas.

Vodikova veza ( $D-H\cdots A$ ) definira se kao elektrostatska privlačna interakcija između atoma vodika neke molekule ili molekulskog fragmenta  $D-H$  i elektronegativnog atoma ili grupe atoma  $A$  u istoj ili drugoj molekuli, pri čemu je atom  $D$  elektronegativniji od  $H$ .<sup>7</sup> Tipična vodikova veza može se prikazati kao  $D-H\cdots A-Z$ , pri čemu tri točke označavaju interakciju atoma vodika.  $D-H$  je donor vodikove veze, a  $A$  akceptor vodikove veze koji može biti elektronegativan atom kovalentno vezan za  $Z$  ili anion. Atom  $A$  je obično kisik, fluor, klor, sumpor ili dušik. Zbog toga što je vodik kovalentno vezan na elektronegativan atom, na njemu se nalazi pozitivni parcijalni naboj. Danas se sve više pažnje posvećuje slabim vodikovim vezama, poput  $C-H\cdots A$  interakcija, gdje je vodikov atom vezan na atom koji je svega malo elektronegativniji od njega samoga (npr. vodik 2,10 i ugljik 2,55 prema Paulingovoj skali elektronegativnosti). Akceptorska skupina u većini slučajeva je dipol s negativnim parcijalnim nabojem, koji u interakciji s vodikom stvara vodikovu vezu. Slika 2 prikazuje opću shemu vodikove veze.



Slika 2. Opća shema vodikove veze pri čemu je  $d$  duljina vodikove veze, a  $\theta$  kut vodikove veze

Bitne karakteristike vodikove veze su njena duljina, kut veze i energija veze. Duljina vodikove veze je definirana kao udaljenost između atoma  $D$  i  $A$  u vodikovoj vezi. Atomi  $A$  i  $D$  koji sudjeluju u vodikovoj interakciji bliži su jedan drugom nego što je to zbroj njihovih van der Waalsovih polumjera, kada nisu u vodikovoj interakciji. Na primjer, vodikova veza  $N-H\cdots O=C$  je duga 2,7–2,8 Å. Van der Waalsovi polumjeri za  $N$  i  $O$  iznose 1,5 Å i 1,6 Å što je zbroj od 3,1 Å<sup>1</sup> te je vidljivo da dolazi do skraćivanja udaljenosti. Kovalentna veza  $D-H$  koja sudjeluje u ostvarivanju vodikove veze dulja je od iste veze  $D-H$  koja ne ostvaruje vodikovu vezu. Kut vodikove veze ovisi o dostupnosti akceptora i donora vodikove veze, o steričkim smetnjama te svakako o omjeru broja donora i akceptora u molekulskoj vrsti.

Na energiju vodikove veze utječe više faktora. Ona ovisi o geometriji veze, o duljini veze  $D\cdots A$  (što je veza kraća, energija je veća) te o kutu  $D-H\cdots A$  (što je bliži 180° to je

energija veća), ali isto tako i o elektronegativnosti atoma A i D (što su A i D elektronegativniji to je energija veća).

Prema energiji interakcije opisane vodikove veze dijele se na vrlo jake, jake i slabe. Vrlo jake vodikove veze su one u kojima se atom vodika nalazi što bliže središtu udaljenosti između jezgara atoma D i A. Kod te podskupine vodikovih veza kut veze je približno 180°.

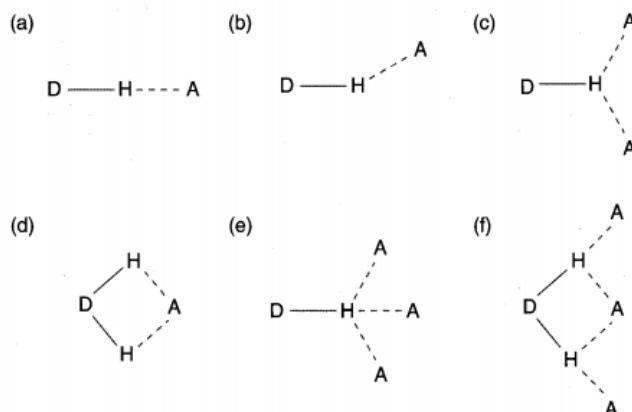
Jake vodikove veze ostvaruju su uglavnom između neutralnih vrsta te u ostvarivanju sudjeluje nepodijeljeni elektronski par kao na primjer u dimerima karboksilnih kiselina. Raspon kuta veze je nešto veći nego što je kod vrlo jakih vodikovih veza. Također su i udaljenosti veće te energije veze manje.

Slabe vodikove veze nisu nužno linearne, uočavaju se interakcija i pod kutom od 90°, na primjer C–H... $\pi$  interakcija između C–H veze i aromatskog sustava benzenskog prstena. C–H skupina općenito je slab donor vodikove veze, ali vezanjem elektronegativnog atoma na C atom, ili u njegovoj neposrednoj blizini, njezina donorska snaga postaje izraženija, C–H veza postaje kiselija, a time i jačim donorom vodikove veze. Tablica 2<sup>1</sup> prikazuje navedene vrste vodikovih veza i njihove karakteristike.

Tablica 2. Vrste vodikovih veza i njihove karakteristike.<sup>1</sup>

Karakteristike	Vrlo jaka	Jaka	Slaba
D–H...A	Pretežito kovalentna	Pretežito elektrostatska	Elektrostatka
Energija veze / kJ/mol	60–120	16–60	<12
Duljina veze / Å			
H...A	1,2–1,5	1,5–2,2	2,2–3,2
D...A	2,2–2,5	2,5–3,2	3,2–4,0
Kut veze / °	175–180	130–180	90–150
Primjer	H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , HF	Kiseline, alkoholi	D–H... $\pi$

Postoji više načina na koji donor i akceptor vodikove veze mogu ostvarivati vodikovu vezu, ovisno o jakosti donora i akceptora te njihovom brojčanom odnosu (Slika 3).



Slika 3. Prikaz različitih geometrija vodikovih veza: (a) linearna; (b) pod kutem; (c) račvanje donora; (d) račvanje akceptora; (e) račvanje donora - donorska trifurkacija; (f) trocentrično dvorazgranata.<sup>1</sup>

M.C. Etter predložila je 1990. godine pravila<sup>8</sup> prema kojima se može pretpostaviti nastajanje vodikovih veza: (1) svi dobri donori i akceptori vodikove veze sudjelovat će u ostvarivanju vodikovih veza; (2) unutarmolekulska vodikova veza kojom nastaje šesteročlani prsten ostvarit će se prije nego međumolekulska vodikova veza; (3) u sustavima s više potencijalnih donora i akceptora vodikove veze sparuju se akceptorske i donorske skupine prema redoslijedu jakosti donora i akceptora. Prvo se sparuju najjača donorska i najjača akceptorska skupina vodikove veze, zatim druga po jakosti donorska skupina s drugom po jakosti akceptorskom skupinom vodikove veze i tako sve dok se ne spare svi prisutni donori i akceptori. Iako postoje iznimke od danih pravila, u načelu sustavi teže opisanom načinu sparivanja potencijalnih donora i akceptora vodikove veze. Neki od razlozlogač zašto ne dolazi do navedenog sparivanja su:<sup>1</sup>

1) različit broj donorskih i akceptorskih skupina vodikove veze u promatranom sustavu što dovodi do razgranatih vodikovih veza i nastajanja hidrata,

2) mogućnost ostvarivanja više vodikovih veza slične jakosti što rezultira nastajanjem polimorfa,

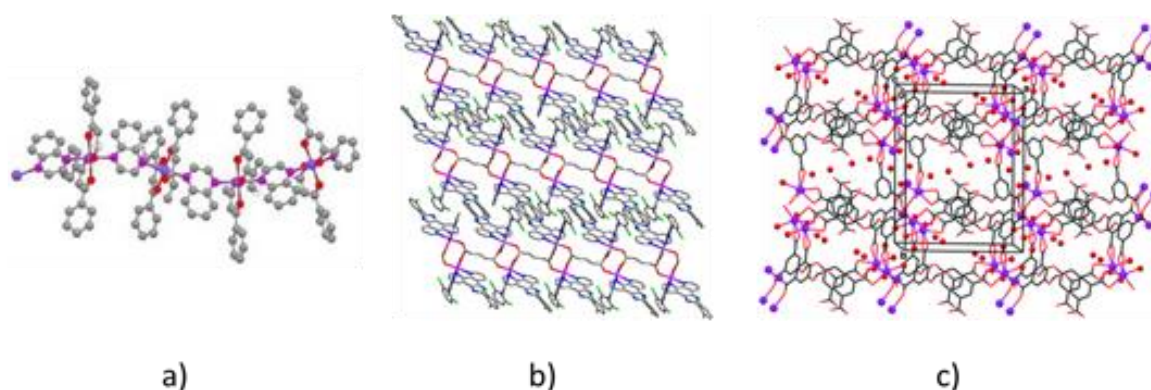
3) sterički utjecaji do kojih dolazi u slučajevima kada su donorska i akceptorska skupina vodikove veze različite jakosti smještene relativno blizu jedna drugoj pri čemu posljedično dolazi do njihova sparivanja.

## 2.4 Koordinacijski polimeri

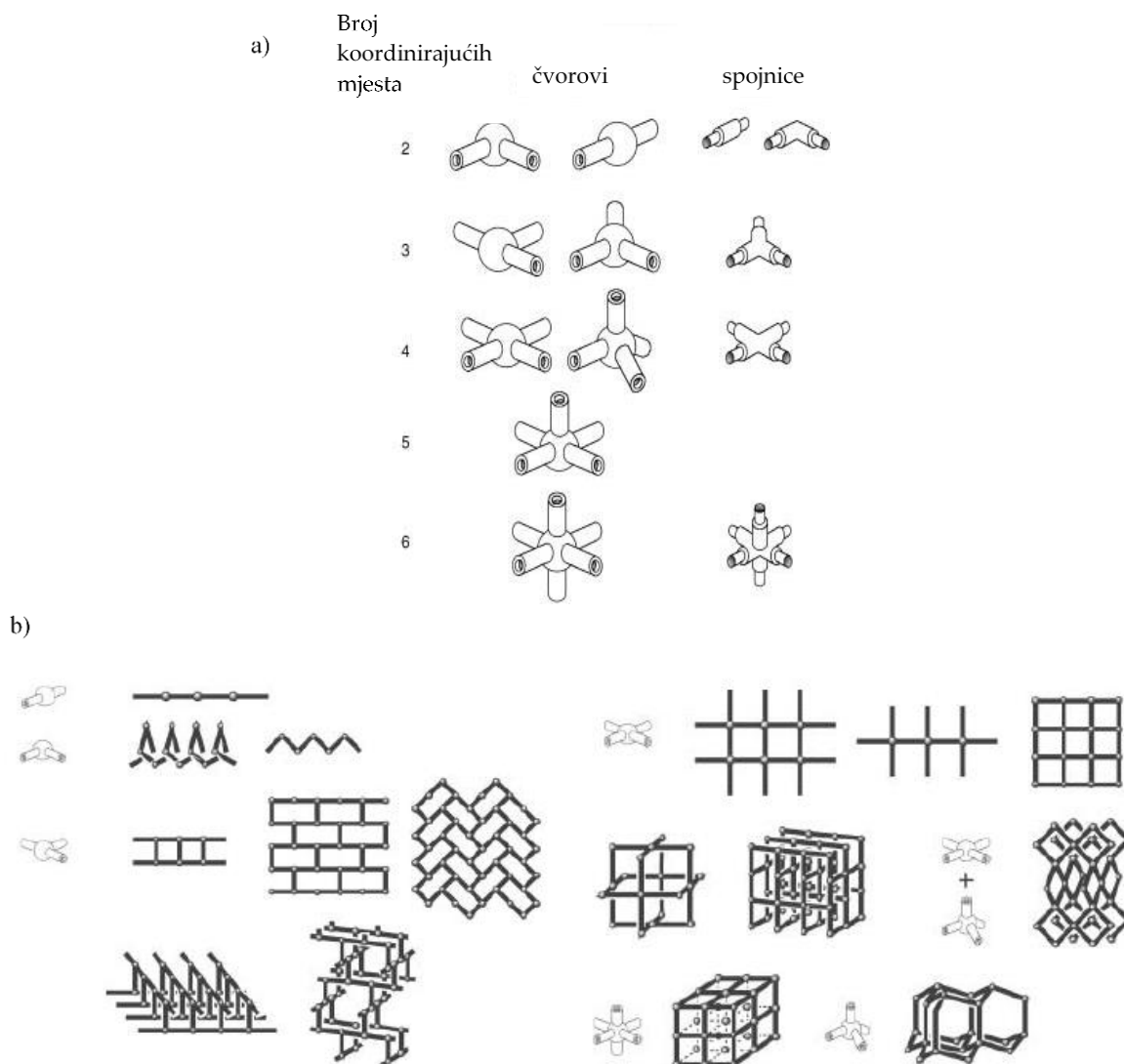
Neprekinuti niz (lanac, odnosno polimer) načinjen od metalnih kationa koji su koordinativnom vezom premošteni ligandima (molekule ili ioni) naziva se koordinacijski polimeri.<sup>1</sup> Koordinativna veza ima značajan udio kovalentnog karaktera jer nastaje tako da

metalni kation privlači elektrone bogata mjesta liganda (obično atomi kisika, dušika, halogeni atomi i sl.) pri čemu ligand donira svoje elektrone u prazne orbitale metalnog kationa. Broj koordinativnih veza koje su nastale kompleksiranjem metalnog kationa, odnosno broj donorskih atoma koje okružuju metalni kation, zove se koordinacijski broj. Taj broj ovisi o veličini metalnog kationa, njegovom naboju i elektronskoj konfiguraciji. Metalni centar i izravno koordinirani atomi tvore određeni geometrijski lik ili tijelo, ovisno o svojstvima liganada i metala koji tvore promatrani spoj.

Višedimenzijски koordinacijski polimeri mogu se dobiti kombinacijom liganada koji imaju dva ili više akceptorskih mjesta. Ovisno o broju donorskih mjesta te načinu povezivanja, mogu nastati razni oblici jednodimenzijских (1D – lanci), dvodimenzijских (2D – ravnine/slojevi) ili trodimenzijских (3D – mreže) struktura (Slika 4). U takvim polimerima ligande nazivamo spojnicama, a metalne katione čvorovima.<sup>1</sup> Ovisno kakve spojnice i čvorove koristimo mogu se prirediti razni višedimenzijски (1D, 2D ili 3D) polimeri raznih geometrija (Slika 5).



Slika 4. Primjer a) jednodimenzijskog, b) dvodimenzijskog i c) trodimenzijskog koordinacijskog polimera.



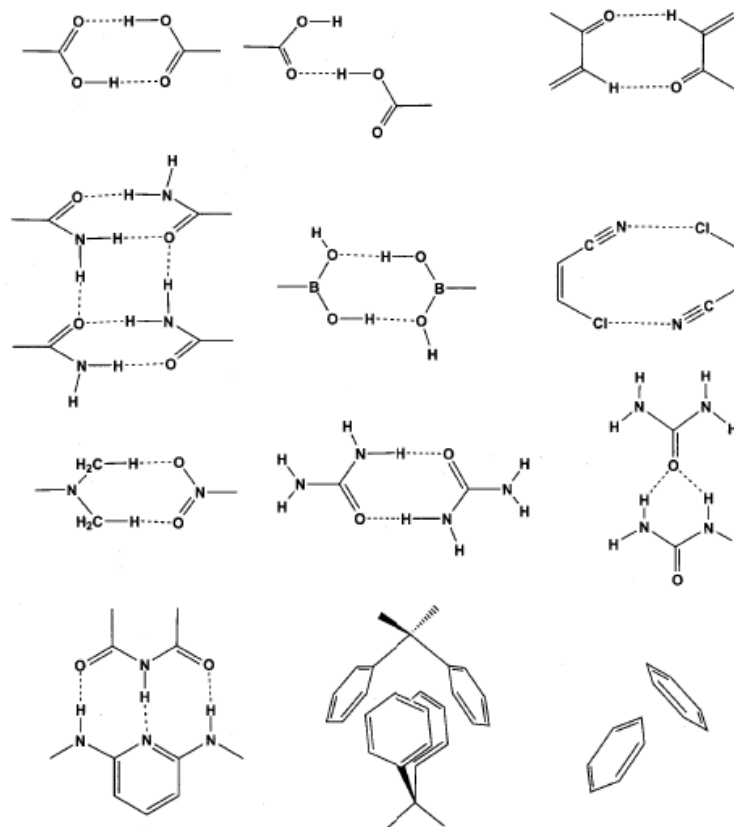
Slika 5. a) geometrijski oblici spojnice i čvorova, b) strukture izgrađene kombinacijama raznih čvorova i spojnice.<sup>9</sup>

## 2.5 Supramolekulski koordinacijski polimeri

Ukoliko polimerne vrste nastaju povezivanjem (jednodimenzijskih ili dvodimenzijskih) metalo-organskih jedinica supramolekulskim interakcijama. Takve polimerne vrste nazivamo koordinacijskim polimerima. Posebno su značajne supramolekulske interakcije veće energije koje pokazuju prostornu usmjerenost, kao što su vodikove veze, dipolne ili halogenske interakcije. Kako bismo mogli predvidjeti nastajanje supramolekulskih polimera važno je pretragom kristalografske baze podataka (Cambridge Structural Database, CSD)<sup>25</sup> proučiti koje funkcionalne skupine grade najčešće supramolekulske motive (sintone). Čimbenici koji utječu na konačnu strukturu su energije interakcije i usmjerenost u prostoru. Na pojavu sintona u konačnici utječu struktura liganda



i njegova geometrija te prisutnost određenih skupina. Slika 6 prikazuje neke od najčešćih supramolekulskih motiva (sintona).



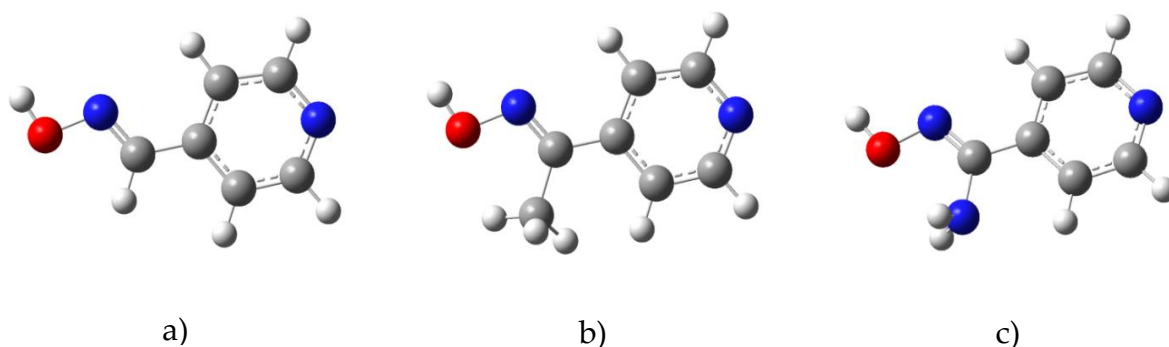
Slika 6. Neki od često opaženih supramolekulskih motiva.<sup>1</sup>

## 2.6 Koordinacijska kemija kadmija

Kadmij se u koordinacijskim spojevima najčešće pojavljuje kao  $\text{Cd}^{2+}$  ion, rijetko u oksidacijskom stanju +1. Kako  $\text{Cd}^{2+}$  ion ima popunjene d orbitale ( $4d^{10}$ ) ne pokazuje stereospecifičnost koja proizlazi iz stabilizacije ligandnog polja. Koordinacijski broj i geometrija će stoga ovisiti o elektrostatskim silama između liganda i  $\text{Cd}^{2+}$  te odnosu veličina liganda i metalnog centra. Zbog svoje veličine,  $\text{Cd}^{2+}$  ion će češće biti koordiniran sa šest donornih atoma i graditi oktaedarsku strukturu. U svojim halogenidnim spojevima kadmij uglavnom ima koordinacijski broj 6, za razliku od halogenidnih kompleksa cinka koji uglavnom gradi spojeve koordinacijskog broja 4.<sup>10</sup> Nadalje, radi svoje vrlo izražene tendencije polimerizaciji kadmij može graditi koordinacijske spojeve i različite dimenzionalnosti. Tako će u čvrstom stanju halogenidni kompleksi tipa  $\text{CdX}_2\text{L}_2$ , gdje je L neutralni ligand, uglavnom biti polimerni i koordinacijskog broja 6.<sup>11</sup>

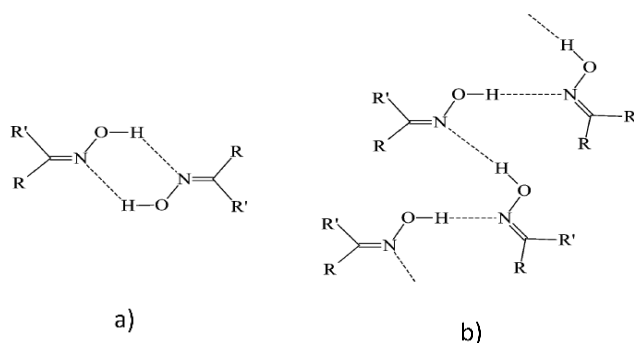
## 2.7 Oksimi

Ligandi koji su korišteni u ovom radu su 4-piridilaldoksim (4-Hoxy; **L**<sub>1</sub>), metil-4-piridilketoksim (4-Meoxy; **L**<sub>2</sub>) i amino-4-piridilketoksim (4-NH<sub>2</sub>oxy; **L**<sub>3</sub>) (Slika 7). Najčešće opažen način koordiniranja piridilaldoksima i piridilketoksima je preko heterocikličkog dušikovog atoma. Na takav način oksimska skupina ostaje slobodna za ostvarivanje supramolekulskih interakcija. Oksimska funkcionalna skupina,  $-C(R)=N-OH$ , istovremeno je i slaba baza ( $pK_b \approx 12$ ) i slaba kiselina ( $pK_a \approx 11$ ) zbog toga oksimi grade više različitih supramolekulskih motiva. Deprotoniranjem oksimske skupine, 4-piridilaldoksim, postaje dobar ligand za metalne katione i preko kisikovog atoma.



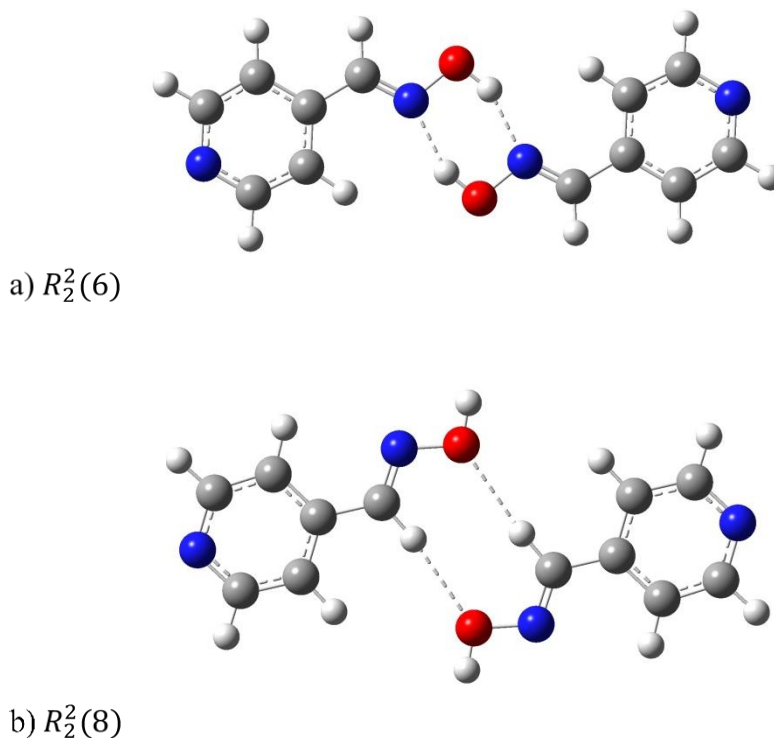
Slika 7. Prikaz molekule a) 4-piridilaldoksima (4-Hoxy), b) metil-4-piridilketoksima (4-Meoxy) i c) amino-4-piridilketoksima (4-NH<sub>2</sub>oxy)

Oksimska skupina istovremeno može biti i donor i akceptor vodikove veze. Akceptori vodikove veze mogu biti atomi dušika i kisika iz  $-C=N$  i  $O-H$  skupina, a donor vodikove veze može biti vodik iz  $O-H$  skupine. Ako u strukturi nema kompeticije s jačim donorima ili akceptorima vodikove veze, oksimi mogu tvoriti dimere kao i lance (Slika 8).



Slika 8. Primjer povezivanja oksimskih skupina: a) dimerni i b) lančasti supramolekulski motiv.<sup>3</sup>

Topologije koje će biti posebno proučavane u ovom radu su  $R_2^2(6)$  i  $R_2^2(8)$  motivi koje prikazuje Slika 9.<sup>8, 12</sup> Motiv  $R_2^2(6)$  je oksimski dimer, ostvaruje se dvama vodikovim vezama, pri čemu je atom kisika donor, a atom dušika akceptor vodikove veze. Također,  $R_2^2(8)$  motiv je oksimski dimer liganda 4-Hoxpy, kojeg karakteriziraju dvije vodikove veze, ali se ostvaruje preko supstituenta R na samoj oksimskoj skupini  $-C(R)=N-OH$ . U ovom slučaju donor protona je C–H skupina, a akceptor je atom kisika.

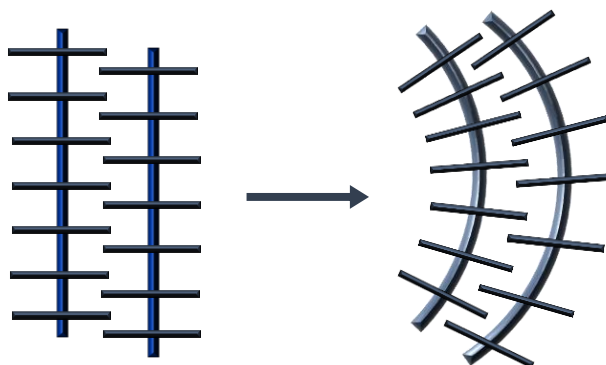


Slika 9. Dimeri 4-Hoxpy a)  $R_2^2(6)$  topologije i b)  $R_2^2(8)$  topologije.

## 2.8 Korelacija strukture i mehaničkih svojstava

Unutarnja struktura nekog materijala odražava se na njegova fizikalna svojstva. Kristale obično poimamo kao krute materijale kod kojih dolazi do oštećenja primjenom sile poput pucanja ili loma. Molekulski kristali kod kojih su molekule povezane međumolekulskim interakcijama smatraju se lomljivima. Međutim, to nije uvijek slučaj. Uočeno je da igličasti kristali čija unutarnja struktura podsjeća na riblju kost mogu pokazivati određena elastična svojstva (Slika 10). Ako su međumolekulske interakcije koje grade kristal međusobno približno okomite i razlika u njihovim energijama je značajna, može doći do plastične deformacije. Kada se igličasti kristal svine, ostane u tom položaju. Ukoliko su međumolekulska privlačenja podjednake jakosti i usmjerenje im je donekle

ortogonalno onda dolazi do elastične deformacije.<sup>13,14,15</sup> Kristali koji su po jakosti privlačenja jednaki u sva tri smjera rasta kristala bit će lomljivi.<sup>14</sup>



Slika 10. Shematski prikaz strukture koja podsjeća na riblju kost koja ima elastična svojstva.

## 2.9 Modeliranje molekula

Danas se metode računalne kemije vrlo često koriste u svrhu objašnjavanja, ali i predviđanja eksperimentalnih rezultata. Takva teorijska istraživanja omogućuju predviđanje svojstava molekula, tumačenje odnosa strukture i svojstva materijala, koriste se u istraživanju mehanizama, dizajniranju lijekova ili katalizatora, itd. S porastom jačine računala, danas je moguće riješiti znatno više problema računalnim metodama nego prije nekoliko godina. Računalna kemija uvelike olakšava današnja istraživanja. Metode modeliranja molekulskih sustava mogu se podijeliti na klasične i kvantno–mehaničke metode. Kod klasičnih metoda energija je dana analitički i elektroni se promatraju indirektno. Kod kvantno–mehaničkih metoda energija sustava dobiva se rješavanjem Schrödingerove jednadžbe i elektroni su opisani eksplicitno.

Za računanje koristimo određenu metodu poput molekulske mehanike, Hartree-Fock (HF) metode, semiempirijske metode, teorije funkcionala gustoće (engl. *Density Functional Theory, DFT*), itd. ovisno o veličini sustava i svojstvima koja se žele izračunati. Danas su možda najčešće korištene DFT metode, koje za razliku od HF metoda bolje opisuju korelaciju elektrona. Iako su stariji funkcionali lošije opisivali disperzne interakcije, novi funkcionali ili dodatne empirijske korekcije energije izračunate starijim funkcionalima daju znatno točnije rezultate. Ovisno o veličini promatranog sustava (organski ili anorganski sustav, biološke makromolekule, ioni), tipu računa (optimizacija geometrije, račun energije, vibracije, elektrostatski potencijal, energija interakcije, itd.) i željenoj preciznosti, odabere

se odgovarajući računski model. Više razine teorije, preciznije metode i veći osnovni skupovi trebali bi dati bolje rezultate, ali istovremeno, zahtijevaju znatno više računalnog vremena. Iz tog razloga treba odvagati što se želi računati, koliko brzo i s kojom preciznošću.

U sustavima koji sadrže atome prijelaznih metala s velikim brojem unutrašnjih elektrona posebnu je pažnju potrebno obratiti na izbor prikladnog osnovnog skupa, najčešće onog koji će koristiti efektivni potencijal za opis unutrašnjih elektrona. Ovisno o pristupu kojim se modeliraju diskretne molekule kompleksa metala, ili koordinacijski polimeri, važan je i izbor prikladnog funkcionala.

## 2.10 Teorija funkcionala gustoće

Energija zadana DFT pristupom dana je izrazom:

$$E_{\text{DFT}} = E_{\text{NN}} + E_{\text{T}} + E_{\text{V}} + E_{\text{coul}} + E_{\text{izmjena}} + E_{\text{korelacija}}$$

Energije odbijanja jezgri  $E_{\text{NN}}$ , energije privlačenja jezgre i elektrona  $E_{\text{V}}$  i coulombska odbijanja elektrona  $E_{\text{coul}}$  računaju se jednako kao u Hartree-Fock teoriji (HF). Kinetička energija elektrona  $E_{\text{T}}$  i neklasična energija izmjene elektrona  $E_{\text{izmjena}}$  razlikuju se od onih u HF teoriji. Izraz  $E_{\text{korelacija}}$  opisuje korelirano gibanje elektrona različitih spinova, što nije uključeno u HF teoriji. Za opis ovog člana koriste se različiti pristupi koji se temelje samo na elektronskoj gustoći, ili uz elektronsku gustoću koriste i gradijent elektronske gustoće. Primjer takvog funkcionala je PBEPBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) koji je korišten u ovom radu.<sup>16,17</sup>

Danas se vrlo često koriste hibridni funkcionali. Oni uključuju miješanje energije izmjene izračunate egzaktom HF metodom s onom dobivenom DFT metodom kako bi se poboljšala učinkovitost metode. Jedan od češće korištenih hibridnih funkcionala je B3LYP. Iako je korelacija elektrona u DFT pristupu bolje opisana nego u HF metodama, postoji problem kod opisa disperznih interakcija, čak i kod vrlo popularnog B3LYP funkcionala. Tom problemu može se doskočiti na dva načina. Jedan je uvesti korekciju za disperzne interakcije kao što je Grimmeova korekcija u B3LYP-D3 metodi. To je nadogradnja B3LYP funkcionala kojem su dodane empirijske korekcije.

Drugi pristup je korištenje hibridnih funkcionala koji dobro opisuju disperzne interakcije. Jedan takav funkcional je M06-2X koji se pokazao primjerenim za termokemijske i kinetičke račune te za račune nekovalentnih interakcija i energija pobuđenih

elektronskih stanja. M06-2X je hibridni funkcional s 54% HF doprinosom u članu koji opisuje energiju izmjene.

Navedeni funkcional korišten je u prijašnjem radu<sup>18</sup> za optimizaciju geometrije liganda 4-Hoxpy i kompleksnog spoja kadmijeva(II) jodida s navedenim ligandom, 4-Hoxpy. Uz to, korišten je i za izračun energije interakcije  $R_2^2(6)$  i  $R_2^2(8)$  motiva u strukturi samog liganda (4-Hoxpy) i energiju interakcije istih interakcija u kristalnoj strukturi kompleksnog spoja kadmijeva(II) jodida s navedenim ligandom.

## 2.11 Osnovni skupovi

Osnovni skup je skup osnovnih funkcija od kojih se linearnom kombinacijom slažu molekulske orbitale. Veći i potpuniji osnovni skup trebao bi dati i točnije rezultate računa. Najčešće korišteni su Popleovi osnovni skupovi (npr. 6-311+G(d,p)). U ovakvim osnovnim skupovima često se koriste dodatne polarizacijske i difuzne funkcije. U pravilu polarizacijske funkcije (npr. (d,p)) omogućavaju bolji opis sferne raspodjele naboja atoma i time bolje opisuju anizotropna svojstva. U slučajevima kad su od značaja područja molekule udaljenija od jezgre (npr. anioni) dodaju se difuzne funkcije (npr. ++). Danas se sve češće koriste Ahlrichevi osnovni skupovi koji su dobro usklađeni s obzirom na broj potrebnih osnovnih funkcija, npr. def2-TZVP koristi tri skupa osnovnih funkcija za opis valentnih elektrona uz polarizacijske funkcije.

Problem povezan s računanjem teških metala povezan je uz veliki broj unutarnjih elektrona koje treba opisati i pojavu relativističkih efekata. Kod proučavanja teških metala postoje dva pristupa, ili se svi elektroni promatraju eksplicitno ili se samo vanjski elektroni promatraju eksplicitno, a unutarnji se zamijene nekim oblikom potencijala koji se naziva efektivni potencijal jezgre (engl. *effective core potential*, *ECP*). Primjer takvih osnovnih skupova su SDD i LanL2DZ, dok se def2-TZVP temelji na SDD skupu. S obzirom da ovakvi skupovi sadrže manji broj osnovnih funkcija često se koriste za opis većih sustava koji sadrže prijelazne metale.

## 2.12 Mapa elektrostatskog potencijala

Prema zakonima kvantne mehanike, elektroni nemaju fiksne položaje u molekuli, nego zajednički stvaraju područje s negativnim nabojem oko jezgara koje se može izraziti (mjeriti) kao elektronska gustoća. Elektronska gustoća je velika oko jezgara, a mala daleko od njih. Elektrostatski potencijal (ESP) definiran je kao potencijalna energija koju pozitivni probni naboj osjeća u blizini molekule. Sastoji se od dva dijela: odbijanje (pozitivni ESP) kojeg

uzrokuju pozitivno nabijene jezgre, i privlačenje (negativni ESP) kojeg zajednički uzrokuju elektroni.

Mapu elektrostatskog potencijala koristimo za prikaz raspodjele elektronske gustoće molekule. Mapa je obojana različitim bojama koje naznačuju vrijednost potencijala na tom mjestu. Dogovorno se crvena boja koristi za prikaz područja s najviše negativnim elektrostatskim potencijalom, i obrnuto, plava boja za područje s najviše pozitivnim elektrostatskim potencijalom. Zelenom, žutom i narančastom bojom označavaju se ostale vrijednosti ESP-a. Iako se može koristiti bilo koja vrijednost elektronske gustoće za prikaz ESP-a, najčešće se koristi konturna razina od 0,002 a.u. (a.u. =  $e/\text{Bohr}^3$ ).<sup>19</sup> Unutar ovojnice s ovom vrijednosti nalazi se gotovo sva elektronska gustoća molekule i može se smatrati van der Waalsovom površinom molekule.

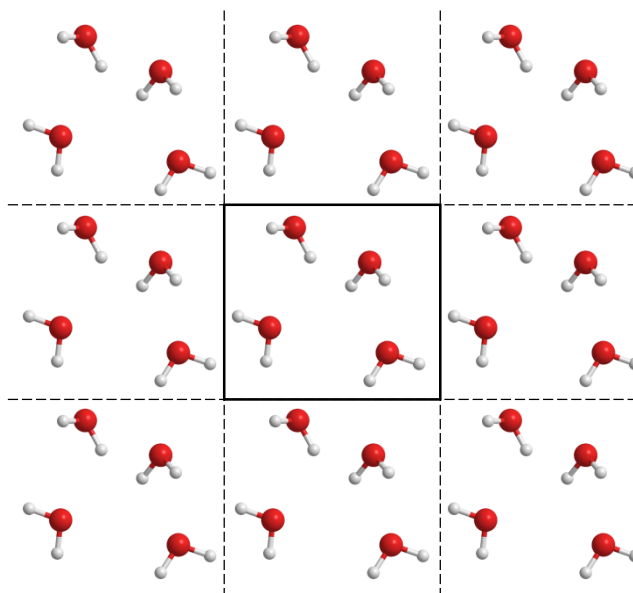
Prema pravilima koja je još 1990. godine obznanila M.C. Etter<sup>8</sup> mogli bismo predvidjeti međumolekulske interakcije na temelju afiniteta potencijalnih donora i akceptora za stvaranje vodikovih veza. Međutim, takav afinitet nije jednostavno procijeniti. Kao prvi pristup procjene afiniteta koristile su se  $pK_a$ , odnosno  $pK_b$  vrijednosti potencijalnih donora ili akceptora vodikove veze. Jedna među prvim takvim istraživanjima proveo je C.B. Aakeröy u kojima pokušava predvidjeti moguće interakcije između molekula.<sup>20</sup> Pritom koristi omjer  $pK_a/pK_b$  vrijednosti potencijalnih donora ili akceptora vodikove veze.<sup>21,22,23</sup> Međutim, kao bolji pristup pokazao se izračun vrijednosti elektrostatskog potencijala donora i akceptora vodikovih veza u molekuli. Osim s vodikovim vezama, navedeni pristup može se primijeniti i za predviđanje halogenskih interakcija.<sup>24</sup> Autor navodi kako se u istraživanju radi o relativno jednostavnim kokristalima s ograničenim brojem potencijalnih donora i akceptora vodikovih veza.

### 2.13 Periodični granični uvjeti

Kako bi se što bolje opisali sustavi koji sadrže jako velik broj molekula (npr. otopine, kristali) za koje su potrebni veliki računalni resursi, potrebno je uvesti određene aproksimacije. Tako se cijeli sustav predstavlja pomoću jednog manjeg dijela cijelog sustava koji je moguće modelirati u kraćem vremenu. Korištenje periodičnih graničnih uvjeta (engl. *Periodic boundary condition; PBC*) jedna je od metoda aproksimacije velikih sustava u kojoj se promatra dio cijelog sustava koji se periodički ponavlja u tri dimenzije. Na primjer, želi li se modelirati neko otapalo (ili otopljena tvar u otapalu) odabire se ćelija u koju se unutar definiranog volumena (npr. kubična ćelija), postavi zadani broj molekula. Takav volumen periodički se ponavlja u svim smjerovima, pri čemu se ali promatra što se događa

u središnjoj ćeliji (Slika 11). U slučaju izlaska molekule iz kocke, na suprotnoj stani pojavi se druga molekula istih svojstava kao ona molekula koja izlazi iz kocke.<sup>25</sup> U određenim slučajevima nije prikladno korištenje standardnih periodičnih uvjeta u svim smjerovima (npr. modeliranje adsorpcije molekula na površinu) pri čemu se postave pravi granični uvjeti kroz koje molekule ne izlaze, odnosno ulaze (npr. eksplicitno se postave atomi na površini), a na suprotnoj strani od površine omogućí se odbijanje natrag u ćeliju.

Sličan pristup može se koristiti i za modeliranje kristala. Umjesto u jezgrama lokaliziranih osnovnih funkcija koje se linearno kombiniraju za opis cijelog sustava, često se koriste funkcije koje izravno mogu opisati cijeli sustav. Za modeliranje proširenih (beskonačnih) sustava, (npr. jedinična ćelija PBC pristupom) za opis elektrona koriste se osnovni skupovi sastavljeni od ravnih valova (engl. *plane wave*) koji su daleko prikladniji za opis velikih sustava.



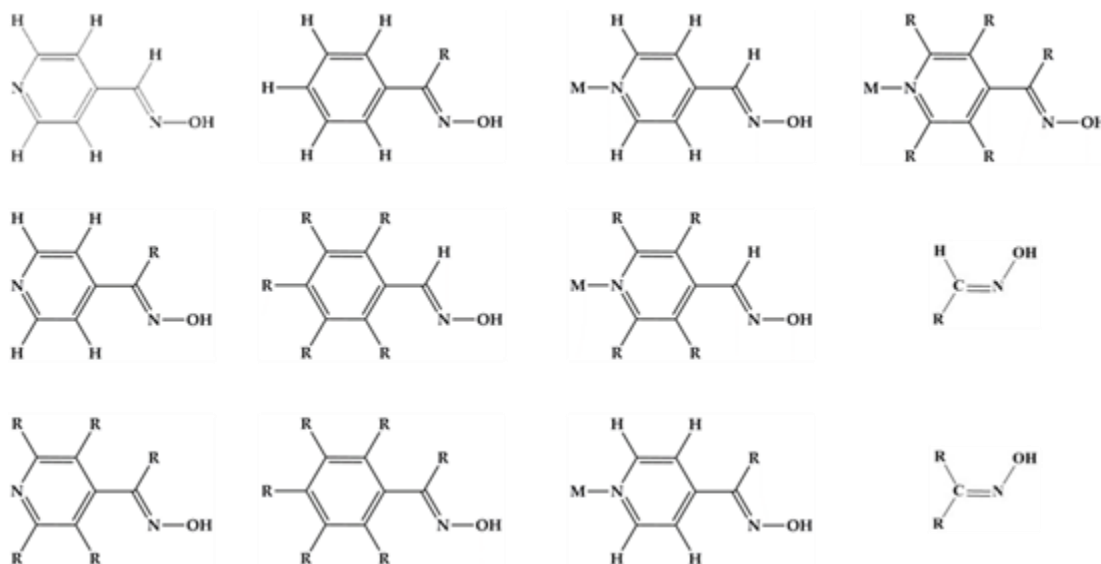
Slika 11. Prošireni prikaz jedinične ćelije kod PBC modela



### 3 Eksperimentalni dio

#### 3.1 Pretraživanje kristalografske baze podataka

U svrhu odabira supramolekulskih sintona koji se žele modelirati, pretražena je kristalografska baza podataka CSD (engl. *Cambridge Structural Database*).<sup>25</sup> Pretraga je izvršena za strukturne motive slične 4-Hoxpy ligandu (Slika 12). Nadalje, pretraženi su  $R_2^2(6)$  i  $R_2^2(8)$  motivi s navedenim strukturama. Pretražene su i strukture metalnih kompleksa. Kao uvjet za prepoznavanja kontakata bila je udaljenost između atoma koja je morala biti manja od zbroja njihovih van der Waalsovih polumjera. Strukture su vizualizirane u programu Mercury 3.7.<sup>26</sup>



Slika 12. Primjeri struktura pretraživanih u kristalografskoj bazi podataka. Svaki R može biti različit.

#### 3.2 Sinteza, kristalizacija i određivanje kristalne strukture

Pripravljena su tri liganda i devet spojeva kadmijevih(II) halogenida s ta tri liganda. Svim ligandima i kadmijevim spojevima snimljen je IR spektar na uređaju Spectrum Two, proizvođača PerkinElmer. Valni brojevi su izraženi u  $\text{cm}^{-1}$ , a područje snimanja obuhvaća interval od  $4000 \text{ cm}^{-1}$  do  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Za obradu spektara je korišten program PerkinElmer Spectrum. Spektri se nalaze u dodatku (Slika D1–D15).

### 3.2.1 Priprava liganda 4-Hoxpy ( $L_1$ )

Otopi se 1,630 g (0,012 mol) natrijevog acetata trihidrata,  $\text{NaCH}_3\text{COO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , i 0,610 g (0,01 mol) hidroksilamonijeva hidroklorida,  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , u 10 mL vode. Nakon otapanja navedenih supstancija u tako priređenu otopinu postupno se dodaje 0,94 mL (0,01 mol) piridin-4-karbaldehida uz stalno miješanje.<sup>27</sup> Ubrzo dolazi do reakcije i pojave bijelog taloga. Nastali talog (4-Hoxpy) se odvoji filtracijom od matičnice te suši uz sniženi tlak. Iskorištenje reakcije: 72% (0,880 g).

### 3.2.2 Priprava $[\text{CdCl}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ (1)

Priredi se vodena otopina kadmijevog(II) klorida otapanjem 0,055 g (0,25 mmol)  $\text{CdCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  u 3 mL vode. U tako priređenu otopinu postupno se uz miješanje dodaje etanolna otopina  $L_1$  priređena otapanjem 0,061 g (0,5 mmol)  $L_1$  u 3 mL etanola. Ubrzo dolazi do nastanka bijelog praškastog taloga. Talog se odfiltrira uz sniženi tlak i ispere malim količinama ohlađene smjese otapala etanol–voda (1:1). Iskorištenje reakcije je 85% (0,098 g). Nakon toga određena količina bijelog praškastog produkta otopi se u dostatnoj količini smjese etanol–voda (1:1) uz miješanje i zagrijavanje (80 °C). Zabrtvi se posuda u kojoj je otopina te se hladi nekoliko dana, a nakon toga se omogući spora evaporacija otopine kako bi nastali kristali odgovarajuće kvalitete za rentgensku strukturnu analizu. Elementna analiza računata za  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{CdCl}_2\text{N}_4\text{O}_2$  (1): C, 33,73; H, 2,83; N, 13,11, a nađeno je: C, 32,52; H, 2,43; N, 12,97.

### 3.2.3 Priprava $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ (2)

Priredi se vodena otopina kadmijevog(II) bromida otapanjem 0,086 g (0,25 mmol)  $\text{CdBr}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  u 3 mL vode. U tako priređenu otopinu postupno se uz miješanje dodaje etanolna otopina  $L_1$  priređena otapanjem 0,061 g (0,5 mmol)  $L_1$  u 3 mL etanola. Ubrzo dolazi do nastanka bijelog praškastog taloga. Talog se odfiltrira uz sniženi tlak i ispere malim količinama ohlađene smjese otapala etanol–voda (1:1). Iskorištenje reakcije je 76% (0,111 g). Nakon toga određena količina bijelog praškastog produkta otopi se u dostatnoj količini smjese etanol–voda (1:1) uz miješanje i zagrijavanje (80 °C). Zabrtvi se posuda u kojoj je otopina te se hladi nekoliko dana, a nakon toga se omogući spora evaporacija otopine kako bi nastali kristali odgovarajuće kvalitete za rentgensku strukturnu analizu. Elementna analiza računata za  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{CdBr}_2\text{N}_4\text{O}_2$  (1): C, 27,92; H, 2,34; N, 10,85, a nađeno je: C, 27,31; H, 2,45; N, 10,73.

### 3.2.4 Priprava $[CdI_2(4-Hoxpy)_2]_n$ (3)

Priredi se vodena otopina kadmijevog(II) jodida otapanjem 0,092 g (0,25 mmol)  $CdI_2$  u 3 mL vode. U tako priređenu otopinu postupno se uz miješanje dodaje etanolna otopina **L1** priređena otapanjem 0,061 g (0,5 mmol) **L1** u 3 mL etanola. Ubrzo dolazi do nastanka bijelog praškastog taloga. Talog se odfiltrira uz sniženi tlak i ispere malim količinama ohlađene smjese otapala etanol–voda (1:1). Nakon izoliranja bijelog praškastog produkta, matičnica se ostavi stajati uz omogućenu sporu evaporaciju. Kroz nekoliko dana iz matičnice rastu jedinični kristali odgovarajuće kvalitete za rentgensku strukturnu analizu. Iskorištenje reakcije je 81% (0,120 g). Elementna analiza računata za  $C_{12}H_{12}CdI_2N_4O_2$  (**1**): C, 23,61; H, 1,98; N, 9,18, a nađeno je: C, 23,30; H, 2,24; N, 10,13.

### 3.2.5 Priprava liganda 4-Meoxpy (**L2**)

Otopi se 5,2526 g (0,039 mol) natrijevog acetata trihidrata,  $NaCH_3COO \cdot 3H_2O$ , i 2,778 g (0,04 mol) hidroksilamnijeva hidroklorida,  $NH_2OH \cdot HCl$ , u 25 mL vode. Nakon otapanja navedenih supstancija u tako priređenu otopinu postupno se dodaje 4 mL (0,0361 mol) 4-acetilpiridina uz stalno miješanje. Reakcijska smjesa se zagrije na 70 °C i miješa 15 minuta. Ubrzo dolazi do reakcije i pojave bijelog taloga. Nastali talog (4-Meoxpy; **L2**) odvoji se filtracijom od matičnice te suši uz sniženi tlak. Iskorištenje reakcije: 72% (3,529 g).

### 3.2.6 Priprava $[CdCl_2(4-Meoxpy)_2]_n$ (4)

Priredi se vodena otopina kadmijevog(II) klorida otapanjem 0,055 g (0,25 mmol)  $CdCl_2 \cdot 2H_2O$  u 3 mL vode. U tako priređenu otopinu postupno se uz miješanje dodaje etanolna otopina **L2** priređena otapanjem 0,068 g (0,5 mmol) **L2** u 3 mL etanola. Ubrzo dolazi do nastanka bijelog praškastog taloga. Talog se odfiltrira uz sniženi tlak i ispere malim količinama ohlađene smjese otapala etanol–voda (1:1). Iskorištenje reakcije je 78% (0,096 g). Nakon toga određena količina bijelog praškastog produkta otopi se u dostatnoj količini smjese etanol–voda (1:1) uz miješanje i zagrijavanje (80 °C). Zabrtvi se posuda u kojoj je otopina te se hladi nekoliko dana, a nakon toga se omogući spora evaporacija otopine kako bi nastali kristali odgovarajuće kvalitete za rentgensku strukturnu analizu. Elementna analiza računata za  $C_{14}H_{16}CdCl_2N_4O_2$  (**1**): C, 36,93; H, 3,54; N, 12,31, a nađeno je: C, 36,61; H, 3,21; N, 12,65.

### 3.2.7 *Priprava [CdBr<sub>2</sub>(4-Meoxpy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (5)*

Priredi se vodena otopina kadmijevog(II) bromida otapanjem 0,086 g (0,25 mmol) CdBr<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O u 3 mL vode. U tako priređenu otopinu postupno se uz miješanje dodaje etanolna otopina L<sub>2</sub> priređena otapanjem 0,068 g (0,5 mmol) L<sub>2</sub> u 3 mL etanola. Ubrzo dolazi do nastanka bijelog praškastog taloga. Talog se odfiltrira uz sniženi tlak i ispere malim količinama ohlađene smjese otapala etanol–voda (1:1). Iskorištenje reakcije je 81% (0,125 g). Nakon toga određena količina bijelog praškastog produkta otopi se u dostatnoj količini smjese etanol–voda (1:1) uz miješanje i zagrijavanje (80 °C). Zabrtvi se posuda u kojoj je otopina te se hladi nekoliko dana, a nakon toga se omogući spora evaporacija otopine kako bi nastali kristali odgovarajuće kvalitete za rentgensku strukturnu analizu. Elementna analiza računata za C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>dBr<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (1): C, 30,90; H, 2,96; N, 10,29, a nađeno je: C, 30,71; H, 2,64; N, 10,33.

### 3.2.8 *Priprava [CdI<sub>2</sub>(4-Meoxpy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (6)*

Priredi se vodena otopina kadmijevog(II) jodida otapanjem 0,092 g (0,25 mmol) CdI<sub>2</sub> u 3 mL vode i U tako priređenu otopinu postupno se uz miješanje dodaje etanolna otopina L<sub>2</sub> priređena otapanjem 0,068 g (0,5 mmol) L<sub>2</sub> u 3 mL etanola. Ubrzo dolazi do nastanka bijelog praškastog taloga. Talog se odfiltrira uz sniženi tlak i ispere malim količinama ohlađene smjese otapala etanol–voda (1:1). Nakon izoliranja bijelog praškastog produkta, matičnica se ostavi stajati uz omogućenu sporu evaporaciju. Kroz nekoliko dana iz matičnice rastu jedinični kristali odgovarajuće kvalitete za rentgensku strukturnu analizu. Iskorištenje reakcije je 84% (0,134 g). Elementna analiza računata za C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>CdI<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (1): C, 26,35; H, 2,53; N, 8,78, a nađeno je: C, 26,51; H, 2,42; N, 8,63.

### 3.2.9 *Priprava liganda 4-NH<sub>2</sub>oxy (L<sub>3</sub>)*

Otopi se 2,12 g (0,02 mol) natrijevog karbonata, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, i 1,390 g (0,02 mol) hidroksilamnijeva hidroklorida, NH<sub>2</sub>OH·HCl, u 9 mL vode i 0,5 mL etanola. Pripravi se otopina 4-cijanopiridina otapanjem 1,040 g (0,01 mol) 4-cijanopiridina u 11,5 mL etanola.<sup>28</sup> Pripravljene otopine se pomiješaju i reakcijska smjesa se zagrijava uz refluks 1,5 h. Nastaje bijeli igličasti talog. Nakon toga cijela reakcijska smjesa prebaci se u autoklav i drži na 100 °C 12 sati. Nastali talog (4-NH<sub>2</sub>oxy; L<sub>3</sub>) se odvoji filtracijom od matičnice te suši uz sniženi tlak. Iskorištenje reakcije: 88% (1,203 g).

### 3.2.10 Priprava $[CdCl_2(4-NH_2oxy)_2 \cdot 2(H_2O)]_n$ (7)

Priredi se vodena otopina kadmijevog(II) klorida otapanjem 0,055 g (0,25 mmol)  $CdCl_2 \cdot 2H_2O$  u 3 mL vode i otopina **L3** priređena otapanjem 0,069 g (0,5 mmol) **L3** u 6 mL otopine voda–aceton (1:1). Otopina  $CdCl_2$  se nadsloji otopinom **L3**. Nakon određenog vremena nastaje bijeli talog na granici slojeva. Iskorištenje reakcije je 73% (0,094 g). Elementna analiza računata za  $C_{12}H_{18}CdCl_2N_6O_4$  (**1**): C, 29,20; H, 3,68; N, 17,03, a nađeno je: C, 29,23; H, 3,31; N, 17,46.

### 3.2.11 Priprava $[CdBr_2(4-NH_2oxy)_2 \cdot 2(H_2O)]_n$ (8)

Priredi se vodena otopina kadmijevog(II) bromida otapanjem 0,086 g (0,25 mmol)  $CdBr_2 \cdot 4H_2O$  u 3 mL vode. U tako priređenu otopinu postupno se uz miješanje dodaje etanolna otopina **L3** priređena otapanjem 0,061 g (0,5 mmol) **L3** u 6 mL otopine voda–aceton (1:1). Ubrzo dolazi do nastanka bijelog praškastog taloga. Talog se odfiltrira uz sniženi tlak i ispere malom količinom vode. Nakon izoliranja bijelog praškastog produkta, matičnica se ostavi stajati uz omogućenu sporu evaporaciju. Kroz nekoliko dana iz matičnice rastu jedinični kristali odgovarajuće kvalitete za rentgensku strukturnu analizu. Iskorištenje reakcije je 70% (0,108 g). Iskorištenje reakcije je 73% (0,094 g). Elementna analiza računata za  $C_{12}H_{18}CdBr_2N_6O_4$  (**1**): C, 24,74; H, 3,31; N, 14,43, a nađeno je: C, 24,21; H, 3,02; N, 14,96.

### 3.2.12 Priprava $[CdI_2(4-NH_2oxy)_2 \cdot 2(H_2O)]_n$ (9)

Priredi se vodena otopina kadmijevog(II) jodida otapanjem 0,092 g (0,25 mmol)  $CdI_2$  u 3 mL vode i otopina **L3** priređena otapanjem 0,0685 g (0,5 mmol) **L3** u 6 mL otopine voda–aceton (1:1). Otopina kadmijevog(II) jodida se nadsloji otopinom **L3**. Nakon određenog vremena nastaju bijeli igličasti kristali na granici slojeva. Iskorištenje reakcije je 78% (0,125 g). Elementna analiza računata za  $C_{12}H_{18}CdI_2N_6O_4$  (**1**): C, 21,30; H, 2,68; N, 12,42, a nađeno je: C, 21,24; H, 2,39; N, 11,36.

### 3.2.13 Određivanje kristalne strukture

Podatci su prikupljeni na difraktometru Oxford Diffraction Xcalibur četverokružne kapa geometrije sa Sapphire 3 CCD detektorom. Izvor zračenja je molibdenska anoda koja omogućuje monokromatsko  $MoK\alpha$  zračenje ( $\lambda=0,71073 \text{ \AA}$ ). Temperatura pri kojoj su se prikupljali podatci iznosila je 200 K. Redukcija podataka i korekcija apsorpcije načinjena je programom CrysAlis PRO.<sup>29</sup> Struktura je riješena direktnim metodama pomoću programskog paketa SHELXS-97.<sup>30</sup> Za grafički prikaz korišten je program Mercury 3.7.<sup>26</sup>

### 3.3 Mehanokemijska sinteza

Provedena je mehanokemijska sinteza spoja  $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  metodom suhog mljevenja (NG) i tekućinski potpomognutim mljevenjem (LAG) za usporedbu metode i ispitivanje trajanja reakcije ( $m(\text{CdI}_2) = 240,4 \text{ mg}$ ,  $m(4\text{-Hoxpy}) = 160,4 \text{ mg}$ ,  $f = 25 \text{ Hz}$ , dvije čelične kuglice). NG sinteza je trajala 30 min i svakih 5 min se uzela mala količina uzorka, a LAG sinteza je trajala 25 min uz uzimanje uzorka svakih 5 min prva tri puta, a potom svake 2,5 min. Kao tekućina pri LAG mehanokemijskoj sintezi korišten je 96%-tni etanol. Dobivenim prahovima snimljen je difraktogram na uređaju PHILIPS PW 1840. Za upravljanje difraktometrom i samo prikupljanje podataka korišten je programski paket Philips X'Pert Data Collector 1.3e. Prije pokusa uzorak je smrvljen u sitan prah te je kao takav nanesen na nosač uzorka (silicijevu pločicu); kut snimanja je od 5 do 50° svakih 0,02° s vremenom snimanja od 1 s. Na temelju tih rezultata načinjene su ostale LAG mehanokemijske sinteze (dvije kuglice,  $f = 25 \text{ Hz}$ ,  $V(\text{EtOH}) = 100 \mu\text{L}$ ,  $t = 20 \text{ min}$ , Tablica 3). Sve mehanokemijske sinteze provodile su se pomoću kugličnog mlina *Retsch MM 200*. Korištene su posudice od nehrđajućeg čelika volumena 10 mL, uz dvije čelične kuglice promjera 7 mm. Frekvencija mljevenja bila je 25 Hz.

Tablica 3. Mehanokemijske sinteze spojeva.

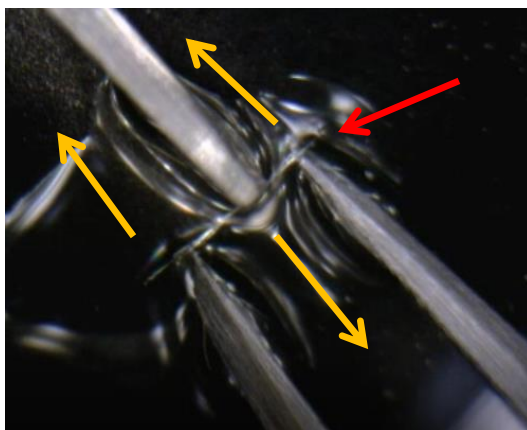
Ime spoja	$m(\text{soli}) / \text{mg}$	$m(\text{ligand}) / \text{mg}$
$[\text{CdCl}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$	150,0	166,8
$[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$	150,0	106,3
$[\text{CdCl}_2(4\text{-Meoxpy})_2]_n$	150,0	186,0
$[\text{CdBr}_2(4\text{-Meoxpy})_2]_n$	150,0	118,5
$[\text{CdI}_2(4\text{-Meoxpy})_2]_n$	150,0	111,4
$[\text{CdCl}_2(4\text{-NH}_2\text{oxpy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$	150,0	187,4
$[\text{CdBr}_2(4\text{-NH}_2\text{oxpy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$	150,0	119,4
$[\text{CdI}_2(4\text{-NH}_2\text{oxpy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$	150,0	112,2

### 3.4 Termalne analize

Od svih pripremljenih spojeva napravljena je termogravimetrijska (TG) i diferencijalno skenirajuća kalorimetrijska analiza (engl. *differential scanning calorimetry*; DSC). U tu svrhu korišten je uređaj Mettler-Toledo TGA/SDTA 850e (za TG) i Mettler-Toledo DSC823 (za DSC). Uzorci su uneseni u standardni aluminijski nosač s poklopcem. Za prikupljanje i obradu podataka korišten je program STARe Software 9.01. Za DSC analizu postavljeni su sljedeći eksperimentalni uvjeti: protok plina nosioca (dušik) 180 mL/min, temperaturni raspon od 25°C do 500°C s brzinom zagrijavanja od 10 °C/min. Za TG analizu postavljeni su sljedeći eksperimentalni uvjeti: protok plina nosioca (dušik) 180 mL/min, temperaturni raspon od 25°C do 600°C s brzinom zagrijavanja od 10 °C/min.

### 3.5 Mehanička ispitivanja kristala

Izabran je igličasti kristal te je stavljen na predmetno stakalce i na njega je kapnuta kap paratonskog ulja. Pincetom se pridržavaju krajevi kristala dok se tankom metalnom iglom pritišće sredina kristala u suprotnom smjeru. Pinceta također služi kao potporanj i sprječava pomicanje kristala. Sve se snima s kamerom Dino-lite AM413ZT.



Slika 13. Mehaničko ispitivanje kristala. Žute strelice označavaju smjer kretanja pincete i metalne igle, a crvena pokazuje mjesto gdje se nalazi kristal.

### 3.6 Računalno modeliranje strukture

U prošlom radu<sup>18</sup> kao prikladan računski model za određivanje energija interakcija određen je M06-2X/def2-TZVP. Koordinacijski polimerni lanac aproksimiran je jednim oktaedarskim metalnim središtem pri čemu su na krajeve sustava stavljeni ioni Na<sup>+</sup> kako bi ukupni naboj bio nula. U ovdje predstavljenom nastavku istraživanja htjeli smo provjeriti je li isti pristup prikladan i za određivanje elektrostatskog potencijala molekule. S obzirom da optimizacija geometrija M06-2X/def2-TZVP modelom nije producirala geometrije usporedive s onima u kristalu, korišten je PBC pristup. Pomoću GaussView programa<sup>31</sup> izgrađene su napravljene su početne geometrije koordinacijskih polimernih lanaca uz definirane periodične granične uvjete. Kako bi se izgradila jedinična ćelija za svaki sustav korištene su koordinate iz cif fileova s ispravljenim udaljenostima veza s atomima vodika na temelju vrijednosti određenih neutronsom difrakcijom.

S obzirom da se M06-2X/def2-TZVP model u tom slučaju pokazao neprikladan, sve optimizacije (bez i s PBC pristupom) provedene su na PBEPBE/SDD razini teorije. Nakon tog izdvojene su geometrije koje su sadržavale 1, 3, 5, 7 ili 9 metalnih centara pri čemu je opet dodatkom iona (Na<sup>+</sup> ili K<sup>+</sup>) postignut ukupni naboj nula za svaki sustav. Detalji su opisani u poglavlju Rezultati i rasprava.

Elektrostatski potencijal izražen kao potencijalna energija, kJ/mol) mapiran je na plohu elektronske gustoće na konturnoj razini 0,002 a.u. ( $e/\text{Bohr}^{-3}$ ). Crvena boja odgovara najvećim negativnim, a plava najvećim pozitivnim vrijednostima elektrostatskog potencijala. Računi su napravljeni pomoću Gaussian09 programa<sup>32</sup>, a molekule vizualizirane u GaussView programu.

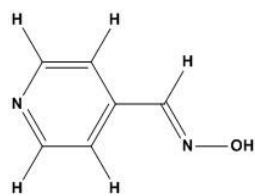
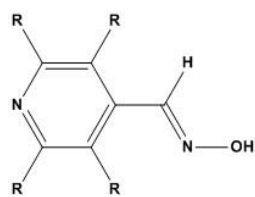


## 4 Rezultati i rasprava

### 4.1 Pretraživanje kristalografske baze podataka

Rezultati pretraživanja CSD baze podataka prikazane su u Tablici 4. Pronađeno je 50 kristalnih struktura koje sadrže 4-Hoxpy kao fragment. Proširi li se pretraga na sve derivate piridina broj pogodaka nije se znatno povećao. Također nisu pronađene strukture kokristala s 4-Hoxpy. Sva tri pogotka za isključivo organske strukture odnose se samo na polimorfe spoja 4-Hoxpy.

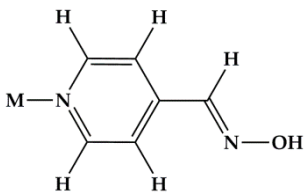
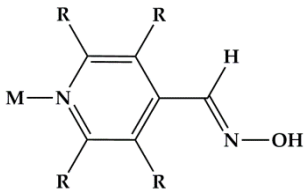
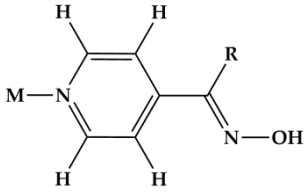
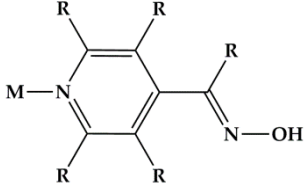
Tablica 4. Rezultati pretraživanja CSD baze podataka za ligande.

Upit	Ukupno pogodaka	Ukupno pogodaka bez iona	Ukupno pogodaka bez iona, samo organski spojevi	Ukupno pogodaka bez iona, samo metalo-organski spojevi
	50	29	3	26
	69	38	12	26

R – predstavlja bilo koji supstituent.

Rezultati pretrage baze za metalne komplekse s 4-Hoxpy ligandom u kojima je 4-Hoxpy koordiniran na metalni kation preko piridinskog dušikovog atoma prikazani su u Tablici 4. Pronađeno je 28 takvih struktura (*i*). Kada je pretraga proširena na kompleksne spojeve s derivatima 4-Hoxpy (samo derivati s dodatnim atomom/fragmentom na piridinskoj jezgri), broj pronađenih spojeva nije se promijenio (*ii*). Ako se pretraga vrši za metalne komplekse s derivatima 4-Hoxpy s mogućim supstituentom na atomu ugljika u susjedstvu oksimske skupine (*iii*), broj pogodaka se povećao za gotovo 50% (Tablica 5). U Tablici 6 prikazan je broj stuktura za određene metalne centre.

Tablica 5. Rezultati pretraživanja CSD baze podataka kompleksa metala s 4-Hoxpy i njegovim derivatima u kojima je ligand vezan za metalni kation preko piridinskog dušikovog atoma.

	Upit	Ukupno pogodaka	Ukupno pogodaka bez iona
(i)		28	26
(ii)		28	26
(iii)		40	36
(iv)		40	36

R – predstavlja bilo koji supstituent.

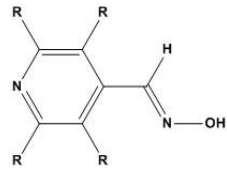
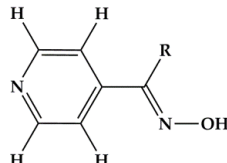
Tablica 6. Zastupljenost struktura kompleksa metala s 4-Hoxpy ligandom u kojima je ligand koordiniran preko piridinskog dušikovog atoma.

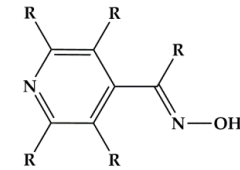
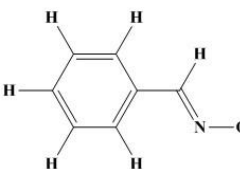
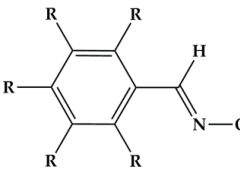
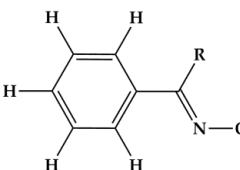
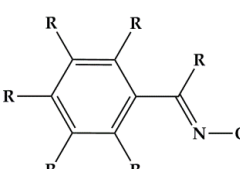
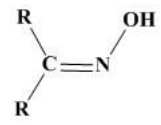
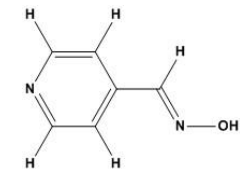
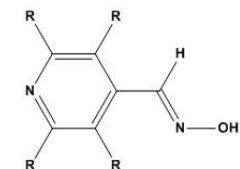
Metal	Zn	Cd	Cu	Ag	Mn	Ni	Fe	U
Broj pogodaka	12	5	4	2	2	1	1	1

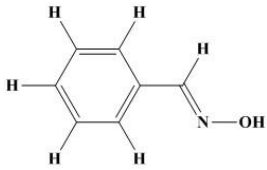
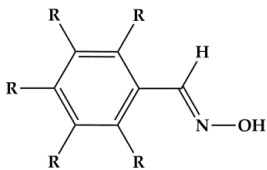
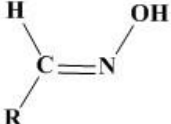
Nadalje, izvršena je pretraga baze za tipične oksimske supramolekulske motive,  $R_2^2(6)$  i  $R_2^2(8)$ , za spojeve u kojima je oksimska skupina vezana na piridinsku odnosno fenilnu jezgru. Rezultati pretrage prikazani su u Tablici 7. Ustanovljeno je da  $R_2^2(6)$  sinton nije ostvaren niti u jednoj kristalnoj strukturi spojeva u kojima je oksimska skupina vezana na piridinsku jezgru. Piridinski dušikov atom jaki je akceptor vodikove veze, znatno jači od oksimskog dušikovog odnosno kisikovog atoma, te se u tim strukturama ne ostvaruju tipični prstenasti već lančasti motivi vodikovih veza u kojima je akceptor vodikove veze piridinski dušikov atom. Prstenasti sinton  $R_2^2(8)$  molekule 4-Hoxpy ostvaren je u ukupno sedam struktura od kojih su četiri metalo-organska spoja i tri organske soli. U organskim solima na piridinski dušikov atom vezan je određeni kation te je na takav način onemogućeno njegovo sudjelovanje u ostvarivanju vodikovih veza. Pretraga je dalje proširena na derivate piridina, molekule u kojima je piridin zamijenjen fenilnom skupinom te oksimski sinton koji ne mora biti vezan na cikličku strukturu.

Na temelju pretrage baze može se zaključiti da ukoliko se piridinska jezgra zamijenjeni fenilnom trebali bi imati dobru aproksimaciju za slučajeve kada je ligand 4-Hoxpy koordiniran na metalni kation preko piridinskog dušika. Jer kada je piridin koordiniran za metal, elektronegativnost piridinskog dužika ne osjećaju druge funkcionalne skupine, te je omogućeno molekulsko prepoznavanje kao da se radi o fenilu, a ne piridinu.

Tablica 7. Rezultati pretraživanja CSD baze podataka supramolekulskih sintona  $R_2^2(6)$  i  $R_2^2(8)$  topologije derivata 4-Hoxpy molekule.

Topologija sintona	Upit	Ukupno pogodaka	Ukupno pogodaka bez iona	Ukupno pogodaka bez iona, samo organski spojevi	Ukupno pogodaka bez iona, samo metaloorganski spojevi
$R_2^2(6)$	(i) 	0	0	0	0
	(ii) 	0	0	0	0

(iii)		0	0	0	0
(iv)		0	0	0	0
(v)		37	36	35	1
(vi)		27	27	27	0
(vii)		151	146	142	4
(viii)		430	418	400	18
$R_2^2(8)$	(ix) 	7	4	0	4
	(x) 	10	4	0	4

(xi)		0	0	0	0
(xii)		48	45	18	27
(xiii)		86	63	23	40

R – bilo koji supstituent

Do sada nije pronađen  $R_2^2(6)$  sinton kod piridinskih derivata, dok kod fenilnih derivata jest. Svi  $R_2^2(8)$  motivi koju su pretraživani bili su dimeri kod kojih su obje oksimske skupine gotovo u istoj ravnini kako prikazuje Slika 11.

## 4.2 Kristalizacija sintetiziranih kompleksa

Rezultati svih kristalizacijskih pokusa prikazani su u Tablici 8. Primijećeno je da oblik posude nije znatno utjecao na pripravu jediničnih kristala prikladnih za difrakcijski eksperiment. Kao najbolja metoda pokazala se evaporacija pri sobnoj temperaturi.

Tablica 8. Rezultati kristalizacijskih pokusa

Spoj	Metoda	Oblik posude za kristalizaciju	Rezultat
$[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$	tekućinska difuzija	epruveta	praškasti talog
	direktna sinteza (evaporacija pri sobnoj temperaturi)	epruveta	bijeli igličasti kristali
$[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$	tekućinska difuzija	epruveta	praškasti talog
	direktna sinteza (evaporacija pri sobnoj temperaturi)	epruveta	praškasti talog
	evaporacija pri sobnoj temperaturi	epruveta	pahuljasti kristali

	evaporacija pri sobnoj temperaturi, cijepano s kristalićima spoja 2	epruveta	srasle iglice
	evaporacija pri sobnoj temperaturi	široka epruveta	pahuljasti kristali
	evaporacija pri sobnoj temperaturi	mala čaša	pahuljasti kristali
	evaporacija pri sobnoj temperaturi	velika čaša	pahuljasti kristali
	evaporacija pri sobnoj temperaturi	uska epruveta	pahuljasti kristali
	prekristalizacija	široka epruveta	tanke iglice
	prekristalizacija	posudica za kristalizaciju	tanke iglice
	prekristalizacija, cijepljeno s kristalićima spoja 2	epruveta	tanke iglice
	prekristalizacija, ohlađeno pa cijepano s kristalićima spoja 2	kristalizirka	iglice, pogodno za snimanje
	prekristalizacija, cijepljeno s kristalićima spoja 2	velika čaša	iglice, pogodno za snimanje
$[\text{CdCl}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$	prekristalizacija, cijepljeno s kristalićima spoja 1	mala čaša	srasle iglice
	evaporacija pri sobnoj temperaturi	mala čaša	iglice, pogodno za snimanje
$[\text{CdI}_2(4\text{-Meoxpy})_2]_n$	tekućinska difuzija	epruveta	iglice, pogodno za snimanje
	tekućinska difuzija	epruveta	sitne srasle iglice
	evaporacija pri sobnoj temperaturi	epruveta	pahuljasti kristali
	evaporacija pri sobnoj temperaturi	epruveta	pahuljasti kristali
	evaporacija pri sobnoj temperaturi	epruveta	pahuljasti kristali
	prekristalizacija	mala čaša	pahuljasti kristali
	prekristalizacija	epruveta	nije kristaliziralo
	prekristalizacija, čuvano u hladnjaku	posudica za kristalizaciju	srasle iglice
	tekućinska difuzija	U-cijev	srasle iglice
$[\text{CdBr}_2(4\text{-Meoxpy})_2]_n$	tekućinska difuzija	epruveta	srasle iglice
	evaporacija pri sobnoj temperaturi	posudica za kristalizaciju	praškast talog
	evaporacija pri sobnoj temperaturi	epruveta	tanke i kratke iglice
	evaporacija pri sobnoj temperaturi	mala čaša	tanke i kratke iglice

	prekristalizacija	epruveta	tanke srasle iglice
	prekristalizacija	epruveta	tanke srasle iglice
	prekristalizacija, čuvano u hladnjaku	mala čaša	tanke srasle iglice
	prekristalizacija, razrijeđeno s vodom	epruveta	tanke srasle iglice
	prekristalizacija	mala čaša	tanke srasle iglice
	prekristalizacija	posudica za kristalizaciju	tanke srasle iglice
	tekućinska difuzija, čuvano u hladnjaku	epruveta	tanke iglice
	tekućinska difuzija	U-cijev	tanke iglice
$[\text{CdCl}_2(4\text{-Meoxy})_2]_n$	tekućinska difuzija	epruveta	pahuljasti kristali
	tekućinska difuzija	epruveta	pahuljasti kristali
	evaporacija pri sobnoj temperaturi	epruveta	pahuljasti kristali
	prekristalizacija	epruveta	pahuljasti kristali
	prekristalizacija	mala čaša	jako tanke srasle iglice
	prekristalizacija	posudica za kristalizaciju	pahuljasti kristali
	prekristalizacija	velika čaša	pahuljasti kristali
$[\text{CdI}_2(4\text{-NH}_2\text{oxy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$	tekućinska difuzija	epruveta	tanke srasle iglice
	evaporacija pri sobnoj temperaturi	epruveta	tanke srasle iglice
	tekućinska difuzija	U-cijev	dugačke tanke iglice, moguće dovoljno dobre za snimanje
	prekristalizacija	epruveta	pahuljasti kristali
$[\text{CdBr}_2(4\text{-NH}_2\text{oxy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$	tekućinska difuzija	epruveta	praškast talog
	evaporacija pri sobnoj temperaturi	epruveta	iglice, pogodno za snimanje
$[\text{CdCl}_2(4\text{-NH}_2\text{oxy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$	tekućinska difuzija	epruveta	praškast talog
	tekućinska difuzija, duplo razrjeđenje reaktanata	epruveta	male iglice
	tekućinska difuzija, duplo razrjeđenje reaktanata	epruveta	male iglice

### 4.3 Infracrvena spektroskopija pripremljenih kompleksa

Infracrveni spektar kompleksa uspoređen je s infracrvenim spektrom liganda. Tablica 9 prikazuje valne brojeve vibracija hidroksilne i amino skupine u samom ligandu i kompleksu.

Tablica 9. Frekvencije istežanja OH i NH veze u pripravljenim kompleksima i ligandima.

Spoj	$\nu(\text{OH, kompleks}) / \text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{OH, ligand}) / \text{cm}^{-1}$
$[\text{CdCl}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ <b>(1)</b>	3369	3456
$[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ <b>(2)</b>	3399	3455
$[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ <b>(3)</b>	3422	3455
$[\text{CdCl}_2(4\text{-Meoxpy})_2]_n$ <b>(4)</b>	3234	3446
$[\text{CdBr}_2(4\text{-Meoxpy})_2]_n$ <b>(5)</b>	3241	3453
$[\text{CdI}_2(4\text{-Meoxpy})_2]_n$ <b>(6)</b>	3418	3453
	$\nu(\text{NH, kompleks}) / \text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{NH, ligand}) / \text{cm}^{-1}$
$[\text{CdCl}_2(4\text{-NH}_2\text{oxpy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$ <b>(7)</b>	3353; 3447	3315; 3464
$[\text{CdBr}_2(4\text{-NH}_2\text{oxpy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$ <b>(8)</b>	3350; 3441	3308; 3460
$[\text{CdI}_2(4\text{-NH}_2\text{oxpy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$ <b>(9)</b>	3444; 3545	3315; 3464

Vrijednosti valnih brojeva vrpce OH skupine u kompleksu su niže nego kod samog liganda. Signal je također oštiji i jači kod nekih spojeva što ukazuje da je došlo do promjene dipolnog momenta što posljedično ukazuje na drugu vrstu vodikove veze u tim kompleksima. Kod kompleksa s amino skupinom (spojevi **7** i **8**) dolazi do približavanja signala NH istežanja, a kod spoja **9** do pomaka tih vrpce prema višim valnim brojevima. Svi IR spektri nalaze se u dodatnu (Slika D1–D15).

#### 4.4 Određivanje kristalne strukture pripravljenih kompleksa

##### 4.4.1 $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ **(3)**

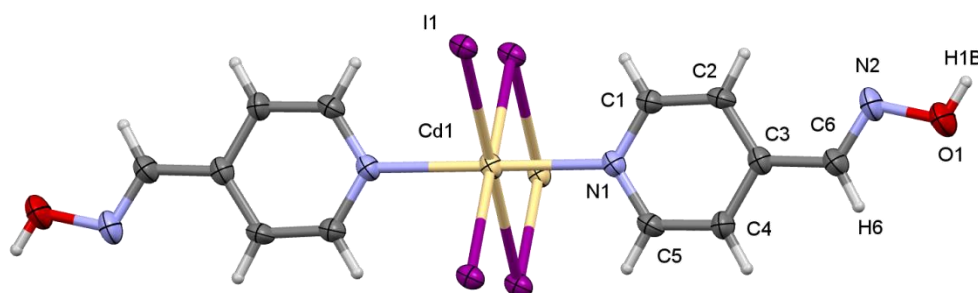
Reakcijom kadmijevog(II) jodida i 4-piridilaldoksima priređen je spoj  $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ . Nakon nekoliko dana iz matičnice su izolirani bezbojni igličasti kristali (Slika 14). Metodom difrakcije rentgenskog zračenja u jediničnom kristalu određena je struktura spoja.





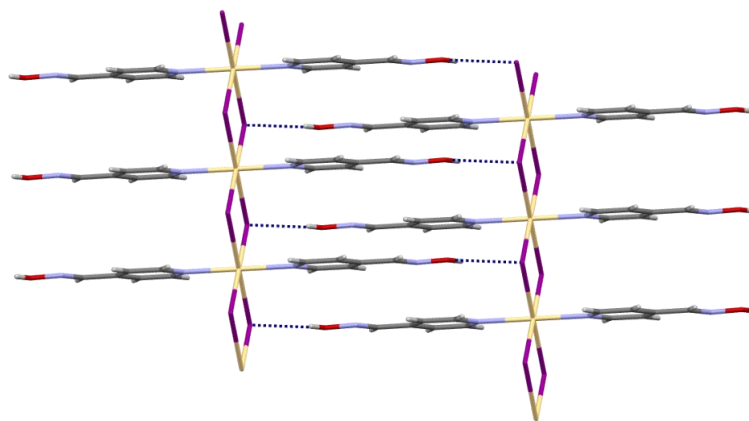
Slika 14. Kristali spoja  $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ .

Spoj  $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  kristalizira u prostornoj grupi  $C2/m$  monoklinskog sustava. Kristalografski podatci spoja nalaze se u dodatku (Tablica D1–D4).  $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  je jednodimenzijski koordinacijski polimer u kojem su susjedni kadmijevi(II) kationi premošteni preko dva jodidna aniona. Na svaki kadmijev(II) kation vezana su četiri jodidna aniona te dva 4-Hoxpy liganda. Oksimski ligandi, 4-Hoxpy, vezani su preko piridinskih dušikovih atoma te su u međusobnoj *trans* orijentaciji. Oba 4-Hoxpy liganda vezana na isti kadmijev(II) kation te leže u istoj ravnini (Slika 15).



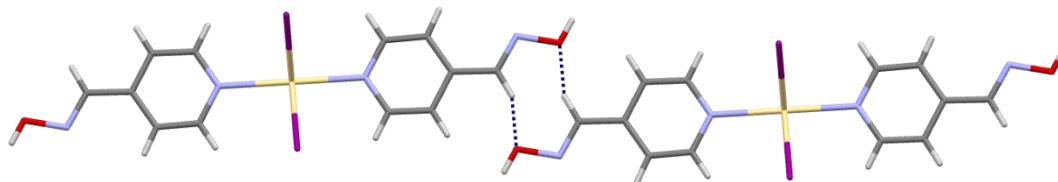
Slika 15. Monomerna jedinica spoja  $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  (3).

Polimerni lanci pakiraju se u kristalnoj strukturi na način da su međusobno pomaknuti za polovicu udaljenosti između dvaju susjednih kadmijevih(II) kationa jednog polimernog lanca,  $d(\text{Cd}\cdots\text{Cd})$ . Dva susjedna polimerna lanca se povezuju preko  $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{I}$  vodikovih interakcija (Slika 16). Oksimski ligand i jodidni anion s kojim je ostvarena interakcija smješteni su u istoj ravnini. Očekivani prstenasti oksimski motiv  $R_2^2(6)$  nije ostvaren u strukturi ovog kadmijevog(II) spoja.

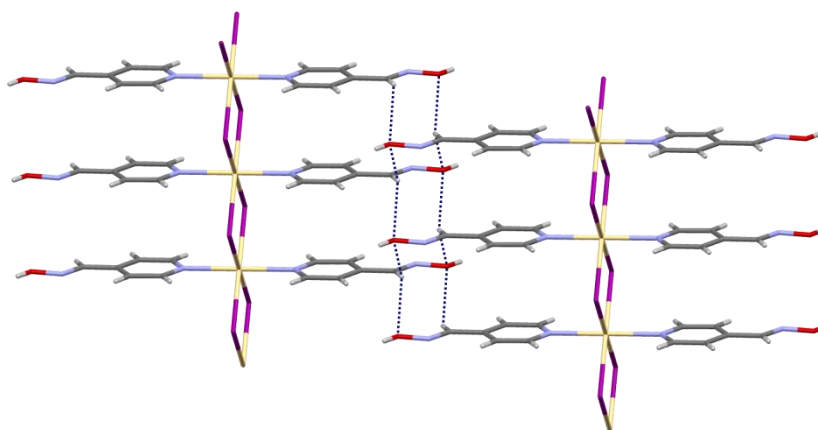


Slika 16. Dva polimerna lanca  $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  povezana preko  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{I}$  vodikove interakcije.

Osim preko  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{I}$  vodikove interakcije polimerni lanci povezani su i preko očekivanog  $R_2^2(8)$  supramolekulskog motiva (Slika 17). Ovaj  $R_2^2(8)$  motiv razlikuje se od motiva koji su pronađeni u kristalografskoj bazi podataka. Naime, dimer u strukturi  $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  spoja nije planaran već dvije oksimske skupine koje grade motiv leže svaka u svojoj ravnini te je tako svaka oksimska skupina u mogućnosti ostvarivati po dva  $R_2^2(8)$  motiva s oksimskim skupinama iz dviju 4-Hoxpy molekula susjednoga lanca. Na takav način izgrađena su dva paralelna supramolekulska lanca koji se šire u smjeru širenja koordinacijskog polimernog lanca  $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  (Slika 18).

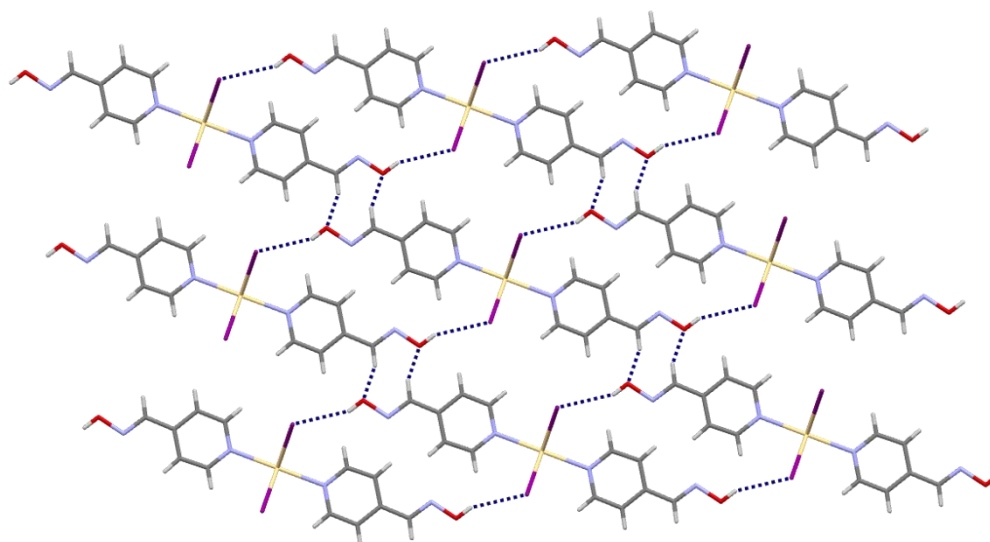


Slika 17.  $R_2^2(8)$  dimer u spoju  $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ .



Slika 18. Lanac  $R_2^2(8)$  dimera u strukturi spoja (3).

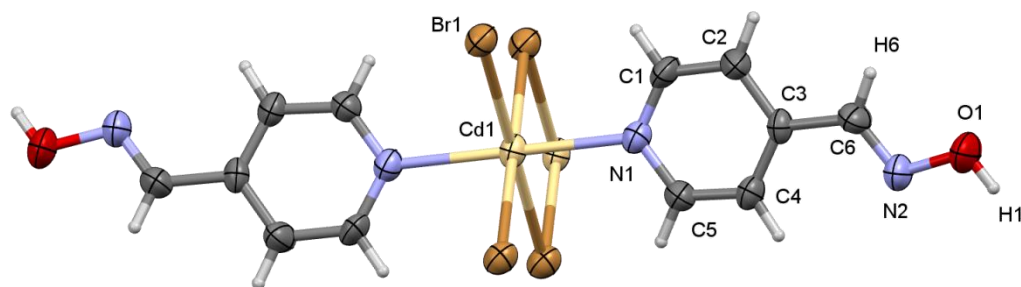
Drugi detalj po kojemu se oksimski dimer u spoju  $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  razlikuje od dimera pronađenih u CSD-u je kut vodikove veze. U bazi podataka kutovi su iznosili približno  $150^\circ$ .<sup>2</sup> U strukturi ovog spoja kut  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  veze iznosi  $125,0^\circ$ . Trodimenzijska struktura spoja  $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  se ostvaruje u jednom smjeru preko polimernog lanca  $\text{Cd}-\text{I}$ , u drugom smjeru preko  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{I}$  vodikove veze te u trećem smjeru preko  $R_2^2(8)$  dimera (Slika 19).



Slika 19. Trodimenzijska struktura  $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$

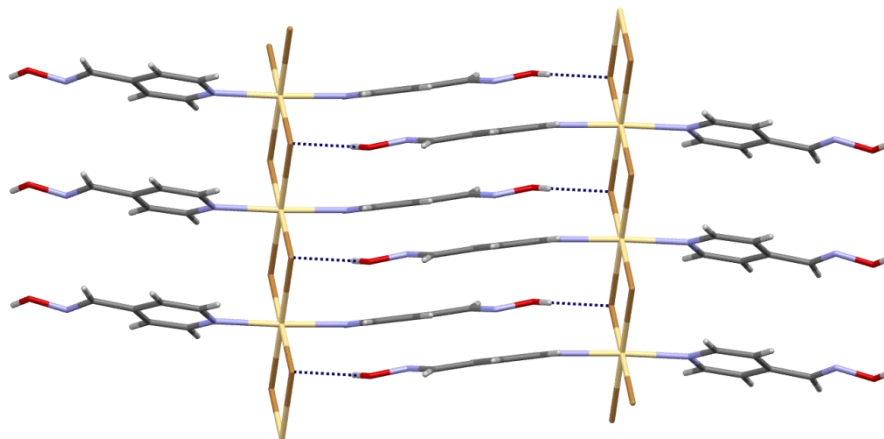
#### 4.4.2 $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ (2)

Spoj  $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  kristalizira u prostornoj grupi  $I2/a$  monoklinskog sustava. Kristalografski podatci spoja navedeni su u dodatku (Tablica D5–D8).  $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  je jednodimenzijski koordinacijski polimer u kojem su susjedni kadmijevi(II) kationi premošteni preko dva bromidna aniona. Na svaki kadmijev(II) kation vezana su četiri bromidna aniona te dva 4-Hoxpy liganda. Oksimski ligandi, 4-Hoxpy, vezani su preko piridinskih dušikovih atoma te su u međusobnoj *trans* orijentaciji (Slika 20). Piridinski prstenovi se ne nalaze u istoj ravnini, kut veze  $\text{N}-\text{Cd}-\text{N}$  je manji od  $180^\circ$  te su prstenovi zarotirani.



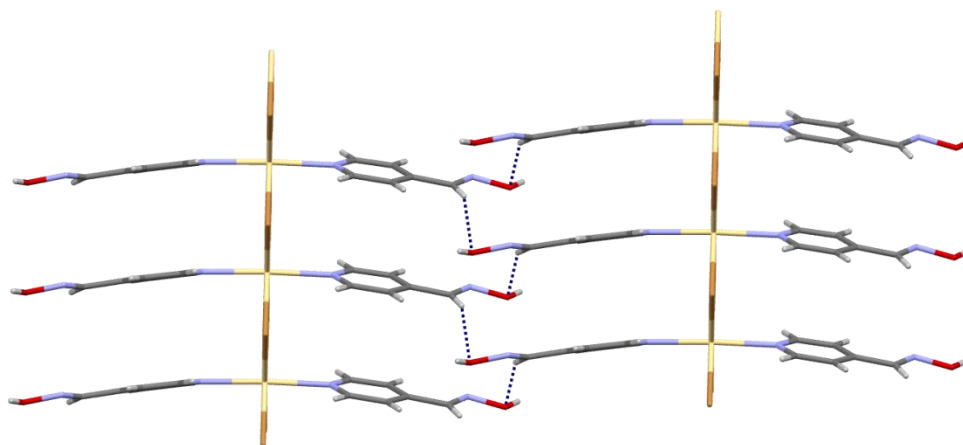
Slika 20. Monomerna jedinica  $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  (2).

U kristalnoj strukturi dva susjedna polimerna lanca povezuju se preko  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Br}$  vodikovih interakcija (Slika 21). Očekivani prstenasti oksimski motiv  $R_2^2(6)$  nije ostvaren u strukturi ovog kadmijevog(II) spoja. Ligandi između dva polimerna lanca leže u paralelnim ravninama.



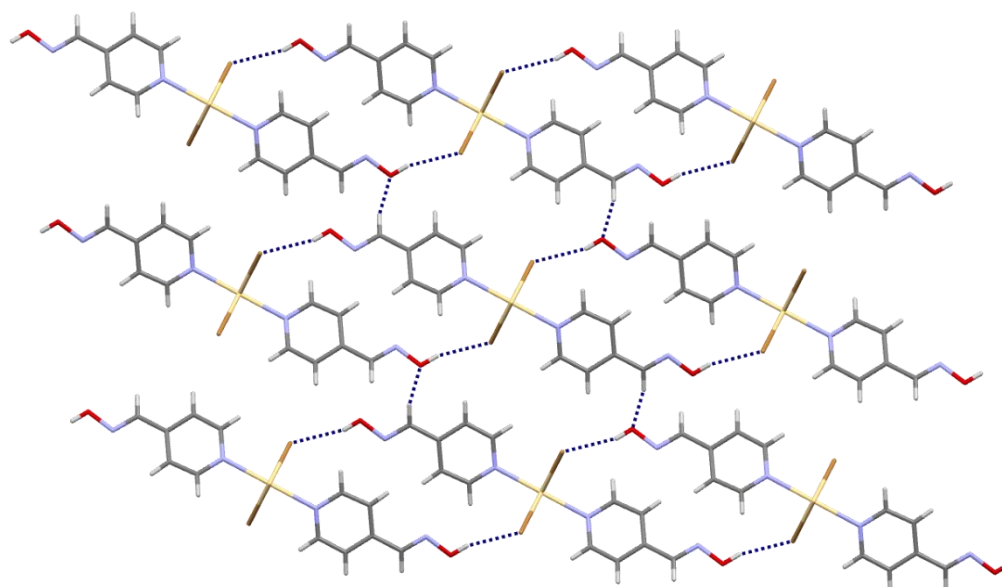
Slika 21. Dva polimerna lanca  $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  povezana preko  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Br}$  vodikove interakcije.

Drugi način na koji su lanci povezani je preko  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  interakcija. Zbog veće gustoće pakiranja (jer je brom manji od joda) ligandi nisu međusobno paralelni kao kod  $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  i onemogućena je pojava  $R_2^2(8)$  motiva, te se ne pojavljuje ni bifurkirana vodikova veza. Ligandi nisu međusobno paralelni, već zarotirani tako da donor i akceptor vodikove veze budu bliži jedan drugom (Slika 22).



Slika 22. Dva polimerna lanca  $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  povezana C—H...O intrakcijama.

Trodimenzijska struktura spoja  $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  ostvaruje se u jednom smjeru preko polimernog lanca Cd—Br, u drugom smjeru preko O—H...Br vodikove veze te u trećem smjeru preko C—H...O vodikove veze (Slika 23).

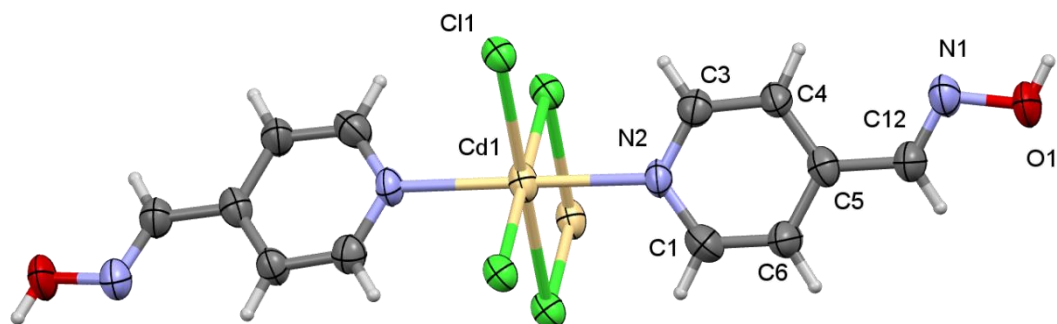


Slika 23. Trodimenzijska struktura spoja  $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$

#### 4.4.3 $[\text{CdCl}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ (1)

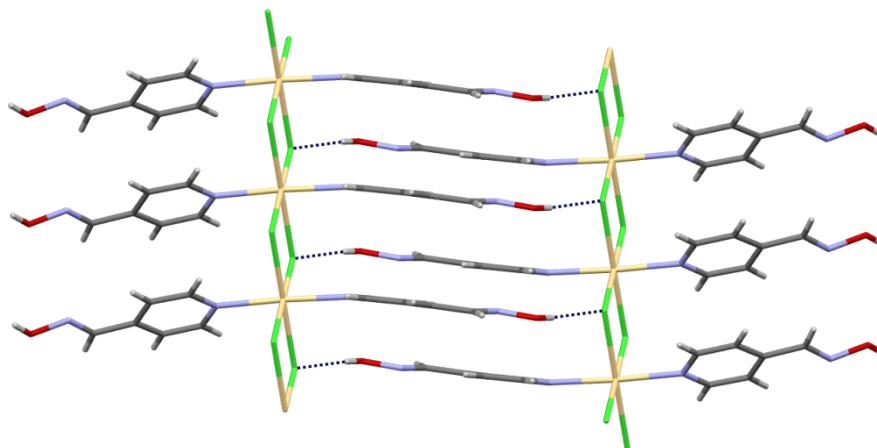
Spoj  $[\text{CdCl}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  kristalizira u prostornoj grupi  $I2/c$  monoklinskog sustava. Kristalografski podatci spoja navedeni su u dodatku (Tablica D9–D12). Spoj je sličan spoju  $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ . Riječ je o jednodimenzijskom koordinacijskom polimeru u kojem su susjedni kadmijevi(II) kationi premošteni preko dva kloridna aniona. Na svaki kadmijev(II)

kation vezana su četiri kloridna aniona te dva 4-Hoxpy liganda. Oksimski ligandi, 4-Hoxpy, vezani su preko piridinskih dušikovih atoma te su u međusobnoj *trans* orijentaciji (Slika 24). Piridinski prstenovi se ne nalaze na istoj ravnini, kut veze N—Cd—N je manja od  $180^\circ$  te su prstenovi zarotirani.



Slika 24. Monomerna jedinica  $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$

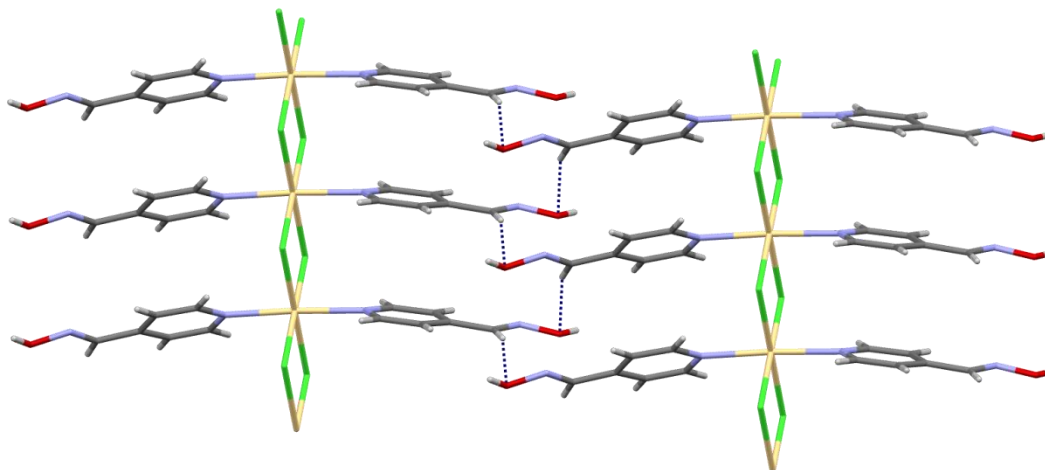
U kristalnoj strukturi dva susjedna polimerna lanca povezuju se preko O—H $\cdots$ Cl vodikovih interakcija (Slika 25). Očekivani prstenasti oksimski motiv  $R_2^2(6)$  nije ostvaren u strukturi ovog kadmijevog(II) spoja. Ligandi između dva polimerna lanca leže u paralelnim ravninama



Slika 25. . Dva polimerna lanca  $[\text{CdCl}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  povezana preko O—H $\cdots$ Cl vodikove interakcije.

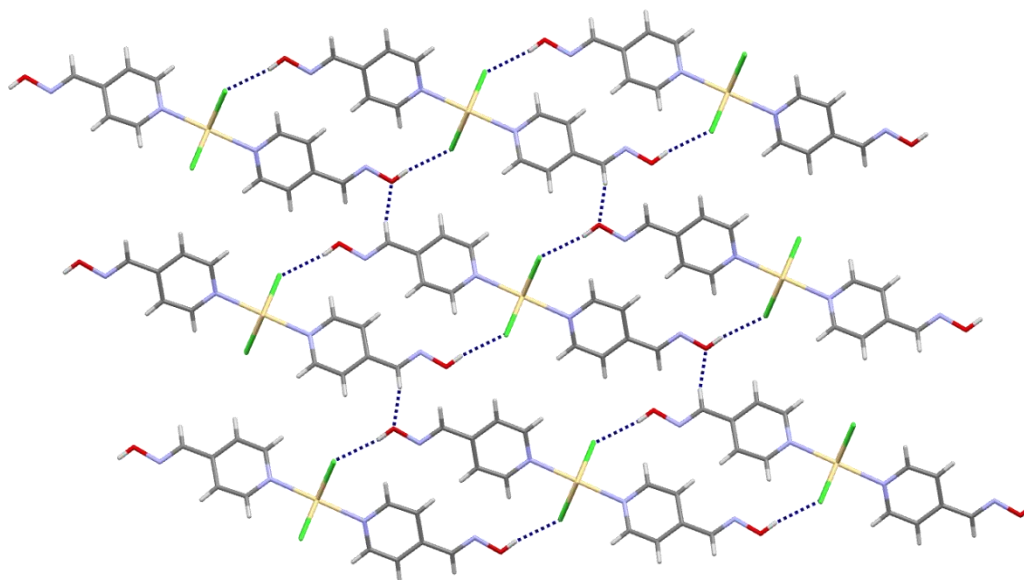
Drugi način na koji su lanci povezani je preko C—H $\cdots$ O interakcija. Zbog toga što ligandi nisu međusobno paralelni kao kod  $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  onemogućena je pojava  $R_2^2(8)$

motiva, te se ne pojavljuje ni bifurkirana vodikova veza. Ligandi nisu međusobno paralelni, već zarotirani tako da donor i akceptor vodikove veze budu bliži jedan drugom (Slika 26).



Slika 26. Dva polimerna lanca  $[\text{CdCl}_2(4\text{-Hoxy})_2]_n$  povezana  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  intrakcijama.

Trodimenzijska struktura spoja  $[\text{CdCl}_2(4\text{-Hoxy})_2]_n$  ostvaruje se u jednom smjeru preko polimernog lanca  $\text{Cd-Cl}$ , u drugom smjeru preko  $\text{O-H}\cdots\text{Cl}$  vodikove veze te u trećem smjeru preko  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  vodikove veze (Slika 27).

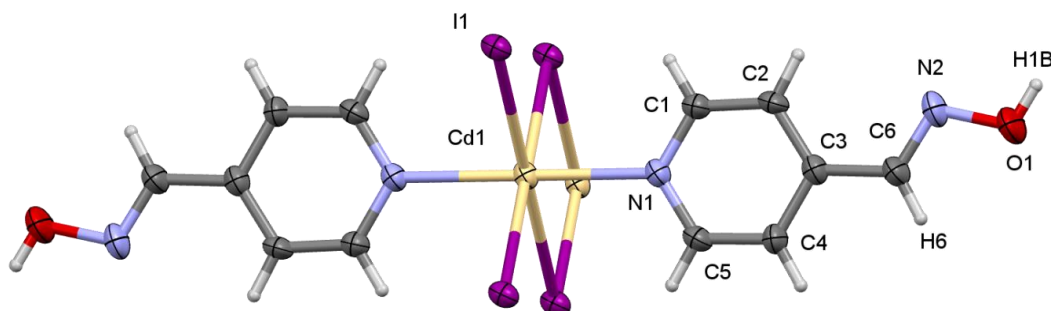


Slika 27. Trodimenzijska struktura spoja  $[\text{CdCl}_2(4\text{-Hoxy})_2]_n$

#### 4.4.4 $[\text{CdI}_2(4\text{-Meoxy})_2]_n$ (6)

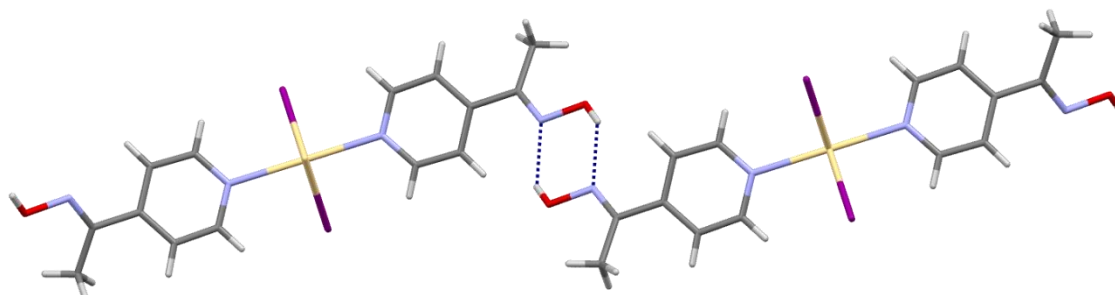
Spoj  $[\text{CdI}_2(4\text{-Meoxy})_2]_n$  kristalizira u prostornoj grupi  $P2/c$  monoklinskog sustava. Kristalografski podatci spoja navedeni su u dodatku (Tablica D13–D16). Kao i kod

prethodnih spojeva, ovaj spoj je jednodimenzijski koordinacijski polimeri u kojem su susjedni kadmijevi(II) kationi premošteni preko dva jodidna aniona. Na svaki kadmijev(II) kation vezana su četiri jodidna aniona te dva 4-Meoxpy liganda. Oksimski ligandi, 4-Meoxpy, vezani su preko piridinskih dušikovih atoma te su u međusobnoj *trans* orijentaciji (Slika 28). Piridinski prstenovi se ne nalaze na istoj ravnini.



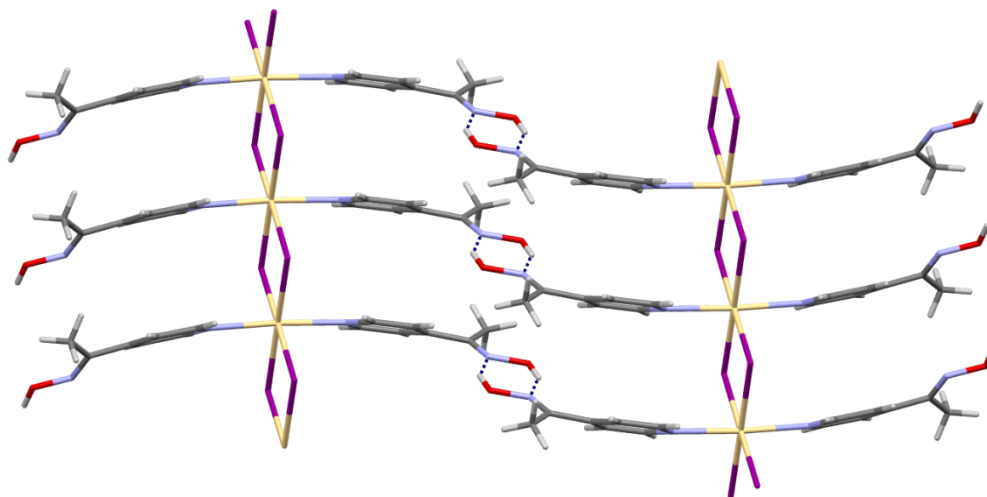
Slika 28. Monomerna jedinica  $[\text{CdI}_2(4\text{-Meoxpy})_2]_n$  (6).

Kod spoja  $[\text{CdI}_2(4\text{-Meoxpy})_2]_n$  ne pojavljuje se  $R_2^2(8)$  motiv, ali niti vodikova veza oksimske skupine s halogenidom. Naprotiv nastaje traženi  $R_2^2(6)$  motiv (Slika 29). Mogući razlog zašto ne nastaje vodikova veza s halogenidom je sterički ometan pristup donora vodikove veze jodidu koji je akceptor vodikov veze, zbog metilne skupine liganda 4-Meoxpy koja onemogućava da se lanci više približe. U tom uskom prostoru nema mjesta za metilnu skupinu. Ujedno je taj  $R_2^2(6)$  motiv jedan način na koji se lanci povezuju (Slika 30). Slika 31 prikazuje trodimenzijску strukturu spoja  $[\text{CdI}_2(4\text{-Meoxpy})_2]_n$ .

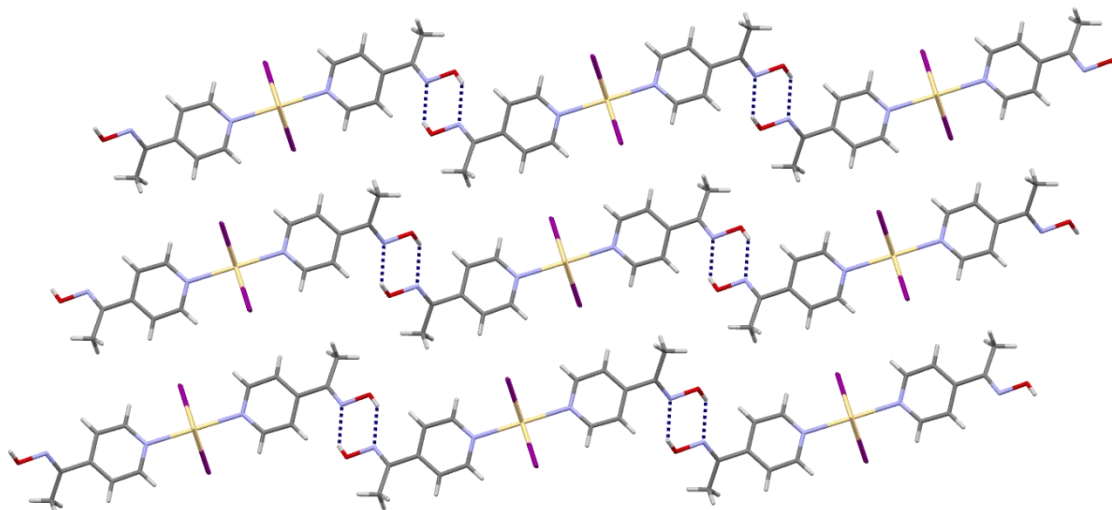


Slika 29. Dvije monomerne jedinice spoja  $[\text{CdI}_2(4\text{-Meoxpy})_2]_n$  povezuju se  $R_2^2(6)$  motivom.





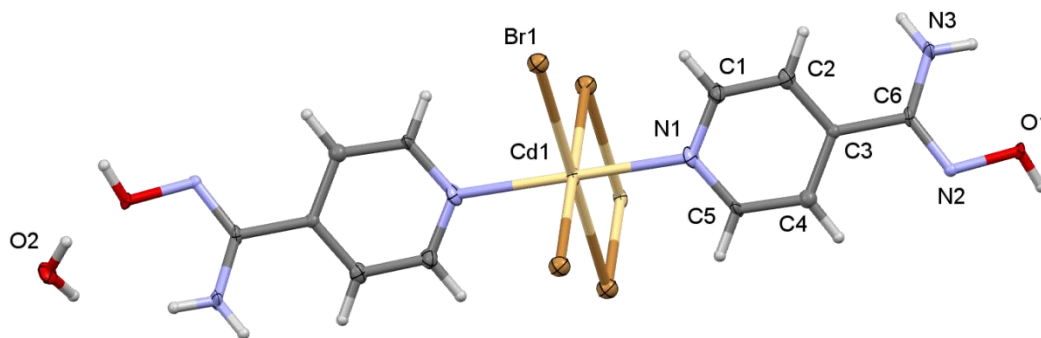
Slika 30. Dva polimerna lanca  $[\text{CdI}_2(4\text{-Meoxpy})_2]_n$  povezana preko  $R_2^2(6)$  motiva.



Slika 31. Trodimenzijska struktura spoja  $[\text{CdI}_2(4\text{-Meoxpy})_2]_n$ .

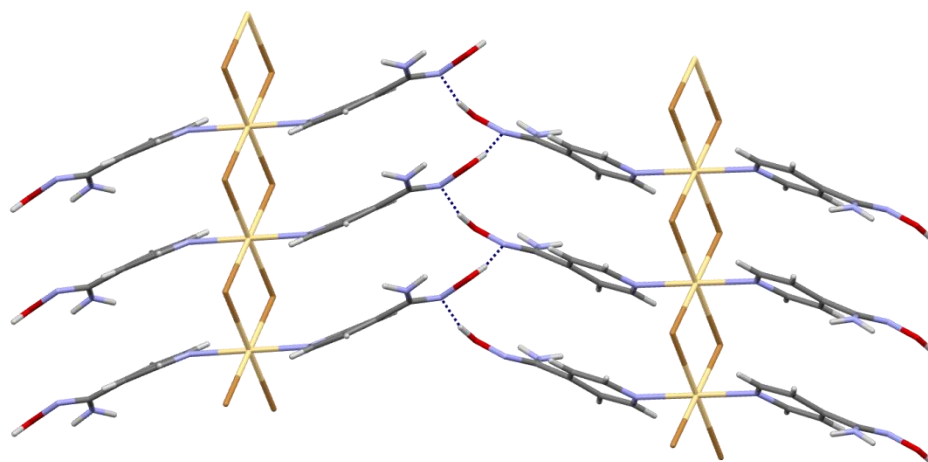
#### 4.4.5 $[\text{CdBr}_2(4\text{-NH}_2\text{oxpy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$ (8)

Spoj  $[\text{CdBr}_2(4\text{-NH}_2\text{oxpy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$  kristalizira u prostornoj grupi  $P2_1/c$  monoklinskog sustava. Kristalografski podatci spoja navedeni su u dodatku (Tablica D17–D20). Spoj je jednodimenzijski koordinacijski polimer u kojem su susjedni kadmijevi(II) kationi premošteni preko dva bromidna aniona (Slika 32). Na svaki kadmijev(II) kation vezana su četiri bromidna aniona te dva 4-NH<sub>2</sub>oxpy liganda. Oksimski ligandi, 4-NH<sub>2</sub>oxpy, vezani su preko piridinskih dušikovih atoma za kation kadmija. Piridinski prstenovi leže u međusobno paralelnim ravninama.

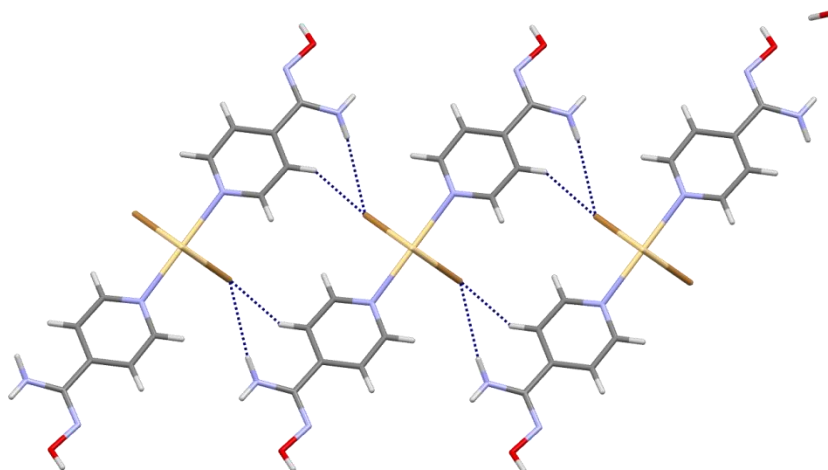


Slika 32. Monomerna jedinica  $[\text{CdBr}_2(4\text{-NH}_2\text{oxpy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$ .

Kod spoja  $[\text{CdBr}_2(4\text{-NH}_2\text{oxpy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$  ne pojavljuju se  $R_2^2(8)$  i  $R_2^2(6)$  motivi, niti vodikova veza oksimske skupine s halogenidom. Lanci su povezani vodikovim vezama između oksimskih skupina te vodikovim vezama koje tvore amino skupine s bromidima. Kod  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$  vodikove veze (Slika 33) i  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{Br}$  vodikove veze (Slika 34) nastaje lanac vodikovih veza

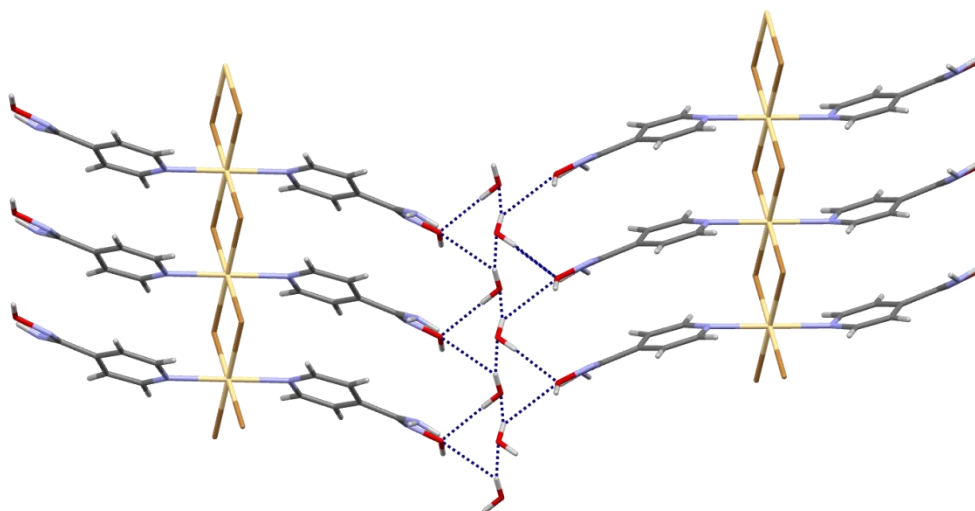


Slika 33. Dva polimerna lanca  $[\text{CdBr}_2(4\text{-NH}_2\text{oxpy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$  povezana preko  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$  vodikove veze.

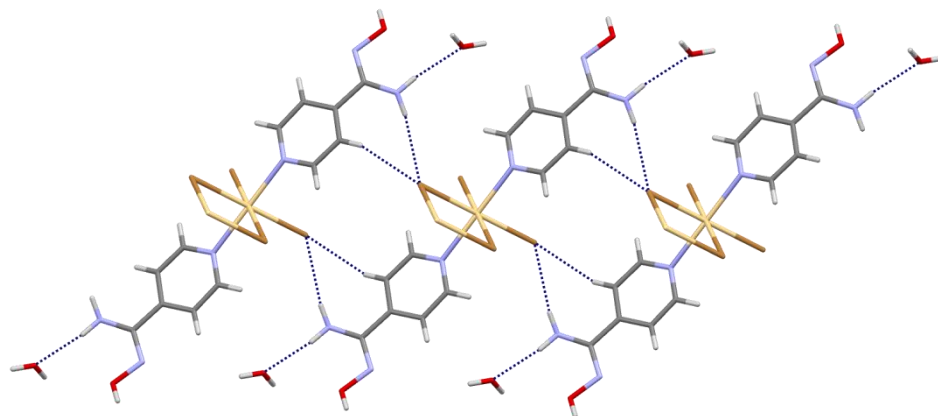


Slika 34. Dva polimerna lanca  $[\text{CdBr}_2(4\text{-NH}_2\text{oxy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$  povezana preko  $\text{N-H}\cdots\text{Br}$  vodikove veze.

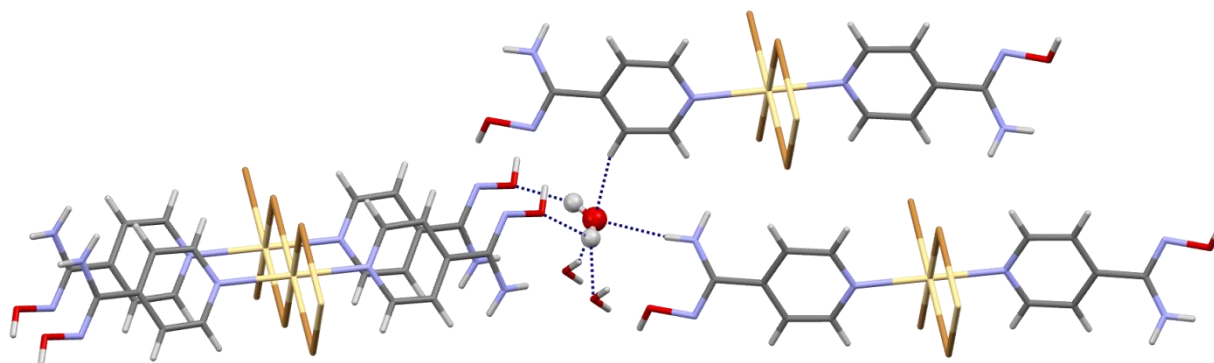
Ovaj spoj je ujedno solvat, jedini ima u kristalnoj strukturi molekulu otapala, vodu. Razlog tomu je neuravnotežen broj donora i akceptora vodikove veze, zbog viška donora vodikove veze u strukturi se našla voda koja ima više akceptorskih mjesta nego donorskih. Voda također sudjeluje u povezivanju polimernih lanaca. Povezuje dva polimerna lanca preko oksimskih skupina koje one ne uspiju povezati (Slika 35). Između ta dva lanca nalazi se sloj molekula vode koji povezuje dva lanca. Također voda stvara vodikove veze s amino skupinom liganda (Slika 36). Sveukupno jedna molekula vode je u međumolekulskim kontaktima sa šest drugih molekula, četiri liganda i dvije vode (Slika 37). Slika 38 prikazuje trodimenzijsku strukturu spoja  $[\text{CdBr}_2(4\text{-NH}_2\text{oxy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$ .



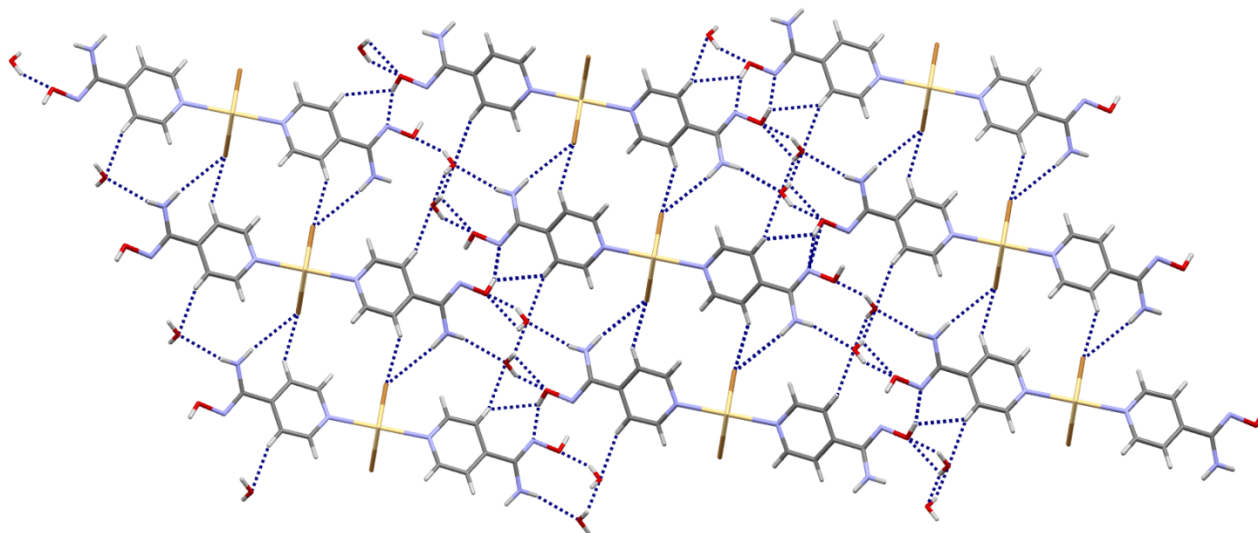
Slika 35. Dva polimerna lanca  $[\text{CdBr}_2(4\text{-NH}_2\text{oxy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$  povezana pomoću molekula vode.



Slika 36. Molekule vode tvore vodikove veze s amino skupinama liganda 4-NH<sub>2</sub>oxy.



Slika 37. Vodikove veze koje tvori jedna molekula vode u kristalu  $[\text{CdBr}_2(4\text{-NH}_2\text{oxy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$ .



Slika 38. Trodimenzijska struktura spoja  $[\text{CdBr}_2(4\text{-NH}_2\text{oxy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$ .

## 4.5 Mehanokemijska sinteza

Prvim mehanokemijskim pokusima, gdje se pratila reakcija između  $\text{CdI}_2$  i 4-Hoxpy utvrđeno je da optimalno vrijeme mehanokemijske sinteze LAG metode iznosi 20 minuta (Slika D17). Suho mljevenje (NG) nije pogodno, jer je reakcijska smjesa i nakon 30 minuta mljevenja dijelom amorfna i nedostaju bitni difrakcijski maksimumi koji se nalaze kod uzorka dobiven sintezom iz otopine (Slika D16). Na temelju toga ostali pokusi izvedeni su tekućinski potpomognutim mljevenjem (LAG) s 2 kuglice, vremenom mljevenja od 20 min, frekvencijom mljevenja od 25 Hz i etanolom kao tekućinom ( $V(\text{EtOH}) = 100 \mu\text{L}$ ). LAG metoda daje gotovo nakon samo 5 minuta mljevenja željeni spoj. Svi difraktogrami nalaze se u dodatku (Slika D16–D33).

Difraktogrami polikristalnog uzorka dobiveni mehanokemijski općenito pokazuju više amorfности nego uzorak koji je dobiven iz otopine.

Maksimumi difraktograma praha uzoraka dobivenih mehanokemijskim i otopinskim metodama pripreve poklapaju te se isto tako poklapaju i s izračunatim difraktogramima kod spojeva za koje je određena kristalna struktura. Općenito, može se reći da se difraktogrami praha otopinskog uzorka uglavnom više podudaraju s izračunatim difraktogramom nego što je to slučaj za uzorke priređene mehanokemijskim putem.

Uzorci  $[\text{CdCl}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  i  $[\text{CdCl}_2(4\text{-NH}_2\text{oxpy})_2]_n$  imaju najlošije difraktograme praha mehanokemijski dobivenog uzorka, s time da spoj  $[\text{CdCl}_2(4\text{-NH}_2\text{oxpy})_2]_n$  priređen i otopinskom sintezom također pokazuje dosta amorfности naspram ostalih uzoraka.

Zanimljivo je primjetiti da uzorak spoja  $[\text{CdBr}_2(4\text{-NH}_2\text{oxpy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$  priređen mehanokemijski posjeduje više amorfne faze u samom uzorku nego što je to slučaj za uzorak istog spoja priređen otopinskom sintezom. Razlog tomu je što spoj kristalizira s dvije molekule vode te u reakcijskoj smjesi ukoliko se kao otapalo koristi etanol nema dovoljno vode za potpunu kristalizaciju. Uz dodatak vode kao otapala pri LAG mehanokemijskoj sintezi (dodatak  $100 \mu\text{L}$  vode) dolazi do smanjivanja udjela amorfne faze te je difraktogram tako priređenog uzorka sličniji s difraktogramom praha uzorka koji je dobiven iz otopine.

## 4.6 Termalna analiza

Zagrijavanjem  $[\text{CdCl}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  pri temperaturi od  $284 \text{ }^\circ\text{C}$  dolazi do gubitka mase od 27,96%, što odgovara izlasku jedne molekule liganda (4-Hoxpy;  $w = 28,55\%$ ). U temperaturnom rasponu od  $280 \text{ }^\circ\text{C}$  do  $420 \text{ }^\circ\text{C}$ , u tri uzastopna, nedovoljno razlučena koraka

dolazi do ukupnog gubitka mase od 28,54% (15,82%, 10,82% i 1,90%) što bi odgovaralo izlasku druge molekule liganda. U temperaturnom intervalu od 560–600 °C u jednom koraku dolazi do gubitka mase od 38,41% ali pri konačnoj temperaturi snimanja (600 °C) raspad spoja ne završava te zaostaje još 5,11% početne mase spoja. DSC pokazuje egzoterman proces pri 278 °C (izlazak prvog liganda), endoterman proces pri 344 °C i egzoterman proces s maksimumom pri 369 °C što bi odgovaralo završnoj fazi izlaska druge molekule istog liganda. TG i DSC krivulje nalaze su dodatku (Slika D34 i Slika D35).

Zagrijavanjem  $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  u jednom koraku dolazi do gubitka mase od 23,19% pri temperaturi od 276 °C, što odgovara izlasku jedne molekule liganda (4-Hoxpy;  $w = 23,63\%$ ) te u dva uzastopna koraka (20,47% i 3,07%, što ukupno iznosi 23,54% mase) iz spoja izlazi još jedna molekula liganda u temperaturnom rasponu od 280 °C do 360 °C. Pri temperaturi od 563 °C dolazi do gubitka mase od 50,21% što odgovara sublimaciji kadmijevog(II) bromida ( $w(\text{CdBr}_2) = 52,73\%$ ). DSC pokazuje egzoterman proces pri 272 °C (izlazak prve molekule liganda) i pri 310 °C (izlazak druge molekule liganda). TG i DSC krivulje nalaze se u dodatku (Slika D36 i Slika D37)

Zagrijavanjem  $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  dolazi do gubitka mase od ukupno 38,6% (3,76%, 31,65% i 3,29%) u tri nedovoljno razlučena koraka u temperaturnom intervalu od 210–410 °C) što odgovara izlasku obje molekule ligandada (4-Hoxpy;  $w = 20,03\%$ ). U temperaturnom intervalu od 410–400 °C dolazi do naglog gubitka mase od 35,14% te nakon 550 °C još dodatnih 7,28% s tendencijom daljnjeg gubitka i nakon 600 °C. Tako ostatak pri 600 °C iznosi 18,89 % što je manje od ukupnog masenog udjela kadmija u spoju ( $w(\text{Cd})=20,06\%$ ). DSC pokazuje endoterman proces pri 221 °C, endoterman pri 384 °C te egzoterman proces pri 394 °C. TG i DSC krivulje nalaze se u dodatku (Slika D38 i Slika D39)

Zagrijavanjem  $[\text{CdCl}_2(4\text{-Meoxpy})_2]_n$  gubi se masa od 40,09% u temperaturnom rasponu od 220 °C do 350 °C te neposredno nakon toga dolazi do gubitka mase od 11,19% s tendencijom daljnjeg pada i nakon 600°C. Tako ostatak pri 600 °C iznosi 48,72% ( $w(\text{CdCl}_2)=40,24\%$ ). DSC pokazuje egzoterman proces pri 112 °C, veliki endoterman signal pri 192 °C što bi moglo biti taljenje, te egzoterman proces pri 256 °C i 348 °C, te endoterman proces pri 481 °C. TG i DSC krivulje nalaze se u dodatku (Slika D40 i Slika D41)

Zagrijavanjem  $[\text{CdBr}_2(4\text{-Meoxpy})_2]_n$  dolazi do gubitka mase od 28,19% u intervalu od 210 °C do 295 °C, potom do gubitka od 20,16% u intervalu od 295 °C do 330 °C. Ukupni

gubitak mase je 48,35 %, a maseni udio liganada u spoju iznosi 49,98 %. Ta dva koraka bi mogla odgovarati izlasku dvije molekule liganda iz spoja. Nadalje, u intervalu od 460 °C do 590 °C dolazi do daljnjeg gubitka mase od 47,93 % ( $w(\text{CdBr}_2)=50,01\%$ ) što odgovara sublimaciji kadmijevog(II) bromida. DSC pokazuje egzoterman proces pri 286 °C (prvi korak raspada liganada) i endoterman proces pri 322 °C, dok se u temperaturnom intervalu od 290–310 °C odvija složen termički proces koji zahtijeva dodatna istraživanja kako bi se u potpunosti razlučio (što je izvan opsega ovog rada). TG i DSC krivulje nalaze se u dodatku (Slika D42 i Slika D43).

Zagrijavanjem  $[\text{CdI}_2(4\text{-Meoxy})_2]_n$  dolazi do gubitka mase od 27,85% i 19,87% u temperaturnom intervalu od 210 °C do 320 °C u dva nedovoljno razlučena koraka, što bi odgovaralo izlasku dvije molekule liganda (4-Meoxpy;  $w = 42,46\%$ ). Nadalje, spoj se raspada u intervalu od 410 °C do 590 °C s gubitkom mase od 47,41 % što odgovara sublimaciji preostalog kadmijevog(II) jodida. Do ostatka mase od 4,87% dolazi zbog toga što proces sublimacije ne završava u potpunosti pri 600 °C. DSC pokazuje egzoterman proces pri 239 °C te endoterman proces pri 271 °C. TG i DSC krivulje nalaze se u dodatku (Slika D44 i Slika D45).

Zagrijavanjem  $[\text{CdCl}_2(4\text{-NH}_2\text{oxpy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$  dolazi do gubitka mase od 1,66% u intervalu od 60 °C do 100 °C što ukazuje na vodu prisutnu u spoju. U cijelom temperaturnom intervalu od 210–600 °C dolazi do niza uzastopnih, nedovoljno razlučenih koraka s ukupnim gubitkom mase od 61,22% što sugerira na kompleksan raspad i izlazak dviju molekula liganda (4-NH<sub>2</sub>oxpy;  $w = 59,94\%$ ). DSC krivulja pokazuje egzoterman proces pri 62 °C što odgovara izlasku vode iz spoja, te egzoterman proces pri 235 °C, endoterman pri 266 °C i tri egzoterman procesa pri 283 °C, 307 °C i 343 °C. TG i DSC krivulje nalaze su dodatku (Slika D46 i Slika D47).

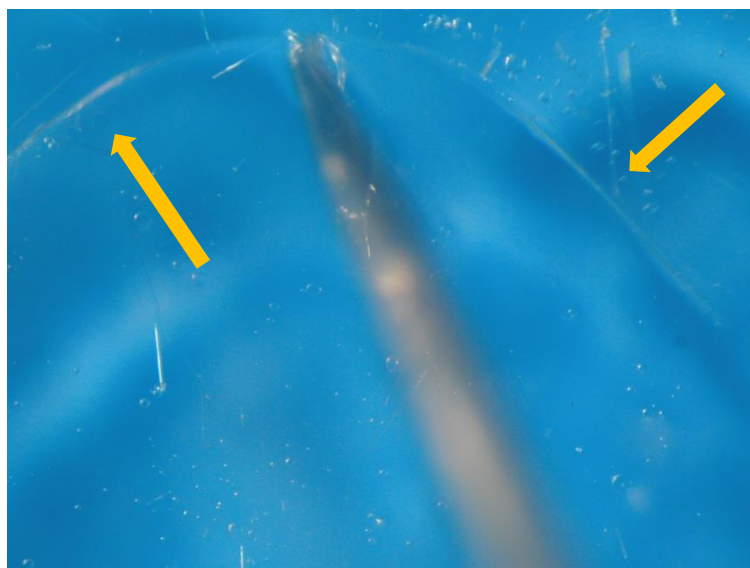
Zagrijavanjem  $[\text{CdBr}_2(4\text{-NH}_2\text{oxpy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$  dolazi do gubitka mase od 4,87% u intervalu od 50 °C do 80 °C što ukazuje na vodu prisutnu u spoju. U cijelom temperaturnom intervalu od 220–600 °C dolazi do niza uzastopnih, nedovoljno razlučenih koraka s ukupnim gubitkom mase od 78,79% što sugerira na kompleksan raspad i izlazak dviju molekula liganda (4-NH<sub>2</sub>oxpy;  $w = 50,18\%$ ) te sublimaciju dijela kadmijevog(II) bromida. Pri krajnjoj temperaturi snimanja (600 °C) raspad spoja nije u potpunosti završen. DSC krivulja pokazuje egzoterman proces pri 54 °C što ukazuje na izlazak vode iz spoja, te endoterman proces pri 240 °C, dva egzotermna procesa pri 294 °C i 298 °C, te endoterman pri 309 °C i

egzoterman proces pri 339 °C. TG i DSC krivulje nalaze se u dodatku (Slika D48 i Slika D49).

Zagrijavanjem  $[\text{CdI}_2(4\text{-NH}_2\text{oxpy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$  dolazi do gubitka mase od 2,48% u intervalu od 90–120 °C što ukazuje na vodu u spoju. Prema tim podacima formulska jedinka spoja bila bi  $[\text{CdI}_2(4\text{-NH}_2\text{oxpy})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ . U cijelom temperaturnom intervalu od 170–600 °C dolazi do niza uzastopnih, nedovoljno razlučenih koraka s ukupnim gubitkom mase od 83,36% što sugerira na kompleksan raspad i izlazak dviju molekula liganda (4-NH<sub>2</sub>oxpy;  $w = 42,82\%$ ) te sublimaciju dijela kadmijevog(II) jodida. Pri konačnoj temperaturi snimanja (600 °C) raspad spoja nije u potpunosti završen. DSC krivulja pokazuje egzoterman proces pri 112 °C što odgovara izlasku molekule vode iz spoja, endoterman pri 119 °C, egzoterman proces pri 348 °C i 298 °C, endoterman pri 309 °C te egzoterman proces pri 339 °C. TG i DSC krivulje nalaze se u dodatku (Slika D50 i Slika D51).

#### 4.7 Savijanje kristala

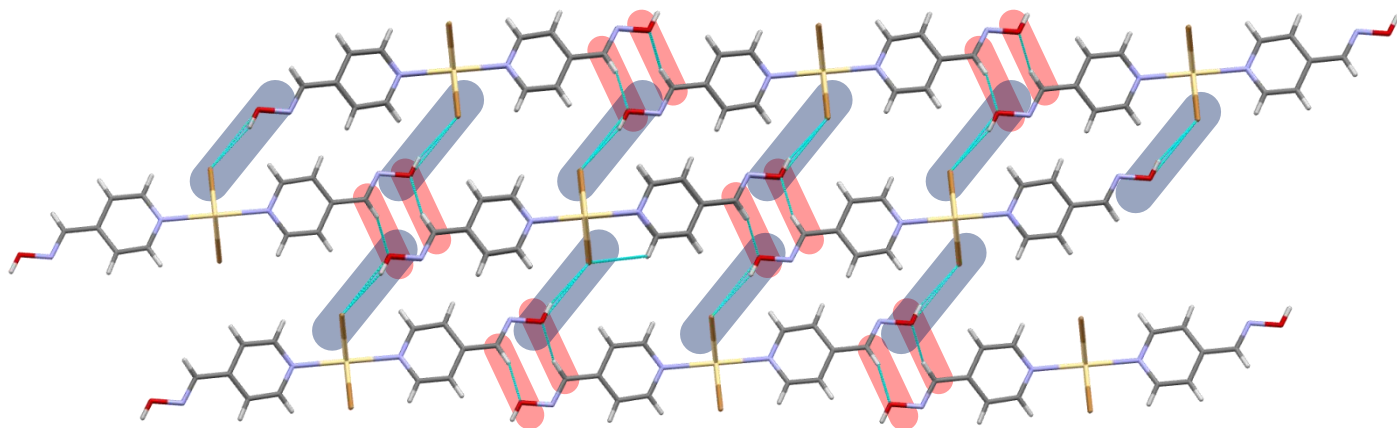
Mehanička svojstva savijanja kristala ispitana su na spojevima  $[\text{CdCl}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ ,  $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  i  $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ , jer prema strukturnim karakteristikama navedenih spojeva mogu očekivati elastična svojstva. Jedino je kristal  $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  pokazao elastična svojstva (Slika 39), dok su ostali spojevi bili lomljivi.



Slika 39. Savijena iglica kristala  $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$



U spoju  $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  interakcije zbog kojih je spoj elastičan su  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  i  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Br}$ . One su otprilike okomite jedna na drugu te dovoljno bliske po jakosti da je postignut uvjet za elastičnost (Slika 40). Spoja  $[\text{CdCl}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  i  $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  očito ne zadovoljavaju neki od uvjeta. Kako su po strukturi spojevi slični, odnosno smjerovi interakcija su u sličnim odnosima, moguće je da je razlika u jačini interakcije utjecala na takav ishod.



Slika 40. Struktura  $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  u kojoj su označena intermolekulska privlačenja zbog kojih spoj pokazuje elastična svojstva.

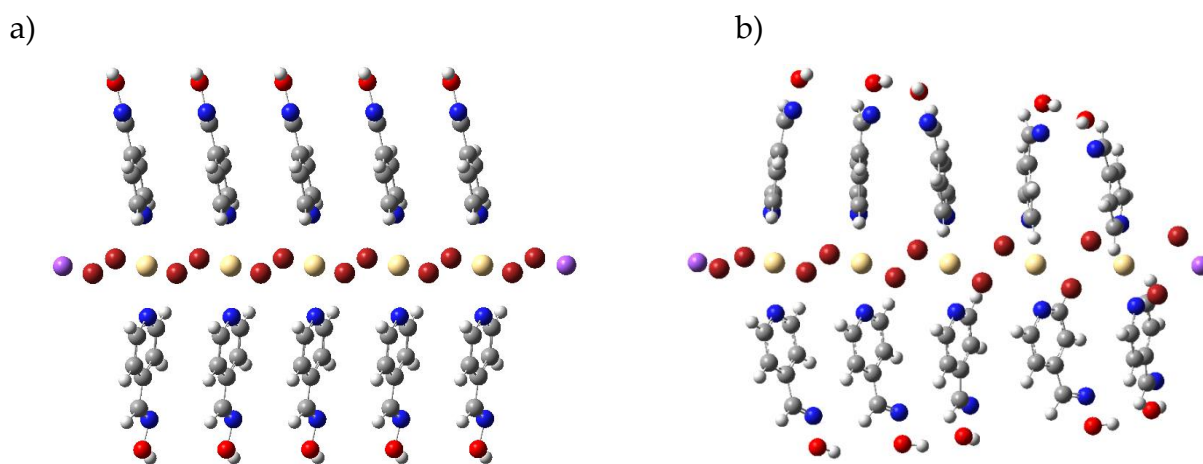
#### 4.8 Računanje mape elektrostatskog potencijala

U prethodnom znanstvenom istraživanju<sup>18</sup> određena je prikladna računaska metoda za modeliranje sustava koji sadrže 4-Hoxpy ligand koordiniran na metalni centar polimernog lanca. S obzirom da takva jedinica može sudjelovati u stvaranju međumolekulskih interakcija, izračunate su odgovarajuće energije interakcija. Kako bi modelni sustav bio što manji i kako bi se skratilo vrijeme potrebno za račune, aproksimiran je jednim oktaedarski koordiniranim metalnim centrom. Takav sustav imao bi naboj  $-2$  ( $\text{Cd}^{2+}$ , četiri  $\text{Cl}^-$  i dva neutralna liganda). Ne bi li cijeli sustav imao naboj nula, na krajeve u smjeru propagacije polimernog lanca postavljeni su ioni natrija ( $\text{Na}^+$ ) umjesto iona kadmija ( $\text{Cd}^{2+}$ ). Ovakav pristup dao je puno točnije vrijednosti energija interakcija, nego sustav s negativnim nabojem ili nekim drugim protuionom ( $\text{H}^+$  ili  $\text{Ag}^+$ ) umjesto  $\text{Na}^+$ .

U ovom radu namjera je bila ispitati utjecaj aproksimacija korištenih u prethodnom istraživanju na izračunate vrijednosti elektrostatskog potencijala. U literaturnom uvodu napisan je kratak osvrt na važnost ESP u predviđanju i stupnjevanju mogućih međumolekulskih interakcija, stoga smo htjeli provjeriti ispravnost predloženih metoda.

#### 4.9 Optimizacija geometrije bez PBC pristupa

Načinjeni su modeli polimernog lanca  $[\text{CdCl}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  (model A1) i polimernog lanca  $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  (model A2) od 1, 3 i 5 monomernih jedinki. Početna geometrija uzeta je iz njihovih kristalnih struktura. Kako bi cijeli sustav ostao neutralan, na krajeve su stavljeni ioni  $\text{Na}^+$  na ista mjesta gdje bi se inače nalazili ioni  $\text{Cd}^{2+}$ . Takve početne geometrije optimizirane su PBE/PBE/SDD razinom teorije (detalji su opisani u poglavlju Eksperimentalni dio). Na optimiziranim geometrijama prikazana je mapa elektrostatskog potencijala. Nakon optimizacije došlo je do značajne promjene geometrije u usporedbi s polimernim lancima u kristalu. Oksimske skupine se okreću jedna prema drugoj tvoreći vodikove veze pri čemu dolazi do uvijanja polimernog lanca (Slika 41. .



Slika 41. Model A2 s  $n = 5$  monomernih jedinki prije (a) i nakon (b) optimizacije.

Zbog deformacije modelnog spoja ovakav pristup pokazao se neprikladnim za daljnje računanje jer nismo mogli ispravno izračunati elektrostatski potencijal oksimskih skupina koje su važne za međumolekulske interakcije u ovim spojevima.

#### 4.10 Optimizacija geometrije uz PBC pristup

S obzirom da izravna optimizacija bez PBC pristupa nije uspjela, korišten je PBC pristup. U ovom slučaju je najmanja jedinka ponovljena repliciranjem ćelije duž jednog smjera simulirajući beskonačni koordinacijski polimerni lanac. Tako su načinjeni sljedeći modeli:

**B1** –  $[\text{CdCl}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  struktura uzeta od strukture  $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  te je struktura optimizirana uz PBC pristup i na kraju je izračunata mapa elektrostatskog potencijala.

**B2** –  $[\text{CdCl}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  struktura uzeta od vlastite kristalne strukture te je struktura optimizirana uz PBC pristup i na kraju je izračunata mapa elektrostatskog potencijala.

**B3** –  $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  struktura uzeta od strukture  $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  te je struktura optimizirana uz PBC pristup i na kraju je izračunata mapa elektrostatskog potencijala.

**B4** –  $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  struktura uzeta od vlastite kristalne strukture te je struktura optimizirana uz PBC pristup i na kraju je izračunata mapa elektrostatskog potencijala.

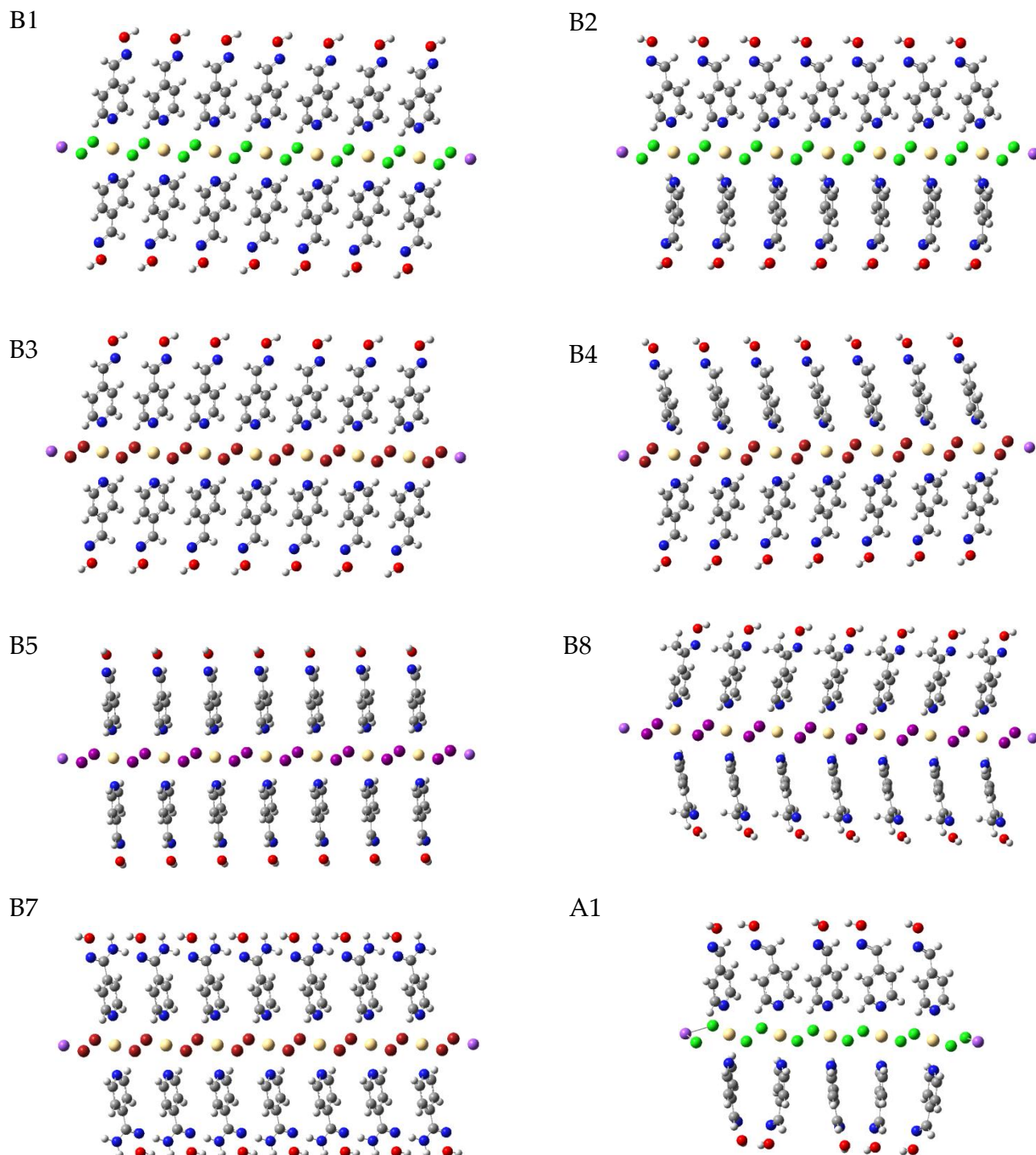
**B5** –  $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  struktura uzeta od vlastite kristalne strukture te je struktura optimizirana uz PBC pristup i na kraju je izračunata mapa elektrostatskog potencijala.

**B6** –  $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  struktura uzeta od vlastite kristalne strukture s time da su ioni natrija zamijenjeni ionima kalija te je struktura optimizirana uz PBC pristup; na kraju je izračunata mapa elektrostatskog potencijala.

**B7** –  $[\text{CdBr}_2(4\text{-NH}_2\text{oxpy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$  struktura uzeta od vlastite kristalne strukture te je struktura optimizirana uz PBC pristup i na kraju je izračunata mapa elektrostatskog potencijala.

**B8** –  $[\text{CdI}_2(4\text{-Meoxpy})_2]_n$  struktura uzeta od vlastite kristalne strukture te je struktura optimizirana uz PBC pristup i na kraju je izračunata mapa elektrostatskog potencijala.

Za svaku optimizirani modelni spoj izdvojene su molekule koje prikazuju manji dio polimernog lanca te sadrže 1, 3, 5, 7 ili 9 monomernih jedinki (oktaedarski koordiniranih metalnih središta). Nakon optimizacije niti u jednom modelu nije došlo do uvijanja lanca kao što je uočeno u računima bez korištenog PBC pristupa. Do zakretanja oksimskih skupina je došlo kod modela B1, B2, B3 i B4. Međutim, za razliku od optimizacije bez PBC pristupa u kojem su se oksimske skupine grupirale u parove, ovdje je došlo do sustavnog zakretanja svih skupina koje nije bitno utjecalo na mogućnost stvaranja vodikovih veza sa susjednim polimerom. Optimizacija spojeva  $[\text{CdCl}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  i  $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  rezultirala je nastankom dva konformacijska izomera (B1 i B2, B3 i B4) ovisno kako su međusobno orijentirani ligandi na istom kationskom središtu.



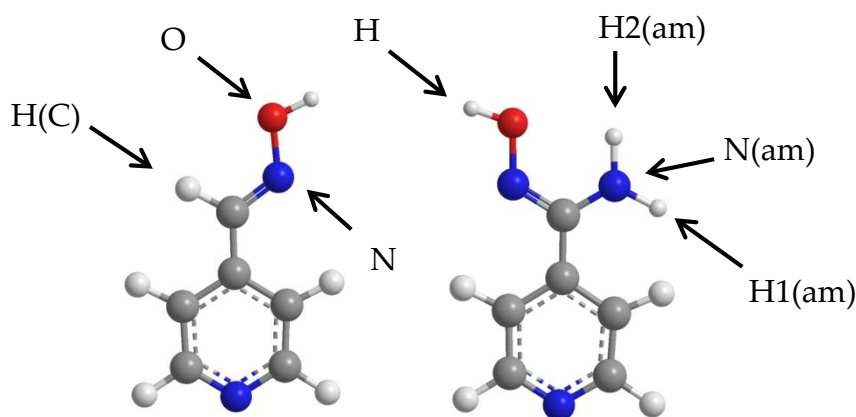
Slika 42. Prikaz geometrije modela za račun mape elektrostatskog potencijala. 1) B1, 2) B2, 3) B3, 4) B4, 5) B5, 6) B8, 7) B7 i 8) A1.

Modeli B1 i B3 čija je početna geometrija krenula iz strukture  $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  imaju gotovo sve piridinske prstene liganada međusobno paralelne bez obzira s koje se strane ekvatorijalne ravnine nalaze. Pritom su oksimske skupine dvaju liganada vezanih na isti kation u *trans* položaju. Modeli B2 i B4 čija je početna geometrija krenula od vlastite kristalne strukture imaju paralelne parove liganada, ovisno s koje strane ekvatorijalne ravnine se nalaze. Geometrija modela B5 zadržala je geometriju kristalne strukture  $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ , ligandi su okomiti na smjer širenja polimernog lanca i međusobno se paralelni. Model B6 isti je kao i model B4 te zamjena kalija za natrij nije utjecala na konačnu geometriju modela. Kod ostalih modela (B7, B8) nema znatne razlike između početne i optimizirane geometrije. Slika 42 prikazuje optimizirane strukture tih modela.

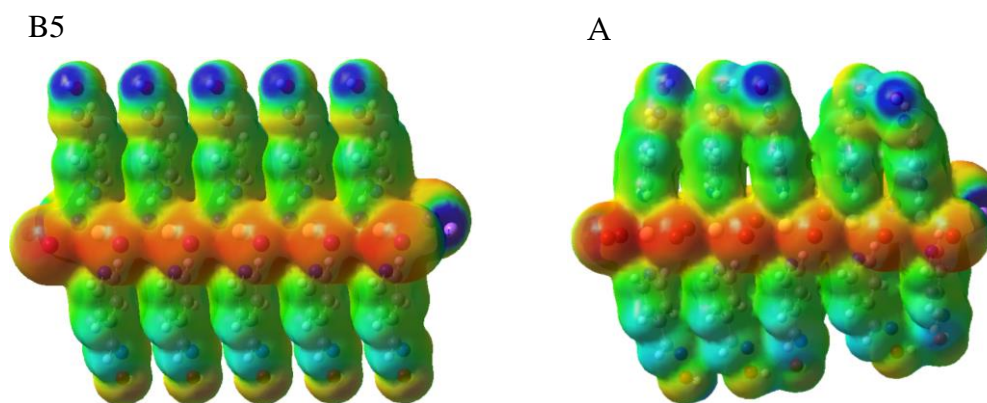
#### 4.11 Utjecaj broja jediniki na elektrostatski potencijal

Izračunate su vrijednosti ESP halogenida i odabranih atoma liganda koji bi mogli sudjelovati u vodikovim vezama. Oznake atoma prikazane su na slici 43. U Tablica 10 navedene su vrijednosti elektrostatskih potencijala za pojedine atome ovisno o broju promatranih jediniki. Prikazana je srednja vrijednost energije elektrostatskog potencijala ( $\bar{E}$ ) istog tipa atoma unutar lanca i vrijednost elektrostatskog potencijala na atomu središnje jedinice ( $E$ ). Također je prikazano relativno odstupanje srednje vrijednosti atoma od vrijednosti atoma središnje jedinice, izraženo u postocima ( $r_m$ ).

Slika 44 prikazuje izračunatu mapu elektrostatskog potencijala za model B5 s pet monomernih jediniki i usporedno s njom mapu elektrostatskog potencijala za model A2 s pet monomernih jediniki. Budući da u modeluima A dolazi do deformacije geometrije, ne može se realno procijeniti ESP traženih atoma. Iz tog razloga, za daljnju usporedbu korištene su samo strukture dobivene optimizacijom uz PBC pristup.



Slika 43. Oznake atoma liganada na kojima su očitane vrijednosti elektrostatskog potencijala



Slika 44. Mapa elektrostatskog potencijala, prikazan na konturnoj razini elektronske gustoće od 0,002 a.u. uz raspon elektrostatskog potencijala od  $-180 \text{ kJ mol}^{-1}$  (crveno) do  $270 \text{ kJ mol}^{-1}$  (plavo), za B5 i A2.

Tablica 10. Vrijednosti elektrostatskog potencijala (izražene kao potencijalna energija u  $\text{kJ/mol}$ ) za modelne sustave s različitim brojem jedinici  $n$  (metalnih središta).

Model	Atom	$n$	1	3	5	7	9
B1	X	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	-252	-229	-225	-223	-222
		$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		-238	-229	-227	-226
		$r_m/\%$		3,8	2,1	1,7	1,5
	O	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	-119	-100	-96	-93	-91
		$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		-104	-102	-96	-93
		$r_m/\%$		4,8	7,0	3,1	2,7
	N	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	-114	-114	-113	-108	-107
		$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		-113	-110	-110	-108
		$r_m/\%$		0,6	1,5	1,1	1,2
	H	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	259	250	251	253	253
		$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		268	252	253	253
		$r_m/\%$		7,1	0,4	0,3	0,2
H(C)	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	132	135	137	138	140	
	$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		134	136	137	137	
	$r_m/\%$		0,1	1,0	1,0	1,7	
B2	X	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	-248	-228	-224	-222	-220
		$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		-235	-230	-227	-224
		$r_m/\%$		3,3	2,3	2,1	1,9
	O	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	-118	-101	-97	-93	-89
		$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		-105	-99	-97	-93
		$r_m/\%$		4,6	2,7	3,7	5,0
	N	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	-116	-116	-111	-110	-107
		$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		-113	-111	-109	-108
		$r_m/\%$		2,6	0,7	-0,5	0,4
	H	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	259	250	251	254	254
		$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		252	252	254	253
		$r_m/\%$		0,6	0,5	0,3	0,6
H(C)	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	132	135	137	138	139	
	$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		134	135	137	138	
	$r_m/\%$		0,3	1,5	0,9	1,0	

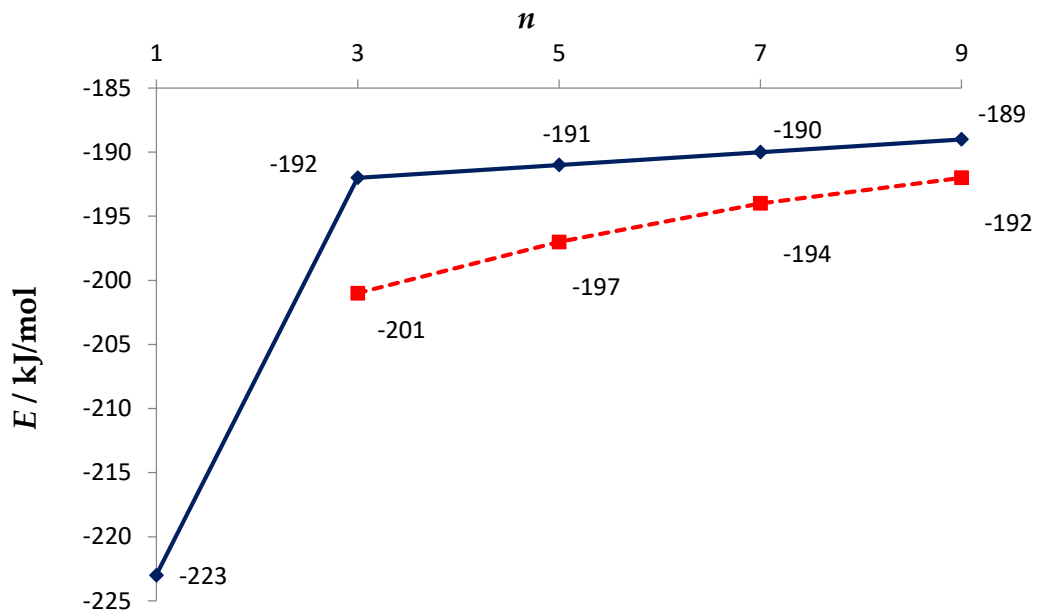
B3	X	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	-223	-192	-191	-190	-189
		$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		-201	-197	-194	-192
		$r_m/\%$		5,0	3,2	2,6	1,8
	O	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	-114	-98	-95	-90	-90
		$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		-102	-98	-93	-93
		$r_m/\%$		4,3	3,6	3,4	3,3
	N	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	-112	-112	-109	-107	-107
		$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		-110	-109	-107	-106
		$r_m/\%$		1,6	0,5	0,3	0,9
	H	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	261	256	255	259	258
		$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		258	257	258	257
		$r_m/\%$		0,6	0,8	0,3	0,1
H(C)	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	135	138	140	140	142	
	$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		137	140	139	141	
	$r_m/\%$		0,3	0,5	0,8	0,7	
B4	X	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	-209	-189	-189	-188	-187
		$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		-198	-193	-192	-190
		$r_m/\%$		5,0	2,4	1,9	1,4
	O	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	-114	-98	-92	-92	-88
		$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		-102	-97	-95	-92
		$r_m/\%$		4,7	5,8	3,7	5,4
	N	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	-112	-112	-107	-108	-103
		$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		-111	-108	-108	-106
		$r_m/\%$		0,8	1,3	0,9	2,3
	H	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	262	257	258	259	259
		$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		259	259	258	258
		$r_m/\%$		0,8	0,3	0,3	0,3
H(C)	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	136	138	141	142	142	
	$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		138	139	141	140	
	$r_m/\%$		1,1	0,9	0,7	0,7	
B5	X	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	-178	-159	-161	-162	-164
		$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		-167	-165	-164	-164
		$r_m/\%$		5,3	2,7	1,4	0,2
	O	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	-108	-110	-108	-108	-106
		$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		-109	-107	-108	-106
		$r_m/\%$		0,5	0,9	0,6	0,3
	N	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	-103	-102	-100	-100	-101
		$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		-101	-100	-100	-100
		$r_m/\%$		0,6	0,4	0,5	0,9
	H	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	267	271	273	272	271
		$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		269	269	270	270
		$r_m/\%$		0,7	1,2	0,7	0,4
H(C)	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	138	141	142	139	140	
	$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		139	140	139	140	
	$r_m/\%$		1,3	0,7	0,2	0,1	

B6	X	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	-251	-197	-193	-191	-190
		$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		-218	-206	-201	-198
		$r_m/\%$		9,6	6,7	5,4	4,4
	O	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	-116	-99	-96	-92	-92
		$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		-103	-99	-95	-94
		$r_m/\%$		3,9	3,6	3,3	2,2
	N	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	-114	-116	-111	-107	-107
		$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		-113	-109	-108	-107
		$r_m/\%$		1,9	0,5	0,9	0,0
	H	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	268	255	257	258	257
		$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		257	257	256	255
		$r_m/\%$		1,1	0,0	0,8	0,7
H(C)	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	134	135	135	138	139	
	$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		134	136	137	137	
	$r_m/\%$		0,7	0,5	1,0	1,1	
B7	X	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	-210	-200	-204	-206	-206
		$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		-206	-206	-205	-206
		$r_m/\%$		2,7	0,8	0,2	0,1
	O	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	-106	-54	-53	-52	-50
		$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		-79	-89	-63	-59
		$r_m/\%$		49,0	30,0	21,8	17,8
	N	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	-155	-160	-157	-157	-157
		$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		-158	-157	157	156
		$r_m/\%$		1,2	0,0	0,1	0,3
	H	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	241	229	232	232	233
		$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		233	233	233	233
		$r_m/\%$		1,8	0,8	0,7	0,0
	N(am)	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	-86	-32	-27	-25	-26
		$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		-48	-39	-35	-32
		$r_m/\%$		53,2	47,0	41,0	25,7
	H1(am)	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	229	211	206	204	205
		$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		216	210	208	207
		$r_m/\%$		2,1	1,4	2,0	0,9
H2(am)	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	189	197	196	197	194	
	$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		194	194	194	194	
	$r_m/\%$		1,0	1,4	1,5	0,0	

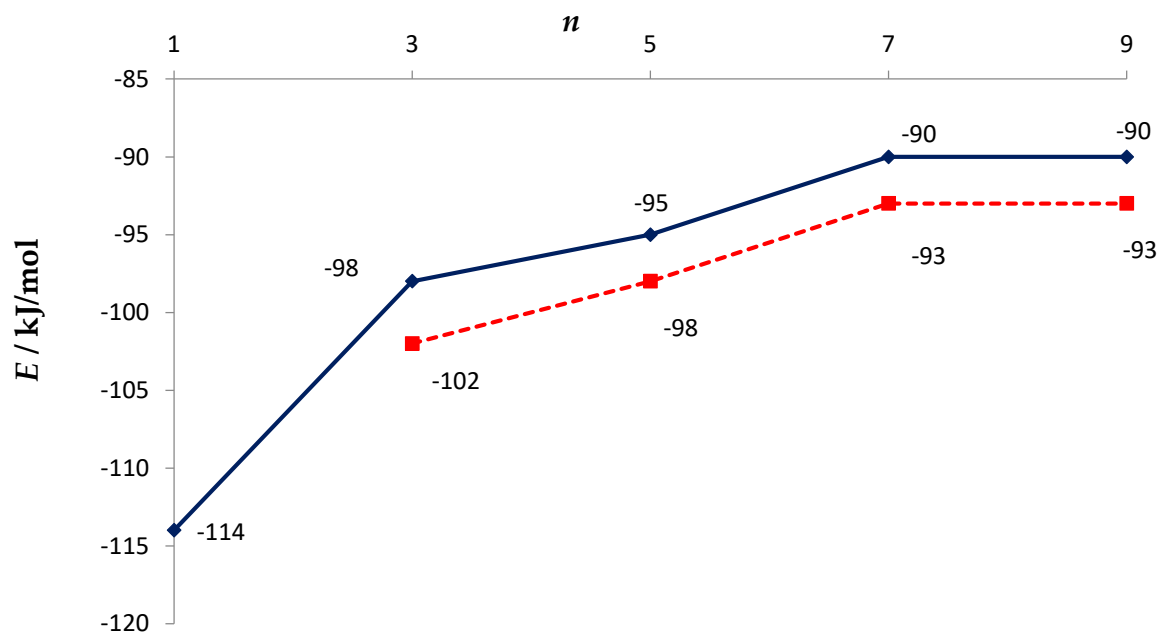


B8	X	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	-251	-197	-193	-191	-190
		$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		-218	-206	-201	-197
		$r_m/\%$		10,8	6,8	5,5	4,3
	O	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	-116	-99	-96	-92	-92
		$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		-103	-99	-95	-94
		$r_m/\%$		3,9	3,6	3,3	2,1
	N	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	-114	-116	-111	-107	-107
		$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		-113	-109	-108	-107
		$r_m/\%$		1,9	0,5	0,9	0
	H	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	268	255	257	258	257
		$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		258	257	255	255
		$r_m/\%$		1,1	0,0	0,8	0,7
		$E/\text{kJ mol}^{-1}$	134	135	135	138	139
		$\bar{E}/\text{kJ mol}^{-1}$		134	136	137	137
		$r_m/\%$		0,2	0,5	1,0	1,1

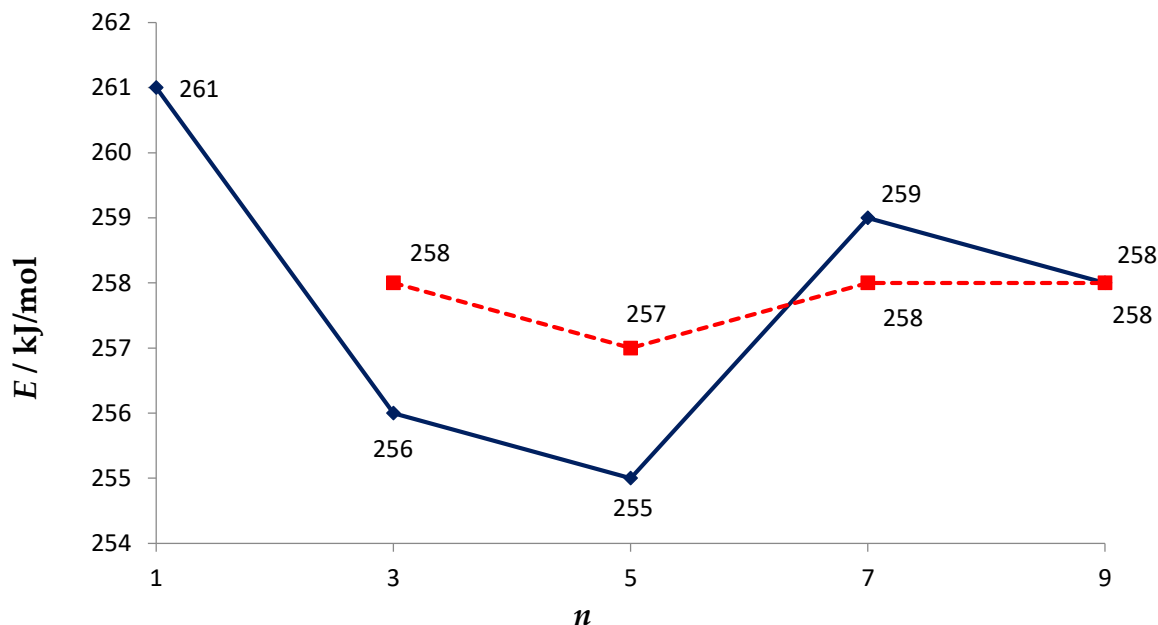
Na temelju prethodnih rezultata možemo zaključiti kako kation na kraju lanca utječe na vrijednost ESP, i to najviše na atome na koje je izravno vezan, u ovom slučaju na halogenide. Na atome koji su dalje od krajeva lanca ili nisu direktno vezani (H, O, N, H(C), N(am), H1(am) i H2(am)) utjecaj kationa je manji, a ponekad i zanemariv. Što je lanac dulji to je srednja vrijednost ESP sličnija vrijednosti ESP srednje jedinice (Slika 45.). Produljenjem lanca utjecaj krajeva se sve slabije osjeća pa bi se u hipotetskom slučaju beskonačnog lanca srednja vrijednost ESP nekog atoma poklapala s ESP tog atoma u središnjoj jedinici. Slike 45-47 grafički pokazuju trend približavanja srednje vrijednosti ESP i vrijednost ESP srednje jedinice s obzirom na povećanje broja jedinice ( $n$ ) u lancu. Na temelju ovih računa, možemo zaključiti kako bi minimalni broj jedinice (metalnih središta) za prikladan opis vrijednosti elektrostatskog potencijala bio  $n=3$ . U tom slučaju jedinice sa svake strane služe kao „tampon“ zona i umanjuju utjecaj krajnjih atoma  $\text{Na}^+$  na vrijednosti ESP. Pritom je utjecaj na atome koji nisu izravno vezani na metalna središta (npr. NOH skupine liganada) manji nego utjecaj na izravno vezane atome u ekvatorijalnoj ravnini (npr. halogenidni ioni). S obzirom da ti halogenidni ioni često sudjeluju u međumolekulskim interakcijama između polimernih lanaca, na ovaj način mogu se dobiti točne vrijednosti elektrostatskog potencijala, što je važno za predviđanje interakcija.



Slika 45. Vrijednosti elektrostatskog potencijala atoma Br središnje jedinice (puna linija) i srednje vrijednosti svih atoma Br (crtkana linija) u modelu B3.



Slika 46. Vrijednosti elektrostatskog potencijala atoma O središnje jedinice (puna linija) i srednje vrijednosti svih atoma O (crtkana linija) u modelu B3.



Slika 47. Vrijednosti elektrostatskog potencijala atoma H središnje jedinice (puna linija) i srednje vrijednosti svih atoma H (crtkana linija) u modelu B3.

Slika 45 pokazuje utjecaj krajnjeg kationa na izravno vezani atom, u ovom slučaju bromom. Kod takvih atoma razlika između  $n=1$  i  $n=3$  je najveća. Slika 46 i Slika 47 prikazuju utjecaj krajnjeg kationa na atome koji nisu direktno povezani. Tu je razlika vrijednosti ESP manja za  $n=1$  i  $n=3$ . Pritom nije u potpunosti isključen utjecaj na neizravno vezane atome, npr. u slučaju kisika utjecaj je izraženiji nego u slučaju vodika.

Promjena krajnjeg kationa ( $K^+$  umjesto  $Na^+$ ) nema značajan utjecaj na prethodno opisani trend. Na primjeru ESP srednje jedinice modela s 5 metalnih središta za bromid iznose  $-193 \text{ kJ mol}^{-1}$  (B7) i  $-191 \text{ kJ mol}^{-1}$  (B4), dok za vodik iznosi  $257 \text{ kJ mol}^{-1}$  (B7) i  $255 \text{ kJ mol}^{-1}$  (B5). U usporedbi s modelom koji ima jedan metalni centar razlike su izraženije. Međutim, ako u modelu ima dovoljno jedinica, konačni rezultat je sličan. To bi značilo da vrsta krajnjeg kationa nije toliko bitna za modele s većim brojem metalnih središta, već je bitno može li taj krajnji kation neutralizirati ukupni naboj pri čemu geometrija molekule ostane zadržana.

Najprije ćemo promotriti utjecaj zamjene halogenida (Cl u B1 i B2, Br u B2 i B3, I u B4) na vrijednosti ESP. Najviše negativan elektrostatski potencijal u svim slučajevima je na halogenidu pri čemu se izračunata vrijednost povećava u nizu Cl ( $-230$ ) Br ( $-190$ ) i I ( $-160 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Vrijednosti ESP atoma H, O, N i H(C) za modele B1, B2, B3 i B4 s istim 4-Hoxpy ligandom su jako bliske, razlike su svega nekoliko  $\text{kJ mol}^{-1}$  za  $n = 3$ . Kod modela

B5 uočene su razlike za navedene atome. Atom H ima veću vrijednost u modelu B5 ( $271 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) nego što je opaženo kod ostalih modela s L1 (u modelu B3:  $256 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Atom N također pokazuje malo veće vrijednosti ( $-101 \text{ kJ mol}^{-1}$  u modelu B5,  $-110 \text{ kJ mol}^{-1}$  u modelu B3), a atomu O se vrijednost smanji ( $-110 \text{ kJ mol}^{-1}$  u modelu B5,  $-98 \text{ kJ mol}^{-1}$  u modelu B3). Model B5 je jedini u kojem je ESP kisika nešto manji od ESP dušika. Vrijednost ESP atoma H(C) su slične bez obzira na halogenid ( $141 \text{ kJ mol}^{-1}$  u B5 i  $138 \text{ kJ mol}^{-1}$  u B3).

Zamjenom vodika s metilnom skupinom (model B5 i model B8) dolazi do promjene vrijednosti ESP na atomima I, O i N. Na atomu I vrijednost se smanji za otprilike  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Na atomu O ESP se povećava sa  $-110 \text{ kJ mol}^{-1}$  u B5 na  $-99 \text{ kJ mol}^{-1}$  u B8, a atomu N smanji s  $-102 \text{ kJ mol}^{-1}$  u modelu B5 na  $-116 \text{ kJ mol}^{-1}$  u modelu B8. Atom H promijeni vrijednost ESP s  $271 \text{ kJ mol}^{-1}$  u B5 na  $255 \text{ kJ mol}^{-1}$  u B8).

Ako se umjesto vodika supstituent zamijeni amino skupinom (model B3 i B7) promjene su znatne. Na atomu Br malo se smanji vrijednost ESP ( $-200 \text{ kJ mol}^{-1}$  u B7 naspram  $-192 \text{ kJ mol}^{-1}$  u B3). Međutim, puno je veći utjecaj u susjedstvu uvedene amino skupine. Dok se vrijednost ESP na N oksimske skupine smanji ( $-160 \text{ kJ mol}^{-1}$  u B7,  $-110 \text{ kJ mol}^{-1}$  u B3), na atomu O se znato povećava ESP ( $-54 \text{ kJ mol}^{-1}$  u B7,  $-98 \text{ kJ mol}^{-1}$  u B3). Također dolazi do veće promjene na atomu H ( $229 \text{ kJ mol}^{-1}$  u B7,  $256 \text{ kJ mol}^{-1}$  u B3). Vrijednost potencijala na dušiku amino skupine iznosi  $-32 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Atomi H1(am) i H2(am) imaju dosta pozitivnu vrijednost ESP, što ih također čini potencijalnim mjestima za nastajanje vodikove veze (H1(am):  $211 \text{ kJ mol}^{-1}$ , H2(am):  $197 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

#### 4.12 Predviđanje međumolekulskih interakcija na temelju vrijednosti elektrostatskog potencijala

Usporedbom izračunatih vrijednosti ESP potencijalnih donora i akceptora vodikovih veza pokušali smo interpretirati eksperimentalno potvrđene interakcije između koordinacijskih polimernih lanaca na temelju pravila koja je predložila M.C. Etter.<sup>8</sup>

Promatrajući ove strukture vidljivo je kako dolazi do povezivanja atoma na način da se atomi s pozitivnijim ESP sparuju s atomima s negativnijim ESP na sljedeći način. U strukturi  $[\text{CdCl}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  najpozitivniji atom je H ( $250 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), a najnegativniji je atom Cl ( $-229 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) i oni su u vodikovoj vezi. Kako su se oni uparili mogućnost sparivanja sljedećeg atoma H(C) s najvećim ESP ( $135 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) s drugim N atomom s

najmanjim ESP ( $-116 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) je otežana zbog steričkih smetnji.. Međutim, došlo je do sparivanja H(C) sa slobodnim, treće rangiranim akceptorom O ( $-101 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

Kod strukture  $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  atom (H) s najpozitivnijim ESP ( $257 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) sudjeluje u vodikovoj vezi s atomom (Br) koji ima najmanji ESP ( $-189 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Ni u ovom slučaju nije ostvarena vodikova veza između drugog donora i drugog akceptora zbog steričkih smetnji uzrokovanih nastajanjem najjače interakcije. Međutim, opet su se sparili drugi donor H(C) ( $138 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) s trećim O, umjesto drugim akceptorom N ( $-112 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

Struktura  $[\text{CdI}_2(4\text{Hoxpy})_2]_n$  je školski i najjednostavniji primjer Etterinih pravila. Tu su vodikovom vezom spareni najjači donor (H:  $271 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) s najjačim akceptorom (I:  $-159 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), a zatim drugi najjači donor (H(C):  $141 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) s drugim najjačim akceptorom (O:  $-110 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Jedino je u ovom slučaju pronađen  $R_2^2(8)$  dimer i to onaj koji ujedino tvori i lanac.

U najsloženijoj strukturi,  $[\text{CdBr}_2(4\text{-NH}_2\text{oxpy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$ , zbog velikog broja potencijalnih donorskih i akceptorskih atoma, koji se nalaze relativno blizu jedan drugome, Etterina pravila ne predviđaju jednoznačno način sparivanja atoma. U ovom slučaju došlo je do križanja kod sparivanja očekivanih donora i akceptora. Tako su spareni najjači donor (H:  $229 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) s drugim akceptorom (N:  $-160 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), i drugi donor (H1(am):  $211 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) s najjačim akceptorom (Br:  $-200 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Moguće objašnjenje ovakvog sparivanja je sudjelovanje molekula vode u povezivanju oksimskih skupina kordinacijskih polimera pri čemu atom vodika iz vode ( $-232 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) stvara jednu vodikovu vezu s trećim najboljim donorom (O:  $-54 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), odnosno treći najbolji akceptor (H2(am):  $197 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) sudjeluje u stvaranju veze s kisikom iz vode ( $232 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

U strukturi  $[\text{CdI}_2(4\text{-Meoxpy})_2]_n$ , postoji samo jedan supramolekulski sinton, tj  $R_2^2(6)$ , u kojem su se sparili prvi donor (H:  $254 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) i drugi akceptor (N:  $-124 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Nije došlo do sparivanja s prvim akceptorom (I:  $-170 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) zbog steričke onemogućenosti da se akceptor i donor približe jedan drugom.

## 5 Zaključak

U sklopu ovog istraživanja proučena je ideja o prijenosu istog supramolekulskog motiva iz organskog u metalo-organski sustav. Predložen je sustavni pristup koji uključuje pretraživanje kristalografske baze podataka, te niz eksperimentalnih i računalnih metoda koji bi se mogao primijeniti u istraživanju sličnih spojeva.

Odabrana je oksimska skupina u sustavu triju molekula (4-Hoxy, 4-Meoxy i 4-NH<sub>2</sub>oxy) kao potencijalni strukturni motiv koji može sudjelovati u povezivanju susjednih molekulama stvarajući  $R_2^2(6)$  i  $R_2^2(8)$  obrasce vodikovih veza. U tu svrhu pretražena je kristalografska baza podataka, s posebnim naglaskom na molekulu 4-Hoxy. Iako nije pronađen niti jedan slučaj u kojem 4-Hoxy ostvaruje navedene interakcije, postoje derivati u kojima je moguće nastajanje  $R_2^2(8)$  motiva.

Kako bi se eksperimentalno ispitala pretpostavka o nastajanju jednog od proučavanih  $R_2^2(6)$  i  $R_2^2(8)$  motiva provedena je sinteza 9 spojeva kadmijevih halogenida s tri sintentizirana liganda. Pet od devet spojeva,  $[\text{CdCl}_2(4\text{-Hoxy})_2]_n$ ,  $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxy})_2]_n$ ,  $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxy})_2]_n$ ,  $[\text{CdI}_2(4\text{-Meoxy})_2]_n$  i  $[\text{CdBr}_2(4\text{-NH}_2\text{oxy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$  dalo je jedinične kristale zadovoljavajuće kvalitete za difrakcijski eksperiment te im je određena molekulska i kristalna struktura difrakcijom rendgenskih zraka na monokristalnom uzorku.

Reakcijom  $\text{CdX}_2$  i 4-Hoxy (u kojem je  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  ili  $\text{I}$ ) u mediju etanol–voda priređen je jednodimenzijski koordinacijski polimer  $[\text{CdX}_2(4\text{-Hoxy})_2]_n$ . Kadmijevi(II) ioni u sva tri slučaja premošteni su preko dva halogenidna iona. Lanci su međusobno povezani  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{X}$  interakcijama. Prema izračunatim vrijednostima elektrostatskog potencijala za spoj  $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxy})_2]_n$  atom s najviše negativnim potencijalom u polimeru je jodid i on je povezan s vodikom oksimske skupine u  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{I}$  interakciju. Najjači donor vodikove veze se sparilo s najjačim akceptorom vodikove veze. Na temelju vrijednosti izračunatog elektrostatskog potencijala slijedeći pravila koje je predložila M.C. Etter može se uspješno predvidjeti eksperimentano dobiven način slaganja molekula. Iz tog računa bilo je za očekivati da se neće pojaviti  $R_2^2(6)$  dimer. Jednako tako  $R_2^2(6)$  dimer se ne pojavljuje u spojevima  $[\text{CdCl}_2(4\text{-Hoxy})_2]_n$  i  $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxy})_2]_n$  već dolazi do nastanka  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{X}$  interakcije. U sva tri spoja dolazi do nastanka  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  interakcija koje bi trebale tvoriti  $R_2^2(8)$  dimere, ali formalno takav supramolekulski motiv nastaje samo u spoju  $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxy})_2]_n$ . U ostalim slučajevima nastaje linačaski motiv preko  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  interakcija.

Pretragom CSD baze podataka, za metalo-organske spojeve, nije uočen lanac  $R_2^2(8)$  dimera, nego samo diskrentni  $R_2^2(8)$  dimeri u kojem se aromatski prstenovi dviju povezanih jedinica nalaze u istoj ravnini. U spoju  $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  su dvije jedinice pomaknute za pola udaljenosti  $d(\text{Cd}\cdots\text{Cd})$  pri čemu nastaje lanac međusobno povezanih  $R_2^2(8)$  dimera. Do sada opisani  $R_2^2(8)$  dimeri imaju kut vodikove veze od otprilike  $150^\circ$  dok je u  $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  taj kut manji.

Spoj  $[\text{CdI}_2(4\text{-Meoxpy})_2]_n$  također je jednodimenzijski koordinacijski polimer. Kadmijevi(II) ioni premošteni su s po dva jodidna iona. Lanci su međusobno povezani  $R_2^2(6)$  dimerom umjesto  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{I}$  interakcijom. Iako bi prema izračunatim vrijednostima elektrostatskog potencijala očekivana bila  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{I}$  interakcija, ista je onemogućena steričkim smetnjama uzrokavnim metilnom skupinom.

Spoj  $[\text{CdBr}_2(4\text{-NH}_2\text{oxpy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$  također je jednodimenzijski koordinacijski polimer. Lanci su međusobno povezani  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$  interakcijom, koja gradi lanac, umjesto  $R_2^2(6)$  dimerom. Uz  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Br}$  i  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Br}$  interakcije između lanaca, postoje dodatne  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  interakcije između oksima i vode.

Mehanokemijskim pokusima utvrđeno je da su optimalni uvjeti za pripremu ove skupine spojeva LAG sineteza u trajanju od 20 minuta. Svi spojevi su dobiveni mehanokemijskim putem te se difraktogrami praha podudaraju s otopinski pripređenim spojevima, kao i s računatim difraktogramima. Potvrđuje se sličnost spojeva  $[\text{CdCl}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  i  $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ . Uočeno je da je za pripremu spojeva s 4-NH<sub>2</sub>oxpy ligandom kao otapalo u LAG sintezi potrebno koristiti vodu kako bi se priredio ciljani spoj jer ti spojevi kristaliziraju kao hidrati. Ukoliko se ako otapalu u LAG sintezi koristi etanol, difraktogrami praha pokazuju veću amorfnost nego što je slučaj kod ostalih spojeva iz skupine.

Termalne analize pokazale su da spojevi u kojima je ligand 4-NH<sub>2</sub>oxpy sadrže vodu, što nije bilo očekivano na temelju do tada poznatih struktura spojeva u kojima su ligandi bili 4-Hoxpy i 4-Meoxpy. Voda u tim spojevima nije vezana za kadmij već sudjeluje u izgradnji supramolekulske strukture. Broj molekula vode nije moguće točno odrediti TG analizom. Svi spojevi se raspadaju na sličan način, prvo dolazi do gubitka vode (spojevi s 4-NH<sub>2</sub>oxpy), te jedan ligand, potom drugi (svi spojevi).

Ispitivanjem elastičnosti kristala ustanovljeno je da spoj  $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  pokazuje elastična svojstva, dok su se spojevi  $[\text{CdCl}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  i  $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  pokazali lomljivima.

Provedena istraživanja ukazuju na mogućnost predviđanja međumolekulskih interakcija za ovu skupinu spojeva na temelju pravila koja je predložila M.C. Etter. Iako su do sada većinom korištena za predviđanje interakcija između organskih molekula, u ovom istraživanju pokazala su se korisnima i u predviđanju međumolekulskih interakcija u metalo-organskim sustavima. Također, predložen je i način molekularnog modeliranja koordinacijskih polimera. Dok se u slučaju diskretnih molekula cijeli kristal može modelirati izdvajanjem konačnog broja zasebnih molekula, u slučaju koordinacijskih polimera nastaje problem pri definiranju krajeva takvih beskonačnih lanaca. Kao optimalna metoda pokazao se PBC pristup kojim je dobivena realna geometrija koordinacijskih polimera. Mape elektrostatskog potencijala izračunate su na sustavima s promjenjivim borjem metalnih središta (od  $n = 1, 3, 5, 7$  i  $9$ ). Takva aproksimacija korištena za beskonačni koordinacijski polimer pokazala se najboljom pri čemu za više od tri metalna središta utjecaj dodanih krajnjih iona bitno smanji, a dobivene vrijednosti elektrostatskog potencijala konvergiraju prema svojim realnim vrijednostima. Korištenjem Etterinih pravila na temelju izračunatih vrijednosti elektrostatskog potencijala moguće je predvidjeti nastanak vodikovih veza u sintetiziranim spojevima pri čemu u pravilu dolazi do sparivanja najjačeg donora s najjačim akceptorom vodikove veze, npr u spoju  $[\text{CdI}_2(4\text{Hoxpy})_2]_n$ .

U planu su daljnja istraživanja koja bi nam omogućila dobivanje dodatnih informacija o povezivanju molekula. Fine strukturne promjene poput izmjene halogenidnih iona i/ili metalnih centara, te izmjena ili uvođenje novih elektron-donirajućim ili elektron-odvlačećih skupina na kraju bi mogle utjecati na način povezivanja molekula, a time i na fino ugađanje svojstava novih materijala. Ovakav pristup, u kojem se nadopunjavaju eksperiment i teorija, mogao bi se lako proširiti i primijeniti na slične organske i metalo-organske sustave.



## 6 Literatura

- <sup>1</sup> G. R. Desiraju, J. J. Vittal, A. Raman, *Crystal engineering, a textbook*, 3rd ed. Cambridge University Press Pvt. Ltd., 2011.
- <sup>2</sup> C. B. Aakeröy, A. S. Sinha, K. N. Epa, P. D. Chopade, M. M. Smith, J. Desper *Cryst. Growth Des.* **13** (2013) 2687–2695.
- <sup>3</sup> E. A. Bruton, L. Brammer, F. C. Pigge, C. B. Aakeröy, D. S. Leinend, *New J. Chem.*, **27** (2003) 1084–1094.
- <sup>4</sup> C. B. Aakeröy, D. J. Salmon, M. M. Smith, J. Desper, *CrystEngComm*, **11** (2009) 439–443.
- <sup>5</sup> C. B. Aakeröy, D. J. Salmon, M. M. Smith, J. Desper, *Crystal Growth & Design*, **6** (2006) 1035.
- <sup>6</sup> C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, D. S. Leinen, *J. Am. Chem. Soc.*, **120** (1998) 7383-7384.
- <sup>7</sup> E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, D.J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.*, **83** (2011) 1637-1641.
- <sup>8</sup> Margaret C. Etter, *Acc. Chem. Res.*, **23** (1990) 120–126.
- <sup>9</sup> S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Ed.*, **43** (2004) 2334–2375.
- <sup>10</sup> F. A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6<sup>th</sup> ed.
- <sup>11</sup> M. Borsari, *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd., 2014, 1–16.

- <sup>12</sup> J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni and N.-L. Chang, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34** (1995) 1555–1573.
- <sup>13</sup> A. Mukhurjee, G. R. Desiraju, *IUCrJ*, **1** (2014) 49 – 60.
- <sup>14</sup> C. M. Reddy, K. A. Padmanabhan, G. R. Desiraju, *Crystal Growth & Design*, Vol. **6** No 12 (2006), 2720–2731.
- <sup>15</sup> S. Ghosh, C. M. Reddy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** (2012) 1–6.
- <sup>16</sup> J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77** (1996) 3865-68.
- <sup>17</sup> J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **78** (1997) 1396.
- <sup>18</sup> V. Barbarić, *Međumolekulske interakcije u kristalnim strukturama halogenidnih Cd(II) kompleksa s oksimskim ligandima* (rad za Rektorovu nagradu), 2016.
- <sup>19</sup> W. H. Brown, C. S. Foote, B. I. Iverson, E. V. Anskyn, *Organic Chemistry*, 5th ed. Brooks/Cole Cengage Learning, 2011.
- <sup>20</sup> C. B. Aakeröy, T. K. Wijethunga, J. Desper, *NewJ.Chem.*, **39** (2015) 757–1528.
- <sup>21</sup> C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, B. A. Helfrich, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40** (2001) 3240;
- <sup>22</sup> C. B. Aakeröy, J. Desper, D. J. Salmon, M. M. Smith, *CrystEngComm*, **11** (2009) 439.
- <sup>23</sup> C. B. Aakeröy, M. Fasulo, J. Desper, *CrystEngComm*, **8** (2006) 586.
- <sup>24</sup> C. B. Aakeröy, T. K. Wijethunga, J. Desper, *J. Mol. Struct.*, **172** (2014) 20-27.
- <sup>25</sup> Allen, H. F.; Motherwell, W. D. S. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **58** (2002) 380-388.
- <sup>26</sup> C. F. Macrae, P. R. Edginton, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **39** (2006) 453-457.

- <sup>27</sup> D. Kiđemet, I. Primožić, *Praktikum iz organske kemije II*, 2. izdanje, Zagreb, 1999.
- <sup>28</sup> N. Shruthi, B. Poojary, V. Kumar, M. H. Hussain, V. M. Rai, V. R. Pai, M. Bhat, B. C. Revannasiddappa, *RSC Adv.*, **6** (2016) 8303–8316.
- <sup>29</sup> Oxford Diffraction, Xcalibur CCD System, CrysAlis Software System, Version 171.37; Oxford Diffraction Ltd.: 2014.
- <sup>30</sup> G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, Sect. **A64** (2008) 112–122.
- <sup>31</sup> Dennington, R.; Keith, T.; Millam, J. GaussView 5.0; Semichem Inc.: Shawnee Mission, KS, 2009.
- <sup>32</sup> M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Jr. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09*, Revision D.01; Gaussian: Wallingford CT, 2009.

## 7 Popis kratica i oznaka

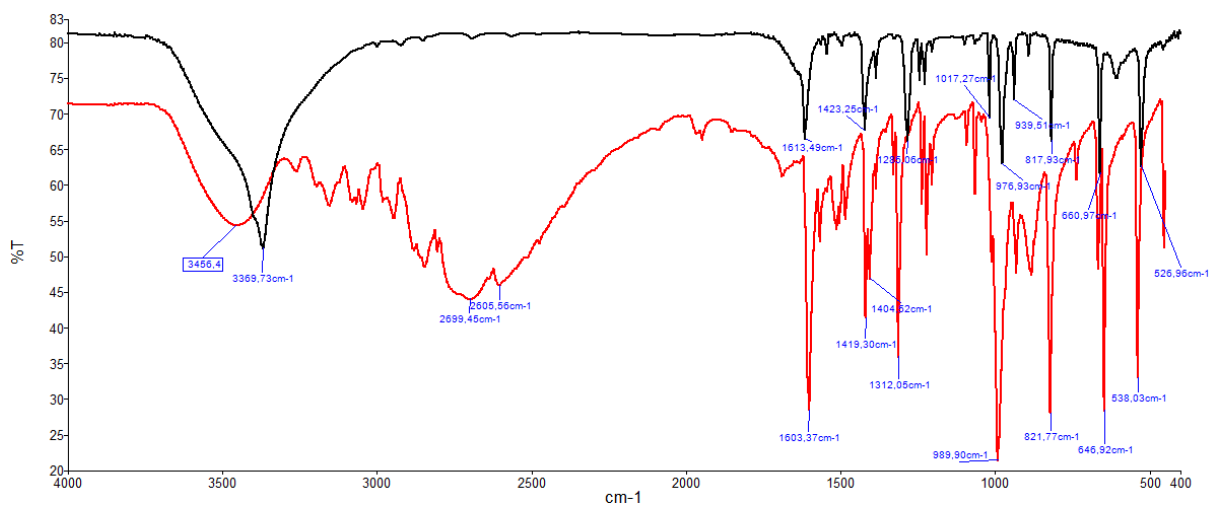
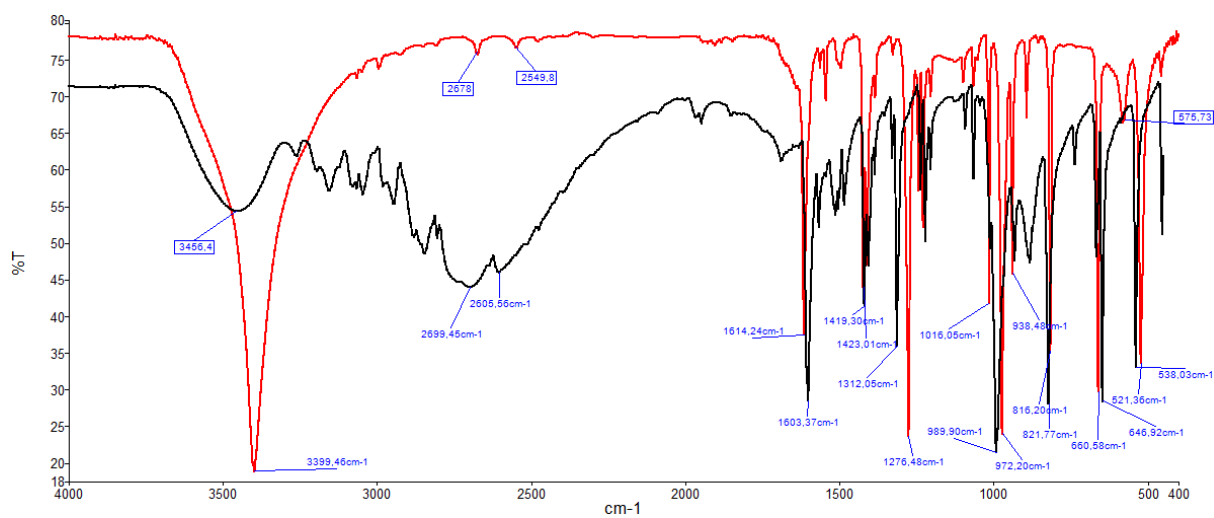
Radi preglednosti te izbjegavanja dugih i složenih sustavnih imena prema IUPAC nomenklaturi kako bi tekst bio što čitljiviji korištene su sljedeće kratice:

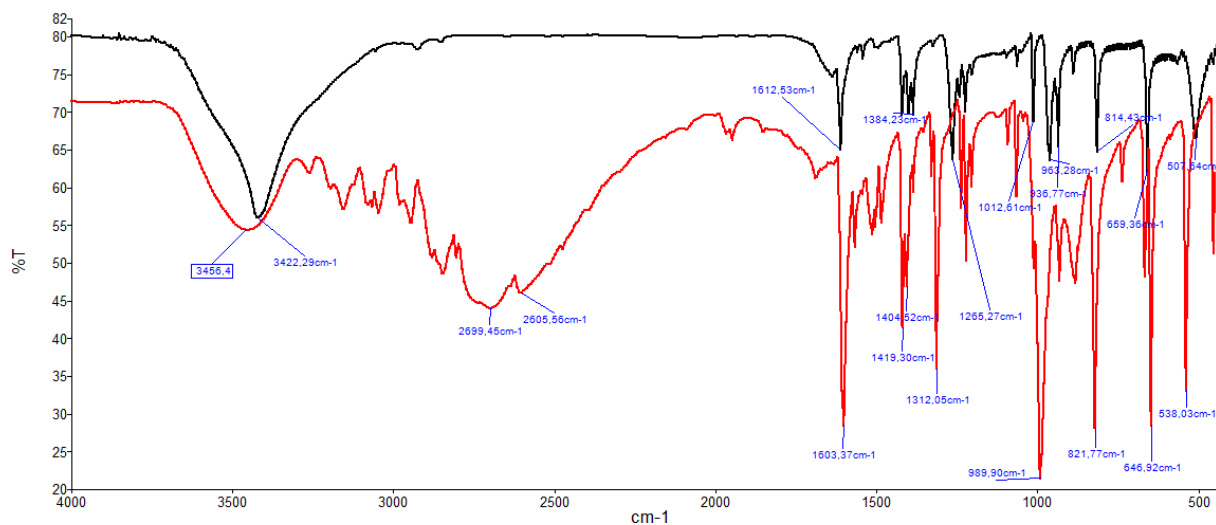
4-Hoxpy	4-piridilaldoksim
4-Meoxpy	metil-4-piridilketoksim
4-NH <sub>2</sub> oxpy	amino-4-piridilketoksim
EtOH	etanol
NG	suho mljevenje (engl. <i>neat grinding</i> )
LAG	tekućinski potpomognuto mljevenje (engl. <i>liquid assisted grinding</i> )
TG	termogravimetrija
DSC	razlikovna pretražna kalorimetrija (engl. <i>differential scanning calorimetry</i> )
a.u.	atomska jedinica (engl. <i>atomic unit</i> ), jednako jedinici e/Bohr <sup>3</sup>
ESP	elektrostatski potencijal

*Graph-set* notacija:

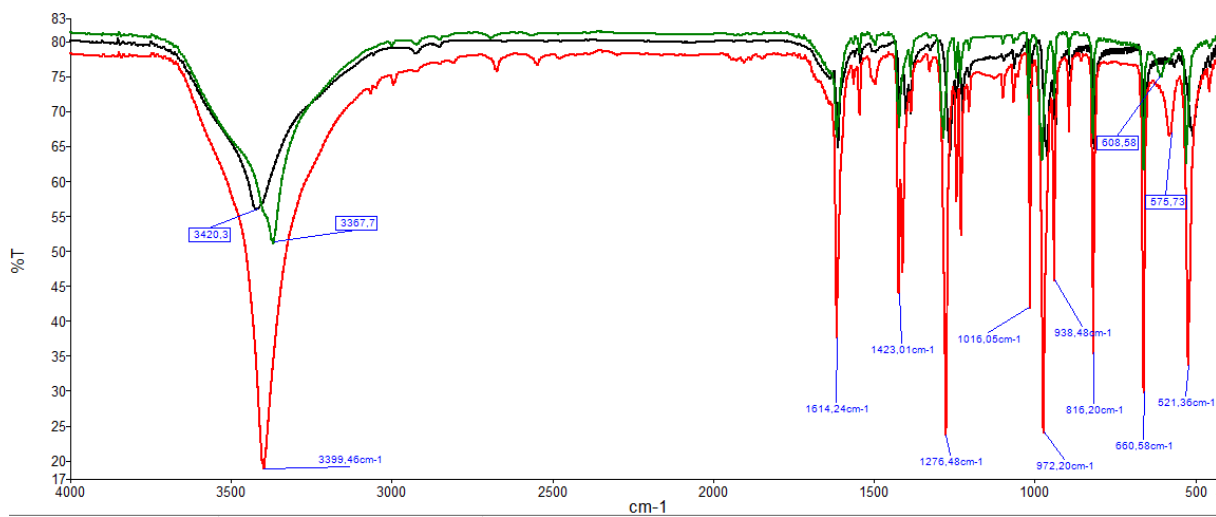
$R_2^2(6)$	deskriptor međumolekulskih interakcija kojim se opisuje motiv prstena građen od ukupno 6 atoma od kojih su 2 akceptora i 2 donora vodikove veze
$R_2^2(8)$	deskriptor međumolekulskih interakcija kojim se opisuje motiv prstena građen od ukupno 8 atoma od kojih su 2 akceptora i 2 donora vodikove veze

## 8 Dodatak

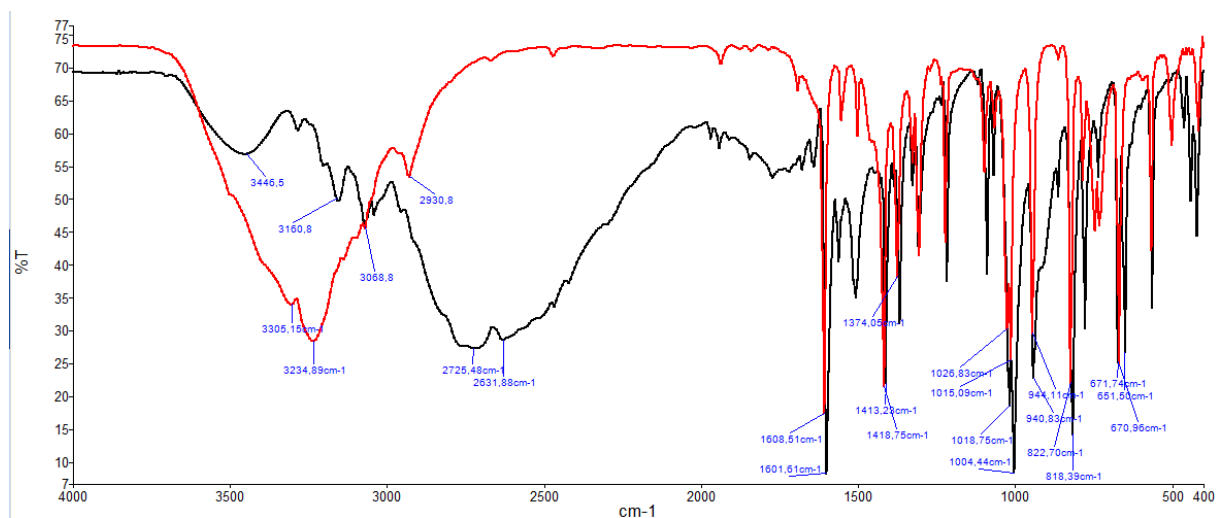
Slika D1. IR spektar  $[\text{CdCl}_2(4\text{-Hoxy})_2]_n$  (crno) i 4-Hoxy (crveno)Slika D2. IR spektar  $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxy})_2]_n$  (crveno) i 4-Hoxy (crno)



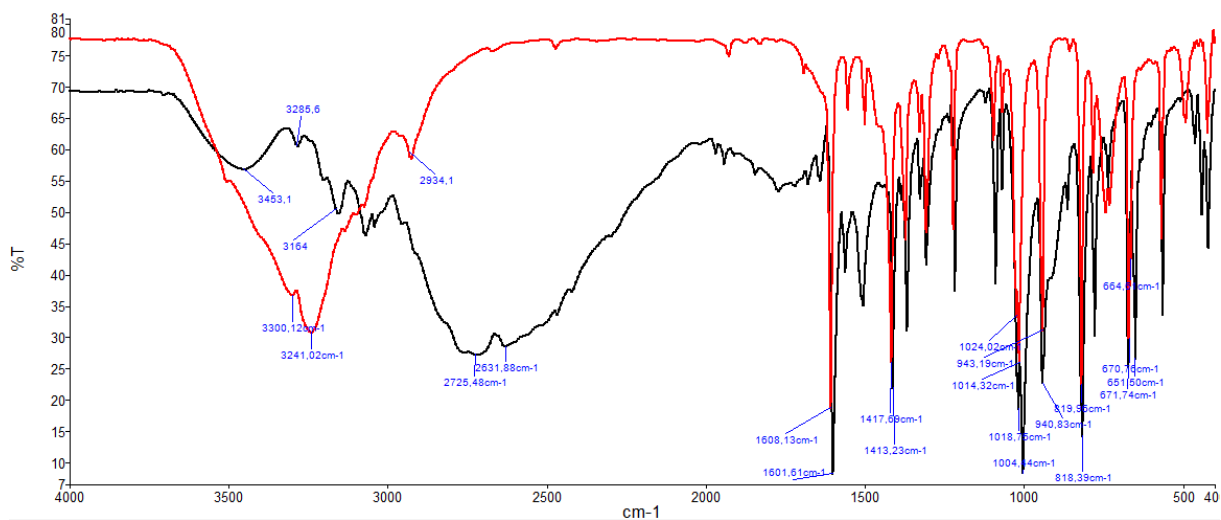
Slika D3. IR spektar  $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  (crno) i 4-Hoxpy (crveno)



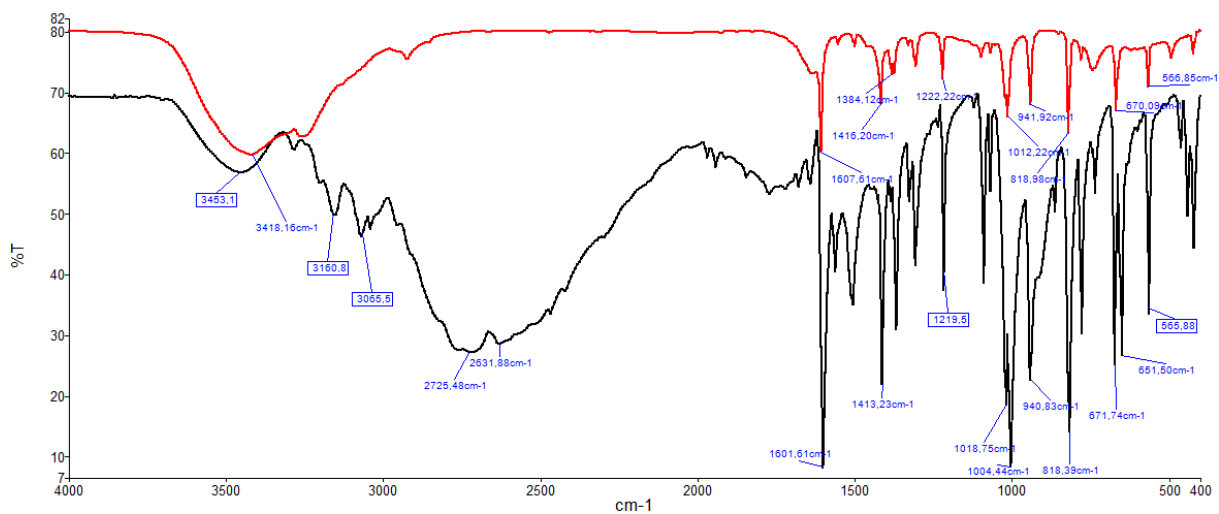
Slika D4. IR spektar  $[\text{CdCl}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  (zeleno),  $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  (crveno) i  $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  (crno).



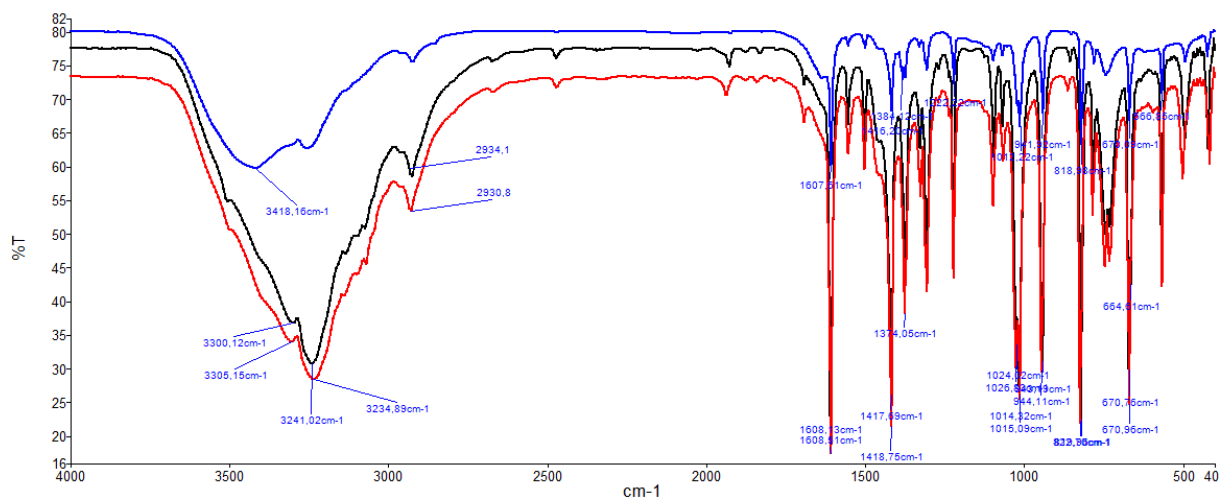
Slika D5. IR spektar [CdCl<sub>2</sub>(4-Meoxy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (crno) i 4-Meoxy (crveno)



Slika D6. IR spektar [CdBr<sub>2</sub>(4-Meoxy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (crveno) i 4-Meoxy (crno)

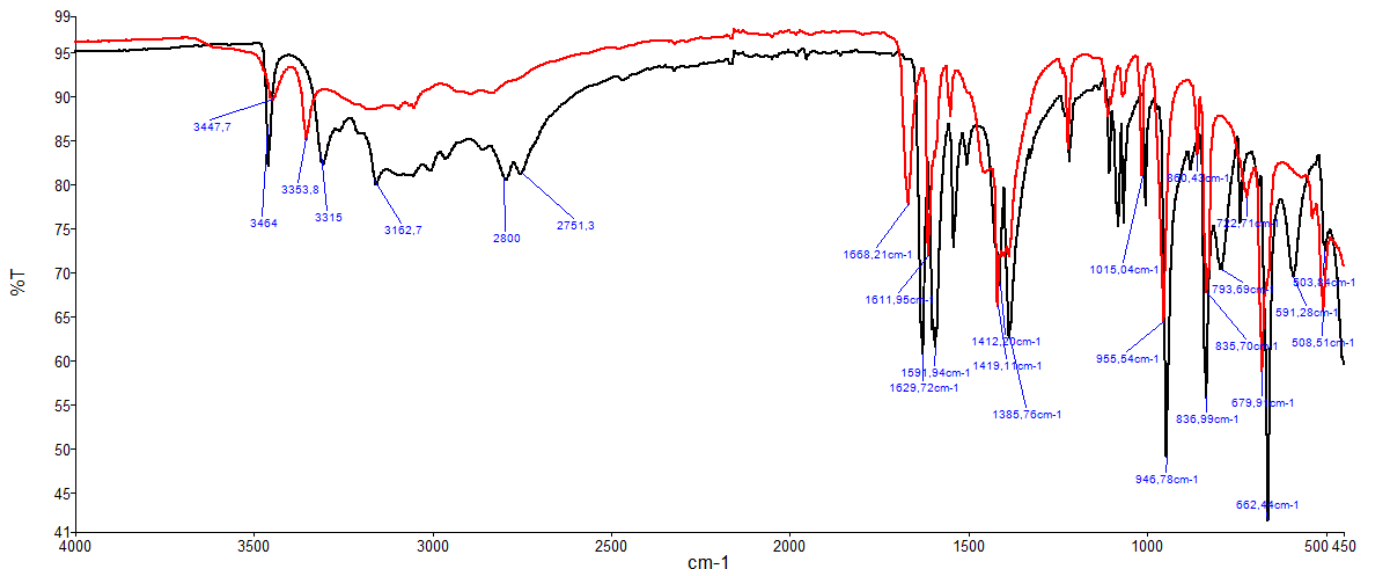


Slika D7. IR spektar [CdI<sub>2</sub>(4-Meoxpy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (crveno) i 4-Meoxpy (crno)

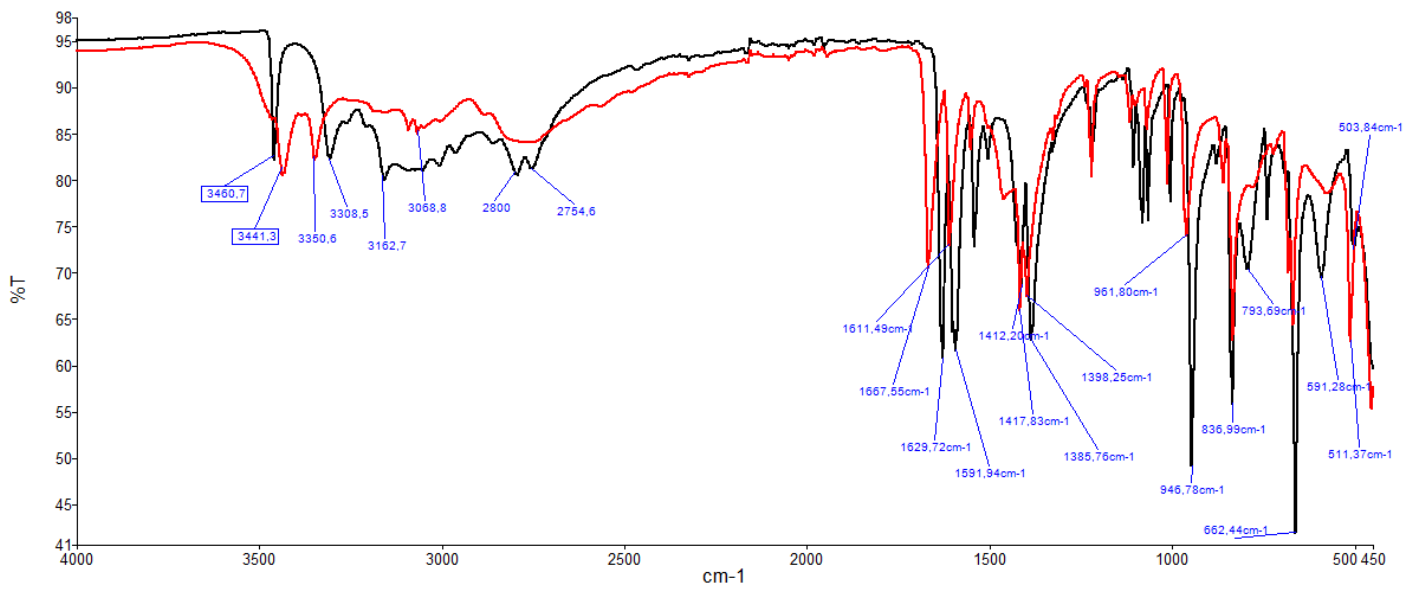


Slika D8. IR spektar [CdCl<sub>2</sub>(4-Meoxpy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (crveno), [CdBr<sub>2</sub>(4-Meoxpy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (crno) i [CdI<sub>2</sub>(4-Meoxpy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (plavo).

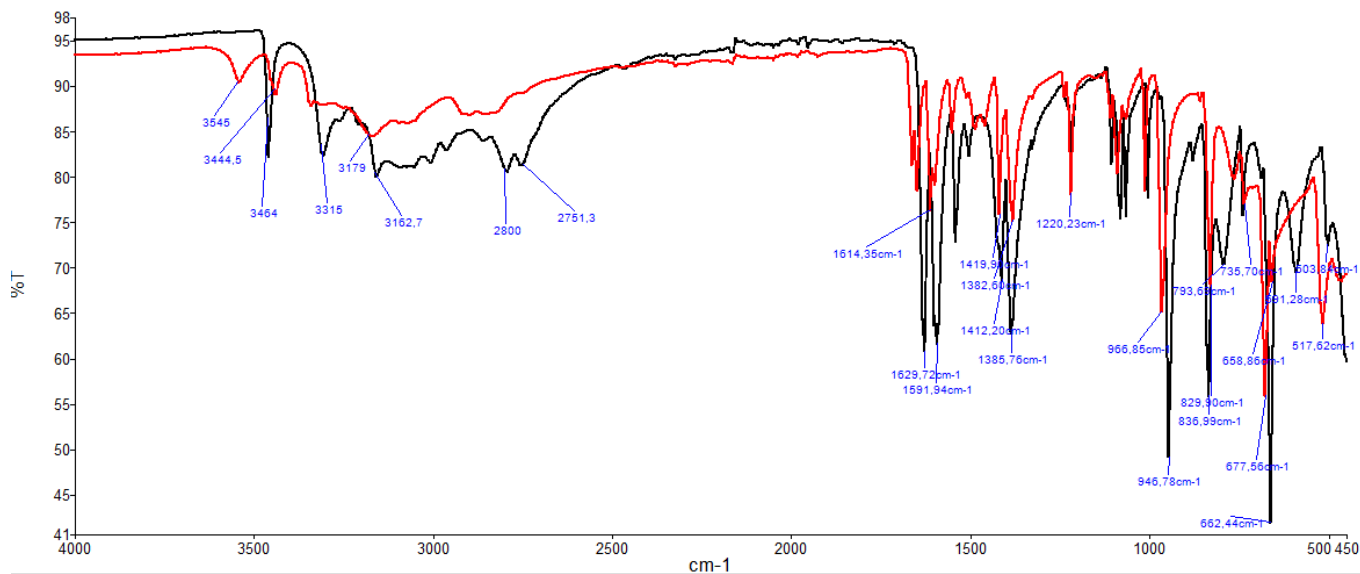




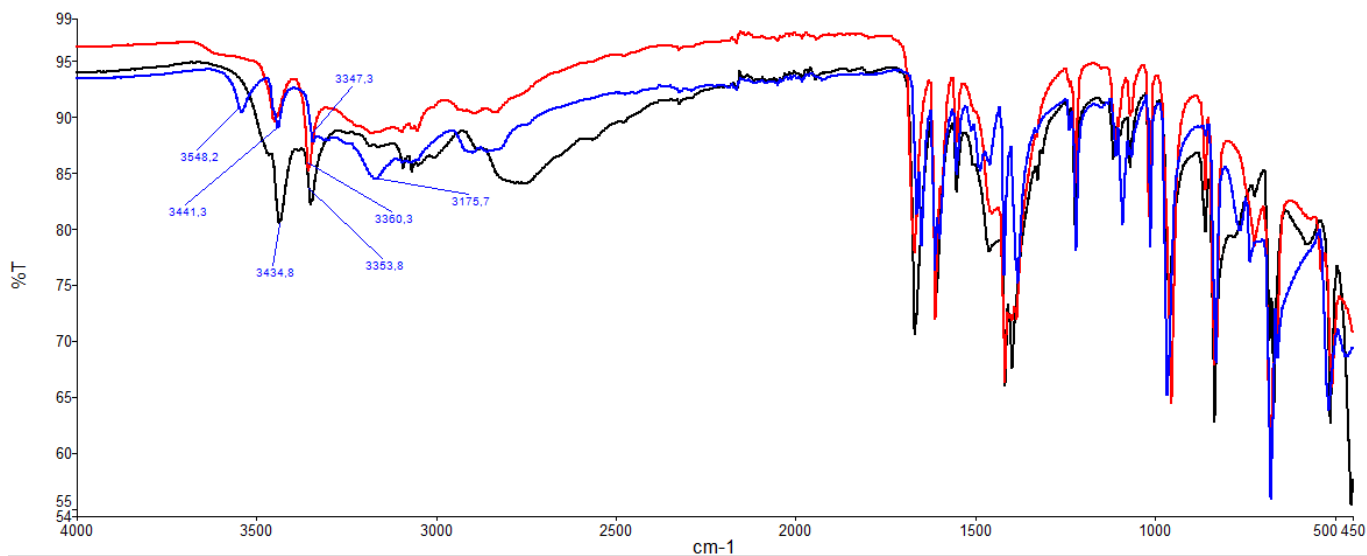
Slika D9. IR spektar  $[\text{CdCl}_2(4\text{-NH}_2\text{oxy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$  (crveno) i 4-NH<sub>2</sub>oxy (crno)



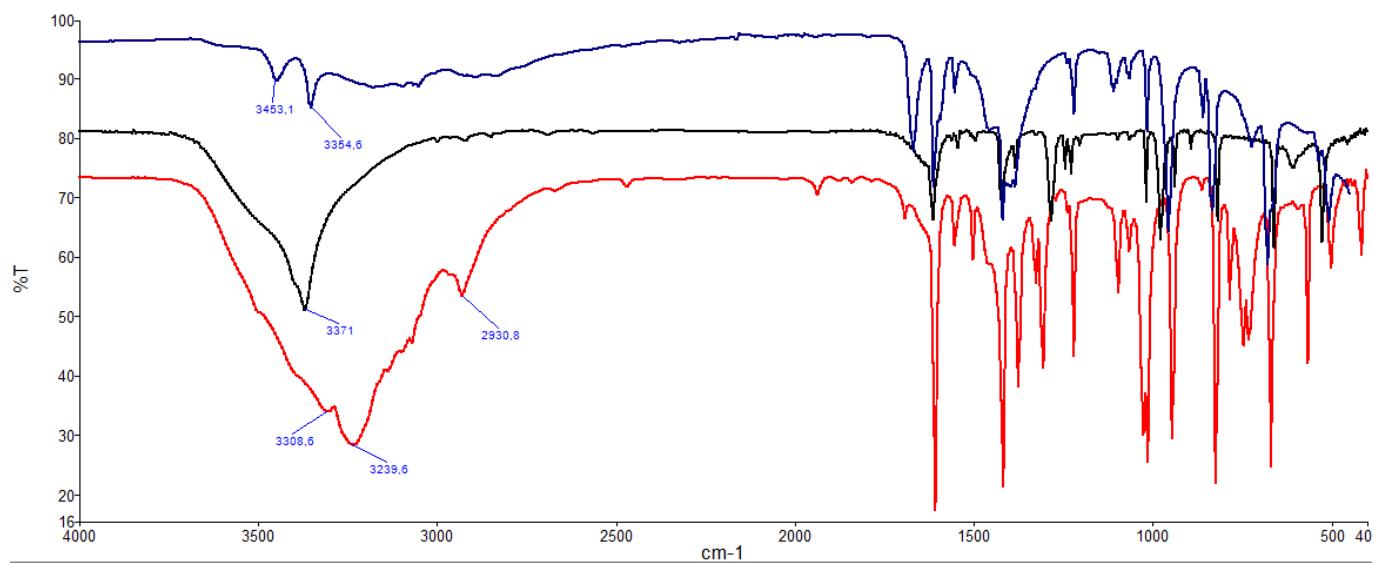
Slika D10. IR spektar  $[\text{CdBr}_2(4\text{-NH}_2\text{oxy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$  (crveno) i 4-NH<sub>2</sub>oxy (crno)



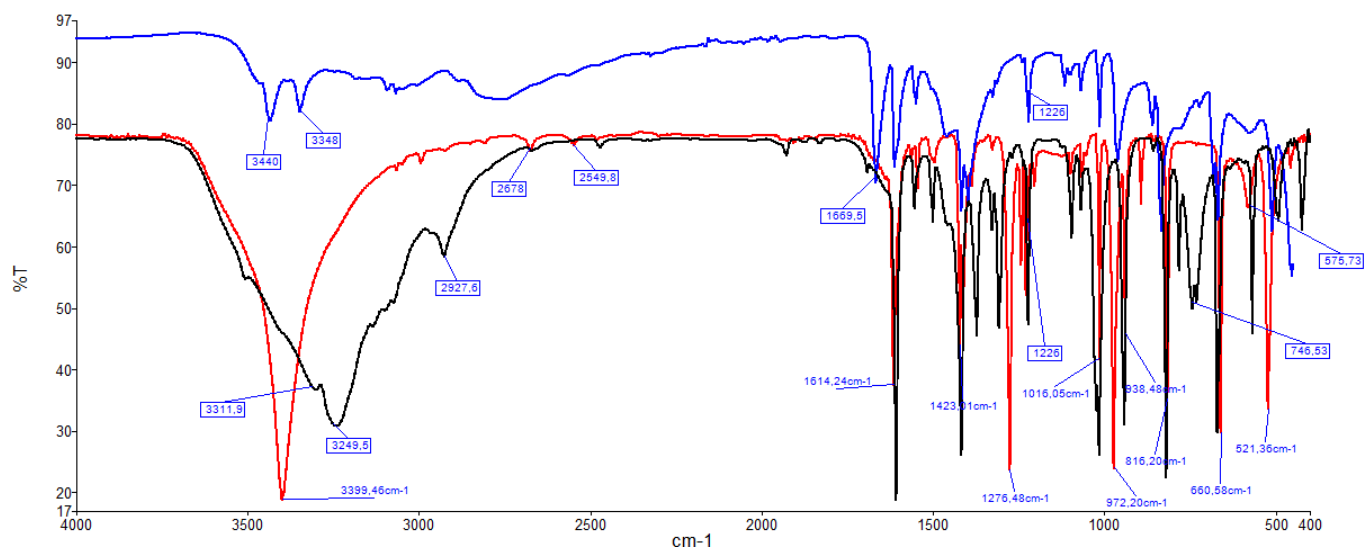
Slika D11. IR spektar  $[\text{CdI}_2(4\text{-NH}_2\text{oxy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$  (crveno) i 4-NH<sub>2</sub>oxy (crno)



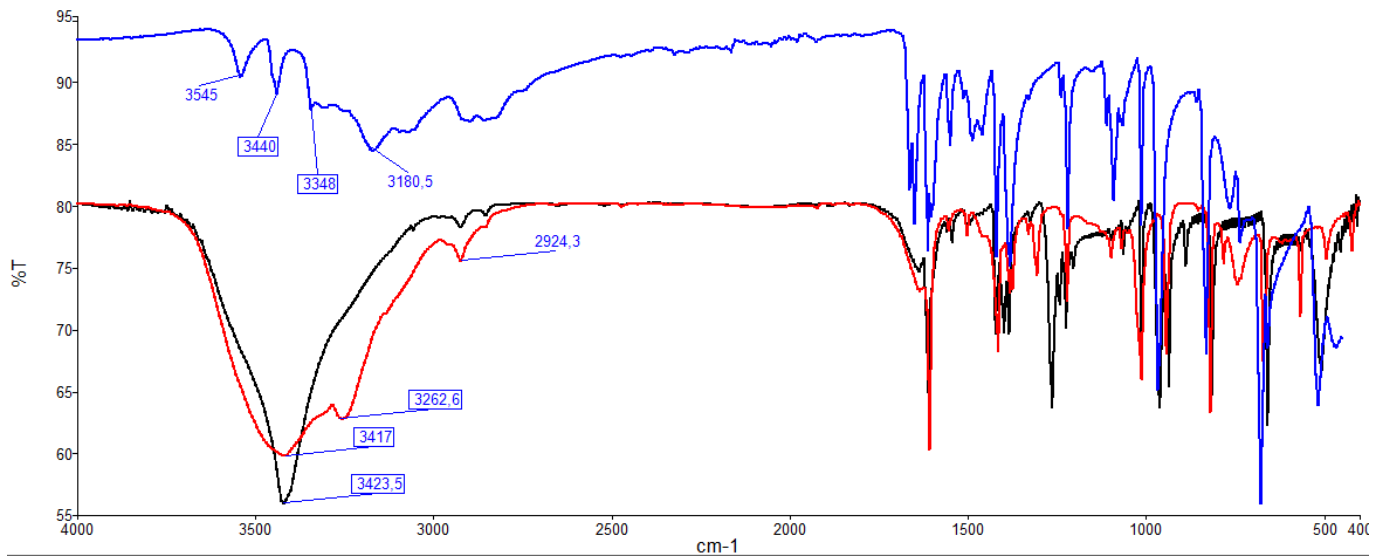
Slika D12. IR spektar  $[\text{CdCl}_2(4\text{-NH}_2\text{oxy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$  (crveno),  $[\text{CdBr}_2(4\text{-NH}_2\text{oxy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$  (crno) i  $[\text{CdI}_2(4\text{-NH}_2\text{oxy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$  (plavo)



Slika D13. IR spektar  $[\text{CdCl}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  (crno),  $[\text{CdCl}_2(4\text{-Meoxy})_2]_n$  (crveno) i  $[\text{CdCl}_2(4\text{-NH}_2\text{oxpy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$  (plavo).



Slika D14. IR spektar  $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  (crveno),  $[\text{CdBr}_2(4\text{-Meoxy})_2]_n$  (crno) i  $[\text{CdBr}_2(4\text{-NH}_2\text{oxpy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$  (plavo).



Slika D15. IR spektar  $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$  (crno),  $[\text{CdI}_2(4\text{-Meoxy})_2]_n$  (crveno) i  $[\text{CdI}_2(4\text{-NH}_2\text{oxy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$  (plavo).

Tablica D1. Kristalografski podatci za  $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ .

Kemijska formula	$[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$
Molekulska masa	610,469
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$C2/m$
$a / \text{Å}$	24,8440(17)
$b / \text{Å}$	4,1731(3)
$c / \text{Å}$	8,2522(6)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	98,397(7)
$\gamma / ^\circ$	90
$V / \text{Å}^3$	846,39(11)
$Z$	2
$R [I \geq 2\sigma(I)]$	0,0214
$wR [I \geq 2\sigma(I)]$	0,0481

Tablica D2. Vezne udaljenosti u kristalnoj strukturi  $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ .

Kemijska veza	$d / \text{Å}$
Cd1—I1	2,9980(2)
Cd1—N1	2,358(3)

Tablica D3. Vrijednosti kutova u kristalnoj strukturi  $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ .

Kut	Vrijednost kuta / °
$\text{Cd1}^a\text{—I1—Cd1}$	88,212(9)
$\text{N1}^b\text{—Cd1—I1}$	90,96(6)
$\text{N1—Cd1—I1}$	89,04(6)
$\text{I1}^c\text{—Cd1—I1}$	88,212(9)
$\text{I1—Cd1—I1}^d$	91,788(9)

Simetrijski operatori: (a)  $x, y+1, z$ ; (b)  $-x+1, -y+2, -z+1$ ; (c)  $x, y-1, z$ ; (d)  $x+1, -y+3, z+1$ .

Tablica D4. Geometrija vodikovih veza u kristalnoj strukturi  $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ .

Vodikova interakcija	$d(\text{D—H})/\text{Å}$	$d(\text{H}\cdots\text{A})/\text{Å}$	$d(\text{D}\cdots\text{A})/\text{Å}$	$\angle(\text{D—H}\cdots\text{A})/\text{Å}$	Simetrijski operator primjenjen na akceptor (A)
$\text{O1—H1B}\cdots\text{I1}$	0,82	2,72	3,491(3)	156,1	$x+1/2, y-1/2, z$ $-x+3/2, -y+3/2, -z$
$\text{C6—H6}\cdots\text{O1}$	0,93	2,71	3,328(4)	125,0	$-x+3/2, -y+2, -z$ $-x+3/2, y-1/2, -z$ $-x+3/2, y+1/2, -z$
$\text{C5—H5}\cdots\text{I1}$	0,93	3,30	3,797(4)	115,9	$x, y-1, z$

Tablica D5. Kristalografski podatci za  $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ .

Kemijska formula	$[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$
Molekulska masa	516,219
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$I2/a$
$a / \text{Å}$	24,026(2)
$b / \text{Å}$	3,9266(3)
$c / \text{Å}$	16,9514(14)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	100,831(8)
$\gamma / ^\circ$	90
$V / \text{Å}^3$	1570,71
$Z$	4
$R [I \geq 2\sigma(I)]$	0,0214
$wR [I \geq 2\sigma(I)]$	0,0481

Tablica D6. Vezne udaljenosti u kristalnoj strukturi  $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ .

Kemijska veza	$d / \text{Å}$
Cd1—Br1	2,330(5)
Cd1 <sup>a</sup> —Br1	2.8194(10)
Cd1 <sup>b</sup> —Br1	2,7734(10)
Cd1—N1	2,330(5)

Simetrijski operatori: (a)  $x, y+1, z$ ; (b)  $-x+1/2, y, -z+1$ ;

Tablica D7. Vrijednosti kutova u kristalnoj strukturi  $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ .

Kut	Vrijednost kuta / °
N1—Cd1—N1	177,4(3)
Cd1—Br1 <sup>a</sup> —Cd1	89,185(19)
N1—Cd1—Br1	91,55(13)
N1—Cd1 <sup>b</sup> —Br1	90,27(13)
N1—Cd1 <sup>c</sup> —Br1	89,70(13)
N1—Cd1 <sup>d</sup> —Br1	88,45(13)
Br1—Cd1 <sup>a</sup> —Br1	91,77(4)
I1—Cd1 <sup>c</sup> —I1	89,185(19)

Simetrijski operatori: (a)  $x, y-1, z$ ; (b)  $-x+1/2, y, -z+1$ ; (c)  $x, y+1, z$ ; (d)  $-x+1/2, y+1, -z+1$ .

Tablica D8. Geometrija vodikovih veza u kristalnoj strukturi  $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ .

Vodikova interakcija	$d(\text{D-H})/\text{Å}$	$d(\text{H}\cdots\text{A})/\text{Å}$	$d(\text{D}\cdots\text{A})/\text{Å}$	$\angle(\text{D-H}\cdots\text{A})/\text{Å}$	Simetrijski operator primjenjen na akceptor (A)
O1—H1 $\cdots$ Br1	0,82	2,49	3,286(5)	163,0	$-x+1, -y+1, -z+1$
C6—H6 $\cdots$ O1	0,93	2,56	3,402(9)	150,0	$-x+1, y+1/2, -z+1/2$



Tablica D9. Kristalografski podatci za  $[\text{CdCl}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ .

Kemijska formula	$[\text{CdCl}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$
Molekulska masa	427,311
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$I2/c$
$a / \text{Å}$	17,254(3)
$b / \text{Å}$	3,8302(6)
$c / \text{Å}$	23,405(4)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	102,381(15)
$\gamma / ^\circ$	90
$V / \text{Å}^3$	1510,78
$Z$	4
$R [I \geq 2\sigma(I)]$	0,0214
$wR [I \geq 2\sigma(I)]$	0,0481

Tablica D10. Vezne udaljenosti u kristalnoj strukturi  $[\text{CdCl}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ .

Kemijska veza	$d / \text{Å}$
$\text{Cd1}^a - \text{Cl1}$	2,6562(13)
$\text{Cd1}^b - \text{Cl1}$	2,6903(13)
$\text{Cd1} - \text{N2}$	2,320(5)
$\text{Cd1}^c - \text{N2}$	2,320(5)

Simetrijski operatori: (a)  $x, y+1, z$ ; (b)  $-x+1, y+1, -z+1/2$ ; (c)  $-x+1, y, -z+1/2$

Tablica D11. Vrijednosti kutova u kristalnoj strukturi [CdCl<sub>2</sub>(4-Hoxpy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>.

Kut	Vrijednost kuta / °
Cd1 <sup>a</sup> —Cl1—Cd1	91,51(4)
N2 <sup>b</sup> —Cd1—N2	176,96(17)
N2—Cd1 <sup>c</sup> —Cl1	90,65(10)
N2—Cd1 <sup>d</sup> —Cl1	91,51(10)
N2—Cd1—Cl1	89,33(10)
N2—Cd1 <sup>e</sup> —Cl1	88,48(10)
Cl1 <sup>d</sup> —Cd1 <sup>c</sup> —Cl1	89,20(5)
Cl1 <sup>d</sup> —Cd1—Cl1	91,51(4)
Cl1 <sup>e</sup> —Cd1—Cl1	87,77(5)
Cl1 <sup>e</sup> —Cd1—Cl1	179,29(3)

Simetrijski operatori: (a)  $x, y-1, z$ ; (b)  $-x+1, y, -z+1/2$ ; (c)  $-x+1, y+1, -z+1/2$ ; (d)  $x, y+1, z$ ; (e)  $-x+1, y, -z+1/2$

Tablica D12. Geometrija vodikovih veza u kristalnoj strukturi [CdCl<sub>2</sub>(4-Hoxpy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>.

Vodikova interakcija	$d(D-H)/\text{Å}$	$d(H\cdots A)/\text{Å}$	$d(D\cdots A)/\text{Å}$	$\angle(D-H\cdots A)/\text{Å}$	Simetrijski operator primjenjen na akceptor (A)
O1—H1A $\cdots$ Cl1	0,82	2,35	3,152(4)	165,0	$x-1/2, -y+1, z+1$
C6—H6 $\cdots$ O1	0,93	2,52	3,389(7)	155,0	$-x+1, y-1/2, -z+3/2$

Tablica D13. Kristalografski podatci za  $[\text{CdI}_2(4\text{-Meoxy})_2]_n$ .

Kemijska formula	$[\text{CdI}_2(4\text{-Meoxy})_2]_n$
Molekulska masa	638,219
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$P2/c$
$a / \text{Å}$	15,291(2)
$b / \text{Å}$	4,1425(5)
$c / \text{Å}$	15,670(3)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	103,849(18)
$\gamma / ^\circ$	90
$V / \text{Å}^3$	963,73
$Z$	2
$R [I \geq 2\sigma(I)]$	0,0214
$wR [I \geq 2\sigma(I)]$	0,0481

Tablica D14. Vezne udaljenosti u kristalnoj strukturi  $[\text{CdI}_2(4\text{-Meoxy})_2]_n$ .

Kemijska veza	$d / \text{Å}$
Cd1—I1	3,0033(7)
Cd1 <sup>a</sup> —I1	2,9385(7)
Cd1—N1	2,366(5)

Simetrijski operatori: (a)  $x, y+1, z$

Tablica D15. Vrijednosti kutova u kristalnoj strukturi [CdI<sub>2</sub>(4-Meoxpy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>.

Kut	Vrijednost kuta / °
Cd1 <sup>a</sup> —I1—Cd1	88,395(18)
N1—Cd1 <sup>b</sup> —N1	176,3(3)
N1—Cd1 <sup>c</sup> —I1	91,74(14)
N1—Cd1 <sup>d</sup> —I1	90,82(14)
N1—Cd1—I1	89,14(14)
N1 <sup>b</sup> —Cd1—I1	88,24(14)
I1 <sup>c</sup> —Cd1 <sup>b</sup> —I1	92,89(3)
I1 <sup>c</sup> —Cd1—I1	88,395(18)
I1—Cd1 <sup>b</sup> —I1	90,32(3)
I1 <sup>d</sup> —Cd1—I1	178,71(2)

Simetrijski operatori: (a)  $x, y-1, z$ ; (b)  $-x+1, y, -z+1/2$ ; (c)  $x, y+1, z$ ; (d)  $-x+1, y+1, -z+1/2$

Tablica D16. Geometrija vodikovih veza u kristalnoj strukturi [CdI<sub>2</sub>(4-Meoxpy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>.

Vodikova interakcija	$d(D-H)/\text{Å}$	$d(H\cdots A)/\text{Å}$	$d(D\cdots A)/\text{Å}$	$\angle(D-H\cdots A)/\text{Å}$	Simetrijski operator primjenjen na akceptor (A)
O1—H1 $\cdots$ N2	0,82	2,13	2,820(10)	142,0	$-x+2, -y, -z+1$

Tablica D17. Kristalografski podatci za  $[\text{CdBr}_2(4\text{-NH}_2\text{oxpy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$ .

Kemijska formula	$[\text{CdBr}_2(4\text{-NH}_2\text{oxpy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$
Molekulska masa	516,219
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/c$
$a / \text{Å}$	7,9049(12)
$b / \text{Å}$	3,8981(5)
$c / \text{Å}$	29,550(4)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	96,693(14)
$\gamma / ^\circ$	90
$V / \text{Å}^3$	904,351
$Z$	4
$R [I \geq 2\sigma(I)]$	0,0214
$wR [I \geq 2\sigma(I)]$	0,0481

Tablica D18. Vrijednosti kutova u kristalnoj strukturi  $[\text{CdBr}_2(4\text{-NH}_2\text{oxpy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$ .

Kut	Vrijednost kuta / $^\circ$
$\text{Cd1}-\text{I1}^a-\text{Cd1}$	89,34(3)
$\text{N1}^b-\text{Cd1}-\text{N1}$	180,0
$\text{N1}-\text{Cd1}^b-\text{Br1}$	88,25(18)
$\text{N1}-\text{Cd1}-\text{I1}$	91,75(18)
$\text{N1}^b-\text{Cd1}^c-\text{I1}$	89,42(18)
$\text{N1}-\text{Cd1}^c-\text{I1}$	90,58(18)
$\text{Br1}^b-\text{Cd1}^c-\text{Br1}$	90,65(3)
$\text{Br1}-\text{Cd1}^c-\text{Br1}$	89,35(3)
$\text{Br1}-\text{Cd1}^b-\text{B1}$	180,0

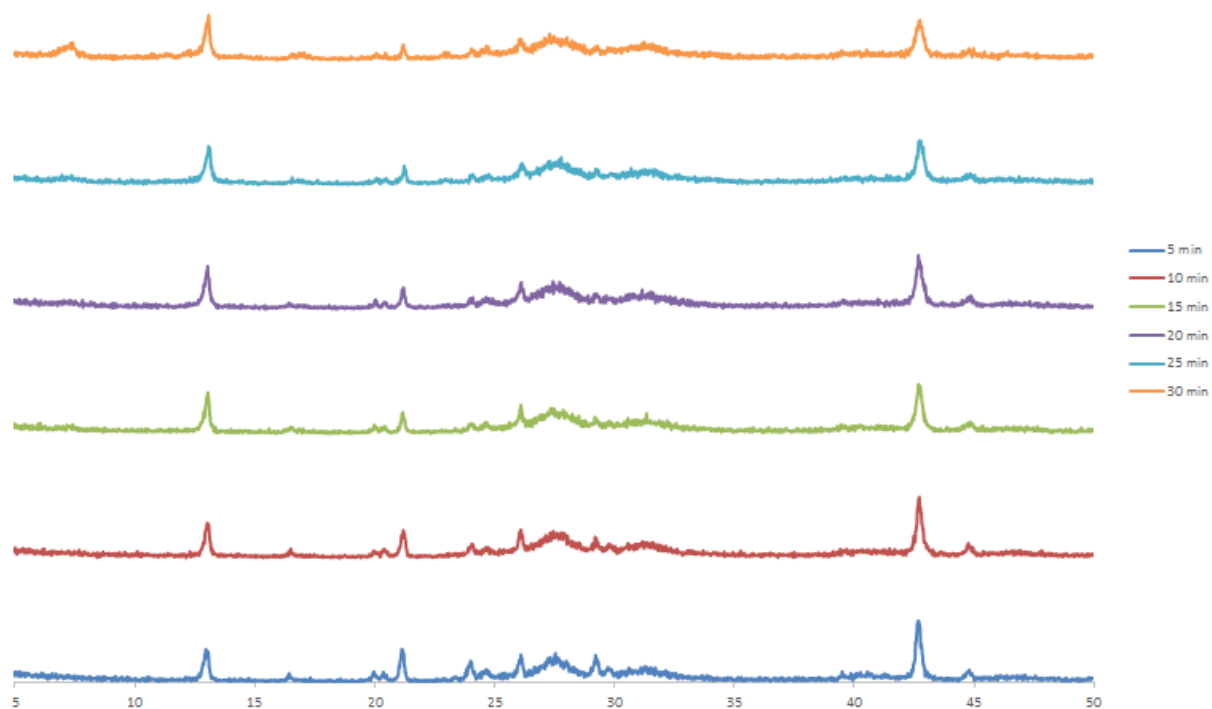
Simetrijski operatori: (a)  $x, y-1, z$ ; (b)  $-x, -y, -z$ ; (c)  $x, y+1, z$ ; (d)  $-x+1, y+1, -z+1/2$

Tablica D19. Vezne udaljenosti u kristalnoj strukturi  $[\text{CdBr}_2(4\text{-NH}_2\text{oxpy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$ .

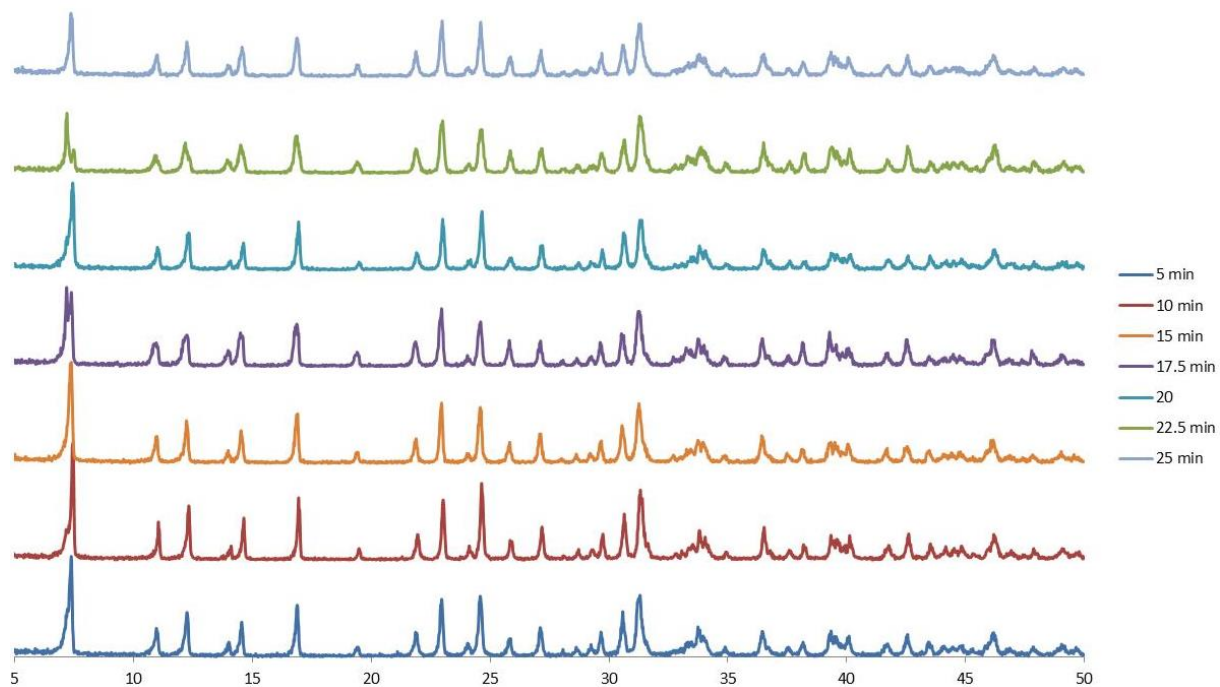
Kemijaska veza	$d / \text{Å}$
Cd1—Br1	2,7278(9)
Cd1 <sup>a</sup> —Br1	2,8160(9)
Cd1—N1	2,351(7)

Simetrijski operatori: (a)  $x, y+1, z$ Tablica D20. Geometrija vodikovih veza u kristalnoj strukturi  $[\text{CdBr}_2(4\text{-NH}_2\text{oxpy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$ .

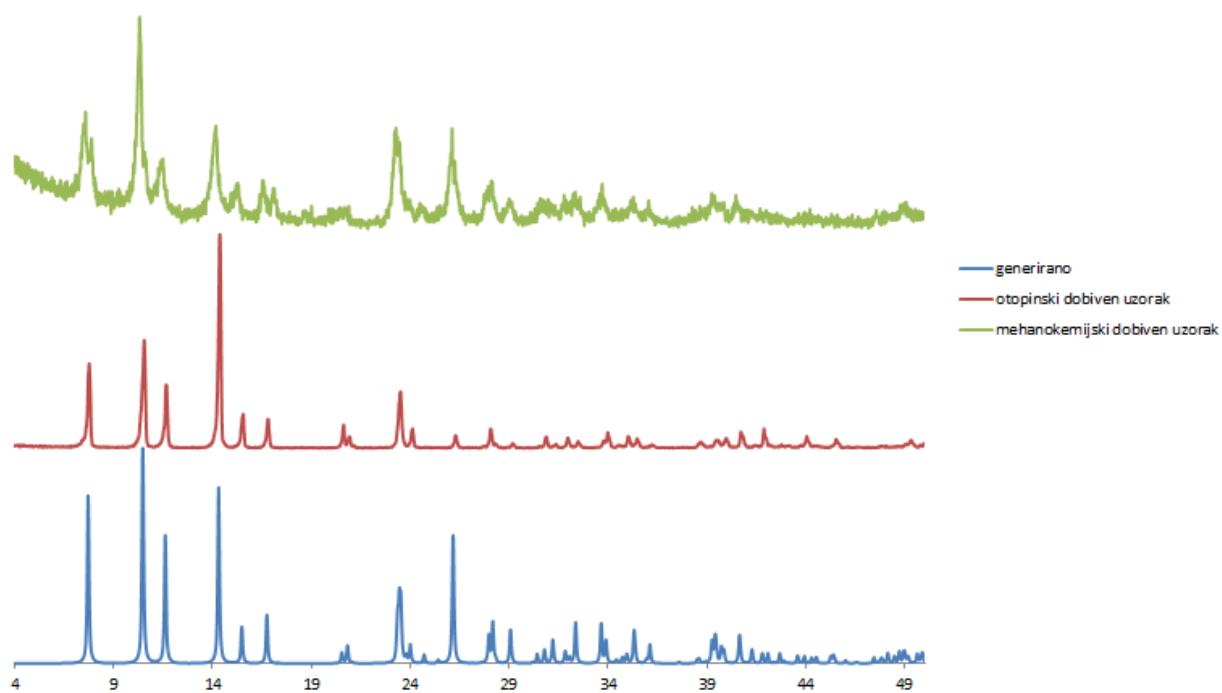
Vodikova interakcija	$d(\text{D-H})/\text{Å}$	$d(\text{H}\cdots\text{A})/\text{Å}$	$d(\text{D}\cdots\text{A})/\text{Å}$	$\angle(\text{D-H}\cdots\text{A})/\text{Å}$	Simetrijski operator primjenjen na akceptor (A)
N3—H32 $\cdots$ O2	0,88(2)	2,29(4)	3,104(10)	156(8)	$-x+2, y+1/2, -z+1/2$
N3—H32 $\cdots$ Br1	0,88(2)	2,79(3)	3,656(8)	172(8)	$x+1, y+1, z$
O1—H1A $\cdots$ N2	0,84	1,90	2,706(8)	160,9	$-x+1, y+1/2, -z+1/2$
O2—H21 $\cdots$ O1	0,84(2)	2,07(4)	2,865(9)	157(10)	$x, y, z$
O2—H22 $\cdots$ O2	0,84(2)	2,06(4)	2,852(10)	158(10)	$-x+2, y-1/2, -z+1/2$
C4—H4 $\cdots$ O2	0,95	2,55	3,463(12)	161,1	$-x+1, y+1/2, -z$



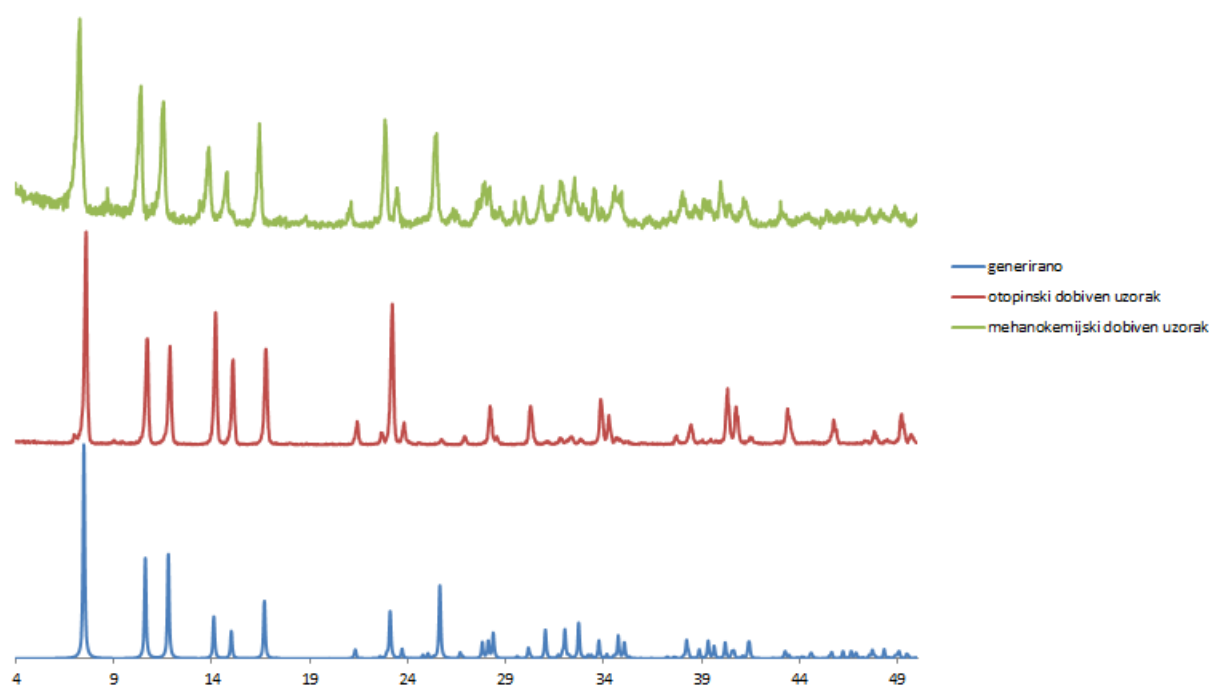
Slika D16. Difraktogram polikristalnog uzorka  $[\text{CdI}_2(4\text{Hoxpy})_2]_n$ . Optimizacija NG mljevenja.



Slika D17. Difraktogram polikristalnog uzorka  $[\text{CdI}_2(4\text{Hoxpy})_2]_n$ . Optimizacija LAG mljevenja.

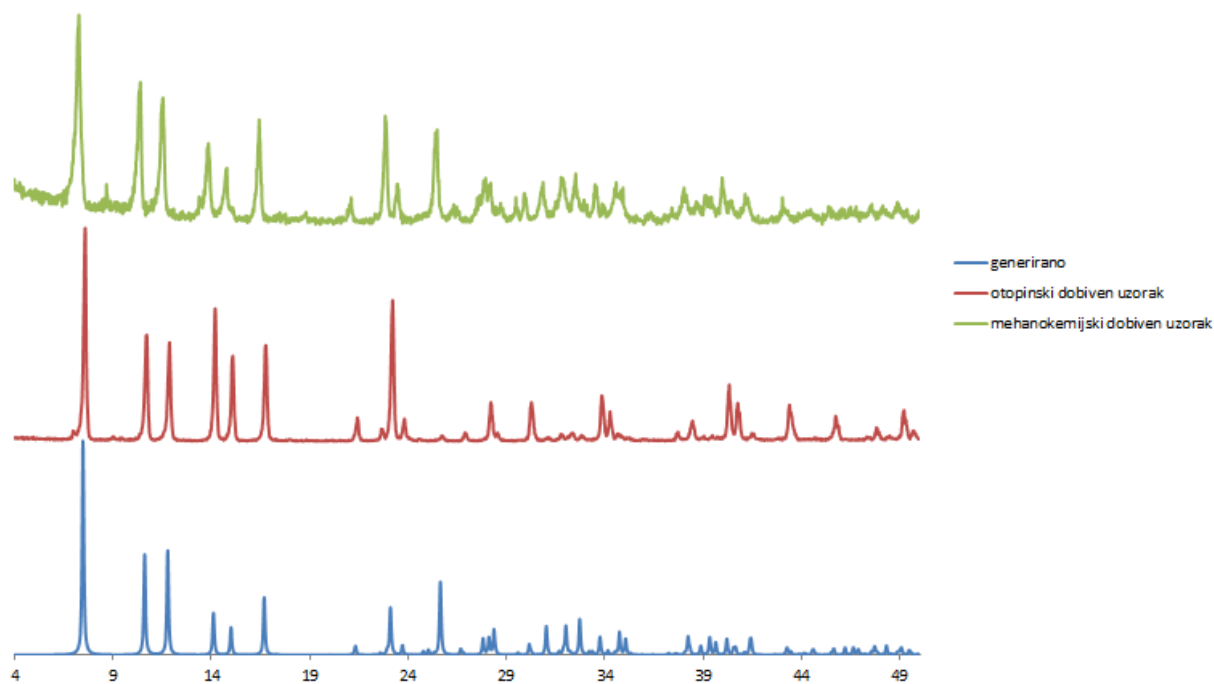


Slika D18. Difraktogram polikristalnog uzorka  $[\text{CdCl}_2(4\text{Hoxpy})_2]_n$ .

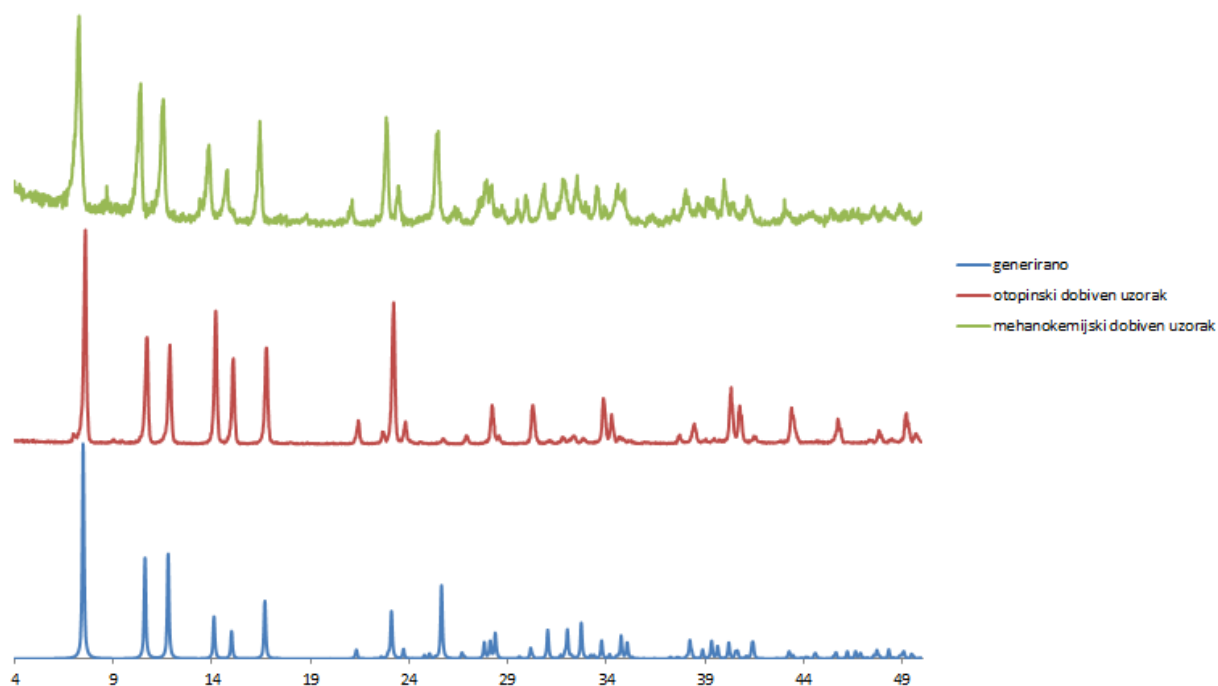


Slika D19. Difraktogram polikristalnog uzorka  $[\text{CdBr}_2(4\text{Hoxpy})_2]_n$ .

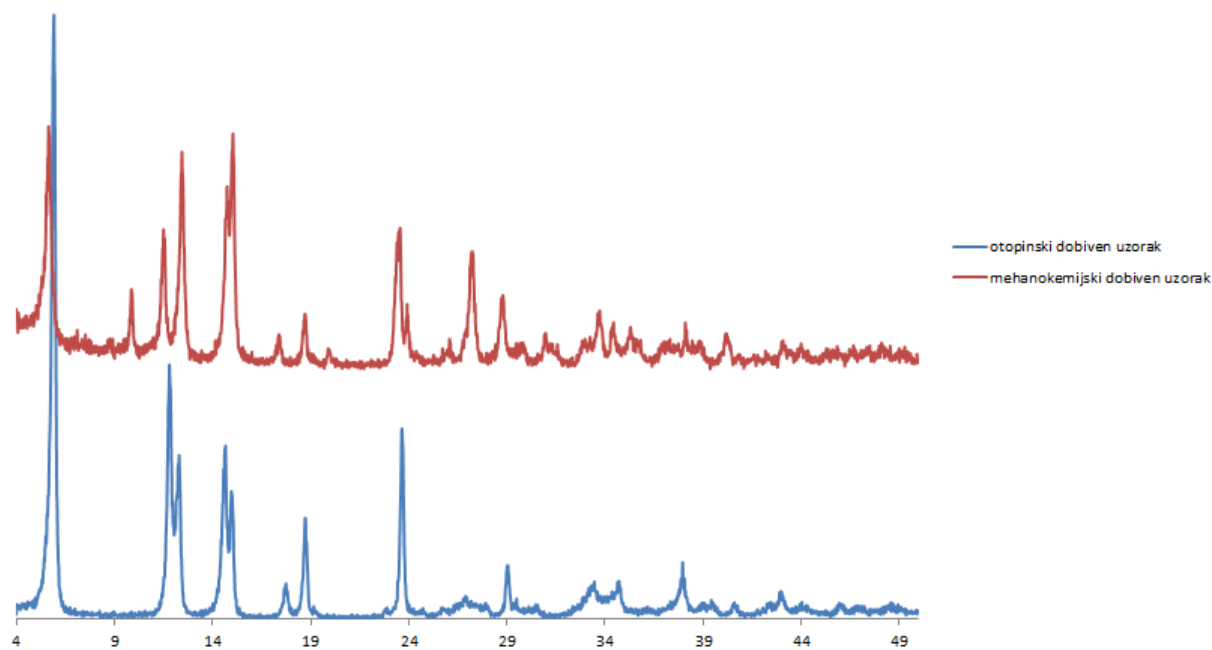




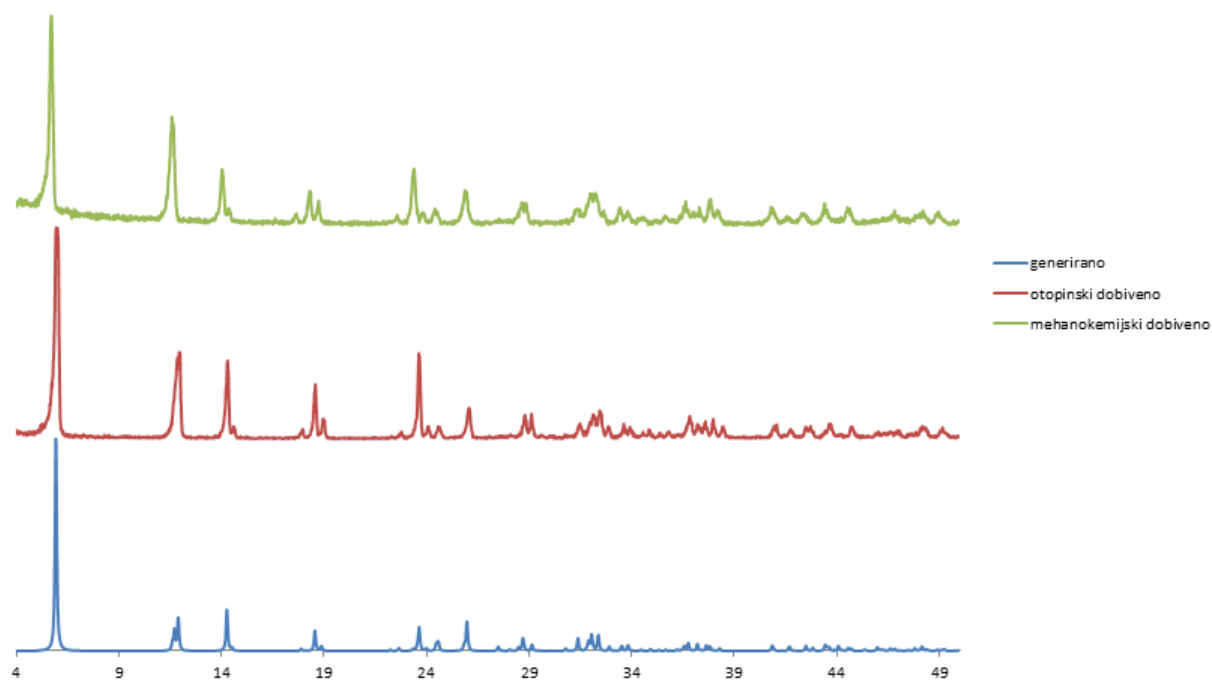
Slika D20. Difraktogram polikristalnog uzorka  $[\text{CdI}_2(4\text{Hoxpy})_2]_n$ .



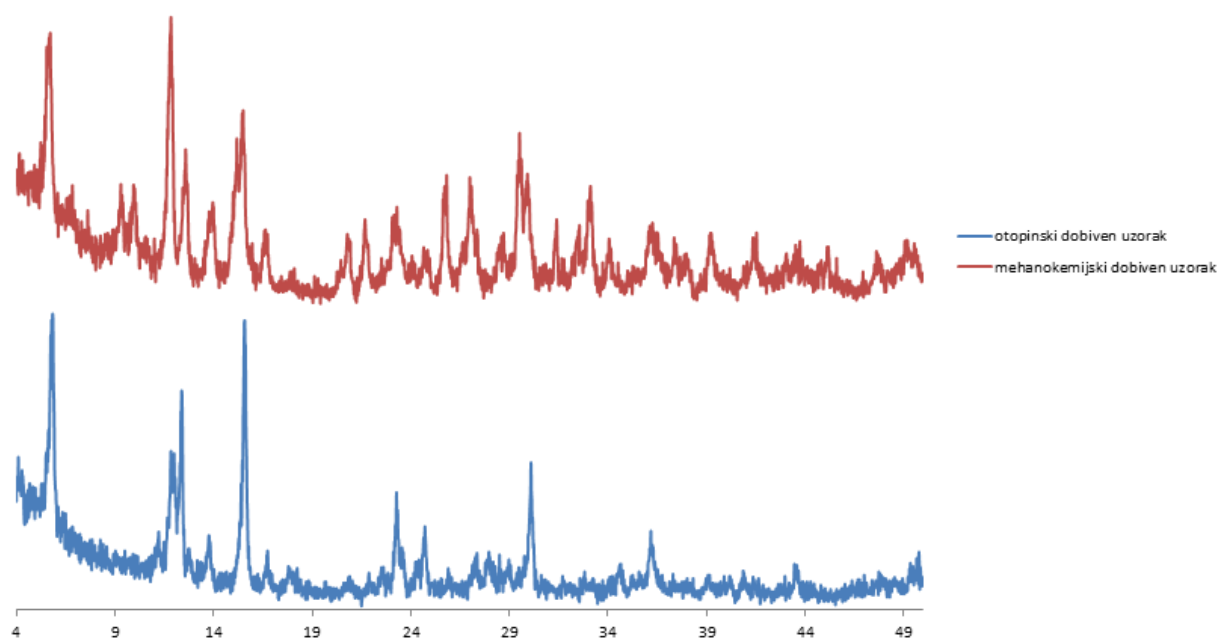
Slika D21. Difraktogram polikristalnog uzorka  $[\text{CdCl}_2(4\text{Meoxy})_2]_n$ .



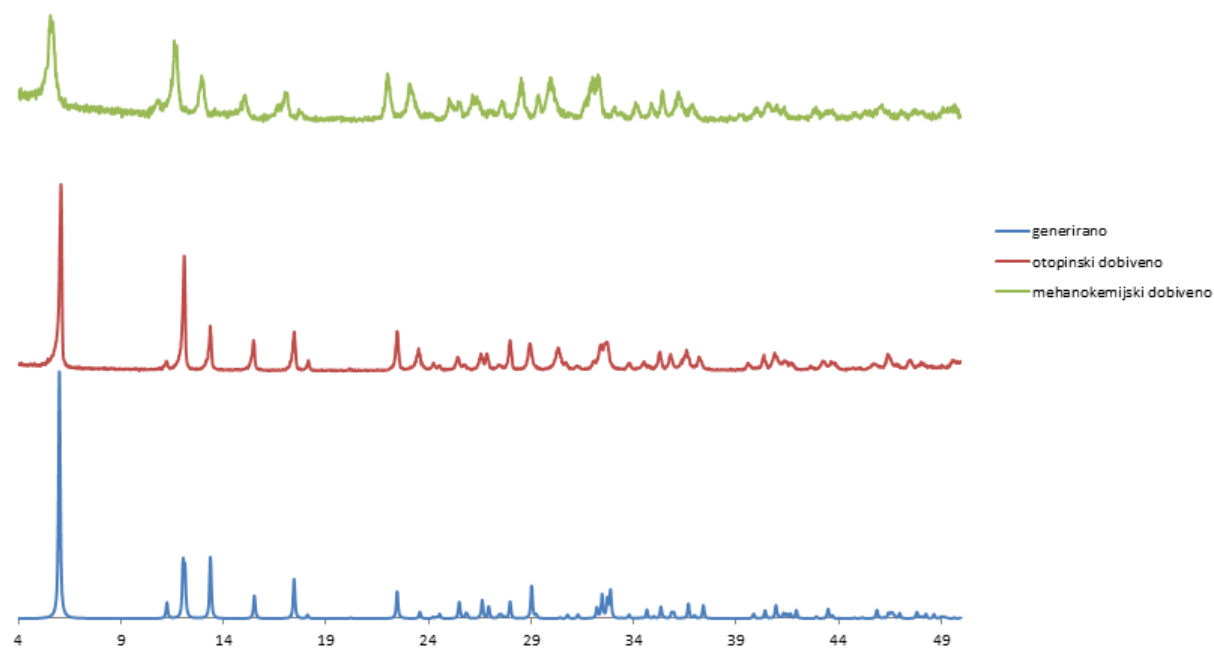
Slika D22. Difraktogram polikristalnog uzorka  $[\text{CdBr}_2(4\text{Meoxy})_2]_n$ .



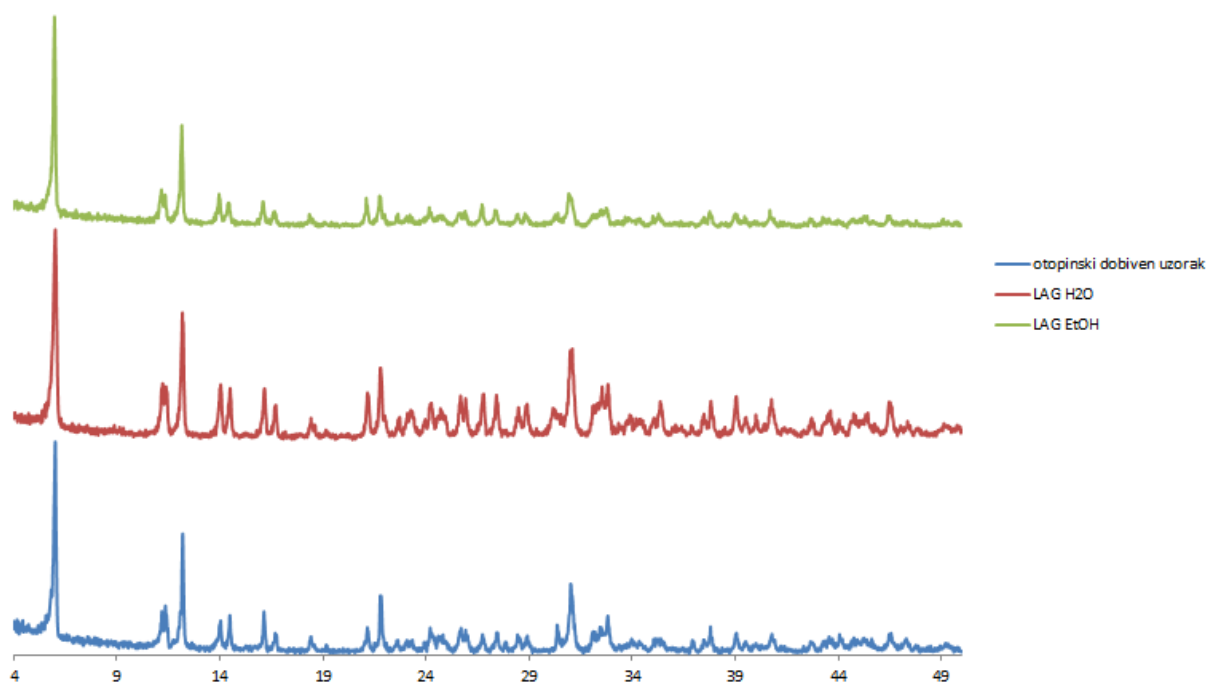
Slika D23. Difraktogram polikristalnog uzorka  $[\text{CdI}_2(4\text{Meoxy})_2]_n$ .



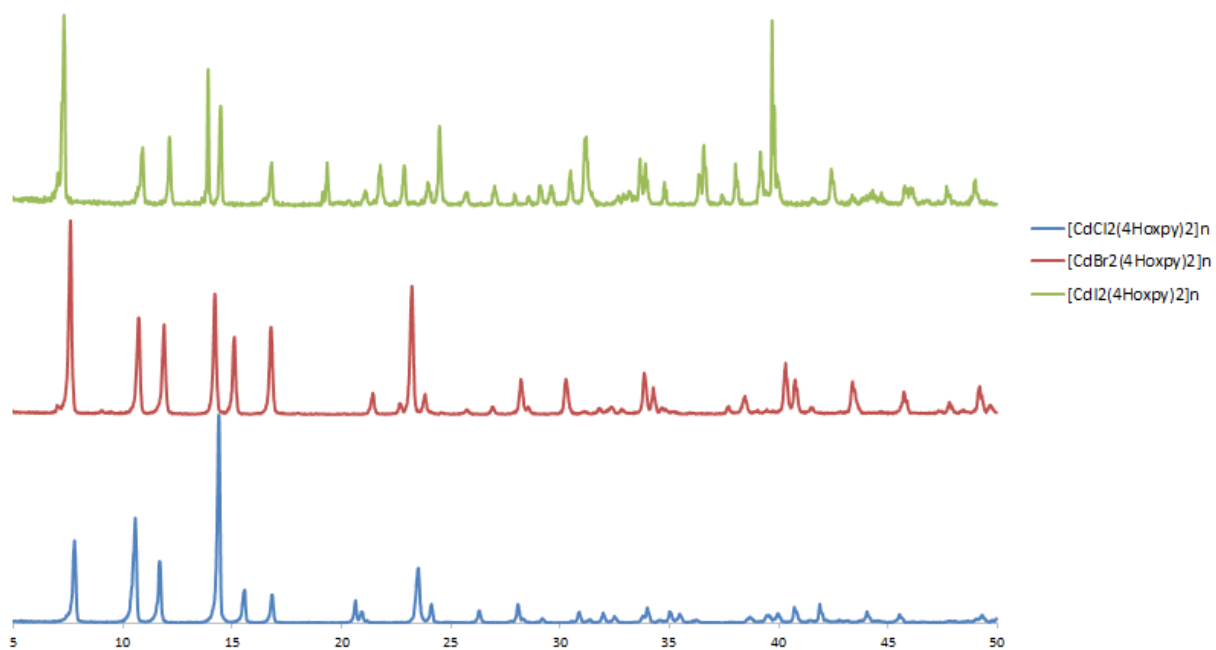
Slika D24. Difraktogram polikristalnog uzorka  $[\text{CdCl}_2(4\text{NH}_2\text{oxpy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$ .



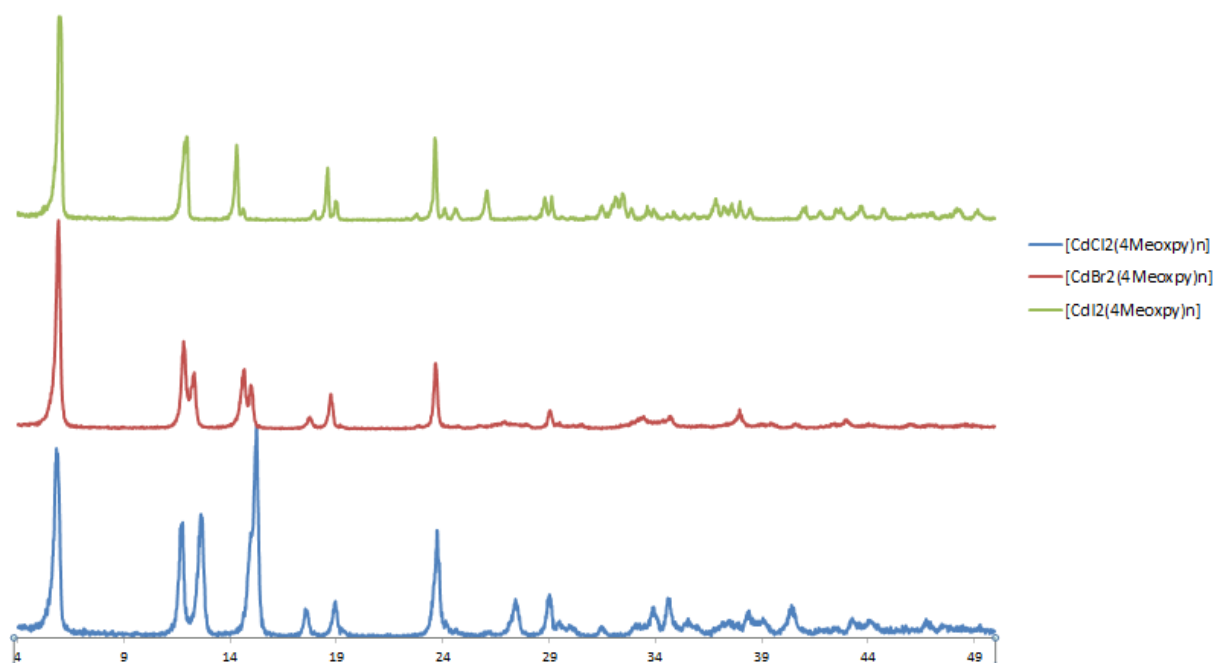
Slika D25. Difraktogram polikristalnog uzorka  $[\text{CdBr}_2(4\text{NH}_2\text{oxpy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$ .



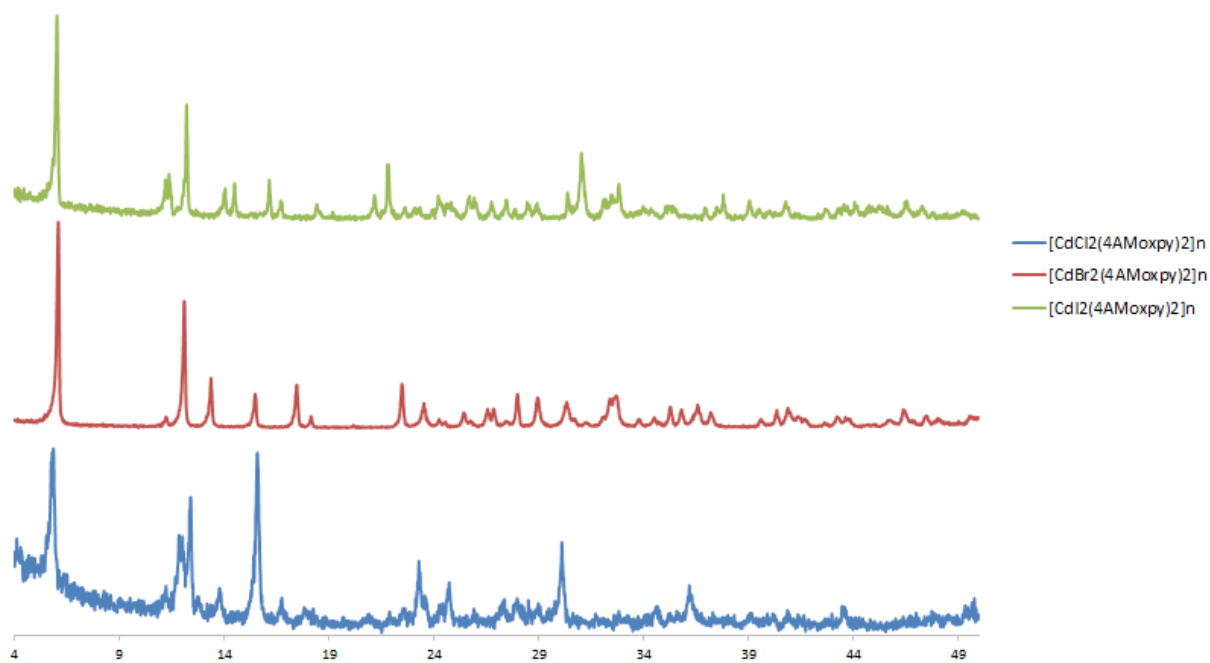
Slika D26. Difraktogram polikristalnog uzorka  $[\text{CdI}_2(4\text{NH}_2\text{oxpy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$ .



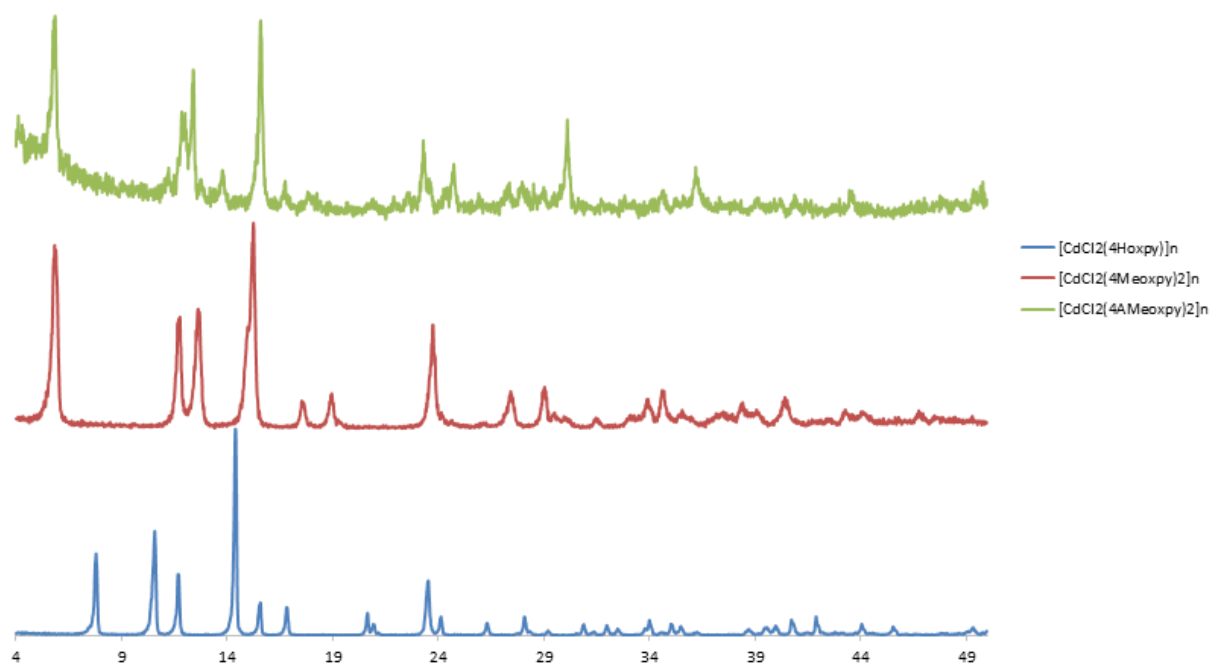
Slika D27. Difraktogram polikristalnog uzorka serije  $[\text{CdX}_2(4\text{Hoxpy})_2]_n$  dobiveno otopinski.



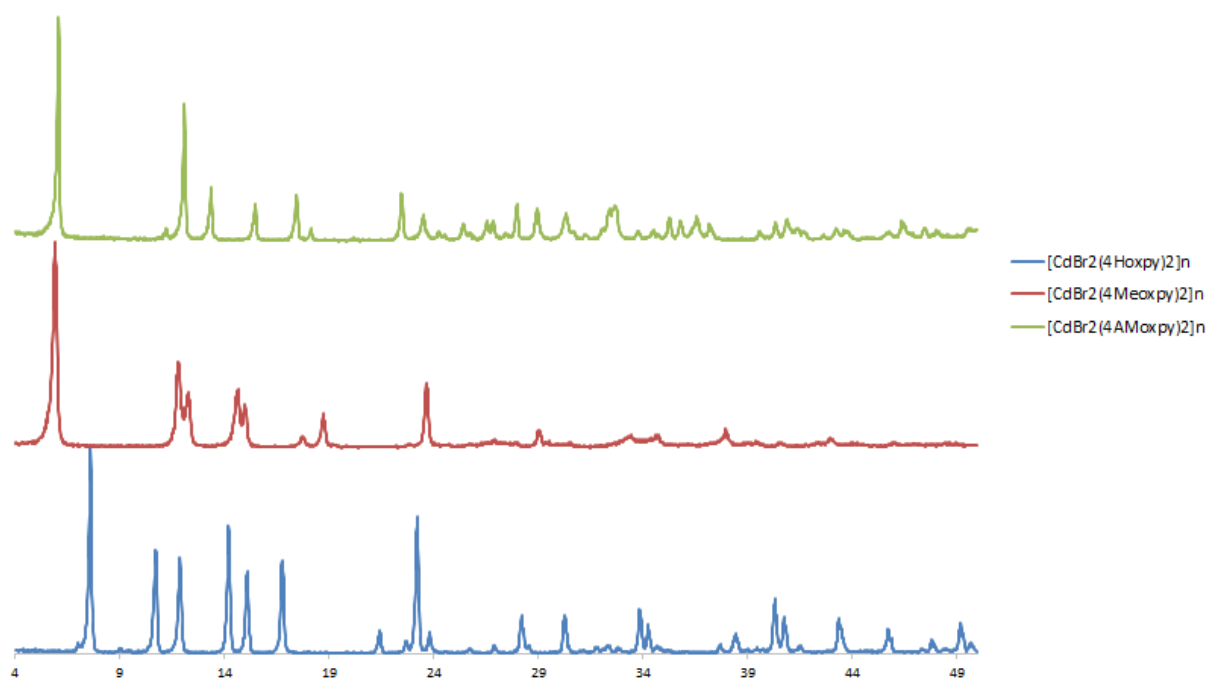
Slika D28. Difraktogram polikristalnog uzorka serije  $[\text{CdX}_2(4\text{-Meoxpy})_2]_n$  dobiveno otopinski.



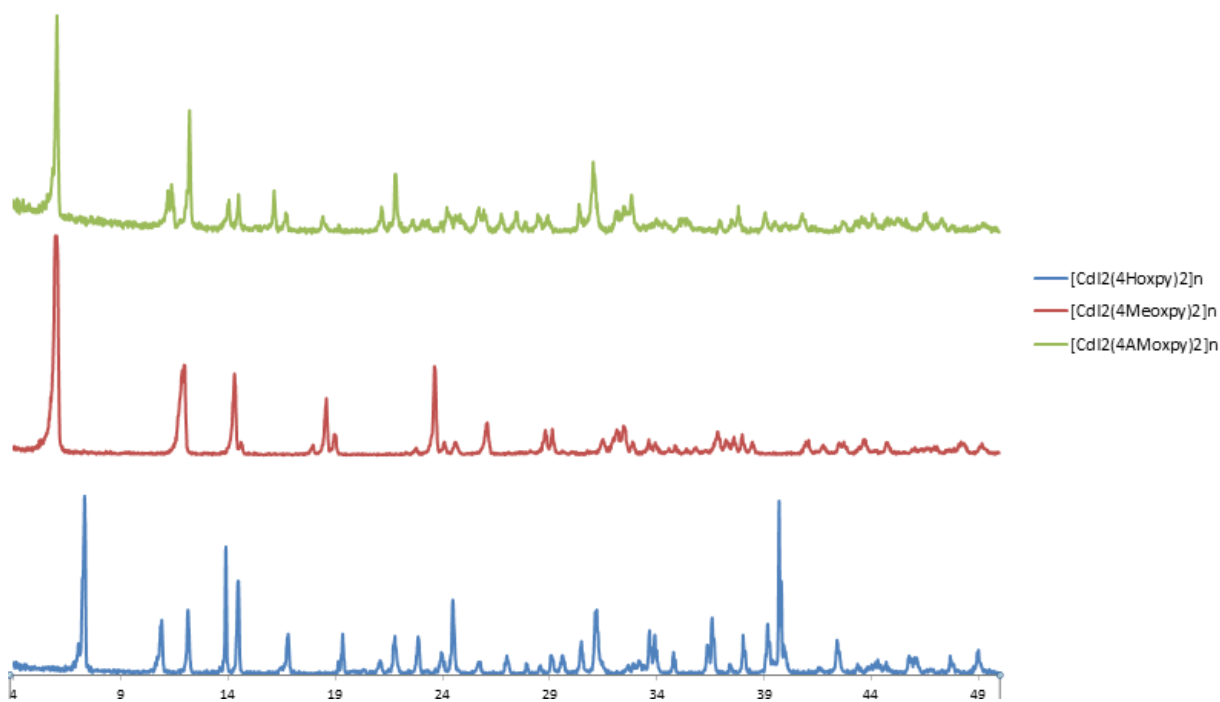
Slika D29. Difraktogram polikristalnog uzorka serije  $[\text{CdX}_2(4\text{NH}_2\text{oxpy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$  dobiveno otopinski.



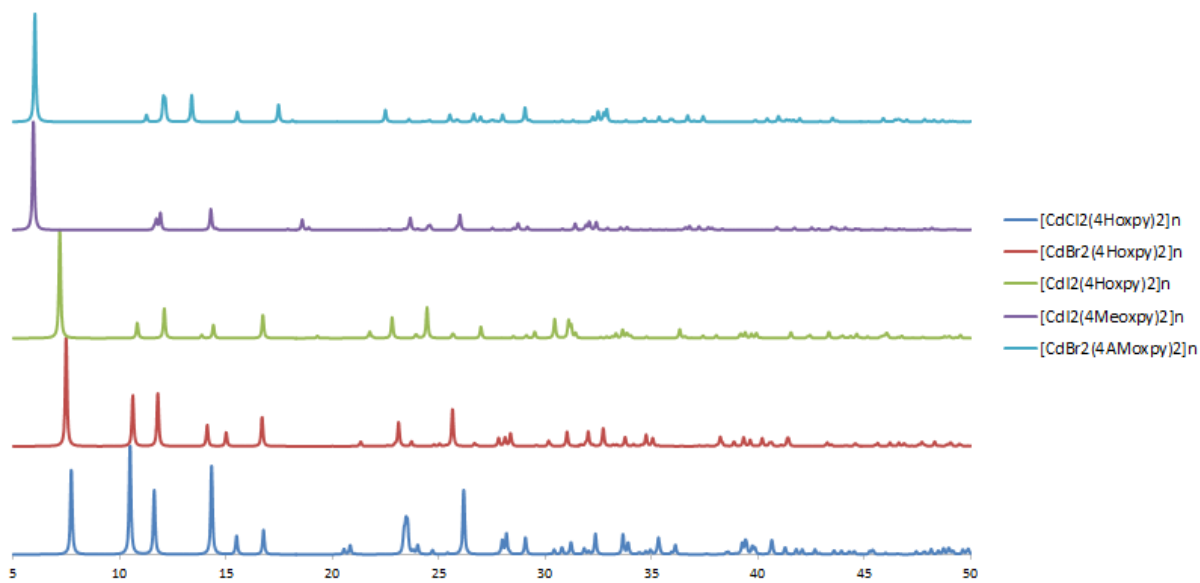
Slika D30. Difraktogram polikristalnog uzorka serije  $[\text{CdCl}_2(\text{L})_2]_n$  dobiveno otopinski.



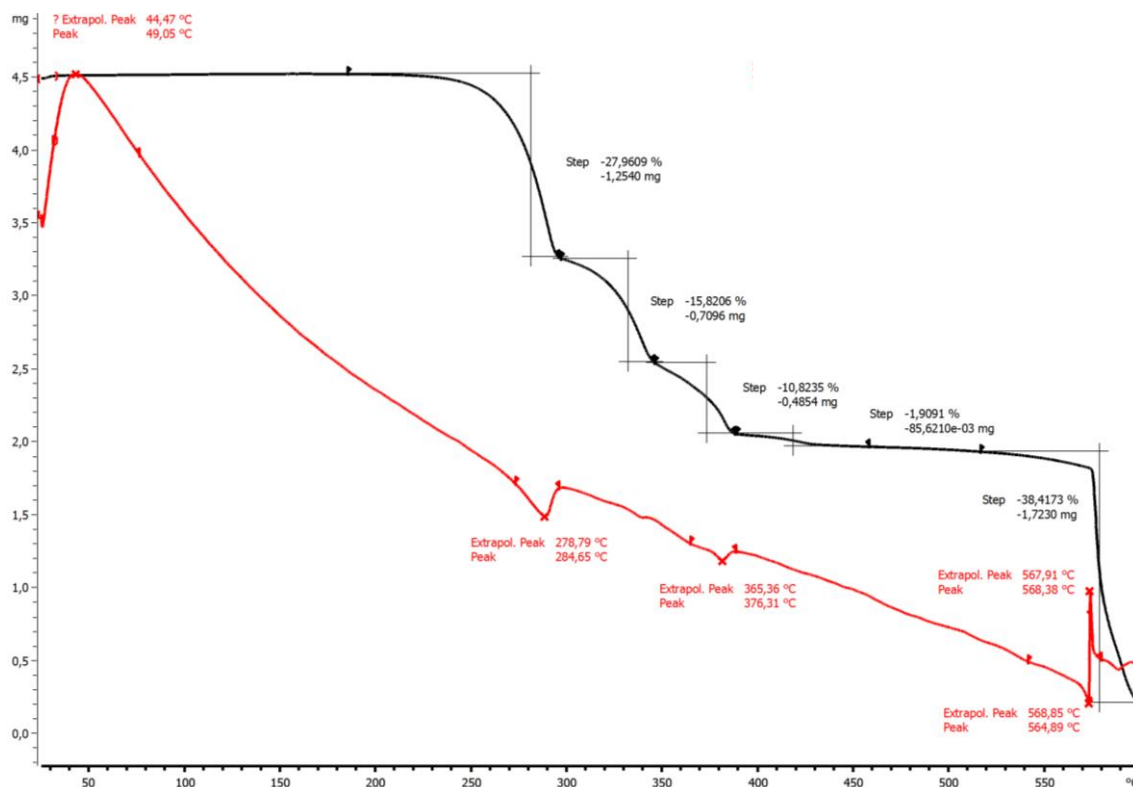
Slika D31. Difraktogram polikristalnog uzorka serije  $[\text{CdBr}_2(\text{L})_2]_n$  dobiveno otopinski.



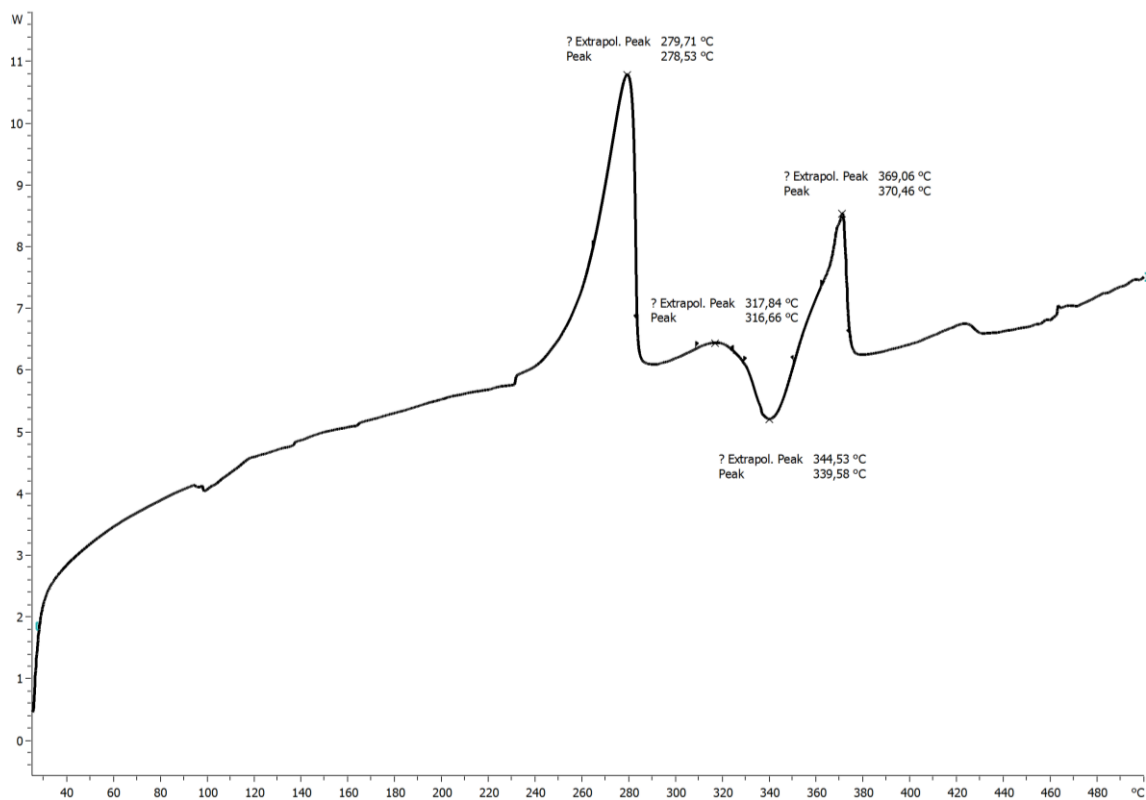
Slika D32. Difraktogram polikristalnog uzorka serije [CdI<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> dobiveno otopinski.



Slika D33. Izračunati difraktogrami spojeva na temelju riješene kristalne strukture jediničkog kristala.

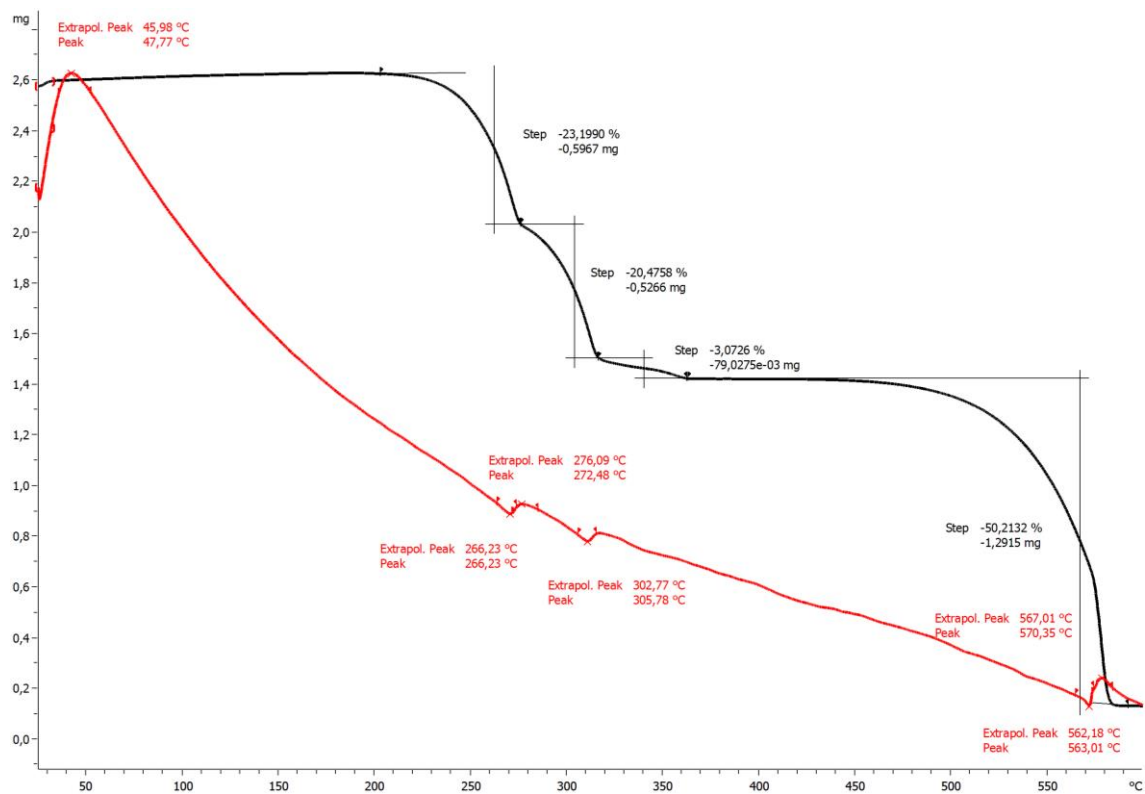


Slika D34. TG (crno) i TGA (crveno) krivulja za spoj  $[\text{CdCl}_2(4\text{Hoxpy})_2]_n$ .

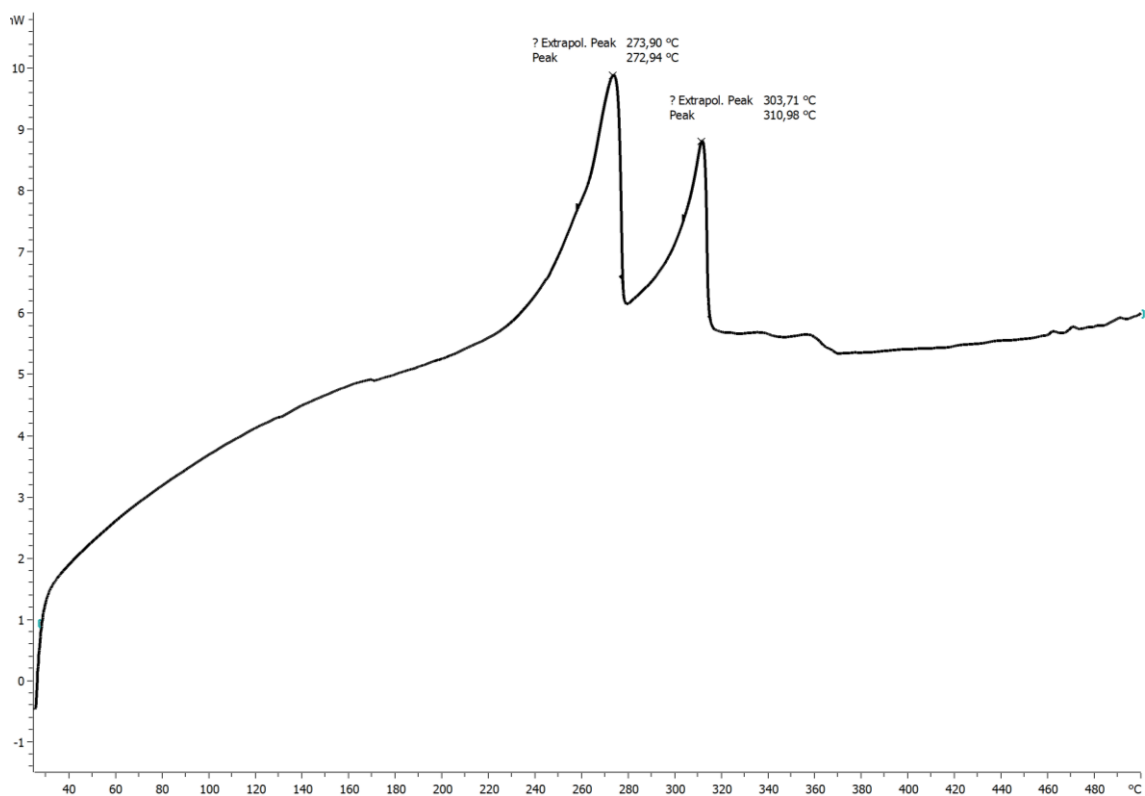


Slika D35. DSC krivulja za spoj  $[\text{CdCl}_2(4\text{Hoxpy})_2]_n$ .

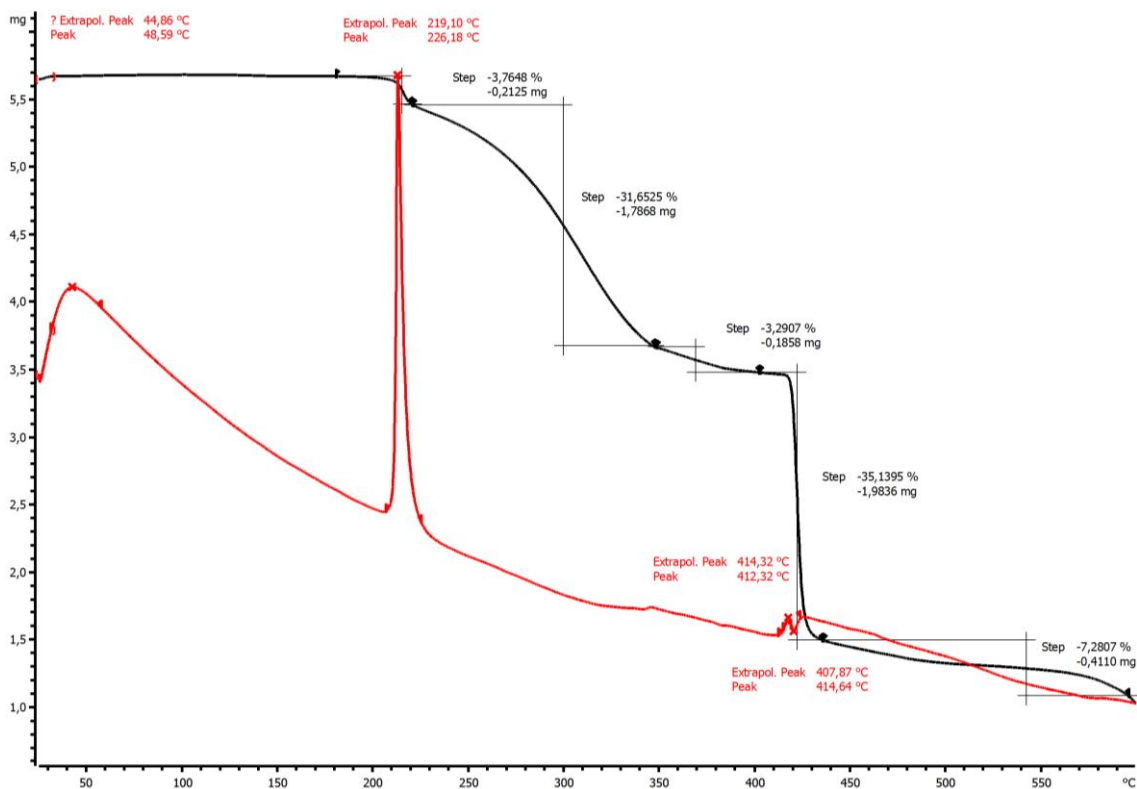




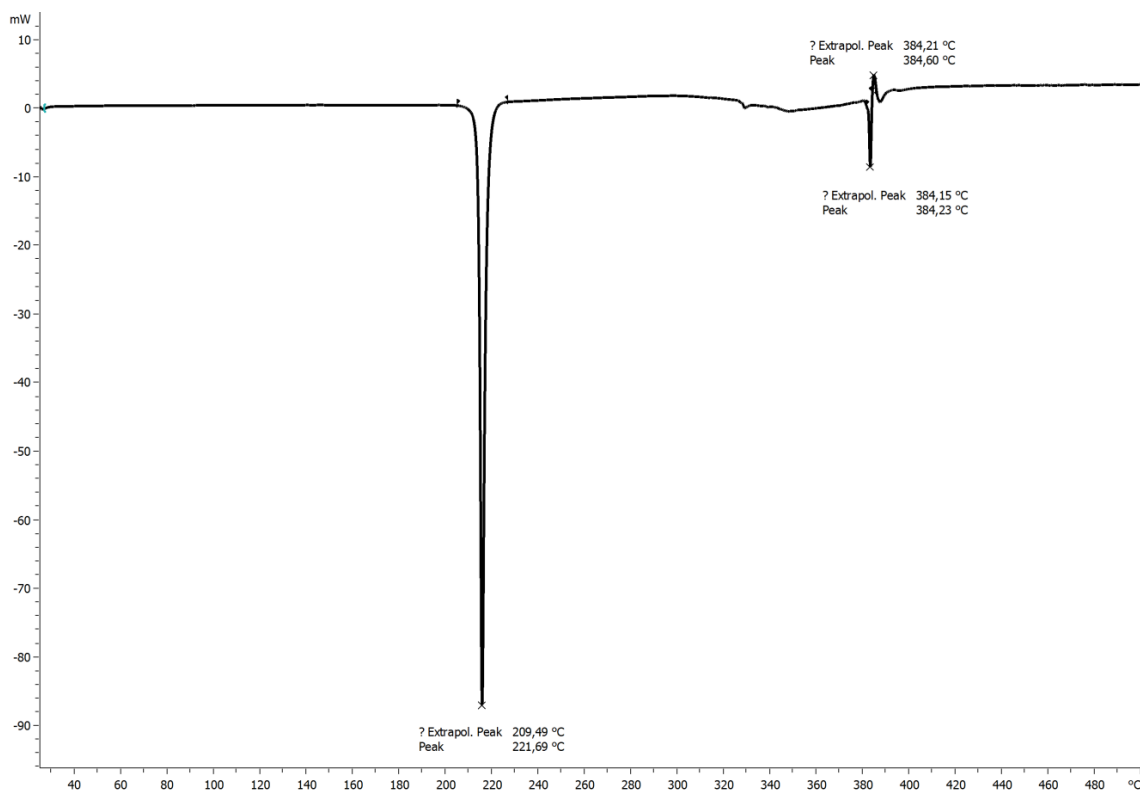
Slika D36. TG (crno) i TGA (crveno) krivulja za spoj  $[CdBr_2(4Hoxpy)_2]_n$ .



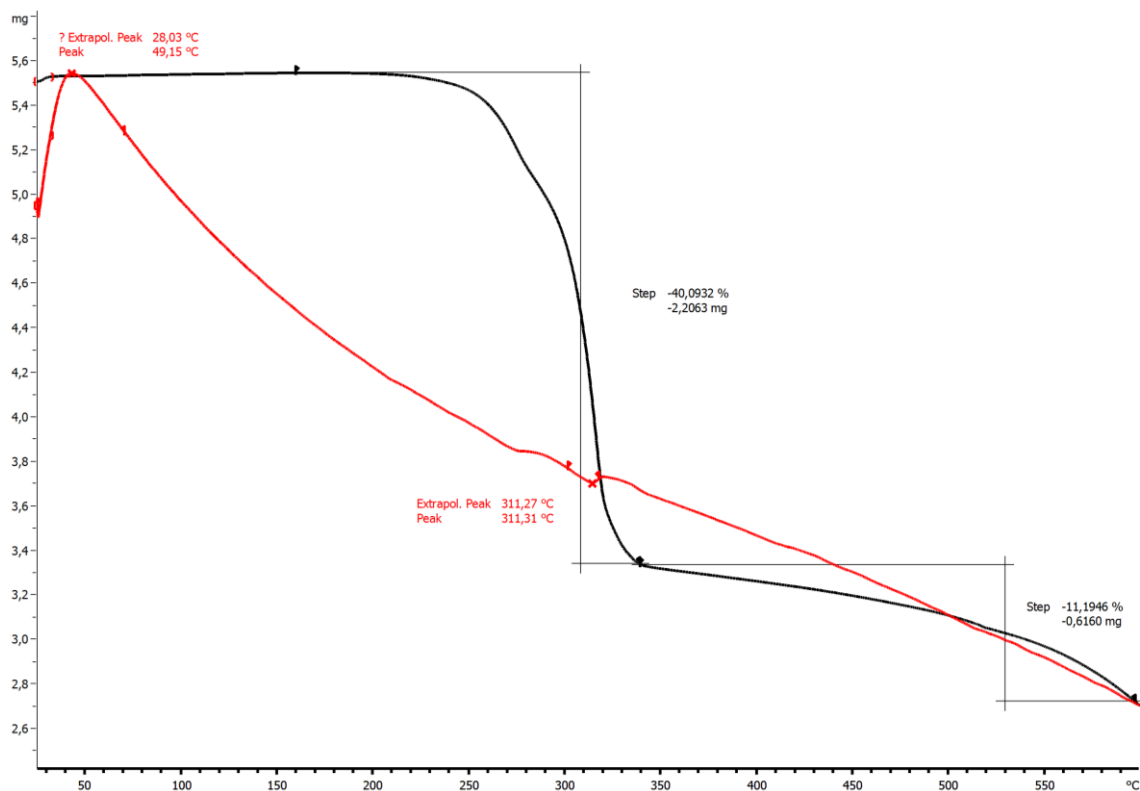
Slika D37. DSC krivulja za spoj  $[CdBr_2(4Hoxpy)_2]_n$ .



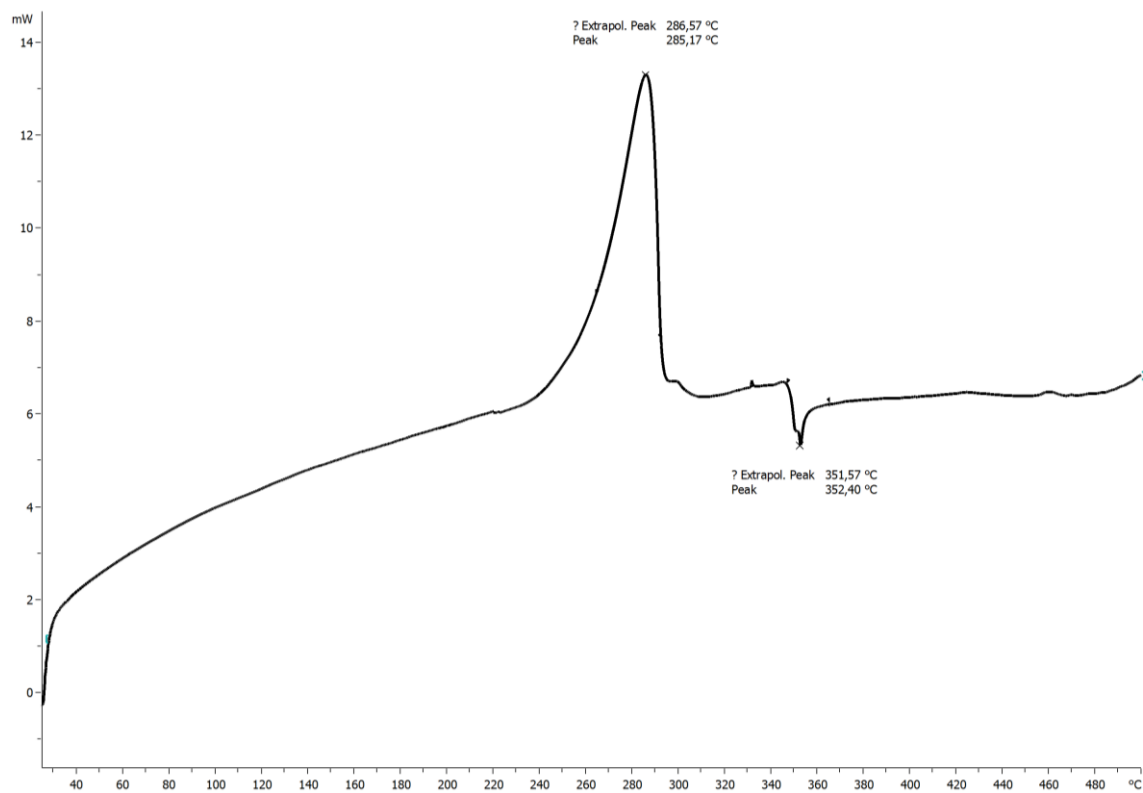
Slika D38. TG (crno) i TGA (crveno) krivulja za spoj  $[CdI_2(4Hoxpy)_2]_n$ .



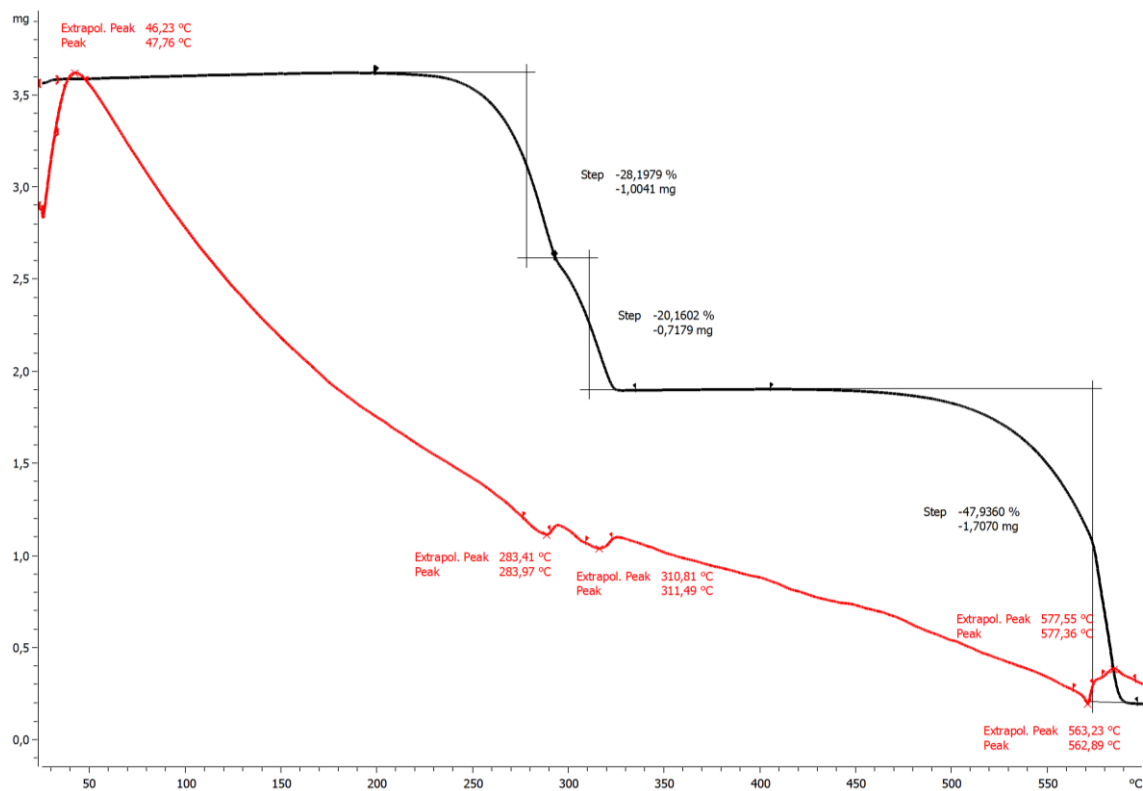
Slika D39. DSC krivulja za spoj  $[CdI_2(4Hoxpy)_2]_n$ .



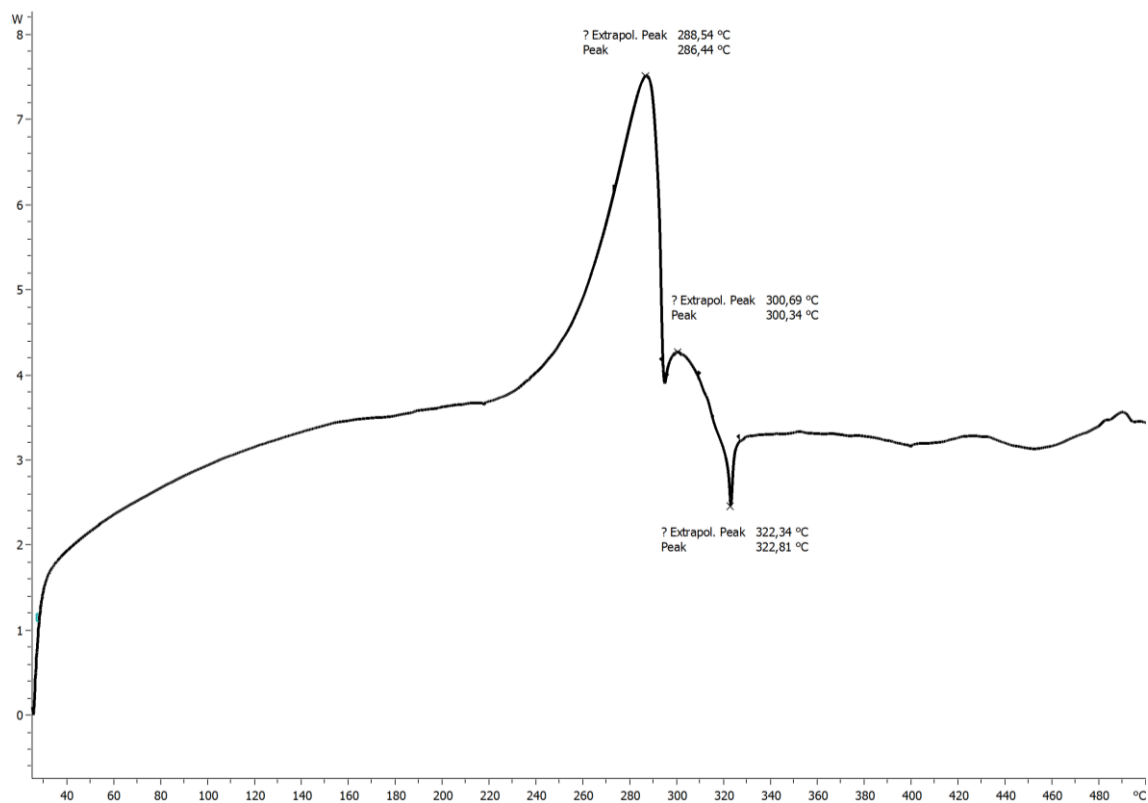
Slika D40. TG (crno) i TGA (crveno) krivulja za spoj  $[CdCl_2(4Meoxy)_2]_n$ .



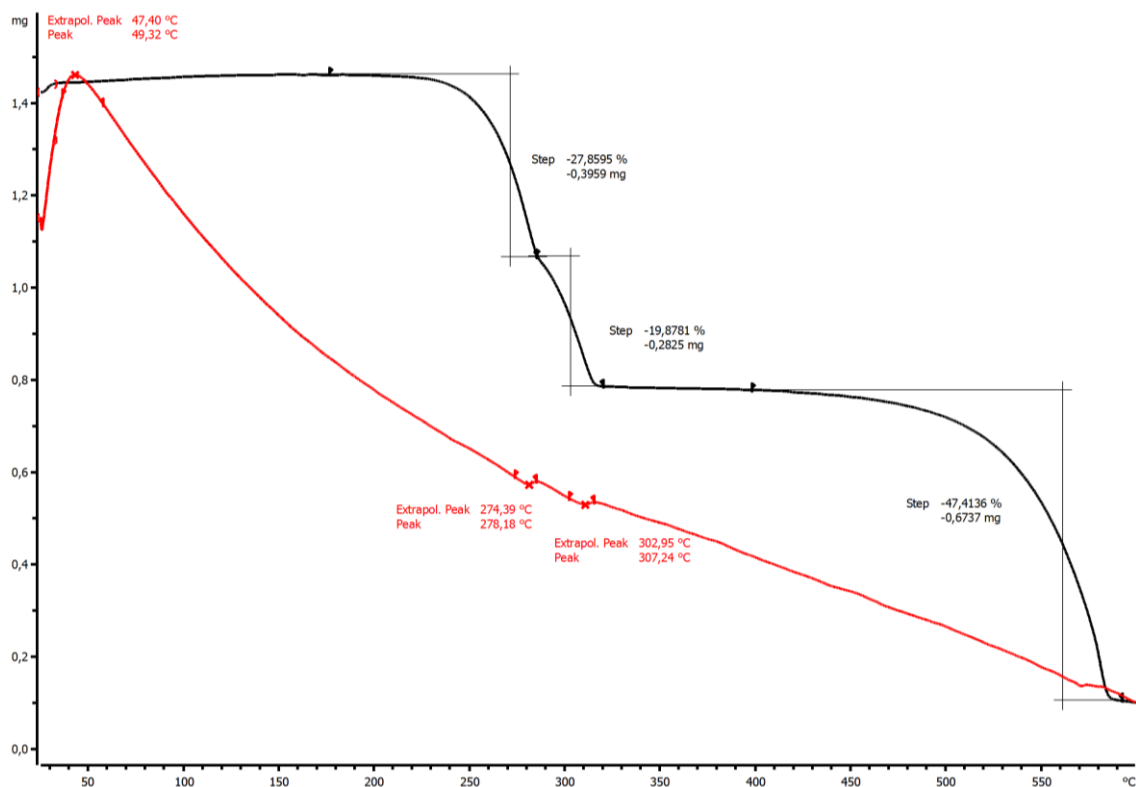
Slika D41. DSC krivulja za spoj  $[CdCl_2(4Meoxy)_2]_n$ .



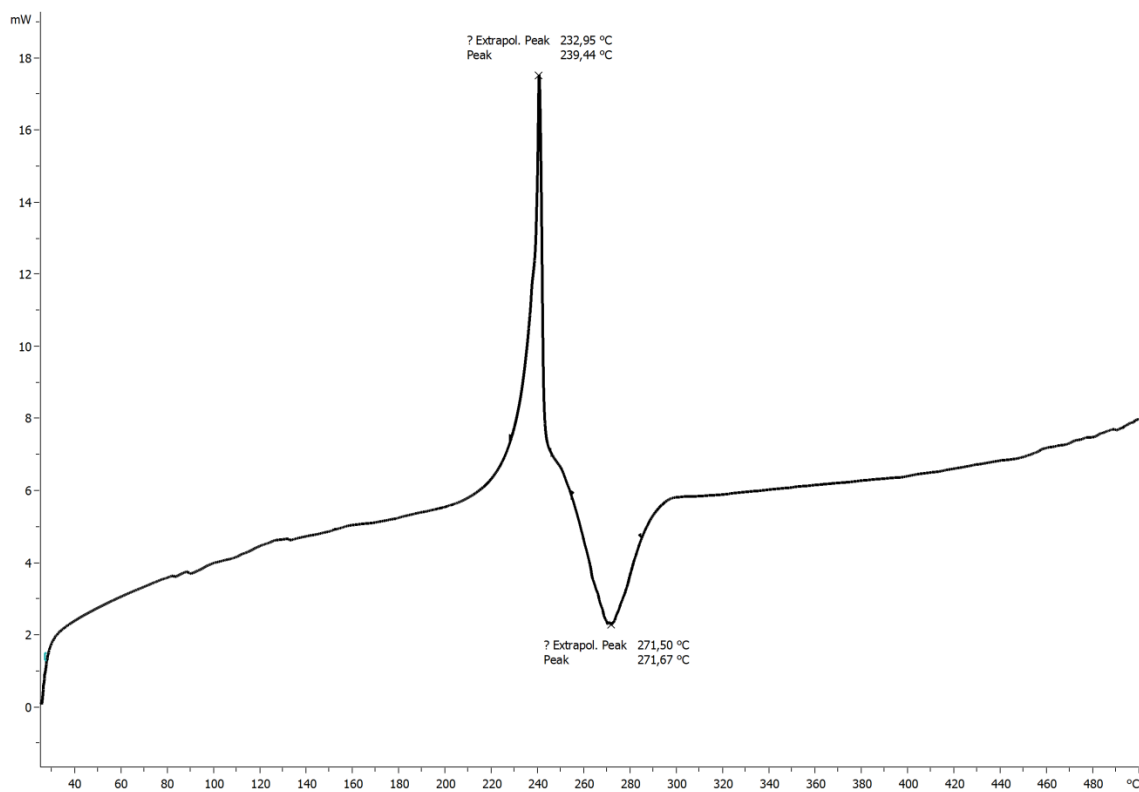
Slika D42. TG (crno) i TGA (crveno) krivulja za spoj  $[\text{CdBr}_2(4\text{Meoxy})_2]_n$ .



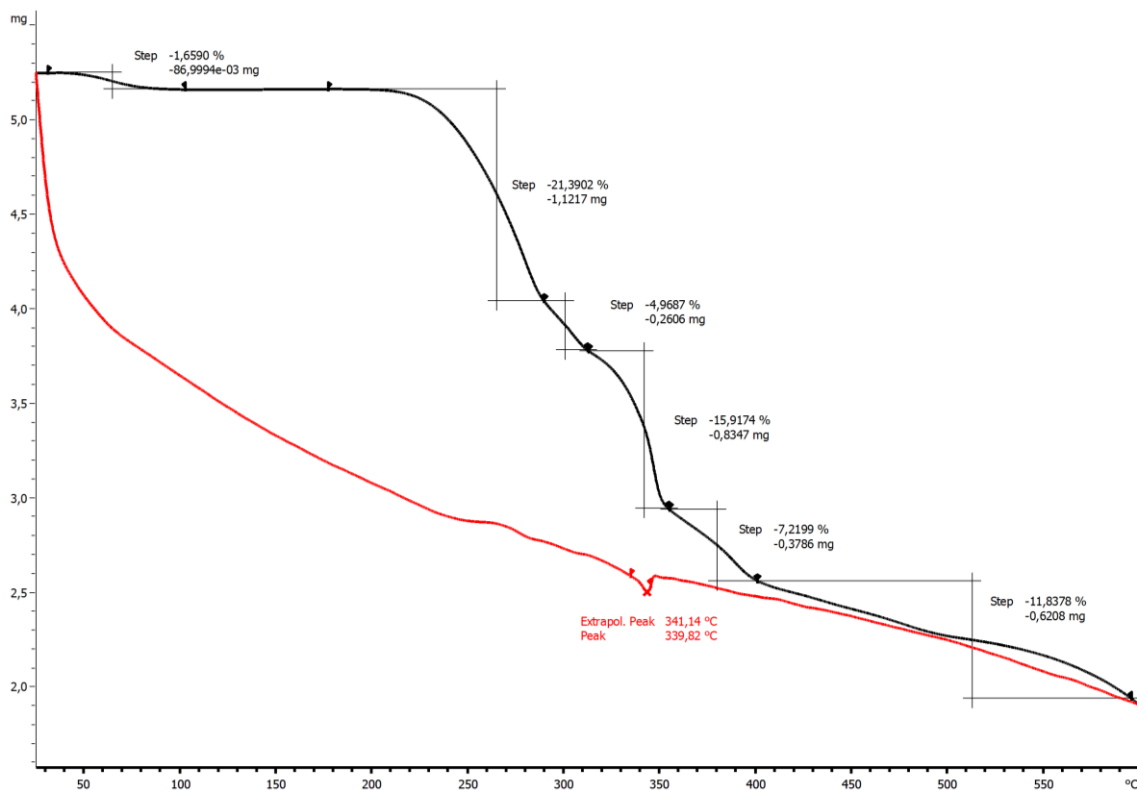
Slika D43. DSC krivulja za spoj  $[\text{CdBr}_2(4\text{Meoxy})_2]_n$ .



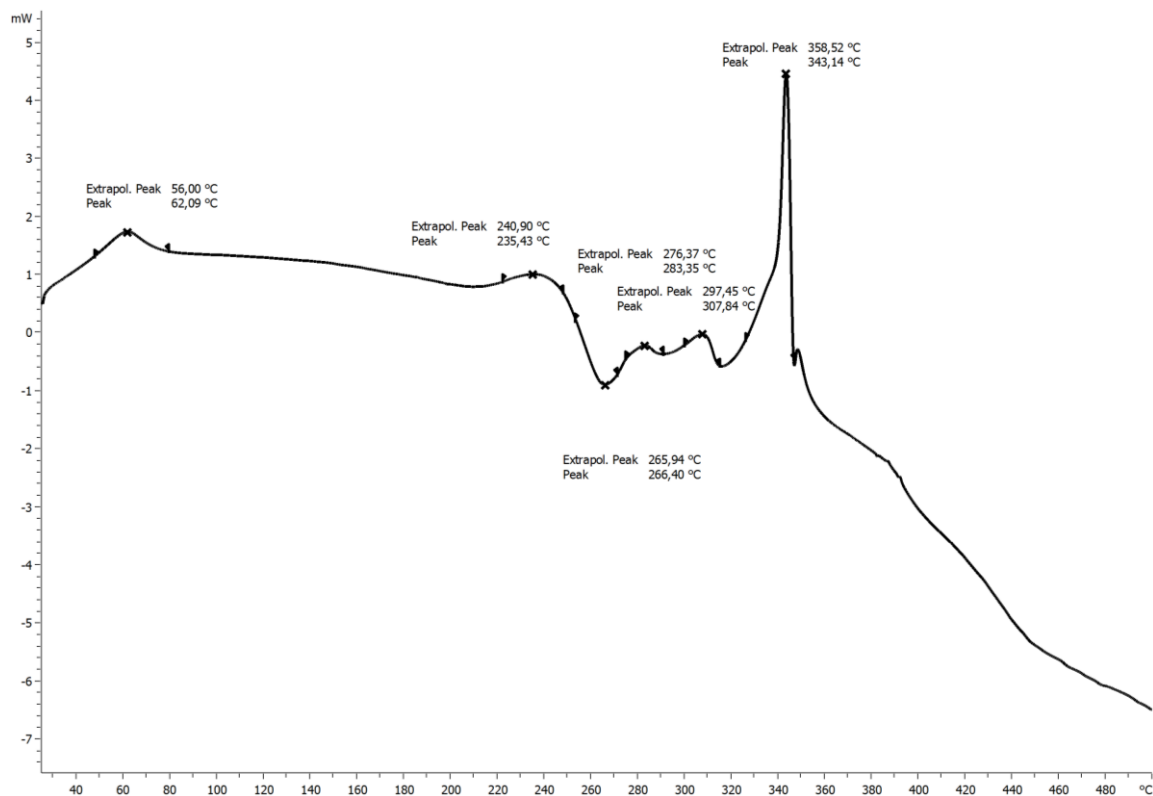
Slika D44. TG (crno) i TGA (crveno) krivulja za spoj  $[CdI_2(4Meoxy)_2]_n$ .



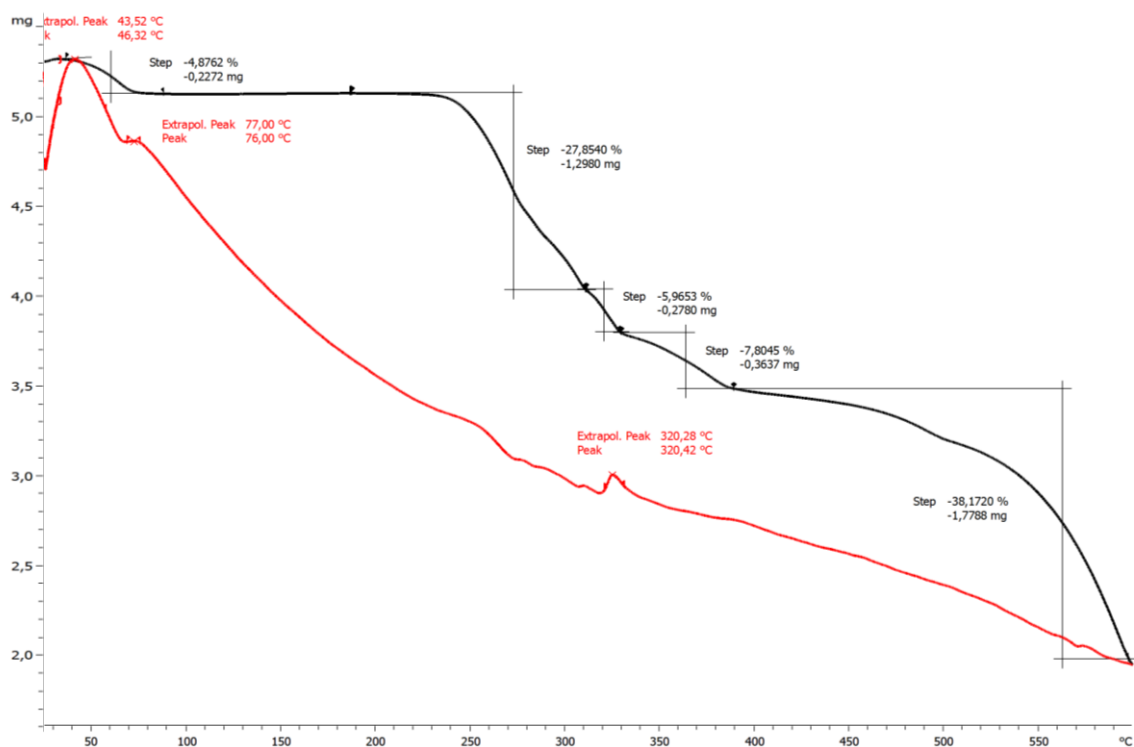
Slika D45. DSC krivulja za spoj  $[CdI_2(4Meoxy)_2]_n$ .



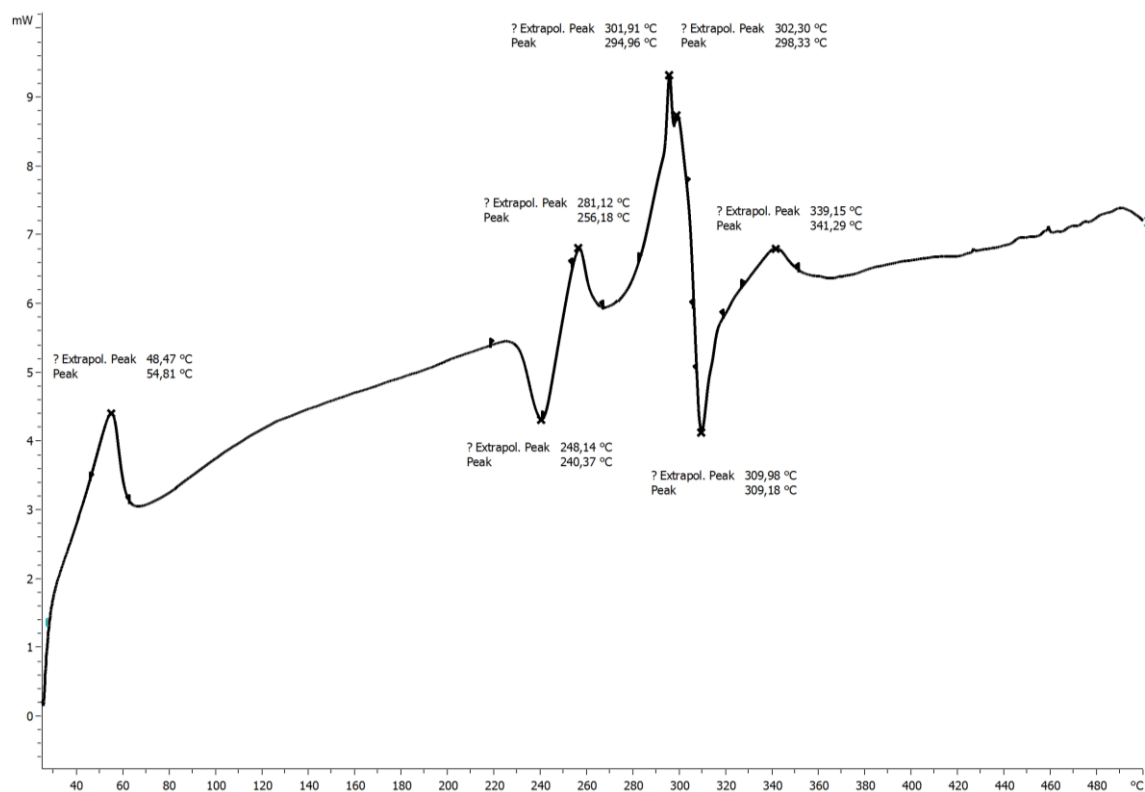
Slika D46. TG (crno) i TGA (crveno) krivulja za spoj  $[\text{CdCl}_2(4\text{NH}_2\text{oxpy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$ .



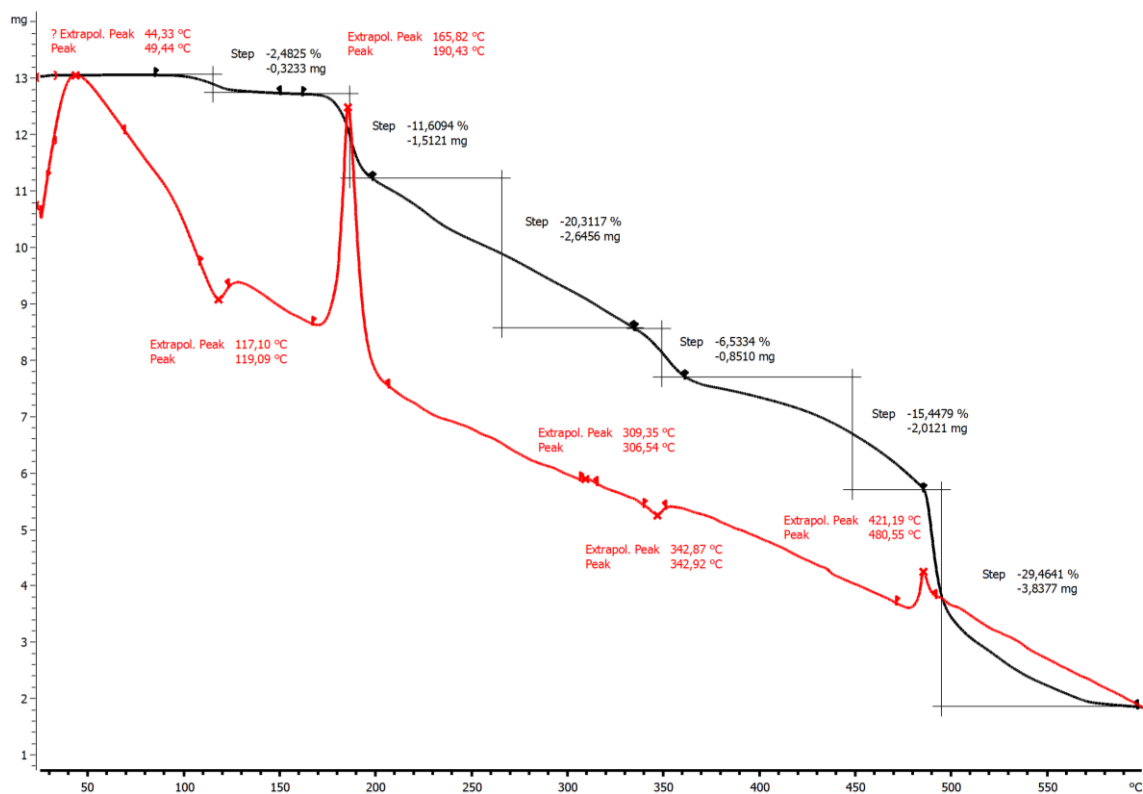
Slika D47. DSC krivulja za spoj  $[\text{CdCl}_2(4\text{NH}_2\text{oxpy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$ .



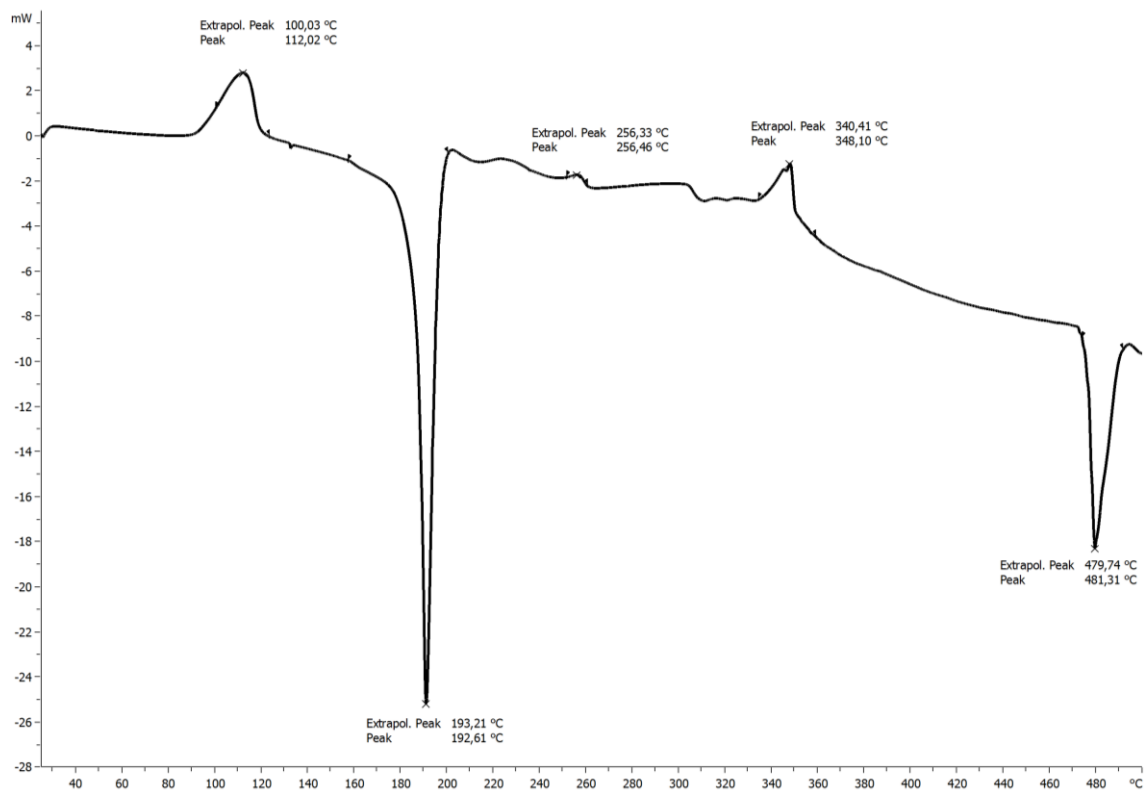
Slika D48. TG (crno) i TGA (crveno) krivulja za spoj  $[\text{CdBr}_2(4\text{NH}_2\text{oxpy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$ .



Slika D49. DSC krivulja za spoj  $[\text{CdBr}_2(4\text{NH}_2\text{oxpy})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$ .



Slika D50. TG (crno) i TGA (crveno) krivulja za spoj  $[CdI_2(4NH_2oxpy)_2 \cdot 2(H_2O)]_n$ .



Slika D51. DSC krivulja za spoj  $[CdI_2(4NH_2oxpy)_2 \cdot 2(H_2O)]_n$ .



## 9 Životopis

### Osobni podaci:

Ime i prezime: Vedran Barbarić  
Datum i mjesto rođenja: 03. srpnja 1992., Zagreb, Hrvatska  
e-mail: vedran.barbaric92@gmail.com

### Obrazovanje:

2014. – 2016. Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Sveučilište u Zagrebu  
Istraživački sveučilišni diplomski studij kemije,  
grane anorganska i organska kemija

2011. – 2014. Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Sveučilište u Zagrebu  
Sveučilišni preddiplomski studij kemije, Sveučilišni  
prvostupnik kemije  
završni rad: Supramolekulska kemija čvrstog stanja,  
mentor: doc. dr. sc. Marijana Đaković

2007. – 2011. Prirodoslovna škola Vladimira Preloga

1999. – 2007. Osnovna škola Velika Mlaka

**Jezici:** engleski, njemački

**Stipendije:** Stipendija grada Zagreba

**Sudjelovanje:** Demonstrature u nastavi iz kolegija Praktikum iz opće kemije  
1, ak. god. 2013./2014.

Otvoreni dan Kemijskog odsjeka, Prirodoslovno-matematički  
fakultet, Zagreb, 2013.

Sudjelovanje u radu HRZZ projekta (CRYSTIN) *Engineering  
crystalline materials using metal complexes and non-covalent  
interactions* pod vodstvom doc. dr. sc. Marijane Đaković.

Sudjelovanje na 29<sup>th</sup> *European Crystallographic Meeting*,  
Rovinj, Croatia, 2015 (koautor na posterskom priopćenju):

Ivan Kodrin, Vedran Barbarić, Ina Erceg, Aleksandar  
Višnjevac, Marijana Đaković, The influence of oxime group  
substitution on hydrogen bonding patterns in pyridine-based  
complexes of Cd(II), *Acta Cryst.* (2015). **A71**, s484-485.

Rektorova nagrada za rad *Međumolekulske interakcije u  
kristalnim strukturama halogenidnih Cd(II) kompleksa s  
oksimskim ligandima*, 2016. (mentori: doc. dr. sc. M.  
Đaković, doc. dr. sc. Ivan Kodrin).