

# Strukturno i računalno istraživanje supramolekulskih interakcija u odabranim koordinacijskim spojevima kobalta(II) i nikla(II) s 3-klorpentan-2,4-dionatom i piridinoksimima

---

Lijić, Toni

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:949101>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Toni Lijić

**STRUKTURNO I RAČUNALNO ISTRAŽIVANJE  
SUPRAMOLEKULSKIH INTERAKCIJA  
U ODABRANIM KOORDINACIJSKIM SPOJEVIMA  
KOBALTA(II) I NIKLA(II) S 3-KLORPENTAN-2,4-  
DIONATOM I PIRIDINOKSIMIMA**

**Diplomski rad**

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistra kemije

Zagreb, 2019. godina.



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 CRYSTIN pod nazivom „Inženjerstvo kristalnih materijala pomoću metalnih kompleksa i nekovalentnih interakcija” (UIP-11-2013-1809).



## Zahvale

Veliko hvala izv. prof. Marijani Đaković na mentorstvu i strpljenju te na pruženoj prilici sudjelovanja u znanstvenom radu od 2. godine preddiplomskog studija. Veliko hvala doc. Ivanu Kodrinu na trudu, pedantnosti u ispravljanju i ohrabrivanju tokom izrade diplomskog rada.

Veliko hvala mom neposrednom voditelju dr. Mladenu Borovini koji je unatoč vrlo napornoj akademskoj godini uvijek nalazio vremena za diskusiju sa mnom, na svim poslanim linkovima potpore i na čarobnoj šalici koja je uistinu bila "limit-breaker". Veliko hvala asistentici Mateji Pisačić i najboljem tehničaru Marku Pužaru na svakom upaljenom "Team Viewer-u", čistoći labosa te na prijateljskoj atmosferi u labosu, zbog vas i ostatka ekipe labosa 111 stvarno je bio gušt dolaziti!

Hvala svim kvantno-kemijskim genijalcima, entropičarima, foto-kemičarima što ste mi učinili ovih 5 godina izuzetno zanimljivim na kemijskom odsjeku.

Hvala svim štemerima studentskog zbora na brizi za moj društveni život i na svim novim prijateljstvima koje sam stekao zahvaljujući vama.

Hvala Jakovu, Josipu, Lovri, Boži, Gloriji, Nei i Luciji na dugogodišnjem prijateljstvu i podršci.

Hvala mojoj jedinoj Rafaeli, uz tebe je stvarno sve moguće ♥

Veliko hvala mojoj obitelji, pogotovo roditeljima, Ivi i Dijani na strpljenju, pruženoj ljubavi te konstantnoj potpori u životu.



# Sadržaj

<b>SAŽETAK</b> .....	<b>IX</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>XI</b>
<b>§ 1. UVOD</b> .....	<b>13</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED</b> .....	<b>15</b>
<b>2.1. Međumolekulske interakcije</b> .....	<b>15</b>
2.1.1. <i>Vodikova veza</i> .....	16
<b>2.2. Supramolekulski koordinacijski polimeri</b> .....	<b>19</b>
2.2.1. <i>Modelni spojevi</i> .....	21
<b>2.3. Molekulsko modeliranje</b> .....	<b>23</b>
2.3.1. <i>Molekularna mehanika</i> .....	23
2.3.2. <i>Kvantna mehanika</i> .....	23
2.3.3. <i>Teorija funkcionala gustoće</i> .....	25
2.3.4. <i>Osnovni skupovi</i> .....	27
2.3.5. <i>Elektronska gustoća i elektrostatski potencijal</i> .....	27
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>30</b>
<b>3.1. Pretraga kristalografske baze</b> .....	<b>30</b>
<b>3.2. Sinteza koordinacijskih spojeva</b> .....	<b>31</b>
3.2.1. <i>Otopinska sinteza (a)</i> .....	31
3.2.3. <i>Mehanokemijska sinteza (b)</i> .....	33
<b>3.3. Instrumentne metode</b> .....	<b>34</b>
3.3.1. <i>Infracrvena spektroskopija</i> .....	34
3.3.2. <i>Difrakcija rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku</i> .....	34
3.3.3. <i>Difrakcija rentgenskog zračenja u jediničnim kristalima</i> .....	34
<b>3.4. Računalno modeliranje struktura</b> .....	<b>35</b>
3.4.1. <i>Konformacijska analiza</i> .....	35
3.4.2. <i>Optimizacije geometrija</i> .....	35
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	<b>37</b>
<b>4.1. Pretraživanje kristalografske baze podataka</b> .....	<b>37</b>
<b>4.2. Kristalizacija sintetiziranih koordinacijskih spojeva</b> .....	<b>40</b>
<b>4.3. Određivanje kristalne strukture</b> .....	<b>41</b>
4.3.1. <i>[Ni(Cl-acac)<sub>2</sub>(3-oxpy)<sub>2</sub>] (1a)</i> .....	41
4.3.2. <i>[Ni(Cl-acac)<sub>2</sub>(3-moxpy)<sub>2</sub>] (2a)</i> .....	43



4.3.3. $[Ni(Cl-acac)_2(4-moxy)_2]$ (3a).....	44
4.3.4. $[Ni(Cl-acac)_2(4-oxpy)_2]$ (4a).....	45
4.3.5. $[Ni(Cl-acac)_2(4-phoxy)_2]$ (5a).....	47
4.3.6. $[Co(Cl-acac)_2(4-moxy)_2]$ (3b) .....	49
4.4. Konformacijska analiza liganada .....	51
4.5. Optimizirane geometrije liganada i koordinacijskih spojeva .....	55
4.5.1. Usporedba optimiziranih geometrija liganada i koordinacijskih spojeva.....	55
4.5.2. Optimizirane geometrije koordinacijskih spojeva .....	56
4.6. Mape elektrostatskih potencijala.....	59
§ 5. ZAKLJUČAK .....	66
§ 6. POPIS OZNAKA I KRATICA.....	68
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	70
§ 8. DODATAK .....	XV
§ 9. ŽIVOTOPIS .....	XXXI



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Diplomski rad

## SAŽETAK

### STRUKTURNO I RAČUNALNO ISTRAŽIVANJE SUPRAMOLEKULSKIH INTERAKCIJA U ODABRANIM KOORDINACIJSKIM SPOJEVIMA KOBALTA(II) I NIKLA(II) S 3-KLORPENTAN-2,4-DIONATOM I PIRIDINOKSIMIMA

Toni Lijić

Pripravljene su 3-klorpentan-2,4-dionatni (**Cl-acac**) koordinacijski spojevi nikla(II) i kobalta(II) s nizom piridinoksimskih liganada: (3-piridilaldoksim (**3-oxpy**), 4-piridilaldoksim (**4-oxpy**), metil-3-piridilketoksim (**3-moxpy**), metil-4-piridilketoksim (**4-moxpy**), fenil-4-piridilketoksim (**4-phoxpy**)). Otopinskom sintezom priređeno je šest novih koordinacijskih spojeva  $[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(3\text{-oxpy})_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(3\text{-moxpy})_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-oxpy})_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-moxpy})_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-moxpy})_2]$  i  $[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-phoxpy})_2]$  te mehanokemijskom sintezom još četiri koordinacijska spoja,  $[\text{Co}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-phoxpy})_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-oxpy})_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{Cl-acac})_2(3\text{-moxpy})_2]$  i  $[\text{Co}(\text{Cl-acac})_2(3\text{-oxpy})_2]$ . Svi priređeni spojevi okarakterizirani su infracrvenom spektroskopijom te difrakcijom rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku. Rentgenskom strukturnom analizom, metodom difrakcije rentgenskog zračenja u jediničnom kristalu, određene su kristalne strukture sedam koordinacijskih spojeva te su DFT pristupom modelirane geometrije svih koordinacijskih spojeva i izračunate vrijednosti elektrostatskog potencijala mogućih donora i akceptora vodikove veze. Predložene su granične vrijednosti razlika elektrostatskih potencijala mogućih akceptora vodikove veze pri kojima selektivno nastaje određeni supramolekulski motiv.

(91 stranica, 60 slika, 21 tablica, 12 jednadžbi, 63 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: DFT, elektrostatski potencijal, kobalt(II), koordinacijski spojevi, kristalna struktura, nikel(II), oksimi, supramolekulska kemija, vodikova veza

Mentori: izv. prof. dr. sc. Marijana Đaković i doc.dr.sc. Ivan Kodrin  
Neposredni voditelj: dr. sc. Mladen Borovina, stručni suradnik

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Marijana Đaković
2. doc.dr.sc. Ivan Kodrin
3. doc.dr.sc. Morana Dulić
4. izv. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić

Zamjena: izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić

Datum diplomskog ispita: 26. veljače 2019.





University of Zagreb  
Faculty of Science  
**Department of Chemistry**

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### STRUCTURAL AND COMPUTATIONAL STUDY OF SUPRAMOLECULAR INTERACTIONS IN SELECTED COBALT(II) AND NICKEL(II) COORDINATION COMPOUNDS WITH 3-CHLOROPENTANE-2,4-DIONATO AND PYRIDINEOXIMES

Toni Lijić

Whithin this thesis, a series of coordination compounds of Co(II) and Ni(II) with 3-chloropentane-2,4-dionato ligands (**3-Clacac**) and pyridyleoxime ligands (3-pyridylealoxime (**3-oxpy**), 4-pyridylaloxime (**4-oxpy**), methyl-3-pyridylketoxime (**3-moxpy**), methyl-4-pyridylketoxime (**4-moxpy**), phenyl-4-pyridylketoxime (**4-phoxpy**)) were prepared, namely  $[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(3\text{-oxpy})_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(3\text{-moxpy})_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-oxpy})_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-phoxpy})_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-phoxpy})_2]$  via solution and  $[\text{Co}(\text{Cl-acac})_2(3\text{-oxpy})_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{Cl-acac})_2(3\text{-moxpy})_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-oxpy})_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-phoxpy})_2]$  via mechanochemical synthetic route. All synthesised compounds were characterized by infrared spectroscopy and powder X-ray diffraction, and altogether seven newly crystal structures were determined by single crystal X-ray analysis. In the next step, DFT approach was used for modelling coordination geometry of the structurally characterized coordination compounds, from which the electrostatic potential (ESP) values for all good hydrogen bond donors and acceptors were then calculated. The ESP differences between competing hydrogen bond acceptor sites were used for proposing boundary values within which specific supramolecular motifs occur.

(91 pages, 60 figures, 21 tables, 12 equations, 63 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: cobalt(II), coordination compounds, crystal structure, DFT, electrostatic potential, hydrogen bond, nickel(II), oximes, supramolecular chemistry

Mentors: Dr. Marijana Đaković, Associate Professor and Dr. Ivan Kodrin, Assistant Professor  
Assistant mentor: Dr. Mladen Borovina, Expert Associate

Reviewers:

1. Dr. Marijana Đaković, Associate Professor
  2. Dr. Ivan Kodrin, Assistant Professor
  3. Dr. Morana Dulić, Assistant Professor
  4. Dr. Iva Juranović Cindrić, Associate Professor
- Substitute: Dr. Dominik Cinčić, Associate Professor

Date of exam: February 26<sup>th</sup>, 2019



## § 1. UVOD

Jednu definiciju kristalnog inženjerstva dao je još 1989. godine pionir u tom području, Gautam Radhakrishna Desiraju, kao:

*„Crystal engineering is the rational design of functional molecular solids and understanding of intermolecular interactions in the context of crystal packing and in the utilization of such understanding in the design of new solids.“<sup>1</sup>*

Cilj kristalnog inženjerstva jest priprava kristalnih krutina točno određenih i ugodivih svojstava. No, za ostvarivanje tog cilja potrebno je prvo razumjeti kako se molekularni građevni blokovi međusobno prepoznaju i povezuju usmjerenim međumolekulskim interakcijama u supramolekulske arhitekture. Funkcijske skupine dijelovi su molekularnih građevnih blokova koje prvenstveno smatramo odgovornima za međusobno prepoznavanje i udruživanje građevnih jedinica. Dubljim razumijevanjem njihovog afiniteta prema ostvarivanju određenih supramolekulskih motiva moguće je objasniti, pa čak u određenim slučajevima i kontrolirati, nastanak određenih supramolekulskih arhitektura. Međutim, za uspostavljanje kontrole nad supramolekulskom konektivnošću važno je potpuno razumijevanje međumolekulskih interakcija, ali i mogućnosti njihovog finog ugađanja.<sup>2</sup>

Za dizajn molekularnih kristala najčešće su korištene organske, ali i metalo-organske građevne jedinice. Premda organski sustavi, radi svoje strukturne jednostavnosti, omogućuju lakšu kontrolu nastajanja željenih supramolekulskih sintona, metalo-organski sustavi, upravo zbog prisustva metalnih kationa, daju pristup različitim fizikalnim i kemijskim svojstvima<sup>3,4</sup> koja su u samim organskim sustavima često nedostupna ili teško dostupna. Mogućnost kontrole ostvarivanja željenih supramolekulskih sintona te izgradnje trodimenzijske organske kao i metalo-organske kristalne strukture omogućila bi dizajn novih funkcijskih materijala željenih svojstava.

Vodikova veza jedna je od najznačajnijih interakcija u kristalnom inženjerstvu.<sup>5</sup> S obzirom na njezin dominantni elektrostatski karakter, u ovom radu pokušat će se objasniti nastajanje određenih supramolekulskih motiva u proučavanim metalo-organskim sustavima korištenjem računatih vrijednosti molekularnih elektrostatskih potencijala. Kao kriterij nastanka određenih supramolekulskih sintona koristit će se razlike izračunatih elektrostatskih potencijala između konkurentnih akceptora vodikove veze.

Kao modelni spojevi odabrani su acetilacetonatni koordinacijski spojevi kobalta(II) i nikla(II) s oksimskim ligandima. Oksimska funkcijska skupina ( $-C(R')=NOH$ ), iako relativno dobro istražena u kontekstu organskog kristalnog inženjerstva, još uvijek je nedovoljno istražena u metalo-organskim supramolekulskim sustavima. Relativno jednostavna sinteza oksimskih liganda te mogućnost ugađanja jakosti donora i akceptora vodikove veze smještenih na samoj oksimskoj funkcionalnosti (zamjenom supstituenata na susjednom ugljikovom atomu) čine ovu skupinu prikladnim odabirom za izgradnju metalo-organskih supramolekulskih sustava.

U okviru ovog rada, pretraživanjem kristalografske baze podataka dobit će se informacije o supramolekulskom ponašanju oksimske skupine u organskim sustavima. Pristupit će se sintezi, kristalizaciji i određivanju kristalne strukture ciljanih koordinacijskih spojeva difrakcijom rentgenskog zračenja u jediničnom kristalu te će se metodama računalne kemije razviti model za izračunavanje mape elektrostatskog potencijala molekula u kristalnim strukturama.

Cilj ovoga rada jest pokušati definirati granične vrijednosti razlike elektrostatskih potencijala konkurentnih akceptora pri ostvarivanju vodikove veze kako bi se kontrolirao nastanak isključivo jednog supramolekulskog motiva. Pokušat će se odrediti raspon vrijednosti razlika elektrostatskog potencijala dvaju konkurentnih akceptora u kojem nije moguće kontrolirati nastanak određenog supramolekulskog motiva, tzv. "sive zone". Osim doprinosa razumijevanju korištenja oksimskih skupina u supramolekulskoj kemiji metalo-organskih sustava, ovo istraživanje trebalo bi pomoći u razvoju računalnih modela kojima je moguće brzo i efikasno analizirati, ali i predvidjeti međumolekulsko povezivanje metalo-organskih građevnih blokova u čvrstom stanju.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

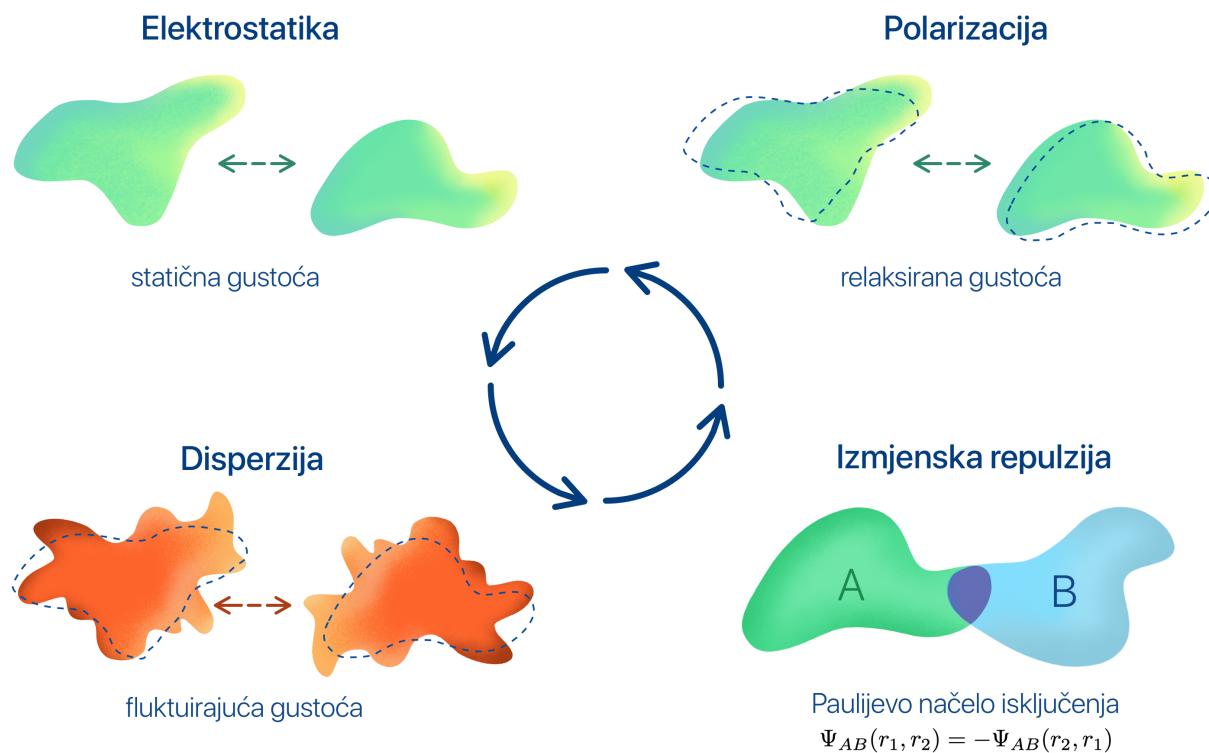
### 2.1. Međumolekulske interakcije

Međumolekulske interakcije posljedica su djelovanja privlačnih sila unutar molekulskih kristala. Poput bilo koje kemijske veze, kovalentnog ili nekovalentnog tipa, one su elektrostatske prirode te su posljedica djelovanja elektromagnetske sile.<sup>6</sup>

Općenito, moguće je uvesti podjelu međumolekulskih interakcija na temelju četiri različita doprinosa energiji (Slika 1.) koji se javljaju između molekula koje stupaju u interakciju: elektrostatski doprinos, izmjenski doprinos, indukcija i disperzija. Elektrostatske (kulonske) sile mogu se predočiti kao interakcije fiksiranih gustoća naboja molekule (permanentni multipoli). Nastajanjem veze dolazi do deformacije gustoća naboja u smjeru nastanka te veze te se takva interakcija „relaksiranih“ gustoća naboja naziva indukcijom ili polarizacijom. Izmjenska interakcija sastoji se od dva doprinosa, privlaćećeg i odbijajućeg. Privlačni doprinos nastaje kao posljedica mogućnosti izmjene elektrona molekula na relativno malim udaljenostima, odnosno u područjima preklapanja njihovih gustoća naboja. Repulzivni doprinos koji je dominantniji, posljedica je Paulijevo zakona isključivosti, tj. nemogućnost postojanja dva elektrona (fermiona) u jednakom stanju istovremeno. Disperzijski doprinos, posljedica je koreliranog gibanja elektrona, odnosno induciranja dipola uslijed fluktuacija u anizotropnoj gustoći naboja.<sup>7</sup>

Elektrostatske interakcije između molekula često se mogu analizirati usporedbom mapa elektrostatskog potencijala (engl. *electrostatic potential*, ESP) na izoplohi elektronske gustoće svake molekule koja odgovara van der Waalsovom radijusu. Valja napomenuti da je ESP fizikalna, mjerljiva veličina dok su ostale samo posljedica teorijske podjele.<sup>8</sup> Detaljniji uvid o korištenju ESP vrijednosti s ciljem boljeg razumijevanja međumolekulskih interakcija dan je u poglavlju 4.6.





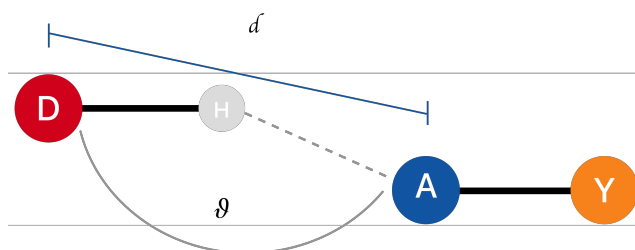
Slika 1. Shematski prikaz podjele doprinosa interakcijskoj energiji međumolekulskih interakcija interakcija po uzoru na shematski prikaz iz literature.<sup>7</sup>

### 2.1.1. Vodikova veza

Sekundarne strukture proteina, općenito stabilizacija peptidnih veza, komplementarnost nukleotidnih baza DNA, visoko vrelište vode i dr., samo su neke su od posljedica vodikove veze. Vjerojatno najistraživanija međumolekulska interakcija, vodikova veza, može se predočiti kao specifičan tip dipolnih (multipolnih) interakcija te se definira kao privlačna interakcija između atoma vodika neke molekule ili molekulskog fragmenta D–H i elektronegativnog atoma ili grupe atoma A u istoj ili drugoj molekuli (Slika 2), s uvjetom da je atom D elektronegativniji od atoma vodika<sup>9</sup> pri čemu moraju biti ispunjeni određeni preduvjeti kojima se dokazuje postojanje vodikove veze. Nastankom vodikove veze dolazi do povećanja duljine D–H veze što se može utvrditi infracrvenom spektroskopijom jer dolazi do pojave novih vibracijskih modova te tzv. crvenog pomaka (engl. *red shift*) vibracije D–H veze. U ulozi akceptora najčešće je neki oblik multipola s negativnim parcijalnim nabojem (skupine koje sadrže kisik, fluor, sumpor, dušik i sl).

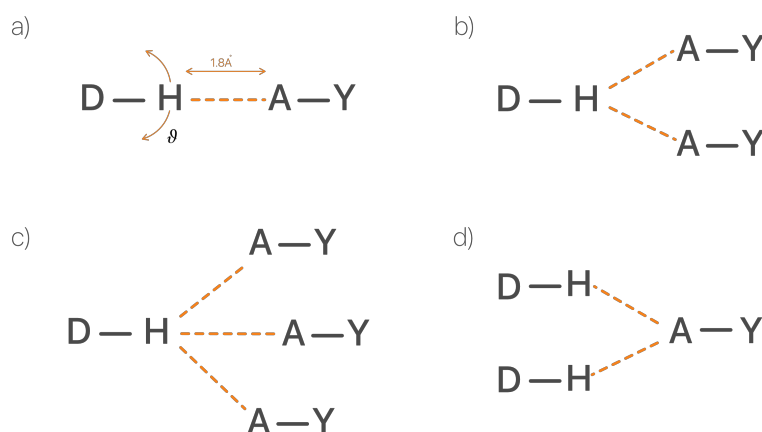
Prilikom nastanka kovalentne veze s elektronegativnijom skupinom, s obzirom na to da vodikov atom posjeduje samo jedan elektron, veći dio elektronske gustoće lokalizira se u samoj

vezi. Što je kovalentno vezana skupina elektronegativnija, jača je delokalizacija elektronske gustoće atoma vodika pri čemu je u većini slučajeva vodikova jezgra nezasjenjena te nastaje relativno veliko područje pozitivnog elektrostatskog potencijala.<sup>10</sup>



Slika 2. Shematski prikaz vodikove veze.

S obzirom da vrijednost pozitivnog elektrostatskog potencijala doseže maksimum duž smjera pružanja D–H veze, za očekivati je kako će doći do linearno usmjerene interakcije s negativnim područjem na akceptoru vodikove veze.<sup>11</sup> Veličina elektropozitivne regije te njen (hemisferičan) oblik<sup>12</sup> rezultiraju kutovima vodikove veze u intervalu od 100° do 180°, pa čak i od 90°. <sup>13,14</sup> Također, veličina elektropozitivne regije omogućuje račvanja (bifurkacije ili trifurkacije) vodikove veze (slika 3). Vodikov elektron lako se delokalizira u vezu između dva ili više atoma slične elektronegativnosti čime se elektronska gustoća dodatno deformira što olakšava račvanje. Spomenuta svojstva razlog su različitim geometrijama, duljinama i jakosti vodikovih veza (tablica 1).<sup>15</sup>



Slika 3. Shematski prikaz vodikovih veza s: a) idealnom geometrijom; b) bifurkacijom donora; c) trifurkacijom donora; d) bifurkacija akceptora.

Tablica 1. Podjela vodikovih veza i njihova svojstva.<sup>16</sup>

	jaka	umjereno jaka	slaba
D–H···A	Pretežito kovalentna	Pretežito elektrostatska	Elektrostatska
Energija veze/ kJ/mol	60 – 120	16 – 60	< 12
Duljina veze / Å			
H···A	1,2 – 1,5	1,5 – 2,2	2,2 – 3,2
D···A	2,2 – 2,5	2,5 – 3,2	3,2 – 4,0
Kut veze / °	175 – 180	130 – 180	90 – 150
Primjer	H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , HF kompleksi	kiseline, alkoholi biološke molekule	D–H···π C–H···A

Jaka vodikova veza prema energiji veze slična je energiji kovalente veze. Vodikov atom nalazi se u blizini središta između donorskog i akceptorskog atoma. Vodikova veza odlikuje se velikom elektronegativnošću donorskog i akceptorskog atoma, što kao posljedicu ima malu udaljenost D···A, te kutove bliske 180°.

Vodikove veze umjerene jakosti uočene su između neutralnih donorskih i akceptorskih vrsta (npr. dimeri karboksilnih kiselina, amidne interakcije u proteinima i dr.). Raspon kuteva takvih veza je veći nego u slučaju jakih vodikovih veza, udaljenosti (*d*) veće te posljedično tomu, energije veze manje.

U slabim vodikovim vezama elektronegativnost donora (D) i akceptora (A) je relativno mala. Najčešće je D ugljik, dok je A višestruka veza C=C, C≡C ili aromatski prsten. Posljedično, ovakve interakcije nisu nužno linearne već se uočavaju interakcije pod manjim kutovima pa čak i pod kutom od 90°,<sup>16</sup> na primjer C–H···π interakcija između C–H veze i aromatskog sustava benzenskog prstena. Skupina C–H općenito je slab donor vodikove veze, ali vezanjem elektronegativnog atoma na C atom, ili u njegovoj neposrednoj blizini, njezina donorska snaga postaje izraženija, C–H veza postaje polariziranija, a time i jačim donorom vodikove veze.

Na temelju analize kristalografske baze podataka, *Cambridge Structural Database* (CSD) i geometrije vodikovih veza u do tada pohranjenim kristalnim strukturama, M.C. Etter<sup>18</sup> predložila je empirijska pravila kojima se može, donekle, pretpostaviti njihovo nastajanje:

- svi dobri donori i akceptori vodikove veze sudjelovat će u ostvarivanju vodikovih veza;

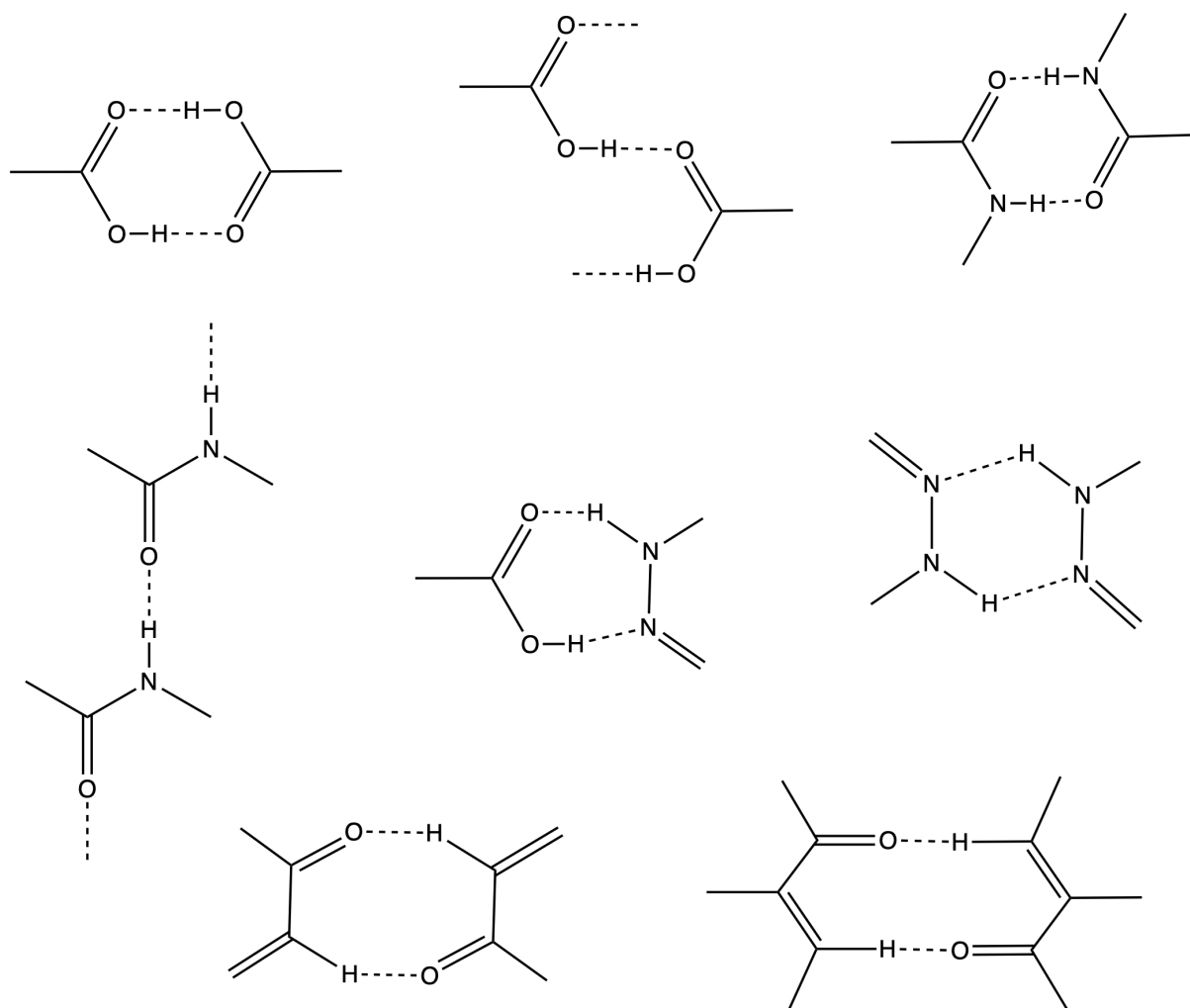
- intramolekulska vodikova veza kojom nastaje šesteročlani prsten ostvarit će se prije nego intermolekulska veza;
- nakon nastajanja intramolekulske vodikove veze, preostali najbolji donori i akceptori sudjelovat će u stvaranju intermolekulskih vodikovih veza.

Iako postoje iznimke od danih pravila, sustavi u načelu teže opisanom načinu sparivanja potencijalnih donora i akceptora vodikove veze. Neki od razloga odstupanja od pravila su postojanje različitog broja donorskih i akceptorskih skupina vodikove veze, sterička ometanost te međusobna kompeticija u slučajevima kada je moguće ostvarivanje više vodikovih veza slične jakosti.<sup>19</sup> Pravila su dosta općenite prirode te se u njima nigdje eksplicitno ne spominje način određivanja afiniteta prema nastajanju vodikove veze između pojedinih donora i akceptora. Ukoliko se na vodikovu vezu gleda kao na interakciju između baze i kiseline logično je koristiti  $pK_a$  vrijednost kao mjerilo afiniteta. Najveća mana takvog pristupa jest ograničenost primjene samo na sustave s istom funkcijskom skupinom, dok je u drugim slučajevima pristup nepouzdan. Također,  $pK_a$  vrijednost u pravilu su određene u vodenim otopinama. Elektrostatski gledano, vodikova veza je i interakcija parcijalno pozitivno nabijenog protona i područja negativnog elektrostatskog potencijala te je također moguće koristiti ESP kao mjerilo afiniteta. Za razliku od  $pK_a$ , ESP je neovisan o vrsti funkcijske skupine, te u dosta primjera pokazuje bolja slaganja eksperimentalnih i teorijskih mjerenja.<sup>20</sup>

## 2.2. Supramolekulski koordinacijski polimeri

Prednost korištenja metalo-organskih pred organskim sustavima, promatrano s gledišta kristalnog inženjerstva, jest lakša kontrola ka postizanju željene dimenzionalnosti u smislu ostvarivanja veza, umrežavanja i sl. Međutim, još važnija su razna fizikalna i kemijska svojstva koja se dobivaju uvođenjem metalnog središta u strukturu, poput raznih optičkih, fotokemijskih, katalitičkih i magnetskih svojstava.<sup>21,22</sup> S obzirom na način stvaranja trodimenzijskih struktura, metalo-organske sustave moguće je podijeliti na: koordinacijske polimere, te na tzv. supramolekulske koordinacijske polimere.<sup>23</sup> Osnovna razlika među navedenim sustavima je način povezivanja ponavljajućih jedinki. U klasičnim koordinacijskim polimerima metalni centri (čvorovi) međusobno su premošteni ligandima koordinativnim vezama dok se u supramolekulskim koordinacijskim polimerima koriste jake, usmjeravajuće

međumolekulske interakcije (vodikova veza ili halogenska veza) među funkcijskim skupinama liganada koje stvaraju ponavljajuće supramolekulske motive, tzv. sintone.<sup>25</sup>



Slika 4. Primjeri često korištenih supramolekulskih sintona.

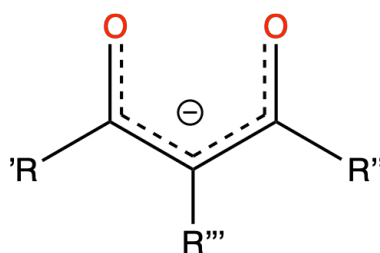
Prednost korištenja sintona je njihova mogućnost finog ugađanja te mogućnost prenosivosti iz jednog u drugi sustav, bilo da se radi o čisto organskim ili metalo-organskim supramolekulskim arhitektuama.<sup>26</sup> Korištenjem dobro istraženih sintona te podešavanjem njihove molekulske okoline moguće je vrlo precizno predvidjeti međusobnu povezanost građevnih jedinica unutar kristalnog sustava, postići visok stupanj raznolikosti i to sve bez potrebe za korištenjem premošćujućih rigidnih liganada.

### 2.2.1. Modelni spojevi

Pouzdanost i jakost istih supramolekulskih sintona razlikuje se u organskim i metalo-organskim sustavima. Uvođenjem metalnih iona u organske sustave nastaje potreba za uvođenjem vrsta koje mogu neutralizirati pozitivan naboj metalnih iona. Takve nabijene vrste, zbog fizikalne prirode međumolekulskih interakcija, uzrokuju narušavanje interakcija čime smanjuju pouzdanost supramolekulskih sintona i onemogućuju njihovu prenosivost iz organskih sustava. Kako bi se potpuno iskoristio koncept supramolekulskih sintona potrebno je osmisliti sustave koji će minimizirati ometajuće učinke nabijenih vrsta korištenih za neutralizaciju naboja metalnih iona.

#### 2.2.1.1. $\beta$ -Diketonati

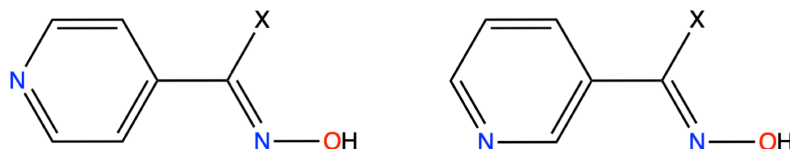
Acetilaceton i njegovi analozi pouzdani su kelatirajući ligandi. Osim što su čvrsto vežuci, ujedno služe za neutralizaciju naboja metalnih centara. Diketonati uobičajeno tvore oktaedarske koordinacijske spojeve, a ovisno o korištenim ligandima vrlo često zauzimaju relativnu *trans* orijentaciju. Ukoliko se koriste ligandi koji su na metal koordinirani piridinskim, pirazinskim, pirimidinskim, kinazolinskim, kinoksalinskim i kinolinskim prstenima u većini slučajeva tvori koordinacijske spojeve s *trans* geometrijom.<sup>27</sup> Negativni elektrostatski potencijal acetilacetonatnih kisika (koji osim što koordiniraju metalni centar i neutraliziraju njegov naboj, ujedno kompetiraju kao akceptori vodikove veze) moguće je podešavati kovalentnim supstitucijama (slika 5), primjerice uvođenjem halogenih atoma na različitim položajima.<sup>28</sup>



Slika 5. Acetilacetonatni bidentatni ligand korišten za uravnoteženje naboja metalnog središta s kisikovim atomima kao potencijalnim akceptorima vodikove veze. Skupine R mogu biti različite elektron-odvlačeće skupine ili atomi.

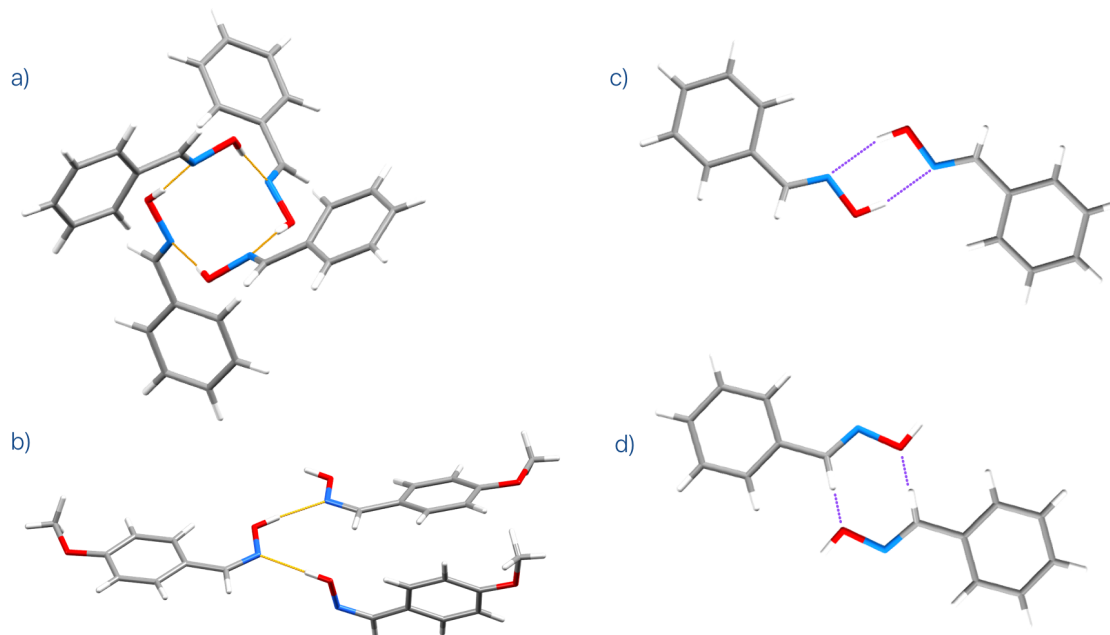
## 2.2.1.2. Oksimi

Oksimske vrste često su prisutne u farmaceuticima, organometalnim spojevima te biološkim materijalima.<sup>29,30</sup> Strukturna i biofizička svojstva direktno su vezane uz njihovu sposobnost stvaranja vodikovih veza. Ono što ih izdvaja od ostalih funkcijskih skupina je podesivost donorskih/akceptorskih svojstava jednostavnom promjenom supstituenta na ugljikovu atomu.<sup>31</sup>



Slika 6. Strukture oksimskih vrsta korištenih u ovom radu. X = H, CH<sub>3</sub>, Ph

Oksimska skupina istovremeno može biti akceptor i donor vodikove veze te zbog svoje elektronske strukture može raditi više supramolekulskih motiva (sintona). Akceptori vodikove veze mogu biti atomi dušika i kisika iz –C=N– i –O–H skupina, a donor vodikove veze može biti vodik iz –O–H skupine.



Slika 7. Raznovrsnost supramolekulskih motiva oksimskih skupina a) prstenasti  $R_4^4(12)$  motiv nastao povezivanjem O–H···N<sub>ox</sub> vodikovim vezama; b) motiv lanca C(3); c)  $R_2^2(6)$  homodimerni motiv d)  $R_2^2(8)$  homodimerni motiv.

### 2.3. Molekulsko modeliranje

Svojstva kemijskih spojeva prvenstveno ovise o rasporedu atoma u prostoru, raspodjeli elektronske gustoće s kojima je povezana i pripadajuća ukupna energija promatranog sustava, npr. jedne izdvojene molekule. Svojstva materijala isto tako ovise o načinu povezivanja molekula. Kako bismo lakše razumjeli međumolekulske interakcije, na početku je potrebno relativno točno modelirati zasebne molekule. Dva su osnovna pristupa kojima to možemo učiniti: molekularna mehanika i kvantna-mehanika.<sup>32</sup>

#### 2.3.1. Molekularna mehanika

Molekularna mehanika (MM), matematička je procedura računanja energije sustava pri čemu se atomi unutar molekule promatraju kao točkaste mase, bez referiranja na elektrone eksplicitno, već su uključeni parametrizacijom. Energija sustava ovisi posljedično o geometriji, te se obično izražava kao funkcija kojom se opisuje odstupanje od standardnih vrijednosti s obzirom na istežanje veza, savijanje kutova, promjenu torzijskih kutova i ostalih definiranih geometrijskih parametara koji su uključeni u izraz za polje sila (1), tj. skup jednadžbi i parametara kojim se definira energija molekule.

$$E_{FF} = \sum_i E_{s,i} + \sum_i E_{b,i} + \sum_i E_{t,i} + \sum_i E_{vdw,i} + \sum_i E_{el,i} \quad (1)$$

Optimalno polje sila u teoriji bi trebalo biti prikladno za širok raspon sustava, što ne mora uvijek biti u praksi s obzirom da je optimizirano na određenom skupu molekula korištenih u parametrizaciji. Prema tome, moderna polja uključuju određen broj (čim veći to bolji) različitih tipova atoma za pojedini element kako bi polje sila bilo primjenjivije na širi raspon modeliranih sustava. Najpopularnija polja sila za “male“ organske i anorganske molekule su svakako tzv. MM(2,3,4) i MMFF potencijali, OPLS i COMPASS za veće sustave organskih molekula te biološke molekule, dok AMBER, CHARM i GROMOS dobro opisuju biološke makromolekule.<sup>33</sup>

#### 2.3.2. Kvantna mehanika

Osnovna ideja kvantno-mehaničkog pristupa je da se promatrani molekularni sustav može opisati valnom funkcijom, koja je rješenje vremenski ovisne Schrödingerove jednadžbe



$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\{X_i\}, \{X_\alpha\}; t) = \hat{H} \Psi(\{X_i\}, \{X_\alpha\}; t) \quad (2)$$

Valna funkcija nema fizikalno značenje, no djelovanjem kvantno-mehaničkih operatora na valnu funkciju molekule moguće je dobiti razne mjerljive veličine, tzv. opservable (elektronska gustoća, dipolni momenti, elektrostatski potencijal, ukupna energija, itd.) Operator ukupne energije naziva se Hamiltonijan i za molekulu je definiran izrazom

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{e^2 Z_{\alpha} Z_{\beta}}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{e^2 Z_{\alpha}}{4\pi\epsilon_0 r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{j > i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}},$$

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}, \quad (3)$$

(4)

pri čemu je  $Z_{\alpha}$  protonski broj,  $m_e$  masa elektrona,  $\epsilon_0$  električna permitivnost vakuuma. Navedene sume redom odgovaraju operatorima kinetičke energije gibanja jezgara ( $T_n$ ), kinetičke energije gibanja elektrona ( $T_e$ ), potencijalne energije odbijanja jezgara ( $V_{nn}$ ) na udaljenosti  $r_{\alpha\beta}$ , potencijalne energije privlačenja jezgara ( $V_{ne}$ ) na udaljenosti  $r_{\alpha\beta}$ , i elektrona na udaljenosti  $r_{i\alpha}$  te potencijalne energije odbijanja elektrona ( $V_{ee}$ ) na udaljenosti  $r_{ij}$ .

Schrödingerova jednačba za sustave više od dviju čestica nije moguće egzaktno riješiti stoga se uvodi niz aproksimacija. Prva u nizu je Born-Oppenheimerova aproksimacija (BO) koja koristi činjenicu da je masa elektrona drastično manja u odnosu na masu jezgara, odnosno da se elektron trenutno prilagođava promjeni potencijala jezgre. Jezgre se iz tog razloga mogu tretirati kao klasična tijela te je moguće razdvojiti izvornu valnu funkciju na elektronsku i nuklearnu valnu funkciju.

$$\Psi(\{X\}; \{R\}) = \Psi_e(\{X\}; \{R\}) \Psi_n(\{R\}) \quad (5)$$

Ukoliko se pretpostavi da potencijalna energija izoliranog sustava (molekula) ovisi samo o položajima nabijenih čestica te da je neovisna o vremenu, ukupna energija molekule može se potom dobiti rješavanjem vremenski neovisne Schrödingerove jednačbe

$$\hat{H} \Psi(\{X\}; \{R\}) = E \Psi(\{X\}; \{R\}). \quad (6)$$

Nakon uvedene BO-aproksimacije, elektronska valna funkcija ovisi o koordinatama jezgara samo parametarski pa je moguće odvojeno riješiti Schrödingerovu jednačbu za fiksirane položaje jezgara.

$$\hat{H}_e \Psi_e = (\hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}) \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (7)$$

Doprinos međuelektronskih odbijanja, elektronska korelacija, onemogućuje raspisivanje valne funkcije kao linearne kombinacije jedneelektronskih valnih funkcija. Postoje različiti pristupi koji uključuju korelaciju elektrona. Jedan od njih je teorija funkcionala gustoće.

Elektronska valna funkcija,  $4N$ -dimenzionalna je funkcija, koju je moguće raspisati u obliku Slaterove determinante, linearne kombinacije jedneelektronskih valnih funkcija (spinorbitala) pri čemu sama determinanta zadovoljava Paulijev princip isključenja, odnosno valna funkcija je antisimetrična s obzirom na izmjenu fermiona,

$$\Psi_e(X_1, \dots, X_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(X_1) & \chi_2(X_1) & \dots & \chi_N(X_1) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(X_N) & \chi_2(X_N) & \dots & \chi_N(X_N) \end{vmatrix}, \quad (8)$$

gdje su  $\chi_i$  spinorbitale,  $N$  broj elektrona i  $X_i$  konfiguracijske koordinate elektrona. Raspodjela elektrona je u početku nepoznata te je potrebno pretpostaviti efektivni potencijal koji se zatim iterativno utočnjava rješavanjem Schrödingerove jednadžbe do samousklađenosti polja (engl. *self consistent field*, SCF). Konačno rješenje (elektronske) Schrödingerove jednadžbe za sve moguće konfiguracije atoma daje  $3N$ -dimenzionalnu hiperplohu potencijalne energije (engl. *potential energy surface*, PES) koja opisuje sva svojstva molekule.

### 2.3.3. Teorija funkcionala gustoće

Teorija funkcionala gustoće (engl. *Density Functional Theory*, DFT) danas je jedna od najčešće korištenih kvantno-mehaničkih metoda za proučavanje elektronske strukture atoma ili molekula. Osnovna ideja metode je pojednostaviti izračun energije sustava na način da se energija ovisna o  $N$  elektronskih valnih funkcija, tj. o  $4N$  varijabli (3 prostorne varijable + spin), može zapisati kao funkcional elektronske gustoće  $\rho(r)$  koja ovisi o 3 prostorne varijable. Na taj se način prethodni problem optimizacije fizikalno neinterpretabilne valne funkcije svodi na optimizaciju fizikalno mjerljive veličine, elektronske gustoće.<sup>33,35</sup>

Kohn-Shamov model izračuna elektronske gustoće osnovnog stanja, tzv. neinteragirajući referentni model problem interagirajućih elektrona na koje djeluje elektrostatski potencijal jezgara atoma svodi na problem neinteragirajućih elektrona u tzv. Kohn-Shamovom potencijalu  $V_{KS}$ , efektivnom potencijalu koji je definiran kao funkcional elektronske gustoće te uključuje kulonske međuelektronske interakcije odbijanja te izmjensko-korelacijsku energiju. Schrödingerova jednadžba svodi se na

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_{KS}[\rho_0](r) \right] \psi_i^{KS}(r) = \epsilon_i \psi_i^{KS}(r). \quad (9)$$

Prvi član unutar zagrade odnosi se na kinetičku energiju, drugi član,  $V_{KS}$  predstavlja Kohn-Shamov potencijal,  $\psi_i^{KS}$  predstavlja tzv. Kohn-Shamove orbitale, a  $\epsilon_i$  vlastite energije. Kohn-Shamove orbitale utočnjavaju se iterativno minimizacijom energije te egzaktno određuju elektronsku gustoću osnovnog stanja. Kohn-Shamov potencijal sastoji se od više članova, a zadan je jednačbom

$$V_{KS}(r) = V_{eff} + V_{coul}(r) + V_{xc}(r) \quad (10)$$

gdje je  $V_{eff}$  privlačni potencijal jezgara atoma (efektivni potencijal),  $V_{coul}$  odbojni kulonski potencijal elektronskog oblaka, a  $V_{xc}$  izmjensko-korelacijski potencijal.

Osnovna prednost DFT metode nalazi se u tome što uključuje izmjensko-korelacijski funkcional bez značajnijeg povećanja vremena potrebnog za računanje. Navedena prednost mu je ujedno i glavna mana, s obzirom da je eksplicitni oblik funkcionala nepoznat te ga je potrebno aproksimirati. Međutim, nizom sve točnijih aproksimacija poput

- aproksimacije lokalne gustoće (LDA) - temeljene na modelu homogenog elektronskog plina i pretpostavci da je energija ovisna samo o elektronskoj gustoći
- aproksimacije poopćenog gradijenta (GGA) također koriste i gradijent elektronske gustoće za opis njene nehomogenosti
- MGGA (meta-GGA) koriste i laplasijan elektronske gustoće
- hibridni funkcionali – koristi HF metodu za korekciju energije izmjene
- dvostruko hibridni funkcionali - koriste MP2 metodu za korekciju opisa korelacije

te paramterizacijom pomoću empirijskih podataka, moderni funkcionali se približavaju dovoljnoj kemijskoj točnosti. Valja napomenuti da energija sama po sebi nije dovoljno dobar kriterij određivanja točnosti. Primjenom različitih funkcionala moguće je dobiti slične iznose energija, ali potpuno drugačije iznose sila. Parametrizacija obzirom na energije i vibracijske frekvencije sustava od interesa logičan je način unaprijeđenja metode, no nažalost je i nedostatak iz razloga što se na taj način gubi univerzalnost same metode.

#### 2.3.4. Osnovni skupovi

Radi skraćivanja računalnog vremena potrebnog za izračun parcijalnih diferencijalnih jednadžbi koje se javljaju prilikom rješavanja elektronske Schrödingerove jednadžbe, orbitale se raspisuju u linearnu kombinaciju nekog osnovnog skupa funkcija koje zadovoljavaju iste rubne uvjete kao i traženo rješenje. Što je osnovni skup veći (sadrži više funkcija), to je opis valne funkcije bolji, ali računalno zahtjevniji. Najčešće korišteni su Popleovi osnovni skupovi (npr. 6-311+G(d,p)). U ovakvim osnovnim skupovima, za dobar opis veza molekulskih sustava potrebno je dodati polarizacijske funkcije (d,p) kako bi se povećala fleksibilnost atomskih orbitala oko jezgara (elektronska gustoća je asimetrična oko jezgara u molekulama). Često se dodaju i difuzne funkcije (npr. +) koje poboljšavaju opis rubnih dijelova atomskih orbitala što je posebno važno kod modeliranja velikih, mekih atoma i aniona.

Kod modeliranja teških metala, obzirom na pojavu relativističkog efekta te velik broj unutarnjih elektrona koje je potrebno opisati, postoje dva pristupa. U prvom pristupu svi se elektroni promatraju eksplicitno, dok se u drugom samo vanjski elektroni promatraju eksplicitno, a unutarnji se zamijene tzv. efektivnim potencijalom jezgre (engl. *effective core potential*, ECP). Poznatiji primjeri takvih skupova su SDD i LanL2DZ. Ovakvi skupovi, koji sadrže manji broj osnovnih funkcija, često se koriste za opis većih sustava koji sadrže prijelazne metale. Karlsruheov skup def2-TZVP<sup>35</sup> koji je korišten u ovom radu koristi tri skupa osnovnih funkcija za opis valentnih elektrona uz polarizacijske funkcije te se temelji na SDD skupu.

#### 2.3.5. Elektronska gustoća i elektrostatski potencijal

Fizikalna interpretacija elektronske gustoće može se povezati s područjem negativnog naboja oko jezgre koje nastaje kao posljedica nefiksiranosti položaja elektrona u molekuli, odnosno može se promatrati kao podatak o raspoređenosti elektronskog naboja unutar molekule. Matematički gledano, elektronska gustoća je nenegativna funkcija triju prostornih varijabli, iščezava u beskonačnosti dok u blizini jezgre doseže maksimum. Moguće ju je izražunati pomoću valne funkcije izrazom (11)

$$\rho(r) = n \sum_{m_s} \int \dots \int |\psi(r, r_2, \dots, r_n, m_s)|^2 dr_2 \dots dr_n. \quad (11)$$

Elektrostatski potencijal, (engl. *electrostatic potential*, ESP), skalarna je fizikalna veličina definirana kao potencijalna energija koju pozitivni probni naboj osjeća u blizini molekule pri čemu se na molekulu gleda kao statično električno polje. Elektrostatski potencijal  $\phi(r)$ , u točki  $r$  definiran je relacijom (12).  $Z_\alpha$  predstavlja naboj jezgre,  $R_\alpha$  vektor položaja jezgre  $\alpha$ , a  $\rho(r_e)$  elektronska gustoća na položaju  $r_e$ .

$$\phi(r) = \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|R_{\alpha} - r|} - \int \frac{\rho(r_e) dr_e}{|r_e - r|} \quad (12)$$

Predznak potencijala definiran je prevladavanjem jednog od dvaju doprinosa: a) pozitivni ESP tj. odbijanje pozitivno nabijenih jezgara ili b) negativni ESP, tj. privlačenje uzrokovano elektronima.

Mapa elektrostatskog potencijala koristi se za prikaz raspodjele elektronske gustoće molekule. Mapu karakterizira gradijent boja kojima se označavaju vrijednosti potencijala na određenom mjestu na plohi. Dogovorno se crvena boja koristi za prikaz područja najnegativnijih elektrostatskih potencijala, a plava za područja najpozitivnijih elektrostatskih potencijala. Moguće je koristiti bilo koju vrijednost elektronske gustoće za prikaz ESP-a, ali najčešće se koristi konturna razina od 0,002 ili 0,001 a.u. (a.u. =  $e / \text{Bohr}^3$ ) s obzirom da takvom plohom obuhvaćena gotovo sva elektronsku gustoća molekule, odnosno približno se poklapa s van der Waalsovom površinom molekule.

Ideja uporabe elektrostatskih potencijala za predviđanje međumolekulskih interakcija, tj. interakcija na velikim udaljenostima, pojavila se još 1970-ih, primarno zbog stroge definiranosti te mogućnosti određivanja računalno ili eksperimentalnim mjerenjima, difrakcijskim metodama. Difrakcijskim metodama dobije se elektronska gustoća, koja premda nije potpuno točna i precizno određena, omogućuje određivanje položaja atoma. Kako bi se došlo do ESP-a potrebno je koristiti multipolno utočnjavanje te posjedovati visokokvalitetan skup podataka.

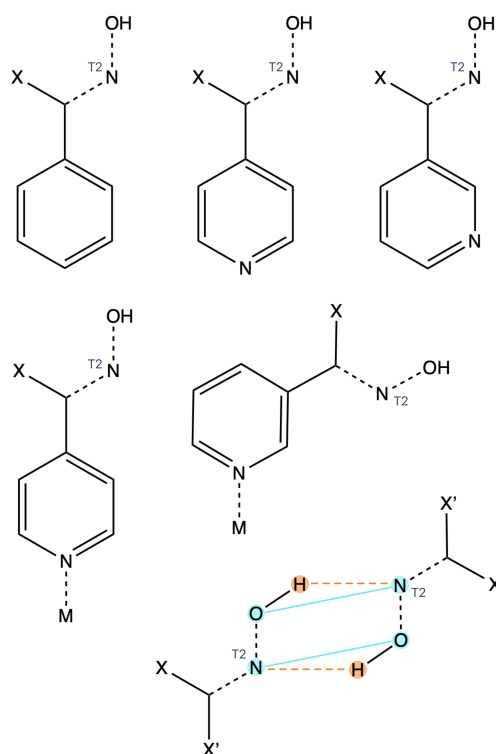
Velik broj kemijskih i biokemijskih sustava i procesa su proučavani elektrostatskim potencijalom, npr. interakcija nukleinskih kiselina, kemijska karcinogeneza, biološki procesi prepoznavanja (enzim-supstrat, lijek-receptor). Iako se kao alat pokazao za neke sustave besprijekornim, također postoji i dosta ograničenja.<sup>37</sup> Elektrostatski potencijal je svojstvo molekule u određenom stanju te predstavlja raspodjelu naboja koja se odnosi samo na određenu geometriju, odnosno ne uzimaju se u obzir promjene koje mogu nastati prilikom interakcija s

drugim molekulama (polarizacija, prijenos naboja). Pritom ESP vrijednosti optimiziranih geometrija i geometrija koje postoje u kristalnoj strukturi ne moraju uvijek biti jednake, s obzirom da se i geometrija izolirane molekule nakon optimizacije može promijeniti u usporedbi s onom u kristalu. Međutim, ESP vrijednosti izračunate na optimiziranim geometrijama izoliranih molekula mogu dati dovoljno dobre smjernice za predviđanje mogućih međumolekulskih interakcija u nepoznatom sustavu.

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Pretraga kristalografske baze

U CSD (*Cambridge Structural Database*)<sup>39</sup> baza podataka verzija 5.39 izvršena je korištenjem programa *ConQuest* 1.34. Prilikom definiranja kriterija pretrage definirani su dodatni uvjeti pretrage prema kojima strukture moraju imati određene 3D koordinate atoma, moraju biti određene iz jediničnih kristala, ne smiju sadržavati pogreške i u kristalnoj strukturi ne smiju biti prisutni ioni. Kriteriji pretrage prikazani su na slici 8, uz uvedena dodatna ograničenja da na aromatski prsten smiju biti vezani samo nemetali te da veze između nemetala i aromatskog prstena ne sudjeluju u tvorbi daljnjih prstena (kriterij „*acyclic bonds*“). Zasebne pretrage izvršene su za organske i metalo-organske sustave. Prilikom definiranja oksimske funkcijske skupine uveden je dodatni kriterij da atom dušika mora biti vezan na točno dva atoma te je vrsta veze između atoma dušika i susjednih atoma (ugljika i kisika) postavljena kao „bilo koji tip“ (engl. „*any bond*“).



Slika 8. Prikaz kriterija pretrage korištenih za pretraživanje CSD baze podataka. X može biti bilo koji atom/skupina, dok se M odnosi na bilo koji prijelazni metal. T2 - definirano povezivanje s dva atoma.

Kao uvjet za prepoznavanje supramolekulskih kontakata definirana je udaljenost između atoma koji tvore kontakte koja je morala biti manja od zbroja njihovih van der Waalsovih polumjera (na slici označeno plavom bojom) te se također definirao interval kuteva vodikovih veza od 110° do 180°.

## 3.2. Sinteza koordinacijskih spojeva

### 3.2.1. Otopinska sinteza (a)

Zasebno se prirede vodena otopina niklovog(II) ili kobaltovog(II) acetata te etanolna otopina oksimskog spoja (4-piridilaldoksim; **4-oxpy**, metil-4-piridilketoksima; **4-moxpy**, 3-piridilaldoksim; **3-oxpy**, metil-3-piridilketoksima; **3-moxpy**, fenil-4-piridilketoksima; **4-phoxpy**) priređenog prema postupku opisanom u literaturi.<sup>40</sup> Otopina oksima polagano se dodaje u otopinu metalnog acetata uz miješanje i lagano zagrijavanje. U nastalu otopinu dodaje se 3-klorpenta-2,4-dion uz neprestano miješanje i lagano zagrijavanje dok smjesa ne postane potpuno bistra. Ukoliko postoji potreba, reakcijska smjesa se profiltrira. Profiltrirana reakcijska smjesa zatvori se parafilmom te se omogući sporo isparavanje otapala. Nakon 5 do 10 dana iz otopine su izolirani jedinični kristali produkata **1-6**.

#### [Ni(Cl-acac)<sub>2</sub>(**3-oxpy**)<sub>2</sub>] (**1**)

Niklov(II) acetat tetrahidrat, Ni(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (24,9 mg; 0,1 mmol; u 2 mL H<sub>2</sub>O); 3-piridilaldoksim, **3-oxpy** (24,4 mg; 0,2 mmol; u 8 mL 96% EtOH); 3-klorpenta-2,4-dion, **3-Clacac** (22,6 μL; 0,2 mmol). Iskorištenje reakcije: 63% (35,9 mg). ATR-FTIR (cm<sup>-1</sup>): 3215 ν(O-H), 1575 ν(C=N), 1380 ν(N-OH), 1219 ν(-CH=N-OH)<sub>oksim</sub>, 914 ν(N-O).

#### [Ni(Cl-acac)<sub>2</sub>(**3-moxpy**)<sub>2</sub>] (**2**)

Niklov(II) acetat tetrahidrat, Ni(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (24,9 mg; 0,1 mmol; u 2 mL H<sub>2</sub>O); metil-3-piridilketoksim, **3-moxpy** (27,2 mg; 0,2 mmol; u 8 mL 96% EtOH); 3-klorpenta-2,4-dion, **3-Clacac** (22,6 μL; 0,2 mmol). Iskorištenje reakcije: 57% (34,1 mg). ATR-FTIR (cm<sup>-1</sup>): 3247 ν(O-H), 1579 ν(C=N), 1373 ν(N-OH), 904 ν(N-O).



**[Ni(Cl-acac)<sub>2</sub>(4-moxy)<sub>2</sub>] (3)**

Niklov(II) acetat tetrahidrat, Ni(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (24,9 mg; 0,1 mmol; u 2 mL H<sub>2</sub>O); metil-4-piridilketoksim, **4-moxy** (27,2 mg; 0,2 mmol; u 8 mL 96% EtOH); 3-klorpentan-2,4-dion, **3-Clacac** (22,6 μL ; 0,2 mmol). Iskorištenje reakcije: 74% (44,3 mg). ATR-FTIR (cm<sup>-1</sup>): 3368 ν(O-H), 1580 ν(C=N), 1380 ν(N-OH), 914 ν(N-O).

**[Ni(Cl-acac)<sub>2</sub>(4-oxpy)<sub>2</sub>] (4)**

Niklov(II) acetat tetrahidrat, Ni(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (24,9 mg; 0,1 mmol; u 2 mL H<sub>2</sub>O); 4-piridilaldoksim, **4-oxpy** (24,4 mg; 0,2 mmol; u 8 mL 96% EtOH); 3-klorpentan-2,4-dion, **3-Clacac** (22,6 μL; 0,2 mmol). Iskorištenje reakcije: 68% (38,8 mg). ATR-FTIR (cm<sup>-1</sup>): 3171 ν(O-H), 1382 ν(N-OH), 1272 ν(-CH=N-OH)<sub>oksim</sub>, 1580 ν(C=N), 915 ν(N-O).

**[Ni(Cl-acac)<sub>2</sub>(4-phoxy)<sub>2</sub>] (5a)**

Niklov(II) acetat tetrahidrat, Ni(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (24,9 mg; 0,1 mmol; u 2 mL H<sub>2</sub>O); fenil-4-piridilketoksim, **4-phoxy** (38,8 mg; 0,2 mmol; u 8 mL 96% EtOH); 3-klorpentan-2,4-dion, **3-Clacac** (22,6 μL; 0,2 mmol). Iskorištenje reakcije: 81% (57,8 mg).

**[Ni(Cl-acac)<sub>2</sub>(4-phoxy)<sub>2</sub>] (5b)**

Niklov(II) acetat tetrahidrat, Ni(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (24,9 mg; 0,1 mmol; u 2 mL H<sub>2</sub>O); fenil-4-piridilketoksim, **4-phoxy** (38,8 mg; 0,2 mmol; u 8 mL 96% EtOH); 3-klorpentan-2,4-dion, **3-Clacac** (22,6 μL; 0,2 mmol). Iskorištenje reakcije: 77% (55 mg). ATR-FTIR (cm<sup>-1</sup>): 3159 ν(O-H), 1576 ν(C=N), 1382 ν(N-OH), 911 ν(N-O).

**[Co(Cl-acac)<sub>2</sub>(4-moxy)<sub>2</sub>] (6)**

Kobaltov(II) acetat tetrahidrat, Co(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (24,9 mg; 0,1 mmol; u 2 mL H<sub>2</sub>O); metil-4-piridilketoksim, **4-moxy** (27,2 mg; 0,2 mmol; u 8 mL 96% EtOH); 3-klorpentan-2,4-dion, **3-Clacac** (22,6 μL; 0,2 mmol). Iskorištenje reakcije: 37% (22,1 mg). ATR-FTIR (cm<sup>-1</sup>): 3234 ν(O-H), 1577 ν(C=N), 1377 ν(N-OH), 910 ν(N-O).

U slučaju sustava **5a-I** mljevenjem (pripremom za IR-spektroskopiju) dolazi do prijelaza u **5a-II** te iz tog razloga nije snimljen nijedan IR-spektar niti difraktogram polikristalnog uzorka tih

sustava. Pokušana je sinteza ostalih koordinacijskih spojeva koji sadrže kobalt(II) na anlogan način kao i kod niklovih(II) koordinacijskih spojeva, ali nisu nastali željeni produkti.

### 3.2.2. Sinteza $[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ i $[\text{Co}(\text{Cl-acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Priredi se vodena otopina polazne soli  $[\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  ili  $[\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ . S obzirom da se 3-klorpentan-2,4-dion ne miješa s vodom, potrebno ga je otopiti u maloj količini etanola ili metanola te ga na taj način dodati u prethodno priređenu vodenu otopinu soli pritom pazeći da množinski omjer soli i 3-klorpentan-2,4-diona bude 1:2. Iz novonastale vodene otopine dolazi do taloženja narančastog  $[\text{Co}(\text{Cl-acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  ili svijetlo zelenog taloga  $[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Dobiveni talog se odfiltrira uz sniženi tlak te se stavi na sušenje.

### 3.2.3. Mehanokemijska sinteza (b)

Mehanokemijska sinteza provedena je metodom tekućinski potpomognutog mljevenja (engl. *liquid assisted grinding*, LAG), dodatkom 70  $\mu\text{L}$  96% EtOH. Kao reaktanti su korišteni prethodno priređeni  $[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  ili  $[\text{Co}(\text{Cl-acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  te oksimski ligandi u množinskom omjeru 1:2. Reaktanti su smješteni u posudice od nehrđajućeg čelika volumena 10 mL zajedno sa dvije kuglice promjera 7 mm načinjene od istog materijala. Sve sinteze provedene su u kugličnom mlinu Retsch MM 200 uz frekvenciju mljevenja od 25 Hz. Sažeti pregled mehanokemijskih sinteza spojeva prikazan je u tablici 2.

Tablica 2. Sustavi priređeni mehanokemijskom sintezom

Ime spoja	$m([\text{M}(\text{Cl-acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^*)$ / mg	$m(\text{oksim})$ / mg	$V(\text{EtOH})$ / $\mu\text{L}$	$t$ / min
$[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(3\text{-oxy})_2]$ ( <b>1a</b> )	59,8	40,2	70	30
$[\text{Co}(\text{Cl-acac})_2(3\text{-oxy})_2]$ ( <b>1b</b> )	59,8	40,2	70	10
$[\text{Co}(\text{Cl-acac})_2(3\text{-moxpy})_2]$ ( <b>2b</b> )	57,2	42,8	70	10
$[\text{Co}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-moxpy})_2]$ ( <b>3b</b> )	57,2	42,8	70	10
$[\text{Co}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-oxy})_2]$ ( <b>4b</b> )	59,8	40,2	70	10
$[[\text{Co}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-phoxpy})_2]$ ( <b>5b-II</b> )	55,8	44,2	70	10

\*  $[\text{M}(\text{Cl-acac})_2]$ , M = Ni, Co – priređeno kako je opisano u odlomku 3.2.2.

### 3.3. Instrumentne metode

#### 3.3.1. Infracrvena spektroskopija

Mjerenja infracrvenih spektara provedena su na PerkinELmner Spectrum TWO spektrometru tehnikom prigušene ukupne refleksije (engl. *attenuated total reflection*, ATR) u području valnih brojeva od  $4000\text{ cm}^{-1}$  do  $450\text{ cm}^{-1}$  uz spektralno razlučivanje od  $4\text{ cm}^{-1}$ . Upravljanje spektrometrom i prikupljanje podataka obavljeno je u programu PerkinElmer Spectrum v10.4.253.<sup>41</sup>

#### 3.3.2. Difrakcija rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku

Mjerenja difrakcije rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku provedena su na PHILIPS PW 1840 difraktometru uz rentgensku cijev s bakrenom anodom kao izvorom zračenja, valne duljine  $\lambda(K\alpha_1) = 1,54056\text{ \AA}$  i  $\lambda(K\alpha_2) = 1,54439\text{ \AA}$ . Omjer intenziteta  $K\alpha_1/K\alpha_2$  iznosio je 0,5. Radni napon rentgenske cijevi iznosio je 40kV, a katoda je grijana strujom jakosti 40 mA. Polikristalni uzorci, prije snimanja bili su usitnjeni u fini prah i u tankom sloju nanoseni na nosač od silicija. Maksimumi su bilježeni u području kutova  $2\theta$  od  $4^\circ$  do  $40^\circ$ . Obrada i usporedba dobivenih difraktograma polikristalnih uzoraka učinjena je programom DiffractWD.<sup>42</sup>

#### 3.3.3. Difrakcija rentgenskog zračenja u jediničnim kristalima

Jedinični kristali pripremljenih koordinacijskih spojeva pričvršćeni su u nasumičnoj orijentaciji na staklenu nit dvokomponentnim ljepilom. Mjerenja su provedena na difraktometru Oxford Diffraction Xcalibur 3 Kappa četverokružne kapa geometrije sa Sapphire 3 CCD detektorom te molibdenskom anodom kao izvorom monokromatskog zračenja ( $\lambda(\text{Mo}K\alpha) = 0,71073\text{ \AA}$ ). Radni napon cijevi iznosio je  $U = 50\text{ kV}$ , a anoda je grijana strujom jakosti  $I = 40\text{ mA}$ . Parametri jediničnih ćelija određeni su programom *CrysAlis PRO* 171.34.41.<sup>43</sup> na temelju 15 difrakcijskih slika. Nakon određivanja parametara jedinične ćelije proveden je difrakcijski eksperiment te su tako prikupljeni podaci obrađeni u istom programskom paketu. Za rješavanje i utočnjavanje kristalnih struktura korišteni su programi *SHELXT*<sup>44</sup> i *SHELXL*<sup>45</sup> u vizualnom sučelju programa Olex-2.1.<sup>46</sup> Za analizu i vizualizaciju riješene kristalne strukture korišten je program Mercury 4.0.<sup>47</sup> Vodikovi atomi postavljeni su na računane položaje, dok su ostali, teški atomi (N, C, O, Cl, Co, Ni) utočnjeni anizotropno.

### 3.4. Računalno modeliranje struktura

#### 3.4.1. Konformacijska analiza

Početne geometrije liganada generirane su pomoću programa Maestro<sup>48</sup> i GaussView.<sup>49</sup> Optimizacija i konformacijska analiza molekularno-mehaničkim metodama provedene su u programu MacroModel.<sup>50</sup> Preliminarni računi i konformacijska analiza provedeni su korištenjem OPLS3<sup>51</sup> i OPLS2005<sup>52</sup> polja sila uz optimizacijsku PRCG (Powell-Reeves conjugate gradijent) metodu te zadani maksimalni broj iteracija od 5000 te zadani prag konvergencije od 0,005. Konformacijska pretraga provedena je MTLMS (Mixed torsional/Low-mode sampling) metodom s maksimalnim brojem koraka od 10000 te su skupljene geometrije u rasponu relativne energije do 100 kJ mol<sup>-1</sup> pri čemu je kao kriterij usporedbe geometrija bila korištena RMSD vrijednost do 0,005 Å nakon superpozicije optimiziranih geometrija.

#### 3.4.2. Optimizacije geometrija

Geometrije liganada dobivene konformacijskom analizom na nižim razinama teorije (molekularna mehanika) kasnije su reoptimizirane na višim razinama teorije (DFT). Iste razine teorije korištene su za optimizaciju geometrija koordinacijskih spojeva. Geometrije jediničnih molekula koordinacijskih spojeva preuzete su iz riješenih kristalnih struktura kada su iste eksperimentalno bile određene. U slučajevima kada nije bilo moguće dobiti jedinični kristal prikladan za difrakciju rentgenskog zračenja, a na temelju dobrog poklapanja difraktograma praha s poznatom riješenom kristalnom strukturom, postojeće optimizirane geometrije preinačene su zamjenom odgovarajućih metalnih središta ili alkilnih skupina na ligandima te dalje optimizirane na visokim razinama teorije. Kada je bilo moguće pretpostaviti više spinskih stanja za isti sustava, na modelnim spojevima optimizirane su iste geometrije s različitim multiplicitetom (za nikal singlet i triplet, za kobalt dublet i kvartet) te usporedbom njihovih energija određena su prava spinska stanja koordinacijskih spojeva. U daljnjim računima korišteno je tripletno spinsko stanje za nikal i kvartet za kobalt. Ligandi su optimizirani korištenjem M06-2X<sup>53</sup> hibridnog funkcionala uz osnovni skup def2-TZVP. Korištena je veća rezolucija za numeričko integriranje (ključna riječ *int=ultrafine*). Također je provedena frekvencijska analiza na istoj razini teorije kako bi se sa sigurnošću utvrdilo odgovaraju li optimizirane geometrije liganada pravim minimumima na plohi potencijalne energije (broj

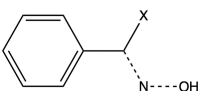
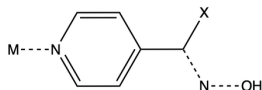
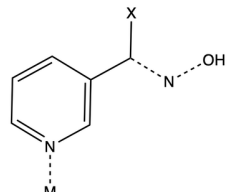
imaginarnih frekvencija je nula). Koordinacijski spojevi optimizirani su prvotno korištenjem M06-2X funkcionala uz osnovni skup def2-TZVP. Kasnije su provedene dodatne optimizacije korištenjem B3LYP<sup>54,55,56,57</sup> funkcionala uz osnovni skup def2-TZVP i Grimmeovu D3<sup>58</sup> empirijsku korekciju disperznih interakcija.

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Pretraživanje kristalografske baze podataka

U svrhu određivanja vrste i zastupljenosti mogućih supramolekulskih sintona koji se ostvaruju vodikovim vezama između donora i akceptora prisutnih u oksimskim funkcijskim skupinama pretražena je baza kristalografskih podataka CSD. Rezultati pretraga prikazani su detaljnije u sljedećim tablicama. Pretraga analognih organskih i metalo-organskih sustava (korišteni kriteriji pretrage prikazani su u tablici 3) pokazala je da oksimske skupine u organskim sustavima najčešće tvore  $R_2^2(6)$  sintone, dok su  $R_4^4(12)$  i  $C(3)$  sintoni također uočeni, no njihova učestalost je značajno niža (tablica 3). U slučaju analognih metalo-organskih sustava najučestaliji su  $R_2^2(6)$  sintoni te su uočeni  $C(3)$  sintoni, dok  $R_4^4(12)$  motiv nije prisutan.

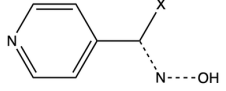
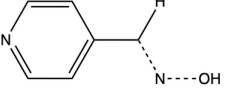
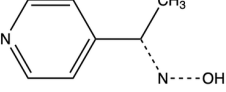
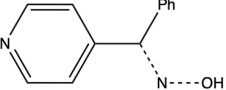
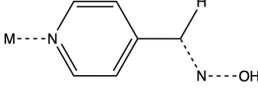
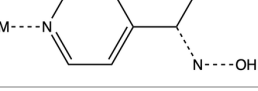
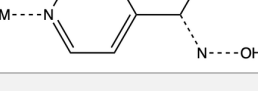
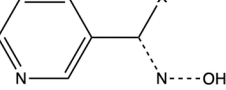
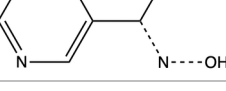
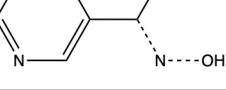
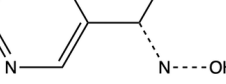
Tablica 3. Pretraga CSD baze podataka analognih organskih i metalo-organskih sustava

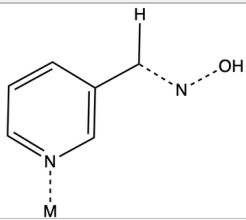
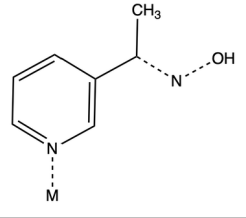
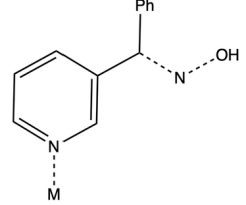
Upit	$R_2^2(6)$	$R_4^4(12)$	$C(3)$
	32% (133/421)	1% (6/421)	2% (7/421)
	7% (3/41)	-	7% (3/41)
	40% (4/10)	-	10% (1/10)

\* Brojnik u razlomku predstavlja broj opaženih motiva među oksimskim funkcijskim skupinama dok nazivnik predstavlja ukupan broj pogodaka dobivenih za dani upit.

Cilj sljedeće pretrage bio je odrediti učestalost ostvarivanja supramolekulskih sintona  $R_2^2(6)$ ,  $R_4^4(12)$  i  $C(3)$  među oksimskim funkcijskim skupinama korištenih liganada unutar organskih i metalo-organskih sustava. Rezultati su prikazani u tablici 4.

Tablica 4. Pretraga CSD baze podataka za skup korištenih liganada te njihove metalo-organske sustave

Upit	$R_2^2(6)$	$R_4^4(12)$	C(3)	C(8)
	-	-	-	100% (11/11)
	-	-	-	100% (3/3)
	-	-	-	100% (1/1)
	-	-	-	100% (1/1)
Upit	$R_2^2(6)$	$R_4^4(12)$	C(3)	C(8)
	3% (1/32)	-	9% (3/32)	-
	67% (2/3)	-	-	-
	-	-	-	-
Upit	$R_2^2(6)$	$R_4^4(12)$	C(3)	C(7)
	-	-	-	67% (6/9)
	-	-	-	100% (1/1)
	-	-	-	100% (1/1)
	-	-	-	100% (1/1)

Upit	$R_2^2(6)$	$R_4^4(12)$	$C(3)$	$C(7)$
	17% (1/6)	-	17% (1/6)	-
	100% (3/3)	-	-	-
	-	-	-	-

\*Radi preglednosti tablice uklonjeni su aromatski vodici, no oni su definirani unutar upita. Brojnik u razlomku predstavlja broj opaženih motiva među oksimskim funkcijskim skupinama dok nazivnik predstavlja ukupan broj pogodaka dobivenih za dani upit.

U pretraženim organskim sustavima liganada prevladava  $C(7)/C(8)$  lančasti motiv vezanja  $O-H \cdots N_{py}$ . Time se može zaključiti da je piridinski dušik znatno jači akceptor vodikove veze u odnosu na oksimski dušik čime su motivi opaženi u analogima sa fenilnom skupinom, umjesto piridilne, onemogućeni. Koordiniranjem liganda preko piridinskog dušika na metalni centar, smanji se, odnosno poništi, akceptorski učinak piridinskog dušika prema stvaranju vodikovih veza te su takvim sustavima opaženi  $R_2^2(6)$  motiv i  $C(3)$  lančasti motiv u kojima sudjeluje oksimska skupina.

Zadnja pretraga provedena je kako bi se utvrdilo potencijalno postojanje modelnih sustava u CSD bazi. Pretraga je izvršena uz dodatan uvjet, postojanje 3-klorpentan-2,4-dionata kao liganda uz već pretražene piridinoksimske vrste. S obzirom da na postavljene upite nije bilo pogodaka unutar trenutne verzije CSD baze, što bi značilo da modelni sustav još nije strukturno istražen, odlučeno je koristiti se postavljenim modelima u svrhu istraživanja prenosivosti supramolekulskog motiva iz organskih sustava piridinoksima u metalo-organske sustave s piridinoksimima kao ligandima, koji bi bili korišteni kao modeli u daljnjem eksperimentalnom i računalnom istraživanju.



## 4.2. Kristalizacija sintetiziranih koordinacijskih spojeva

Rezultati svih kristalizacijskih pokusa prikazani su u tablici 5. S obzirom na prethodna iskustva sa kristalizacijama oksimskih vrsta, kao metoda kristalizacije odabrana je metoda sporog isparavanja otopala pri sobnoj temperature. Sustavi u kojima je korišten nikal kao metalni centar su kristalizirali unutar tjedan dana, dok je kod sustava sa kobaltom nerijetko dolazilo do oksidacijske reakcije kobalta(II) sa kisikom iz zraka te ukoliko bi došlo do kristalizacije u takvim sustavima, bili bi to sami ligandi.

Tablica 5. Rezultati kristalizacijskih pokusa

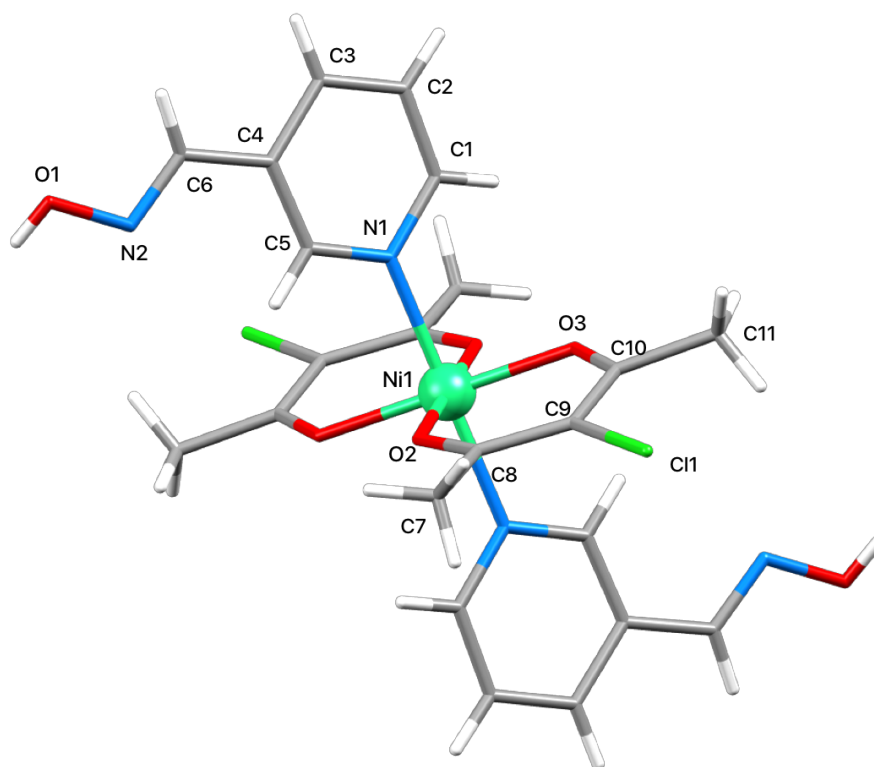
Spoj	Sintetski put	Rezultat
[Ni(Cl-acac) <sub>2</sub> (3-oxpy) <sub>2</sub> ] (1)	a	svijetlo ljubičasti kristali poliedraskog oblika
	b	svijetlo ljubičasti prah
[Ni(Cl-acac) <sub>2</sub> (3-moxpy) <sub>2</sub> ] (2)	a	svijetlo ljubičasti kristali poliedraskog oblika
	b	svijetlo ljubičasti prah
[Ni(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-moxpy) <sub>2</sub> ] (3)	a	svijetlo plavi pločasti kristali
	b	svijetlo ljubičasti prah
[Ni(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-oxpy) <sub>2</sub> ] (4)	a	svijetlo ljubičasti kristali poliedraskog oblika
	b	svijetlo ljubičasti prah
[Ni(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-phoxpy) <sub>2</sub> ] (5a)	a	ljubičasti poliedarski kristali
	b	-
[Ni(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-phoxpy) <sub>2</sub> ] (5b)	a	ljubičasti poliedarski kristali
	b	svijetlo ljubičasti/oker prah
[Co(Cl-acac) <sub>2</sub> (3-oxpy) <sub>2</sub> ] (7)	a	neuspjela kristalizacija željenog koordinacijskog spoja
	b	narančasti prah
[Co(Cl-acac) <sub>2</sub> (3-moxpy) <sub>2</sub> ] (8)	a	neuspjela kristalizacija željenog koordinacijskog spoja
	b	narančasti prah
[Co(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-oxpy) <sub>2</sub> ] (9)	a	neuspjela kristalizacija željenog koordinacijskog spoja
	b	narančasti prah
[Co(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-moxpy) <sub>2</sub> ] (6)	a	narančasti pločasti kristali
	b	narančasti prah

[Co(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-phoxy) <sub>2</sub> ] ( <b>10</b> )	a	neuspjela kristalizacija željenog koordinacijskog spoja, dobiveni kristali fenil-4-piridilketoksima
	b	žuto-zeleni prah

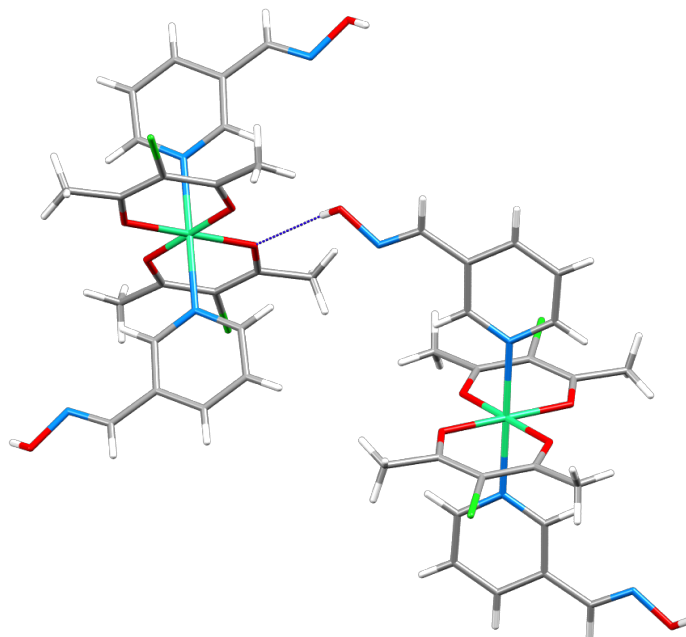
### 4.3. Određivanje kristalne strukture

#### 4.3.1. [Ni(Cl-acac)<sub>2</sub>(3-oxpy)<sub>2</sub>] (**1a**)

[Ni(Cl-acac)<sub>2</sub>(3-oxpy)<sub>2</sub>] kristalizira u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi  $P2_1/n$ . Kristalografski podatci spoja navedeni su u dodatku (D1.1). Građevna jedinka ima oktaedarsku geometriju s Ni(II) u središtu, dva 3-piridilaldoksimska liganda vezana u aksijalnim položajima i dva 3-klorpentan-2,4-dionata bidentatno vezana u ekvatorijalnim položajima (slika 9).

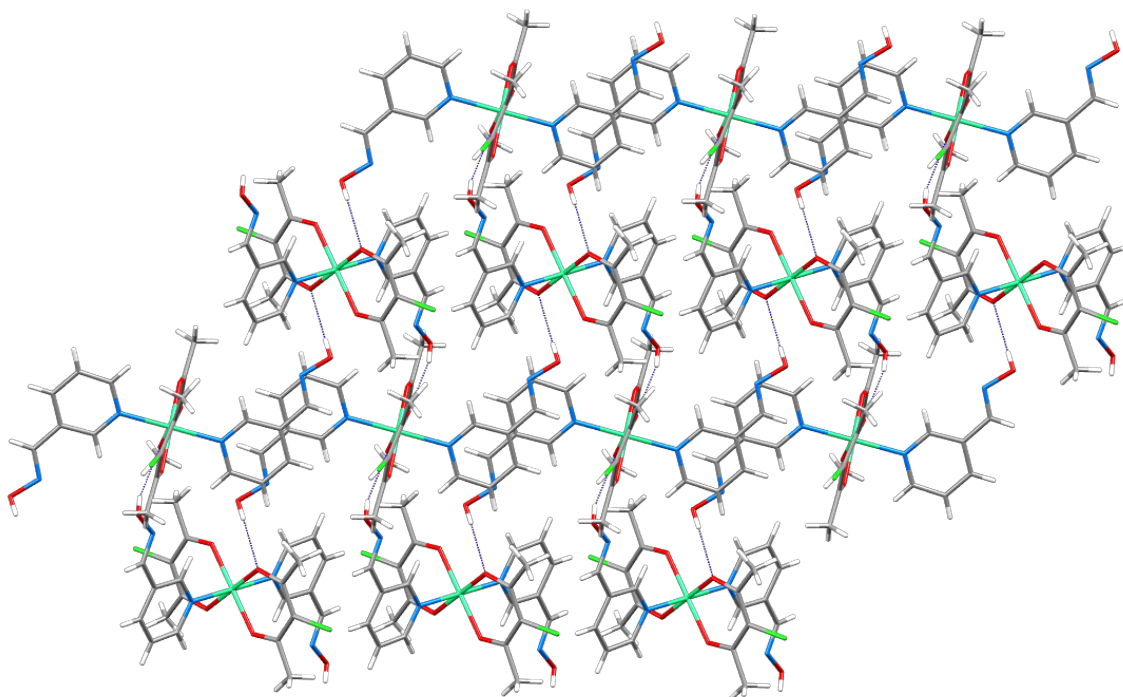


Slika 9. Molekulska struktura [Ni(Cl-acac)<sub>2</sub>(3-oxpy)<sub>2</sub>] (**1a**) te korištena numeracija atoma.



Slika 10. Povezivanje građevnih jedinica  $[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(3\text{-oxpy})_2]$  (**1a**)  $\text{O-H}\cdots\text{O}_{\text{acac}}$  vodikovim vezama.

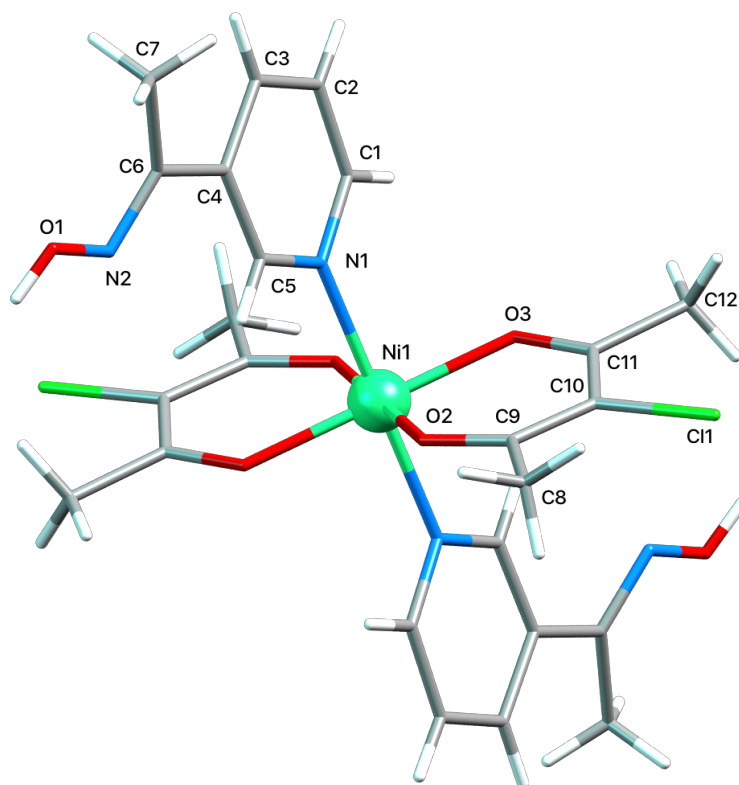
Građevne jedinice međusobno se povezuju diskretnim  $\text{O-H}\cdots\text{O}_{\text{acac}}$  vodikovim vezama između oksimske skupine te kisika 3-klorpentan-2,4-dionata, pritom tvoreći 2-D supramolekulsku arhitekturu.



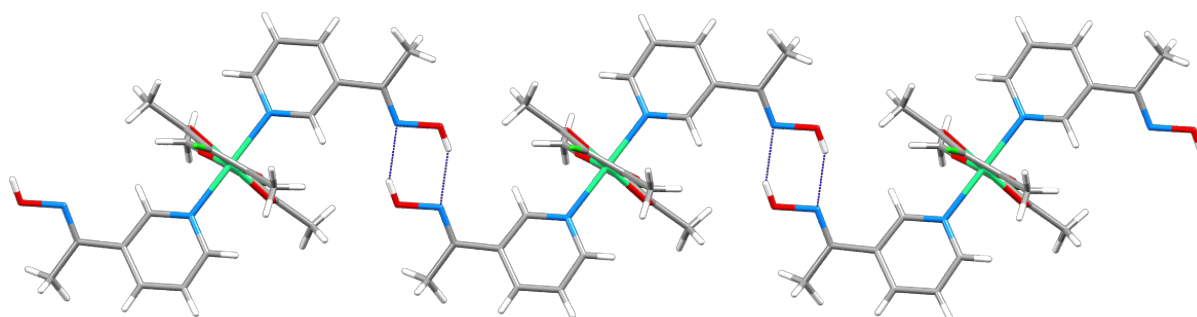
Slika 11. 2-D supramolekulsku arhitekturu  $[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(3\text{-oxpy})_2]$  (**1a**).

**4.3.2.  $[Ni(Cl-acac)_2(3-moxy)_2]$  (**2a**)**

$[Ni(Cl-acac)_2(3-moxy)_2]$  kristalizira u triklinskom sustavu u prostornoj grupi  $P\bar{1}$ . Kristalografski podatci spoja navedeni su u dodatku (D1.2). Građevna jedinka ima oktaedarsku geometriju s Ni(II) u središtu, dva metil-3-piridilketoksimska liganda vezana u aksijalnim položajima i dva 3-klorpentan-2,4-dionata bidentatno vezana u ekvatorijalnim položajima (slika 12).



Slika 12. Molekulska struktura  $[Ni(Cl-acac)_2(3-moxy)_2]$  (**2a**) te korištena numeracija atoma.

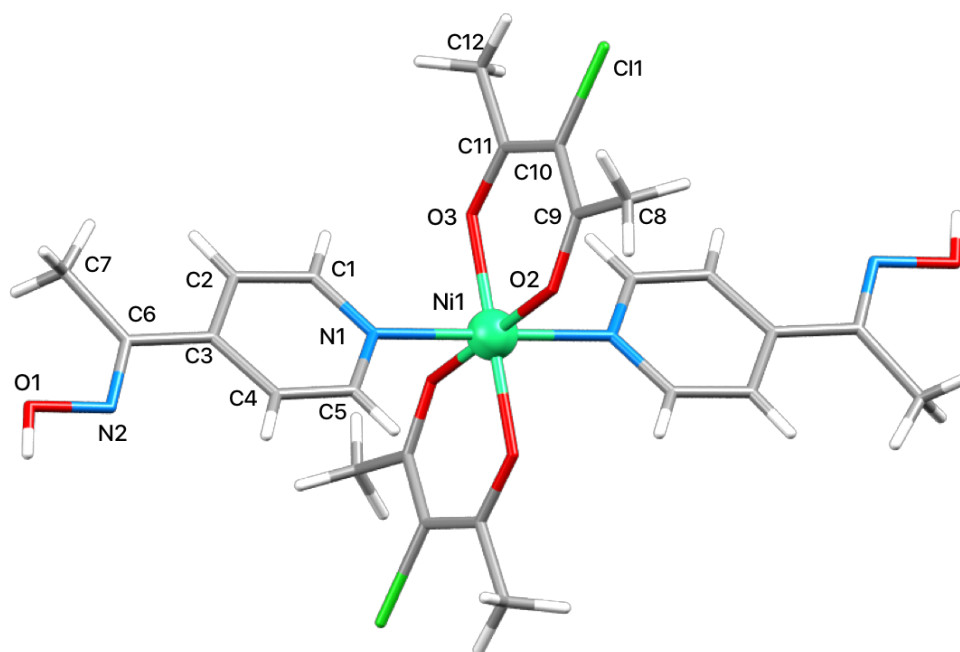


Slika 13. Beskonačni 1-D lanac  $[Ni(Cl-acac)_2(3-moxy)_2]$  (**2a**).

U odnosu na sustav **1a** sa 3-piridilaldoksima monomerne jedinice  $[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(3\text{-moxpy})_2]$  međusobno se povezuju  $R_2^2(6)$  motivom pritom tvoreći beskonačne 1-D lance. Dodatak metilne skupine kao elektron donirajuće skupine, vjerojatno povećava elektronsku gustoću oko dušikovog atoma čime se pojačala njegova akceptorska moć što se može vidjeti usporedbom vrijednosti ESP za **3-oxpy** i **3-moxpy** (tablica 12).

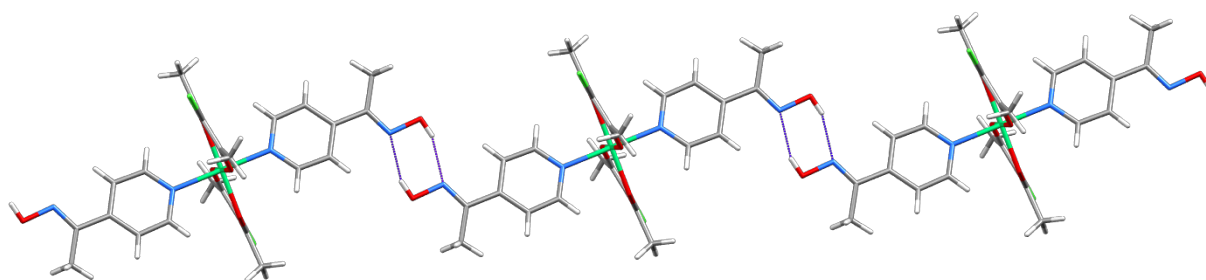
#### 4.3.3. $[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-moxpy})_2]$ (**3a**)

$[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-moxpy})_2]$  kristalizira u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi  $P2_1/n$ . Kristalografski podatci spoja navedeni su u dodatku (D1.3). Građevna jedinica ima oktaedarsku geometriju s Ni(II) u središtu, dva metil-4-piridilketoksimska liganda vezana u aksijalnim položajima i dva 3-klorpentan-2,4-dionata bidentatno vezana u ekvatorijalnim položajima (slika 14).



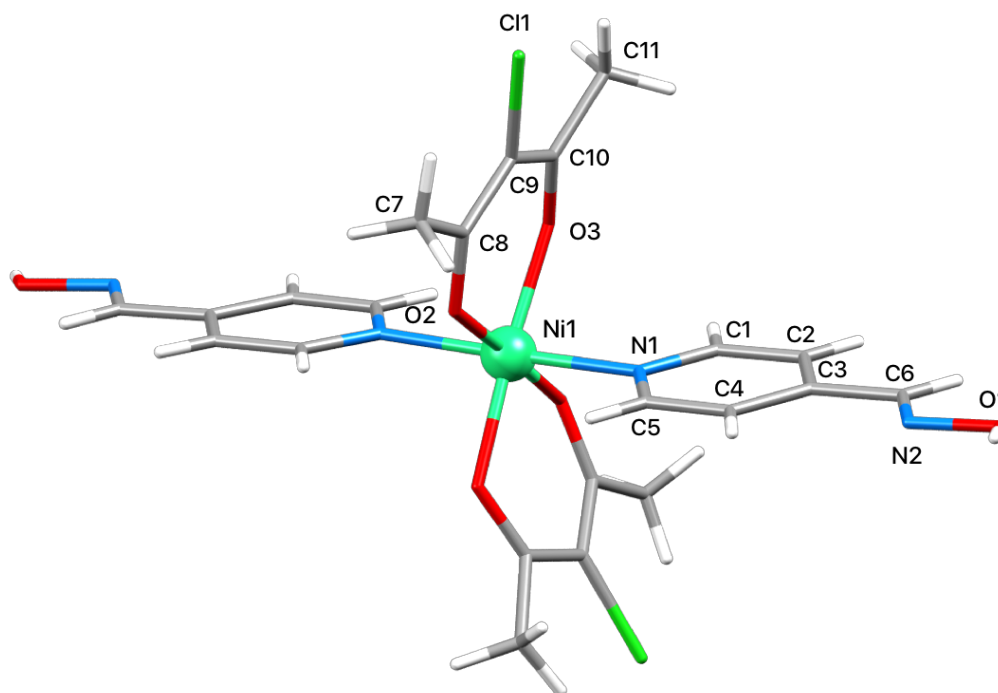
Slika 14. Molekulska struktura  $[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-moxpy})_2]$  (**3a**) te korištena numeracija atoma.

Baš kao i u slučaju 3-moxpy ostvaren je očekivani  $R_2^2(6)$  supramolekulski motiv i u drugoj strukturi sa metilnom skupinom kao supstituentom na oksimskoj skupini te također dolazi do nastanka 1-D beskonačnih lanaca.

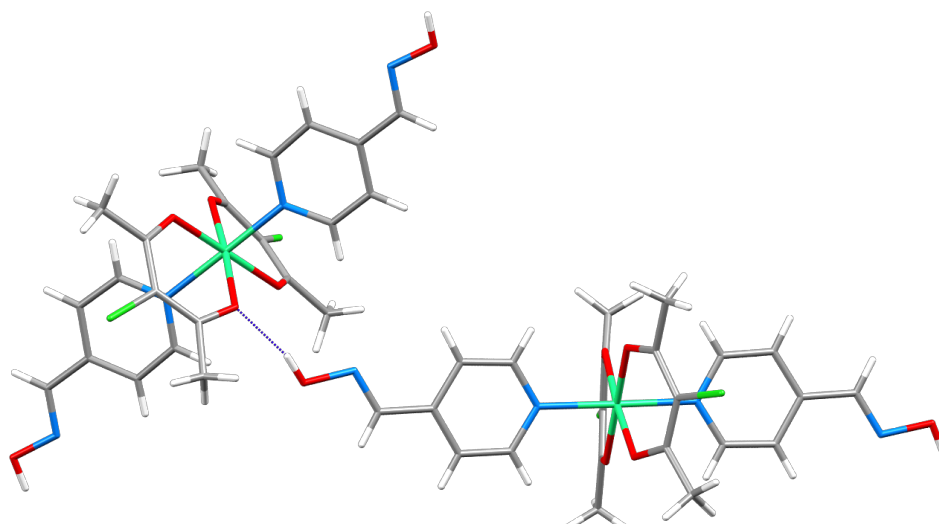
Slika 15. Beskonačni 1-D lanci  $[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-moxpy})_2]$  (**3a**).

#### 4.3.4. $[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-oxpy})_2]$ (**4a**)

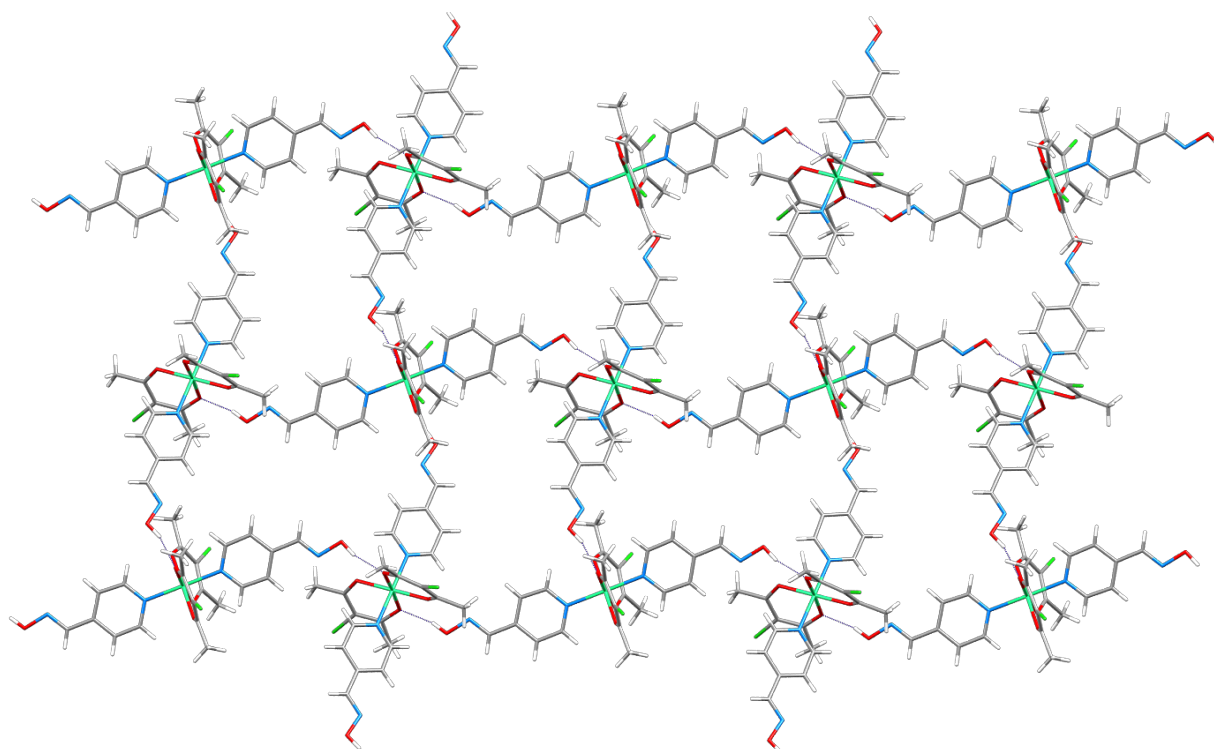
$[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-oxpy})_2]$  kristalizira u monoklinskom sustavu u  $Pc$  prostornoj grupi. Kristalografski podatci spoja navedeni su u dodatku (D1.4). Građevna jedinica ima oktaedarsku geometriju s Ni(II) u središtu, dva 4-piridilaldoksimska liganda vezana u aksijalnim položajima i dva 3-klorpentan-2,4-dionata bidentatno vezana u ekvatorijalnim položajima (Slika 16).

Slika 16. Molekulska struktura  $[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-oxpy})_2]$  (**4a**) te odgovarajuća numeracija atoma.

Baš kao i u strukturi **1a**, dolazi do povezivanja građevnih jedinica diskretnim  $\text{O-H}\cdots\text{O}_{\text{acac}}$  vodikovim vezama. Međutim u ovom slučaju konačni izgled 2-D supramolekulske arhitekture nešto je drugačiji s obzirom na drugačiju međusobnu orijentaciju građevnih jedinica u strukturi.



Slika 17. Povezivanje građevnih jedinica  $[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-oxpy})_2]$  (**4a**)  $\text{O-H}\cdots\text{O}_{\text{acac}}$  vodikovim vezama

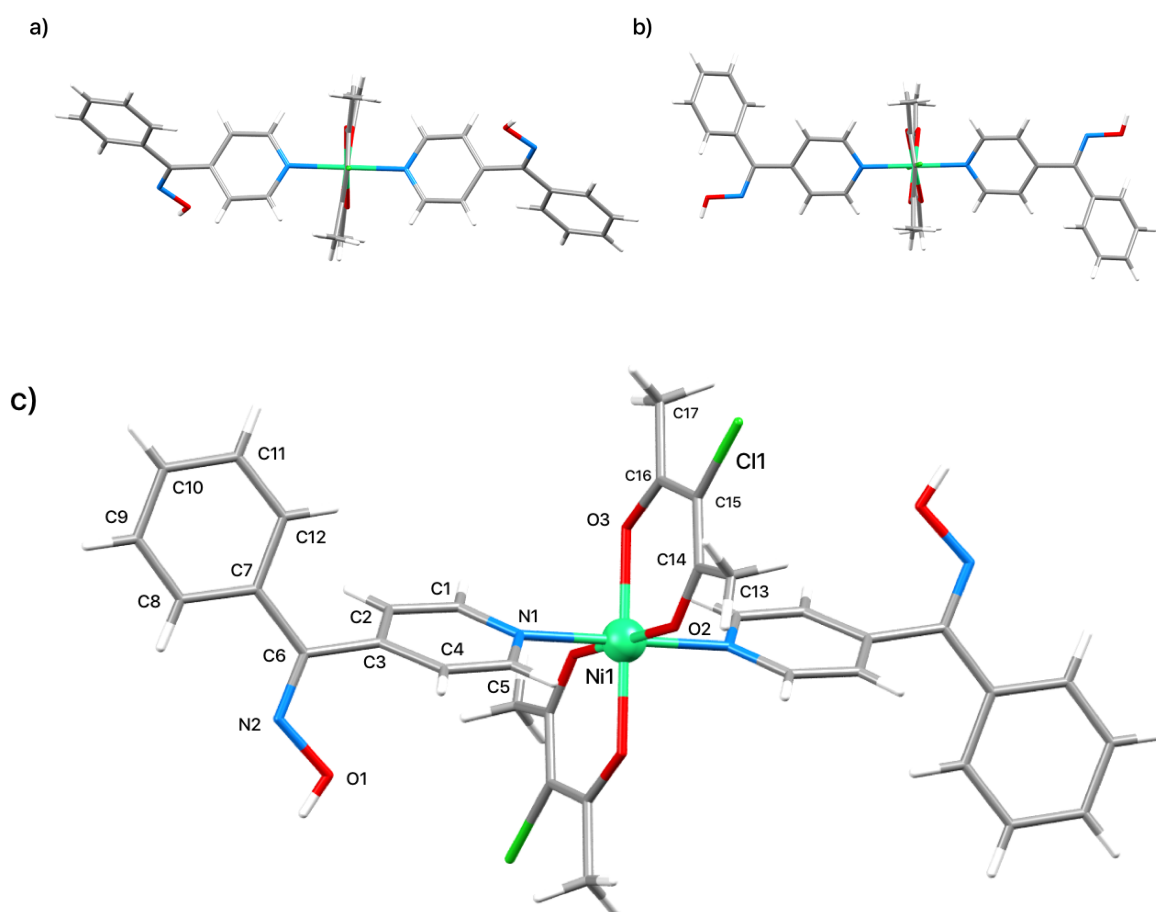


Slika 18. 2-D supramolekulska arhitektura  $[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-oxpy})_2]$ .

**4.3.5.  $[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-phoxy})_2]$  (**5a**)**

Spoj  $[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-phoxy})_2]$  (**5a**) jedini je od istraživanih sustava pokazao tendenciju stvaranja polimorfa. Vjerojatni uzrok tomu su mjerenja difrakcije rentgenskog zračenja pri različitim temperaturama čime se ne izostavlja mogućnost da bi se i ostali sustavi tako ponašali.

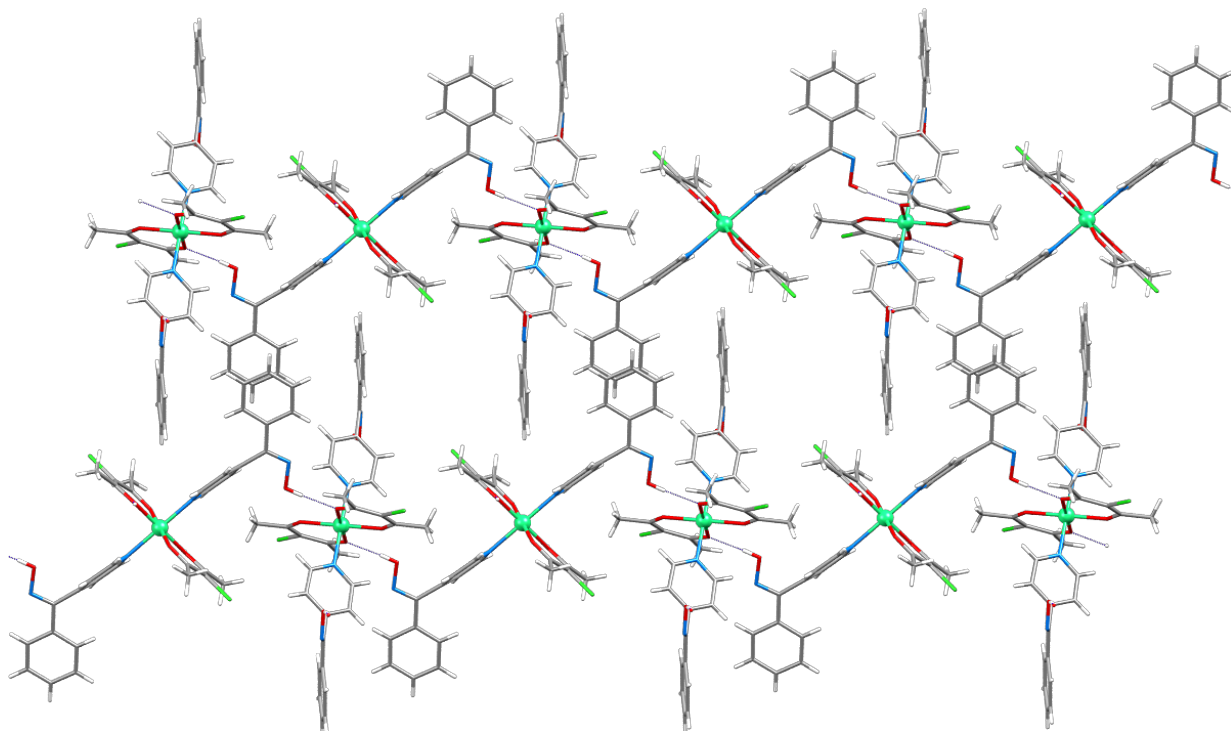
Struktura **5a-I** odnosi se na sustav koji je kristalizirao u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi  $P2_1/c$ , dok se struktura **5a-II** odnosi na sustav koji je kristalizirao u triklinskom sustavu u prostornoj grupi  $P\bar{1}$ . Kristalografski podatci spojeva navedeni su u dodatku (D2.5). U oba slučaja građevna jedinka ima oktaedarsku geometriju s Ni(II) u središtu, dva fenil-4-piridilketoksimska liganda vezana u aksijalnim položajima i dva 3-kloropentan-2,4-dionata bidentatno vezana u ekvatorijalnim položajima, no razlikuju se u malim konformacijskim promjenama (Slika 19a i 19b).



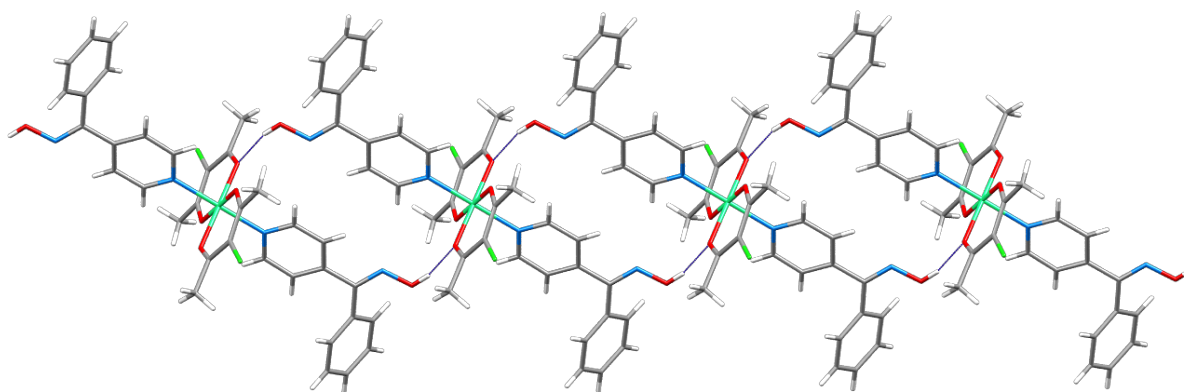
Slika 19. a) Molekulska struktura **5a-I**; b) molekulska struktura **5a-II**; c)  $[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-phoxy})_2]$  sa shemom numeracije (**5a-I**).



S obzirom na sterički utjecaj fenilnog susptituenta način ostvarivanja vodikovih veza nije bio iznenađujuć. Također je došlo do povezivanja monomernih jedin的角度 pomoću diskretnih  $O-H\cdots O_{acac}$  vodikovih veza. Vrsta vodikove veze se očuvala među polimorfima, međutim uočava se drugačiji motiv. (Slike 20 i 21).



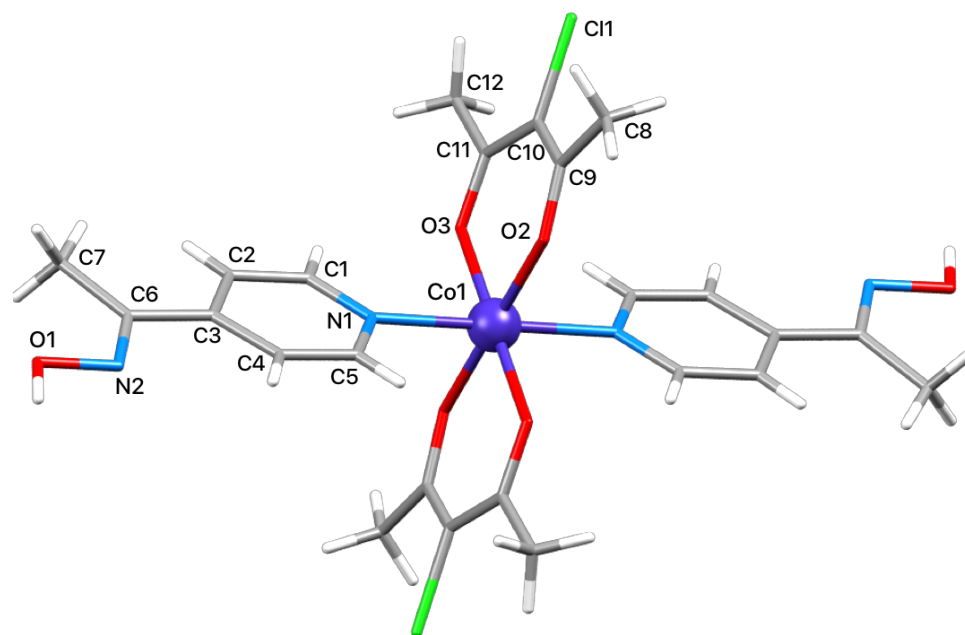
Slika 20. 2-D supramolekulska arhitektura nastala diskretnim  $O-H\cdots O_{acac}$  vodikovim vezama **5a-I**.



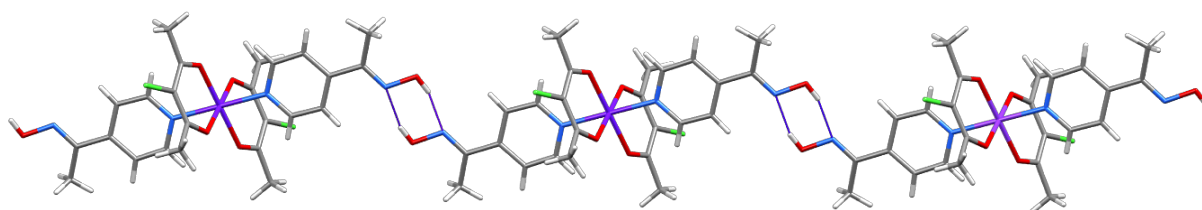
Slika 21.  $R_2^2(20)$  motiv opažen u strukturi **5a-II** koji stvara 1-D beskonačne lance.

#### 4.3.6. $[\text{Co}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-moxpy})_2]$ (**3b**)

$[\text{Co}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-moxpy})_2]$  izostrukturalna je sa strukturom **3a**. Kristalografski podatci spoja navedeni su u dodatku (D2.6). Građevna jedinka ima oktaedarsku geometriju s Co(II) u središtu, dva metil-4-piridilketoksimska liganda vezana u aksijalnim položajima i dva 3-kloropentan-2,4-dionata bidentatno vezana u ekvatorijalnim položajima (Slika 23).



Slika 22. Molekulska struktura  $[\text{Co}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-moxpy})_2]$  (**3b**).

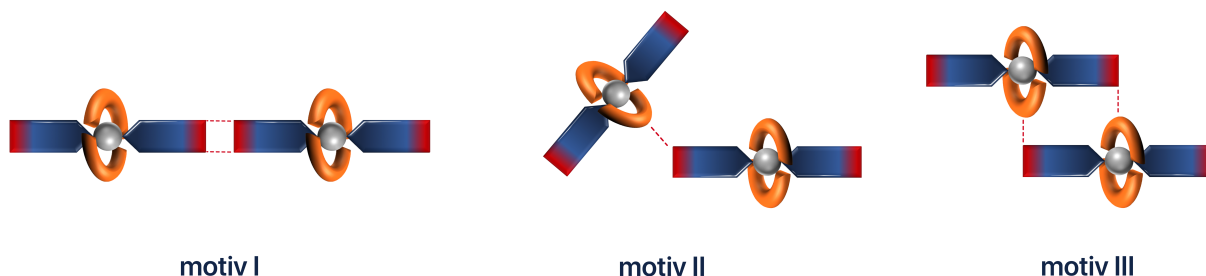


Slika 23. Beskonačni 1-D lanci  $[\text{Co}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-moxpy})_2]$  (**3b**).

Baš kao i u strukturi **3a** ostvaren je očekivani  $R_2^2(6)$  supramolekulski motiv te također dolazi do nastanka 1-D beskonačnih lanaca što je bilo očekivano obzirom na izostrukturalnost.

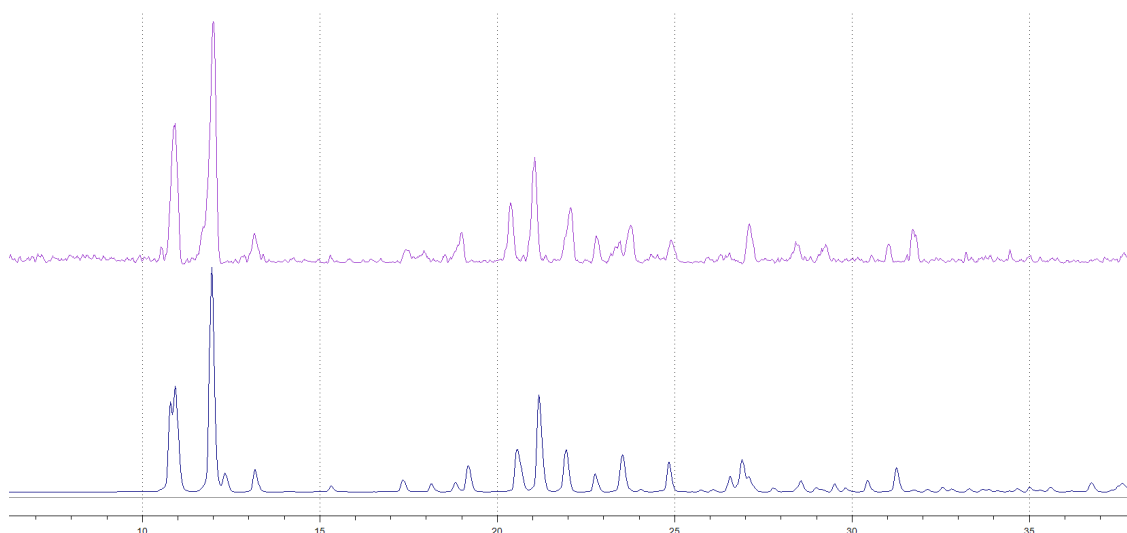
Određene su strukture šest različitih koordinacijskih spojeva kobalta(II) i nikla(II) te je primijećena polimorfija u slučaju sustava u kojima je korišten fenil-4-piridilketoksim kao oksimski ligand. U tri od sedam određenih struktura javlja se željeni  $R_2^2(6)$  supramolekulski motiv prenet iz organskih oksimskih sustava. Motiv je opažen u svim strukturama koje sadrže

metilnu skupinu kao supstituent. Ostale strukture u kojima ne dolazi do ostvarivanja  $R_2^2(6)$  motiva građevne jedinice se međusobno povezuju  $O-H\cdots O_{acac}$  vodikovim vezama nastalim između oksimske skupine i kisika 3-klorpentan-2,4-diona pritom dajući tri različita načina povezivanja.



Slika 24. Shematski prikaz prisutnih načina povezivanja; **motiv I** nastao povezivanjem  $O-H\cdots N_{oksim}$  vodikovim vezama, **motivi II i III** nastali povezivanjem  $O-H\cdots O_{acac}$  vodikovim vezama.

Na temelju preklapanja eksperimentalno određenih difraktograma polikristalnih uzoraka, dobivenih mehanokemijskom sintezom (tablica 2), sa teorijskim i eksperimentalno određenim difraktogramima analognih niklovih koordinacijskih spojeva određenih kristalnih struktura pretpostavljene su izostrukturnosti kobaltovih koordinacijskih spojeva (tablica 6). Računati difraktogrami polikristalnih uzorak generirani su pomoću programa Mercury.



Slika 25. Usporedba difraktograma praha kobaltovih i niklovih analoga. Ljubičastom bojom označen je eksperimentalno određen difraktogram polikristalnog uzorka  $[Co(3-Clacac)_2(3-oxpy)_2]$ , dok je tanoplavom bojom označen je računati difraktogram spoja  $[Ni(3-Clacac)_2(3-oxpy)_2]$ , generiran pomoću programa Mercury.

Tablica 6. dobiveni koordinacijski spojevi

$[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(3\text{-oxpy})_2]$ , <b>(1a)</b>	$[\text{Co}(\text{Cl-acac})_2(3\text{-oxpy})_2]$ <b>(1b)</b>
$[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(3\text{-moxpy})_2]$ , <b>(2a)</b>	$[\text{Co}(\text{Cl-acac})_2(3\text{-moxpy})_2]$ <b>(2b)</b>
$[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-moxpy})_2]$ , <b>(3a)</b>	$[\text{Co}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-moxpy})_2]$ <b>(3b)</b>
$[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-oxpy})_2]$ , <b>(4a)</b>	$[\text{Co}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-oxpy})_2]$ <b>(4b)</b>
$[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-phoxpy})_2]$ , <b>(5a-I)</b>	-
$[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-phoxpy})_2]$ , <b>(5a-II)</b>	$[\text{Co}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-phoxpy})_2]$ <b>(5b-II)</b>

\* u lijevom stupcu se nalaze niklovi koordinacijski spojevi, a u desnom njihovi izostrukturalni analozi. Narančastom bojom označene su pretpostavljene strukture temeljem preklapanja difraktograma prahova polikristalnih uzoraka

#### 4.4. Konformacijska analiza liganada

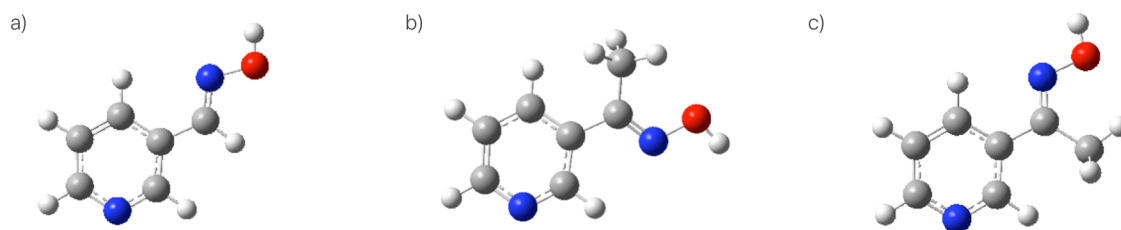
Prilikom modeliranja oksimskih liganada korišteni su tipovi atoma navedeni u tablici 7. Preliminarni računi provedeni su OPLS2005 i OPLS3 poljima sila unutar komercijalnog programa MacroModel. Optimizirane geometrije uspoređene su metodom superpozicije pri čemu su izračunate vrijednosti korijena srednjeg kvadrata odstupanja (engl. *root mean square deviation*, RMSD) položaja svih atoma, odnosno samo teških atoma (bez vodika).

Tablica 7. Popis korištenih tipova atoma prilikom modeliranja oksimskih liganada

simbol	opis
H1	neutralni vodik (C,S)
H2	O-H
N2	sp <sup>2</sup>
O3	O-H
C2	sp <sup>2</sup>
C3	sp <sup>3</sup>

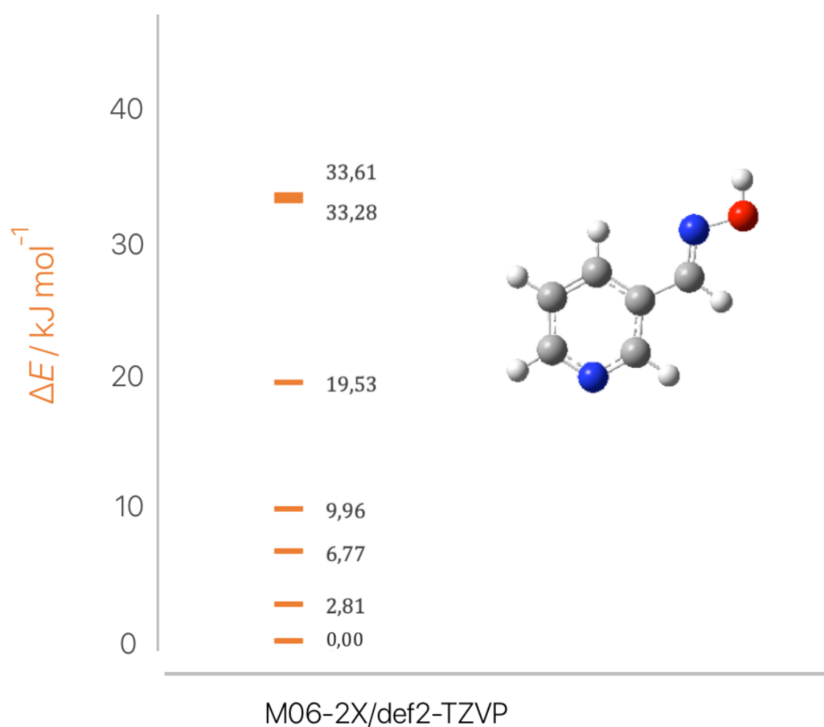
Usporedbom geometrija najstabilnijih konformera određenih različitim poljima sila dobiveni su skupovi konformera koji su dalje optimizirane M06-2X/def2-TZVP računskim modelom u programu Gaussian16.<sup>59</sup> Optimizirane geometrije najstabilnijih konformera različitih liganada imale su vrlo sličnu orijentaciju supstituenata. Iznimka su bili **3-moxpy** i **3-oxpy** ligandi, koji iako strukturno vrlo slični (razlika je u dodanoj metilnoj skupini), imali su drugačiji položaj oksimskih skupina (slika 32a i 32b). Iz tog razloga geometrija **3-oxpy** izmijenjena je dodatkom metilne skupine na ugljikov atom, te ponovno optimizirana pri čemu je dobivena energijski

povoljnija geometrija (Slika 26c), koju molekulska mehanika nije uspjela pronaći uz zadane kriterije konformacijske analize.

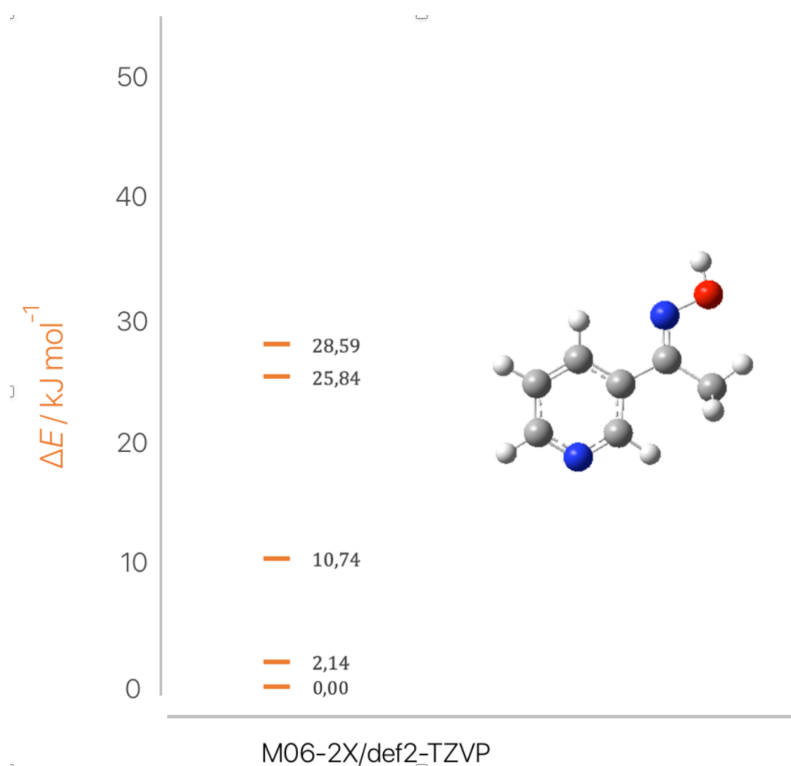


Slika 26. Geometrije **3-oxpy** (a) i **3-moxpy** (b) optimizirane na M06-2X/def2-TZVP razini teorije. Ishod ponovljene optimizacije **3-moxpy** dodatkom metilne skupine na prethodno optimiziranu geometriju **3-oxpy** (c).

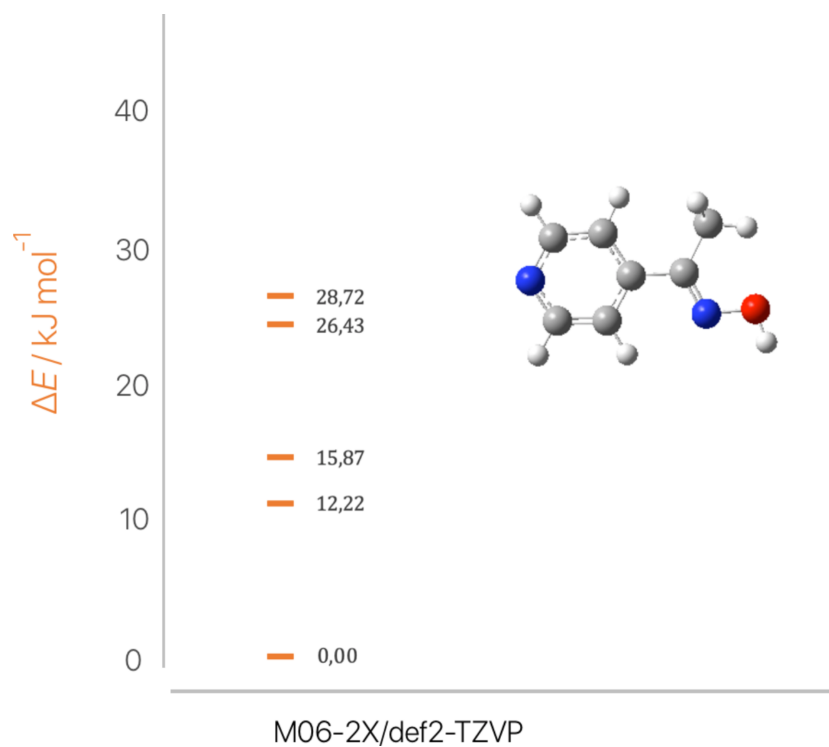
Energije i geometrije najstabilnijih liganada prikazane su na slikama 28-32 te u dodatcima D21-25. Na taj način dobiven je konačni skup konformera.



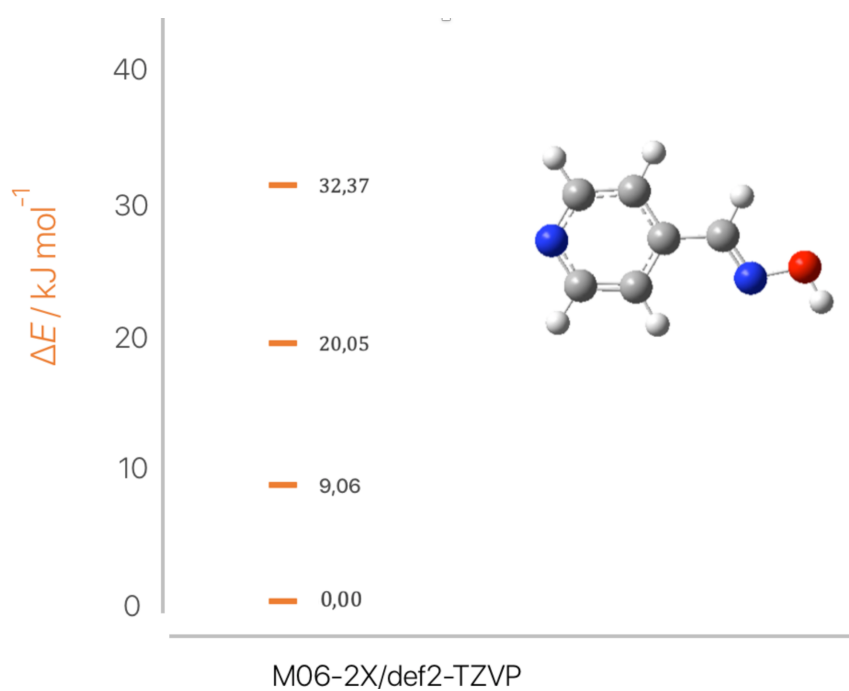
Slika 27. Relativne energije konformera liganada **3-oxpy** optimizirane na M06-2X/def2-TZVP razini teorije. Prikazana je geometrija najstabilnijeg konformera.



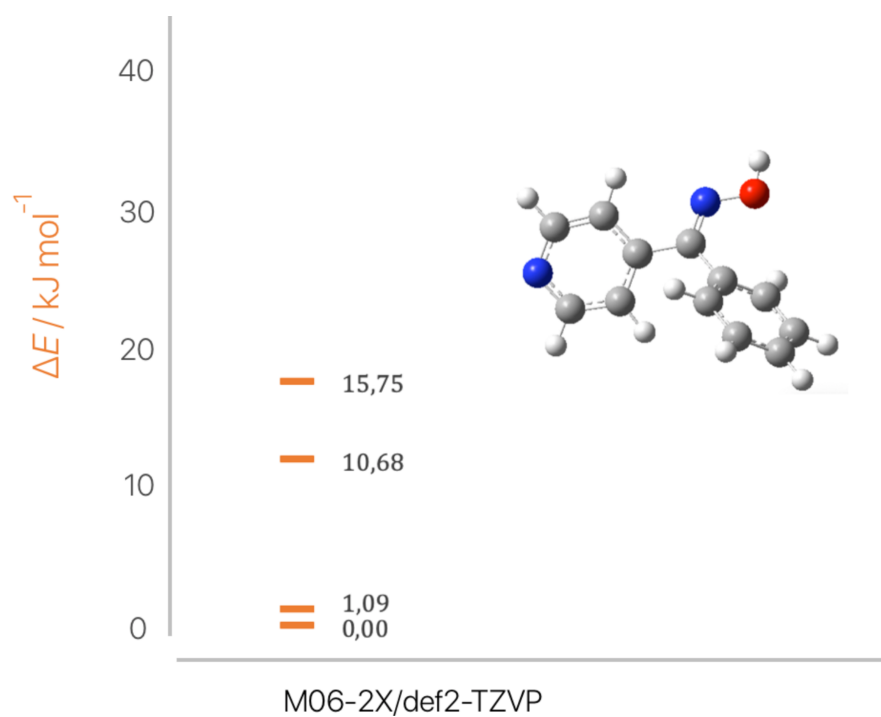
Slika 28. Relativne energije konformera liganda **3-moxy** optimizirane na M06-2X/def2-TZVP razini teorije. Prikazana je geometrija najstabilnijeg konformera.



Slika 29. Relativne energije konformera liganda **4-moxy** optimizirane na M06-2X/def2-TZVP razini teorije. Prikazana je geometrija najstabilnijeg konformera.



Slika 30. Relativne energije konformera liganda **4-oxpy** optimizirane na M06-2X/def2-TZVP razini teorije. Prikazana je geometrija najstabilnijeg konformera.

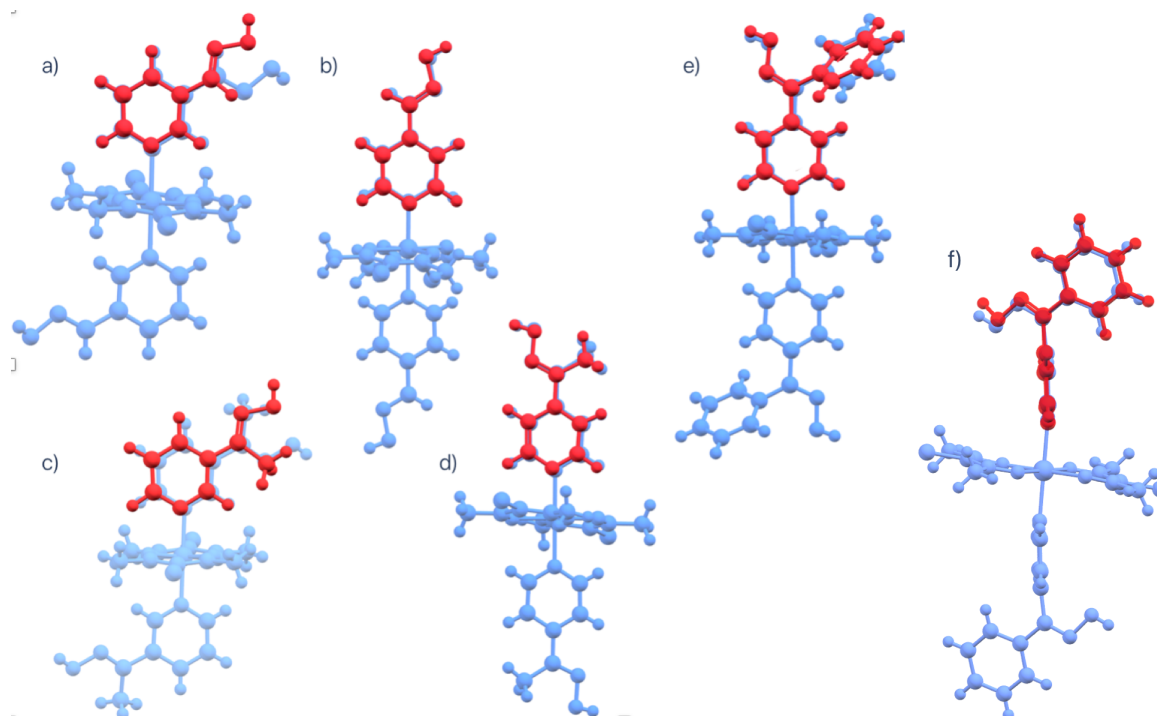


Slika 31. Relativne energije konformera liganda **4-phoxy** optimizirane na M06-2X/def2-TZVP razini teorije. Prikazana je geometrija najstabilnijeg konformera.

## 4.5. Optimizirane geometrije liganada i koordinacijskih spojeva

### 4.5.1. Usporedba optimiziranih geometrija liganada i koordinacijskih spojeva

Geometrije liganada s najnižim energijama uspoređene su s geometrijama koje se nalaze u riješenim kristalnim strukturama koordinacijskih spojeva kako bi se utvrdilo koliko se konformacija liganda mijenja nakon vezanja na metalni centar (slika 32). Geometrija liganda **3-oxpy** (slika 32a) u kristalnoj strukturi koordinacijskog spoja strukturno je vrlo slična prvotno dobivenoj geometriji s najnižom energijom. Međutim, u slučaju **3-moxpy** liganda najstabilnija geometrija liganda određena molekulskom mehanikom nije odgovarala onoj vezanoj na metalno središte (slika 32c), nego je došlo do rotacije oko ugljik–ugljik veze. Geometrija **4-oxpy** (slika 32b) u kristalnoj strukturi odgovara predviđenoj geometriji najstabilnijeg liganda, dok se geometrija **4-moxpy** (slika 32d) razlikuje u položaju metilne skupine. Dobivena su dva polimorfa sa **4-phoxpy**. U jednom slučaju je ostvareno djelomično preklapanje geometrije najstabilnijeg konformera i one dobivene rješavanjem kristalne strukture (slika 32e) u kojima postoji razlika u vrijednosti torzijskog kutu kojim je opisana rotacija jedne od fenilnih skupina. U slučaju druge strukture geometrija **4-phoxpy** u kristalu nalikuje geometriji drugog konformera (slika 32f).



Slika 32. Usporedba predviđenih geometrija liganada sa geometrijama koje zauzimaju u kristalnim strukturama. a)  $[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(3\text{-oxpy})_2]$  (**1a**); b)  $[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-oxpy})_2]$  (**4a**); c)  $[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(3\text{-moxpy})_2]$  (**2a**); d)  $[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-moxpy})_2]$  (**3a**); e)  $[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-phoxpy})_2]$  (**5a-I**); f)  $[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-phoxpy})_2]$  (**5a-II**).



#### 4.5.2. Optimizirane geometrije koordinacijskih spojeva

Geometrije molekulskih struktura niklovih(II) koordinacijskih spojeva kojima su eksperimentalno određene kristalne strukture optimizirane su na M06-2X/def2-TZVP i B3LYP-D3/def2-TZVP razinama teorije nakon čega su početne i konačne geometrije preklopljene i izračunate RMSD vrijednosti (tablica 8 i 9) kako bi se potvrdila prikladnost odabranih metoda za reproduciranje točnih geometrija.

Tablica 8. Usporedba početnih (iz kristala) i geometrija optimiziranih na M062X/def2-TZVP razini teorije.

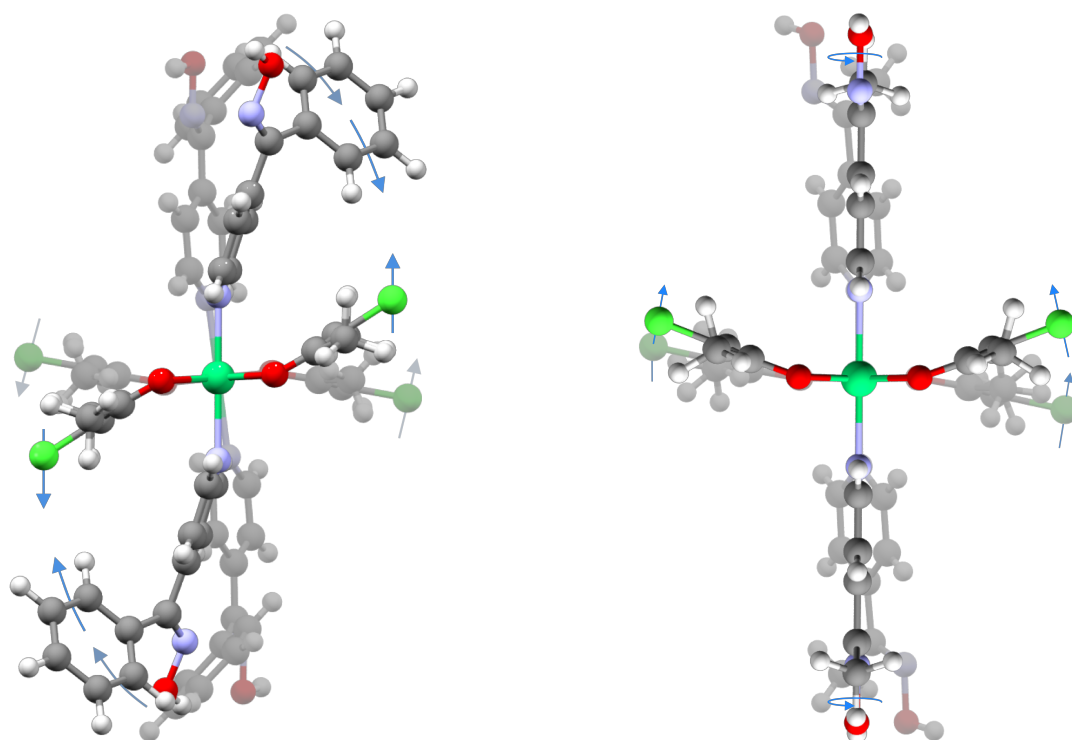
spoj	RMSD(H)	RMSD(all)
[Ni(Cl-acac) <sub>2</sub> (3-oxpy) <sub>2</sub> ], <b>1a</b>	0,279	0,279
[Ni(Cl-acac) <sub>2</sub> (3-moxpy) <sub>2</sub> ], <b>2a</b>	0,396	0,487
[Ni(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-moxpy) <sub>2</sub> ], <b>3a</b>	5,264	5,264
[Ni(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-oxpy) <sub>2</sub> ], <b>4a</b>	0,481	0,481
[Ni(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-phoxpy) <sub>2</sub> ], <b>5a-I</b>	5,234	5,234
[Ni(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-phoxpy) <sub>2</sub> ], <b>5a-II</b>	0,329	0,443

Tablica 9. Usporedba početnih (iz kristala) i geometrija optimiziranih na B3LYP-D3/def2-TZVP razini teorije .

spoj	RMSD(H)	RMSD(all)
[Ni(Cl-acac) <sub>2</sub> (3-oxpy) <sub>2</sub> ], <b>1a</b>	0,289	0,289
[Ni(Cl-acac) <sub>2</sub> (3-moxpy) <sub>2</sub> ], <b>2a</b>	0,266	0,266
[Ni(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-moxpy) <sub>2</sub> ], <b>3a</b>	5,512	5,518
[Ni(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-oxpy) <sub>2</sub> ], <b>4a</b>	0,554	0,554
[Ni(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-phoxpy) <sub>2</sub> ], <b>5a-I</b>	5,547	5,547
[Ni(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-phoxpy) <sub>2</sub> ], <b>5a-II</b>	5,038	5,038

Tijekom optimizacije strukture **5a-I** na M06-2X/def2-TZVP razini teorije došlo je do značajne promjene geometrije (slika 34). Radi usporedbe, optimizacija spoja **3a** ne rezultira tolikom deformacijom samog liganda s obzirom da nema vezanu fenilnu skupinu.<sup>60</sup> S ciljem dobivanja ESP vrijednosti za spoj **5a-I**, kojem se geometrija mijenja tijekom optimizacije, željelo se

provjeriti koliko ESP odstupa u neoptimiziranim i optimiziranim geometrijama spoja **3a** kod kojeg takva značajna promjena nije uočena. U svim slučajevima kada geometrija nije optimizirana, nego je izračunata energija za zadani položaj jezgara kao u kristalnoj strukturi udaljenosti svih atoma s vodikom podešene su na standardne udaljenosti određene neutronsom difrakcijom u skladu s vrijednostima definiranim u programu Mercury,  $d(\text{N-H}) = 1,009 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{O-H}) = 0,983 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{C-H}) = 1,083 \text{ \AA}$ . Tijekom optimizacije strukture **5a-II** na M06-2X/def2-TZVP razini teorije nije došlo do značajne promjene geometrije (Tablica 11), dok je u slučaju optimizacije iste strukture B3LYP-D3/def2-TZVP razinom teorije, došlo do savijanja i značajne promjene geometrije.



Slika 33. Usporedba početnih geometrija (slabiji intenzitet boja) struktura **5a-I** (lijevo) i **3a** (desno), sa geometrijama struktura dobivenim nakon optimizacije na M06-2X/def2-TZVP razini teorije.

U slučaju kobaltvih(II) spojeva najprije je određeno najpovoljnije spinsko stanje sustava.<sup>60,61</sup> Za istu geometriju napravljene su optimizacije u niskospinskom stanju (dublet) i visokospinskom stanju (kvartet). Usporedbom energija optimiziranih geometrija na M06-2X/def-TZVP razini teorije utvrđeno je kako su visokospinska stanja energijski povoljnija (oko

100 kJ mol<sup>-1</sup>), a geometrije odgovaraju onima u kristalnoj strukturi. Isti su rezultati postignuti i na B3LYP-D3/def2-TZVP razini teorije. U daljnjim optimizacijama korištena su samo visokospinska stanja (kvarteti) kobaltonih(II) spojeva.

Tablica 10. Usporedba energija visokospinskih i niskospinskih kobaltonih koordinacijskih spojeva dobivenih optimizacijom na M062X/def2-TZVP razini teorije

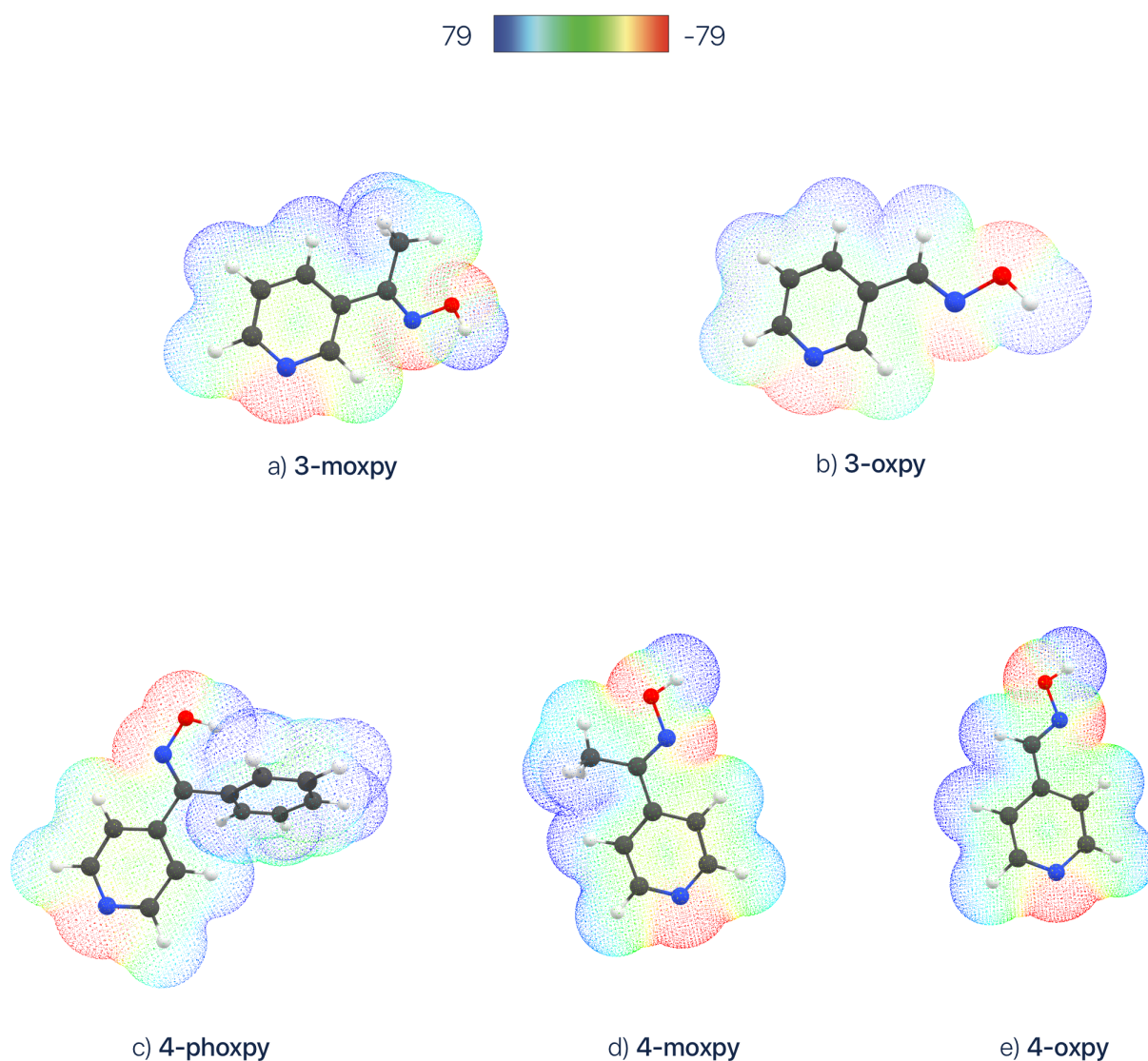
spoj	$\Delta E$  Co(kvartet) – Co(dublet)  / kJ mol <sup>-1</sup>
[Co(Cl-acac) <sub>2</sub> (3-oxpy) <sub>2</sub> ],	97,86
[Co(Cl-acac) <sub>2</sub> (3-moxy) <sub>2</sub> ],	100,15
[Co(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-oxpy) <sub>2</sub> ],	95,01
[Co(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-moxy) <sub>2</sub> ],	96,27

Tablica 11. Usporedba geometrija visokospinskih i niskospinskih kobaltonih modela dobivenih optimizacijom na M062X/def2-TZVP razini teorije

spoj	RMSD(/H)	RMSD(all)
[Co(Cl-acac) <sub>2</sub> (3-oxpy) <sub>2</sub> ],	0,258	0,258
[Co(Cl-acac) <sub>2</sub> (3-moxy) <sub>2</sub> ],	0,399	0,460
[Co(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-oxpy) <sub>2</sub> ],	0,424	0,462
[Co(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-moxy) <sub>2</sub> ],	0,489	0,489

#### 4.6. Mape elektrostatskih potencijala

Na temelju izračunatih vrijednosti elektrostatskih potencijala može se zaključiti da je piridinski dušik bolji akceptor vodikove veze od dušika oksimske skupine što je u skladu s rezultatima pretrage kristalografske baze podataka. Naime, pridiloksimi se preferirano povezuju u lance, a ne nastaju dimeri povezani preko dvije oksimske skupine što je opisano u poglavlju 4.3 (tablice 3, 4).

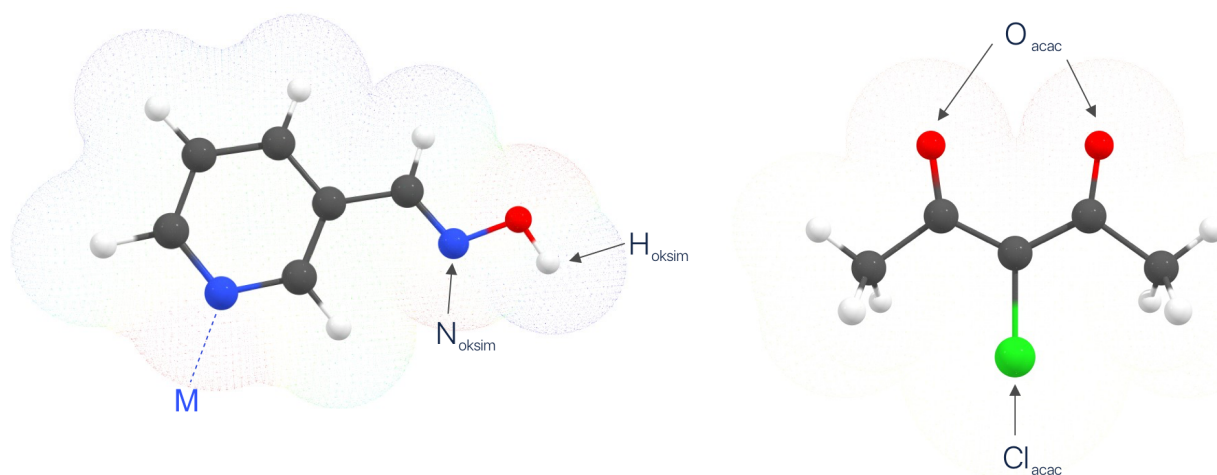


Slika 34. Mape elektrostatskog potencijala polaznih oksima prikazane na izoplohi elektronske gustoće ( $0,002 \text{ e} / \text{bohr}^3$ ) izračunate na M06-2X/def2-TZVP razini teorije.

Tablica 12. ESP vrijednosti (u kJ/mol) za akceptore vodikove veze u optimiziranim geometrijama oksimskih liganada izračunati na M06-2X/def2-TZVP razini teorije, konturna razina 0,002 e / bohr<sup>3</sup>.

spoj	N <sub>piridin</sub>	N <sub>oksim</sub>
3-oxpy	-163	-96
3-moxpy	-181	-113
4-oxpy	-173	-81
4-moxpy	-182	-79
4-phoxpy	-179	-139

U slučaju **3-oxpy** i **3-moxpy** može se primijetiti elektron-donirajući utjecaj metilne skupine na vrijednost elektrostatskog potencijala oksimskog dušika pri čemu dolazi do smanjenja vrijednosti elektrostatskog potencijala za otprilike 15 kJ/mol. Međutim, u slučaju **4-oxpy** i **4-moxpy** takav utjecaj nije uočen. Vrijednosti elektrostatskog potencijala na dušiku oksimske skupine manje su u slučaju kada se supstituent nalazi u položaju 3. Također, piridinski dušik u slučaju supstitucije metilnom skupinom pokazuje manje ESP vrijednosti u odnosu na nemetilirane analoge.



Slika 35. Oznake atoma liganada na kojima su očitavane ESP vrijednosti u koordinacijskim spojevima.

U idućem koraku izračunate su ESP vrijednosti na mogućim akceptorima vodikove veze ( $O_{acac}$  i  $N_{oksim}$ ) u modeliranim geometrijama izoliranih molekula koordinacijskih spojeva. Koordinacija piridinskog dušika na metalno središte onemogućava ostvarivanje vodikovih veza s drugim molekulama u kojima piridinski dušik sudjeluje kao akceptor vodikovih veza. Na taj

način koordiniranjem na metalno središte poništen je njegov potencijalno akceptorski karakter, a sama oksimska skupina bi preferirano mogla ostvarivati dimerne interakcije preko  $R_2^2(6)$  motiva. ESP vrijednosti mogućih akceptora vodikovih veza očitane su na istim atomima na različitim konturnim razinama (tablica 13) u koordiniranim ligandima te uspoređene s vrijednostima slobodnih liganada.

Tablica 13. ESP vrijednosti (u kJ / mol) za akceptore vodikove veze računati na M06-2X/def2-TZVP razini teorije, na različitim konturnim razinama.

spoj	0,002 e / bohr <sup>3</sup>		0,001 e / bohr <sup>3</sup>	
	<i>Noksim</i>	<i>Oacac</i>	<i>Noksim</i>	<i>Oacac</i>
[Ni(Cl-acac) <sub>2</sub> (3-oxpy) <sub>2</sub> ],	-74	-166	-53	-145
[Ni(Cl-acac) <sub>2</sub> (3-oxpy) <sub>2</sub> ], <b>sp</b>	-103	-187	-86	-165
[Ni(Cl-acac) <sub>2</sub> (3-moxpy) <sub>2</sub> ],	-103	-186	-71	-164
[Ni(Cl-acac) <sub>2</sub> (3-moxpy) <sub>2</sub> ], <b>sp</b>	-121	-210	-89	-182
[Ni(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-oxpy) <sub>2</sub> ],	-69	-171	-51	-153
[Ni(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-moxpy) <sub>2</sub> ],	-76	-178	-70	-161
[Ni(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-phoxpy) <sub>2</sub> ] <b>5a sp</b> ,	-87	-208	-71	-185
[Ni(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-phoxpy) <sub>2</sub> ], <b>5b</b>	-101	-176	-85	-156
[Co(Cl-acac) <sub>2</sub> (3-oxpy) <sub>2</sub> ], (dublet)	-72	-163	-86	-165
[Co(Cl-acac) <sub>2</sub> (3-moxpy) <sub>2</sub> ], (dublet)	-114	-181	-92	-162
[Co(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-oxpy) <sub>2</sub> ], (dublet)	-68	-163	-49	-144
[Co(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-moxpy) <sub>2</sub> ], (dublet)	-79	-191	-62	-165
[Co(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-phoxpy) <sub>2</sub> ], (dublet)	-90	-198	-74	-176
[Co(Cl-acac) <sub>2</sub> (3-oxpy) <sub>2</sub> ], (kvartet)	-74	-159	-53	-142
[Co(Cl-acac) <sub>2</sub> (3-moxpy) <sub>2</sub> ], (kvartet)	-90	-183	-71	-164
[Co(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-oxpy) <sub>2</sub> ], (kvartet)	-68	-175	-48	-158
[Co(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-moxpy) <sub>2</sub> ], (kvartet)	-74	-171	-62	-155
[Co(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-phoxpy) <sub>2</sub> ], (kvartet)	-103	-169	-85	-152

Iako su apsolutne ESP vrijednosti različite pri korištenim konturnim razinama elektronske gustoće, ukupni trend se ne mijenja. Uvođenje metilne skupine ima značajniji utjecaj na smanjenje ESP vrijednosti akceptorskih atoma  $N_{ox}$  i  $O_{acac}$  kod supstituenta u položaju *meta* (20 do 30 kJ / mol) nego *para* (10 do 20 kJ / mol). Također, ukupne ESP vrijednosti su manje kada se izračunaju na neoptimiziranim geometrijama, nego na optimiziranim u slučaju *oxpy* i *moxpy* liganada. *Phoxpy* ligand daje obrnuti trend u vrijednostima ESP, ali je u tim slučajevima i promjena geometrije nakon optimizacije najveća. Promjena multipliciteta na ESP vrijednosti proučena je kod kobaltonih(II) spojeva pri čemu nema velikih promjena što je također očekivano jer nije došlo ni do značajne promjene optimizirane geometrije.

Tablica 14. ESP vrijednosti (u kJ/mol) za akceptore vodikove veze računati na B3LYP-D3/def2-TZVP razini teorije, konturna razina 0,002 e / bohr<sup>3</sup>.

spoj	$N_{oksim}$	$O_{acac}$
[Ni(Cl-acac) <sub>2</sub> (3-oxpy) <sub>2</sub> ],	-77	-161
[Ni(Cl-acac) <sub>2</sub> (3-oxpy) <sub>2</sub> ], <b>sp</b>	-103	-181
[Ni(Cl-acac) <sub>2</sub> (3-moxpy) <sub>2</sub> ],	-113	-180
[Ni(Cl-acac) <sub>2</sub> (3-moxpy) <sub>2</sub> ], <b>sp</b>	-141	-202
[Ni(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-oxpy) <sub>2</sub> ],	-72	-167
[Ni(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-moxpy) <sub>2</sub> ],	-81	-176
[Ni(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-phoxpy) <sub>2</sub> ] <b>5a-I sp</b> ,	-86	-202
[Ni(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-phoxpy) <sub>2</sub> ], <b>5a-II</b>	-110	-159
[Co(Cl-acac) <sub>2</sub> (3-oxpy) <sub>2</sub> ], (dublet)	-63	-152
[Co(Cl-acac) <sub>2</sub> (3-moxpy) <sub>2</sub> ], (dublet)	-88	-172
[Co(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-oxpy) <sub>2</sub> ], (dublet)	-79	-176
[Co(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-moxpy) <sub>2</sub> ], (dublet)	-90	-182
[Co(Cl-acac) <sub>2</sub> (3-oxpy) <sub>2</sub> ], (kvartet)	-84	-166
[Co(Cl-acac) <sub>2</sub> (3-moxpy) <sub>2</sub> ], (kvartet))	-88	-170
[Co(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-moxpy) <sub>2</sub> ], (kvartet))	-90	-183
[Co(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-oxpy) <sub>2</sub> ], (kvartet)	-74	-159
[Co(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-phoxpy) <sub>2</sub> ], (kvartet)	-105	-163

Vrlo sličan trend postignut je i u slučaju kada je korištena druga DFT metoda, tako da su rezultati komplementarni. Prema empirijskim pravilima M.C. Etter, najbolji elektron akceptor trebao bi sudjelovati u interakciji s najboljim donorom vodikove veze. Međutim, u slučaju proučavanih kompleksa to bi uvijek bio  $O_{acac}$  s obzirom da ima najmanji elektrostatski potencijal. Eksperimentalno je pokazano da kod pripremljenih spojeva mogući su i drugi motivi vodikovih veza, npr  $R_2^2(6)$  motiv.

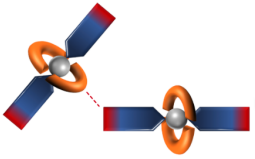

Prema tome, sama ESP vrijednost nije dovoljna za predviđanje međumolekulskih interakcija s obzirom da ukazuje kako je najbolji akceptor vodikove veze isključivo kisikov atom koordiniran na metalno središte. Iz tog razloga, potrebno je definirati novi parametar kojim bi se pokušala objasniti selektivnost nastanka određenog supramolekulskog sintona. Kao idealna vrijednost pokazala se razlika vrijednosti elektrostatskog potencijala između dva najbolja akceptora vodikove veze,  $O_{acac}$  i  $N_{ox}$ , označena kao  $\Delta ESP$  (izražena u kJ / mol) (tablica 17). Za očekivati je da postoji neka granična vrijednost iznad koje postoji selektivni afinitet jednog od akceptora za nastajanje vodikove veze s najboljim donorom, odnosno da veća razlika elektrostatskog potencijala ukazuje na nastajanje isključivo onog fragmenta u kojem sudjeluje akceptor s manjom ESP vrijednosti.

Razlike ESP vrijednosti prikazane su u tablici 15. Iako nije jednostavno odrediti jasnu granicu razlike elektrostatskog potencijala na temelju koje bi se mogla objasniti selektivnost prema nastajanju određenog motiva, moguće je objasniti uočene trendove u promjeni vrijednosti. Najveća razlika elektrostatskog potencijala (veća od  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) odgovara nastanku vodikove veze u kojoj sudjeluje  $O_{acac}$  (**motiv II** s **4-oxpy** ligandima). Uvođenje metilne skupine (**4-moxy**) dovodi do većeg smanjenja ESP vrijednosti na  $N_{ox}$ , nego na  $O_{acac}$  što u konačnici rezultira malo manjim razlikama u vrijednosti elektrostatskog potencijala i nastankom **motiva I** između oksimskih skupina. Trend je izraženiji u slučaju kobalta, nego nikla gdje su razlike elektrostatskog potencijala jednake, tako da je teško govoriti o selektivnom nastanku jednog od motiva. Ligandi **3-oxpy**, iako imaju manju razliku ESP vrijednosti od **4-oxpy** ligandima, opet ostvaruju **motiv II** s vodikovom vezom u kojoj kao akceptor sudjeluje  $O_{acac}$ . Uvođenje metilne skupine (**3-moxy**) ima jednaki utjecaj na trend kao i kod analoga sa supstituentom u položaju četiri, pri čemu nastaje **motiv I** s oksimskim dušikom kao akceptorom vodikove veze. Iako je razlika ESP najmanja u spojevima s **phoxy** ligandima, opet nastaje **motiv I** s vodikovom vezom u kojoj kao akceptor sudjeluje  $O_{acac}$ , ali ne nastaje lanac, nego dimerni  $R_2^2(20)$  motiv, što bi se možda moglo objasniti postojanjem velikih supstituenata na



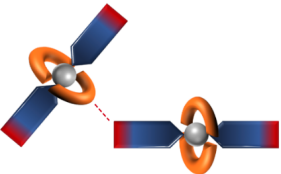

ugljikovom atomu izravno vezanom na oksimsku skupinu koje utječu na pakiranje na način da dvije oksimske skupine ostvaruju  $R_2^2(6)$  motiv. Međutim, navedeno opažanje potrebno je dodatno istražiti.

Tablica 15. Motivi i pripadajuće im vrijednost  $\Delta ESP / \text{kJ mol}^{-1}$ , računati na M062X/def2-TZVP razini teorije, (konturna razina 0,002 e / bohr<sup>3</sup>).

				$\Delta ESP [N_{ox}-O_{acac}] / \text{kJ mol}^{-1}$
$[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-phoxy})_2]$ <b>sp</b>	motiv III			121
$[\text{Co}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-oxpy})_2]$	motiv II			107
$[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-oxpy})_2]$	motiv II			102
		$[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-moxpy})_2]$	motiv I	102
		$[\text{Co}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-moxpy})_2]$	motiv I	97
$[\text{Co}(\text{Cl-acac})_2(3\text{-oxpy})_2]$	motiv II			93
$[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(3\text{-oxpy})_2]$	motiv II			92
		$[\text{Co}(\text{Cl-acac})_2(3\text{-moxpy})_2]$	motiv I	85
		$[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(3\text{-moxpy})_2]$	motiv I	83
$[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-phoxy})_2]$	motiv II			75
$\text{Co}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-phoxy})_2]$	motiv II			66

Ako se dobiveni rezultati usporede s prethodno objavljenim podacima na sličnim oksimskim spojevima<sup>27</sup> (**oxpy** i **moxpy**) u kojima je kao ligand za uravnoteženje naboja korišten drugačije supstituirani pentandionatni spoj, može se primijetiti kako klor znatno utječe na vrijednosti elektrostatskog potencijala pri čemu i veća razlika između potencijalnih akceptora vodikove veze može rezultirati nastankom  $R_2^2(6)$  motiva između oksimskih skupina.

Tablica 16. Motivi i razlike elektrostatskih potencijala između dva akceptora (u  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) izračunati na M06-2X/def2-TZVP razini teorije, konturna razina 0,002 e / bohr<sup>3</sup>. Dio podataka preuzet iz literature.<sup>27</sup>

				$\Delta ESP  N_{\text{ox}}-O_{\text{acac}} $ / $\text{kJ mol}^{-1}$
[Ni(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-phoxy) <sub>2</sub> ]	motiv III			116
		[Ni(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-moxy) <sub>2</sub> ]	motiv I	95
[Ni(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-oxpy) <sub>2</sub> ]	motiv II			95
		[Co(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-moxy) <sub>2</sub> ]	motiv I	93
[Co(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-oxpy) <sub>2</sub> ]	motiv II			85
[Ni(Cl-acac) <sub>2</sub> (3-oxpy) <sub>2</sub> ]	motiv II			84
		[Co(Cl-acac) <sub>2</sub> (3-moxy) <sub>2</sub> ]	motiv I	82
[Co(Cl-acac) <sub>2</sub> (3-oxpy) <sub>2</sub> ]	motiv II			82
[Ni(dbm) <sub>2</sub> (4-oxpy) <sub>2</sub> ]	motiv II			80
[Ni(dbm) <sub>2</sub> (4-moxy) <sub>2</sub> ]	motiv III			76
[Co(dbm) <sub>2</sub> (4-oxpy) <sub>2</sub> ]	motiv II			75
[Co(dbm) <sub>2</sub> (4-moxy) <sub>2</sub> ]	motiv II			73
		[Ni(Cl-acac) <sub>2</sub> (3-moxy) <sub>2</sub> ]	motiv I	67
[Ni(dbm) <sub>2</sub> (3-oxpy) <sub>2</sub> ]	motiv II			67
[Co(dbm) <sub>2</sub> (4-oxpy) <sub>2</sub> ]	motiv II			61
		[Ni(dbm) <sub>2</sub> (3-moxy) <sub>2</sub> ]	motiv I	58
		[Co(hfac) <sub>2</sub> (4-oxpy) <sub>2</sub> ]	motiv I	58
[Co(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-phoxy) <sub>2</sub> ]	motiv II			58
		[Co(hfac) <sub>2</sub> (4-moxy) <sub>2</sub> ]	motiv I	57
[Ni(Cl-acac) <sub>2</sub> (4-phoxy) <sub>2</sub> ]	motiv II			49
		[Co(dbm) <sub>2</sub> (3-moxy) <sub>2</sub> ]	motiv I	48
		[Co(hfac) <sub>2</sub> (3-moxy) <sub>2</sub> ]	motiv I	39

## § 5. ZAKLJUČAK

U sklopu ovog diplomskog rada istraživana je ideja o kontroli supramolekulskih motiva te njihovom prijenosu iz organskih u metalo-organske sustave. Predložen je sustavni pristup koji uključuje pretraživanje kristalografske baze podataka, sintezu koordinacijskih spojeva i njihovu karakterizaciju te korištenje računalnih metoda kojima bi se pokušalo bolje razumijeti čimbenike koji utječu na ishod supramolekulske sinteze.

Kao modelni sustavi korišteni su koordinacijski spojevi nikla(II) i kobalta(II) s 3-klorpentan-2,4-dionatom i piridinoksimskim sustavima kao ligandima. Korišteni su 3-piridilaldoksim, **3-oxpy**; 4-piridilaldoksim, **4-opxy**; metil-3-piridilketoksim, **3-moxpy**; metil-4-piridilketoksim, **4-moxpy** te fenil-4-piridilketoksim, **4-phoxy**. Uvođenjem elektron-donirajućih skupina poput metilne i fenilne skupine proučavani su elektronski i sterički utjecaji na ostvarene supramolekulske interakcije.

Pripravi koordinacijskih spojeva prethodila je pretraga kristalografske baze podataka kako bi bio dobiven detaljan uvid u učestalost nastanka supramolekulskih motiva u kojima sudjeluje oksimska skupina u organskim sustavima. S ciljem proučavanja prenosivosti motiva iz organskog u metalo-organske sustave u pretragu su uključeni i spojevi u kojima je oksimska skupina vezana na piridinski prsten koji je preko heterocikličkog atoma dušika koordiniran na metalni kation.

Kako bi se ispitala pretpostavka o nastajanju opaženih supramolekulskih motiva pripravljeno je ukupno pet niklovih i pet kobaltovih spojeva. Jedinični kristali spojeva  $[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(3\text{-oxpy})_2]$  (**1a**),  $[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(3\text{-moxpy})_2]$  (**2a**),  $[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-moxpy})_2]$  (**3a**),  $[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-opxy})_2]$  (**4a**),  $[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-phoxy})_2]$  (**5a-I** i **5a-II**), kobaltov spoj  $[\text{Co}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-moxpy})_2]$  (**3b**) uspješno su izolirani te im je određena molekulska i kristalna struktura difrakcijom rentgenskih zraka u jediničnom kristalu. Eksperimentalno, na temelju difraktograma praha, utvrđeno je da su pripremljeni spojevi kobalta  $[\text{Co}(\text{Cl-acac})_2(3\text{-oxpy})_2]$  (**1b**),  $[\text{Co}(\text{Cl-acac})_2(3\text{-moxpy})_2]$  (**2b**),  $[\text{Co}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-opxy})_2]$  (**4b**),  $[\text{Co}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-phoxy})_2]$  (**10**) izostrukturalni sa svojim niklovim analogima. U tri od sedam dobivenih kristalnih struktura (s **3-moxpy** i **4-moxpy** ligandima) opažen je  $R_2^2(6)$  supramolekulski motiv nastao povezivanjem građevnih jedinica  $\text{O-H}\cdots\text{N}_{\text{ox}}$  vodikovim vezama pri čemu nastaju 1-D beskonačni lanci. U

preostale četiri kristalne strukture opažena su tri različita motiva nastala povezivanjem građevnih jedinica  $O-H\cdots O_{acac}$  vodikovim vezama. U slučaju  $[Ni(Cl-acac)_2(3-oxpy)_2]$  (**1a**),  $[Ni(Cl-acac)_2(4-oxpy)_2]$  (**4a**) i  $[Ni(Cl-acac)_2(4-phoxpy)_2]$  (**5a-I**) opaženi su lanci međusobno povezani  $O-H\cdots O_{acac}$  vodikovim vezama stvarajući 2-D supramolekulske arhitekture. Ista veza u  $[Ni(Cl-acac)_2(4-phoxpy)_2]$  (**5a-II**) rezultirala je nastankom  $R_2^2(20)$  supramolekulskog motiva u 1-D beskonačnim lancima.

S ciljem dobivanja boljeg uvida u ostvarene međumolekulske interakcije te objašnjavanja učestalosti nastanka odgovarajućih supramolekulskih motiva, DFT pristupom optimizirane su geometrije molekulskih struktura koordinacijskih spojeva i izračunate su vrijednosti elektrostatskih potencijala mogućih donora i akceptora vodikovih veza. Pokazalo se da sama ESP vrijednost nije dovoljno dobar parametar za objašnjavanje nastanka opaženih supramolekulskih motiva s obzirom da je  $O_{acac}$  uvijek bolji akceptor vodikove veze, odnosno ima manji elektrostatski potencijal. Kao novi kriterij za procjenu nastanka međumolekulski interakcija uvedena je apsolutna vrijednost razlike elektrostatskog potencijala između potencijalnih akceptora vodikove veze.

Općenito, manje ESP razlike između potencijalnih akceptora mogu dovesti do učestalije pojave **motiva I** u kojima sudjeluje akceptor s većom ESP vrijednosti, odnosno oksimski dušik. Zanimljivo je kako uvođenje metilne skupine na ugljikov atom izravno vezan na oksimsku skupinu u koordinacijskim spojevima s 3-klorpentan-2,4-dionatnim ligandom dovodi do stvaranja **motiva I** unatoč velikim razlikama u ESP vrijednostima koje kod ostalih proučavanih koordinacijskih spojeva rezultiraju nastankom vodikove veze s  $O_{acac}$ .

U planu su daljnja istraživanja koja bi nam omogućila dobivanje detaljnijih informacija o povezivanju molekula i nastanku supramolekulskih sintona u sličnim sustavima. Proširenje proučavnog skupa supstituenata kojima bi se moglo fino ugađati elektronska i sterička svojstva u neposrednoj blizini oksimske skupine moglo bi pomoći u dobivanju općih smjernica za predviđanje ishoda supramolekulskih reakcija.

## § 6. POPIS OZNAKA I KRATICA

a.u.	atomska jedinica (engl. <i>atomic unit</i> ), jednako jedinici $e/\text{Bohr}^3$
ESP	elektrostatski potencijal (engl. <i>electrostatic potential</i> )
RMSD	engl. <i>root mean square deviation</i>
sp	engl. <i>single point</i>
opt	engl. <i>optimization</i>
MM	molekularna mehanika
QM	kvantna mehanika
BO	Born Oppenheimerova aproksimacija
PES	ploha potencijalne energije (engl. <i>potential energy surface</i> )
DFT	teorija funkcionala elektronske gustoće (engl. <i>density functional theory</i> )
LAG	tekućinski potpomognuto mljevenje (engl. <i>liquid assisted grinding</i> )
HB	vodikova veza (engl. <i>hydrogen bond</i> )
IR	infracrvena spektroskopija (engl. <i>infrared spectroscopy</i> )
PXRD	difrakcija X-zraka na polikristalnom uzorku (engl. <i>Powder X-ray Diffraction</i> )
SCXRD	difrakcija X-zraka na jediničnom kristalu (engl. <i>Single Crystal X-ray Diffraction</i> )
CSD	Cambridgeova strukturna baza podataka (engl. <i>Cambridge Structural Database</i> )

### Kratice kemijskih spojeva i atoma

N <sub>py</sub>	piridinski dušikov atom
N <sub>oksim</sub>	dušikov atom na oksimskoj funkcijskoj skupini
O <sub>acac</sub>	3-klorpentan-2,4-dionatni kisikov atom
4-oxpy	4-piridilaldoksim
3-oxpy	3-piridilaldoksim
4-moxpy	metil-4-piridilketoksim
3-moxpy	metil-3-piridilketoksim
4-phoxpy	fenil-4-piridilketoksim

---

dbm	dibenzoilmetan (1,3-bifenil-1,3-propandion )
hfac	heksafluoroacetilaceton (1,1,1,5,5,5-heksafluoro-2,4-pentadion)
Cl-acac	3-klorpentan-2,4-dion
EtOH	etanol

### Graph-set notacija

$R_2^2(6)$	deskriptor međumolekulskih interakcija kojim se opisuje motiv prstena građen od ukupno 6 atoma od kojih su 2 akceptora i 2 donora vodikove veze
$R_4^4(12)$	deskriptor međumolekulskih interakcija kojim se opisuje motiv prstena građen od ukupno 12 atoma od kojih su 4 akceptora i donora vodikove veze
C	deskriptor međumolekulskih interakcija kojim se opisuje motiv lanca

## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. G. R. Desiraju, *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Elsevier Science, 1989.
2. J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Spns, Ltd., West Sussex, 2009, str. 476-517.
3. M. J. Wiester, P.A. Ulmann, C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** (2011) 114–137.
4. C. Tan, D. Chu, X. Tang, Y. Liu, W. Xuan, Y. Cui, *Chem. Eur. J.* **25**(3) (2018) 662–672.
5. S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Coord. Chem. Rev.* **137** (1994) 357–401.
6. C. A. Hunter, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **43** (2004) 5310-5324.
7. J. Hoja, A. M. Reilly, A. Tkatchenko. *WIRE: Comp. Mol. Sci.* **7**(1) (2017) 1294.
8. A. D. Buckingham, P. W. Fowler. *Can. J. Chem.* **63**, 2018 (1985).
9. E. Arunan, G. R. Desiraju, R.A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza. *Defining the hydrogen bond: An account (iupac technical report). Pure and Applied Chemistry*, **83**(8) (2011) 1619–1636.
10. P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark, *Phys. Chem.* **15** (2011) 11178–11189.
11. P. A. Wood, F. H Allen, E. Pidcock, *CrystEngComm.* **11** (2009) 1563–1571.
12. M. H. Kolář, P. Hobza, *Chem. Rev.* **116**(9) (2016) 5155–5187.
13. A. Legon, A. Millen, *Acc. Chem. Res.* **20** (1987) 39–46.
14. J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N. Chang, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 1555–1573.
15. R. G. Desiraju, J. J. Vittal, A. Ramanan, *Crystal Engineering: A Textbook*, World Scientific Publishing Company Inc., New Jersey, 2011, str. 7-40.
16. G. Gilli, P. Gilli, *The Nature of the Hydrogen Bond*, Oxford University Press: Oxford, 2009. str. 40-62.
17. S. J. Grabowski, *Hydrogen Bonding – New Insights*, Springer, 2006, str. 1–245, 377–441.
18. M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **23** (1990) 120 –126.
19. C. B. Aakeröy, K. Epa, *Top Curr. Chem.* **351** (2014) 125–147.
20. C. B. Aakeröy, T. K. Wijethunga, J. Desper, *New J. Chem.* **39** (2015) 757–1528.
21. J. C. Christopherson, K.P. Potts, O.S. Bushuyev, F. Topić, I. Huskić, I. K. Rissanen, C. J. Barrett, T. Friščić, *Faraday Discuss.* **203** (2017) 441– 457.
22. R. Visbal, M. C. Gimeno, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 3551–3574.

23. S. R. Batten, S. M. Neville, D. R. Turner, *Coordination Polymers: Design, Analysis and Application*, RSC, Cambridge, 2009, str. 59–95.
24. D. Braga, L. Maini, M. Polito, E. Tagliavini, F. Grepioni, *Coord. Chem. Rev.* **246** (2003) 53–71.
25. J.W.Steed, D.R.Turner, K.J. Wallace, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, J.Wiley & Sons, Ltd. 2007, str. 208–214.
26. G. R. Desiraju, *Angew. Chem., Int. Ed.* **34** (21) (1995), 2311–2327.
27. M. Borovina, I. Kodrin, M. Đaković, *Cryst. Growth & Des.* (2019) doi:10.1021/acs.cgd.8b01930
28. B. M. Kukovec, M. Malik, I. Kodrin, C. B. Aakeröy, M. Đaković, *Cryst. Growth & Des.* **16** (2016) 7308–7317.
29. A. Michael, M. Michael, *Pharmazie*, **37** (1982) 551–553.
30. C. B. Aakeröy, K. Epa, S. Forbes, J. Desper, *CrystEngComm.* **15**(30) (2013) 5946–5949.
31. E. A Bruton, L. Brammer, F. C. Pigge, C. B. Aakeröy, D.S. Leinen, *New J. Chem.* **27** (2003) 1084–109.
32. C. B. Aakeröy, A.S. Sinha, K. N. Epa, P. D. Chopade, M. M. Smith, J. Desper, *Cryst. Growth & Des.* **13** (2013) 2687–2695.
33. I.N. Levine. *Quantum Chemistry. Pearson advanced chemistry series.* Pearson, 2014.
34. A. Szabo and N.S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. Dover Books on Chemistry.* Dover Publications, 1996, str. 138–140
35. Bickelhaupt, F. M., & Baerends, E. J. *Reviews in Computational Chemistry*, (2007) 1–86.
36. *Optimized accurate auxiliary basis sets for RI-MP2 and RI-CC2 calculations for the atoms Rb to Rn.* A. Hellweg, C. Hättig, S. Höfener and W. Klopper; *Theor. Chem. Acc.* **117**, 587 (2007).
37. R. F. Stewart, *Chem. Phys. Lett.*, **65** (1979), 335–342.
38. P. Politzer and D. G. Truhlar, *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials*, ed. Plenum Press, New York, 1981.
39. The Cambridge Structural Database; C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot and S. C. Ward, *Acta Cryst.* **B72** (2016) 171-179.
40. C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, S. D. Leinen, *CrystEngComm.* **2** (2000) 145–150.
41. Perkinelmer spectrum, 2014. URL <http://perkinelmer.com>. PerkinElmer Ltd, UK.
42. Diffract WD, *J. Appl. Cryst.* **44** (2011) 219–220.
43. CrysAlisPRO, Oxford Diffraction/Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, England.
44. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2015**, A71, 3.
45. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, A64, 112.
46. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **42** (2009) 339–341.



47. C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.* **41** (2008) 466–470.
48. Schrödinger Release 2019–1: Maestro, Schrödinger, LLC, New York, NY, 2019.
49. GaussView, Version 6, R. Dennington, T. A. Keith, and J. M. Millam, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.
50. Schrödinger Release 2019–1: MacroModel, Schrödinger, LLC, New York, 2019.
51. E. Harder, W. Damm, J. Maple, C. Wu, M. Reboul, J. Y. Xiang, L. Wang, D. Lupyan, M. K. Dahlgren, J. L. Knight, J. W. Kaus, D. Cerutti, G. Krilov, W. L. Jorgensen, R. Abel, R. A. Friesner, *J. Chem. Theory Comput.* **12** (2016) 281–296.
52. J.L. Banks, H. S. Beard, Y. Cao, A. E. Cho, W. Damm, R. Farid, A. K. Felts, T. A. Halgren, D. T. Mainz, J. R. Maple, R. Murphy, D. M. Philipp, M. P. Repasky, L. Y. Zhang, B. J. Berne, R. A. Friesner, E. Gallicchio, R. M. Levy, *J. Comp. Chem.* **26** (2005) 1752.
53. M. Walker, A. J. A. Harvey, A. Sen, and C. E. H. Dessent, *J. Phys. Chem. A* **117**(47) (2013) 12590–12600.
54. A.D. Becke, *J.Chem.Phys.* **98** (1993) 5648–5652.
55. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev.* **B37** (1988) 785–789.
56. S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58** (1980) 1200–1211.
57. P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, *J.Phys.Chem.* **98** (1994) 11623–11627.
58. S. Grimme, J. Antony, J. S. Ehrlich, H. J. J. Krieg, *Chem. Phys.* **132**(15) (2010) 154104.
59. Gaussian 16, Revision B.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
60. T. J. Mooibroek, P. Gamez, *CrystEngComm.* **15**(9) (2013). 1809–1816.
61. P. Pietrzyk, M Srebro, M. Radoń, Z. Sojka, A. Michalak, *J. Phys. Chem. A* **115**(11) (2011) 2316–2324.

62. B. M. Kukovec, I. Kodrin, Z. Mihalić, K. Furić, Z. Popović, *Inorganica Chim. Acta* **363**(8), (2010) 1887–1896.
63. CrystalExplorer (Version 17.5), S.K. Wolff, D.J. Grimwood, J.J. McKinnon, M.J. Turner, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, P.R. Spackman, Univeristy of Western Australia 2017.
64. Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations.  
<https://www.chemcraftprog.com> (datum pristupa 21. veljače 2019.)

## § 8. DODATAK

**Tablica D1.** kristalografski podatci dobivenih struktura

Spoj	1a	2a	3a	4a
kemijska formula	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> NiN <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>2</sub> NiN <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>2</sub> NiN <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> NiN <sub>4</sub> O <sub>6</sub>
$M_r$	569,74	598,11	598,11	569,74
kristalni sustav	monoklinski	triklinski	triklinski	monoklinski
prostorna grupa	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$Pc$
$a$ (Å)	9,2781(4)	6,8563(4)	6,4187(5)	11,066(2)
$b$ (Å)	9,7560(5)	8,8757(5)	9,3223(6)	15,762(3)
$c$ (Å)	14,4027(7)	12,0081(6)	11,5772(7)	14,898(2)
$\alpha$ (°)	90	99,092(4)	77,241(5)	90
$\beta$ (°)	96,368(5)	103,999(5)	82,604(6)	90,007(2)
$\gamma$ (°)	90	103,212(5)	77,521(6)	90
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1295,65(11)	672,45(7)	657,29(8)	259,5(8)
$Z$	2	1	1	2
$T$ (K)	296(2)	296(2)	296(2)	296(2)
$D_{\text{calc}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	1,460	1,477	1,511	1,457
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,998	0,966	0,988	0,996
$F(000)$	588	310	310	1176
$\theta$ raspon prikupljanja podataka(°)	4,178 – 24,995	4,276 – 26,499	4,332 – 25,993	1,292 – 29,999
$h,k,l$ range	-11:10; -11:11, -15:17	-8:8, -11:11, -15:14	-7:7, -11:11, -14:13	-15:15, -21:21, -20:20
tip skeniranja	$\omega$	$\omega$	$\omega$	$\omega$
br. mjerenih refleksija	5266	5723	5214	47031
br. neovisnih refleksija ( $R_{\text{int}}$ )	2267 (0,0283)	2783 (0,0228)	2572 (0,0249)	14882 (0,0205)
br. opaženih refleksija, $I \geq 2\sigma(I)$	1698	2460	2199	14690
br. uočjenih parametara	176	173	176	649
$R, wR [I \geq 2\sigma(I)]$	0,0406, 0,0888	0,0366, 0,0950	0,0374, 0,0855	0,0269, 0,0797
$R, wR$ [all data]	0,0611, 0,0979	0,0434, 0,0994	0,0481, 0,0901	0,0271, 0,0799
GOF $F^2, S$	1,010	1,053	1,038	1,053
maks/min. el gustoća (e Å <sup>-3</sup> )	-0,304, 0,309	-0,394, 0,303	-0,264, 0,318	-0,543, 0,519

Tablica D2. kristalografski podatci dobivenih struktura

Spoj	5a-I	5a-II*	3b
kemijska formula	C <sub>34</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>2</sub> NiN <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>2</sub> NiN <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>4</sub> O <sub>6</sub>
$M_r$	722,24	722,24	598,33
kristalni sustav	triklinski	monoklinski	triklinski
prostorna grupa	$P\bar{1}$	$P 2_1/c$	$P\bar{1}$
$a$ (Å)	8,9650(3)	13,1455(6)	6,3908(4)
$b$ (Å)	9,3406(3)	9,5616(3)	9,3365(5)
$c$ (Å)	10,1380(3)	15,5503(6)	11,6640(8)
$\alpha$ (°)	102,40(3)	90	77,982(5)
$\beta$ (°)	96,368(5)	103,050(5)	83,494(5)
$\gamma$ (°)	94,322(3)	90	76,927(5)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	92,544(3)	1904,07(14)	661,47(7)
$Z$	1	3	1
$T$ (K)	293(2)	293(2)	296(2)
$D_{\text{calc}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	1,453	1,260	1,502
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,801	0,694	0,897
$F(000)$	374	748	309
$\theta$ raspon prikupljanja podataka(°)	2,064 – 26,370	4,248 – 25,498	4,5510 – 30,0520
$h,k,l$ range	-11:11; -11:11, -12:12	-15:15, -11:10, -17:18	-7:7, -11:11, -10:14
tip skeniranja	$\omega$	$\omega$	$\omega$
br. mjerenih refleksija	6992	11815	5638
br. neovisnih refleksija ( $R_{\text{int}}$ )	3350 (0,0271)	3263 (0,0263)	2592 (0,0291)
br.opaženih refleksija, $I \geq 2\sigma(I)$	2994	2460	2150
br. uočjenih parametara	217	220	176
$R$ , $wR [I \geq 2\sigma(I)]$	0,0397, 0,1071	0,0443, 0,1350	0,0382, 0,0840
$R$ , $wR$ [all data]	0,0440, 0,1103	0,0520, 0,1407	0,0520, 0,0892
GOF $F^2$ , $S$	1,064	1,072	1,018
maks., min. elektronska gustoća (e Å <sup>-3</sup> )	-0,519, 1,875	-0,337, 0,709	-0,260, 0,276

\* prilikom prikupljanja podataka difraktometrom došlo je do kvara sustava za hlađenje te je prikupljeno 92% podataka; narančastom bojom označene su strukture čiji podatci su prikupljeni sinkrotronom.

Tablica D3. Izabrane vezne udaljenosti (Å) te vezni kutevi (°)

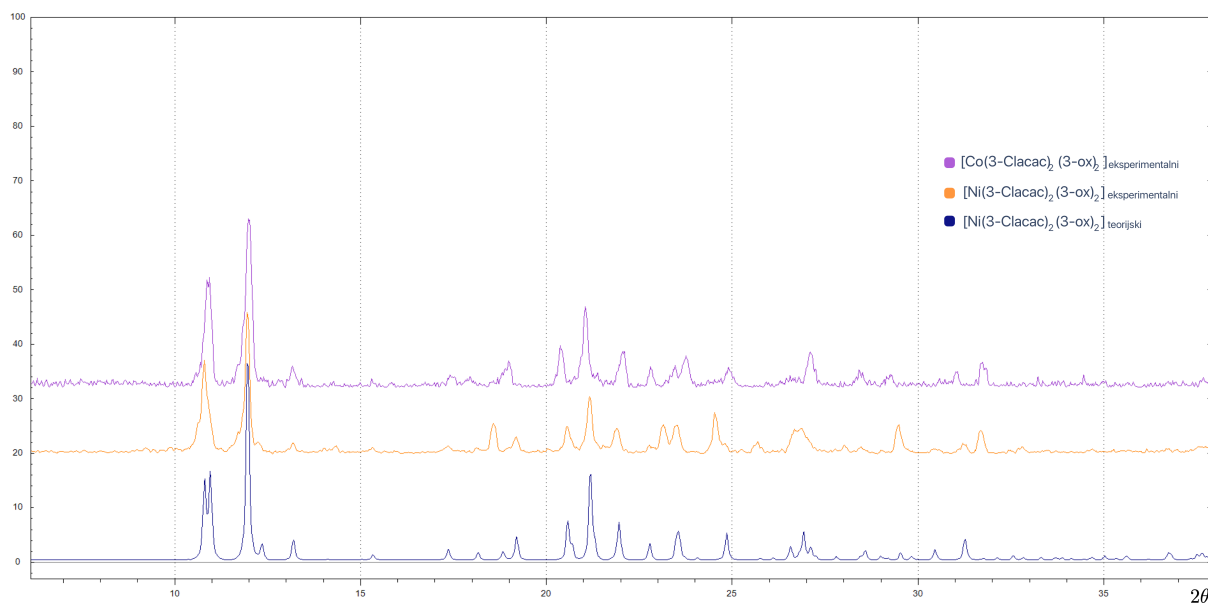
	1a	2a	3a	4a
<i>Duljine veza</i>				
M1–O2	2,0181(19)	2,0144(14)	2,0202(15)	1,9921(17)
M1–O3	1,9944(19)	2,036(15)	2,0103(15)	2,0237(19)
M1–N1	2,113(2)	2,1270(18)	2,1490(18)	2,115(2)
<i>Vezni kutevi</i>				
O2–M1–O3	89,66(8)	89,48(6)	91,18(6)	90,40(7)
O2–M1–O3 <sup>i</sup>	90,34(8)	90,52 (6)	88,82(6)	89,60(7)
O2–M1–N1	90,21(9)	90,72 (7)	90,93(7)	90,42(7)
O3–M1–N1	90,33(9)	89,95 (7)	90,34(7)	86,88(7)
O2–M1–N1 <sup>i</sup>	89,79(9)	89,28 (7)	89,07(7)	89,52(7)
O3–M1–N1 <sup>i</sup>	89,67(9)	90,05(7)	89,66(7)	93,12(7)
	<b>5a-I</b>	<b>5a-II</b>	<b>3b</b>	
<i>Duljine veza</i>				
M1–O2	1,9978(15)	2,0290(17)	2,0396(14)	
M1–O3	2,0423(16)	2,0154(17)	2,0309(14)	
M1–N1	2,1187(19)	2,111(2)	2,2141(19)	
<i>Vezni kutevi</i>				
O2–M1–O3	89,29(6)	88,40(7)	86,99(6)	
O2–M1–O3 <sup>i</sup>	90,71(6)	91,60(7)	93,01(6)	
O2–M1–N1	89,81(7)	88,69(8)	91,41(6)	
O3–M1–N1	92,24(7)	88,83(8)	90,28(6)	
O2–M1–N1 <sup>i</sup>	90,19(7)	91,31(8)	88,59(6)	
O3–M1–N1 <sup>i</sup>	87,76(7)	91,17(8)	89,72(6)	

Simetrijski kodovi (i):  $-x, -y, -z$  (**1, 2, 3, 5a, 5b, 6**),  $-x, -y, z + 1/2$  (**4**); M = Ni<sup>II</sup> (**1–5b**), Co<sup>II</sup> (**4**)

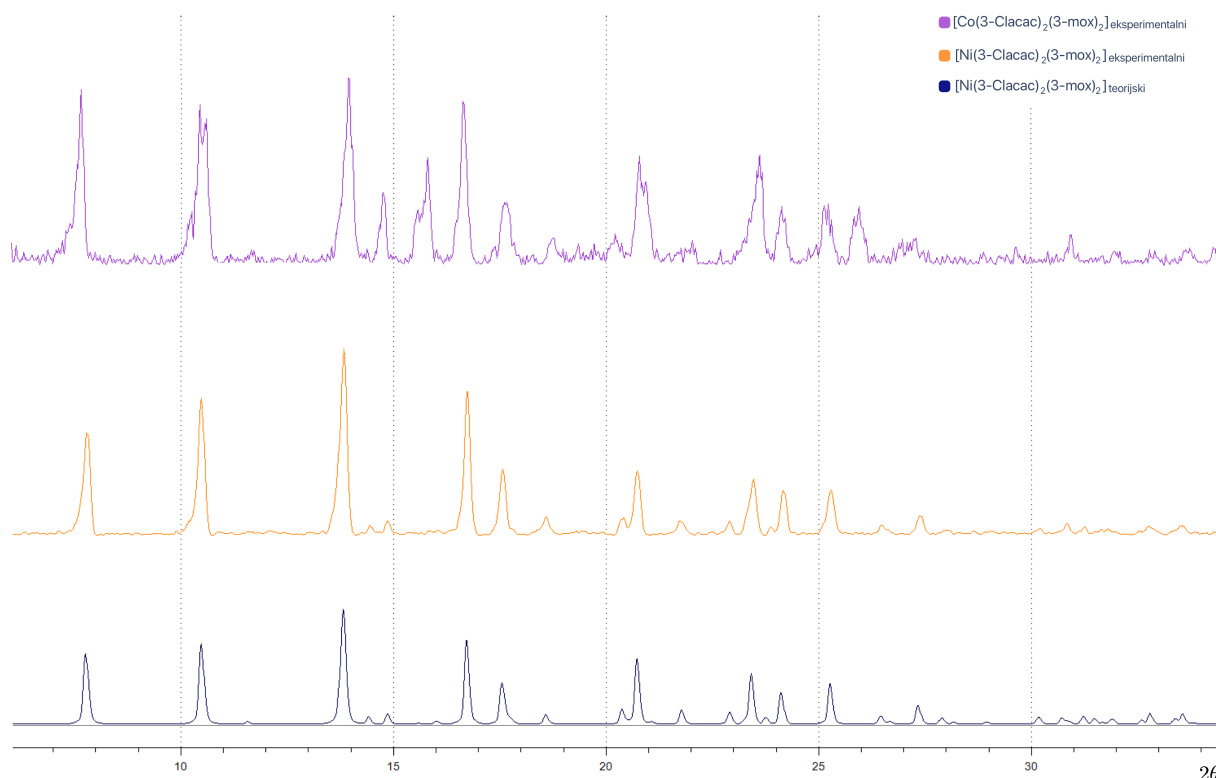
Tablica D4. Geometrijski parametri vodikovih veza za koordinacijske spojeve

spoj	H-veza	$d(D-H) / \text{Å}$	$d(H \cdots A) / \text{Å}$	$d(D \cdots A) / \text{Å}$	$\angle(D-H \cdots A) / ^\circ$
<b>1a</b>	O1–H1 $\cdots$ O3 <sup>i</sup>	0,75(6)	2,15(7)	2,846(4)	154(6)
<b>2a</b>	O1–H1 $\cdots$ N2 <sup>i</sup>	0,82	2,06	2,812(3)	153,2
<b>3a</b>	O1–H1 $\cdots$ N2 <sup>ii</sup>	0,816(10)	2,022(18)	2,801(3)	160(4)
<b>4a</b>	O1–H1 $\cdots$ O3 <sup>iii</sup>	0,90(4)	1,82(4)	2,693(3)	163(4)
<b>5a-I</b>	O1–H1 $\cdots$ O3 <sup>iv</sup>	0,82	1,99	2,789(2)	163,2
<b>5a-II</b>	O1–H1 $\cdots$ O3 <sup>v</sup>	0,816(10)	1,890(13)	2,697(3)	170(4)
<b>3b</b>	O1–H1 $\cdots$ N2 <sup>ii</sup>	0,813(10)	2,03(2)	2,797(3)	157(4)

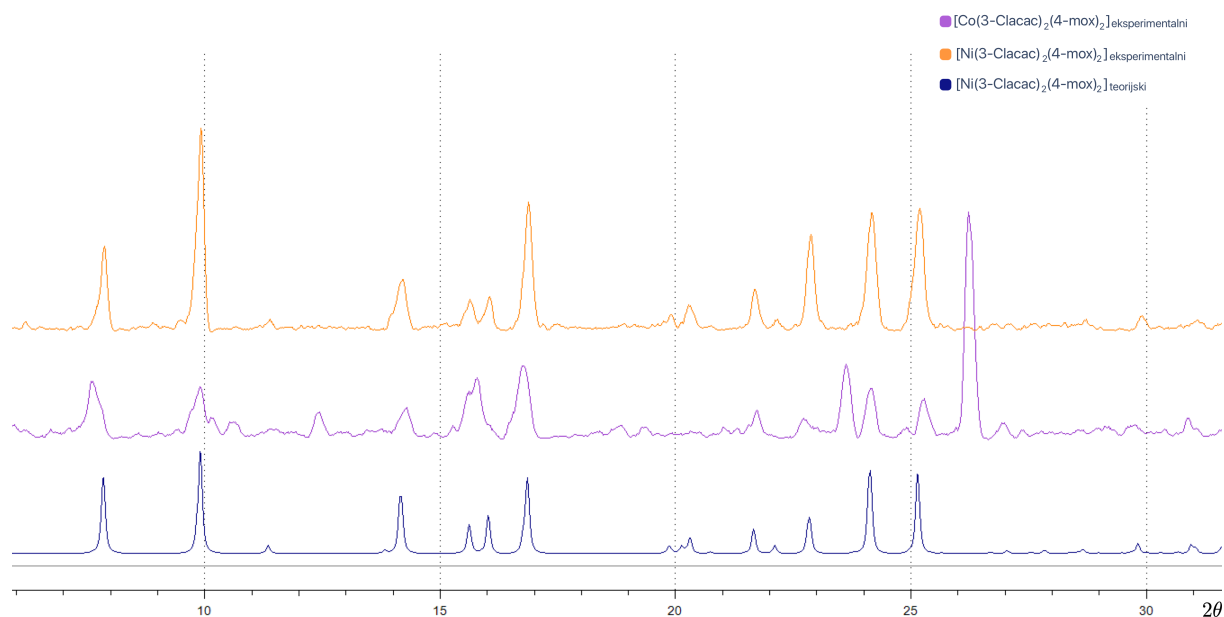
Sim. kodovi:  $-x + 1/2, y + 1/2, -z + 1/2$  (i); (ii)  $-x, -y, -z$ ; (iii)  $-x, -y, z + 1/2$ ; (iv)  $x, y, z$ ; (v)  $x, -y - 1/2, z - 1/2$



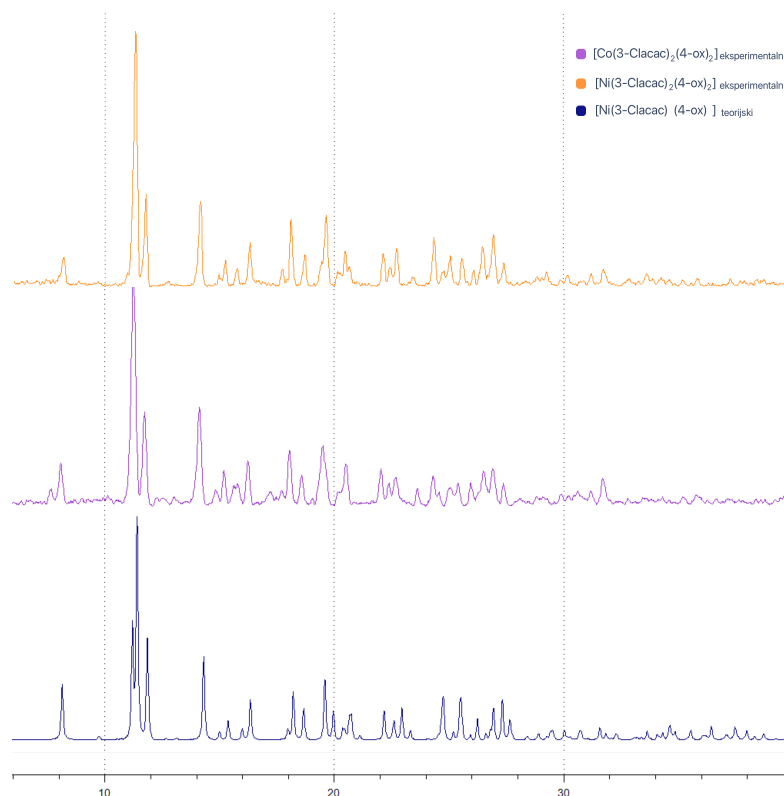
**D5.** Difraktogram polikristalnih uzorka sustava sa **3-oxpy** kao ligandom.  $[\text{Co}(\text{3-Cl-acac})_2(\text{3-oxpy})_2]$ , označen ljubičastom bojom, priređen je mehanokemijskom sintezom, dok je  $[\text{Ni}(\text{3-Cl-acac})_2(\text{3-oxpy})_2]$  (**1a**), priređen otopinskom sintezom. Tamnoplavom bojom označen je teorijski difraktogram spoja  $[\text{Ni}(\text{3-Cl-acac})_2(\text{3-oxpy})_2]$ .



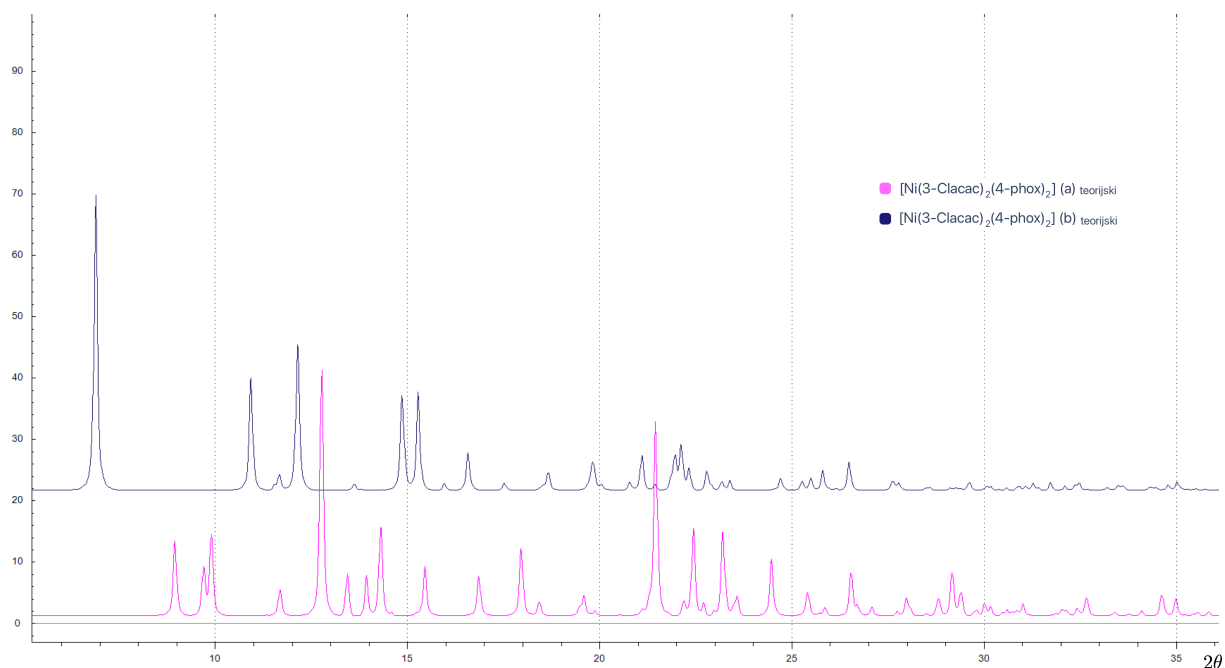
**D6.** Difraktogram polikristalnih uzorka sustava sa **3-moxy** kao ligandom.  $[\text{Co}(\text{3-Cl-acac})_2(\text{3-moxy})_2]$ , označen ljubičastom bojom, priređen je mehanokemijskom sintezom, dok je  $[\text{Ni}(\text{3-Cl-acac})_2(\text{3-moxy})_2]$  (**2a**), priređen otopinskom sintezom. Tamnoplavom bojom označen je teorijski generiran difraktogram  $[\text{Ni}(\text{3-Cl-acac})_2(\text{3-moxy})_2]$ .



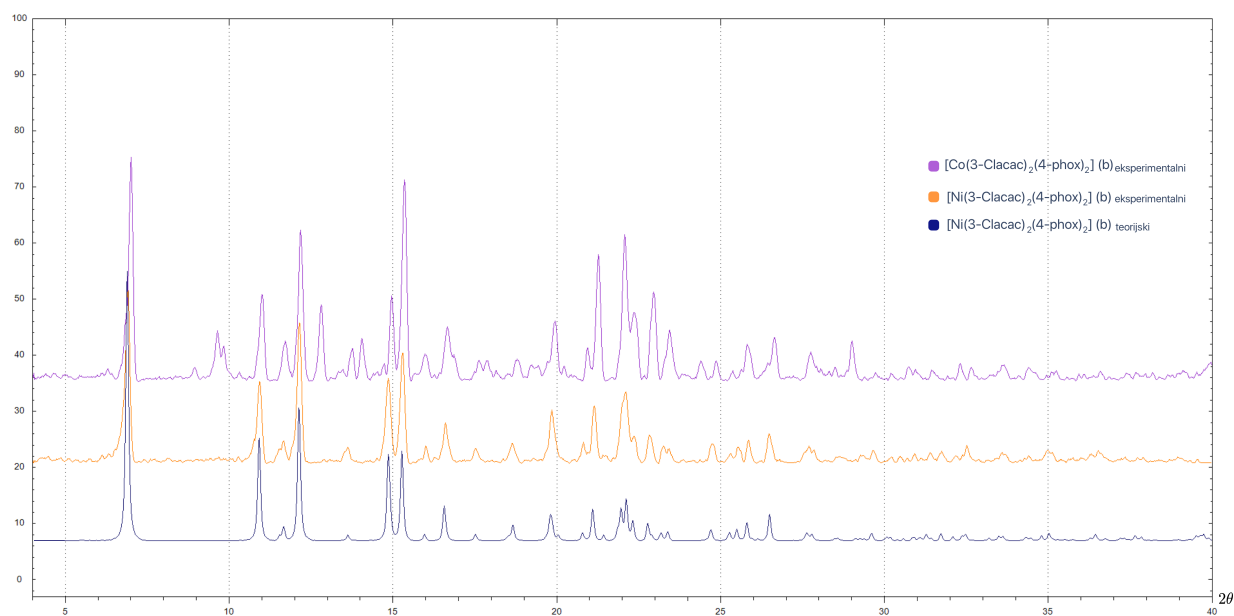
**D7.** Difraktogram polikristalnih uzorka sustava sa **4-moxy** kao ligandom.  $[\text{Co}(\text{3-Cl-acac})_2(\text{4-moxy})_2]$  (**3b**), označen ljubičastom bojom, priređen je mehanokemijskom sintezom, dok je  $[\text{Ni}(\text{3-Cl-acac})_2(\text{4-moxy})_2]$  (**3a**), priređen otopinskom sintezom. Tamnoplavom bojom označen je teorijski generiran difraktogram  $[\text{Ni}(\text{3-Cl-acac})_2(\text{4-moxy})_2]$ .



**D8.** Difraktogram polikristalnih uzorka sustava sa **4-oxpy** kao ligandom.  $[\text{Co}(\text{3-Cl-acac})_2(\text{4-oxpy})_2]$ , označen ljubičastom bojom, priređen je mehanokemijskom sintezom, dok je  $[\text{Ni}(\text{3-Cl-acac})_2(\text{4-oxpy})_2]$  (**4a**), priređen otopinskom sintezom. Tamnoplavom bojom označen je teorijski generiran difraktogram  $[\text{Ni}(\text{3-Cl-acac})_2(\text{4-oxpy})_2]$ .

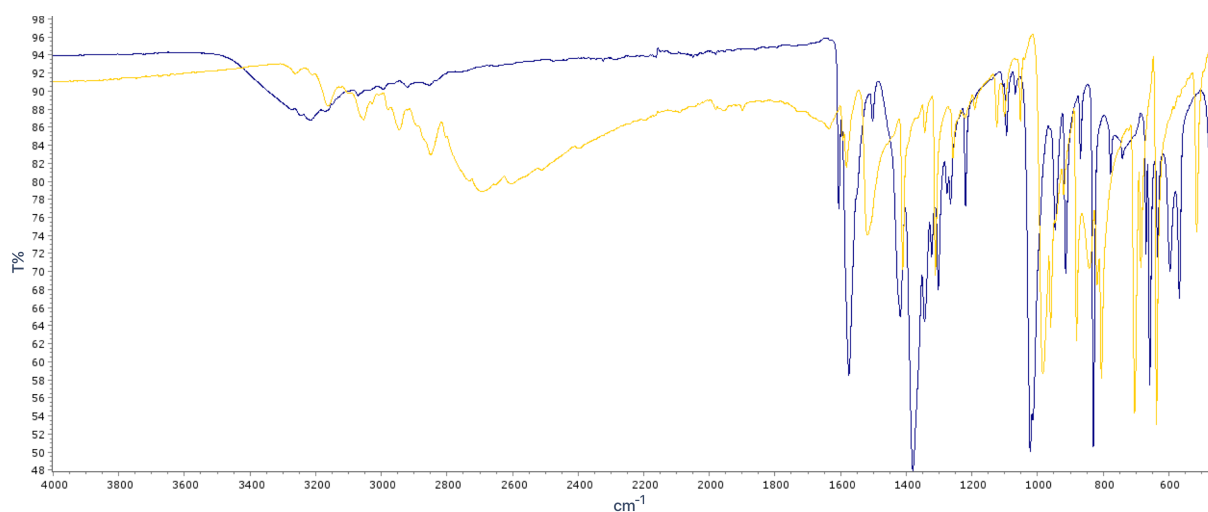


**D9.** Teorijski generirani prahovi polimorfa  $[\text{Ni}(\text{3-Cl-acac})_2(\text{4-phoxpy})_2]$ . Magenta bojom označen je polimorf (5a-II), dok tamnoplavom, polimorf (5a-I).



**D10.** Difraktogram polikristalnih uzorka sustava sa **4-phoxpy** kao ligandom.  $[\text{Co}(\text{3-Cl-acac})_2(\text{4-phoxpy})_2]$ , označen ljubičastom bojom, priređen je mehanokemijskom sintezom, dok je  $[\text{Ni}(\text{3-Cl-acac})_2(\text{4-phoxpy})_2]$  (5a-II), priređen otopinskom sintezom. Tamnoplavom bojom označen je teorijski generiran difraktogram  $[\text{Ni}(\text{3-Cl-acac})_2(\text{4-phoxpy})_2]$ \_b.

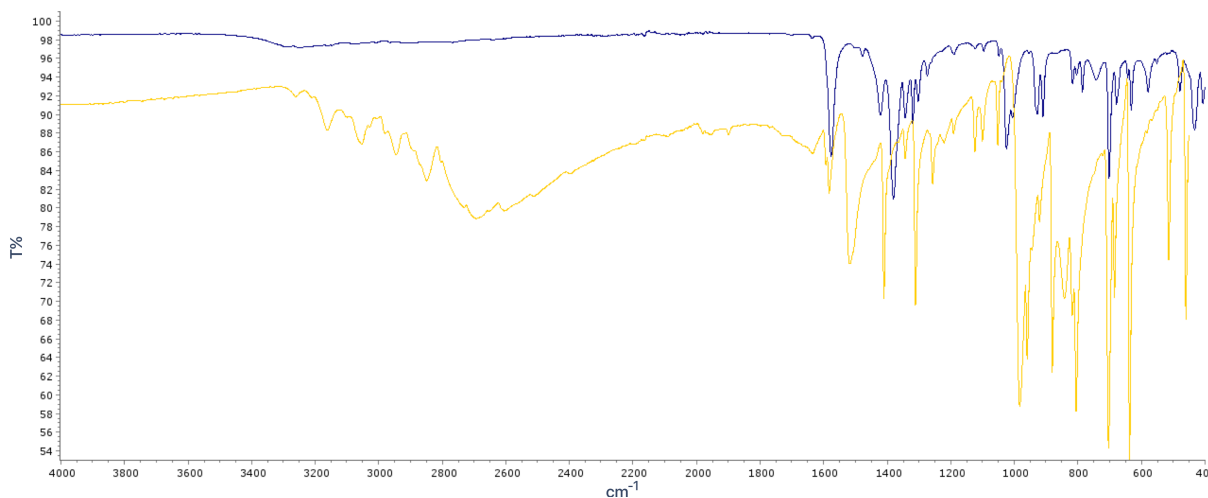




**D11.** IR spektar  $[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(3\text{-oxpy})_2]$  (tamnoplavo) i liganda 3-oxpy (žuto).

**$[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(3\text{-oxpy})_2]$  (1a)**

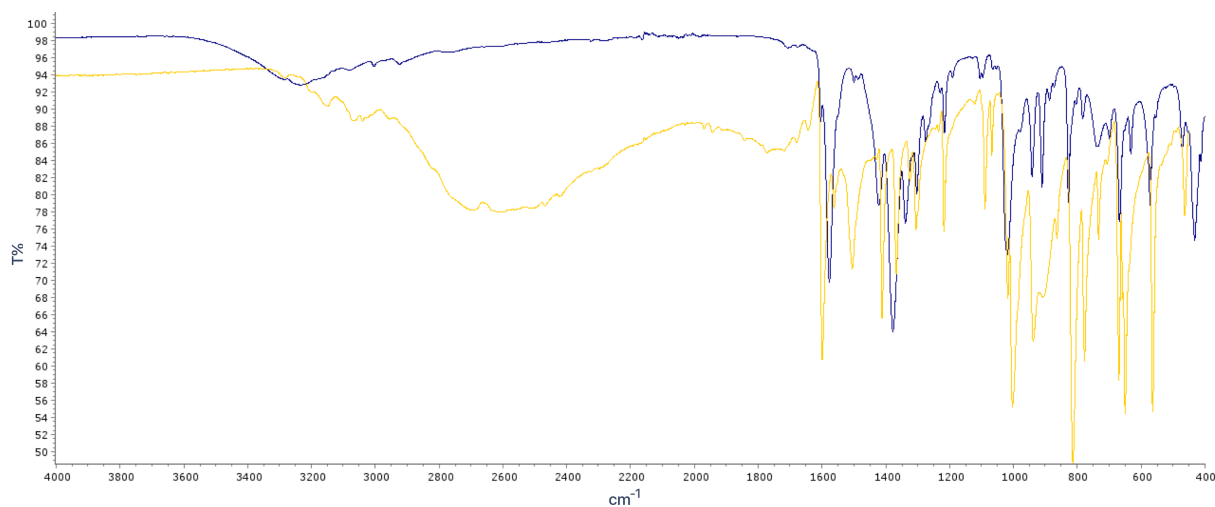
FT-IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3215 (m), 3072 (w), 2921 (w), 2854 (w), 1575 (s), 1380 (s), 1219 (m), 1094 (m), 1022 (s), 914 (m), 830 (m), 777 (s), 657 (s), 567 (m).



**D12.** IR spektar  $[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(3\text{-moxpy})_2]$  (tamnoplavo) i liganda 3-moxy (žuto).

**$[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(3\text{-moxpy})_2]$  (2a)**

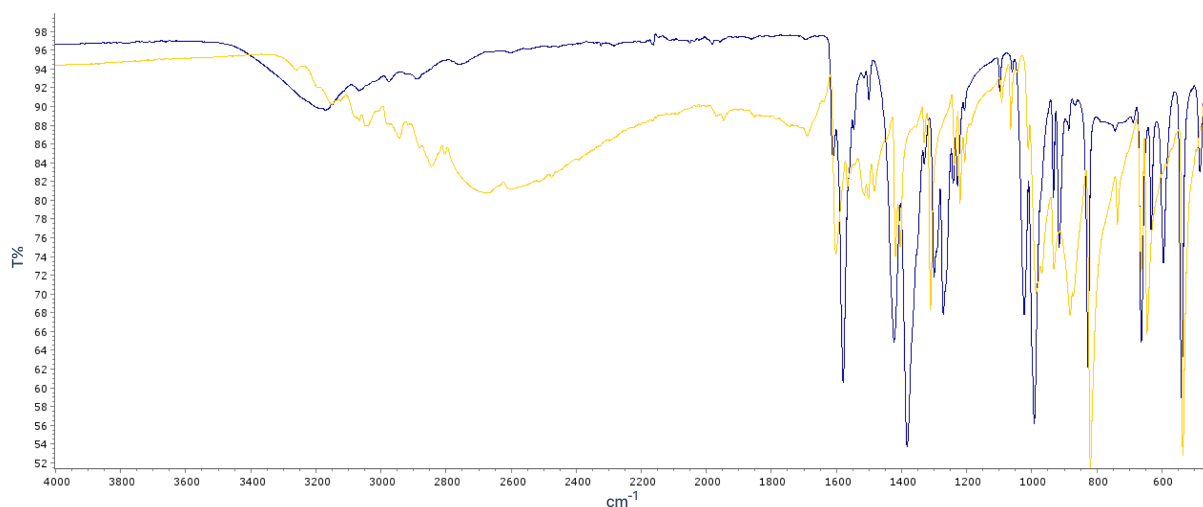
FT-IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3247(w), 3069 (w), 3003 (w), 2913 (w), 2774 (w), 2645 (w), 1579 (s), 1373 (s), 1317 (m), 1187 (w), 1094 (w), 1021 (m), 904 (m), 787 (m), 708 (m), 627(m), 574 (m), 431 (m).



**D13.** IR spektar [Ni(Cl-acac)<sub>2</sub>(4-moxy)<sub>2</sub>] (tamnoplavo) i liganda 4-moxy (žuto).

**[Ni(Cl-acac)<sub>2</sub>(4-moxy)<sub>2</sub>] (3a)**

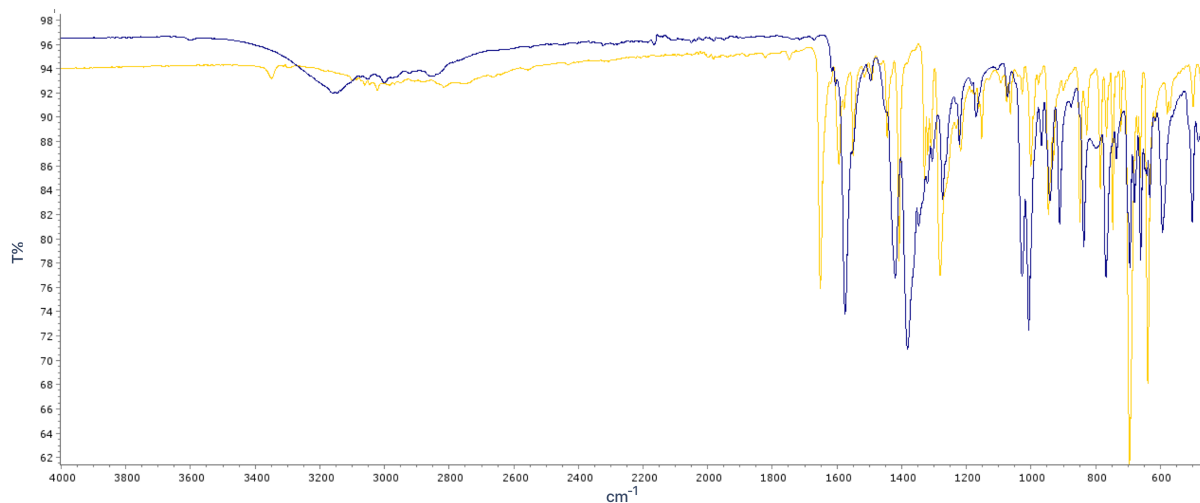
FT-IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3368 (w), 3250 (w), 3179 (w), 2992 (w), 2923 (w), 2855 (w), 2653 (w), 2283 (w), 2163 (w), 2050 (w), 1705 (w), 1580 (s), 1380 (s), 1028 (m), 914 (m), 693 (m), 599 (m), 459 (m).



**D14.** IR spektar [Ni(Cl-acac)<sub>2</sub>(4-oxpy)<sub>2</sub>] (tamnoplavo) i liganda 4-oxpy (žuto).

**[Ni(Cl-acac)<sub>2</sub>(4-oxpy)<sub>2</sub>] (4a)**

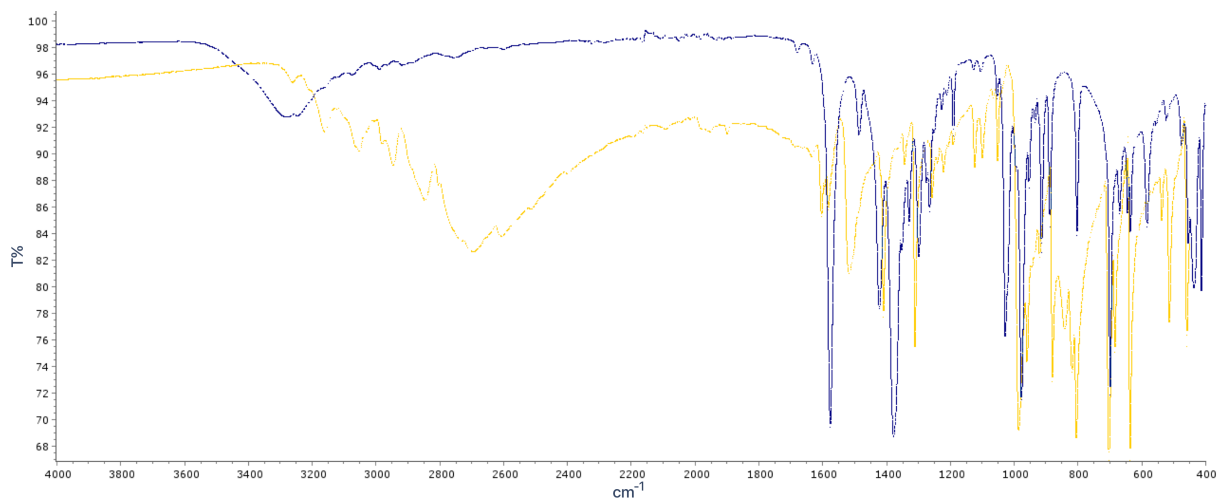
FT-IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3171 (m), 3067 (w), 2976 (w), 2890 (w), 2757 (w), 1580 (s), 1500 (w), 1382 (s), 1272 (m), 1098 (w), 992 (s), 915 (m), 827 (s), 744 (w), 663 (m), 595 (s), 539 (m).



**D15.** IR spektar [Ni(Cl-acac)<sub>2</sub>(4-phoxy)<sub>2</sub>] (tamnoplavo) i liganda 4-phoxy (žuto).

**[Ni(Cl-acac)<sub>2</sub>(4-phoxy)<sub>2</sub>] (5a-II)**

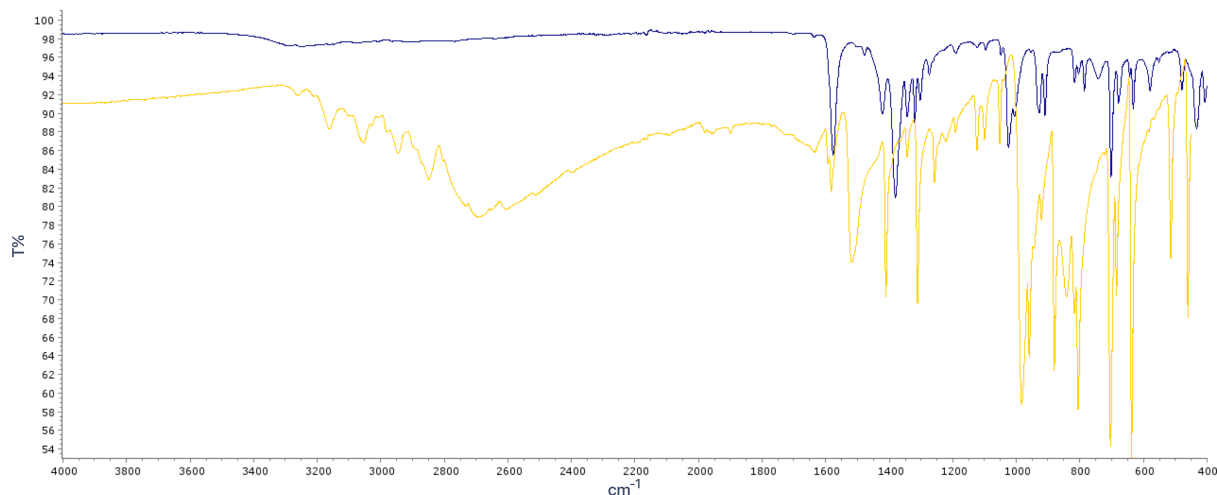
FT-IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3159 (w), 3051 (w), 3000 (w), 2854 (w), 1576 (s), 1382 (s), 1274 (m), 1170 (w), 1007 (s), 911 (m), 837 (m), 768 (m), 694 (m), 593 (m), 501 (m), 452 (m).



**D16.** IR spektar [Co(Cl-acac)<sub>2</sub>(3-oxpy)<sub>2</sub>] (tamnoplavo) i liganda 3-oxpy (žuto).

**[Co(Cl-acac)<sub>2</sub>(3-oxpy)<sub>2</sub>] (1b)**

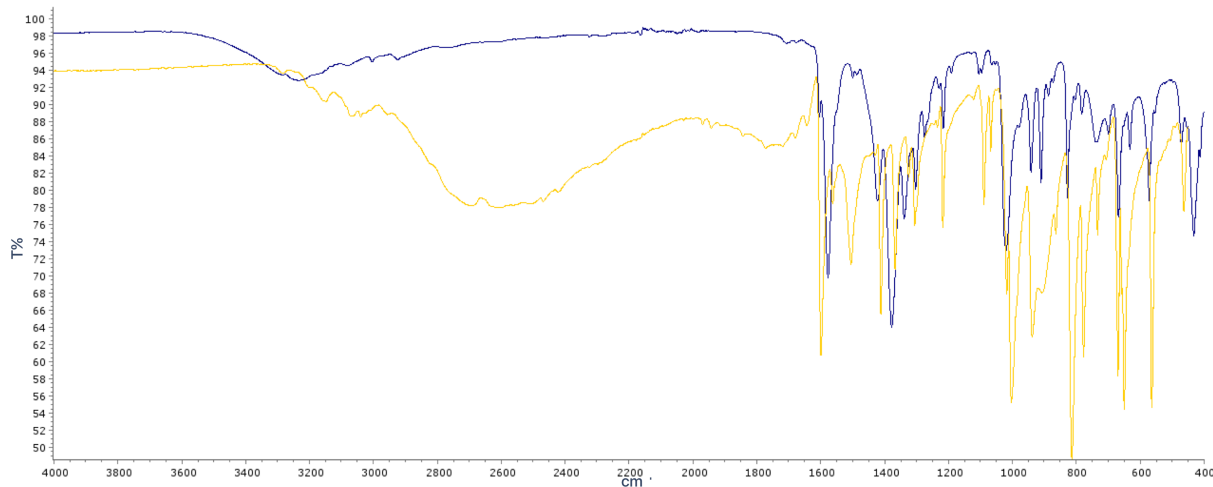
FT-IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3281 (m), 2990 (w), 2920 (w), 2756 (w), 1576 (s), 1378 (s), 1299 (m), 1191 (w), 1105 (s), 1027 (s), 978 (m), 914 (m), 803 (m), 699 (s), 636 (m), 583 (m), 413 (m).



**D17.** IR spektar [Co(Cl-acac)<sub>2</sub>(3-moxpy)<sub>2</sub>] (tamnoplavo) i liganda 3-moxpy (žuto).

**[Co(Cl-acac)<sub>2</sub>(3-moxpy)<sub>2</sub>] (2b)**

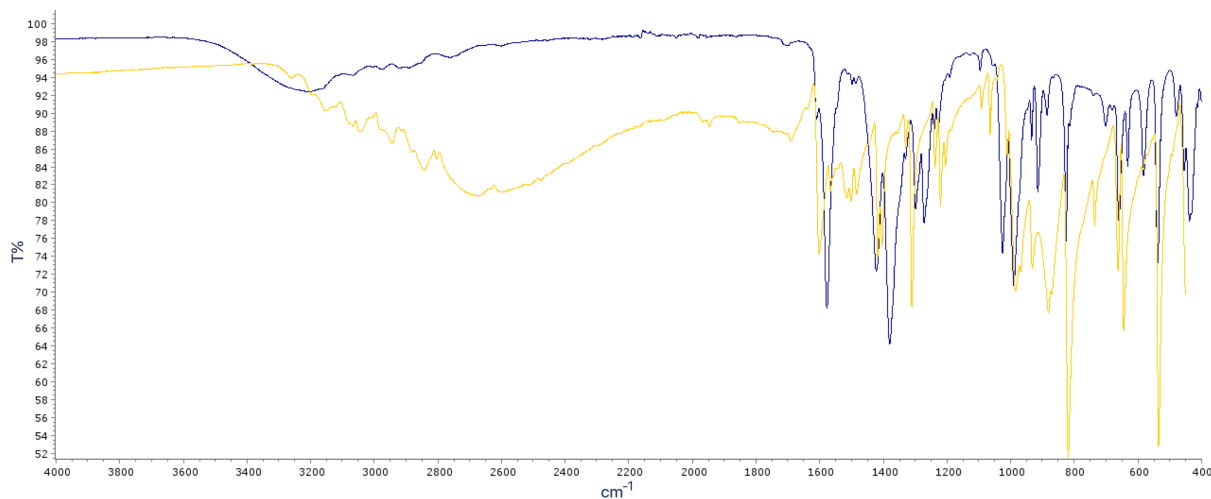
FT-IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3250(w), 3076 (w), 3008 (w), 2923 (w), 2768 (w), 2641 (w), 1576 (s), 1380 (s), 1319 (m), 1190 (w), 1096 (w), 1024 (m), 909 (m), 785 (m), 701 (m), 632(m), 578 (m), 432 (m).



**D18.** IR spektar [Co(Cl-acac)<sub>2</sub>(4-moxpy)<sub>2</sub>] (tamnoplavo) i liganda 4-moxpy (žuto).

**[Co(Cl-acac)<sub>2</sub>(4-moxpy)<sub>2</sub>] (3b)**

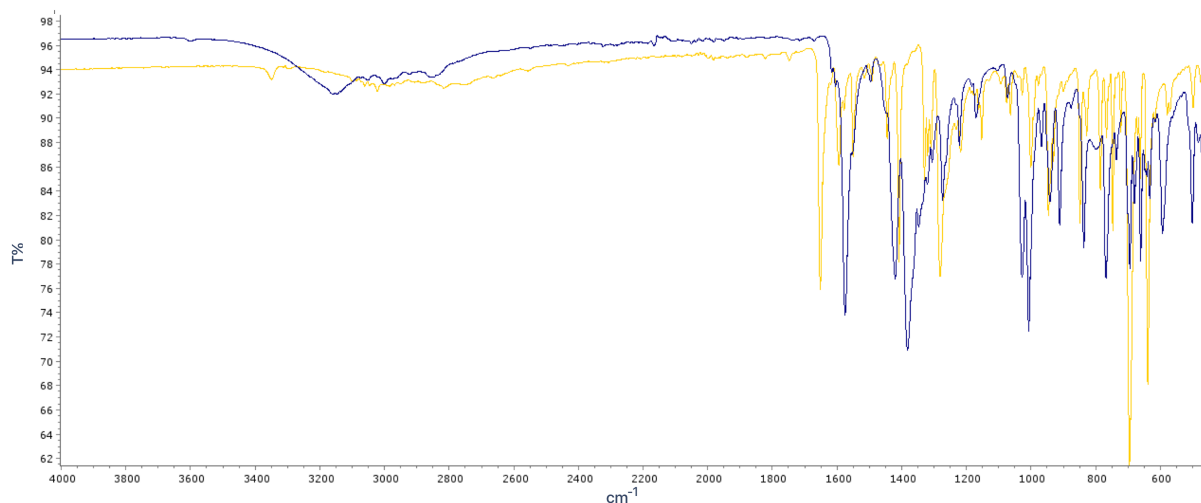
FT-IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3234 (w), 3078 (w), 3004 (w), 2924 (w), 2764 (w), 1577 (s), 1377 (s), 1217 (m), 1106 (w), 1019 (s), 910 (m), 828 (m), 735 (w), 669 (m), 571 (m), 433 (m).



D19. IR spektar  $[\text{Co}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-oxpy})_2]$  (tamnoplavo) i liganda 4-oxpy (žuto).

**$[\text{Co}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-oxpy})_2]$  (4b)**

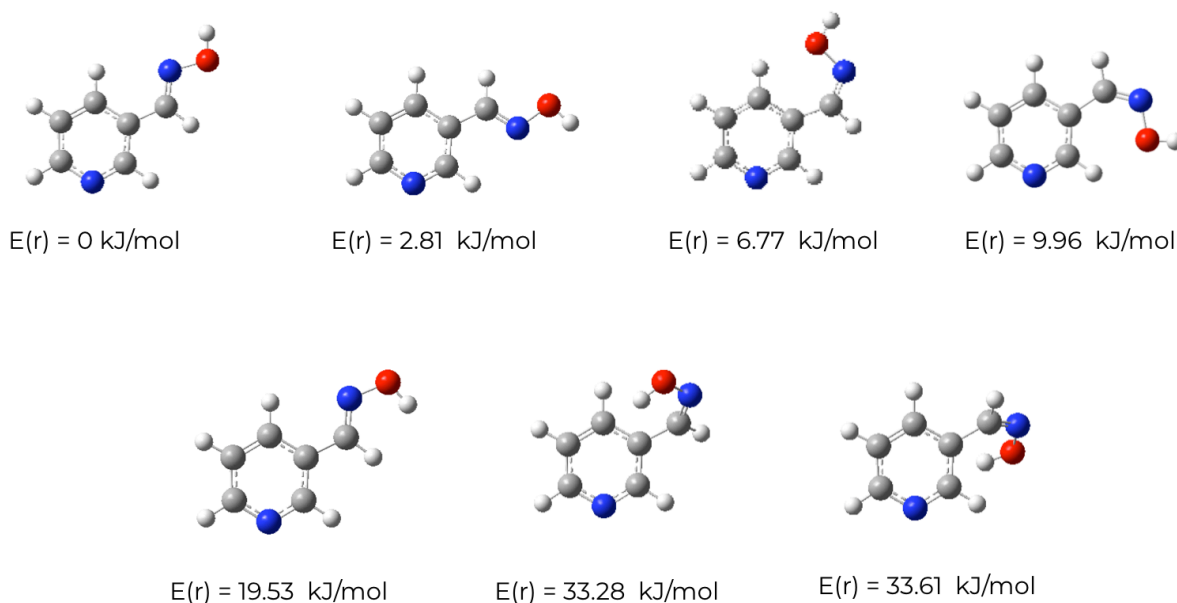
FT-IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3208 (w), 3068 (w), 2975 (w), 2920 (w), 2736 (w), 1577 (s), 1380 (s), 1271 (m), 1096 (w), 990 (s), 914 (m), 825 (s), 660 (m), 538 (m), 438 (m).



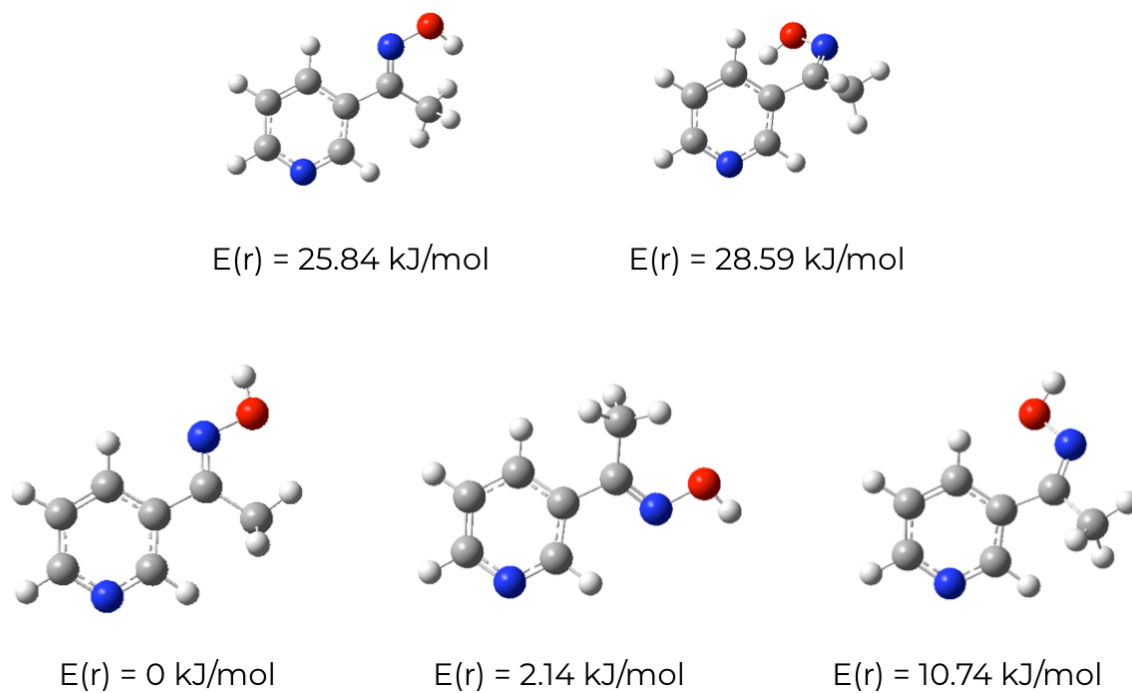
D20. IR spektar  $[\text{Ni}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-phoxy})_2]$  (tamnoplavo) i liganda 4-phoxy (žuto).

**$[\text{Co}(\text{Cl-acac})_2(4\text{-phoxy})_2]$  (5b $\beta$ )**

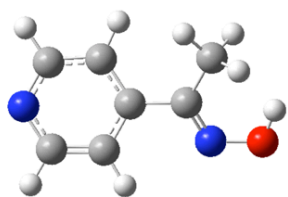
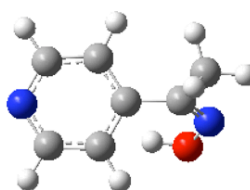
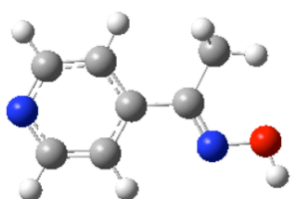
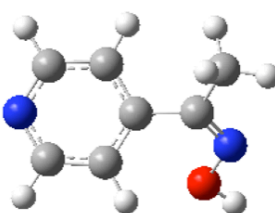
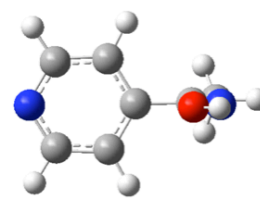
FT-IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3220 (w), 3082 (w), 3003 (w), 2926 (w), 2462 (s), 2324 (s), 1739 (w), 1575 (s), 1374(s), 1215 (w), 1105 (s), 1013 (s), 909(m), 826 (m), 739 (m), 666 (m), 571 (m), 432 (m).



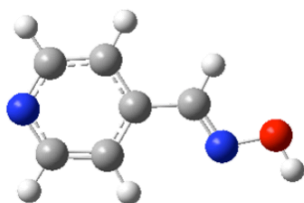
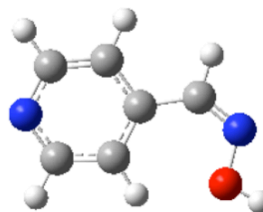
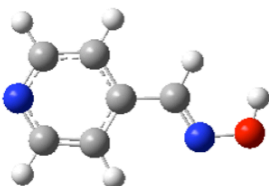
**D21. 3-oxpy** skup konformera optimiziranih na M06-2X/def2-TZVP razini teorije.



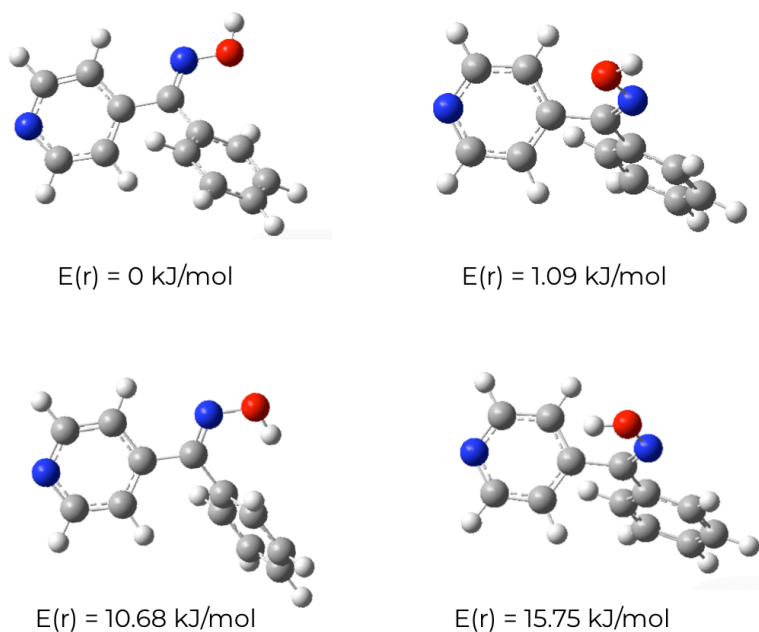
**D22. 3-moxpy** skup konformera optimiziranih na M06-2X/def2-TZVP razini teorije.

 $E(r) = 26.43 \text{ kJ/mol}$  $E(r) = 28.72 \text{ kJ/mol}$  $E(r) = 0 \text{ kJ/mol}$  $E(r) = 12.22 \text{ kJ/mol}$  $E(r) = 15.87 \text{ kJ/mol}$ 

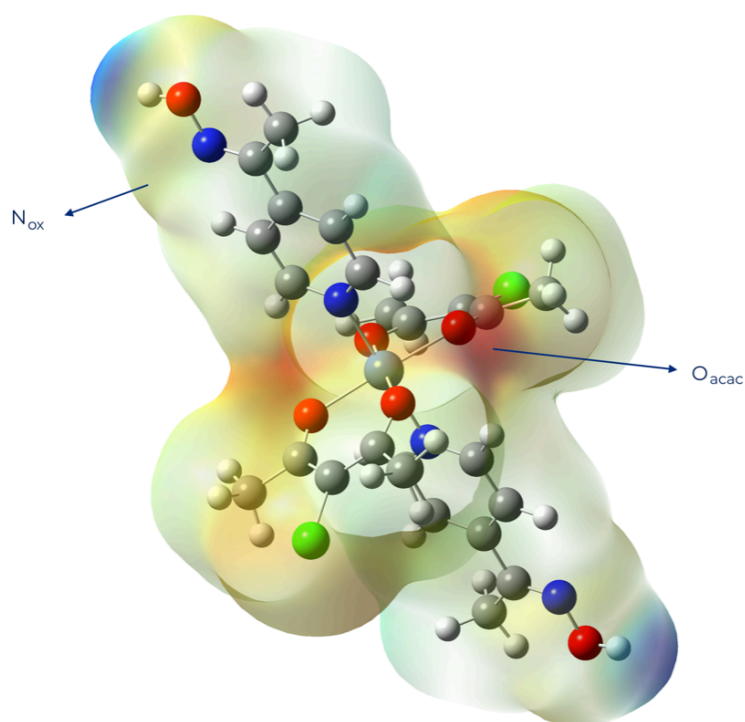
**D23. 4-moxpy** skup konformera optimiziranih na M06-2X/def2-TZVP razini teorije.

 $E(r) = 0 \text{ kJ/mol}$  $E(r) = 9.06 \text{ kJ/mol}$  $E(r) = 20.05 \text{ kJ/mol}$  $E(r) = 32.37 \text{ kJ/mol}$ 

**D24. 4-oxpy** skup konformera optimiziranih na M06-2X/def2-TZVP razini teorije.

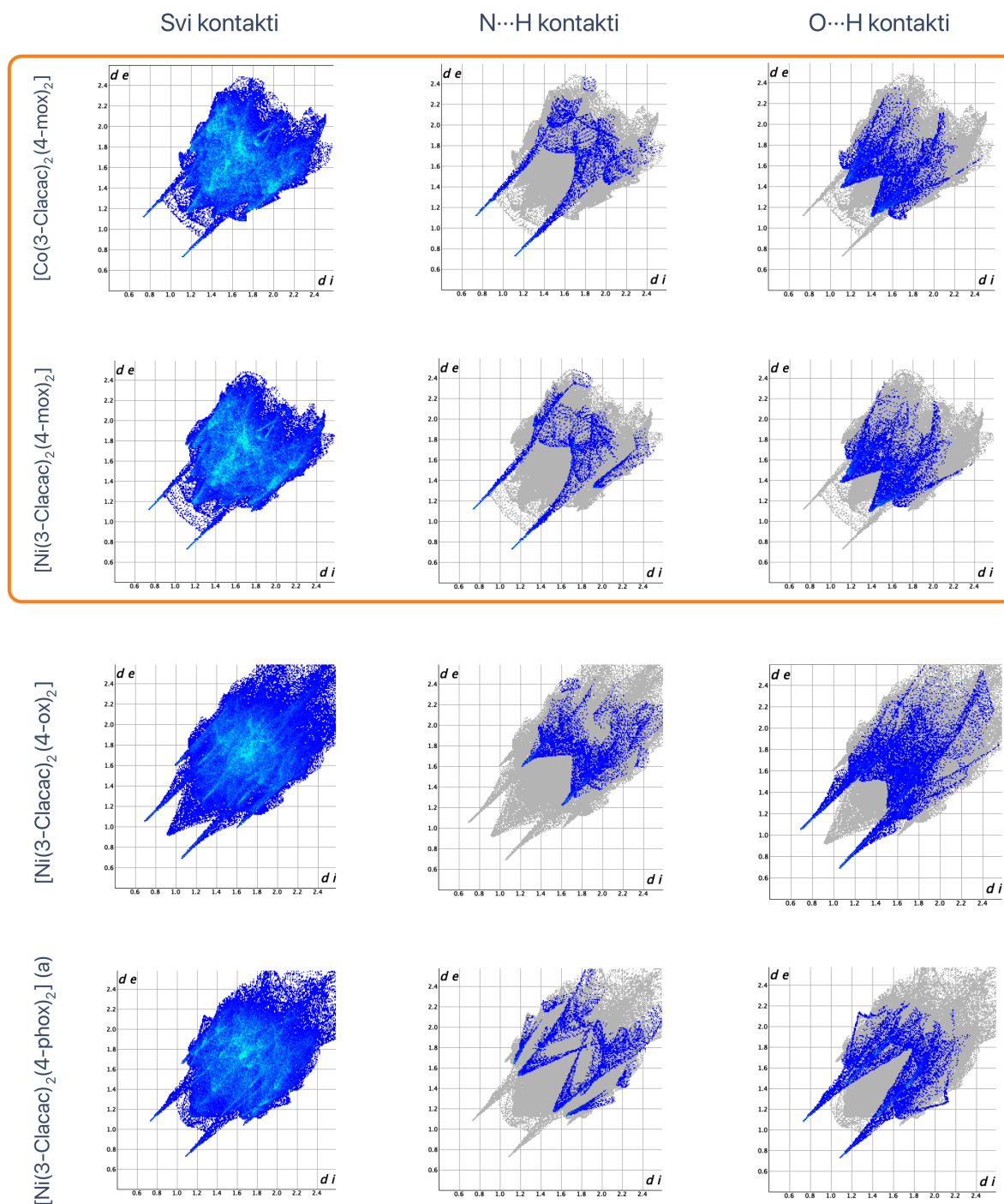


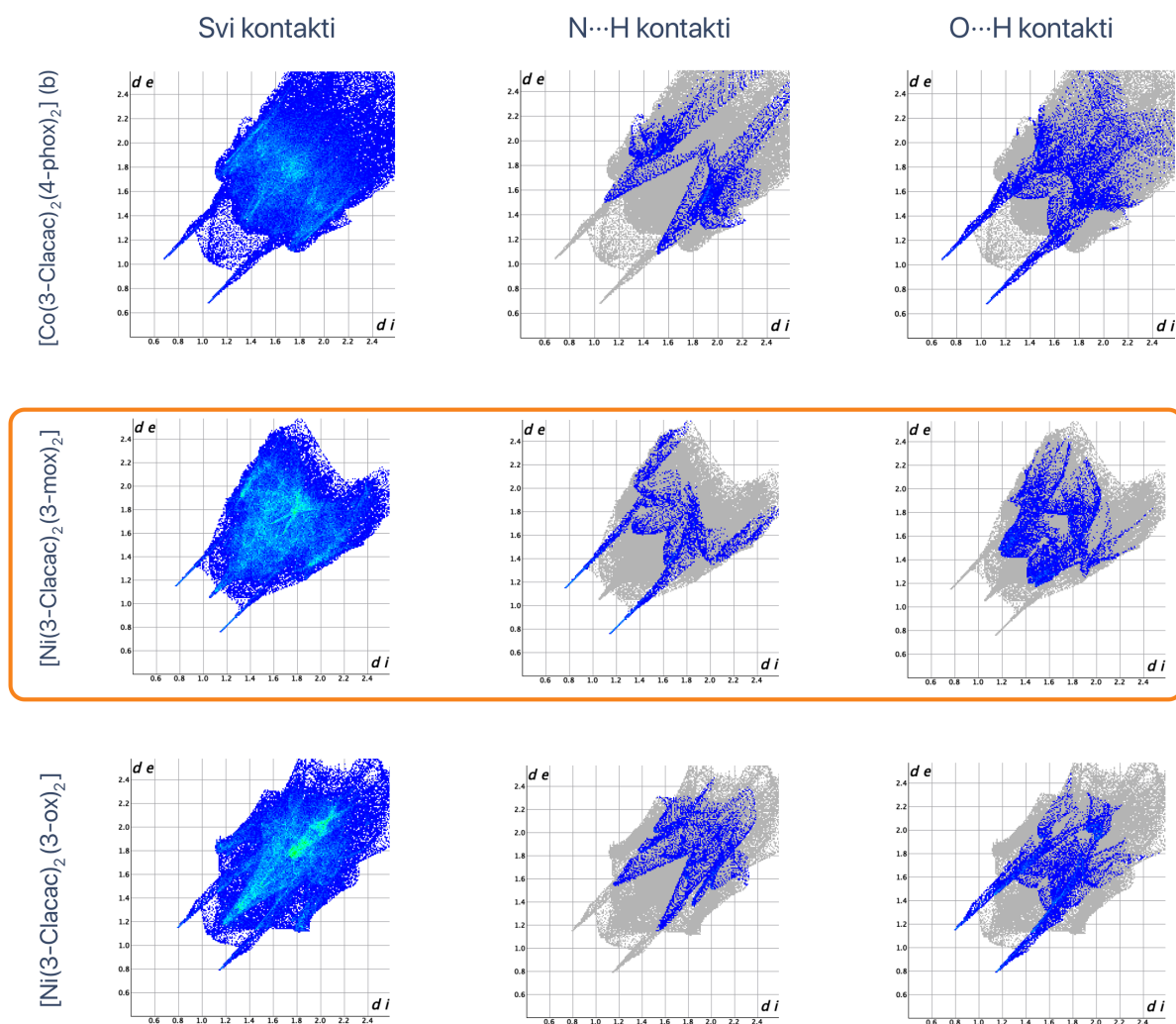
**D25.** 4-phoxpy skup konformera optimiziranih na M06-2X/def2-TZVP razini teorije.



**D26** Mapa elektrostatskog potencijala 4-moxy liganda prikazana na izoplohi elektronske gustoće ( $0,002 \text{ e}^-/\text{bohr}^3$ ) računata na M06-2X/def2-TZVP razini teorije.







**D27.** Grafovi „otiska prsta“ za odabrane bliske međumolekulske kontakte dobivenih kristalnih struktura. Narančasto su označeni grafovi koji pripadaju strukturama koje ostvaruju O–H···N kontakte, odnosno stvaraju  $R_2^2(6)$  supramolekulski motiv.

**Tablica D28.** popis korištenih kemikalija

Kemijski spoj	Proizvođač	LOT number
Niklov(II) acetat tetrahidrat, Ni(OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Alfa Aesar	10178089
Kobaltov(II) acetat tetrahidrat, Co(OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Alfa Aesar	10182755
3-klorpentan-2,4-dion, C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> ClO <sub>2</sub>	Acros organics	A0312562

## § 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Toni Lijić

Datum rođenja: 15. studenog 1994.

Mjesto rođenja: Zagreb

### Obrazovanje

2001.–2009. Osnovna škola Retkovec, Zagreb

2009.–2013. V.ginazija, Zagreb

2013.–2016. Preddiplomski studij kemije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

### Nagrade i priznanja

2017. Rektorova nagrada za društveno koristan rad u akademskoj i široj zajednici (organizacija SISK-a)

2018. Rektorova nagrada za društveno koristan rad u akademskoj i široj zajednici (organizacija SISB-a)

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2013.-2017. Otvoreni dani kemijskog odsjeka

2015.-2016. Znanstvene Čarolije

2015. Smotra sveučilišta

2014. i 2016. Pliva d.o.o., Ljepota kristalnih ploha, natjecanje osnovnih i srednjih škola u kristalnom rastu – član ocjenjivačkog tima

### Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. M. Borovina, M. Malik, T. Lijić, G. Talajić, I. Kodrin, B. M. Kukovec, M. Đaković, *Tailoring supramolecular assemblies of  $\beta$ -diketonato Co(II) and Ni(II) complexes*, 29th European Crystallographic Meeting, Rovinj, Hrvatska, 2015. Zbornik radova str. 428.

2. A. Višnjevac, F. Fanelli, T. Lijić; S. Collin, O. Reinaud, *Resorcinarene-based biomimetic complexes; in-situ host-guest adduct formation and crystallization of the novel water-soluble species*, 6th Tunisian Crystallographic Meeting and International Conference, Tunis, 2017. Zbornik radova str. 9.

### **Ostale studentske aktivnosti**

- 2014.-2018. član studentskog zbora PMF-a
2018. organizacija manifestacije STEM games
- 2016., 2017. organizacija simpozija studenata kemičara (SiSK)
2017. organizacija simpozija studenata bioloških usmjerenja (SiSB)

### **Studentski poslovi i stručne prakse**

2018. Primevigilance Zagreb d.o.o., asistent u farmakovigilanciji
- 2015.-2017. Pliva d.o.o.; studentski posao u odjelu za međunarodnu prodaju i marketing
2017. JGL d.o.o. stručna praksa; odjel za globalne registracije proizvoda