

Strukturno i računalno istraživanje supramolekulskih motiva u koordinacijskim spojevima bakra(II) s piridinoksimima

Tomić, Marko

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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:217:094994>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-20**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Marko Tomić

**STRUKTURNO I RAČUNALNO ISTRAŽIVANJE
SUPRAMOLEKULSKIH MOTIVA U
KOORDINACIJSKIM SPOJEVIMA BAKRA(II) S
PIRIDINOKSIMIMA**

Diplomski rad

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

Zagreb, godina 2022.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju i Zavodu za organsku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Marijane Đaković i doc. dr. sc. Ivana Kodrina te neposrednim voditeljstvom dr. sc. Mladena Borovine.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom Od oblika do funkcije: fleksibilni kristalni materijali s kontroliranim mehaničkim odzivom (IP-2019-04-1242).

Zahvale

Prvo bih se zahvalio svojim mentorima, izv. prof. dr. sc. Marijani Đaković i doc. dr. sc. Ivanu Kodrinu. Uz puno njihove pomoći i savjeta pomogli su mi s razumijevanjem kemije i usvajanjem nebrojenih kemijskih principa. S profesionalnog stajališta nisam mogao poželjeti bolje mentorstvo. Zahvalan sam na svakom momentu provedenom u komunikaciji i raspravi. Također, pokazali ste mi da postoje ljudi s puno razumijevanja i da ne treba nikada odustati.

Htio bih se i zahvaliti neposrednom mentoru rada, dr. sc. Mladenu Borovini. Neizmjereno sam ti zahvalan na mudrim riječima, savjetima i strpljenju. Pokazao si mi da se ne treba ustručavati kad je pomoć u pitanju: mnogi su voljni pomoći, samo treba pitati. Meni, kao osobi kojoj je teško tražiti pomoć, olakšao si mnoge muke. Hvala ti na pruženom prijateljstvu.

Zahvaljujem se svojoj obitelji, roditeljima i sestri, što ste mi dali mira i potpore kad mi je zaista bilo potrebno. Možda to ne iskazujem često, ali volim vas sve. Neću reći koliko koga da netko ne bi bio ljubomoran.

Hvala svima koji su mi kratili vrijeme dobrim društvom za vrijeme brdskih pohoda. Mnoga prijateljstva su nastala i razvijala se svojim tokom, i zahvalan sam što su se odvila kako jesu. Svako je pouka koje neću tako lako zaboraviti.

Veliko hvala Tomislavu, koji mi je pomogao u najtežim momentima. Moj uspjeh je i tvoj uspjeh. Ne bih bio tu bez tebe.

Aad semblo impera, dela can carpio semplex.

Sadržaj

SAŽETAK	IX
ABSTRACT	XI
§ 1. UVOD	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	2
2.1. Međumolekulske interakcije.....	2
2.2. Supramolekulska kemija.....	4
2.3. Predviđanje međumolekulskih interakcija.....	5
2.4. Strukturna svojstva proučavanih sustava	6
2.5. Molekulsko modeliranje.....	8
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	10
3.1. Materijali i metode.....	10
3.2. Sinteza liganada.....	10
3.3. Sinteza koordinacijskih spojeva.....	11
3.4. Analiza spojeva.....	13
3.5. CSD pretraga	14
3.6. Računalno modeliranje.....	15
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	16
4.1. CSD pretraga.....	17
4.2. IR spektroskopija.....	20
4.3. Rendgenska strukturna analiza	23
4.4. Analiza Hirshfeldovih ploha	28
4.5. Termička analiza.....	30
4.6. Usporedba učestalosti motiva sustava $[\text{CuX}_2\text{L}_2]_n$	30
4.7. Usporedba rezultata dobivenih računalnim metodama	31
§ 5. ZAKLJUČAK	38
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA (PREMA POTREBI)	40
§ 7. LITERATURNI IZVORI	41
§ 8. DODATAK	XV
8.1. Difraktogrami prahova.....	xv
8.2. Kristalografski podaci	xvii
8.3. Termogrami.....	xxii
8.4. Elektrostatski potencijali.....	xxiv
§ 9. ŽIVOTOPIS	XXV



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

STRUKTURNO I RAČUNALNO ISTRAŽIVANJE SUPRAMOLEKULSKIH MOTIVA U KOORDINACIJSKIM SPOJEVIMA BAKRA(II) S PIRIDINOKSIMIMA

Marko Tomić

U sklopu ovog rada pripravljeni su spojevi bakrovih(II) halogenida s derivatima piridinoksima (piridin-4-ilaldoksim (4-oxpy), metil-piridin-4-ilketoksim (4-meoxpy), piridin-3-ilaldoksim (3-oxpy), metil-piridin-3-ilketoksim (3-meoxpy)). Priređeno je osam novih kompleksnih spojeva ($[\text{CuBr}_2(4\text{-oxpy})_2]_n$, $[\text{CuBr}_2(4\text{-meoxpy})_2]_n$, $[\text{CuBr}_2(3\text{-oxpy})_2]_n$, $[\text{CuBr}_2(3\text{-meoxpy})_2]_n$, $[\text{CuCl}_2(4\text{-oxpy})_2]_n$, $[\text{CuCl}_2(4\text{-meoxpy})_2]_n$, $[\text{CuCl}_2(3\text{-oxpy})_2]_n$, $[\text{CuCl}_2(3\text{-meoxpy})_2]_n$) klasičnom otopinskom sintezom i metodom nadslojavanja. Spojevi su okarakterizirani spektroskopskim metodama (IR) te difrakcijom rendgenskih zraka u polikristalnom uzorku. Bromidnim derivatima određena je molekulska i kristalna struktura metodom difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu. Međumolekulske interakcije objašnjene su na temelju izračunatih vrijednosti elektrostatskog potencijala za moguće akceptore i donore vodikovih veza. Jednodimenzijski polimerni lanci modelirani su teorijom funkcionala gustoće (DFT metodom) uz korištenje periodičnih graničnih uvjeta. Nastali motivi međumolekulskih interakcija uspoređeni su s onima dobivenim pretraživanjem kristalografske baze podataka *CSD*.

(65 stranica, 40 slika, 8 tablica, 30 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: bakar (II), elektrostatski potencijal, koordinacijski polimeri, molekularno modeliranje, oksimi, vodikova veza

Mentor: izv. prof. dr. sc. Marijana Đaković, doc. dr. sc. Ivan Kodrin

Neposredni voditelj: dr. sc. Mladen Borovina

Ocjenitelji:

1. doc. dr. sc. Ivan Kodrin
2. prof. dr. sc. Željka Soldin
3. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić

Zamjena: izv. prof. dr. sc. Vesna Petrović Peroković

Datum diplomskog ispita: 30. rujna 2022.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

STRUCTURAL AND COMPUTATIONAL STUDY OF SUPRAMOLECULAR MOTIFS IN COORDINATION COMPOUNDS OF COPPER(II) WITH PYRIDINEOXIMES

Marko Tomić

As a part of this work a series of compounds has been synthesised made of copper(II) halides and pyridineoxime derivatives (pyridin-4-ilalldoxime (4-oxpy), methyl-pyridin-4-ilketoxime (4-meoxpy), pyridin-3-ilalldoxime (3-oxpy), methyl-pyridin-3-ilketoxime (3-meoxpy)). Eight new complexes have been synthesised ($[\text{CuBr}_2(4\text{-oxpy})_2]_n$, $[\text{CuBr}_2(4\text{-meoxpy})_2]_n$, $[\text{CuBr}_2(3\text{-oxpy})_2]_n$, $[\text{CuBr}_2(3\text{-meoxpy})_2]_n$, $[\text{CuCl}_2(4\text{-oxpy})_2]_n$, $[\text{CuCl}_2(4\text{-meoxpy})_2]_n$, $[\text{CuCl}_2(3\text{-oxpy})_2]_n$, $[\text{CuCl}_2(3\text{-meoxpy})_2]_n$) via solution synthesis and by layering method. The compounds were characterised by spectroscopic means (IR) and X-ray diffraction on polycrystalline sample. Molecular and crystal structure of bromide derivatives was determined by X-ray diffraction method in a single crystal. Intermolecular interactions were explained on the basis of calculated electrostatic potential values for possible acceptors and donors of hydrogen bonds. One-dimensional polymer chains were modeled by density functional theory (DFT method) using periodic boundary conditions. The resulting motifs of intermolecular interactions were compared with those obtained by searching the *CSD* crystallographic database.

(65 pages, 40 figures, 8 tables, 30 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: coordination polymers, copper (II), electrostatic potential, hydrogen bonding, molecular modeling, oximes

Mentor: Dr. Marijana Đaković, Associate Professor; Dr. Ivan Kodrin, Assistant Professor
Assistant mentor: Dr. Mladen Borovina

Reviewers:

1. Dr. Ivan Kodrin, Assistant Professor
 2. Dr. Željka Soldin, Professor
 3. Dr. Iva Juranović Cindrić, Professor
- Substitute: Dr. Vesna Petrović Peroković, Associate Professor

Date of exam: 30 September 2022

Marko Tomić

Diplomski rad

§ 1. UVOD

Područje međumolekulskih interakcija je bitan dio kemijskog istraživanja s obzirom na to da se odnosi na način na koji molekule interagiraju bilo međusobno bilo s drugim kemijskim vrstama u njihovoj neposrednoj blizini. Prema tome, interakcije utječu na strukturno uređenje tvari u čvrstom stanju i posljedično na njihova svojstva. Sinteza i karakterizacija novih materijala u kemiji čvrstog stanja te istraživanje njihovih fizikalno-kemijskih svojstava predstavlja veliki izazov, stoga je poželjno uspostaviti poveznicu između funkcije materijala i njihove strukture. Funkcija materijala u mnogim slučajevima ne ovisi samo o građi samih molekula (građevnih blokova), već i o njihovom supramolekulskom uređenju, kao što je to kod npr. sustava ugodivih magnetskih¹ i elektronskih svojstava,² sustava transporta biološki aktivnih tvari,³ polimernih materijala određene čvrstoće,⁴ elastičnosti ili optičkih svojstava,⁵ kao i mnogih drugih. Potpuno razumijevanje međumolekulskih interakcija kao i mogućnosti njihovog ugađanja omogućava dizajn novih funkcijskih materijala željenih svojstava.

Istraživanja u području međumolekulskih interakcija otvaraju mnoga pitanja, kao na primjer, na koji se način molekule organiziraju u čvrstom stanju, koja je poveznica između molekulske strukture i međumolekulskih interakcija te kako interakcije određuju kristalnu strukturu osnovna su pitanja u području supramolekulske kemije.

Male varijacije u molekulskoj strukturi mogu utjecati na supramolekulske interakcije, te posljedično i na supramolekulske motive ostvarene tim poveznicama, što dovodi do promjene u kristalnoj strukturi, ali i funkciji materijala. Supramolekulski kemičar na temelju poznatih struktura i supramolekulskih motiva fino ugađa molekulsku strukturu s konačnim ciljem ostvarivanja željenih supramolekulskih poveznica i topologija. Takva znanja i iskustva, uz korištenje podataka pohranjenih u kristalografskim bazama podataka i računalnih metoda, dalje koristi za postavljanje smjernica za predvidivu supramolekulsku sintezu s ciljem dizajna i pripreve novih funkcijskih materijala željenih, točno definiranih svojstava.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Međumolekulske interakcije

Međumolekulske interakcije mogu nastati uslijed razlike parcijalnih naboja između dvije molekulske vrste ili njihovih dijelova pri čemu može doći do privlačnog međudjelovanja. Parcijalni naboj pojedinog atoma u molekuli najviše ovisi o njegovoj neposrednoj okolini tj. atomima s kojima ostvaruje neku vezu. Koliko će biti jaka neka izolirana interakcija može se pojednostavljeno opisati Coulombovim zakonom:⁶

$$F_c = k \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

pri čemu je F_c Coulombova sila, k je Coulombova konstanta, q_1 i q_2 su parcijalni točkasti naboji (atome gledamo kao točke), a r je udaljenost točkastih naboja. Između jače nabijenih fragmenata interakcija će biti jača, a jakost interakcije opadati će s kvadratom njihove udaljenosti. Općenito, parcijalni naboj atoma ovisi o vrsti atoma i o atomima s kojima ostvaruje neki tip veze. Specifični skup atoma čini funkcijsku skupinu koja ima svoja fizikalno-kemijska svojstva temeljena na elektrostatskom potencijalu i geometriji.

Istraživanje pojedinačnih međumolekulskih interakcija ili uzoraka kojima se molekule povezuju (supramolekulske poveznice) vrlo je važan dio kemičarske prakse. Međumolekulska interakcija je privlačna interakcija između molekula i molekulskih vrsta,⁷ po prirodi je elektrostatska i temelji se na razlici parcijalnih naboja u molekuli. Prema jačini i vrsti interakcija mogu se podijeliti na:⁸

- ion – dipol (40 – 600 kJ / mol)
- dipol – dipol (5 – 25 kJ / mol)
- ion – inducirani dipol (3 – 15 kJ / mol)
- dipol – inducirani dipol (2 – 10 kJ / mol)
- disperzijske interakcije (tj. inducirani dipol – inducirani dipol; 0,05 – 40 kJ / mol).

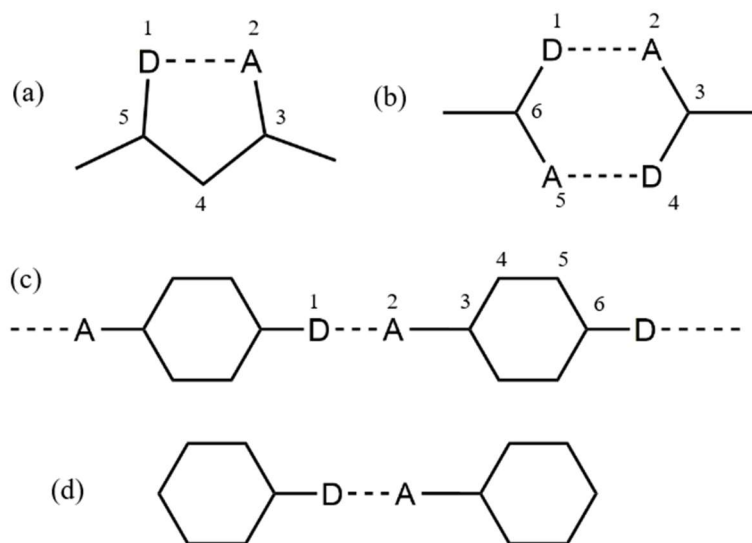
Vodikova veza i njezini analozi, npr. interakcije σ -šupljine, koje se često pojavljuju u kristalnim strukturama zbog svoje jakosti vrlo često predodređuju način povezivanja molekula u kristalu. Budući da su izrazito usmjerene, jedan su od najvažnijih alata kristalnog inženjerstva. Tako je vodikova veza međumolekulska interakcija dipolne prirode i može se

opisati kao D–H···A. Vodik je vezan na elektronegativniji atom (čime se stvara pozitivni naboj na vodiku tj. manjak elektronske gustoće) i ta dva atoma (D–H) zajedno čini donorem vodikove veze. Akceptor (A) je također atom veće elektronegativnosti, uglavnom parcijalno negativno nabijen i ostvaruje interakciju s donorom vodikove veze. Također, tuneliranje vodika prema akceptoru jača vezu pri čemu nastaje motiv koji nalikuje na ionski par D⁻ (H–A)⁺.

Nastojeći što lakše opisati različite supramolekulske motive (sintone) koji nastaju povezivanjem dvaju građevnih blokova (molekulskih vrsta) vodikovim vezama, krajem dvadesetog stoljeća osmišljena je metoda opisa temeljena na teoriji grafova – *graf-set* notacija.⁹ Njome se supramolekulski motivi mogu sustavno i konzistentno opisivati. Supramolekulskim motivom smatra se skup atoma koji su relevantni za definiranje međumolekulske veze, a sama metoda se temelji na topološkom gledanju motiva pri čemu se svaki motiv može opisati općenitom oznakom:

$$G_d^a(r)$$

Oznaka G opisuje vrstu motiva koji nastaje (*supramolekulski deskriptor*), r označava koliko atoma sveukupno sudjeluje u ostvarivanju motiva (*stupanj*), a označava broj akceptorskih, a d označava broj donorskih atoma. *Deskriptor* može označavati neki od četiri motiva (slika 1): S (a; „*self*“, označava unutarmolekulsku vezu), R (b; „*ring*“, motiv prstena), C (c; „*chain*“, motiv lanca) ili D (d; „*discreet*“, diskretni ili konačni motiv). U supramolekulskoj kemiji



Slika 1. Korištenje *graf-set* oznaka za opis osnovnih motiva: (a) $S_1^1(5) = S(5)$, (b) $R_2^2(6)$, (c) $C_1^1(6) = C(6)$, (d) $D(2) = D$.

korištenje *graf-set* oznaka značajno olakšava i omogućuje relativno brzu usporedbu opaženih motiva.

2.2. Supramolekulska kemija

Klasična kemija se temelji na proučavanju kovalentnih veza i načinu povezivanja atoma u molekulama. Analogno, supramolekulska kemija proučava supramolekulske sustave, tj. molekulske vrste i njihove interakcije. Vrlo često definira se kao „kemija izvan molekule“, odnosno proučava supramolekule kao glavni objekt promatranja.¹⁰ S ciljem što lakšeg izučavanja supramolekula, prvo je potrebno dobro razumjeti vrstu i način stvaranja supramolekulskih motiva (sintona) te njihovu prenosivost između različitih sustava. Tako je robusnost sintona moguće predvidjeti na temelju učestalosti pojavljivanja određenih sintona. Danas postoje vrlo detaljne baze podataka koje je moguće relativno brzo pretraživati modernim algoritmima i dobivene podatke kasnije statistički obraditi (engl. *data mining*). Ovakvim pristupom se unaprijed pretpostavlja da su najvjerojatniji sintoni upravo oni sintoni koji nastaju uslijed jakih usmjeravajućih interakcija, poput vodikovih i halogenskih veza.

Dobro poznavanje interakcija u čvrstom stanju omogućava sustavan i kontrolirani dizajn novih kristalnih materijala. Cilj je pripremiti materijal željenog, točno definiranog svojstva. Kristalna struktura materijala ovisi o skupu svih interakcija koje postoje između molekula u čvrstom stanju. Predviđanjem i daljnjom kontrolom kristalne strukture nekog materijala, načelno je moguće dobiti i dalje ugađati željena svojstva novog materijala. Ovakvi materijali često se sintetiziraju tzv. „*bottom up*“ pristupom. Molekule, dijelovi molekula ili ioni smatraju se građevnim blokovima od kojih se sastoji kristalna struktura. Supramolekulske interakcije između takvih molekula nazivaju se međumolekulskim ljepilom. Neke od prednosti ovakvog pristupa su:

- a) velika raznolikost sintetskih metoda za pripremu organskih molekula koja dovodi i do relativno velike raznolikosti i mogućeg ugađanja supramolekulske funkcije
- b) međumolekulske interakcije dovoljno su jake za samoorganizaciju molekula kao posljedica specifične, robusne i pouzdane geometrije
- c) pojedine međumolekulske interakcije dovoljno su slabe za reverzibilnu i ugodivu samoorganizaciju građevnih blokova u kristalnu strukturu.

Na temelju pretrage baza podataka, njezine statističke analize i poznavanja osnovne kemije spojeva, kristalno inženjerstvo postaje moćna disciplina u predviđanju kristalne strukture. Supramolekulsko (kemijsko) i topološko (geometrijsko) razmatranje kristalnih struktura osobito su korisni u razvijanju strategije kristalnog dizajna.²

2.3. Predviđanje međumolekulskih interakcija

Postojeće baze podataka o sintezi, karakterizaciji i kristalnoj strukturi velikog broja organskih sustava koji sadrže različite funkcijske skupine daju mogućnost relativnog brzog i sustavnog pretraživanja prema različitim strukturnim deskriptorima. Na odabranim skupovima podataka moguće je provesti statističku obradu strukturnih podataka kako bi se utvrdila učestalost određenih supramolekulskih motiva. Dobiveni podaci dalje mogu poslužiti za predviđanje nastanka međumolekulskih interakcija između određenih funkcijskih skupina kao i planiranje buduće sinteze ciljanih supramolekulskih motiva. Općenito, funkcijske skupine sadrže atome koji se ponašaju kao donori ili akceptori vodikove veze, ovisno o neposrednoj okolini, elektrostatskim i steričkim svojstvima. Donori i akceptori vodikove veze, općenito, se mogu biti klasificirati kao jači ili slabiji, ovisno o njihovoj spremnosti za ostvarivanje međumolekulskih interakcija. Njihova spremnost za ostvarivanje međumolekulskih interakcija može se načelno procijeniti na temelju učestalosti ostvarivanja vodikova veza. Na temelju velikog broja proučenih sustava u kristalografskoj bazi podataka, M. C. Etter je izvela nekoliko općenitih pravila o nastajanju vodikovih veza u čvrstom stanju. Potrebno je istaknuti neka od tih pravila:¹¹:

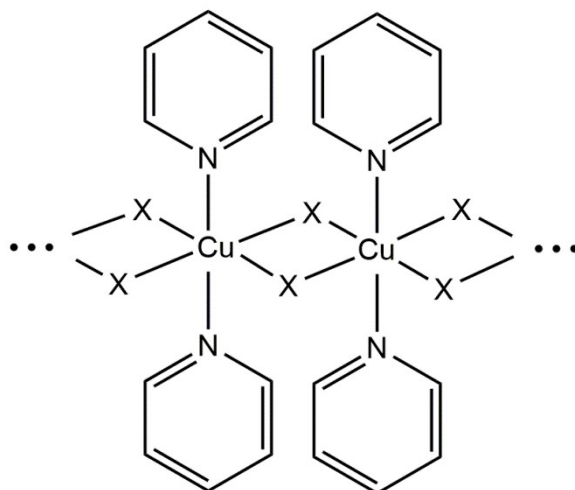
- a) svi dobri donori i akceptori sudjeluju u ostvarivanju vodikovih veza
- b) nakon ostvarivanja veze prema principu najbolji donor s najboljim akceptorom, drugi najbolji donor ostvaruje interakciju s drugim najboljim akceptorom, i tako dalje dok se ne iscrpe svi mogući donori ili akceptori prisutni u sustavu.

Etterina pravila i njihove izvedenice osim što se koriste u čisto organskim sustavima pokušavaju se primijeniti i na slične metalo-organske sustave.¹² U ovim sustavima često se koriste vrlo slični organski ligandi koordinirani na metalna središta te se nameće pitanje hoće li se isti supramolekulski motivi između istih funkcijskih skupina zadržati i u metalo-organskim sustavima. Kemija koordinacijskih spojeva predmet je proučavanja unatrag zadnjih šezdesetak godina. Danas je poznat velik broj struktura kompleksa i moguće je izvući informacije o preferiranoj geometriji određenih metalnih kationa, o utjecaju elektronske

strukture liganda na geometriju te o svojstvima koordinacijskih spojeva ovisno o korištenim ligandima. Dobiveni podaci mogu se iskoristiti za dizajn željene i robusne molekulske strukture koja se može dodatno funkcionalizirati uvođenjem ciljanih skupina, ovisno o tome kakvu supramolekulsku konektivnost želimo ostvariti.

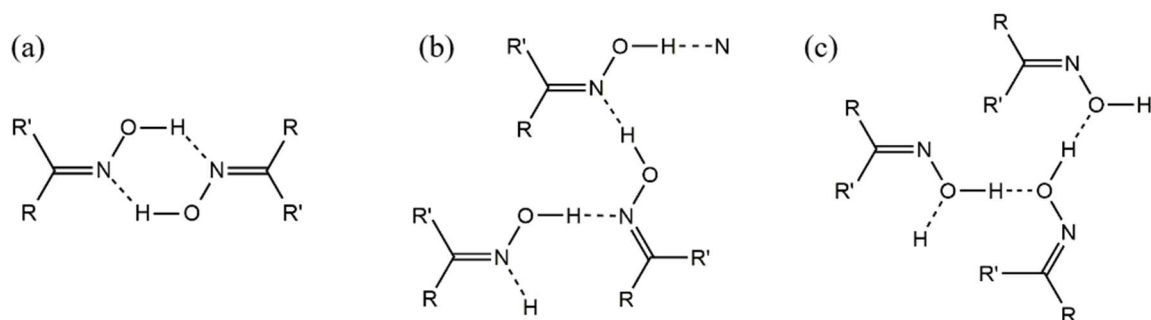
2.4. Strukturna svojstva proučavanih sustava

U ovom radu cilj je bio iskoristiti i nadograditi postojeće spoznaje o jednodimenzijskim koordinacijskim polimerima s piridinoksimskim ligandima. S navedenim ciljem korišteni su bakrovi(II) halogenidi koji s piridinskim ligandima tvore jednodimenzijske polimerne lance u kojima su kationi dvostruko premošteni halogenidnim ionima (slika 2). Ova molekulska arhitektura je postojana i već prije opisana u nekoliko metalo-organskih sustava,^{13,14} pa je za očekivati da će kao takva nastati i u većini sličnih slučajeva.



Slika 2. Polimerni lanac bakrovih halogenida ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) s piridinskim ligandima. Ova arhitektura koristi se kao temeljna građevna jedinica koja nastaje u stehiometriji $n(\text{Cu}) : n(\text{X}) : n(\text{py}) = 1 : 2 : 2$.

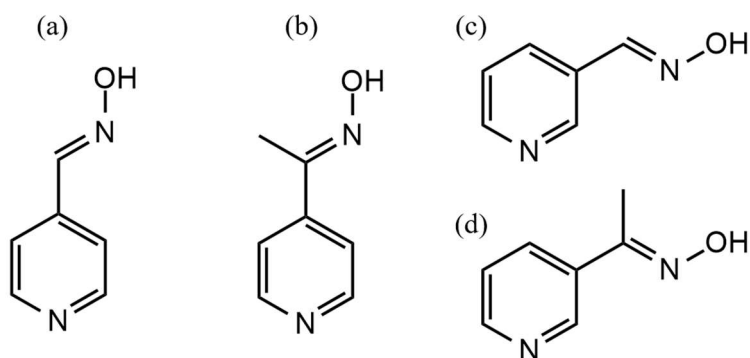
Dodatno, na piridinski ligand moguće je u različite položaje uvesti dodatnu funkcijsku skupinu koja neće koordinirati metalno središte, npr. oksim. Kemija oksimske funkcijske skupine relativno je dobro izučena. Oksimska skupina sadrži atome koje imaju mogućnost ostvarivanja vodikovih veza. Sadrži dušikov i kisikov atom kao moguće akceptore vodikove veze, dok je na kisik vezan jedan atom vodika kao mogući donor vodikove veze. Oksimi u organskim sustavima međusobno mogu ostvarivati nekoliko vrsta sintona. Najčešće su prisutni dimerni motivi i lančasti motivi (slika 3).



Slika 3. Primjeri sintona: (a) dimerni (*head-to-head*), $R_2^2(6)$; lančasti motivi (b) $C(3)$ i (c) $C(2)$.

Ako se takva oksimska skupina ugradi na koordinirani piridinski ligand može međusobno povezivati takve jednodimenzijske polimerne preko sličnih supramolekulskih motiva. Dakle, potrebno je istražiti vrstu i učestalost motiva koji se u tom slučaju mogu pojaviti te ih usporediti s motivima koji su prethodno već zabilježeni u kristalografskoj bazi podataka za slične čisto organske i metalo-organske sustave.

U tu svrhu korišten je skup liganada (slika 4) koji ne keliraju, te neće narušiti polimernu arhitekturu koja se namjerava postići. Time se dobiva jednodimenzijski koordinacijski polimerni lanac (građevni blok) koji ima mogućnost ostvarivanja vodikovih veza preko oksimske skupine sa susjednim polimernim lancima u čvrstom stanju.



Slika 4. Skup korištenih liganada: (a) 4-oxpy = piridin-4-ilaldoksim, (b) 4-meoxpy = piridin-4-ilketoksim, (c) 3-oxpy = piridin-3-ilaldoksim, (d) 3-meoxpy = piridin-3-ilketoksim.

Razlog modifikacije organskih sustava i uvođenje metalnih središta može rezultirati dodatnim svojstvima takvih funkcionalnih materijala koja u čisto organskoj sredini često nije moguće postići. Međutim, uvođenje metalnih središta često dovodi do poteškoća u kontroliranju procesa samoudruživanja u kristalnom stanju. Jedan od glavnih razloga je uvođenje aniona kao protuiona pozitivno nabijenom metalnom središtu što dovodi do

povećanja broja akceptora vodikove veze. Anioni su općenito, zbog velike koncentracije negativnog naboja, jako dobri akceptori vodikove veze, te se mogu natjecati s već postojećim akceptorima za interakcije s istim donorima vodikovih veza. Pritom može doći do narušavanja supramolekulskih motiva koji su se pokazali kao robusni u čisto organskim sustavima.

2.5. Molekulsko modeliranje

U današnje vrijeme računalne metode koriste se za modeliranje molekula radi objašnjavanja eksperimentalnih rezultata, ali i radi predviđanja. Računalo je snažno pomagalo koje omogućuje brzu obradu velike količine podataka i zbog njega je moguće riješiti puno kemijskih problema koji se mogu modelirati. Računalna kemija vodi se mnogim fizikalnim principima iz kojih su se razvile klasične i kvantno-mehaničke metode. Razlika u njima je što se u klasičnim metodama elektroni gledaju indirektno i energija se računa analitički, dok su u kvantno-mehaničkim metodama elektroni opisani eksplicitno i energija se dobiva rješavanjem Schrödingerove jednadžbe.

Za računanje se koriste metode kao što su molekulska mehanika, semiempirijske metode, Hartree-Fock metode (HF), teorija funkcionala gustoće (*density functional theory*, DFT). Zadnja od navedenih, DFT, u današnje vrijeme jedna je od najkorištenijih računalnih metoda, jer bolje opisuje korelaciju elektrona u odnosu na HF metode. O tome koja je metoda pogodna za račun ovisi o nekoliko čimbenika kao što su priroda sustava (organski, anorganski, metalo-organski, biološke makromolekule...), vrsta računa tj. što se u modelu određuje (račun energije, optimizacija geometrije, vibracijska stanja, elektrostatski potencijal...) i stupanj točnosti koji se želi postići. Mora se uzeti u obzir da računi koji se provode na visokim razinama teorije uz veliku preciznost u načelu daju jako dobre rezultate, no zahtijevaju i puno računalnog vremena. Stoga je potrebno optimizirati postupak da se dobiju podaci koji su dovoljno dobri za interpretaciju i usporedbu s minimalnim troškom vremena.

2.5.1. Teorija funkcionala gustoće (DFT)

Za funkcional se može reći da je „uputa“ kako se dobije brojčana vrijednost iz neke funkcije. Temelj po kojem se DFT vodi je da je elektronska energija osnovnog stanja u potpunosti određena elektronskom gustoćom ρ . Prema tome energija je funkcional koji ovisi o funkciji elektronske gustoće. Postoji puno funkcionala koji povezuju energiju sustava i elektronsku gustoću, a razlog tome je način na koji se računa korelacija elektrona (koja u HF metodama

nije uračunata). Energija privlačenja jezgri i elektrona te energija odbijanja elektrona i jezgri međusobno računaju se kao i HF metodi, dok se kinetička energija elektrona i neklasična energija izmjene elektrona računa drugačije.

Premda je korelacija elektrona bolje opisana nego u HF pristupu, DFT i dalje ima problem s opisom disperznih interakcija pri čemu se može doskočiti na par načina. Može se uvesti dodatak za disperzne interakcije (koji je zapravo empirijska korekcija) ili koristiti hibridni funkcional koji može dobro opisati interakciju.

2.5.2. Periodični granični uvjeti

Spojevi koji su proučavani u ovom radu su jednodimenzijski polimeri i sadrže osnovnu jedinicu (monomer) koja se ponavlja nebrojeno puta. Radi opisa ovakvog sustava koristi se model u kojem navedena osnovna jedinica predstavlja cijeli sustav uz uvođenje periodičnih graničnih uvjeta (*periodic boundary condition*, PBC). Gledajući duž osi širenja lanca, osnovna jedinica je povezana na obje strane s drugim monomerima, zbog čega se uvode periodični uvjeti radi kraćeg i lakšeg računanja. Inače se ovakvi uvjeti koriste za trodimenzijske sustave otapala i otopina, strukture metala i slitina ili čak međupovršinskih interakcija, ali pokazali su se i podobnim za metalo-organske polimere.

2.5.3. Mapa elektrostatskog potencijala

Da bi se objasnile ili predvidjele međumolekulske interakcije, potrebno je znati koja su donorska i akceptorska mjesta unutar sustava. Interakcije nastaju između negativno nabijenog mjesta (donora) i pozitivno nabijenog mjesta (akceptora). Koliko je neko mjesto nabijeno načelno se može odrediti iz mape elektrostatskog potencijala (MEP). Mapa prikazuje zajednički utjecaj jezgre i elektrona (raspodjelu naboja) na određenoj točki ovojnice točno određene elektronske gustoće na testni pozitivni jedinični naboj. Kako bi se bolje shvatila reaktivnost molekule prema nabijenim ili polariziranim molekulama razlike u elektrostatskom potencijalu prikazuju se različitim bojama: plava boja je pripisana najviše pozitivnom području, dok je crvena pripisana najviše negativnom području potencijala, a ostalim vrijednostima između pripisane su ostale boje između plave i crvene.

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

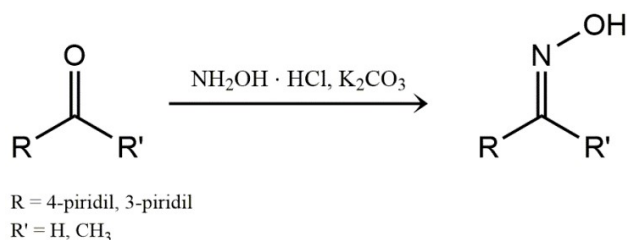
3.1. Materijali i metode

U ovom radu korištene su sljedeće kemikalije:

- bakrov(II) klorid dihidrat (Scharlau, *reagent grade*)
- bakrov(II) bromid (Alfa Aesar, 99%)
- kalijev karbonat (Fisher Chemical, *analytical reagent grade*)
- hidroksilamonijev klorid (Sigma Aldrich, 99%)
- piridin-3-ilaldoksim (Acros Organics, 98%)
- piridin-4-ilaldoksim (Acros Organics, 98%)
- metil-piridin-3-ilketoksim (Acros Organics, 98%)
- metil-piridin-4-ilketoksim (Acros Organics, 98%)
- 3-acetilpiridin (TCI, 98%)
- 4-acetilpiridin (Alfa Aesar, 98%)
- etanol (Alkaloid Ad, 96%).

3.2. Sinteza liganada

Sinteza piridinoksima provodi se prema literaturnim opisanim postupcima¹⁶ uz određene modifikacije (slika 5). U okruglu tikvicu priredi se vodena otopina $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (1,14 g, 16,4 mmol u 10 mL vode). Uz miješanje magnetskom miješalicom u tako priređenu otopinu doda se K_2CO_3 (1,14 g, 8,2 mmol) te nakon njegovog otapanja doda se i etanolna otopina reaktanta (1,98 g acetilpiridina ili 1,75 g piridinkarboksaldehida, 16,4 mmol u 15 mL). Reakcija se provodi uz miješanje magnetskom miješalicom sa zagrijavanjem uz povratno hladilo tijekom 4 h. Nastali bijeli praškasti produkt ofiltrira se pri sniženom tlaku i ispere s 5 mL vode. Iskorištenja: 60–80 %.



Slika 5. Sinteza aldoksima i ketoksima.

3.3. Sinteza koordinacijskih spojeva

Sinteza spojeva **1–5**, **6b**, **7**, **8** provodi se otopinski pri sobnoj temperaturi. Zasebno se otopi jedan ekvivalent metalne soli u 5 mL vode i dva ekvivalenta piridinoksimskog liganda u 10 mL etanola. Otopine se pomiješaju, produkt gotovo trenutno taloži i dobivena suspenzija miješa se na magnetnoj miješalici 1 h. Nastali kloridni produkti su svijetloplave boje, dok su bromidni produkti zelene boje. Talog se ofiltrira pri sniženom tlaku, ispere s 2 mL vode i 2 mL etanola te se suši još pola sata uz sniženi tlak. Iskorištenja: 60–90 %.

3.3.1. Priprava spoja $[CuCl_2(4\text{-oxy})_2]_n$ (**1**)

Korišteno: $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,100 g; 0,587 mmol), piridin-4-ilaldoksima (0,143 g; 1,17 mmol). Izolirano 0,186 g ($n = 0,493$ mmol; $\eta = 84\%$). CHN analiza: izračunate vrijednosti: C 38,02%, N 14,79%, H 3,17%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 38,54%, N 14,73%, H 3,95%; ATR-FTIR: 3323 cm^{-1} ($\nu(O-H)$, m), 1612 cm^{-1} ($\nu(C=N)$, s), 936 cm^{-1} ($\nu(N-O)$, m);

3.3.2. Priprava spoja $[CuCl_2(4\text{-meoxy})_2]_n$ (**2**)

Korišteno: $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,100 g; 0,587 mmol), metil-piridin-4-ilketoksima (0,160 g; 1,17 mmol). Izolirano 0,211 g ($n = 0,517$ mmol; $\eta = 88\%$). CHN analiza: izračunate vrijednosti: C 41,30%, N 13,77%, H 3,93%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 41,86%, N 14,02%, H 4,27%; ATR-FTIR: 3308 cm^{-1} ($\nu(O-H)$, m), 1609 cm^{-1} ($\nu(C=N)$, s), 942 cm^{-1} ($\nu(N-O)$, m);

3.3.3. Priprava spoja $[CuCl_2(3\text{-oxy})_2]_n$ (**3**)

Korišteno: $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,100 g; 0,587 mmol), piridin-3-ilaldoksima (0,143 g; 1,17 mmol). Izolirano 0,178 g ($n = 0,470$ mmol; $\eta = 80\%$). CHN analiza: izračunate vrijednosti: C 38,02%, N 14,79%, H 3,17%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 38,54%, N 14,93%, H 3,67%; ATR-FTIR: 3373 cm^{-1} ($\nu(O-H)$, m), 1604 cm^{-1} ($\nu(C=N)$, s), 948 cm^{-1} ($\nu(N-O)$, m);

3.3.4. Priprava spoja $[CuCl_2(3\text{-meoxy})_2]_n$ (**4**)

Korišteno: $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,100 g; 0,587 mmol), metil-piridin-3-ilketoksima (0,160 g; 1,17 mmol). Izolirano 0,209 g ($n = 0,511$ mmol; $\eta = 87\%$). CHN analiza: izračunate vrijednosti: C 41,30%, N 13,77%, H 3,93%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 41,46%, N 14,89%, H 4,54%; ATR-FTIR: 3223 cm^{-1} ($\nu(O-H)$, w, širok), 1606 cm^{-1} ($\nu(C=N)$, s), 937 cm^{-1} ($\nu(N-O)$, m);

3.3.5. Priprava spoja $[\text{CuBr}_2(4\text{-oxy})_2]_n$ (**5**)

Korišteno: CuBr_2 (0,100 g; 0,448 mmol), piridin-4-ilaldoksima (0,109 g; 0,896 mmol). Izolirano 0,134 g ($n = 0,287$ mmol; $\eta = 64\%$). CHN analiza: izračunate vrijednosti: C 30,79%, N 11,98%, H 2,57%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 31,01%, N 12,21%, H 2,68%; ATR-FTIR: 3349 cm^{-1} ($\nu(\text{O-H})$, m), 1613 cm^{-1} ($\nu(\text{C=N})$, s), 938 cm^{-1} ($\nu(\text{N-O})$, m);

3.3.6. Priprava spoja $[\text{CuBr}_2(4\text{-meoxy})_2]_n$ (**6b**)

Korišteno: CuBr_2 (0,100 g; 0,448 mmol), metil-piridin-4-ilketoksima (0,122 g; 0,896 mmol). Izolirano 0,174 g ($n = 0,349$ mmol; $\eta = 78\%$). CHN analiza: izračunate vrijednosti: C 33,89%, N 11,30%, H 3,23%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 33,97%, N 11,56%, H 3,59%; ATR-FTIR: 3227 cm^{-1} ($\nu(\text{O-H})$, w), 1613 cm^{-1} ($\nu(\text{C=N})$, s), 943 cm^{-1} ($\nu(\text{N-O})$, m);

3.3.7. Priprava spoja $[\text{CuBr}_2(3\text{-oxy})_2]_n$ (**7**)

Korišteno: CuBr_2 (0,100 g; 0,448 mmol), piridin-3-ilaldoksima (0,109 g; 0,896 mmol). Izolirano 0,063 g ($n = 0,134$ mmol; $\eta = 30\%$). CHN analiza: izračunate vrijednosti: C 30,79%, N 11,98%, H 2,57%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 30,93%, N 11,72%, H 2,68%; ATR-FTIR: 3391 cm^{-1} ($\nu(\text{O-H})$, m), 1602 cm^{-1} ($\nu(\text{C=N})$, s), 948 cm^{-1} ($\nu(\text{N-O})$, m);

3.3.8. Priprava spoja $[\text{CuBr}_2(3\text{-meoxy})_2]_n$ (**8**)

Korišteno: CuBr_2 (0,100 g; 0,448 mmol), metil-piridin-3-ilketoksima (0,122 g; 0,896 mmol). Izolirano 0,169 g ($n = 0,340$ mmol; $\eta = 76\%$). CHN analiza: izračunate vrijednosti: C 33,89%, N 11,30%, H 3,23%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 33,57%, N 11,36%, H 2,98%; ATR-FTIR: 3213 cm^{-1} ($\nu(\text{O-H})$, w), 1606 cm^{-1} ($\nu(\text{C=N})$, s), 935 cm^{-1} ($\nu(\text{N-O})$, m);

3.3.9. Priprava jediničnih kristala

Kako bi se dobili jedinični kristali spojeva provedena je sinteza metodom tekućinske difuzije reaktanta. U tu svrhu su priređene vodene otopine odgovarajućih soli bakra(II) ($V(\text{H}_2\text{O}) = 7,5$ mL; $c = 25,0$ mmol L^{-1}) i etanolne otopine liganada ($V = 7,50$ mL, $c = 50,0$ mmol L^{-1}). Za svaki spoj priredi se serija od 5 kristalizacijskih pokusa na način da se u svaku epruvetu ulije 1,5 mL priređene vodene otopine soli bakra(II), koja se počevši od druge epruvete nadalje razrijedi dodatkom vode ($V_2 = 0,5$ mL; $V_3 = 1$ mL; $V_4 = 1,5$; $V_5 = 2$ mL). Tako priređene otopine se pažljivo nadsloje prvo čistim etanolom ($V = 0,5$ mL) te etanolnom otopinom liganda ($V = 1,5$ mL). Nakon 10–14 dana uspješno su dobiveni jedinični kristali spojeva **5**, **6a**, **7**, **8** koji su bili adekvatne kvalitete za određivanje kristalne strukture metodom difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu. U tablicama D1–D3 nalaze se kristalografski

podaci za spojeve **5**, **6a**, **7**, **8**. Analogni niz kristalizacijskih pokusa postavljen je i za spojeve **1–4**, no nisu dobiveni dovoljno kvalitetni jedinični kristali za difrakcijski pokus.

3.4. Analiza spojeva

Spojevi **1–8** analizirani su spektroskopskim, difrakcijskim, termičkim i računalnim metodama. Okarakterizirani su u okvirima karakterističnih vibracijskih vrpci, molekulske i kristalne strukture te termičke postojanosti.

3.4.1. Infracrvena spektroskopija

Za analizu spojeva **1–8** u infracrvenom području korištena je ATR tehnika snimanja praškastih uzoraka. Svi uzorci su prethodno usitnjeni u tarioniku. Snimljeni su spektri spojeva u području od 4000 do 500 cm^{-1} koristeći FT-IR spektrometar Spectrum Two, proizvođača PerkinElmer.

3.4.2. Rendgenska strukturna analiza

Podaci o difrakciji rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu (difrakcijski maksimumi) spojeva **5**, **6a**, **7**, **8** prikupljeni su na *Xcalibur 3 Kappa CCD* četverokružnom difraktometru proizvođača *Oxford Diffraction*. Kao izvor zračenja upotrebljena je rendgenska cijev s molibdenskom anodom (Mo-K_α zračenje, $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$). Za rješavanje i utočnjavanje strukturnog modela korišteni su programi *SHELXT*¹⁷ i *SHELXL*¹⁸ u vizualnom sučelju programa *Olex-2.1*¹⁹. Za analizu i vizualizaciju riješene strukture obrađene su u programu *Mercury 4.0*²⁰.

3.4.3. Difrakcija rendgenskog zračenja u praškastom uzorku

Uzorci su usitnjeni i u tankom sloju nanoseni na nosač od silicija. Eksperimenti difrakcije rendgenskog zračenja u praškastom uzorku provedeni su na rendgenskom difraktometru *PHILIPS PW 1840*, a za upravljanje difraktometrom i prikupljanje podataka korišten je program *X'Pert DataCollector*.⁴⁷ Kao izvor zračenja korištena je rendgenska cijev s bakrovom katodom ($\lambda(K\alpha_1) = 1,54056 \text{ \AA}$ i $\lambda(K\alpha_2) = 1,54439 \text{ \AA}$), a maksimumi su bilježeni u području kuteva 2θ od 4° do 40° . Za obradu podataka korišten je program *DiffraCT*³⁰

3.4.4. Termička analiza

Termička svojstva spojeva **1–5**, **6a**, **7**, **8** analizirana su termogravimetrijski (TGA). Analiza je provedena u temperaturnom području od 25 do 600 $^\circ\text{C}$, s brzinom zagrijavanja 10 $^\circ\text{C min}^{-1}$. TGA podaci sakupljeni su pomoću termogravimetrijskog analizatora Mettler Toledo

TGA/SDTA 851 u struji dušika. Za obradu termičkih krivulja korišten je program STAR^e Evaluation Software 16.10.

3.4.5. Hirshfeldova ploha i bliski kontakti

Bliski kontakti u kristalnim strukturama priređenih koordinacijskih spojeva bakra(II) vizualizirani su Hirshfeldovim ploham²¹ izračunatim u programu *Crystal Explorer*²². Uz to, u ovisnost su postavljene udaljenost između točke na plohi i atoma najbližeg toj točki unutar plohe (d_i) i udaljenost između iste točke na plohi i atoma najbližeg toj točki izvan plohe (d_e). Ovisnost je prikazana grafički radi lakšeg isticanja bliskih kontakata.

3.5. CSD pretraga

Pretraga CSD baze podataka provedena je s ciljem utvrđivanja vrste i učestalosti supramolekulskih motiva koji mogu nastati između oksimskih skupina. Vjerojatnost nastanka supramolekulskih motiva u pozitivnoj je korelaciji s učestalošću motiva u velikom skupu podataka. Udio (učestalost) motiva računa se kao omjer broja struktura s ostvarenim određenim (željenim) motivom i brojem svih struktura koje sadrže fragment (funkcijsku skupinu) potrebnog za ostvarivanje tog supramolekulskog motiva ($x(\text{motiv}) = N(\text{motiv})/N(\text{strukture s fragmentom})$).

Pretraga je provedena za neionske organske sustave koji sadrže fragment oksimske funkcijske skupine. Odvojeno je analiziran skup podataka koji sadrži oksimski fragment kao jedinu funkcijsku skupinu od skupa podataka koji uz oksimsku sadrži dodatne funkcijske skupine. U prvom skupu podataka definirani su supramolekulski motivi koji se javljaju između oksimskih skupina te je određena njihova učestalost u oba skupa podataka. Na temelju određenih udjela pretpostavlja se koliko je vjerojatno nastajanje motiva vodikovih veza između oksimskih skupina. Pristup bazi: verzija CSD-a: 5.39.

3.6. Računalno modeliranje

Računalni dio istraživanja obuhvatio je modeliranje diskretnih molekula nevezanih liganada i periodičkih 1D lanaca koordinacijskih polimera.

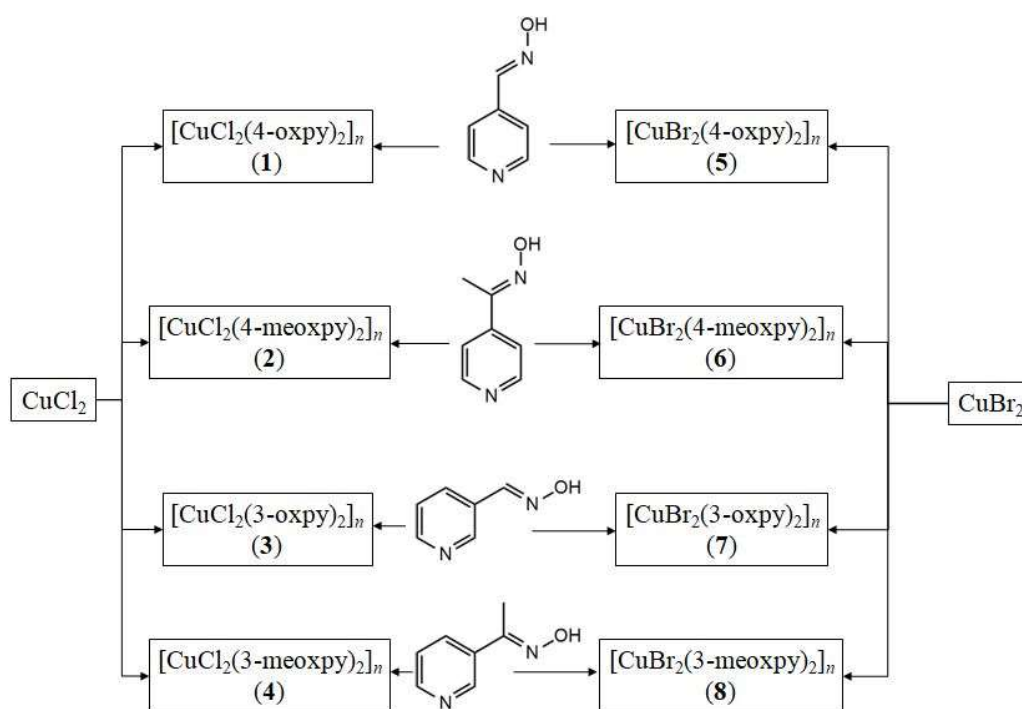
Početne geometrije diskretnih molekula nekoordiniranih liganada piridin-4-ilaldoksima (4-oxpy), metil-piridin-4-ilketoksima (4-meoxpy), piridin-3-ilaldoksima (3-oxpy) i metil-piridin-3-ilketoksima (3-meoxpy) generirane su u programu GaussView 6²³ te naknadno optimizirane programom CRYSTAL17²⁴ na PBE-D3/pob2-TZVP-rev2 razini teorije^{25,26} s uključenim Grimmeovim korekcijama disperznih interakcija.

Početne geometrije 1D lanaca koordinacijskih polimera generirane su iz prethodno eksperimentalno određenih kristalnih struktura. Geometrije odabrane programom Mercury²⁷ naknadno su dorađene u programu GaussView 6 te optimizirane programom CRYSTAL17 na PBE-D3/pob2-TZVP-rev2 razini teorije uz ključnu riječ *POLYMER* kako bi se definirala 1D jedinična ćelija (simetrijska oznaka 1). Recipročan prostor definiran je *shrinking* faktorom 9 prema Pack-Monkhorstovoj metodi uz povećane kriterije konvergencije (TOLDEE 7, TOLINTEG 8 8 8 8 16). Promatrana su tri različita sustava. Model 1 sadržavao je jedno koordinirano metalno središte (dubletno spinsko stanje). Model 2 sadržavao je dva metalna središta u jediničnoj ćeliji kako bi se mogao ispitati utjecaj spinskih stanja (singletno i tripletno) na energiju i geometriju sustava. Više detalja o odabranim modelnim sustavima može se vidjeti na slici 25 u Rezultatima i raspravi.

Nakon uspješno provedene optimizacije, izračunate su ukupna elektronska gustoća, spinska gustoća (kao razlika gustoća α i β elektrona) te elektrostatski potencijal i zapisani kao *cube* datoteke za daljnju vizualizaciju. Elektrostatski potencijali prikazani su na plohi ukupne elektronske gustoće (konturna razina 0,002 e/bohr³) programom GaussView 6 te su očitane vrijednosti (preračunate u kJ mol⁻¹ e⁻¹) na položajima potencijalnih donora i akceptora vodikove veze.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

Koordinacijska kemija bakra(II) je relativno dobro istražena te se korištenjem bakrovih(II) halogenida i piridinskih liganada očekuje nastanak kompleksnih spojeva s oktaedarskom geometrijom. Također je očekivana deformacija koordinacijske sfere zbog Jahn-Tellerovog efekta. Produkti su dobiveni dvjema sintetskim metodama u kojima je brzina reakcije ovisila o načinu miješanja reaktanata: klasičnom otopinskom sintezom i metodom difuzije reaktanata. Metodom otopinske sinteze uspješno je priređeno 8 koordinacijskih spojeva, spojevi **1-4** s bakrovim(II) kloridom i spojevi **5-8** s bakrovim(II) bromidom (slika 6). Za navedene spojeve su također metodom tekućinske difuzije priređeni jedinični kristali bromidnih spojeva (**5**, **6a**, **7**, **8**) dovoljno dobre kvalitete za određivanje kristalne strukture, koja je kasnije poslužila za strukturnu karakterizaciju svih spojeva dobivenih klasičnom otopinskom sintezom (**1-5**, **6b**, **7**, **8**). Kod spoja **6** utvrđena je i pojava polimorfizma te su identificirane dvije različite kristalne forme (**6a** i **6b**).

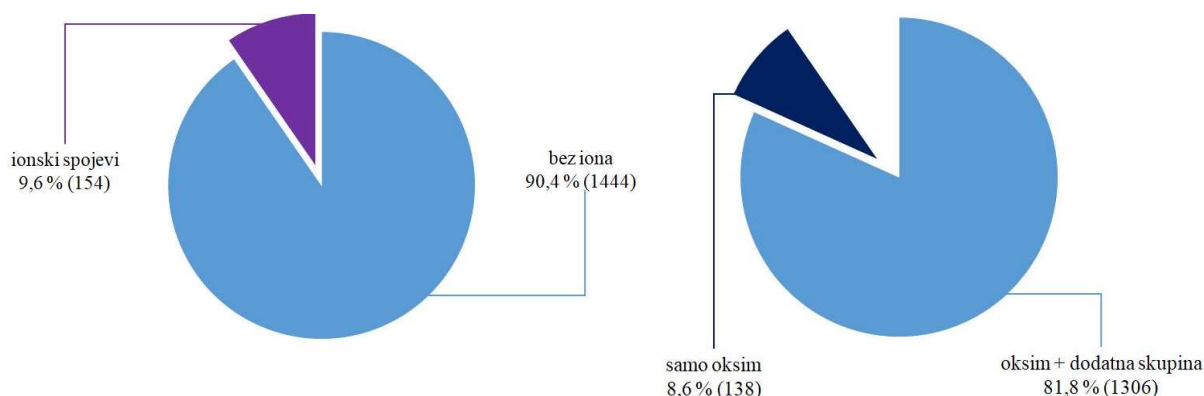


Slika 6. Shematski prikaz sinteze spojeva $[\text{CuX}_2(\text{L})_2]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{L} = \text{piridinoksim}$).

Spojevima 5, 6a, 7, 8 određena je molekulska i kristalna struktura na temelju čega su opisane međumolekulske interakcije u sustavu. Dobiveni podaci o vodikovim vezama uspoređeni su sa statistikom pojavljivanja oksimskih supramolekulskih motiva u organskim sustavima. Ta statistika u prvom koraku je poslužila za predviđanje najvjerojatnijih supramolekulskih motiva koji se mogu pojaviti u izučavanom sustavu.

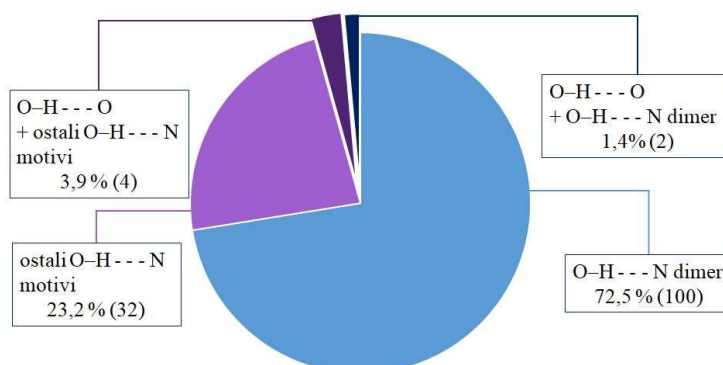
4.1. CSD pretraga

Pretragom CSD baze podataka s dodatnim kriterijem da se parametri pretrage suze na organske sustave pronađeno je 1598 struktura koje sadrže oksimski fragment (slika 7). Od toga većina struktura ne sadrži ione ili nabijene funkcijske skupine (neionske strukture). S obzirom na to da se očekuje nastanak nenabijenih koordinacijskih spojeva daljnja razmatranja su fokusirana na ovaj skup podataka dok je iz daljnje obrade izuzet skup s ionskim strukturama (one uglavnom sadrže funkcijske skupine koje su protonirane ili deprotonirane). Također, postoji malen broj struktura koje sadrže oksim kao jedinu funkcijsku skupinu i one su uzete kao prvi skup podataka za analizu oksimskih motiva. Više od 80% struktura pripada drugom skupu podataka i one uz oksim sadrže dodatnu funkcijsku skupinu.



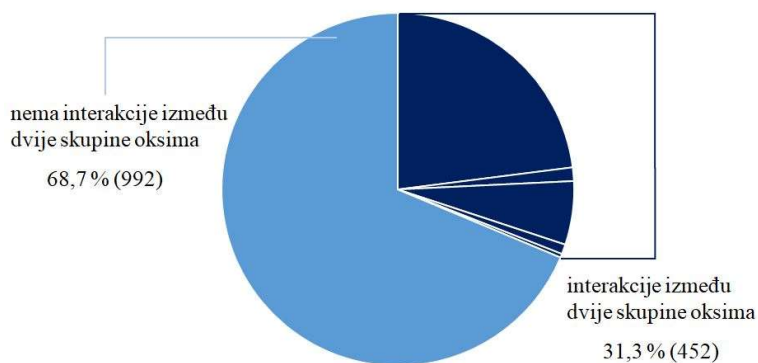
Slika 7. Učestalost oksima u organskim sustavima.

Budući da oksimska skupina ima dva akceptora vodikove veze, kisikov i dušikov atom, ona može ostvarivati nekoliko motiva vodikovih veza koji su već prethodno prikazani na slici 3 (pogledati: 2. Literaturni pregled). Postoji nekoliko motiva s dušikovim atomom kao akceptorom veze, pa su podijeljeni u dva podskupa: dimer i ostali (trimeri, tetrameri, lanci).



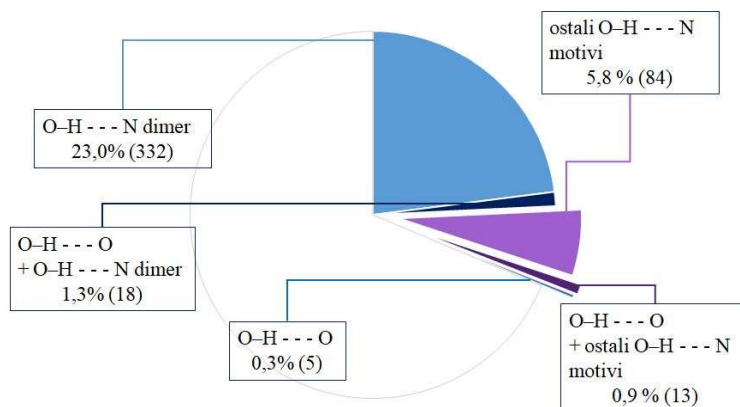
Slika 8. Učestalost motiva u strukturama koje sadrže oksim kao jedinu funkcijsku skupinu.

Analizom struktura koje u sebi sadrže samo oksimske funkcijske skupine (138 struktura; slika 8) utvrđeno je da je dimerni motiv najučestaliji motiv te ga se nalazi u gotovo 3/4 struktura dok se ostali motivi s dušikovim atomom kao akceptorom vodikove veze pojavljuju značajno rjeđe. Kisik veoma rijetko sudjeluje kao akceptor vodikove veze te takvi motivi nastaju uz motive gdje dušik sudjeluje kao drugi akceptor u bifurkiranim vodikovim vezama. Ovakvi motivi su uočeni samo kada se na istoj molekuli nalazi veći broj (≥ 3) oksimskih skupina. Stoga je za zaključiti da je dušik najvjerojatniji akceptor vodikove veze u sustavima s oksimskom skupinom kao jedinom funkcijskom skupinom, i u takvim sustavima prvenstveno nastaje dimerni motiv.



Slika 9. Supramolekulski motivi u sustavima koji sadrže dodatnu funkcijsku skupinu uz oksimsku.

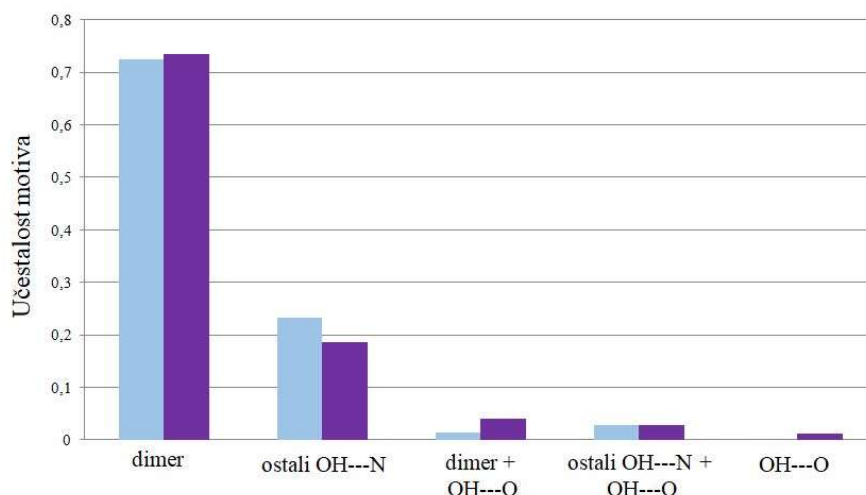
Analizom skupa podataka koji sadrže dodatne funkcijske skupine uz oksimske (1444 struktura, slika 9) utvrđeno je da veliki broj struktura ne sadrži vodikovu vezu između dvije skupine oksima. Također je utvrđeno da nastaju vodikove veze u kojima oksimska skupina sudjeluje kao donor dok neka druga funkcijska skupina sudjeluje kao akceptor, odnosno u velikom broju slučajeva druge funkcijske skupine su bolji akceptori vodikove veze.



Slika 10. Učestalost motiva između skupina oksima međusobno.

Analizom podskupa struktura u kojima se javljaju oksimski motivi utvrđeno je da je i u ovom podskupu podataka najzastupljeniji dimerni motiv (slika 10). Uočeni su isti motivi kao i kod struktura koje sadrže samo oksimske skupine, ali uz njih se pojavljuje i motiv gdje kisik sudjeluje kao akceptor vodikove veze bez da postoji veza između dvaju oksimskih skupina s dušikom kao akceptorom. Ovakav motiv je moguć zbog postojanja drugih funkcijskih skupina koje prvo ostvaruju vodikovu vezu s dušikovim atomom iz oksimske skupine.

Iz usporedbe učestalosti motiva (slika 11) koji nastaju između oksimskih skupina jasno se vidi da je dimerni motiv najzastupljeniji i da se on može očekivati u slučaju kad postoji interakcija između oksima. Utjecaj drugih funkcijskih skupina na učestalost motiva između dvije oksimske skupine najveći je u ostalim O-H...N bez O-H...O interakcija i na dimernim interakcijama uz O-H...O interakcije oksima, najvjerojatnije jer se otvara mogućnost ostvarivanja vodikovih veza s kisikovim atomom iz oksima. Također, prisutnost



Slika 11. Učestalost motiva u strukturama koje sadrže: samo oksimsku skupinu (plavo) i oksimsku skupinu uz prisustvo druge funkcijske skupine (ljubičasto).

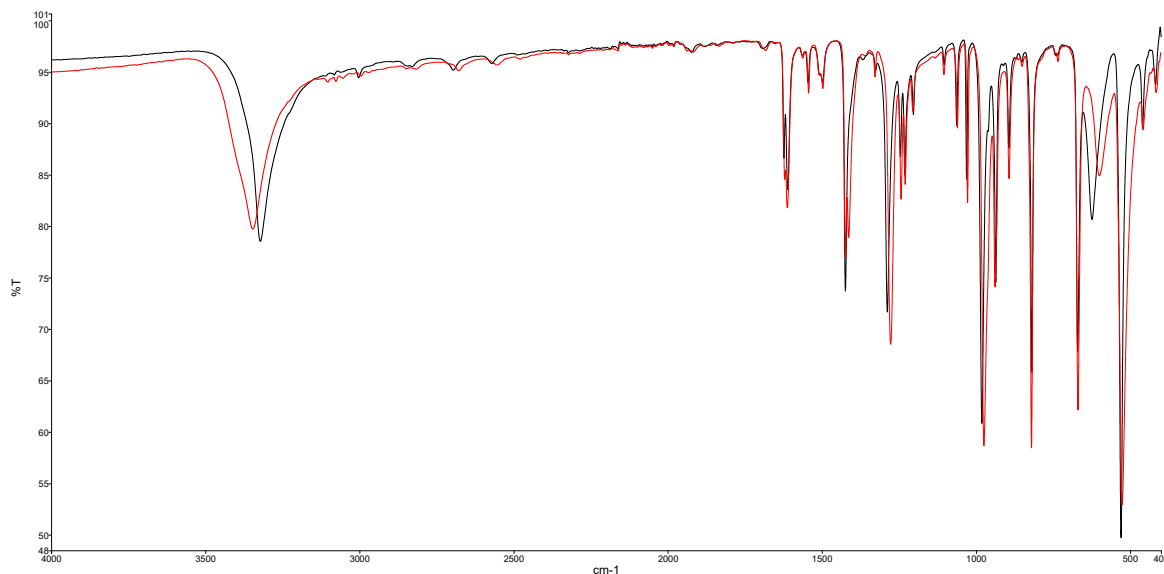
drugih funkcijskih skupina omogućava oksimskom kisiku da bude jedini akceptor vodikove veze u kojoj je donor oksim. S obzirom da funkcijske skupine generalno narušavaju motive vodikovih veza zbog veće akceptorske moći, postoji velika vjerojatnost (udio narušenih interakcija jest $\approx 69\%$) da u sustavu CuX_2L_2 nastaje vodikova veza s halogenidom, no ukoliko nastane veza između dvije oksimske skupine, najvjerojatnije nastaje dimerni motiv (udio dimernog motiva ukoliko nastane interakcija dvije skupine oksima iznosi $\approx 73\%$).

4.2. IR spektroskopija

Spojevi su analizirani ATR-FTIR tehnikom čime su dobiveni vibracijski spektri iz kojih su iščitane koje su vibracije prisutne u strukturi i između kojih atoma. Određivanjem prisutnih vibracijskih modova unutar spektra može se dobiti uvid u vrstu ostvarenih veza između atoma i međumolekulskih interakcija.

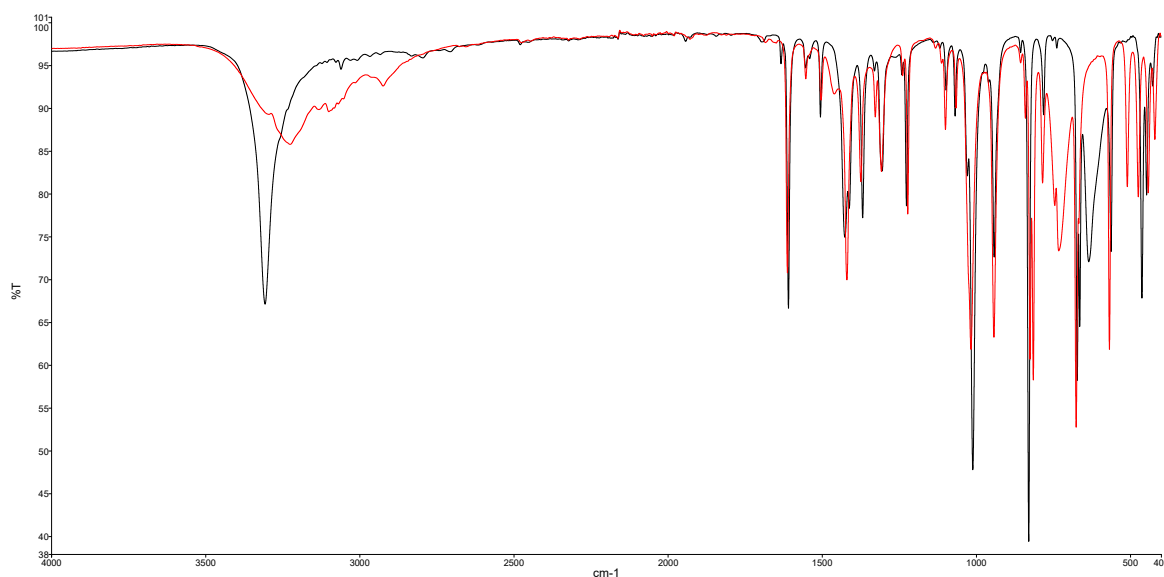
Spojevi **1** i **5** imaju gotovo identične infracrvene spektre (slika 12). Jedine značajne razlike između spektara su u pomacima određenih vibracijskih maksimuma, i to u području istezanja O–H veze za 25 cm^{-1} (za kloridni kompleks maksimum je na 3323 cm^{-1} , za bromidni kompleks na 3348 cm^{-1}). U području otiska prsta položaj jedne vrpce koja se nalazi na oko 600 cm^{-1} također je pomaknut kod bromida u odnosu na klorid prema nižim valnim brojevima, i to za 23 cm^{-1} (za klorid maksimum je na 624 cm^{-1} , za bromid na 601 cm^{-1}).¹³

Valni broj određene vrpce u vibracijskoj spektroskopiji proporcionalan je energiji veze koja je također u korelaciji s reduciranom masom i konstantom sile sustava koji opisuje vibracijsko gibanje. Zbog relativno malenih pomaka u položajima ostatka vrpce može se zaključiti da zamjena halogenidnog iona radi relativno malenu perturbaciju u jačini kovalentnih veza unutar piridinskog prstena. Međutim značajniji pomaci u vrpcama koje odgovaraju istezanju O–H veze mogu se objasniti ukoliko navedena skupina tvori vodikovu vezu s halogenidnim ionom te jakost O–H veze slabi proporcionalno jačini nastale vodikove veze. Klorid bi načelno trebao biti bolji akceptor vodikove veze od bromida te se sukladno tome očekuje nastanak jače vodikove veze s kloridnim derivatom što je u skladu s pomakom O–H vrpce prema nižim valnim brojevima u spoju **1**. Iz navedenog se može pretpostaviti da u oba spoja nastaje vodikova veza između oksimske skupine i halogenida koordiniranog na metalni cenar ($\text{O–H}\cdots\text{X–M}$).



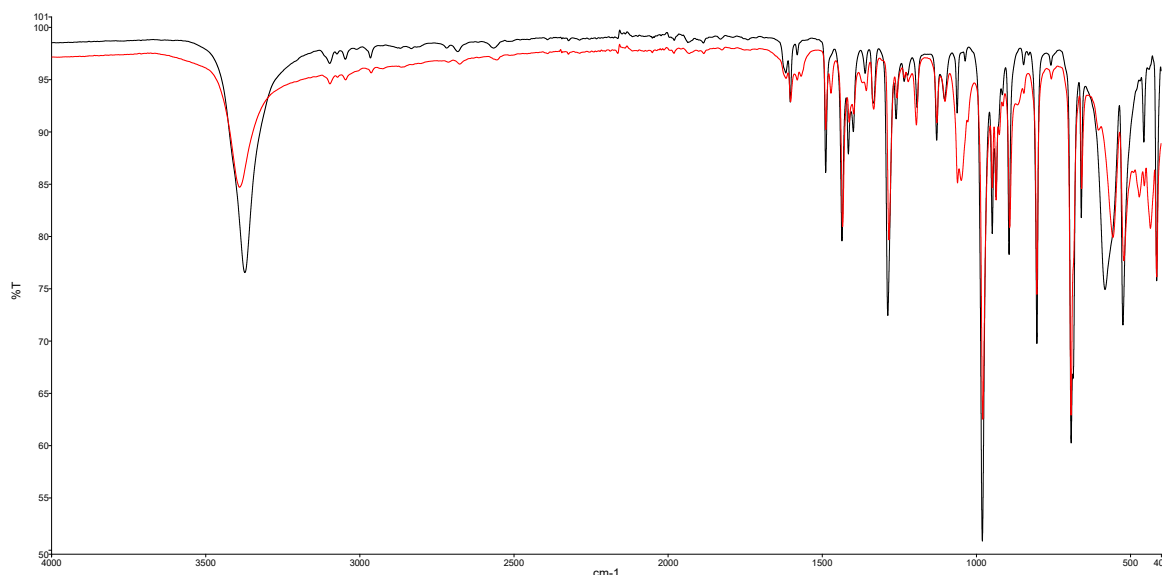
Slika 12. IR spektar spoja 1 (crno) i spoja 5 (crveno).

Spojevi **2** i **6b** također imaju vrlo slične infracrvene spektre u području otiska prsta, (slika 13) dok se razlikuju u području istezanja O–H veze i u području oko 650 cm^{-1} . Razlika u obliku i intenzitetu vrpce istezanja može se pretpostaviti da nastaje drugačiji skup vodikovih veza kod spoja **6b**. Za spoj **2** može se pretpostaviti da nastaje vodikova veza s halogenidom na temelju oblika i vrijednosti položaja maksimuma (3308 cm^{-1}) koja je jako bliska vrijednosti položaja vrpce za spoj **1** (3323 cm^{-1}). Pomak vrijednosti maksimuma u spoju **2** prema nižim valnim brojevima može se objasniti slabljenjem O–H veze i jačanjem O–H \cdots Cl–Cu vodikove veze. To bi sugeriralo da je klorid jači akceptor odnosno da uvođenje metilne skupine u strukturu spoja rezultira povećanjem elektronske gustoće i na samom kloridu.



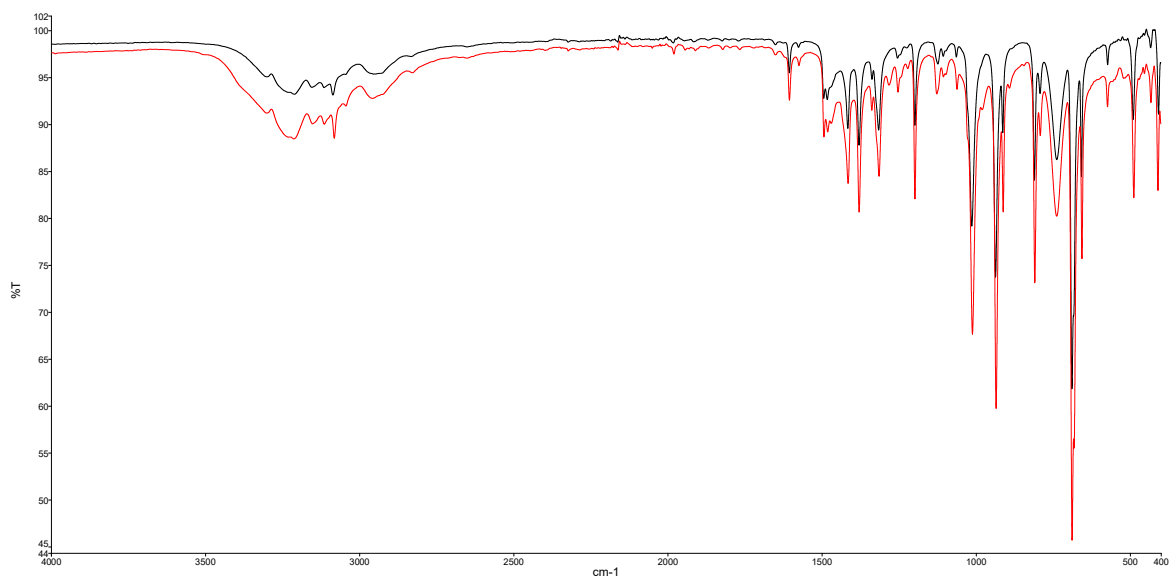
Slika 13. IR spektar spoja 2 (crno) i 6b (crveno).

Spojevi **3** i **7** također imaju jako slične spektre (slika 14) kao što je u slučaju sa spojevima **1** i **5**. Razlikuju se maksimumi u području istezanja O–H veze za 22 cm^{-1} (za klorid maksimum je na 3373 cm^{-1} , za bromid je na 3391 cm^{-1}) što, na jednakim temeljima kao za spojeve **1** i **5**, sugerira da nastaje vodikova veza između oksimske skupine i halogenida.



Slika 14. IR spektar spoja **3** (crno) i **7** (crveno).

Spojevi **4** i **8** imaju gotovo identične spektre (slika 15). Također se može uvidjeti da zamjena halogenida ima značajno slabije izražen utjecaj na položaj vrpce koje odgovaraju istezanju O–H veze. Osim toga oblik vrpce O–H istezanja se razlikuje u odnosu na ostale spojeve što bi moglo sugerirati različit motiv vezanja te nastanak dimernog motiva između oksimskih skupina. Zanimljivo je i da je slična značajka uočena u IR spektru spoja **6b** što sugerira da je i tamo prisutan dimerni motiv. Podaci dobiveni IR spektroskopijom su korelirani s rezultatima rendgenske strukturne analize koja daje značajno pouzdanije podatke o položajima atoma i vezama između njih, tj. molekulske i kristalne strukture. U strukturama spojeva **5**, **6a** i **7** su uočene vodikove veze između oksimske skupine i halogenida vezanog na metalni centar dok je u spoju **8** uočen dimerni motiv vodikovih veza između oksimskih skupina. Iz navedenog je moguće zaključiti da su u spojevima **1**, **2** i **3** uistinu ostvarene vodikove veze između oksima i halogenida dok je u strukturi spoja **4** ostvaren dimerni motiv vodikovih veza između oksimskih skupina.

Slika 15. IR spektar spoja **4** (crno) i **8** (crveno).

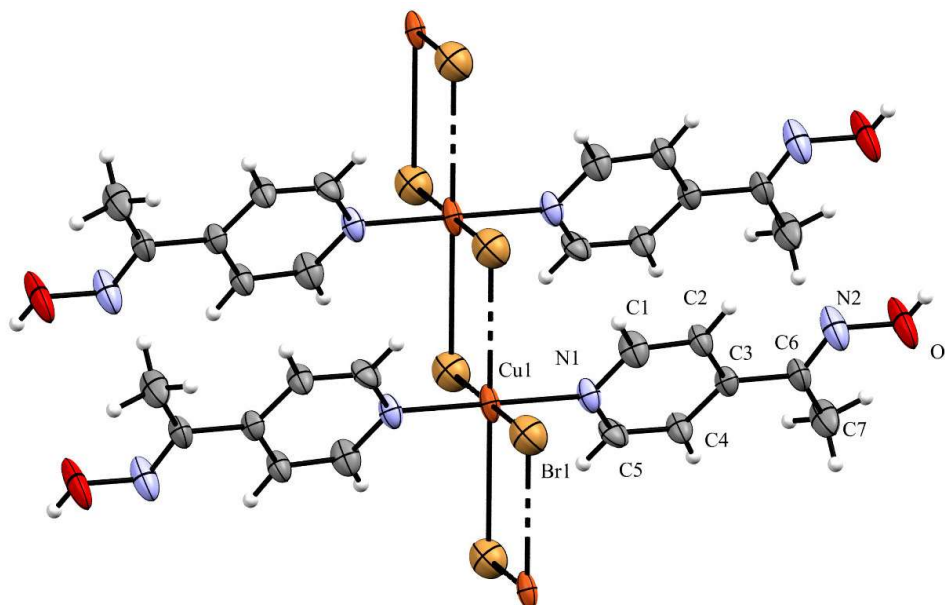
4.3. Rendgenska strukturna analiza

Metodom tekućinske difuzije uspješno su priređeni jedinični kristali bromidnih derivata dovoljne kvalitete za provođenje difrakcijskih eksperimenata te je određena molekulska i kristalna struktura bromidnih koordinacijskih spojeva (**5**, **6a**, **7**, **8**). Tekućinskom difuzijom su priređeni i kloridni koordinacijski spojevi međutim njihovi kristali nisu bili zadovoljavajuće kvalitete za provođenje difrakcijskih pokusa. Stoga se za određivanje motiva prisutnih u strukturama kloridnih spojeva koristila IR spektroskopija i analiza difraktograma polikristalnog uzorka (praha) te njihovom usporedbom s analognim bromidnim koordinacijskim spojevima.

Bakar(II) oktaedarski je koordiniran bromidnim i piridinskim ligandima te pritom tvori polimerni lanac u kojem su metalni centri premošteni bromidnim ligandima (slike 16, D5–D7). Aksijalni bromidi udaljeniji su od ekvatorijalnih (tablica 1) što je jasna manifestacija Jahn-Tellerovog efekta koja je posljedica d^9 konfiguracije bakrova(II) kationa.

Tablica 1. Udaljenosti između bakra(II) i broma (ekvatorijalnog i aksijalnog).

	5	6a	7	8
$d_{\text{eq}} / \text{Å}$	2,463(1)	2,403(2)	2,447(2)	2,436(2)
$d_{\text{ax}} / \text{Å}$	3,198(1)	3,087(2)	3,150(2)	3,217(2)

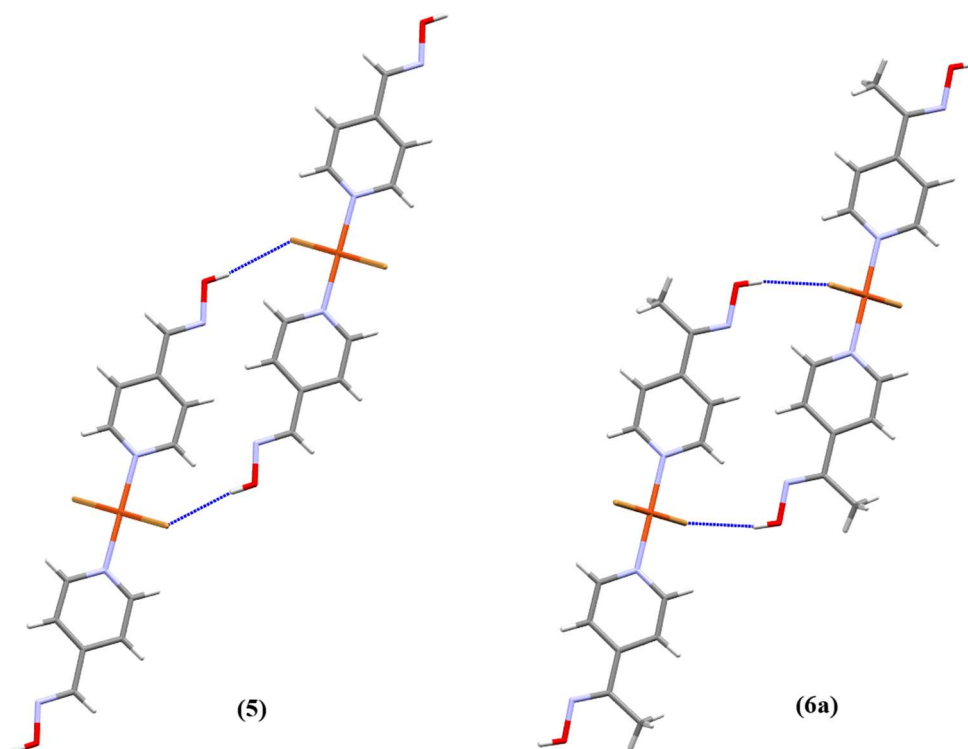


Slika 16. ORTEP prikaz dijela molekulske strukture spoja **6a** (konturna razina elipsoida atomskih pomaka 50%). Ciljana arhitektura lanca očuvana je unatoč tome što je dodana oksimska skupina.

Polimerni lanci se dalje povezuju sa susjednim 1D polimernim lancima vodikovim vezama u kojima oksimska skupina sudjeluje kao donor vodikove veze. Vrsta motiva koji nastaje ovisi o molekularnoj strukturi tj. o jačini donora i akceptora vodikove veze. Na temelju infracrvene spektroskopije već se može tvrditi da u većini slučajeva vodikova veza nastaje s halogenidom kao akceptorom veze (**1–3**, **5**, **7**) i to zaista pokazuju kristalne strukture nekih bromidnih kompleksa (**5**, **6a**, **7**; slika 17 i 18).

4.3.1. Supramolekulski motivi ostvareni u kristalnim strukturama spojeva $\text{CuBr}_2(\text{L})_2$ ($\text{L} = \text{piridinoksim}$) (**5**, **6a**, **7**, **8**)

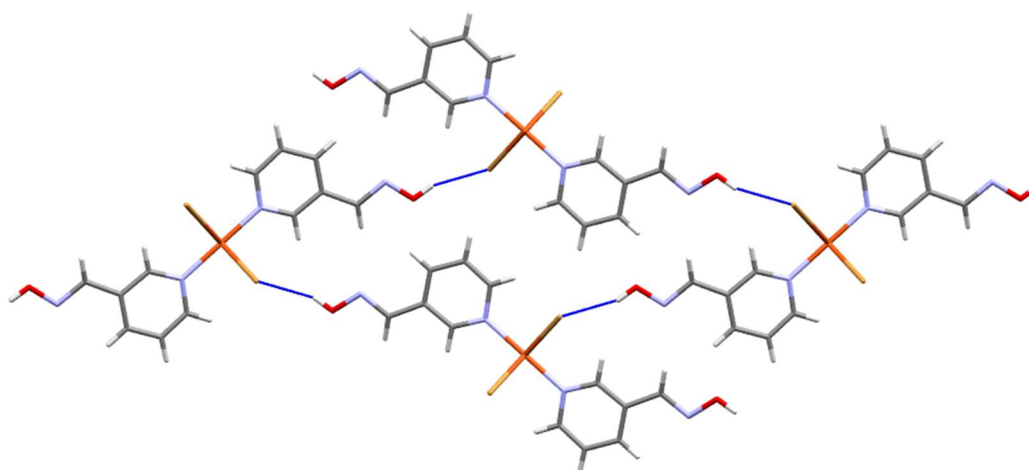
U spoju **5** ostvaruju se vodikove veze između oksimskog kisika kao donora i bromida kao akceptora koje tvore prstenasti supramolekulski motiv ($R_2^2(20)$). Ovakva veza ukazuje da je bromid bolji akceptor od oksimskog dušika te ukoliko se želi povezati susjedne 1D polimerne lance preko oksimskih skupina, potrebno je ili oksimskom dušikovom atomu povećati ili halogenidnom anionu smanjiti akceptorsku moć. Dušikovom atomu oksimske skupine može se povećati akceptorsku moć uvođenjem skupine koja induktivno donira svoju elektronsku gustoću oksimskom dušikovom atomu.



Slika 17. Vodikove veze spojeva **5** i **6a**. Spojevi su izostrukturalni jer nastaje jednak set vodikovih veza između polimernih lanaca.

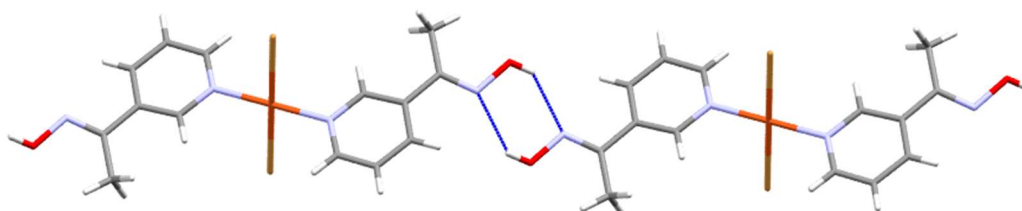
S tim naumom sintetiziran je spoj **6**, koji je metilirani derivat spoja **5**. Ustanovljeno je da u ovom slučaju metilna skupina nije dovoljno jak donor elektronske gustoće jer u spoju **6** također nastaje vodikova veza s premošćujućim bromidnim anionom. To nije u skladu s informacijom o vodikovim vezama dobivenom iz IR spektroskopije (vodikova veza s oksimom) spoja **6** pripremljenog otopinskom sintezom, što ukazuje da se radi o dvije različite strukture istog spoja, točnije o dva polimorfna oblika, polimorf-I (**6a**) i polimorf-II (**6b**). Prema tome u slučaju tekućinske difuzije nastaje forma **6a**, a otopinskom sintezom forma **6b**.

Sljedeća modifikacija piridinskog liganda ostvarena je promjenom položaja oksimske skupine s položaja 4 na položaj 3 piridinskog prstena. U kristalnoj strukturi spoja **7** ostvaren je drugačiji raspored vodikovih veza, što se može opisati motivom prstena ($R_4^4(36)$). No, i dalje interakcija s oksimskim dušikovim atomom kao akceptorom nije ostvarena, bez obzira na promjenu položaja skupine.



Slika 18. Vodikove veze spoja 7. Promjena položaja skupine dovodi do promjene motiva vodikovih veza, no ne i akceptora veze.

Spoj **8** jedini je bromidni koordinacijski spoj u čijoj kristalnoj strukturi je ostvaren dimerni oksimski motiv ($R_2^2(6)$). Povoljan položaj oksimske skupine na prstenu (rezonantni efekt) zajedno s elektron-donirajućom metilnom skupinom u blizini oksimskog dušika (induktivni efekt) omogućuju nastanak vodikove veze s dušikovim atomom oksimske skupine susjedne molekule (slika 19).



Slika 19. Vodikove veze spoja 8. Dodatak metilne skupine blizu oksimskog dušika dovoljno mu povećava akceptorsku moć da nastane dimerni motiv.

Ovime je pokazano da se sustavnom promjenom položaja oksimske skupine, ali i dodatkom supstituenta s elektron-donirajućim svojstvima dobiva niz spojeva kojima se finim ugađanjem elektronske gustoće potencijalnih akceptorskih atoma vodikove veze može ostvariti željeni supramolekulski motiv te time i određeni način slaganja 1D građevnih blokova u kristalnoj strukturi.

4.3.2. Analiza difraktograma prahova

Difraktogrami praškastih uzoraka dobivenih otopinskom sintezom uspoređeni su s izračunatim difraktogramima prahova na temelju dobivenih kristalnih struktura bromidnih kompleksa. Na temelju položaja difrakcijskih maksimuma zaključuje se o izostrukturalnosti spojeva i shodno tome prisutnim vodikovim vezama te međusobnoj povezanosti molekulskih građevnih jedinica, u ovom slučaju jednodimenzijskih (1D) koordinacijskih polimera. Difraktogrami spojeva **3** i **7** (slika D3) i **4** i **8** (slika D4) pokazuju jako dobro preklapanje difrakcijskih maksimuma što svakako ukazuje na izostrukturalnost navedenih spojeva. Na temelju navedenih podataka te rezultata dobivenih analizom IR spektara može se nedvosmisleno zaključiti da u navedenim spojevima nastaju isti motivi vodikovih veza.

Difraktogram spoja **5** dobiven otopinskom sintezom se relativno dobro preklapa s računatim difraktogramom spoja **5** (slika D1). Također se vidi sličnost između difraktograma spoja **1** i spoja **5**. Međutim, difrakcijski maksimumi u spoju **1** su pomaknuti u odnosu na spoj **5**. Na temelju samo prahova je teško donijeti zaključak o izostrukturalnosti spojeva stoga se ne može odrediti točan motiv vodikovih veza koji nastaje između ovih spojeva, ali u kombinaciji s podacima dobivenim IR spektroskopijom moguće je zaključiti da nastaju vodikove veze između oksima i halogenida.

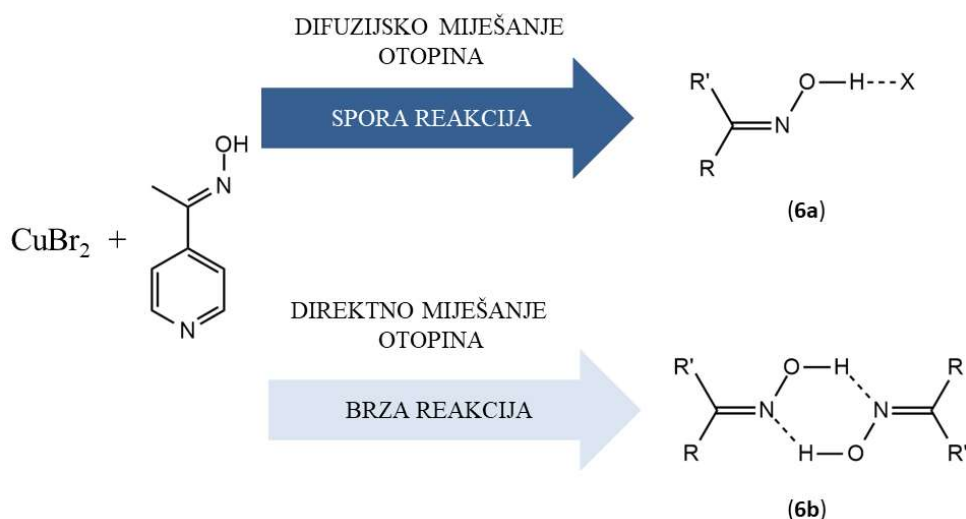
Difraktogram spoja **2** dobro se preklapa s računatim difraktogramom za strukturu **6a**. Međutim, difraktogram spoja **6** dobivenog otopinskom sintezom se značajno razlikuje od računatog difraktograma za spoj **6a** (slika D2). Iz toga se može zaključiti da su motivi vodikovih veza u kristalnim strukturama spoja **2** i polimorfa **6a** isti, odnosno da dolazi do nastanka vodikove veze između oksimskog kisika i halogenida dok se otopinskom sintezom dobije drugi polimorf spoja **6** (polimorf **6b**). Vodikove veze u polimorfu **6b** razlikuju se od onih u **6a** te vjerojatno dolazi do nastanka dimernog motiva što se može zaključiti prema sličnosti IR spektra ovog polimorfa s IR spektrima spojeva **4** i **8**.

4.3.3. Utjecaj brzine reakcije na polimorfizam spoja $\text{CuBr}_2(4\text{-meoxy})_2$ (**6a** i **6b**)

Pokazano je da različiti sintetski putevi u nekim slučajevima dovode do drugačijih kristalnih struktura. Polimorfizam se javlja ukoliko su interakcije koje nastaju u sustavu sličnih energija. Stoga energija vodikove veze dimernog motiva je slična energiji vodikove veze s bromidnim ionom.

U formi **6a** koja je sintetizirana difuzijskom (*de facto* sporom) metodom ostvaruje se interakcija s halogenidom, što je i najvjerojatniji ishod reakcije na temelju podataka

dobivenim statističkom obradom iz *CSD*-a. Stoga se forma **6a** smatra termodinamičkim produktom reakcije. Forma **6b** nastaje miješanjem otopina reaktanata što je puno brža reakcija od tekućinske difuzije, pa se smatra kinetičkim produktom reakcije (slika 20). Ona najvjerojatnije nastaje zbog prepoznavanja oksimskih skupina (koje dovodi do nastajanja dimernog motiva, tzv. supramolekulski kelatni efekt) i brzog prezasićenja otopine, što ne daje dovoljno vremena za ostvarivanje interakcija s bromidom.

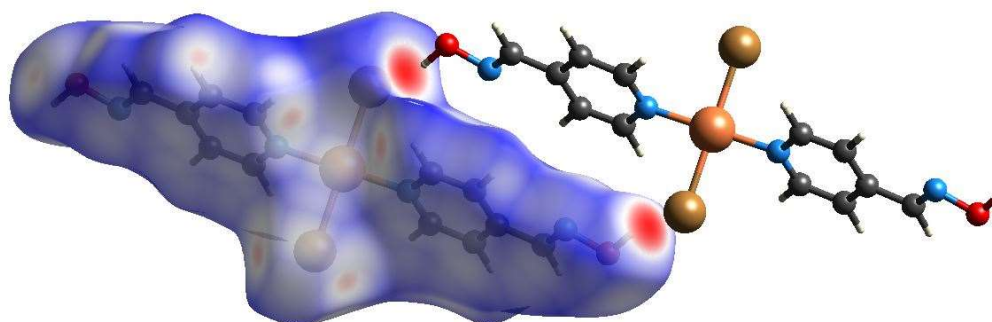


Slika 20. Utjecaj brzine miješanja na nastanak vodikovih veza u spoju $[\text{CuBr}_2(4\text{-meoxy})_2]_n$ (**6a** i **6b**).

4.4. Analiza Hirshfeldovih ploha

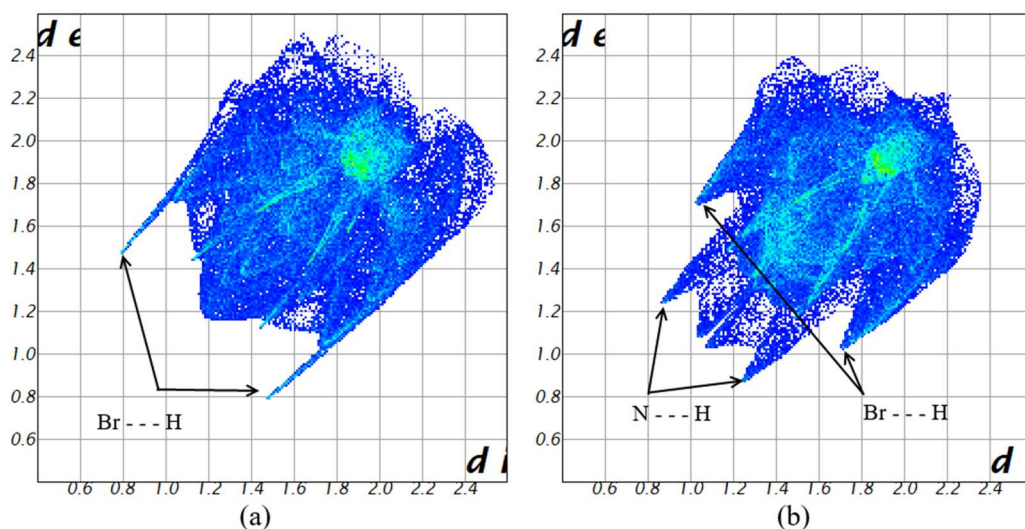
Mapiranje kontakata na plohu koja zahvaća prostor koji pripada molekuli unutar kristalne strukture odličan je način za identifikaciju međumolekulskih interakcija. Na Hirshfeldovoj plohi plava boja pokazuje da kontakata između susjednih molekula nema (tj. gotovo da nema interakcije), crvena boja ukazuje na bliske kontakte, odnosno, jake interakcije, dok se bijelom bojom prikazuju slabe interakcije.

Na slikama 21 i D8 prikazane su plohe s mapiranim kontaktima unutar koje se nalazi monomerna jedinica, dok je izvan plohe prikazana druga monomerna jedinica s kojom stupa u interakciju. Očigledno je da u spoju **5** nastaje vodikova veza s premošćujućim halogenidom i da se monomerne jedinice povezuju preko dviju vodikovih veza.



Slika 21. Hirshfeldova ploha jednog monomera spoja **5** i susjedna monomerna jedinica s kojom je u kontaktu.

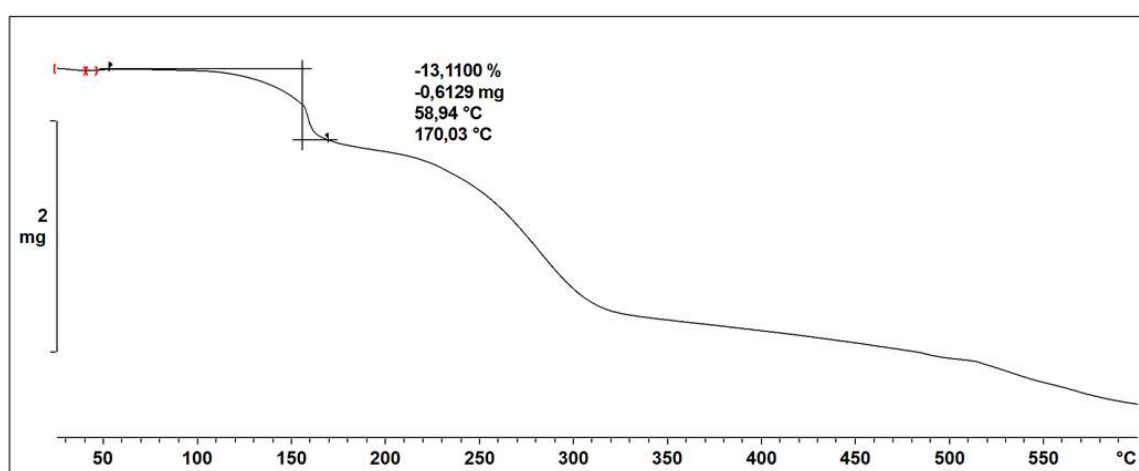
Uz Hirshfeldovu plohu, grafički je prikazana ovisnost veličina d_i i d_e na kojoj se istaknuto vide određene vrste interakcija. Vodikove veze često izgledaju kao šiljci koji se lako uoče na slici 22. Uočavaju se $\text{Br}\cdots\text{H}$ kontakti u oba slučaja, no veća udaljenosti kod spoja **8** ukazuju da to nije ista vrsta kontakata i da se u tom slučaju ne radi o vodikovoj vezi s anionom. S obzirom na to da je u tom spoju uočen dimerni motiv, bliski $\text{N}\cdots\text{H}$ kontakti odgovaraju vodikovim vezama tog motiva.



Slika 22. Ovisnost d_e o d_i za spojeve **6a** (a) i **8** (b). Razlika u položajima $\text{Br}\cdots\text{H}$ kontakata upućuje da u spoju **8** ne postoji vodikova veza između oksimske skupine i bromida, već se veza ostvaruje preko dušika oksimske skupine.

4.5. Termička analiza

Svi spojevi dobiveni otopinskom sintezom analizirani su termogravimetrijski. Svi osim jednog spoja započinju raspad oko 200 °C (spoj 7 raspada se pri 136 °C, slika 23), što je tipično za bakrove(II) halogenide s piridinskim ligandima.²⁹ Spojevi se raspadaju uglavnom u 2 ili 3 koraka, što se pripisuje raspadu organskog liganda. Prvi gubitak mase (13,11 %) u spoju 7 (slika 23) može se pripisati eliminaciji dva ekvivalenta oksimske skupine (13,26 %). On nije primjećen u ostalim spojevima (slike D9–D12) najvjerojatnije jer se tijekom termičke analize događa više reakcija. U promatranom temperaturnom intervalu spojevi ne dostižu kraj termičkog raspada.



Slika 23. Termogram spoja 7 s asigniranim prvim korakom raspada koji potencijalno pripada eliminaciji oksimske skupine.

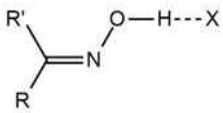
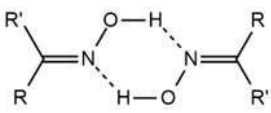
4.6. Usporedba učestalosti motiva sustava $[\text{CuX}_2\text{L}_2]_n$

Početni cilj s kojim je rađen ovaj rad je da se na temelju literaturno dostupnih podataka predvide interakcije koje nastaju u izučavanom sustavu. Informacije o ostvarenim vodikovim vezama u ostalim oksimskim sustavima dobivene pretragom kristalografske baze podataka služe u izračunu udjela motiva koji se uspoređuju s drugim skupom podataka koji je komentiran u dijelu *CSD* pretraga.

Usporedba je prikazana tablicom 2 i postoji jako dobro poklapanje udjela motiva u kojem oksimska skupina ostvaruje interakciju s drugom skupinom koja nije oksimska ($\text{O}-\text{H}\cdots\text{X}$), što znači da je opravdana pretpostavka da će u većini slučajeva nastati vodikova veza s halogenidom. Za razliku od ove vrste motiva, udio pojavljivanja dimernog motiva malo je veći od udjela iz pretrage, no mora se uzeti je on najvjerojatniji motiv koji se pojavljuje

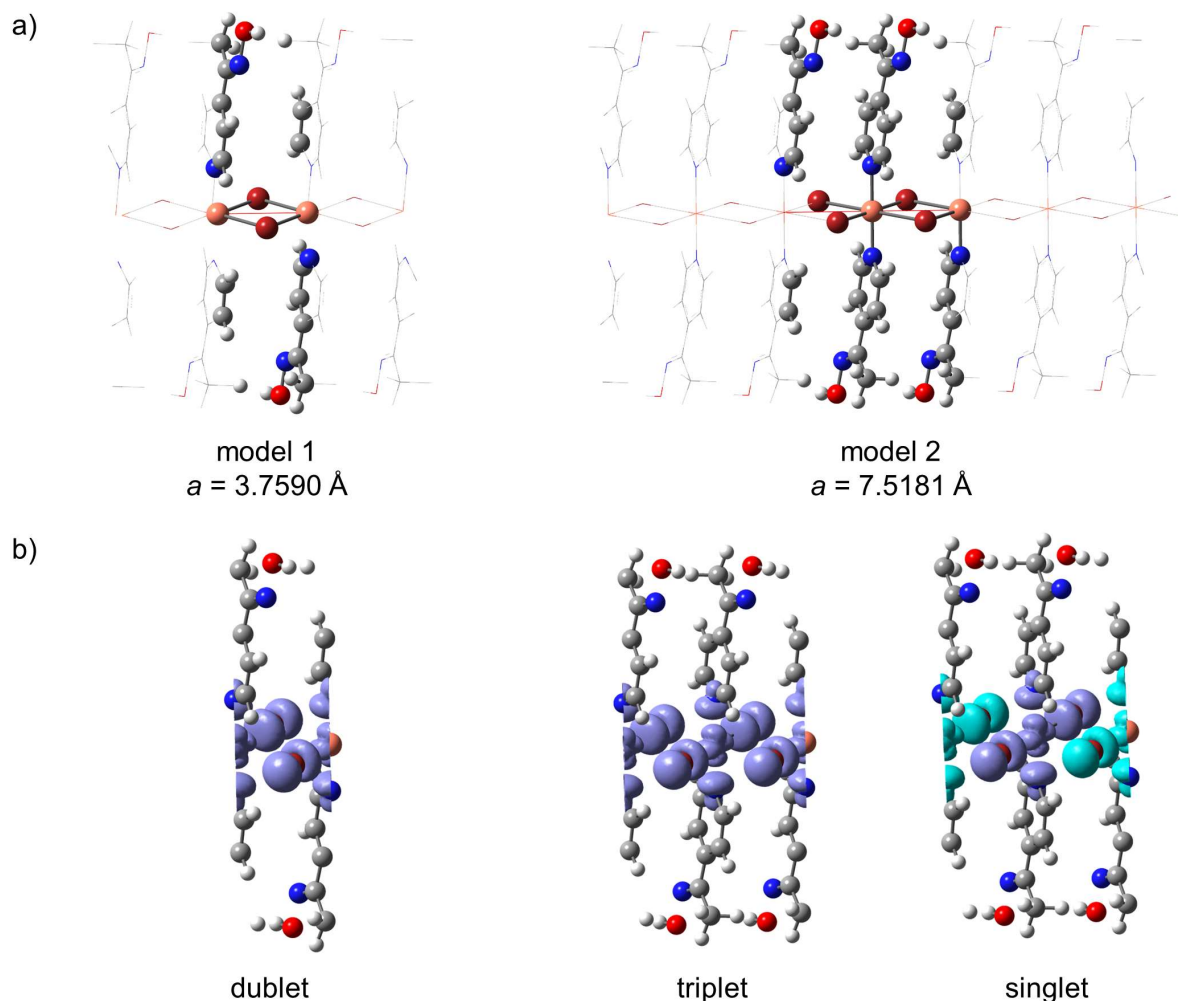
ukoliko postoji interakcija između dvije skupine oksima. Zbog toga u malom skupu podataka (9 struktura) udio više odstupa od pretragom određenog udjela.

Tablica 2. Usporedba udjela motiva koji se pojavljuju u sustavu $[\text{CuX}_2\text{L}_2]_n$ i u drugom skupu podataka (oksimska funkcijska skupina uz dodatnu funkcijsku skupinu).

Vrsta motiva	Spojevi	Udio motiva	Udio motiva iz pretrage CSD-a
	1, 2, 3, 5, 6a, 7	6/9 = 67 %	68,7 %
	4, 6b, 8	3/9 = 33%	23,0 %

4.7. Usporedba rezultata dobivenih računalnim metodama

Bakrov(II) kation prema svojoj konfiguraciji ima jedan nesporeni elektron u d-orbitali zbog čega je potrebno ispitati kako se sustav ponaša (geometrija i pripadajuća energija) u ovisnosti o sparenosti elektrona susjednih ponavljajućih jedinica. Za potrebe računa uzeta su dva strukturalna modela. U prvom modelu 1D jedinična ćelija sadrži jedno Cu središte s jednim nesporenim elektronom (dubletno stanje). U drugom modelu 1D jedinična ćelija sadrži dva Cu središta u kojima elektroni na susjednim metalnim središtima mogu biti suprotnog spina (singletno stanje), odnosno istog spina (tripletno stanje). Geometrije optimiziranih 1D jediničnih ćelija prikazane su na slici 24a na primjeru spoja $[\text{CuBr}_2(4\text{-meoxy})_2]_n$ zajedno sa spinskim gustoćama izračunatim kao razlikom gustoća α (ljubičasta boja) i β elektrona (cijan boja, slika 24b).



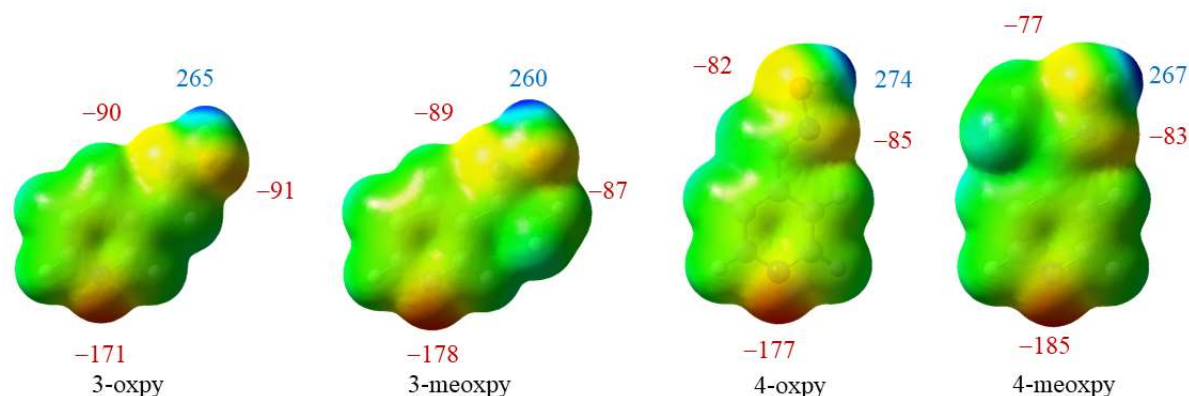
Slika 24. a) Optimizirane geometrije spoja $[\text{CuBr}_2(4\text{-meoxpy})_2]_n$ u kojima ponavljajuća 1D jedinična ćelija sadrži jedno (model 1), odnosno dva metalna središta (model 2). Kuglicama i štapićima prikazana je jedinična ćelija koja se triput ponavlja duž smjera a . Žičanim modelom prikazane su najbliže susjedne ćelije b) Izoplohe (0,002 a.u.) spinske gustoće za različita spinska stanja.

Za sva četiri proučavana spoja uspoređene su energije jediničnih ćelija s jednim, odnosno dva Cu atoma (tablica 3). Jedinične ćelije u modelima 2 sadrže točno dvostruki broj čestica kada se usporede s modelima 1. U svim slučajevima, singletna struktura (model 2) daje najnižu energiju sustava što ukazuje da su povoljniji sustavi sa sparenim elektronima u kojima dolazi do alternacije spinova elektrona kao što sugerira prikaz elektronske gustoće (slika 24b). Navedeno ukazuje da je sustav sa sparenim elektronima najstabilniji i da su proučavani spojevi dijamagnetični. Mora se uzeti u obzir da slika o magnetičnosti spojeva nije potpuna jer je ovako modeliran samo jedan 1D polimerni lanac.

Tablica 3. Izračunate energije sustava bromidnih kompleksa ovisno o strukturnom modelu i multiplicitetu.

	multiplicitet	$N(\text{Cu})$	$10^{-3}E/\text{hartree}$	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	rel. energija prema singletnom stanju
$[\text{CuBr}_2(4\text{-oxy})_2]_n$	dublet	1	-7,6209899	-20008907,23	2,03 ^a
	singlet	2	-15,241980	-40017816,49	0,00
	triplet	2	-15,241979	-40017814,46	2,03
$[\text{CuBr}_2(3\text{-oxy})_2]_n$	dublet	1	-7,6209901	-20008907,68	2,08 ^a
	singlet	2	-15,241981	-40017817,45	0,00
	triplet	2	-15,241980	-40017815,36	2,09
$[\text{CuBr}_2(4\text{-meoxy})_2]_n$	dublet	1	-7,6995390	-20215137,96	2,03 ^a
	singlet	2	-15,399078	-40430277,96	0,00
	triplet	2	-15,399078	-40430275,92	2,03
$[\text{CuBr}_2(3\text{-oxy})_2]_n$	dublet	1	-7,6995457	-20215155,54	1,89 ^a
	singlet	2	-15,399092	-40430312,98	0,00
	triplet	2	-15,399091	-40430311,09	1,89

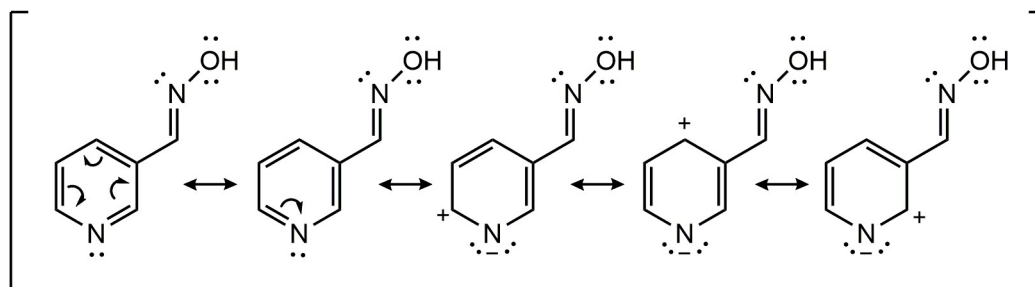
^a Relativna energija je računata za dublet prema izrazu $2 \cdot E(\text{dublet}) - E(\text{singlet})$, a za triplet $E(\text{triplet}) - E(\text{singlet})$.



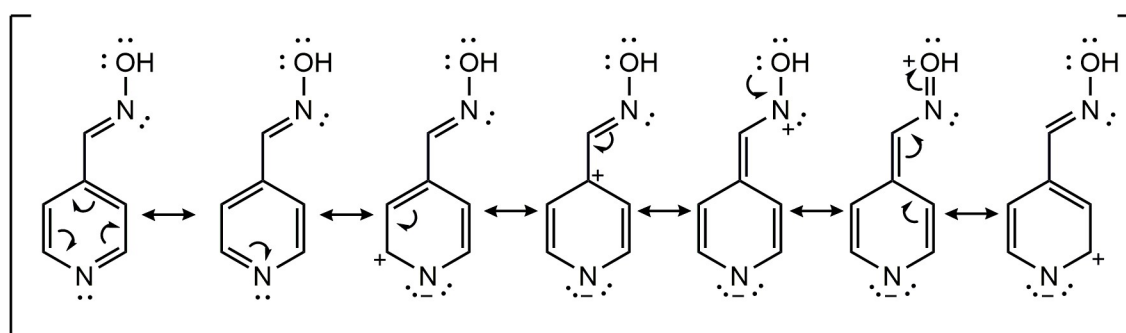
Slika 25. Elektrostatski potencijal (izražen u $\text{kJ mol}^{-1} \text{e}^{-1}$) mapiran na izoplohu elektronske gustoće (0,002 a.u.) za ligande 3-oxy, 3-meoxyp, 4-oxy i 4-meoxyp.

Na slici 25 prikazane su mape elektrostatskih potencijala liganada s izračunatim vrijednostima potencijala odabranih donora i akceptora vodikovih veza. Ligandi se međusobno razlikuju po relativnom položaju oksimske skupine na piridinskom prstenu (*meta* i *para*) i prema vrsti supstituenta vezanog na C atom oksimske skupine (vodik i metilna skupina). Promjenom položaja $-\text{C}(\text{R})=\text{NOH}$ skupine ($\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$) iz *meta* u *para* položaj vrijednosti izračunatih elektrostatskih potencijala oksimske skupine postaju pozitivnije (H), odnosno manje negativne (O i N) čime se mijenja njihov potencijal za stvaranje vodikovih veza.

Budući da je piridinski prsten aromatski sustav, postoji nekoliko rezonantnih struktura kojima se opisuje raspodjela elektrona (slike 26 i 27). Broj struktura je veći za supstituent u *para* položaju kada su kisik i dušik u konjugaciji s piridinskim prstenom kojem doniraju svoju elektronsku gustoću. Opisano je u skladu s eksperimentalno određenim sigma vrijednostima na temelju Hammettove korelacije prema kojoj oksimska skupina općenito ima elektron odvlačeći utjecaj na (referentni) aromatski sustav. Utjecaj je jači u *meta* položaju ($\sigma_{\text{meta}} = 0,22$) od onog u *para* položaju ($\sigma_{\text{para}} = 0,10$). Ako se ova analogija okvirno primijeni i na slični piridinski sustav, lako se može primijetiti kako izračunate vrijednosti elektrostatskog potencijala kisika i dušika na oksimskoj skupini pokazuju manje negativne vrijednosti u slučaju *para*, nego u slučaju *meta* supstitucije. To se isto odražava na piridinski dušik, čiji je potencijal više negativan pri *para* supstituciji kao posljedica izravne delokalizacije elektronske gustoće s kisika oksimske skupine u aromatski prsten.



Slika 26. Rezonantne strukture 3-oxpy. Pri supstituciji u *meta* položaju oksim ne sudjeluje u konjugaciji.

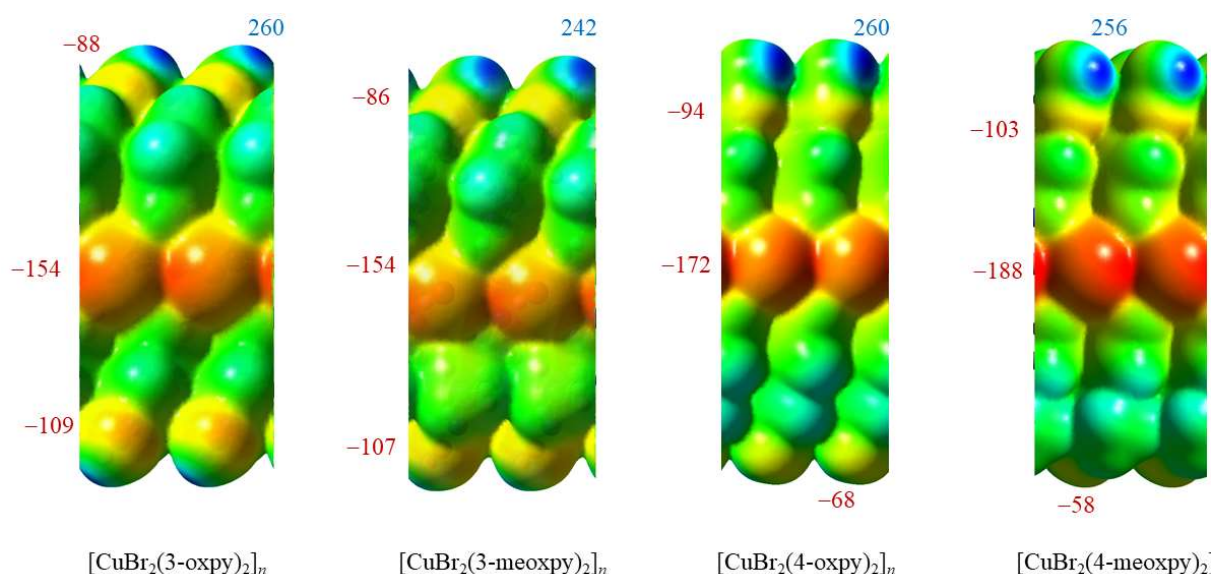


Slika 27. Rezonantne strukture 4-oxpy. Pri supstituciji u *para* položaju oksimska skupina dio je konjugiranog sustava kojem donira elektronsku gustoću.

Efekt se može i dodatno objasniti preko rezonantnih struktura (slike 26 i 27). U *para* položaju supstituenta oksimska skupina sudjeluje u konjugaciji veza pri čemu kisik i dušik doniraju svoj elektronski par (tj. elektronsku gustoću) u rezonantni sustav. Time je njihov potencijal u

apsolutnoj vrijednosti umanjen, čineći ih lošijim akceptorima vodikove veze. Budući da oksimska skupina sudjeluje u rezonantnom sustavu, navedeno doniranje elektronske gustoće pojačava bazičnost piridinskog dušika.

Najviša vrijednost potencijala (između 260 i 274 kJ mol⁻¹ e⁻¹) pripada oksimskom vodikovu za kojeg se očekuje da će stvarati vodikovu vezu s nekim od akceptorskih mjesta. Na taj način najbolji donor vodikove veze potencijalno se može povezati s bilo kojim označenim akceptorom, odnosno preko dušika na piridinskom prstenu, kisika ili dušika oksimske skupine. Piridinski dušik ima najniži potencijal (najviše negativan, od -180 do -171 kJ mol⁻¹ e⁻¹) i tijekom reakcije s bakrovim(II) halogenidima veže se za najviše pozitivno nabijenu česticu što je Cu²⁺ ion te dalje ne sudjeluje u međumolekulskim interakcijama. Za njim ostaju kisik i dušik sa sličnim vrijednostima potencijala (slika 28), no uvođenjem premošćujućeg halogenidnog iona u sustav uvodi se dodatni akceptor vodikove veze. Iako je halogenidni ion negativno nabijen, njegov efektivni naboj i potencijal za stvaranje vodikove veze vjerojatno je dodatno umanjen vezanjem na Cu²⁺ ion zbog čega postoji mogućnost da i ostali akseptori na ligandu mogu postati prikladni za stvaranje vodikovih veza.



Slika 28. Elektrostatski potencijal (izražen u kJ mol⁻¹ e⁻¹) mapiran na izoplohu elektronske gustoće (0,002 a.u.) 1D jediničnih ćelija [CuBr₂(3-oxpy)₂]_n, [CuBr₂(3-meoxpy)₂]_n, [CuBr₂(4-oxpy)₂]_n i [CuBr₂(4-meoxpy)₂]_n. Mape su prikazane samo za singletni model 2. Vrijednosti elektrostatskog potencijala za ostale modele mogu se pronaći u tablici D5.

U nastavku su izračunate vrijednosti elektrostatskog potencijala akceptora i donora u 1D polimernim lancima kako bi se lakše objasnili eksperimentalno opaženi supramolekulski

motivi. Prema Etterinim smjernicama vodikove veze nastaju tako da se upari najjači donor s najjačim akceptorom veze, što je u ovom slučaju vodik iz oksimske skupine i bromidni ion.

Izračunate vrijednosti elektrostatskih potencijala (tablica D5) odabranih donora i akceptora vodikovih veza pokazuju da sparenost elektrona za slične geometrije istraživanih modela ne utječe bitno na njihove vrijednosti. Također, na temelju dobivenih vrijednosti mogu se utvrditi faktori koji utječu na potencijale i na koji način. Promjenom položaja skupine mijenjaju se potencijali i donora i akceptora. Međutim, promjena nije jednaka kao u slučaju prethodno opisanih slobodnih liganada. Zamjenom $-C(R)=NOH$ skupine ($R=H, CH_3$) iz *meta* u *para* položaj vrijednosti izračunatih elektrostatskih potencijala dušika oksimske skupine i bromida postaju više negativne, ali vrijednost kisika oksimske skupine postaje manje negativna.

Kad se ovi ligandi vežu na metalni centar, prisutnost kationa privlači elektronsku gustoću rezonantnog sustava, zbog čega se mijenja raspodjela naboja i ovisi o položaju oksimske skupine. U *meta* supstituciji kisik i dušik zadržavaju svoju elektronsku gustoću jer nisu dio rezonantnog sustava. Promjenom u *para* položaj potencijal se mijenja sukladno s raspodjelom naboja unutar sustava. Potencijal kisika postaje manje negativan ($40 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ e}^{-1}$ za *oxy*, $49 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ e}^{-1}$ za *meoxy*) jer njegov elektronski par sudjeluje u konjugaciji na kojeg još jače utječe naboj kationa. Takva povećana elektronska gustoća oko kationa utječe na potencijal bromida koji postaje više negativan ($18 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ e}^{-1}$ za *oxy*, $34 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ e}^{-1}$ za *meoxy*), direktno kao posljedica položaja oksimske skupine. Dušikov nevezani elektronski par ne sudjeluje direktno u konjugaciji pa mu potencijal nije manje negativan kao kisiku. Naprotiv, dušik postane još bolji akceptor ($6 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ e}^{-1}$ za *oxy*, $17 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ e}^{-1}$ za *meoxy*) jednom kad kisik oslabi kao akceptor.

Osim relativnog položaja $-C(R)=NOH$ skupine, prisutnost supstituenata ($R=H, CH_3$) također utječe na potencijale akceptora i donora. U *para* položaju oksimske skupine dodatak metilne skupine čini potencijal na bromu i dušiku još negativnijim, odnosno blago pozitivnijim na vodik i kisiku. Zamjena vodika metilom u *meta* supstituiranoj skupini bitno manje utječe na vrijednosti izračunatih elektrostatskih potencijala, što sugerira da metilna skupina ne bi trebala imati značajan elektrostatski utjecaj u stvaranju međumolekulskih interakcija, odnosno vodikovih veza, osim onog koji je dominantno steričke prirode. Na temelju kristalografskih podataka uočeno je da ipak postoji utjecaj s obzirom na nastanak drugačijih motiva u slučaju metilne skupine.

Navedene razlike u vrijednostima elektrostatskog potencijala na istoimenim atomima u nevezanim ligandima i 1D koordinacijskim polimernim lancima posljedica su vezanja na metalna središta premoštena halogenidnim ionima, ali i relativno gustog slaganja susjednih aromatskih prstenova i njihove međusobne interakcije. Međutim, utjecaj blizine susjednih aromatskih prstenova na raspodjelu elektronske gustoće potrebno je dodatno istražiti.

Uvođenjem metilne skupine, osim što se postiže induktivni efekt, dolazi i do pojave steričkih smetnji što dovodi do drugačijeg pakiranja i vjerojatno omogućuje nastanak dimernog motiva između oksimskih skupina. Bromidni kompleks s 3-meoxy povezuje se samo na jedan način $R_2^2(6)$ motivom što znači da je metilna skupina dovoljna promjena u strukturi liganda radi postizanja drugačijeg motiva, pogotovo ako se uzme u obzir da uvođenje metila ne utječe značajno na promjenu vrijednosti elektrostatskog potencijala za *meta* supstituent. Iz tog razloga metilna skupina vjerojatno otežava ostvarivanje povoljnog kontakta najboljeg donora vodikove veze s najboljim akceptorom, bromidom. Radi usporedbe, vrijednosti elektrostatskih potencijala dušika i bromida u slučaju *para* položaja oksimske skupine postaju više negativne nakon supstitucije vodika metilnom skupinom (dušik za -9 , a bromid za $-16 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ e}^{-1}$), što povećava konkurentnost bromida za ostvarivanje vodikovih veza unatoč steričkim smetnjama uzrokovanim metilnom skupinom. Doista, eksperimentalno su opažena oba motiva za $[\text{CuBr}_2(4\text{-meoxy})_2]_n$.

§ 5. ZAKLJUČAK

U okviru ovog diplomskog rada uspoređeni su supramolekulski motivi nastali među oksimskim skupinama u čisto organskim sustavima s onima u metalo-organskim sustavima gdje je na Cu(II) središta premoštena halogenidnim ionima koordiniran piridinski prsten s vezanom oksimskom skupinom. Pripravljeno je 8 novih koordinacijskih spojeva bakrovih(II) halogenida s derivatima piridinoksima, $[\text{CuCl}_2(4\text{-oxpy})_2]_n$ (**1**), $[\text{CuCl}_2(4\text{-meoxpy})_2]_n$ (**2**) $[\text{CuCl}_2(3\text{-oxpy})_2]_n$ (**3**), $[\text{CuCl}_2(3\text{-meoxpy})_2]_n$ (**4**), $[\text{CuBr}_2(4\text{-oxpy})_2]_n$ (**5**) $[\text{CuBr}_2(4\text{-meoxpy})_2]_n$ (polimorfni oblici **6a** i **6b**), $[\text{CuBr}_2(3\text{-oxpy})_2]_n$ (**7**) i $[\text{CuBr}_2(3\text{-meoxpy})_2]_n$ (**8**). Spojevi su okarakterizirani infracrvenom spektroskopijom, a za četiri spoja određene su kristalne strukture difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnim kristalima. Međumolekulske interakcije prikazane su Hirshfeldovim plohami za spojeve **5**, **6a**, **7**, **8**. Dobiveni kompleksi oktaedarske su geometrije s izduženim vezama prema halogenidnim ligandima u aksijalnim položajima. U svim spojevima dobiveni su jednodimenzijski polimerni lanci i može se zaključiti kako na piridinski ligand uvedena oksimska skupina ne utječe na koordinaciju bakrova(II) kationa. Spojevi su termički stabilni, što je karakteristično za koordinacijske spojeve bakrovih(II) halogenida s piridinskim ligandima ($t_{\text{raspad}} = (200 \pm 15) \text{ }^\circ\text{C}$) pri čemu u prvom koraku raspada najvjerojatnije dolazi do eliminacije oksimske skupine.

Pretragom kristalografske baze podatka (CSD) utvrđeno je da kod malih organskih molekula s oksimskom skupinom (analizirani su samo organski sustavi) druge funkcijske skupine vezane na istu građevnu jedinicu bitno utječu na međumolekulske interakcije. Vrlo često takvi dodatni akceptori natječu se za iste donore i onemogućuje ostvarivanje izravnih interakcija između dviju oksimskih skupina. Ako ne dolazi do narušavanja osnovne interakcije, najvjerojatniji motiv koji nastaje između dvije oksimske skupine jest dimerni motiv $R_2^2(6)$ u kojem je dušik oksimske skupine najbolji akceptor vodikove veze. Utjecaj dodatnih akceptora, npr. halogenidnih iona kao u ovdje proučavanom metalo-organskom sustavu, može se donekle umanjiti promjenom okoline dušikova atoma u oksimskoj skupini. Zamjena supstituenata na ugljiku u nekim slučajevima (zamjena vodika metilnom skupinom, spojevi **4**, **6b** i **8**) bila je dovoljna da $R_2^2(6)$ motiv između oksimskih skupina ostane dominantan.

Molekulsko modeliranje periodičkih lanaca jednodimenzijskih polimera bromidnih derivata pokazalo je da su energijski povoljniji sustavi sa sparenim elektronima (singletni model). Izračunati elektrostatski potencijali donorskog i akceptorskih mjesta sugeriraju na koji se način dva polimerna lanca mogu povezati. Iako je vezanjem bromida na metalni centar njegova akceptorska moć smanjena, on je i dalje dovoljno jak akceptor da sudjeluje u stvaranju vodikovih veza. To vrijedi u većini spojeva (**1**, **2**, **3**, **5**, **6a**, **7**), dok se ostali spojevi (**4**, **6b**, **8**) ipak povezuju dimernim motivom s dušikom u međumolekulskoj interakciji. Iako metil uveden na oksimsku skupinu spoja **8** čini oksimski dušik negativnijim, a time i boljim akceptorom, isti utjecaj ima i na bromid. U ova tri slučaja interakcije $R_2^2(6)$ dimernih motiva odstupaju od načela da se „najjači akceptor veže s najjačim donorom“. Stoga je potrebno uvesti dodatne kriterije, a ne samo vrijednost elektrostatskog potencijala u jednoj točki, kako bi se ispravno objasnile posljedice sparivanja donora i akceptora temeljem ove metode.

Na temelju opaženih vodikovih veza u dobivenim spojevima (**1–8**) određeni su udjeli supramolekulskih motiva. Udjeli dobivenih motiva ($x(\text{OH}\cdots\text{X}) = 67\%$ i $x(\text{OH}\cdots\text{N, dimer}) = 33\%$) u jako su dobrom slaganju s udjelima iz prethodno provedene analize kristalografske baze podataka ($x(\text{OH}\cdots\text{X}) = 69\%$ i $x(\text{OH}\cdots\text{N, dimer}) = 23\%$).

Ovim istraživanjem pokazano je da ugađanje strukturnih i elektrostatskih svojstava uvođenjem malih izmjena u strukturi samih organskih liganada (npr. zamjena vodika metilnom skupinom) ili zamjenom protuiona (npr. klorida bromidom) može rezultirati nizom spojeva čija se svojstva mijenjaju ovisno o uvedenim modifikacijama. Posljedično, promjenom donorskih i akceptorskih svojstava dolazi do različitog pakiranja molekula u kristalnoj strukturi koje mogu dovesti do promjene svojstava kristalnog materijala.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA (prema potrebi)

py – piridin

ox – oksim

4-oxpy – piridin-4-ilaldoksim

4-meoxpy – metil-piridin-4-ilketoksim

3-oxpy – piridin-3-ilaldoksim

3-meoxpy – metil-piridin-4-ilketoksim

EtOH – etanol

ATR – atenuirana totalna refleksija

SCXRD – difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu (engl. single crystal X-ray diffraction)

PXRD – difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (engl. powder X-ray diffraction)

TGA – termogravimetrijska analiza

DFT – teorija funkcionala gustoće (engl. density functional theory)

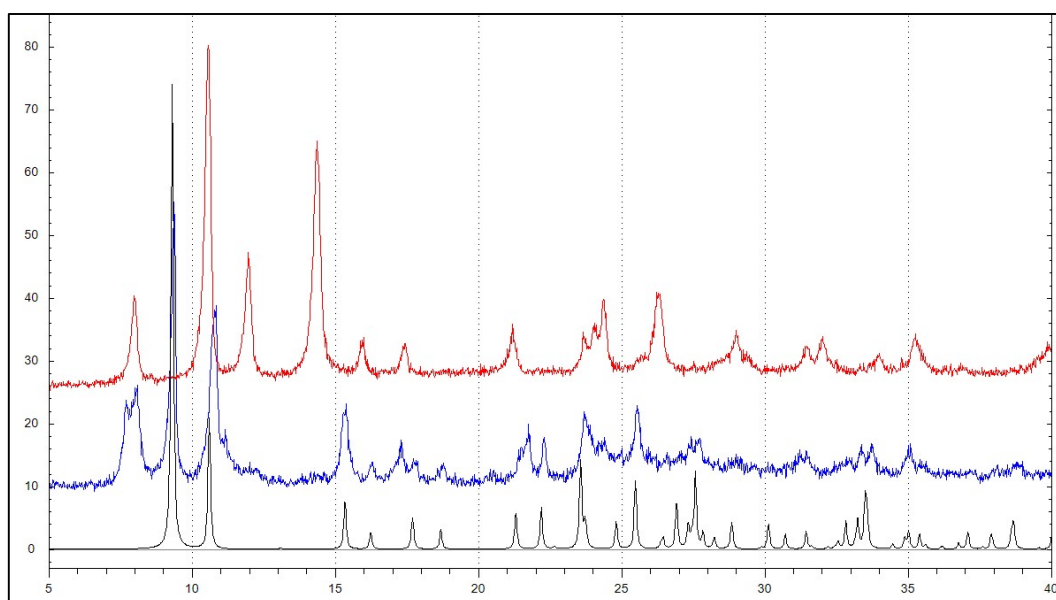
§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. O. Kahn, *Molecular magnetism*, VCH, New York, 1993.
2. G. R. Desiraju, *J. Mol. Struct.* **656** (2003) 5–15.
3. H. J. Schneider, *Applications of Supramolecular Chemistry*, CRC Press, Boca Raton, 2012, str. 14.
4. S. K. Yang, S. C. Zimmerman, *Isr. J. Chem.* **53** (2013) 1–10.
5. T. Aida, E. W. Meijer, S. I. Stupp, *Science* **335** (2012) 813–817.
6. P. G. Huray, *Maxwell's equations*, Wiley, Hoboken, 2010, str. 57–58.
7. M. S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, McGraw Hill, New York, 2004, str. G-9.
8. M. S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, McGraw Hill, New York, 2004, str. 437.
9. M. C. Etter, J. C. MacDonald, *Acta Cryst.* **B46** (1990) 256–262.
10. J. M. Lehn, *Science* **260** (1993) 1762–1763.
11. M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **23** (1990) 120–126.
12. M. Borovina, I. Kodrin, M. Đaković, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 1985–1995.
13. M. Goldstein, E. F. Mooney, A. Anderson, H. A. Gebbie, *Spectrochim. Acta* **21** (1965) 105–117.
14. J. R. Allan, D. H. Brown, R. H. Nuttall, D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc. (A)* (1966) 1031–1034.
15. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot and S. C. Ward, *Acta Cryst.* **B72** (2016) 171–179.
16. C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, D. S. Leinen, *Cryst. Eng. Comm.* **27** (2000) 1–6
17. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **A71** (2015) 3.
18. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **A64** (2008) 112.
19. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **42** (2009) 339.
20. C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler and P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.* **53** (2020) 226–235.

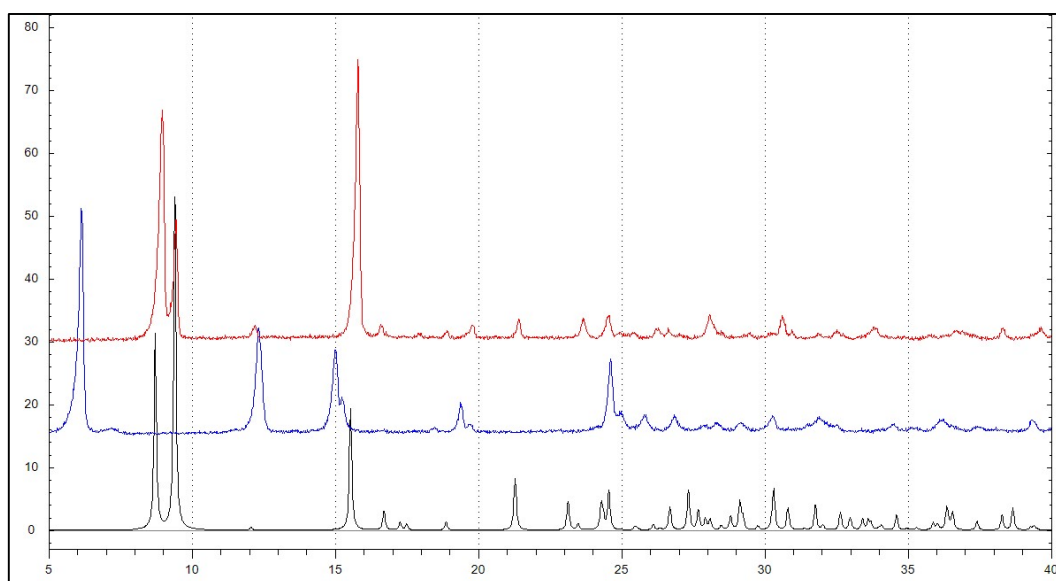
21. M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *Cryst. Eng. Comm.* **11** (2009) 19–32.
22. M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, P. R. Spackman, D. Jayatilaka and M. A. Spackman, *CrystalExplorer17* (2017) University of Western Australia.
23. GaussView, Version 6, Dennington, Roy; Keith, Todd A.; Millam, John M. Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.
24. R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rerat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman, *WIREs Comput Mol Sci.* **8** (2018) e1360.
25. F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** (2005) 3297–3305.
26. C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler and P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.* **53** (2020) 226–235.
27. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof; *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865–3868.
28. A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 441–451.
29. G. Liptay, K. Burger, É. Mocsári-Fülöp, I. Porubszky, *J. Therm. Anal.* **2** (1970) 25–36.
30. V. Vreshch, *J. Appl. Cryst.* **44** (2011) 219–220.

§ 8. DODATAK

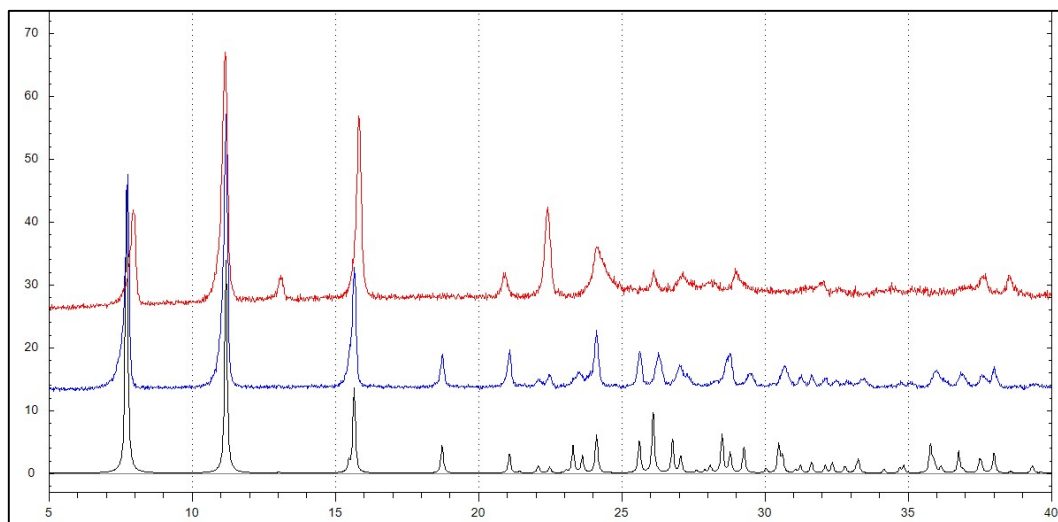
8.1. Difraktogrami prahova



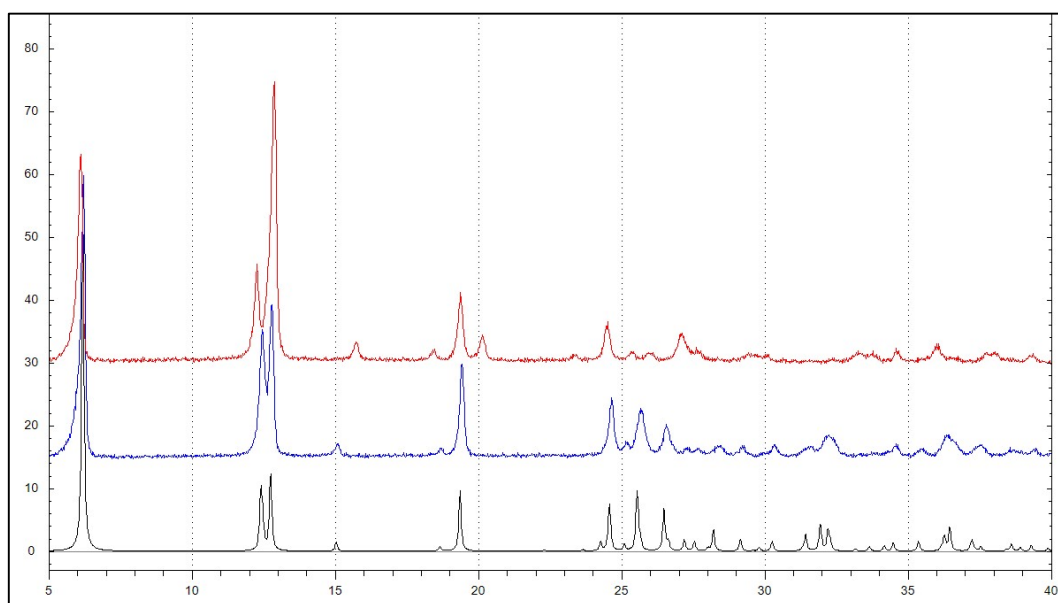
Slika D1. Usporedba eksperimentalno dobivenih difraktograma praha spojeva **1** (crveno) i **5** (plavo) s računatim difraktogramom spoja **5** (crno) (intenzitet difraktiranog zračenja u ovisnosti o $2\theta/^\circ$).



Slika D2. Usporedba eksperimentalno dobivenih difraktograma praha spojeva **2** (crveno) i **6a** (plavo) s računatim difraktogramom spoja **6** (crno) (intenzitet difraktiranog zračenja u ovisnosti o $2\theta/^\circ$).



Slika D3. Usporedba eksperimentalno dobivenih difraktograma praha spojeva **3** (crveno) i **7** (plavo) s računatim difraktogramom spoja **7** (crno) (intenzitet difraktiranog zračenja u ovisnosti o $2\theta/^\circ$).



Slika D4. Usporedba eksperimentalno dobivenih difraktograma praha spojeva **4** (crveno) i **8** (plavo) s računatim difraktogramom spoja **8** (crno) (intenzitet difraktiranog zračenja u ovisnosti o $2\theta/^\circ$).

8.2. Kristalografski podaci

8.2.1. Tablice kristalografskih podataka

Tablica D1. Kristalografski podaci za spojeve 5, 6a, 7 i 8.

spoj	[CuBr ₂ (4-oxpy) ₂] _n (5)	[CuBr ₂ (4-meoxpy) ₂] _n (6a)	[CuBr ₂ (3-oxpy) ₂] _n (7)	[CuBr ₂ (3-meoxpy) ₂] _n (8)
molekulska formula	C ₁₂ H ₁₂ CuBr ₂ N ₄ O ₂	C ₁₄ H ₁₆ CuBr ₂ N ₄ O ₂	C ₁₂ H ₁₂ CuBr ₂ N ₄ O ₂	C ₁₄ H ₁₆ CuBr ₂ N ₄ O ₂
relativna molekulska masa	467,62	495,67	467,62	495,67
prostorna grupa	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
kristalni sustav	monoklinski	monoklinski	monoklinski	triklinski
<i>a</i> / Å	3,9684(11)	3,9146(3)	3,9717(5)	4,0201(12)
<i>b</i> / Å	11,5360(14)	20,2606(11)	22,869(3)	7,292(2)
<i>c</i> / Å	16,728(4)	10,6129(6)	8,5537(7)	14,642(3)
<i>α</i> / °	90	90	90	77,71(2)
<i>β</i> / °	95,14(2)	92,406(6)	100,246(13)	84,14(2)
<i>γ</i> / °	90	90	90	83,62(2)
<i>V</i> / Å ³	762,7(3)	841,00(9)	764,54(15)	415,5(2)
<i>Z</i>	2	2	2	1
<i>R</i> ; <i>wR</i>	0,0622; 0,1153	0,0859; 0,2592	0,1330; 0,3211	0,0722; 0,1675

Tablica D2. Izabrane vezne udaljenosti (Å) te vezni kutevi (°).

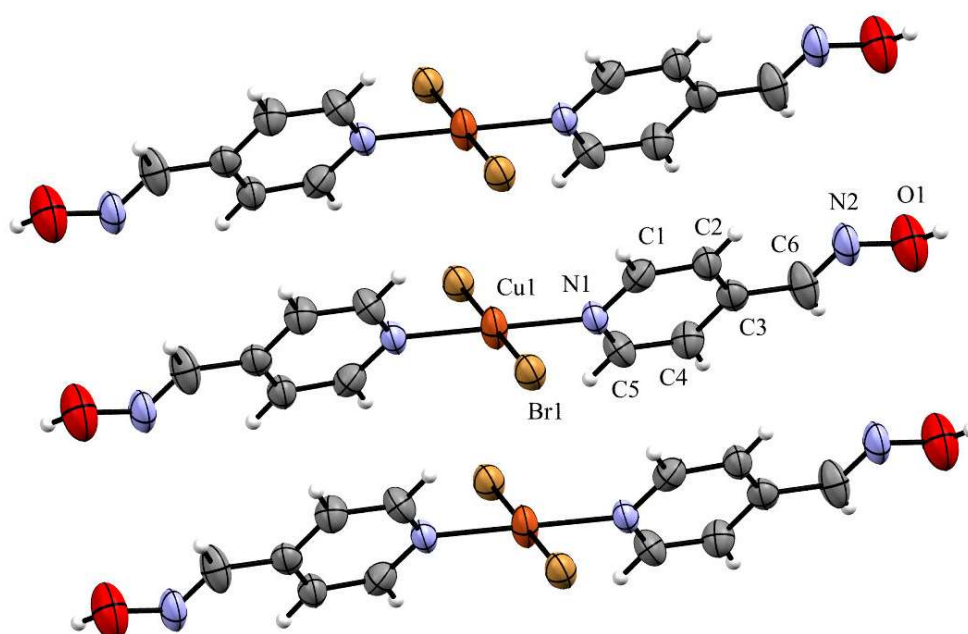
	5	6a	7	8
<i>Duljine veza</i>				
Cu1–Br1	2,463(1)	2,403(2)	2,447(2)	2,456(2)
Cu1–Br1 ⁱ	3,198(1)	3,088(2)	3,150(2)	3,219(2)
Cu1–N1	2,020(2)	2,007(8)	2,003(15)	2,030(7)
<i>Vezni kutevi</i>				
Br1–Cu1–Br1 ⁱ	88,02(3)	90,06(4)	89,50(6)	89,54(4)
Br1–Cu1–Br1 ⁱⁱ	91,98(3)	89,94(4)	90,50(6)	90,46(4)
N1–Cu1–Br1	88,96(17)	89,9(2)	89,9(5)	90,6(2)
N1–Cu1–Br1 ⁱ	90,59(18)	90,2(3)	89,4(5)	90,0(2)
N1–Cu1–Br1 ⁱⁱ	89,41(18)	89,8(3)	90,6(5)	90,0(2)
N1–Cu1–Br1 ⁱⁱⁱ	91,04(17)	90,1(2)	90,1(5)	89,4(2)

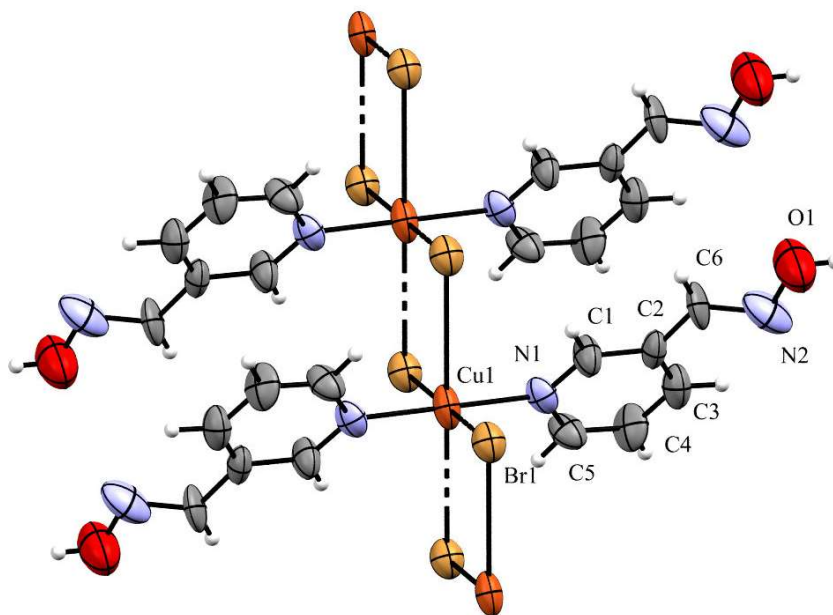
Simetrijski operatori **5:** $x-1, y, z$ (i) $2-x, 2-y, 1-z$ (ii) $1-x, 2-y, 1-z$ (iii)
6a: $x+1, y, z$ (i) $-x, 1-y, -z$ (ii) $1-x, 1-y, -z$ (iii)
7: $x+1, y, z$ (i) $-x, 1-y, 1-z$ (ii) $1-x, 1-y, 1-z$ (iii)
8: $x-1, y, z$ (i) $2-x, 1-y, 2-z$ (ii) $1-x, 1-y, 2-z$ (iii)

Tablica D3. Udaljenosti (Å) atoma koji sudjeluju u vodikovoj vezi te kut (°) vodikove veze.

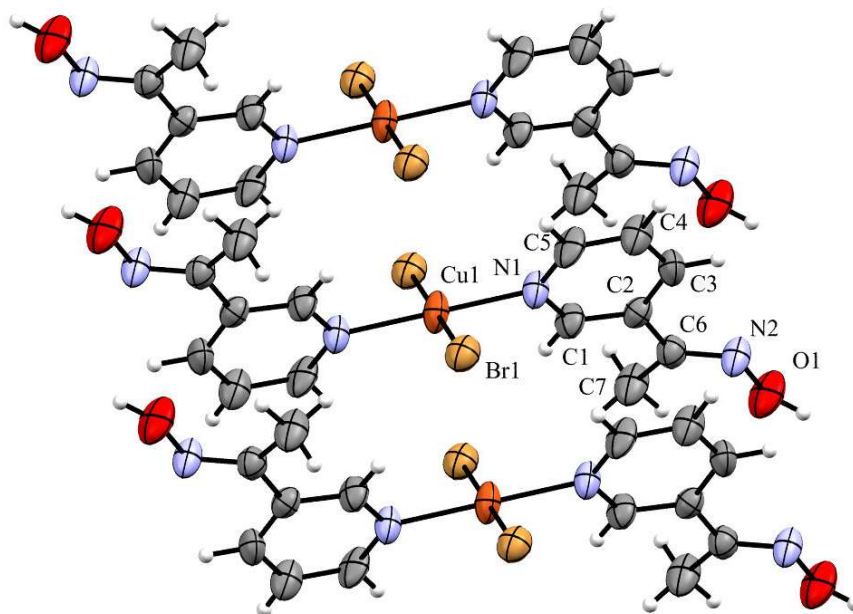
Spoj	Vodikova veza	$d(\text{H}\cdots\text{A})/\text{Å}$	$d(\text{D}\cdots\text{A})/\text{Å}$	$\angle(\text{D}-\text{H}\cdots\text{A})/^\circ$	sim. operator na A
5	O1–H1 \cdots Br1	2.51	3.304(6)	163	$x, 1-y, z$
6a	O1–H1 \cdots Br1	2.42	3.215(10)	165	$x, y, z+1$
7	O1–H1 \cdots Br1	2.54	3.29(2)	151	$x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, z+\frac{1}{2}$
8	O1–H1 \cdots N2	2.23(13)	2.812(13)	129(15)	$-x, 2-y, 1-z$

8.2.2. Vibracijske elipsoide priređenih spojeva

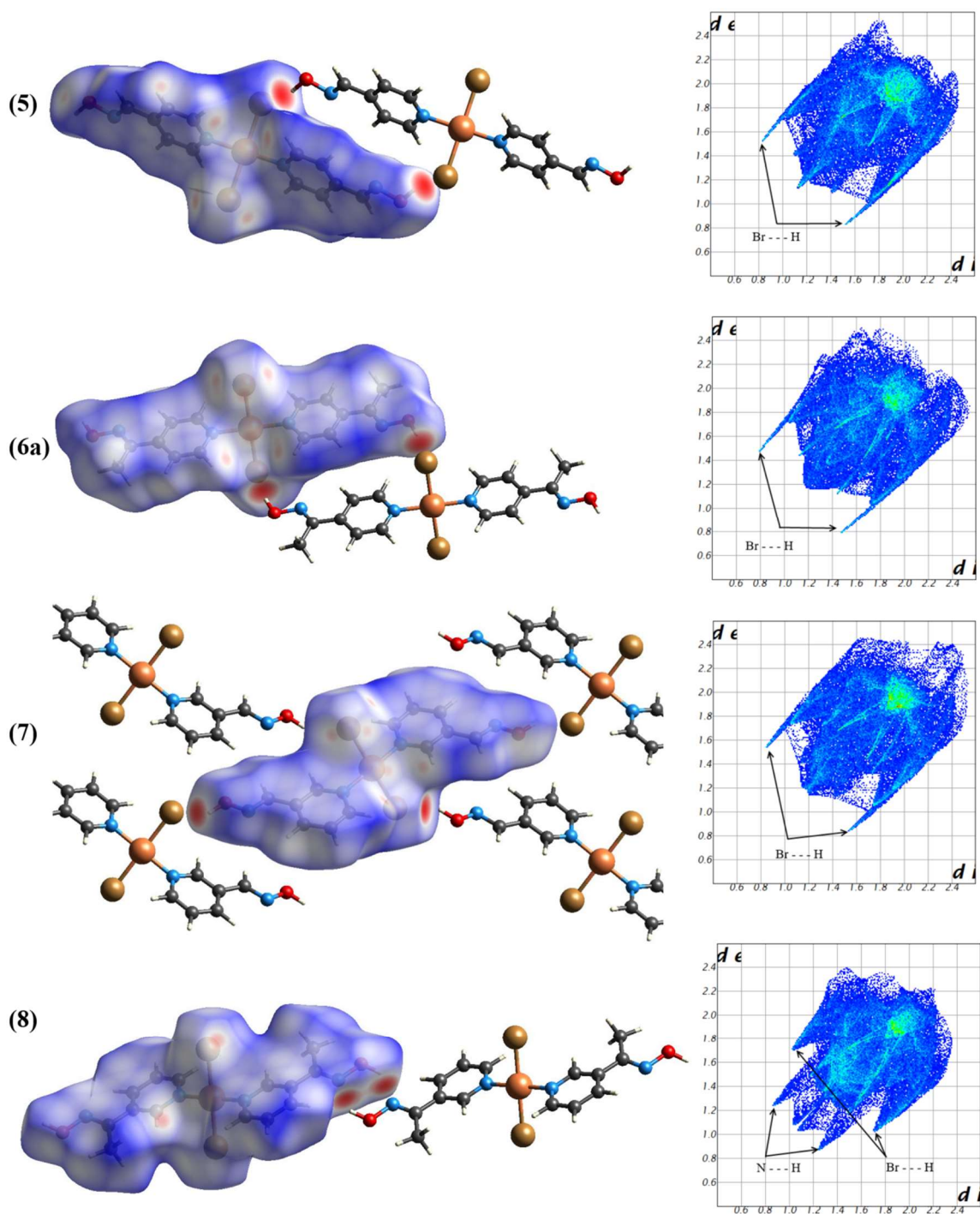
**Slika D5.** Prikazi vibracijski elipsoida spoja $[\text{CuBr}_2(4\text{-oxpy})_2]_n$ (5) s parcijalnom shemom numeracije. Vibracijski elipsoidi su nacrtani s 50% vjerojatnosti pri 296(2) K.



Slika D6. Prikazi vibracijski elipsoida spoja $[\text{CuBr}_2(3\text{-oxpy})_2]_n$ (**7**) s parcijalnom shemom numeracije. Vibracijski elipsoidi su nacrtani s 50% vjerojatnosti pri 296(2) K.



Slika D7. Prikazi vibracijski elipsoida spoja $[\text{CuBr}_2(3\text{-meoxpy})_2]_n$ (**8**) s parcijalnom shemom numeracije. Vibracijski elipsoidi su nacrtani s 50% vjerojatnosti pri 296(2) K.

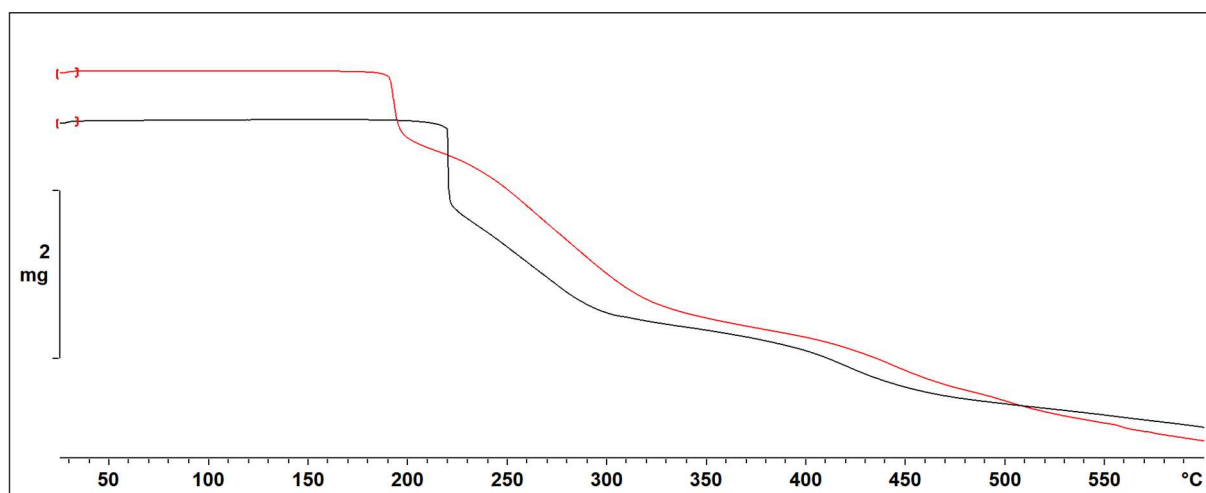
8.2.3. Hirshfeldove plohe i međusobna ovisnost d_i i d_e 

Slika D8. Hirshfeldove plohe spojeva 5, 6a, 7 i 8 te istaknuti bliski kontakti na grafičkom prikazu ovisnosti d_i i d_e .

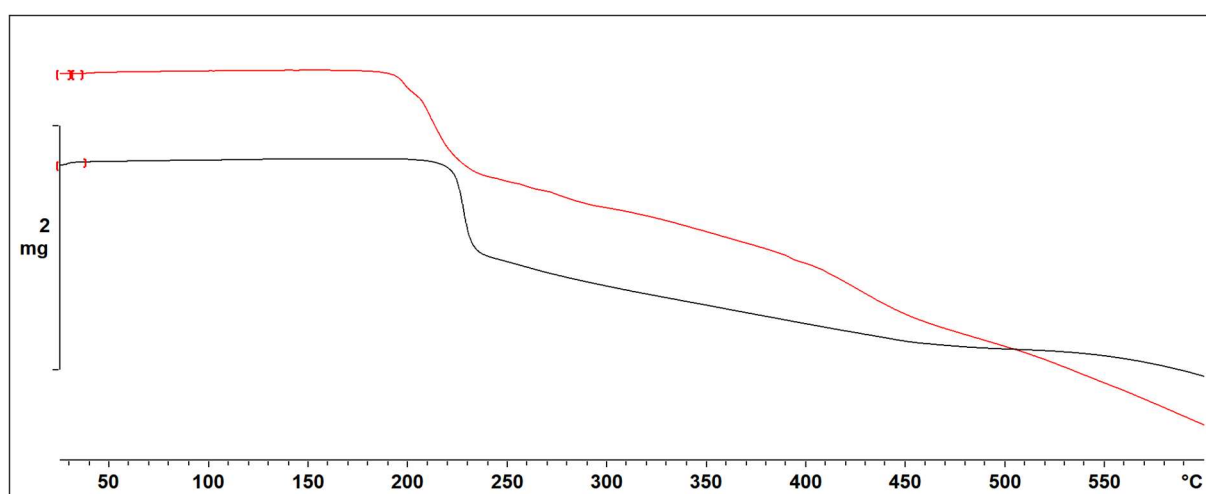
8.3. Termogrami

Tablica D4. Temperature početka raspada, gubici mase (izraženo preko masenog udjela, ω) u prvom koraku te maseni udio fragmenta NOH u spojevima **1–5**, **6a**, **7** i **8**. Bromidni kompleksi (**5**, **6a**, **7** i **8**) pokazuju manju termičku stabilnost u odnosu na analogne kloridne komplekse (**1–4**).

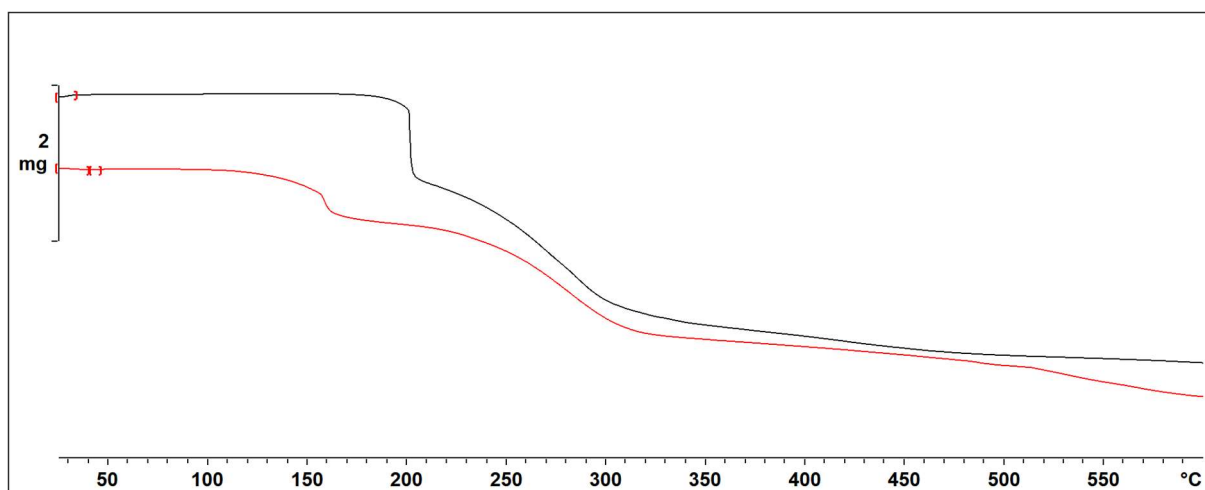
Spoj	1	2	3	4	5	6b	7	8
$t_{\text{raspad}} / ^\circ\text{C}$	222	208	202	208	186	192	136	203
$\omega_{\text{prvi korak}}/\%$	17,40	19,15	21,74	23,18	13,29	13,13	13,11	13,57
$\omega(\text{NOH})/\%$	16,37	15,24	16,37	15,24	13,26	12,51	13,26	12,51



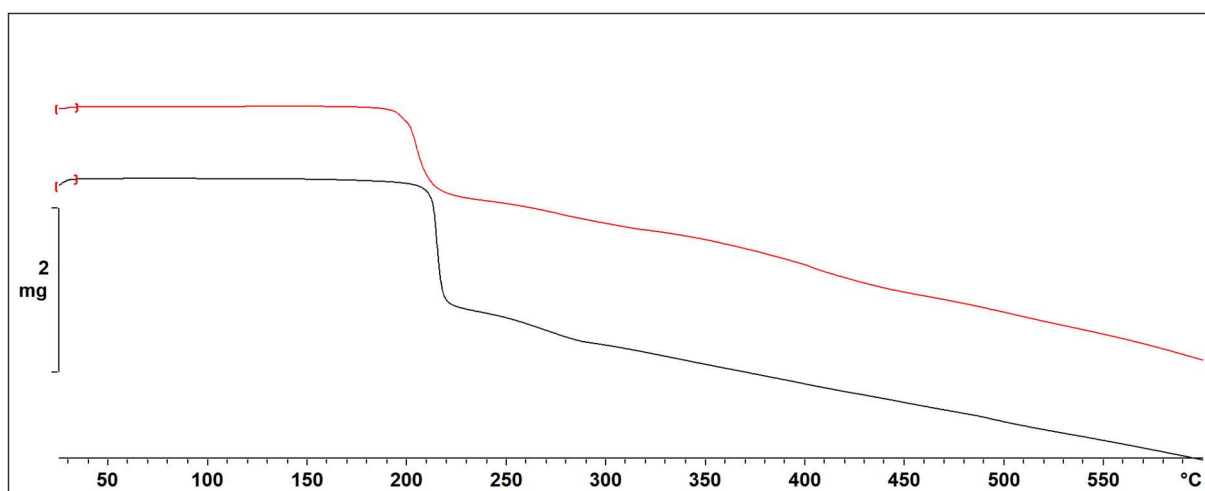
Slika D9. Termogrami spojeva **1** (crno) i **5** (crveno).



Slika D10. Termogrami spojeva **2** (crno) i **6b** (crveno).



Slika D11. Termogrami spojeva 3 (crno) i 7 (crveno).



Slika D12. Termogrami spojeva 4 (crno) i 8 (crveno).

8.4. Elektrostatski potencijali

Tablica D5. Izračunate vrijednosti elektrostatskih potencijala ovisno o modelu i multiplicitetu.

		E / kJ mol ⁻¹ e ⁻¹			
		H	O	N	Br
[CuBr ₂ (4-oxpy) ₂] _n	dublet	260	-69	-94	-171
	singlet	260	-68	-94	-172
	triplet	260	-68	-94	-172
[CuBr ₂ (3-oxpy) ₂] _n	dublet	248	-108	-87	-154
	singlet	248	-109	-88	-154
	triplet	248	-109	-88	-154
[CuBr ₂ (4-meoxpy) ₂] _n	dublet	255	-58	-102	-188
	singlet	256	-58	-103	-188
	triplet	256	-58	-103	-188
[CuBr ₂ (3-oxpy) ₂] _n	dublet	246	-108	-86	-154
	singlet	242	-107	-86	-154
	triplet	244	-107	-86	-154

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Marko Tomić

Datum rođenja: 24. prosinca 1995.

Mjesto rođenja: Zagreb

Obrazovanje

2002.–2010. Osnovna škola Pantovčak, Zagreb

2010.–2014. Peta gimnazija, Zagreb

2014.–2017. Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

Nagrade i priznanja

2019. Medalja kemijskog odsjeka

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2016 – 2019. Otvoreni dani kemijskog odsjeka

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. Tomić, Marko; Borovina, Mladen; Đaković, Marijana „Copper(II) halide complexes with pyridine-oxime ligands“, *25th Slovenian-Croatian Crystallography Meeting; Book of Abstracts* Ljubljana, Slovenija, 2017. str. 82-82 (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, ostalo)

Publikacije

1. T. Klačić, M. Tomić, D. Namjesnik, B. Pelić, T. Begović, *Environ. Chem.* **16** (2019) 529-540.