



Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Tea Frey

**RAČUNALNO ISTRAŽIVANJE  
SUPRAMOLEKULSKIH INTERAKCIJA U  
ELASTIČNIM KOORDINACIJSKIM  
POLIMERIMA KADMIJEVIH(II)  
HALOGENIDA S PIRAZINAMIDOM**

Zagreb, 2021. godina.

Ovaj rad izrađen je u Zavodu za organsku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu pod mentorstvom doc. dr. sc. Ivana Kodrina i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2020./2021.

Rad je izrađen u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom *Od oblika do funkcije: fleksibilni kristalni materijali s kontroliranim mehaničkim odzivom* (IP-2019-04-1242) voditeljice izv. prof. dr. sc. Marijane Đaković.

## POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

<b>BSSE</b>	greška superpozicije osnovnog skupa (engl. <i>basis set superposition error</i> )
<b>BZ</b>	Brillouinova zona (engl. <i>Brillouin zone</i> )
<b>CP</b>	engl. <i>counterpoise</i>
<b>DFT</b>	teorija funkcionala gustoće (engl. <i>density functional theory</i> )
<b>ESP</b>	elektrostatski potencijal (engl. <i>electrostatic potential</i> )
<b>HF</b>	Hartree-Fock
<b>PES</b>	ploha potencijalne energije (engl. <i>potential energy surface</i> )
<b>SCF</b>	samousklađeno polje (engl. <i>self-consistent field</i> )

# Sadržaj

<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED.....</b>	<b>3</b>
2.1. Kristalno inženjerstvo.....	3
2.2. Osnovne međumolekulske interakcije.....	3
2.3. Savitljivi kristalni koordinacijski polimeri.....	6
2.4. Strukturna svojstva elastičnih koordinacijskih polimera kadmijeva(II) halogenida s 2-halogenpirazinima.....	8
2.5. Strukturna svojstva elastičnih koordinacijskih polimera kadmijeva(II) halogenida s 3-halogenpiridinima.....	10
2.6. Osnove računalne kemije.....	12
2.6.1. Teorija funkcionala gustoće.....	12
2.6.2. Odabir osnovnog skupa za analizu sustava.....	13
2.6.3. Prikaz i proučavanje kristalnih struktura računalnim simulacijama.....	14
2.7. Analiza međumolekulskih interakcija na temelju elektrostatskog potencijala.....	16
2.8. Analiza međumolekulskih interakcija na temelju energija interakcija.....	16
2.9. Analiza međumolekulskih interakcija na temelju energijskih profila.....	17
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO.....</b>	<b>19</b>
3.1. Računalni detalji i postupci.....	19
3.1.1. Modeliranje diskretnih molekula.....	19
3.1.2. Modeliranje periodičkih struktura.....	20
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA.....</b>	<b>22</b>
4.1. Cilj istraživanja.....	22
4.2. Analiza međumolekulskih interakcija pirazinamida.....	23
4.2.1. Elektrostatski potencijal.....	23
4.2.2. Energija međumolekulskih interakcija.....	25
4.3. Proučavani spojevi.....	27
4.4. Analiza međumolekulskih interakcija koordinacijskih polimera.....	29
4.4.1. ESP analiza 1D polimernih lanaca.....	29
4.4.2. Energije međumolekulskih interakcija odabranih fragmenata.....	30
4.5. Zaključci na temelju ESP analiza i izračunatih energija interakcija.....	34
4.6. Analiza energijskih profila dobivenih deformacijama jediničnih ćelija.....	35
4.6.1. Deformacije jediničnih ćelija duž jedne osi.....	36

---

4.6.2. Deformacije jediničnih ćelija duž dvije osi.....	38
4.6.3. Deformacije jediničnih ćelija duž tri osi.....	40
4.7. Analiza energijskih profila s obzirom na prostornu dijagonalu jedinične ćelije .....	42
4.8. Prijedlog dva modela savijanja kristala.....	44
<b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>46</b>
<b>§ 6. ZAHVALE.....</b>	<b>48</b>
<b>§ 7. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>49</b>
<b>§ 8. DODATAK.....</b>	<b>VI</b>
<b>SAŽETAK.....</b>	<b>XVI</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XVII</b>
<b>ŽIVOTOPIS.....</b>	<b>XVIII</b>

## § 1. UVOD

U dizajnu novih pametnih materijala sve više se u središte pozornosti stavlja razumijevanje odnosa njihove kemijske strukture i fizikalno-kemijskih svojstava. Svojstva novopripremljenih materijala ne ovise samo o sastavu (kemijskoj građi) već i o međumolekulskim interakcijama zahvaljujući kojima materijal pokazuje određena svojstva. S ciljem povezivanja makroskopskih svojstava i međumolekulskih interakcija sve se češće koriste računalne simulacije, kojima se na brz i pristupačan način mogu analizirati složeni kemijski sustavi.

Kristali su danas prihvaćeni kao materijali koji mogu pokazivati raznolika makroskopska svojstva: mehanička, magnetna, optička, itd.<sup>1-6</sup> Poznavanjem kristalne strukture moguće je otkriti kako nevezne interakcije, poput vodikovih i halogenskih veza, utječu na kristalno pakiranje i svojstva kristala. Analiza međumolekulskih interakcija uključuje prepoznavanje atoma ili područja u molekulama koja sudjeluju u međusobnom nekovalentnom povezivanju stvarajući periodičku trodimenzijsku supramolekulsku strukturu. Ključno je razumijevanje jakosti i relevantnosti takvih neveznih interakcija za nastajanje kristala, s ciljem daljnje primjene dobivenih smjernica za dizajn novih kristala točno određenih svojstava.

Posljednja istraživanja bave se razumijevanjem suodnosa između kristalne strukture i mehaničkih svojstava mehanički savitljivih kristala sačinjenih od jednodimenzijskih (1D) koordinacijskih polimera kadmijevih(II) halogenida s 2-halogenpirazinskim i 3-halogenpiridinskim ligandima.<sup>7-8</sup> U nastavku istraživanja pripremljeni su 1D koordinacijski polimeri kadmijevog(II) klorida i bromida s pirazinamidom. Spojevi su strukturno okarakterizirani, a cilj ovog rada je upotpuniti prethodno dobivene eksperimentalne rezultate analizom međumolekulskih interakcija metodama računalne kemije.

Problem s kojim se računalni kemičari susreću u analizi kristala je kvantno-mehaničko modeliranje velikog sustava korištenjem metoda predviđenih za simulaciju malih diskretnih molekula. Kristali su veliki periodički sustavi i kao takvi su podložni drugačijim tehnikama računalnih analiza. Da bi se problem pronalaženja preciznog računskog modela riješio, korišten je program koji može simulirati ponašanje kristala temeljen na Blochovom teoremu koji iskorištava periodična svojstva kristalnih struktura da bi se povećala točnost rezultata i smanjilo vrijeme izračuna.

Riješene kristalne strukture i izmjerena mehanička svojstva fleksibilnih 1D koordinacijskih polimera kadmijeva(II) halogenida s pirazinamidima ustupljene su od suradnika s HRZZ projekta *Od oblika do funkcije: fleksibilni kristalni materijali s kontroliranim mehaničkim odzivom* (IP-2019-04-1242) voditeljice izv. prof. dr. sc. Marijane Đaković. U sklopu ovdje predstavljenog istraživanja provedeno je molekulsko modeliranje okarakteriziranih spojeva. Strategija proučavanja sastojala se od nekoliko dijelova: (i) analiza ploha elektronske gustoće s izračunatim vrijednostima elektrostatskog potencijala da bi se otkrilo koji atomi potencijalno stupaju u nevezne interakcije, (ii) izračunavanje energija interakcija odabranih fragmenata izvađenih iz kristalnih struktura da se procijeni jakost interakcija i (iii) analiza energijskih profila dobivenih deformacijama jedinične ćelije duž kristalografskih osi proučavanih spojeva. Dobivene krivulje ploha potencijalne energije prilagođene su krivuljama Morseovog potencijala i određeni pripadajući parametri. Za računalne simulacije koristile su se kvantno-mehaničke metode temeljene na teoriji funkcionala gustoće.

Cilj ovog istraživanja bio je razviti strategiju teorijskog proučavanja međumolekulskih interakcija na temelju dobivenih kristalnih struktura kako bi se dobio jasniji uvid u nevezne interakcije ključne za pojavu savitljivosti kristala uzrokovane vanjskim mehaničkim utjecajem. Ako se ovakav pristup pokaže uspješnim, predložena strategija i modeli mogli bi se koristiti u daljnjim analizama fleksibilnih kristalnih sustava.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

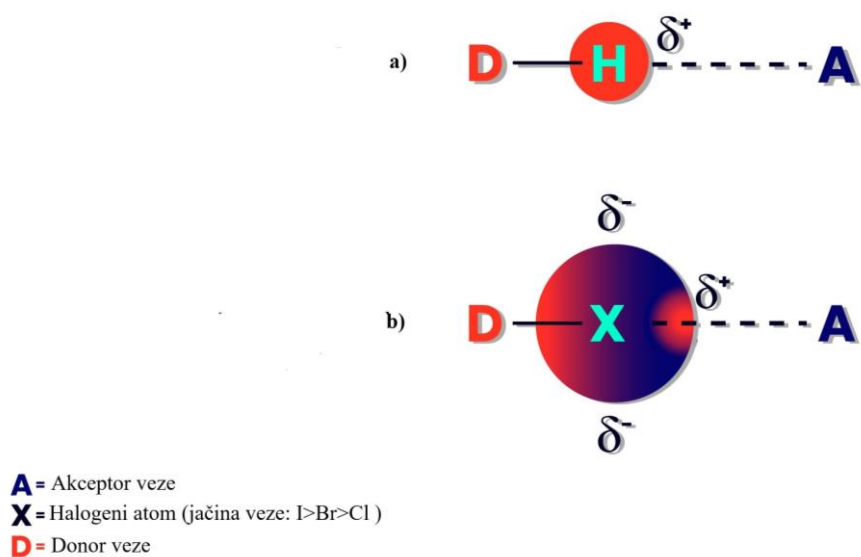
### 2.1. Kristalno inženjerstvo

Kemija materijala podrazumijeva primjenu kemije u dizajnu i sintezi materijala zanimljivih i potencijalno korisnih svojstava: optičkih, magnetskih, strukturnih, katalitičkih, itd.<sup>1-6</sup> U kemiji materijala postoji gotovo stalni interes za dublju analizu veznih interakcija unutar molekula, ali i neveznih interakcija među molekulama. U molekulskim kristalima molekule su međusobno povezane međumolekulskim interakcijama. Kristalno inženjerstvo zasniva se na tezi da ako je moguće pretpostaviti i kontrolirati kemijsku kristalnu strukturu same molekule tada je na sličan način moguće kontrolirati i svojstva sintetiziranih molekulskih kristala povezanih međumolekulskim interakcijama. Osnova modernog kristalnog inženjerstva je pronaći i razumjeti vezu između kristalne strukture i svojstava kristala, što za molekulske kristale znači detaljno poznavanje međumolekulskih interakcija. Nakon što se uspostavi međuodnos između svojstava međumolekulskih interakcija i makroskopskih svojstava kristala, dobivene spoznaje moguće je primijeniti u dizajniranju čvrstih tvari željenih svojstava pri čemu se dobiveni postupci dalje mogu usavršavati optimiziranjem sastava i sinteze ciljanih materijala.<sup>9</sup>

### 2.2. Osnovne međumolekulske interakcije

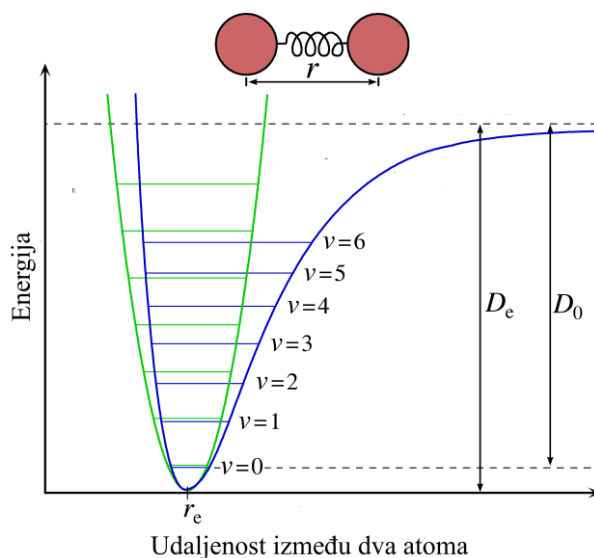
Interakcije između molekula odgovorne su za oblik i način njihova pakiranja u kristalima. Na temelju slaganja molekula u strukturi, kristali se mogu ponašati izotropno i anizotropno. Anizotropno ponašanje kristala podrazumijeva postojanje različitih fizikalnih svojstava za različite smjerove. Anizotropne interakcije su uglavnom elektrostatskog podrijetla, a najzastupljenije u kristalima su vodikove i halogenske veze (slika 1.). Radi usporedbe, izotropni kristali pokazuju slična svojstva u različitim smjerovima.





**Slika 1.** Općeniti prikaz (a) vodikove i (b) halogenske veze. (Preuzeto i prilagođeno prema ref. 10.)

Općenito se međumolekulske interakcije mogu promatrati na sličan način kao i interakcije između atoma u nekoj dvoatomnoj molekuli. Skupljanje i istežanje veza može se povezati s normalnim modovima vibriranja te se može opisati potencijalnom funkcijom. Jedna od jednostavnijih potencijalnih funkcija je Morseov potencijal (slika 2.). Kemičari koriste Morseov potencijal za proučavanje jačina veza analizom ovisnosti energije (npr. entalpije) o udaljenosti između atoma u molekuli. Morseov potencijal opisuje anharmonijski oscilator, a za manje energije kao aproksimacija se može koristiti harmonijski oscilator da bi se dobili podaci o jačini interakcije (tablica 1.).<sup>9, 11</sup>



**Slika 2.** Prikaz anharmonijskog (plava linija) i harmonijskog potencijala (zelena linija).  $D_e$  označava energiju disocijacije Morseovog potencijala, a  $D_0$  označava energiju potrebnu za disocijaciju sustava. (Preuzeto i prilagođeno prema ref. 12).

**Tablica 1.** Funkcije koje opisuju proučavane vrste potencijala i njihove konstante sile.

Vrsta potencijala	Funkcija	konstanta sile
Morseov potencijal	$V(X) = D_e(1 - e^{-a(X-R_e)})$	$k = 2D_e a^2$
Harmonijski potencijal	$U = \frac{1}{2} kx^2$	$k = \frac{d^2 U}{dx^2}$

Prema funkciji za Morseov potencijal prikazanoj u tablici 1.,  $X$  je udaljenost između dva tijela,  $R_e$  je ravnotežna udaljenost između dva tijela,  $D_e$  označava energiju disocijacije Morseovog potencijala,  $a$  ukazuje na širinu krivulje i kao konstanta povezuje konstantu sile ( $k$ ) i Morseov potencijal. Konstanta sile govori o krutosti sustava, odnosno koliko sustav može podnijeti primijenjene sile bez deformacija te se smatra mjerom koja se koristi za usporedbu krutosti različitih sustava.<sup>13</sup>

Elektrostatski model opisuje vodikove veze kao Coulombove interakcije između polarnih atoma: donora vodikove veze, koji se sastoji od vodika vezanog na elektronegativni atom ( $D^{\delta-}-H^{\delta+}$ ) i akceptora vodikove veze ( $A^{\delta-}$ ). Zbog činjenice da je vodikova veza vrsta Coulombove interakcije, akceptor vodikove veze ne mora biti elektronegativan atom, već bilo koji parcijalni negativni naboj može primiti vodikovu vezu. Optimalna vodikova veza je ona u kojoj uključeni atomi leže na istom pravcu, no moguće su veze u kojima donor vodika, vodik

i akceptor vodika zatvaraju određeni kut te također premošćujuće vodikove veza preko atoma akceptora.<sup>11</sup> Vodikove veze mogu se podijeliti na jake, umjerene i slabe (tablica 2.)

**Tablica 2.** Podjela vodikovih veza i glavne karakteristike navedenih vrsti. (Preuzeto i prilagođeno prema ref. 14.)

	Jake vodikove veze	Umjerene vodikove veze	Slabe vodikove veze
<b>Vrsta D–H···A interakcije</b>	pretežno kovalentna	pretežno elektrostatska	elektrostatska
$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	~ 0.12–0.15	~0.15–0.22	0.22–0.32
$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	0.22–0.25	0.25–0.32	0.32–0.40
$\alpha(\text{D}–\text{H}\cdots\text{A}) / ^\circ$	175–180	130–180	90–150
$E(\text{veze}) / \text{kJ mol}^{-1}$	59–167	17–63	<17

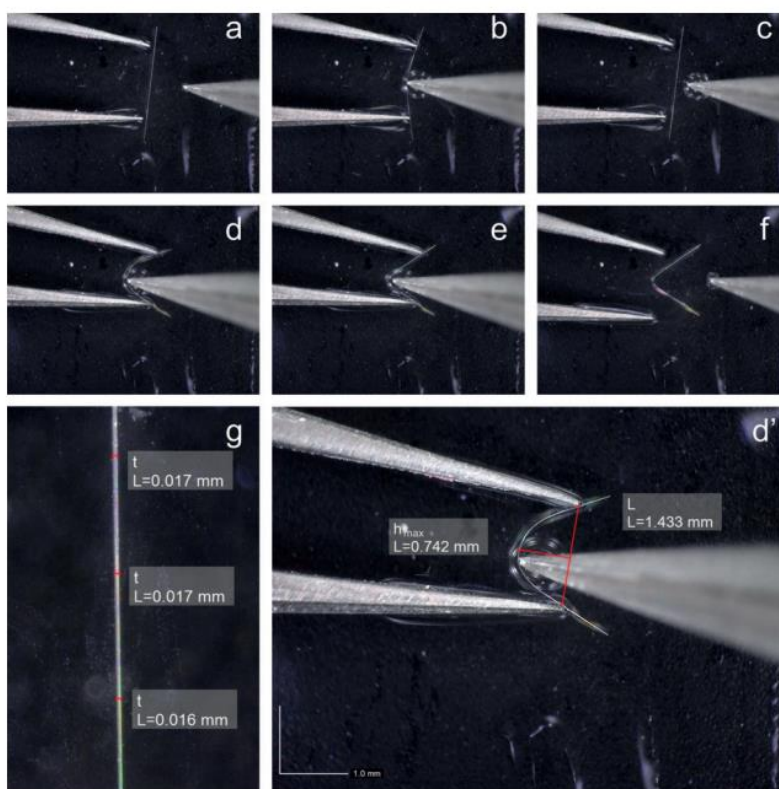
Halogenska veza nastaje između elektrofilnog područja, odnosno donora halogenog atoma (D–X) i nukleofilnog područja, odnosno akceptora halogenske veze (A) kada je ukupna interakcija privlačna. Neka od glavnih svojstava halogenskih veza jesu: međuatomska udaljenost X···A je uglavnom manja od sume van der Waalsovih radijusa, udaljenost D–X je veća u usporedbi sa slučajem kada ne dolazi do nastajanja halogenske veze i kut između D–X···A je uobičajeno približan 180°. Halogenske veze, kao i vodikove, uglavnom su elektrostatske prirode, a jačina im ovisi o sastavu, udaljenosti i kutu između atoma. Osim parcijalnih elektrostatskih naboja, jačina halogenske veze ovisi i o polarizaciji, izmjeni naboja i disperziji između atoma.<sup>11</sup>

### 2.3. Savitljivi kristalni koordinacijski polimeri

Koordinacijski spojevi sastoje se od središnjeg atoma (uglavnom metala) na kojeg su kovalentno vezani ligandi. Međumolekulskim interakcijama takvi koordinacijski spojevi se mogu međusobno povezivati u složene trodimenzijske strukture. Koordinacijski polimeri su vrsta spojeva u kojima se koordinacijske jedinice beskonačno ponavljaju u jednoj (1D), dvije (2D) ili tri (3D) dimenzije.<sup>15</sup> Promatrajući fizikalna svojstva, velik dio kristalnih koordinacijskih polimera je krut i neelastičan, no pažljivim odabirom metalnih središta i liganada uspješno su sintetizirane vrste podložne elastičnom i neelastičnom savijanju (slika 3.). Proučavanje i sinteza ovakvih kompleksnih sustava, osim zanimljiva sa znanstvenog stajališta, bi mogla biti i praktično korisna. Pokazalo se da neki od sintetiziranih

organometalnih kompleksa pokazuju električnu provodljivost što ih čini prikladnim kandidatima za korištenje u savitljivim elektroničkim, magnetnim i optičkim uređajima.<sup>16</sup>

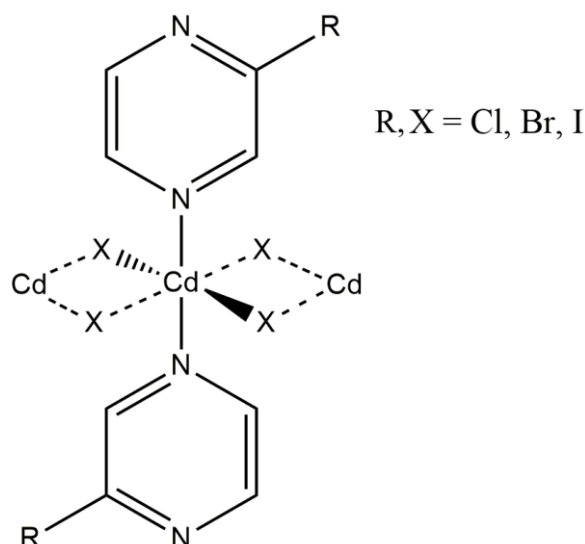
Osnovna pretpostavka u analizi elastičnih kristalnih koordinacijskih polimera je velik utjecaj anizotropno raspoređenih međumolekulskih interakcija na njihova elastična svojstva.<sup>7</sup> Potvrđeno je da se potrebna strukturna anizotropija može postići sintezom 1D koordinacijskih polimera međusobno povezanih slabim međumolekulskim interakcijama ako su zadovoljeni određeni uvjeti. Cilj proučavanja elastičnih kristala je pronalaženje korelacije između strukture (primarno međumolekulskih interakcija) i makroskopskih svojstava, poput odziva na vanjski mehanički podražaj. Dosadašnja istraživanja koristila su razne, prvenstveno eksperimentalne metode analize elastičnih kristala da bi se njihova svojstva precizno predočila.



**Slika 3.** Isječci snimke uzastopnog savijanja igličastog kristala elastičnog koordinacijskog polimera kadmijeva(II) bromida s 2-brompirazinom. Savijanje je potaknuto vrhom pincete na kristalu koji je na krajevima pridržavan drugom pincetom. Nakon postizanja kritičnog radijusa dolazi do pucanja kristala, stupanj savitljivosti je  $\varepsilon = 1.16\%$ . (Preuzeto i prilagođeno prema ref. 7.)

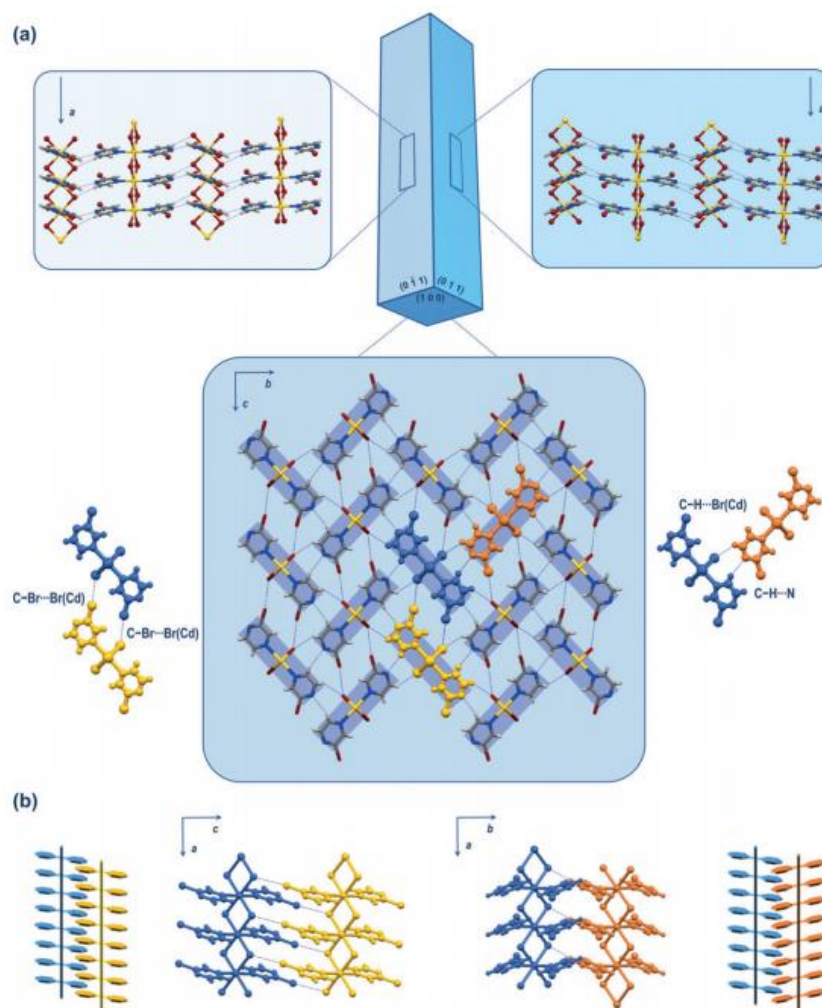
## 2.4. Strukturna svojstva elastičnih koordinacijskih polimera kadmijeva(II) halogenida s 2-halogenpirazinima

Jedna od prvih proučavanih skupina koordinacijskih spojeva koji pokazuju elastična svojstva sadrži jednodimenzijske polimerne lance kadmijeva(II) halogenida (slika 4.) u kojima su kadmij(II) ioni oktaedarske geometrije premošteni dvama halogenidnim ionima.



**Slika 4.** Model osnovne građevne jedinice 1D polimernih lanaca kadmijevog(II) halogenida s 2-halogenpirazinima.

Kristalna struktura ovih spojeva sadrži kratku os duljine 4 Å što je karakteristično za trendove uočene kod sličnih elastičnih kristala (slika 5.). Osim premošćujućih halogenidnih iona na svakom metalnom središtu aksijalno su vezane 2-halogenpirazinske molekule s karakterističnim donornim/akceptorskim atomima (dušik i halogen) preko kojih dolazi do ostvarivanja supramolekulske strukture. Vodikovim i halogenskim vezama okomitima na smjer pružanja 1D polimernog lanca, dolazi do njihove organizacije u periodičnu kristalnu strukturu. Halogenidi, osim kao premošćujući atomi, isto mogu biti akseptori vodikovih i halogenskih veza te osiguravaju dodatne interakcije prilikom povezivanja između polimernih lanaca. Prikazani model sadrži molekule koje su strukturno vrlo slične te ih je moguće sintetizirati u obliku pojedinačnih igličastih kristala debljina između 0.01–0.05 mm i duljine 0.5–5.0 mm. Između molekula proučavanih u radu gdje je ovaj model predložen proučavane su kombinacije premošćujućih halogenida (X=Cl, Br, I) i halogenske funkcionalne skupine na pirazinima (R=Cl, Br, I). Sintetiziranim kristalima je određena molekulska i kristalna struktura te je provedena mehanička analiza elastičnih svojstva.



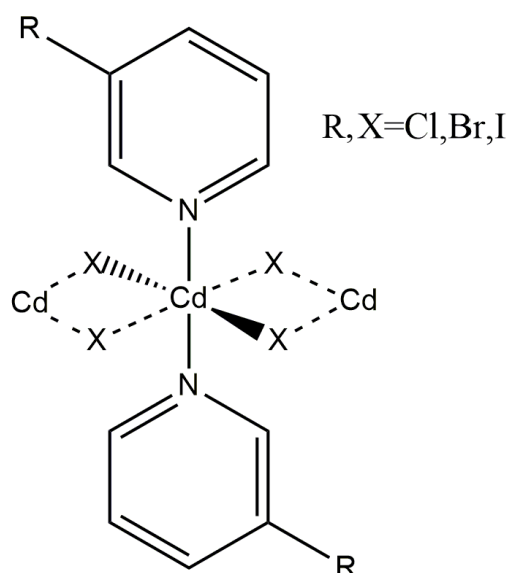
**Slika 5.** (a) i (b) Prikaz slaganja 1D polimernih lanaca  $[CdBr_2(Br-pz)_2]_n$  u kristalnoj strukturi. Do povezivanja molekula dolazi preko vodikovih i halogenskih veza okomitih na smjer pružanja 1D polimernog lanca. (Preuzeto i prilagođeno prema ref. 7.)

Na igličaste kristale je primijenjena sila preko vrha metalne pincete da bi se analizirao odziv kristala na vanjski mehanički podražaj. Izračunat je stupanj savitljivosti ( $\varepsilon$ ) s namjerom daljnje kvantifikacije analiziranih kristala s različitim halogenidima. Potvrđeno je kako na razlike u elastičnosti primarno utječu supramolekulske interakcije uvjetovane različitim halogenidnim atomima koji stupaju u međumolekulske interakcije. Stupanj savitljivosti  $\varepsilon$  je ponajviše bio povezan s odabirom halogenog atoma na pirazinu, najviše krutim su se pokazale strukture koje su na pirazinu imale atom joda, a najelastičnije one s atomom klora. Savitljiviji kristali su bili oni s premošćujućim halogenidnim atomima broma nego klora, ali je taj utjecaj bio manji nego utjecaj halogenih atoma smještenih na ligandima. Pokazalo se da priroda i

opseg elastičnog savijanja može biti kontrolirana promjenom jačina vodikovih i halogenskih veza u strukturi, primarno promjenama na pirazinskim ligandima.<sup>7</sup>

## 2.5. Strukturna svojstva elastičnih koordinacijskih polimera kadmijeva(II) halogenida s 3-halogenpiridinima

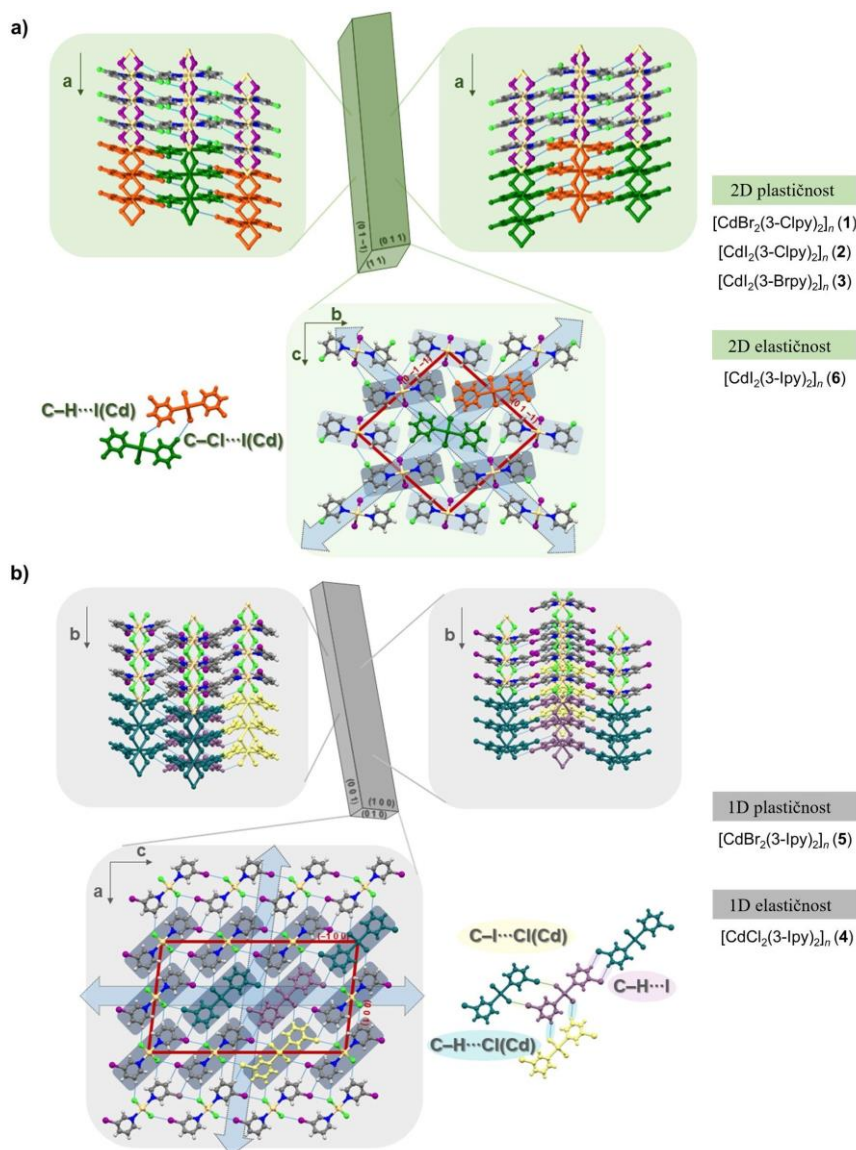
Razvojem modela temeljenih na kadmijevom(II) halogenidu pokazalo se da veliki utjecaj na makroskopsko ponašanje kristala imaju supramolekulski ligandi. Da bi se proučio utjecaj strukturno drugačijeg liganda od pirazinskog na supramolekulsku strukturu, a time i mehanička svojstva kristala, sintetizirani su spojevi koji sadrže jednake lance kadmijeva(II) halogenida premoštenih Cl, Br ili I, ali drugačijih aksijalno vezanih liganada, 3-halogenpiridina (Cl, Br i I) (slika 6.). Oktaedarska geometrija oko metalnog središta tako je očuvana, a dobiveni kristali sadrže jednu kratku os od 4 Å.



**Slika 6.** Model osnovne građevne jedinice 1D polimernih lanaca kadmijevog(II) halogenida s 3-halogenpiridinima.

Sintetizirani spojevi bili su podijeljeni u dvije skupine na temelju analize mehaničkih svojstava s različitim vrijednostima stupnja savitljivosti  $\varepsilon$  (slika 7.). Prva grupa kristala pokazala je 2D plastična i elastična svojstva i u kristalnoj strukturi polimerni lanci bili su posloženi paralelno duž najdulje osi (*b*) i antiparalelno duž kraće osi (*c*). Druga grupa pokazala je 1D plastična i elastična svojstva, a u kristalnoj strukturi polimerni lanci paralelno su se slagali duž oba smjera okomita na vodeći smjer pružanja kristala. Pokazalo se da svojstva analiziranih kristala ovise o rasporedu slabih halogenskih i vodikovih veza. U 2D

savitljivim kristalima na mehanička svojstva su najveći utjecaj imale halogenske veze, dok za 1D savitljive kristale mehanička svojstva su bila uvelike upravljana vodikovim vezama. Pokazalo se da vodikove veze imaju veći utjecaj u kristalima primarno elastičnih svojstava u usporedbi s kristalima plastičnih svojstava.<sup>8</sup>



**Slika 7.** (a) Kristalno pakiranje spoja **2** (oznaka iz rada) kao primjer 2D plastičnih i elastičnih kristala s antiparalelno posloženim lancima duž osi *b* i *c*. (b) Kristalno pakiranje spoja **4** (oznaka iz rada) kao primjer 2D plastičnih i elastičnih kristala s paralelno posloženim lancima duž osi *b* i *c*. (Preuzeto i prilagođeno prema ref. 8.)



## 2.6. Osnove računalne kemije

Razvojem eksperimentalnih i teorijskih tehnika znanstvenici su se susretali s nizom problema prilikom određivanja struktura i svojstava molekula, općenito sustava građenih od atoma tj. skupine nabijenih čestica (jezgara i elektrona) koje su u međusobnom međudjelovanju preko Coulombovih interakcija. Naime, teorijski, egzaktno rješivi su samo sustavi s jednom ili dvije čestice, dok se sustavi s većim brojem čestica rješavaju numerički, iterativnim postupcima. Računalna kemija kao grana teorijske kemije razvila se s namjerom rješavanja kemijskih problema korištenjem računalnih simulacija. Metode računalne kemije imaju široku primjenu, od razvoja novih teorijskih modela za proučavanje kemijskih problema do usporedbe računalno dobivenih rezultata s eksperimentalnim da bi se racionalizirali zapaženi fenomeni.<sup>17</sup>

Da bi se sustav mogao računalno proučavati, potrebno ga je definirati pomoću četiri značajke. Opis sustava sadrži podatke o osnovnim jedinicama i njihovom broju; početni uvjeti sadrže prostorne koordinate i brzine tih jedinica; potrebno je definirati interakcije među jedinicama te dinamičke jednadžbe kojom će se sustav razvijati kroz vrijeme. Za razvoj dinamičkih jednadžbi može se koristiti klasična ili kvantna mehanika, a osnovna metoda rješavanja je separacija varijabli pomoću kojih se kompleksna diferencijalna jednadžba rastavlja na više jednostavnijih jednadžbi. Sustavi se dodatno pojednostavljaju uvođenjem različitih aproksimacija ovisno o korištenoj metodi. Prema glavnoj podjeli metoda računalne kemije prve su metode polja sila, u kojima se energija elektronskog sustava promatra kao suma parametarskih funkcija nuklearnih koordinata koji opisuju različite deformacije sustava te se oni ugađaju s eksperimentalnim vrijednostima ili rezultatima računa visokih razina teorije. Druge su kvantno mehaničke metode temeljene na rješavanju vremenski neovisne Schrödingerove jednadžbe za sustav od  $N$  jezgara s pripadajućim elektronima da bi se dobila ploha potencijalne energije (engl. *Potential Energy Surface*, PES) kojom se može opisati energija sustava. Poznavanje PES je ključno u analizi molekularne geometrije i dinamike kemijskih reakcija. Danas se za računanje najčešće koriste metode temeljen na teoriji funkcionala gustoće (engl. *Density Functional Theory*, DFT) s obzirom da dobro opisuju i korelaciju elektrona.<sup>17</sup>

### 2.6.1. Teorija funkcionala gustoće

Osnovne kvantno-mehaničke metode koje se primjenjuju za rješavanje Schrödingerove jednadžbe su metode temeljene na Hartree-Fockovoj (HF) teoriji. HF metode temelje se na aproksimaciji da je kretanje jednog elektrona neovisno o kretanju ostalih elektrona te je sustav

opisan prosjekom svih međuelektronskih interakcija. Ovim pristupom zanemaruju se korelacije između elektrona, dajući nepotpunu sliku opisanog sustava. Metode koje su relativno jednako računski zahtjevne, no uključuju korelaciju između atoma, time dajući puno bolje rezultate, su DFT metode. DFT metode se temelje na Kohn i Hohenbergovom dokazu da je osnovno stanje elektronske energije potpuno određeno elektronskom gustoćom. Cilj DFT metoda je dizajnirati funkcional koji će što preciznije povezivati elektronsku gustoću i energiju budući da egzaktni funkcional gustoće nije poznat. Zahvaljujući Kohn-Shamovom pristupu kojim se za rješavanje Schrödingerove jednadžbe uvode tzv. Kohn-Shamove orbitale, povećava se broj varijabli potrebnih za opis sustava, ali se jednako tako pojednostavljuje račun jer je potrebno pronaći samo funkcional za izmjensko-korelacijsku energiju dok se ostali parametri mogu egzaktno izračunati, čineći ga primjenjivim na kemijskim sustavima.<sup>17,18</sup>

Postoji veliki izbor funkcionala kojima se mogu modelirati kvantno-mehanički sustavi. Najčešće se radi o hibridnim funkcionalima (npr. B3LYP) za diskretne molekule. Međutim, za modeliranje periodičkih sustava češće se koriste gradijentom korigirane metode (engl. *generalized gradient approximation*, GGA) koje uključuju derivacije elektronske gustoće u izmjensko-korelacijskom dijelu funkcionala, tako da osim o elektronskoj gustoći, račun je ovisan i o gradijentu elektronske gustoće i poprima oblik Taylorovog reda.<sup>17-19</sup>

Pravilan opis nekovalentnih interakcija bitnih za kristalne sustave zahtijeva dobar opis energije na većoj udaljenosti od jezgre koju neke DFT metode često dobro ne opisuju. Zato se za opise kristalnih sustava koriste dodatne korekcije poput Grimmeovih D3 disperznih interakcija za bolji opis sustava.<sup>20</sup>

### 2.6.2. Odabir osnovnog skupa za analizu sustava

Da bi se opisalo elektronsko stanje molekula u kvantno-mehaničkim metodama proučavane molekulske orbitale opisuju se linearnom kombinacijom poznatih osnovnih funkcija koje zajedno čine osnovni skup. Da bi osnovni skup u potpunosti opisivao sustav trebao bi sadržavati beskonačni broj osnovnih funkcija, što je računalno teško izvedivo za kemijske sustave. Iz tog razloga razvijeni su različiti osnovni skupovi kojima je cilj dobiti što točnije rezultate koristeći što jednostavnije račune uz najmanji potreban broj osnovnih funkcija.<sup>17</sup> Za preciznije račune koriste se kompleksniji osnovni skupovi. Ahlrichevi def2 osnovni skupovi često su preporučeni za DFT račune lakih elemenata (od vodika do kroma u periodnom sustavu) jer postižu rezultate blizu granice točnosti DFT računa.<sup>17,21</sup>

### 2.6.3. Prikaz i proučavanje kristalnih struktura računalnim simulacijama

Metodama računalne kemije moguća su simulacije unutar- i međumolekulskih interakcija koje se mogu korelirati s eksperimentalnim makroskopskim sustavima. Da bi proučavani sustav bio adekvatno prikazan i obrađen računalnim simulacijama potreban je potpun opis sustava. Klasični kvantno-mehanički računi ne uzimaju u obzir periodičnost kristalnih struktura te njihova svojstva i defekte, već analiziraju putanje kretanja atoma pojedinih molekula ili manje sustave molekula poput dimera. Ovakvi sustavi su prikladni za analizu određenih interakcija između molekula ako je održana elektroneutralnost i geometrija kristalne strukture. Za preciznije simulacije potrebno je koristiti algoritme i programe koji proučavaju sustave kristalnih struktura da bi dobivene informacije bile točnije za usporedbu s eksperimentalnim podacima.<sup>22</sup> U ovom radu simuliraju se računi za organske dijelove proučavanih molekula, odabrane fragmente kristalne strukture te za cijelu kristalnu strukturu.

Jedan od takvih programskih paketa je CRYSTAL17<sup>23</sup> koji može provoditi kvantno-mehaničke HF i DFT račune za istraživanje svojstava periodičkih sustava. Temelji se na ekspanziji tzv. kristalnih orbitala  $\psi_i(r; k)$ , valnih funkcija jedne čestice, kao linearne kombinacije Blochovih funkcija  $\theta_\mu(r; k)$ . Blochove funkcije temeljene su na Blochovom teoremu. Blochov teorem koristi simetriju točkine grupe za pojednostavljenje računa periodičkih sustava smanjujući broj jednadžba matrica koje trebaju biti riješene. Generiranje prostorno-simetričnih Blochovih funkcija odvija se pomoću lokalnih funkcija tj. atomskih orbitala, koje su opisane kao linearna kombinacija normiranih funkcija temeljenih na određenom osnovnom skupu. Radi smanjenja broja sporednih funkcija atomske orbitale su grupirane u ljuske određene kvantnim brojevima  $n$  i  $l$ .

$$\psi_i(r; k) = \sum_{\mu} a_{\mu,i}(k) \theta_{\mu}(r; k)$$

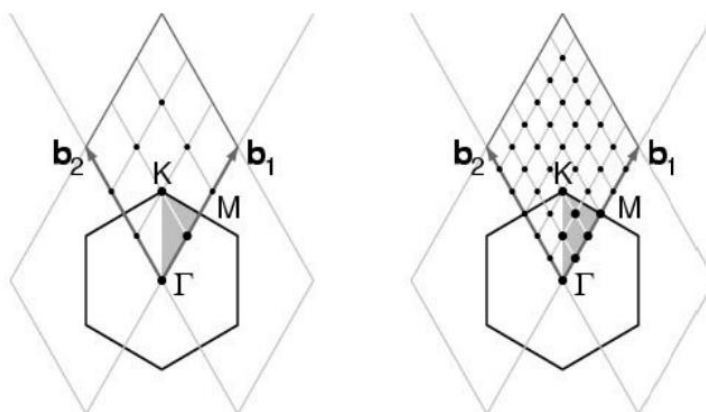
Koeficijenti ekspanzije  $a_{\mu,i}(k)$  računati su rješavanjem jednadžbe matrica za svaki vektor recipročnog prostora  $k$  koristeći tehnike samousklađenog polja (engl. *self consistent field*, SCF).  $S_k$  je matrica prekrivanja preko Blochovih funkcija,  $E_k$  je dijagonalna energija matrice i  $H_k$  je matrica hamiltonijana računata u recipročnom prostoru. Matrica hamiltonijana, računata u direktnom prostoru  $H_g$  Fourierovim transformacijama je dijagonalizirana za svaku vrijednost  $k$  da bi se dobila skupina vlastitih vrijednosti koje opisuju  $H_k$ . Simetrija točkine grupe koristi se za rekonstrukciju hamiltonijana u recipročnom prostoru koji je u potpunosti simetričan u odnosu na operatore prostornih grupa sustava.

$$H_k A_k = S_k A_k E_k$$

$$H_k = \sum_g H_g e^{igk}$$

Temeljeno na Pack-Monkhorstovoj metodi, za generiranje recipročnog prostora koji se sastoji od  $k$  točaka, potrebno je definirati tzv. *shrinking* faktore. Postoje dva glavna *shrinking* faktora.

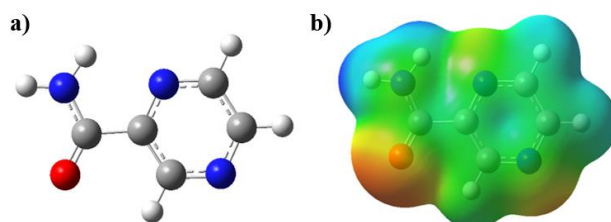
Prvi je IS koji određuje broj točaka  $k$  u recipročnom prostoru za dijagonalizaciju matrice hamiltonijana. U 3D kristalnoj osnovnoj rešetki uzima se uzorak točaka tzv. Pack-Monkhorsova mreža (slika 8.) s baznim vektorima  $\frac{b_1}{is_1}, \frac{b_2}{is_2}, \frac{b_3}{is_3}$  gdje su  $b_1, b_2$  i  $b_3$  vektori recipročne rešetke, a  $is_1, is_2$  i  $is_3$  su cijeli brojevi *shrinking* faktora tj. IS. Neekvivalentne točke uzorka Pack-Monkhorstove mreže  $k_i$ , uzete kao produkt *shrinking* faktora podijeljenih s redom točkine grupe, pripadaju nevodljivoj Brillouinovoj zoni (engl. *Brillouin zone*, BZ) koja koristi vlastite vrijednosti za računanje matrice hamiltonijana. Povećanjem broja IS povećava se Pack-Monkhorsova mreža te je osnovna ćelija bolje opisana, no isto tako se povećava i broj računa koji program mora obraditi, tako da je cilj pronaći vrijednost IS koja će zadovoljavajuće opisati sustav u što kraćem vremenskom roku. Drugi *shrinking* faktor je ISP, koji se koristi u računanju Fermijeve energije i matrice gustoće SCF ciklusa i nije od pretežite važnosti za nevodljive sustave, no uvijek se definira u slučaju da je pretpostavljena loša početna matrica gustoće.<sup>24</sup>



**Slika 8.** Ćelija recipročne rešetke 2D grafita (romb) podijeljena koristeći dvije vrijednosti IS *shrinking* faktora (3 i 6). Heksagon predstavlja Brillouinovu zonu, a sivo obojani dio je nevodljivi dio Brillouinove zone koji sadrži  $k_i$  neekvivalentnih točaka uzorka Pack-Monkhorsove mreže. (Preuzeto i prilagođeno prema ref. 24.)

## 2.7. Analiza međumolekulskih interakcija na temelju elektrostatskog potencijala

Istraživanja su pokazala da se međumolekulske interakcije mogu korelirati s raspodjelom elektronske gustoće između diskretnih molekula te vizualno identificirati najvjerojatnija područja molekula koja mogu stupiti u interakciju promatranjem vrijednosti molekulskog elektrostatskog potencijala (engl. *electrostatic potential*, ESP). Koristeći kvantno-mehaničke račune elektronske strukture molekule moguće je prikazati raspodjelu naboja molekule, odnosno elektrostatskog potencijala. ESP vrijednosti prikazu se na izoplohi elektronske gustoće, odnosno plohi konstantne elektronske gustoće (uobičajeno  $0,002 \text{ e/bohr}^3$ ) koja je vrlo slična van der Waalsovoj plohi (slika 9.). ESP se uobičajeno izražava kao energija (rad) kojeg je potrebno napraviti da bi jedinični (probni) naboj iz beskonačnosti doveli na neku točku plohe, te kumulativno daje uvid u raspodjelu naboja na promatranom području plohe kao posljedicu elektrona i naboja jezgara ispod prikazane plohe. Dobivene vrijednosti elektrostatskog potencijala mogu poslužiti za procjenu najvjerojatnijih mjesta interakcije između molekula ovisno o raspodjeli naboja pojedinih atoma i funkcionalnih skupina u molekulskoj strukturi.<sup>11,25–28</sup>



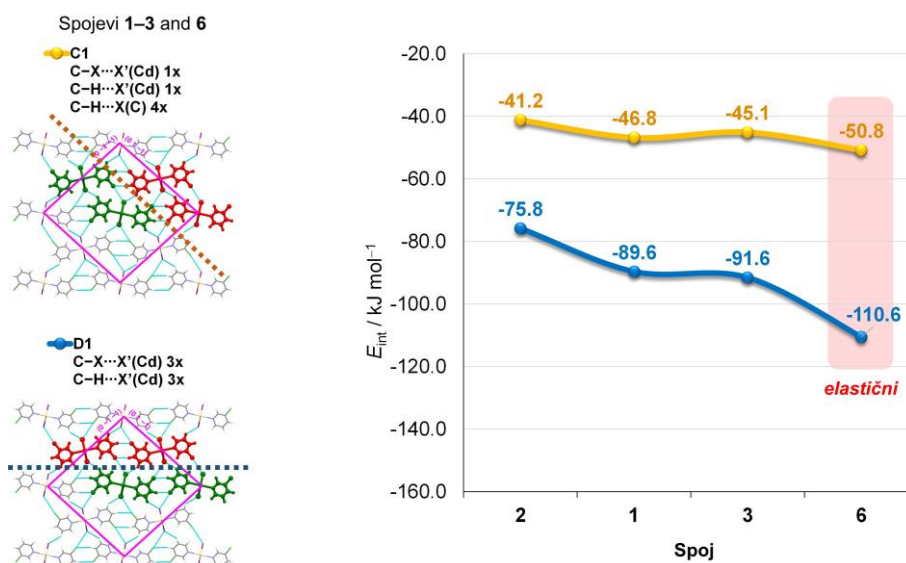
**Slika 9.** (a) Optimizirana geometrija pirazinamida PBE-D3/def2-TZVP razinom teorije. (b) ESP prikazan na izoplohi elektronske gustoće ( $0,002 \text{ e/bohr}^3$ ).

## 2.8. Analiza međumolekulskih interakcija na temelju energija interakcija

Osim elektrostatskog potencijala, međumolekulske interakcije je moguće kvantificirati računanjem energije interakcije pojedinih fragmenata (najčešće dva) iz kristalne strukture koji su uobičajeno povezani neveznom interakcijom od interesa. Energija interakcije između dva fragmenta načelno se može izračunati oduzimanjem energija pojedinih fragmenata od energije kompleksa. Ovakvim proučavanjem djelomičnih energija interakcije fragmenata kristalnih struktura važno je prilikom računa ispraviti grešku superpozicije osnovnog skupa (engl. *basis set superposition error*, BSSE).<sup>29</sup> Ovakva greška uzrokuje umjetno povećanje energija

interakcija između slabo vezanih sustava. Događa se kada monomer ima pristup funkcijama osnovnog skupa drugih molekula u sustavu koje ga umjetno dodatno stabiliziraju. Greška je izraženija što je osnovni skup manji, ali može se ispraviti tzv. CP korekcijom (engl. *counterpoise*, CP). CP korekcijom se od dobivenih energija interakcije oduzmu energije monomera izračunate u uniji osnovnih skupova na geometriji monomera. Ovako je monomer izračunat sa dodatnim funkcijama, ali zanemareni su naboji jezgri i elektroni ostalih molekula u sustavu pri čemu je moguće točnije opisati energiju interakcije.<sup>17</sup>

Ovakvim pristupom moguće je objasniti trendove povezane s različitim mehaničkim odzivom 1D koordinacijskih polimera. U već navedenom radu, računanjem (CP korigiranih) energija interakcija između dvostrukih parova koordinacijskih polimera uočeno je da negativnija energija interakcije povezana s jačom međumolekulskom interakcijom odgovara kristalima koji pokazuju veću elastičnost prije postizanja kritičnog radijusa kada dolazi do njihova pucanja (slika 10.).<sup>8</sup>

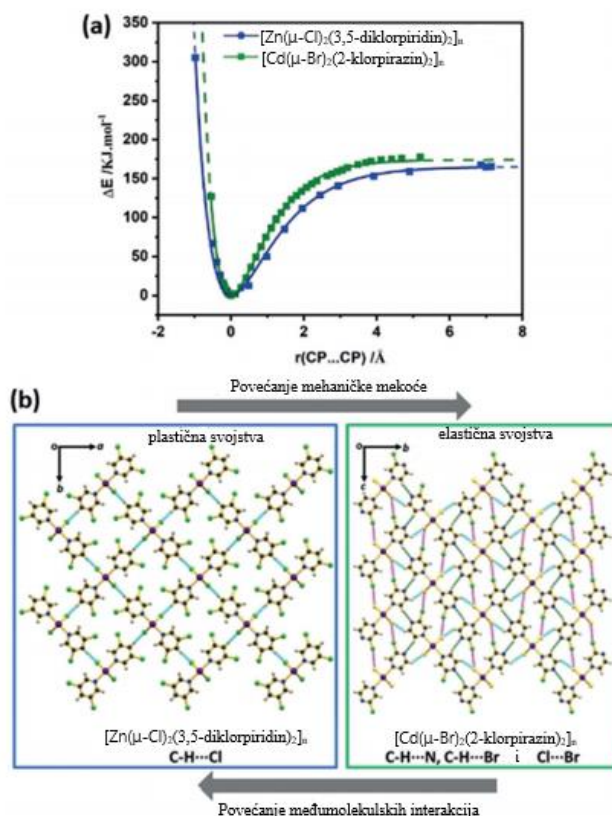


**Slika 10.** Odabrani parovi međumolekulskih parova (crveno-zeleno) iz kristalnog pakiranja paralelno i pod kutem s obzirom na kristalne plohe za  $[\text{CdBr}_2(3\text{-Clpy})_2]_n$  (**1**),  $[\text{CdI}_2(3\text{-Clpy})_2]_n$  (**2**),  $[\text{CdI}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$  (**3**) i  $[\text{CdI}_2(3\text{-Ipy})_2]_n$  (**6**). Izračunate i CP korigirane energije interakcija (M06-2X/DGDZVP) računom. (Prevedeno i prilagođeno prema ref. 8.)

## 2.9. Analiza međumolekulskih interakcija na temelju energijskih profila

Posljednja istraživanja pokazuju da se pritisak uslijed savijanja kristala 1D koordinacijskih polimera ne akumulira nužno unutar samih polimernih lanaca, već između njih, pri čemu dolazi do njihovog pomaka. Jedan od predloženih modela kojim bi se mogla objasniti

mehanička fleksibilnost koordinacijskih polimera je tzv. “*model špageta*“. Prema ovom modelu pritisak na svežanj polimernih lanaca uzrokuje proklizavanje polimernih lanaca okomito na smjer savijanja. Iako model bolje opisuje kristale koji pokazuju plastična svojstva jer podrazumijeva potpuno kidanje međulančanih interakcija, principi analize modela reproducibilni su i za elastične kristale. Za proučavanje modela generirane su plohe potencijalne energije povezane s izotropnim rastezanjem jediničnih ćelija duž osi okomitih na polimerne lance. Dobiveni energijski profil može se opisati Morseovom krivuljom ili potpuno pojednostavljeno, parabolom. Iz obje krivulje se zatim mogu izračunati konstante sila koje opisuju deformaciju jedinične ćelije u određenom smjeru. Ovisno o smjeru deformacije, energijski profili mogu se i izravno povezati s međulančanim interakcijama poput vodikovih i halogenskih veza (slika 11.).<sup>16</sup>



**Slika 11.** (a) Krivulje potencijalne energije  $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})_2(3,5\text{-diklorpiridina})_2]_n$  (plavo) i  $[\text{Cd}(\mu\text{-Br})_2(2\text{-diklorpirazina})_2]_n$  kao funkcije izotropne ekspanzije polimernih lanaca kojima su prilagođene Morseove krivulje,  $r(\text{CP}\cdots\text{CP})$  odgovara ravnotežnoj udaljenosti normiranih metal $\cdots$ metal udaljenosti. (b) Dijagrami molekularnog pakiranja duž osi polimernog lanca s istaknutim interakcijama halogen-halogen (ružičasta), C–H $\cdots$ N (zelena) i C–H $\cdots$ X (plava). (Preuzeto i prilagođeno prema ref. 16.)

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Računalni detalji i postupci

Računalni postupci uključuju modeliranje diskretnih molekula i periodičkih 3D struktura odabranih modelnih sustava.

#### 3.1.1. Modeliranje diskretnih molekula

Kao prvi sustav proučavan je pirazinamid, ligand koji u koordinacijskim polimerima koordinira kadmijev kation. Početne geometrije diskretnih molekula uzete su iz kristalne strukture pomoću programa Mercury 2020.1.<sup>30</sup> Nakon normiranja udaljenosti s atomom vodika, geometrije su spremljene te su na njima napravljeni tzv. *single point* računi i/ili su takve početne geometrije dalje optimizirane programom Gaussian16<sup>31</sup>. Korišten je PBE<sup>19</sup> funkcional u kombinaciji s dva osnovna skupa: def2-SVP<sup>21</sup> i def2-TZVP<sup>21</sup> uz uključene Grimmeove disperzne korekcije D3.<sup>24</sup> Mapiran je elektrostatski potencijal na izoplohu elektronske gustoće (konturna razina 0,002 e/bohr<sup>3</sup>) programom GaussView 6<sup>32</sup> te očitane vrijednosti (preračunate u kJ mol<sup>-1</sup>) na položajima donora i akceptora. Vrijednosti su uspoređene s onima izračunatim u programu CRYSTAL17<sup>23</sup> PBE-D3<sup>19</sup>/pob2-TZVP-rev2<sup>21</sup> razinom teorije.

U programu Mercury iz kristalnih struktura pirazinamida, na temelju prikazanih neveznih interakcija (udaljenost atoma manja od sume van der Waalsovih radijusa) odabrani su sustavi dviju molekula (tzv. dimeri) pirazinamida povezanih vodikovim vezama. Na tako odabranim početnim geometrijama prije i nakon optimizacije izračunate su PBE-D3/def2-SVP i PBE-D3/def2-TZVP razinom teorije energije interakcija bez i s tzv. *counterpoise* (CP) korekcijom prema modelu Boysa i Bernardija<sup>33</sup> kako bi se ispravila greška zbog superpozicije osnovnih skupova (engl. *basis set superposition error*, BSSE).<sup>29</sup>

U nastavku je isti pristup izolacije odabranih modelnih sustava korišten za proučavanje međumolekulskih interakcija odabranih savitljivih koordinacijskih polimera, [CdCl<sub>2</sub>(CONH<sub>2</sub>-pz)<sub>2</sub>] i [CdBr<sub>2</sub>(CONH<sub>2</sub>-pz)<sub>2</sub>]. Pritom su odabrana dva modela, jednostavniji koji uključuje jednostruke parove 1D koordinacijskih polimera (dva polimerna lanca) i složeniji koji uključuje dvostruke parove 1D koordinacijskih polimera (dva puta po dva polimerna lanca). U oba slučaja kombinacije fragmenata od dva i četiri lanca bile su reducirane na tri metalna



središta kako bi što bolje predstavljale beskonačni 1D lanac (tri je odabrano kao optimalni broj metalnih središta na temelju iskustva i literaturnog pregleda<sup>16</sup>). Radi očuvanja elektroneutralnosti i geometrije sustava krajevi ovako predstavljenih koordinacijskih polimera nisu imali oktaedarsku koordinaciju. Korišteni su isti programi i razine teorije za određivanje energija interakcije kao i za dimere pirazinamida.

### 3.1.2. Modeliranje periodičkih struktura

Za obradu kristalnih struktura odabran je DFT pristup uz PBE funkcional uz Grimmeovu korekciju disperznih interakcija<sup>24</sup>. S obzirom da je korišten program CRYSTAL17 odabrana je prilagođena varijanta osnovnog skupa korištena i u Gaussian16 programu, pob-TZVP-rev2<sup>21</sup> (osnovni skup analogan def2-TZVP) preuzet iz baze osnovnih skupova.<sup>34</sup> Recipročan prostor uzorkovan je definiranjem Pack-Monkhorstov *shrinking* faktora u svakom smjeru  $is1=9$ ,  $is2=6$ ,  $is3=3$ .<sup>24</sup> Datoteke (cif format) određenih kristalnih struktura kristala koordinacijskih polimera  $[CdCl_2(CONH_2-pz)_2]$  i  $[CdBr_2(CONH_2-pz)_2]$ , ustupljene su od suradnika s HRZZ projekta *Od oblika do funkcije: fleksibilni kristalni materijali s kontroliranim mehaničkim odzivom* (IP-2019-04-1242) voditeljice izv. prof. dr. sc. Marijane Đaković te su prilagođene programom cif2cell<sup>35</sup> kako bi bile zapisane u prikladnom obliku za računanje u programu CRYSTAL17. Nakon optimizacije geometrije su prikazane programom Moldraw 2.0.<sup>36</sup> gdje su konvertirane za korištenje i obradu u programu Vesta 3.5.<sup>37</sup> Nakon optimizacije početnih geometrija s blažim kriterijima konvergencije, dobivene geometrije su reoptimizirane čvršćim kriterijima konvergencije (tablica 3.). Sva daljnja istraživanja su provedena na optimiziranim strukturama dobivenih primjenom čvršćih kriterija konvergencije.

**Tablica 3.** Korištene vrijednosti određenih kriterija konvergencije optimizacije proučavanih spojeva koristeći DFT metodu uz PBE-D3/pob-TZVP razinu teorije.

kriterij konvergencije	blaži kriteriji	stroži kriteriji
razlika energija između 2 optimizacijska koraka (IG) $ \Delta E  < 10^{-IG}$	7	8
maksimalni RMS gradijenta	0,0003	0,00006
maksimalni RMS pomaka	0,0012	0,00012

Programom Vesta 3.5. izračunate su frakcijske koordinate optimiziranih geometrija, nakon čega su preračunate u kartezijske koordinate. Nakon toga, „simulirano“ je istežanje i skupljanje kristalne rešetke duž glavnih osi ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ), duž ploha definiranih dvjema osima (npr.  $ab$ ,  $ac$ ,  $bc$ ), odnosno duž tri osi ( $abc$ ) izračunavanjem vrijednosti promijenjenih koordinata u odabranim inkrementima. Deformacija duž jedne glavne kristalografske osi mijenjala se u inkrementima za određenu duljinu u Å, dok se za istovremene deformacije duž dviju ili tri osi se mijenjala za određeni postotak početne duljine kristalografske osi. Kartezijske koordinate preračunate su natrag u frakcijske ovisno o deformaciji, učitane u Vesta 3.5 program i konvertirane u formate prikladne za računanje u CRYSTAL17 programu. Svakoj novogeneriranoj strukturi izračunata je *single point* energija te su vrijednosti prikazane i obrađene programom OriginPro 2015.<sup>38</sup> Generirane su Morseove krivulje s pripadajućim parametrima kao ovisnost razlike vrijednosti duljine koordinata od početne vrijednosti u Å ( $X$ ) o *single point* energijama novogeneriranih struktura ( $V(X)$ ), koristeći jednadžbu Morseovog potencijala.

$$V(X) = D_e(1 - e^{-a(X-R_e)})$$

$$k = 2D_e a^2$$

Na kraju su uspoređene vrijednosti izračunatih konstanti sila. Tijekom konverzije struktura između programa bilo je važno obratiti pažnju da generiranjem datoteka ne dolazi do promjene prostornih grupa i nemođificiranih parametara ćelija proučavanih struktura.

S obzirom na to da je vrlo teško modelirati 1D periodičke sustave u programu Gaussian16, mape elektrostatskog potencijala bile su generirane u programu CRYSTAL17 za 1D polimerne lance izvađene iz 3D optimiziranih geometrija (prethodno optimizirane geometrije). Međutim, ne bi li se ispitao utjecaj deformacije lanaca prije i nakon optimizacije, određeni su elektrostatski potencijali i na (neoptimiziranim) geometrijama iz kristalnih struktura, kao i na 1D optimiziranim geometrijama koordinacijskih polimera (ključna riječ POLYMER, ne CRYSTAL). Iako generirani programom CRYSTAL17, izlazne datoteke mogle su se prikazati u GaussView 6 programu u kojem su uobičajenim postupkom očitane vrijednosti elektrostatskog potencijala na donornim/akceptorskim atomima.

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Cilj istraživanja

Dosadašnji radovi u našoj istraživačkoj skupini obuhvatili su eksperimentalno i teorijsko proučavanje mehaničkih svojstava koordinacijskih polimera kadmijevih(II) halogenida s 2-halogenpirazinima<sup>7</sup> i 3-halogenpiridinima<sup>8</sup>. Kao logični nastavak istraživanja krenulo se u pripremu i karakterizaciju 1D koordinacijskih polimera kadmijeva(II) halogenida s pirazinamidom kao ligandom preko kojeg će biti ostvarene vodeće supramolekulske interakcije. Pirazinamid je odabran kao ligand jer njegovi kristali pokazuju plastična svojstva<sup>39</sup> te se htio ispitati utjecaj amidne funkcionalne skupine kao supramolekulskog sintona na supramolekulsku strukturu. Kristali koordinacijskih polimera  $[\text{CdCl}_2(\text{CONH}_2\text{-pz})_2]_n$  i  $[\text{CdBr}_2(\text{CONH}_2\text{-pz})_2]_n$  pripremljeni su, okarakterizirani i određene su im kristalne strukture difrakcijom rendgenskih zraka na jediničnom kristalu (suradnja s izv. prof. dr. sc. Marijanom Đaković i Matejom Pisačić, mag. chem., u sklopu HRZZ projekta *Od oblika do funkcije: fleksibilni kristalni materijali s kontroliranim mehaničkim odzivom* (IP-2019-04-1242).

Spoznaja o važnosti vodikovih veza za elastična svojstva 1D savitljivih kristala igra znatnu ulogu u sintezi spojeva proučavanih u ovom radu. Umjesto supramolekula koje primarno sadrže halogenske funkcijske skupine, u ovom radu proučavano je ponašanje 1D koordinacijskih polimera kadmijeva(II) halogenida s pirazinamidom, u kojima vodikove veze imaju značajno veći utjecaj na slaganje molekula u kristalnoj rešetki, a posljedično i na svojstva proučavanih kristala. Eksperimentalni podaci (stupanj savitljivosti) dobiveni su primjenom sile okomito na smjer pružanja igličastog kristala (slično kao na slici 3) u postupku koji se već pokazao uspješnim za analiziranje svojstava kristala kadmijeva(II)halogenida s 2-halogenpiridinima i 3-halogenpirazinima.

U ovom radu cilj je bio *računalnim metodama* proučiti međumolekulske interakcije 1D koordinacijskih polimera  $[\text{CdCl}_2(\text{CONH}_2\text{-pz})_2]_n$  i  $[\text{CdBr}_2(\text{CONH}_2\text{-pz})_2]_n$  koje bi mogle objašnjavati njihova makroskopska svojstva poput savitljivosti uzrokovane mehaničkim pritiskom. Proučavanjem mapa elektrostatskog potencijala i energija interakcije, nakon usporedbe s eksperimentalnim podacima trebao bi se dobiti detaljniji uvid u ključne međumolekulske interakcije, povezati ih s različitim odzivom kristala na mehanički odziv

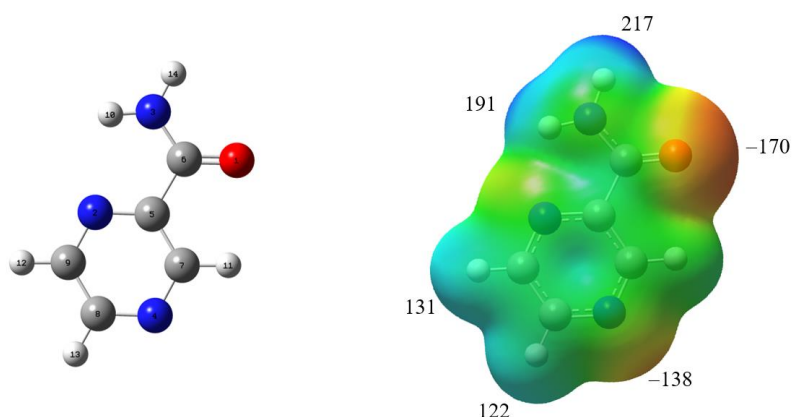
duž njegovih ploha s ciljem dobivanja smjernica za dizajn novih kristala fleksibilnih svojstava.

## 4.2. Analiza međumolekulskih interakcija pirazinamida

### 4.2.1. Elektrostatski potencijal

Na početku analize bilo je potrebno promotriti potencijal nekoordiniranog liganda ka ostvarivanju međumolekulskih interakcija, prvenstveno vodikovih veza. Izračunate su vrijednosti elektrostatskog potencijala mapirane na izoplohu elektronske gustoće ( $0,002 e/\text{bohr}^3$ ) molekule pirazinamida (slika 12.). Mape ESP mogu pokazati područja nastajanja najvjerojatnijih međumolekulskih interakcija u molekuli; to su interakcije između područja najnegativnijih vrijednosti elektrostatskog potencijala (obojana crveno) s područjima najpozitivnijih vrijednosti elektrostatskog potencijala (obojana plavo). Što su razlike u potencijalu veće između crvenih i plavih područja molekule, to je vjerojatnije (ali ne i nužno) postojanje međumolekulskih interakcija između njih.<sup>25</sup> Za pirazinamid primarno su proučavane vodikove veze. Molekuli pirazinamida generirana je ploha ESP za dvije geometrije: neoptimiziranu kao u kristalu i optimiziranu dvama programima; Gaussian16 (na PBE-D3/def2-SVP i PBE-D3/def2-TZVP razinama teorije) i CRYSTAL17 (na PBE-D3/pob-TZVP-rev2 razini teorije) da se ispita: a) utjecaj korištenja različitih programa, b) utjecaj različitih osnovnih skupova (def2-SVP i def2-TZVP) te c) utjecaj optimizacije geometrije iz kristala na vrijednosti elektrostatskih potencijala.

Na molekuli pirazinamida odabrana su područja (atomi) s najvećim i najmanjim ESP vrijednostima (tablice 4. i 5.). Molekula pirazinamida u programu Gaussian16 nakon optimizacije ima manje apsolutne ESP vrijednosti negativnih atoma (kisik i dušik), a veće vrijednosti pozitivnih atoma vodika. Usporedbom dva osnovna skupa, def2-TZVP daje pozitivnije ESP vrijednosti svih atoma pirazinamida od def2-SVP osnovnog skupa. U usporedbi s rezultatima programa Gaussian16, program CRYSTAL17 daje veće apsolutne ESP vrijednosti svih proučavanih atoma pirazinamida. Razlike između ESP vrijednosti normiranih i nenormiranih struktura su minimalne, a nakon optimizacije geometrije izračunate apsolutne ESP vrijednosti su manje nego kod neoptimiziranih geometrija. Očekivano, oba programa i sve korištene metode daju kisik amidne skupine s najnegativnijom ESP vrijednosti, a vodik koji se nalazi na atomu dušika amidne skupine (H14) s najpozitivnijom ESP vrijednost.



**Slika 12.** Optimizirana geometrija pirazinamida na PBE-D3/def2-TZVP razini teorije. ESP (u  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) mapiran na izoplohu elektronske gustoće ( $0,002 \text{ e/bohr}^3$ ).

**Tablica 4.** ESP vrijednosti odabranih atoma pirazinamida (u  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) izračunate PBE-D3 metodom uz def2-SVP i def2-TZVP osnovne skupove u programu Gaussian16.

struktura	kristalna		optimizirana	
	def2SVP	def2TZVP	def2SVP	def2TZVP
O1	-180	-176	-174	-171
N4	-149	-140	-147	-138
H10	178	199	169	191
H12	114	130	117	131
H13	106	121	108	122
H14	200	223	195	217

**Tablica 5.** ESP vrijednosti odabranih atoma pirazinamida (u  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) na različitim geometrijama izračunate PBE-D3/pob2-TZVP-rev2 razinom teorije u programu CRYSTAL17.

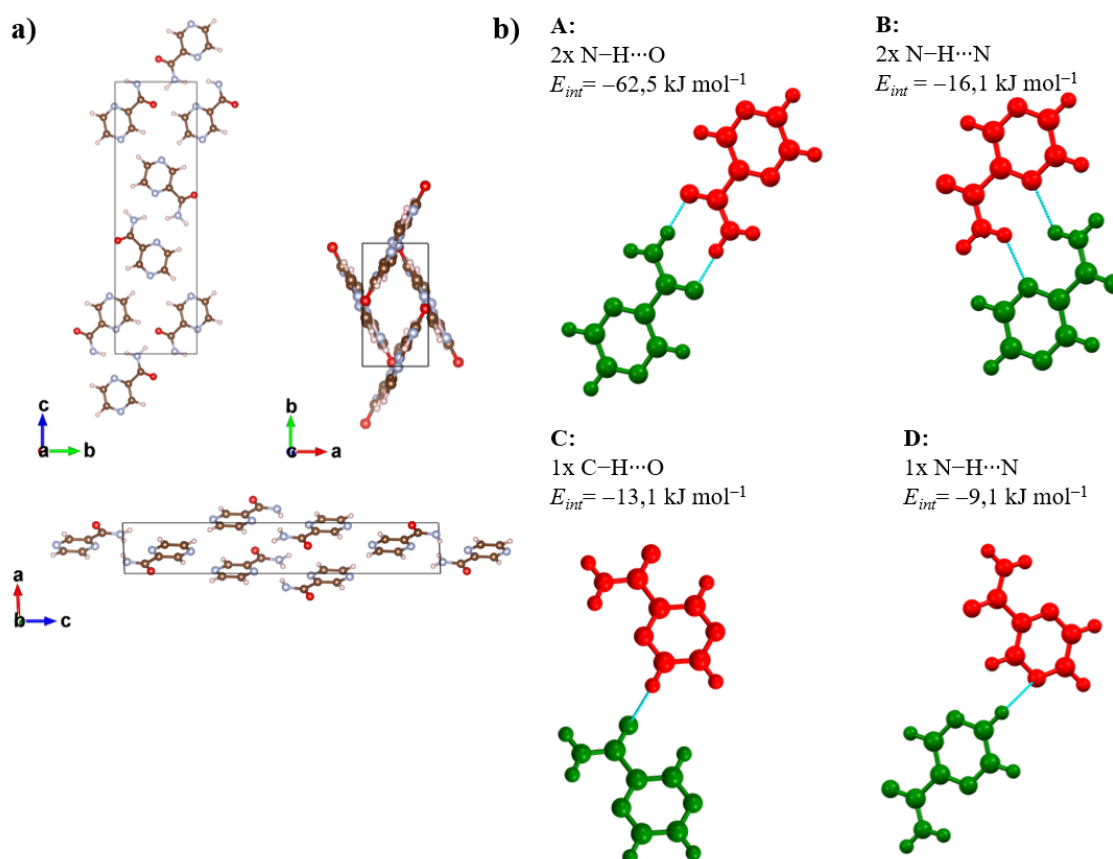
struktura	kristalna	kristalna-normirana	optimizirana	optimizirana-normirana
O1	-182	-182	-180	-180
N4	-147	-147	-145	-145
H10	209	209	200	198
H12	138	138	141	141
H13	129	129	133	133
H14	237	237	232	232

#### 4.2.2. Energija međumolekulskih interakcija

Zatim su iz kristalne strukture pirazinamida „izrezani“ dimeri za koje se programom Mercury odredilo da sadrže određenu međumolekulsku interakciju (slika 13.). Dimeri su optimizirani na istoj razini teorije kao i monomer pirazinamida te su im određene energije interakcije uz tzv. *counterpoise* korekciju (CP) kako bi se smanjila greška uzrokovana superpozicijom osnovnih skupova. Energije interakcija (bez i s uključenom BSSE korekcijom izračunatom CP metodom) analizirane su programom Gaussian16 na neoptimiziranoj (krstalnoj) i optimiziranoj (u CRYSTAL17 programu) geometriji odabranih dimera kako bi se promotrio utjecaj optimizacije i korištenja različitih osnovnih skupova na dobivene vrijednosti (tablica 6. i 7.).

Najveću energiju interakcije ( $E_{\text{int}} = -62,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) pokazuje dimer **A** koji sadrži dvije N–H···O vodikove veze, što je očekivano ako se uzme u obzir da atomi kisika i vodika između kojih nastaje vodikova veza ujedno pokazuju najveću razliku izračunatih ESP vrijednosti u molekuli. Sljedeći po redu je dimer **B** ( $E_{\text{int}} = -16,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) s dvije N–H···N vodikove veze između pirazinskog prstena i amidne funkcijske skupine. Dimer **C** ( $E_{\text{int}} = -13,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) sadrži C–H···O vodikovu vezu koja nema veliku energiju interakcije zbog manje ESP vrijednosti atoma vodika. Dimer **D** ( $E_{\text{int}} = -9,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) sadrži C–H···N vodikovu vezu, ali je interakcija sveukupno manja što se slaže i s izračunatim ESP vrijednostima. U daljnjim usporedbama dimeri koji sadrže C–H···O i C–H···N vodikovu vezu, dimer **C** i **D**, izostavljeni su iz analiza.

Usporedbom korištenih osnovnih skupova, apsolutne vrijednosti energija interakcije puno su negativnije (jače interakcije) za def2-SVP od def2-TZVP prije CP korekcije. CP korekcija znatno utječe na vrijednosti energija interakcije def2-SVP osnovnog skupa. Nakon CP korekcije, razlike u energijama između dva osnovna skupa su znatno manje, def2-SVP pokazuje malo veće apsolutne vrijednosti energija dimera **A**, **B** i **D**, dok za dimer **C** def2-TZVP ima malo veću apsolutnu vrijednost energije. Nakon optimizacije izračunate su energije interakcija samo dominantnih dimera **A** i **B**, kod dimera **C** i **D** optimizacijom dolazi do prevelike deformacije da bi energije interakcije prije i nakon optimizacije bile usporedive. Optimizirane geometrije, neovisno o osnovnom skupu, pokazivale su negativnije vrijednosti energija interakcije zbog dodatne relaksacije koja dolazi optimizacijom geometrija. Dimer **A** i dalje odgovara jačoj interakciji u usporedbi s dimerom **B**.



**Slika 13.** a) Pakiranje molekula u kristalnoj strukturi pirazinamida. (b) Osnovni načini interakcije u kristalnim strukturama dimera molekula pirazinamida i odgovarajuće energije interakcija nakon CP korekcije izračunate PBE-D3/def2-TZVP razinom teorije.

**Tablica 6.** Vrijednosti energija interakcija (u  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) odabranih dimera (A, B, C i D) pirazinamida prije i nakon CP korekcije izračunatih PBE-D3 metodom uz def2-SVP i def2-TZVP osnovne skupove u programu Gaussian16.

osnovni skup dimer	def2-SVP				def2-TZVP			
	A	B	C	D	A	B	C	D
nekorigirana	-81,7	-29,1	-19,0	-13,3	-64,7	-18,1	-13,9	-9,9
CP korigirana	-64,6	-18,2	-12,6	-9,2	-62,5	-16,1	-13,1	-9,1

**Tablica 7.** Vrijednosti energija interakcija (u kJ mol<sup>-1</sup>) na različitim geometrijama (kristalna i otpimizirana u CRYSTAL17) odabranih dimera (**A** i **B**) pirazinamida prije i nakon CP korekcije izračunate PBE-D3 metodom uz def2-SVP i def2-TZVP osnovne skupove u programu Gaussian16.

dimer	A				B			
	kristalna		optimizirana		kristalna		optimizirana	
osnovni skup	def2-SVP	def2-TZVP	def2-SVP	def2-TZVP	def2-SVP	def2-TZVP	def2-SVP	def2-TZVP
nekorigirana	-81,7	-64,7	-93,3	-72,6	-29,1	-18,1	-41,8	-27,0
CP korigirana	-64,6	-62,5	-74,7	-70,3	-18,2	-16,1	-29,5	-24,9

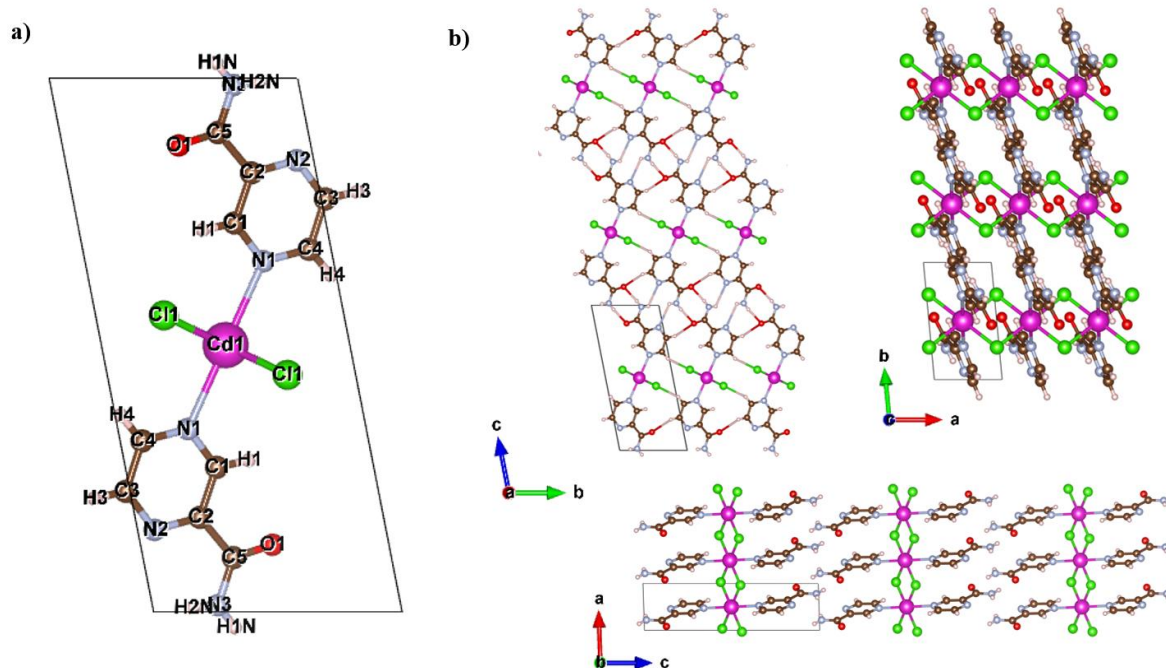
### 4.3. Proučavani spojevi

Proučavana su dva kristalna koordinacijska polimera kadmijeva(II)halogenida s pirazinamidom, [CdCl<sub>2</sub>(CONH<sub>2</sub>-pz)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**1**) i [CdBr<sub>2</sub>(CONH<sub>2</sub>-pz)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**2**), čija su kristalne strukture prethodno određene. Parametri ćelije prikazani su u tablici 8., a strukturne jedinice i kristalni sustavi vizualizirani su u programu Vesta 3.5.<sup>36</sup> (slike 14. i 15.). Spojevi su izostrukturalni s jednom molekulom u jediničnoj ćeliji. Metalna središta, atomi kadmija(II) premošteni su halogenidnim ionima (Cl, Br) te su na njih vezana dva pirazinamida u *trans* konfiguraciji. Oba koordinacijska spoja zadovoljavaju uvjet da trebaju sadržavati jednu kratku os duljine otprilike 4Å i strukturno su slični prethodno opisanim spojevima 1D fleksibilnih koordinacijskih polimera kadmijeva(II) halogenida s 2-halogenpirazinskim<sup>7</sup> i 3-halogenpiridinskim<sup>8</sup> ligandima. Prostorni raspored 1D koordinacijskih polimera u kristalnoj strukturi uvjetovan je N–H···O vodikovim vezama amidnih funkcijskih skupina pirazinamida za koje se prethodno prilikom analize diskretnih molekula pirazinamida pokazalo da su dominantne interakcije u pakiranju. Na prostorni raspored još utječu i slabije interakcije N–H···N, C–H···O i C–H···X(Cd) vodikovih veza.

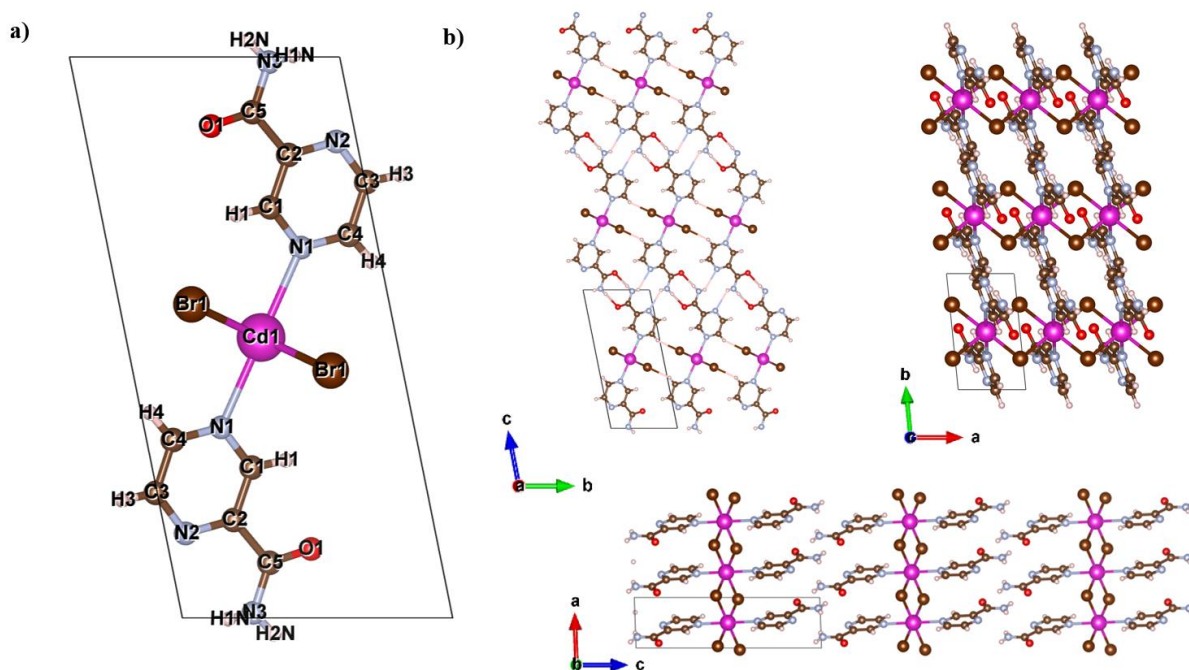
**Tablica 8.** Parametri kristalnih ćelija proučavanih spojeva.

spoj	prostorna grupa	parametri jedinične ćelije					
		<i>a</i> / Å	<i>b</i> / Å	<i>c</i> / Å	<i>α</i> / °	<i>β</i> / °	<i>γ</i> / °
[CdCl <sub>2</sub> (CONH <sub>2</sub> -pz) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	P $\bar{1}$	3,73990	6,57010	14,29230	100,9840	90,8650	95,0790
[CdBr <sub>2</sub> (CONH <sub>2</sub> -pz) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	P $\bar{1}$	3,84580	6,76840	14,27740	101,2430	90,8460	95,4970





**Slika 14.** (a) Struktura molekule  $[\text{CdCl}_2(\text{CONH}_2\text{-pz})_2]_n$  i (b) motivi pakiranja polimernih lanaca u kristalu  $[\text{CdCl}_2(\text{CONH}_2\text{-pz})_2]_n$  prikazani duž tri kristalografske osi.



**Slika 15.** (a) Struktura molekule  $[\text{CdBr}_2(\text{CONH}_2\text{-pz})_2]_n$  i (b) motivi pakiranja polimernih lanaca u kristalu  $[\text{CdBr}_2(\text{CONH}_2\text{-pz})_2]_n$  prikazani duž tri kristalografske osi.

## 4.4. Analiza međumolekulskih interakcija koordinacijskih polimera

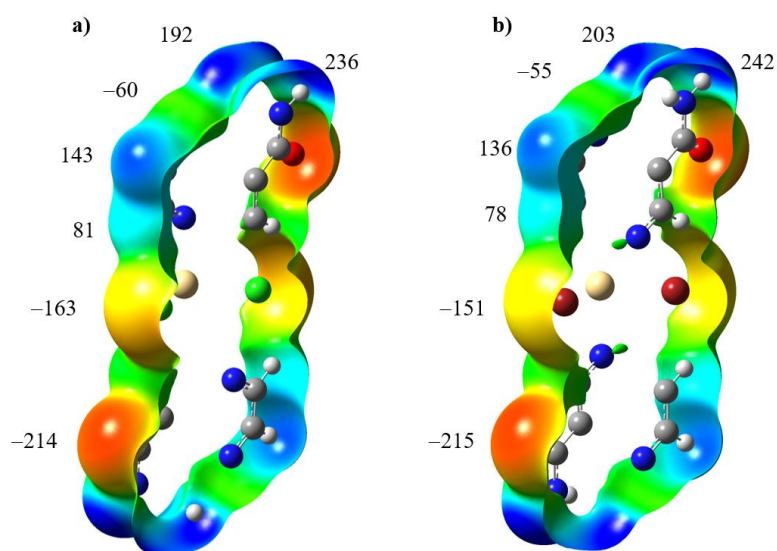
### 4.4.1. ESP analiza 1D polimernih lanaca

Uspoređene su vrijednosti elektrostatskih potencijala izračunate na četirima geometrijama koje odgovaraju četirima uobičajenim pristupima koji se koriste u literaturi. Geometrije na kojima se računaju ESP vrijednosti mogu biti jednake onima iz kristalne strukture s nenormiranim i normiranim vezama s vodicima ili odgovarati geometriji 3D optimizirane strukture, odnosno 1D optimiziranog polimernog lanca. U slučaju 3D optimizirane geometrije lanci „osjećaju“ interakciju okolnih lanaca u kristalnoj strukturi, dok u slučaju 1D optimizacije jedan polimerni lanac je izoliran od ostalih.

Sve izračunate vrijednosti elektrostatskog potencijala prikazane su na izoplohi elektronske gustoće  $0,002 \text{ e/bohr}^3$  (tablica 9. i slika 16.) za spojeve  $[\text{CdCl}_2(\text{CONH}_2\text{-pz})_2]_n$  (**1**) i  $[\text{CdBr}_2(\text{CONH}_2\text{-pz})_2]_n$  (**2**). Iako se apsolutne vrijednosti razlikuju, trendovi su jednaki bez obzira na korištenu geometriju 1D polimernog lanca (tablica 9.). U nastavku su komentirane samo vrijednosti ESP na 1D optimiziranoj geometriji. Najveća razlika u elektrostatskom potencijalu odgovara razlici između karbonilnog kisika amidne skupine ( $-214$ ,  $-215$ ) i amidnog vodika ( $236$ ,  $242$ ) što ukazuje na najjaču interakciju, vodikovu vezu  $\text{N-H}\cdots\text{O}$ . Navedeno se također slaže s trendom izračunatim za slobodni pirazinamidni ligand. Spoj **1** ima negativniji ESP na atomu klora ( $-163$ ) i pozitivniji na atomu vodika ( $81$ ) nego što spoj **2** ima na atomu broma ( $-151$ ) i atomu vodika ( $78$ ), pa bi se moglo zaključiti da ostvaruje jaču interakciju:  $\text{C-H}\cdots\text{X}(\text{Cd})$  jača kod spoja **1**, nego kod spoja **2**. Za atome koji tvore  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  vodikovu vezu (kisik i vodik) kada se proučavaju vrijednosti optimiziranog 1D polimernog lanca spoj **1** je imao manje apsolutne ESP vrijednosti od spoja **2** što bi značilo da je ta vodikova veza trebala biti jača kod spoja **2** od spoja **1**. Izgleda da slabe vodikove veze  $\text{C-H}_3\cdots\text{O}_1$  i  $\text{N-H}\cdots\text{N}_2$  ne ovise značajno o vrsti halogenida u spoju, jer atomi  $\text{H}_3$  ( $143$ ,  $136$ ) i  $\text{N}_2$  ( $-60$ ,  $-55$ ) imaju veće apsolutne vrijednosti kod spoja **1**, a  $\text{N-H}$  ( $192$ ,  $203$ ) i  $\text{O}_1$  ( $-214$ ,  $-215$ ) su veće kod spoja **2**.

**Tablica 9.** ESP vrijednosti odabranih atoma proučavanih koordinacijskih polimera (u kJ mol<sup>-1</sup>) na različitim geometrijama izračunate PBE-D3/pob2-TZVP-rev2 razinom teorije u programu CRYSTAL17.

spoj	struktura	$E(\text{atom})/\text{kJ mol}^{-1}$						
		O1	H2N	H1N	X(Cd)	H4	H3	N2
[CdCl <sub>2</sub> (2-CONH <sub>2</sub> pz) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	iz 1D optimizirane	-214	192	236	-163	81	143	-60
	iz 3D optimizirane	-247	226	245	-199	69	118	-74
	kristalna	-235	180	235	-188	83	138	-64
	kristalna-normirana	-244	190	249	-187	79	129	-56
[CdBr <sub>2</sub> (2-CONH <sub>2</sub> pz) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	iz 1D optimizirane	-215	242	203	-151	78	136	-55
	iz 3D optimizirane	-242	245	226	-181	68	119	-71
	kristalna	-232	230	198	-172	81	133	-69
	kristalna-normirana	-238	237	219	-171	77	127	-60

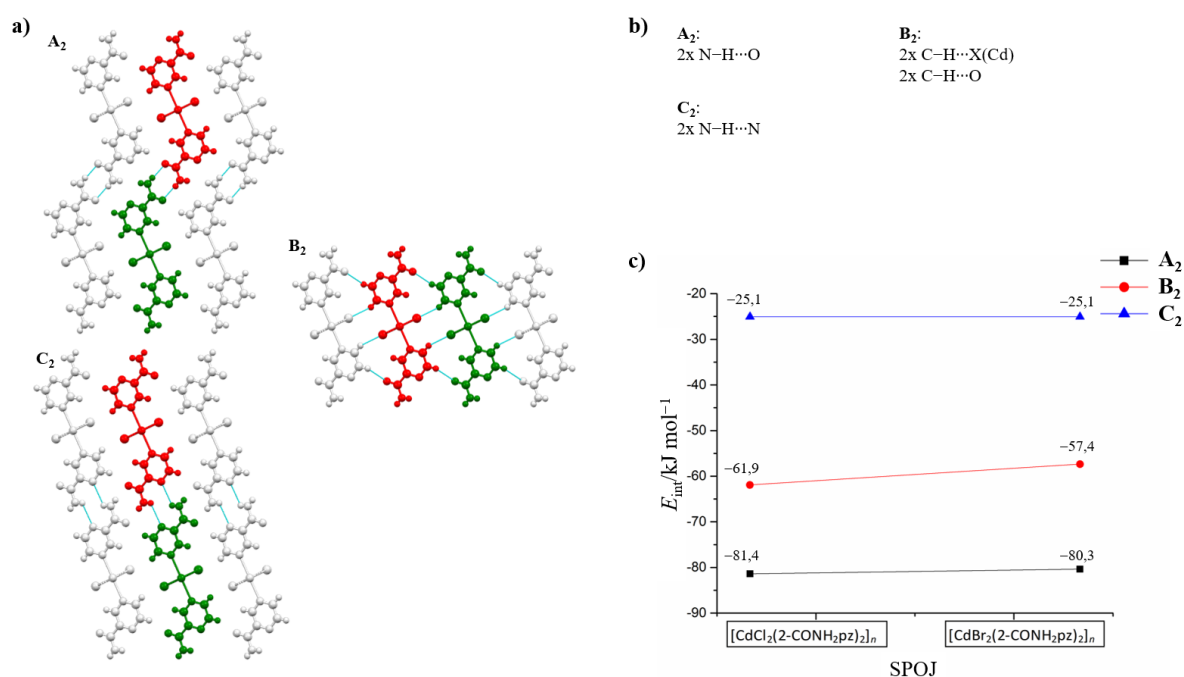


**Slika 16.** ESP (u kJ mol<sup>-1</sup>) prikazan na izoplohi elektronske gustoće (0,002 e/bohr<sup>3</sup>) ponavljajuće jedinice 1D polimernog lanca spojeva **1** (a) i **2** (b) optimiziranog programom CRYSTAL17 na PBE-D3/pob-TZVP-rev2 razini teorije.

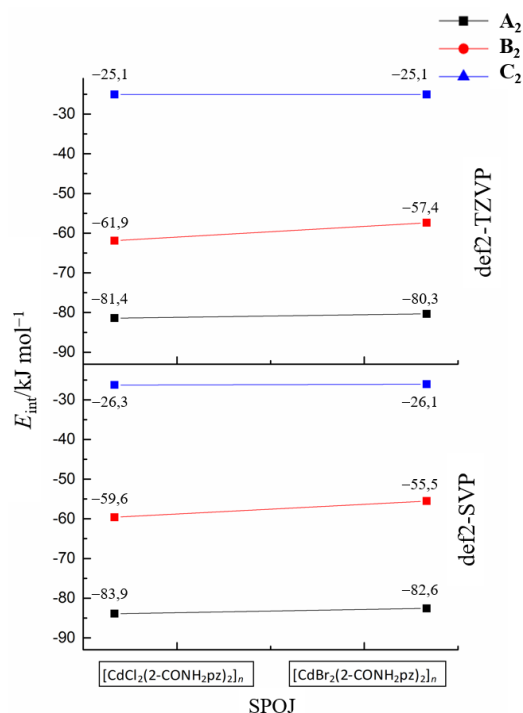
#### 4.4.2. Energije međumolekulskih interakcija odabranih fragmenata

Na temelju riješenih kristalnih struktura spojeva **1** i **2** pretpostavilo se da su polimerni lanci u kristalnoj strukturi primarno povezani vodikovim vezama N–H···O, N–H···N, C–H···O i C–H···X(Cd). Proučavani su fragmenti koji su sadržavali jednostruke i dvostruke parove polimernih lanaca spojeva **1** i **2** (slike 17. i 19. te tablice D1 i D2)

Najjačom interakcijom (negativnija vrijednost  $E_{\text{int}}$ ) kod jednostrukih parova (interakcija između crvenog i zelenog fragmenta, slika 17.) pokazala se vodikova veza N–H···O (interakcija **A**<sub>2</sub>). Za svaki od proučavanih jednostrukih parova, interakcija je otprilike jednaka (**A**<sub>2</sub>) ili jača (**B**<sub>2</sub> i **C**<sub>2</sub>) kod spoja **1** u usporedbi sa spojem **2**. Korigirane energije interakcija izračunate def2-SVP osnovnim skupom su negativnije od onih izračunatih def2-TZVP osnovnim skupom, što potvrđuje jednaki trend kao i kod analize energija interakcija dimera pirazinamida (slika 18). U daljnjoj analizi korištene su energije izračunate def2-TZVP osnovnim skupom. Najjačom interakcijom u oba spoja pokazala se ona koja uključuje dvije N–H···O vodikove veze kao što je bilo i očekivano. Ova interakcija gotovo ne ovisi o premošćujućem halogenom atomu vezanom na metalan središta (u spoju **1** je  $E_{\text{int}} = -81,4$  kJ mol<sup>-1</sup>, a u spoju **2**  $E_{\text{int}} = -80,3$  kJ mol<sup>-1</sup>) što ukazuje na robusnost ovog supramolekulskog motiva. Razlika ne postoji ni za N–H···N vodikovom vezom povezane molekulske parove. Očekivano, veza C–H···X(Cd) s različitim halogenidnim atomom najviše se razlikuje, u slučaju klora u spoju **1** interakcija je jača ( $E_{\text{int}} = -61,9$  kJ mol<sup>-1</sup>), nego u spoju **2** s bromom ( $E_{\text{int}} = -57,4$  kJ mol<sup>-1</sup>)



**Slika 17.** (a) Jednostruki parovi fragmenata izolirani iz kristalnih struktura proučavanih spojeva **1** i **2**. (b) Oznake međumolekulskih interakcija između fragmenata. (c) Energije interakcija (uključena CP korekcija) za prikazane jednostruke parove spojeva **1** i **2** izračunate PBE-D3/def2-TZVP metodom u programu Gaussian 16.

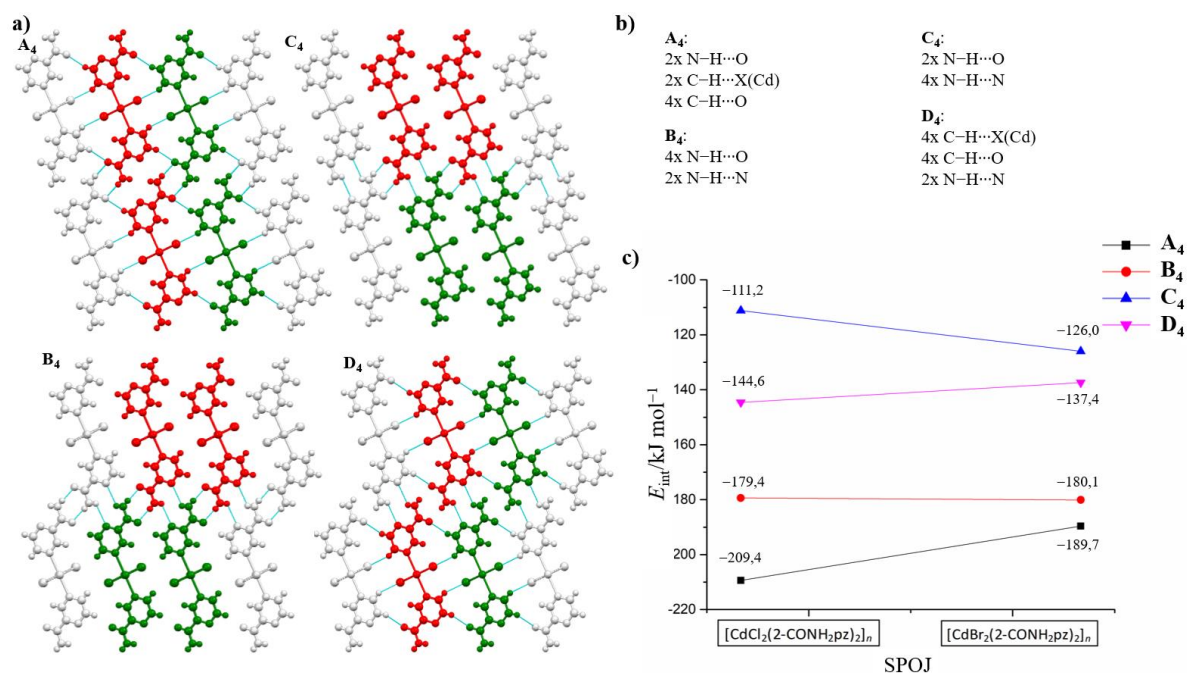


**Slika 18.** Energije interakcija (uključena CP korekcija) jednostrukih parova spojeva **1** i **2** izračunate PBE-D3 metodom uz def2-SVP i def2-TZVP osnovne skupove u programu Gaussian16.

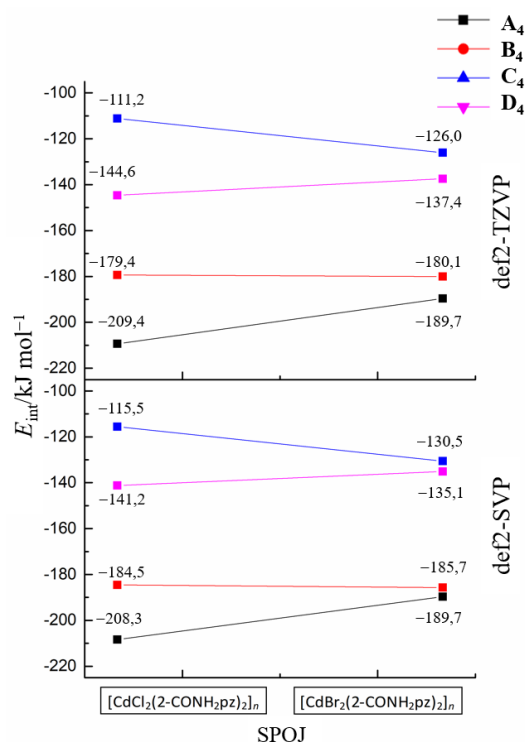
Analizom energija interakcija jednostrukih parova nametnulo se pitanje je li ovakav pojednostavljen model dovoljan za ispravan opis međumolekulskih interakcija u cijelom kristalu. Iz navedenog razloga odabran je pristup u kojem su izračunate energije interakcija između dvostrukih parova molekula spojeva **1** i **2** (između crvenih i zelenih fragmenata, slika 18.). Interakcije **B**<sub>4</sub> i **C**<sub>4</sub> su vrlo slične, samo se radi o pomaku za jednu molekulu duž linije interakcije. Slično vrijedi i za interakcije **A**<sub>4</sub> i **D**<sub>4</sub>. Jakost interakcija slabi u nizu **A**<sub>4</sub>>**B**<sub>4</sub>>**D**<sub>4</sub>>**C**<sub>4</sub>. Na jakost interakcija ne utječe samo broj neveznih interakcija, nego i vrsta. Tako su najjače interakcije one koje uključuju veći broj jakih N–H···O vodikovih veza (**A**<sub>4</sub> i **B**<sub>4</sub>). Važno je zamijetiti da fragment **A**<sub>4</sub>, iako ima manje neveznih interakcija od fragmenta **D**<sub>4</sub>, pokazuje negativniju vrijednost energija interakcije, primarno sadrži N–H, a ne C–H donore vodikovih veza. Kada se usporede slične vrste interakcija za spoj **1** i spoj **2**, najveće su promjene za **A**<sub>4</sub> ( $\Delta E_{\text{int}}(\mathbf{1-2}) = -19,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) i **D**<sub>4</sub> ( $\Delta E_{\text{int}}(\mathbf{1-2}) = -7,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) u kojima je prisutna C–H···X(Cd) nevezna interakcija, što ukazuje da klor stvara jače interakcije između molekula, te da je duž ovakvog načina slaganja polimernih lanaca najveća razlika između spojeva s različitim halogenidima. Međutim, spoj **2** ostvaruje jaču interakciju od spoja **1** za **C**<sub>4</sub>

( $\Delta E_{\text{int}}(\mathbf{1}-\mathbf{2}) = +14,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) gdje su ujedno i najslabije nevezne interakcije, a za fragment **B<sub>4</sub>** ( $\Delta E_{\text{int}}(\mathbf{1}-\mathbf{2}) = -0,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) izračunate su podjednake vrijednosti. Zanimljivo je da kumulativno gledano interakcije **B<sub>4</sub>** i **C<sub>4</sub>** koje kada se zbroje sadrže jednaki broj vodikovih veza oba tipa i opisuju pomak slojeva duž iste linije u spojevima **1** i **2** pokazuju jaču interakciju za spoj **2** s bromom.

Usporedbom osnovnih skupova (slika 20.) primjećuju se suprotni trend,  $E_{\text{int}}$  izračunate def2-SVP osnovnim skupom negativnije su za N-H...O i N-H...N, dok su za C-H...X(Cd) vezane fragmente pozitivnije u usporedbi s onima izračunatim def2-TZVP osnovnim skupom. Može se zaključiti da odabir osnovnog skupa najviše utječe na interakcije koje uključuju halogene atome.



**Slika 19.** (a) Dvostruki parovi fragmenata izoliranih iz kristalnih struktura spojeva **1** i **2**. (b) Oznake i popis međumolekulskih interakcija između fragmenata. (c) Energije interakcija (uključena CP korekcija) za prikazane jednostruke parove spojeva **1** i **2** izračunate PBE-D3/def2-TZVP razinom teorije u programu Gaussian16.



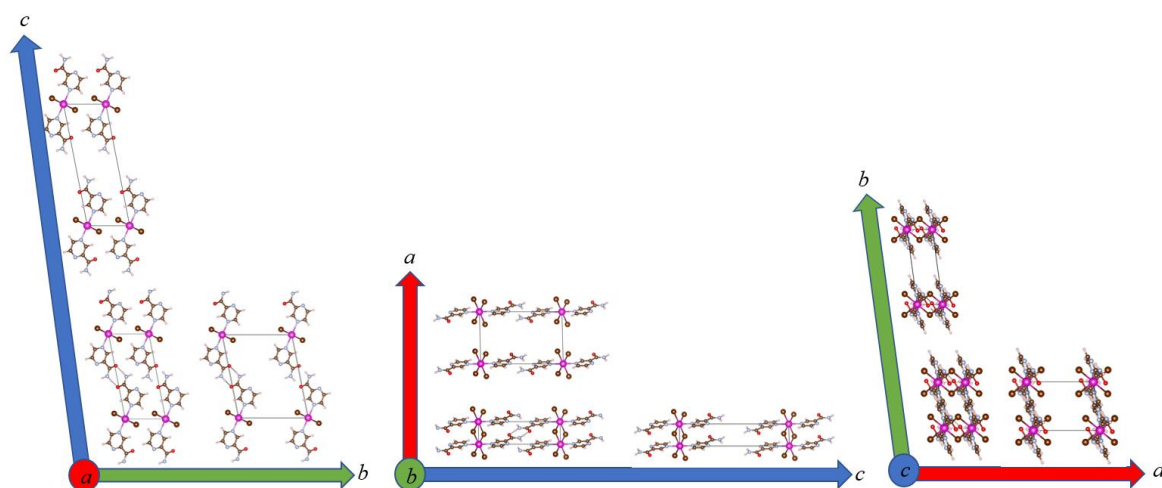
**Slika 20.** Energije interakcija (uključena CP korekcija) jednostrukih parova spojeva **1** i **2** izračunate PBE-D3 metodom uz def2-SVP i def2-TZVP osnovne skupove u programu Gaussian16.

#### 4.5. Zaključci na temelju ESP analiza i izračunatih energija interakcija

Iz rezultata ESP analize 1D koordinacijskih polimera i energije interakcije fragmenata može se zaključiti da su kod spoja **1** jače interakcije koje uključuju halogenid od spoja **2**. Pokazalo se da prisutnost halogenida utječe i na međusobne interakcije supramolekulskih liganada. Amidni protoni pirazinamida spoja **2** optimiziranih 1D polimernih lanaca imali su veće ESP vrijednosti (pozitivnije) od istih atoma spoja **1**, što se dobro slaže s negativnijim vrijednostima energija interakcija fragmenta **C4** s najvećim udjelom N–H···N vodikovih veza u spoju **2**. Ovakav zaključak nije moguće provesti u analizi manjeg fragmenta **C2**, vjerojatno zato što takav jednostavni model od samo dvije molekule nije dovoljno velik. Interakcije koje najviše utječu na ponašanje spojeva **1** i **2** su N–H···O i C–H···X(Cd) vodikove veze. Usporedbom dva osnovna skupa može se zaključiti kako def2-TZVP daje nešto pozitivnije ESP vrijednosti u usporedbi s def2-SVP osnovnim skupom, ali je zbog veličine def2-TZVP osnovnog skupa i CP korekcija puno manja. Odabir osnovnog skupa ponajviše utječe na interakcije koje sadrže halogenidne atome. Iako def2-TZVP osnovni skup da je ujednačenije rezultate, isti se trendovi mogu dobiti i manjim def2-SVP osnovnim skupom.

#### 4.6. Analiza energijskih profila dobivenih deformacijama jediničnih ćelija

U literaturnom pregledu opisan je jedan od modela savijanja fleksibilnih koordinacijskih polimera, tzv. “*model špageta*“ prema kojem početni pritisak vodi ka klizanju lanaca 1D koordinacijskih polimera u smjeru okomitom na savijanje i kasnije međusobnom ispreplitanju pomaknutih lanaca.<sup>16</sup> U ovakvom modelu mora doći do pucanja međumolekulskih interakcija između lanaca koordinacijskih polimera i njihovom udaljavanju. Generiranje ploha potencijalne energije povezanih s izotropnim i/ili anizotropnim deformacijama (rastezanje i sažimanje) jedinične ćelije može dati dodatni uvid u jakost i smjer interakcija među koordinacijskim polimerima. Proučavanje energijskih profila, odnosno promjene energije jedinične ćelije u odnosu na udaljenost između koordinacijskih polimera, provedeno je u ovom radu. Generirane su plohe potencijalne energije, ne samo deformacija jediničnih ćelija duž osi okomitih na smjer 1D polimernih lanaca, već (a) duž sve tri pojedinačne osi, (b) duž svih kombinacija dvije osi istovremeno i (c) duž sve tri osi istovremeno (slika 21.). Dobiveni energijski profili opisani su krivuljama Morseovog potencijala da bi se odredile konstante sila i ustanovilo kako deformacija kristalne ćelije utječe na njenu energiju. Cilj ovog pristupa bilo je istražiti najvjerojatnije smjerove deformacija jedinične ćelije radi lakšeg razumijevanja odziva kristala na vanjski mehanički podražaj.

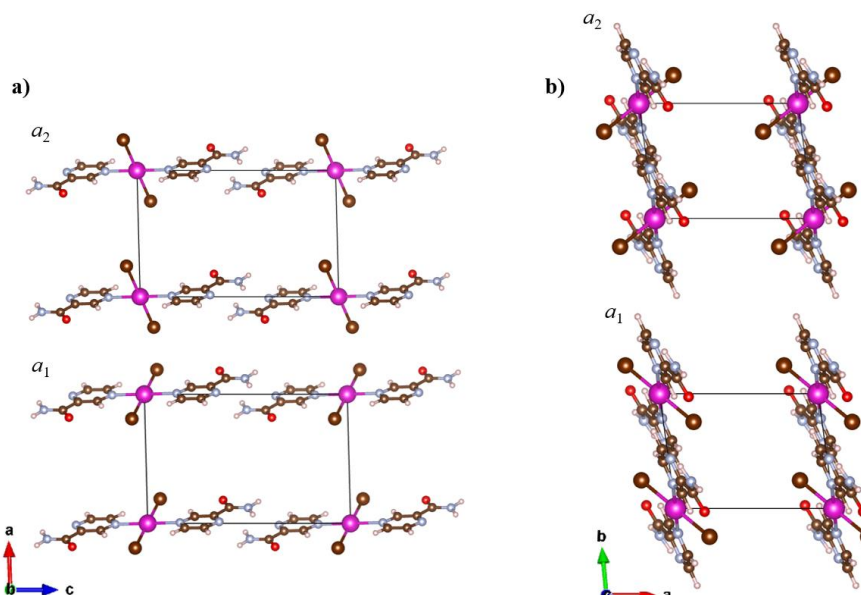


**Slika 21.** Deformacija jediničnih ćelija proučavanih spojeva **1** i **2** duž mijenjanjem udaljenosti između koordinacijskih polimera duž kristalografskih osi *a*, *b* i *c*.

Deformacija duž osi *b* i *c* ne uključuje cijepanje veza unutar lanca 1D koordinacijskog polimera. Međutim, deformacijom duž kristalografske osi *a* dolazi do pucanja veze metalnih središta i premošćujućih halogenidnih atoma u *trans* položaju koje je moguće provesti na dva



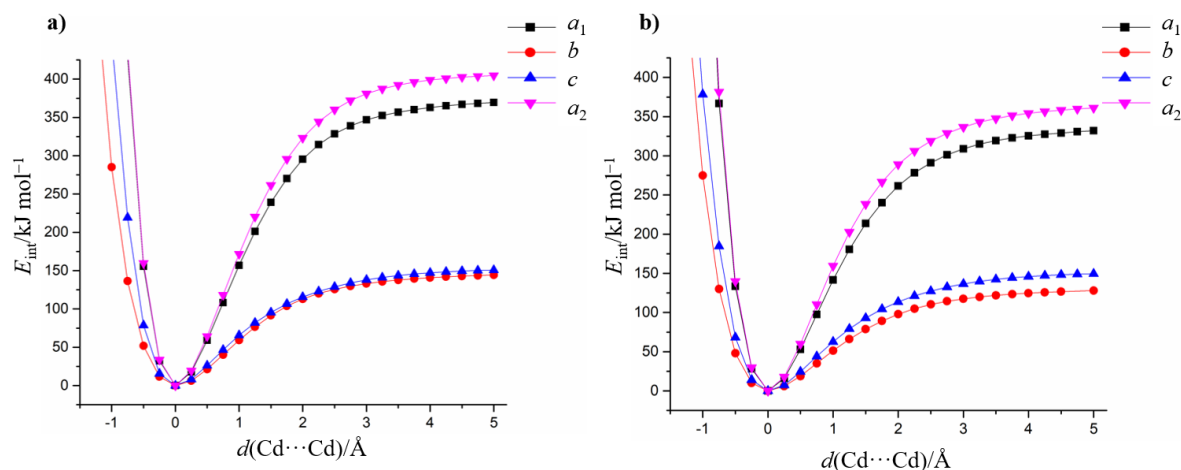
različita načina (slika 22.). Stoga, kroz ovaj rad deformacije duž osi  $a$  podijeljene su ovisno o prostornom rasporedu halogenidnih atoma na  $a_1$  (nasuprotni halogenidi vezani na isto metalno središte su gotovo koplanarni s ravninom pirazinamidnih skupina) i  $a_2$  (nasuprotni halogenidi vezani na isto metalno središte su u ravnini okomitoj na ravninu pirazinamidnih skupina).



**Slika 22.** Prikaz deformacije jedinične ćelije proučavanih spojeva duž osi  $a$  na dva načina ovisno o položaju premošćujućih *trans* halogenidnih atoma ( $a_1$  i  $a_2$ ) promatrani iz dva različita smjera (slika (a) i (b)).

#### 4.6.1. Deformacije jediničnih ćelija duž jedne osi

Prvo su proučavani energijski profili dobiveni rastezanjem i sažimanjem jedinične ćelije duž pojedinačnih osi  $a$ ,  $b$  i  $c$  što je izraženo kao ovisnost energije jedinične ćelije o udaljenosti među dvama susjednim kadmijevim atomima,  $d(\text{Cd}\cdots\text{Cd})$ . Dobiveni energijski profili prikazani su na slici 23. Iz dobivenih krivulja može se odrediti energija koju je potrebno uložiti u sustav da dođe do razdvajanja susjednih lanaca 1D koordinacijskih polimera duž svake pojedinačne osi. Radi lakše i detaljnije analize, dobiveni podaci opisani su Morseovom krivuljom (slika S1.) te su iz dobivenih parametara određene konstante sila za svaku pojedinu krivulju (tablica 10. i tablica D3.).



**Slika 23.** Krivulje potencijalne energije spojeva **1**  $[\text{CdCl}_2(2\text{-CONH}_2\text{pz})_2]_n$  (a) i **2**  $[\text{CdCl}_2(2\text{-CONH}_2\text{pz})_2]_n$  (b) prikazane kao funkcije deformacije jedinične ćelije duž osi  $a$ ,  $b$  i  $c$  relativno prema ravnotežnoj udaljenosti  $d(\text{Cd}\cdots\text{Cd})$ . Energije su izračunate programom CRYSTAL17 na PBE-D3/pob-TZVP-rev2 razini teorije.

**Tablica 10.** Vrijednosti konstanta sila (u  $\text{kJ mol}^{-1} \text{Å}^{-2}$ ) dobivene ugađenjem funkcije Morseovog potencijala na izračunate vrijednosti potencijalne energije.

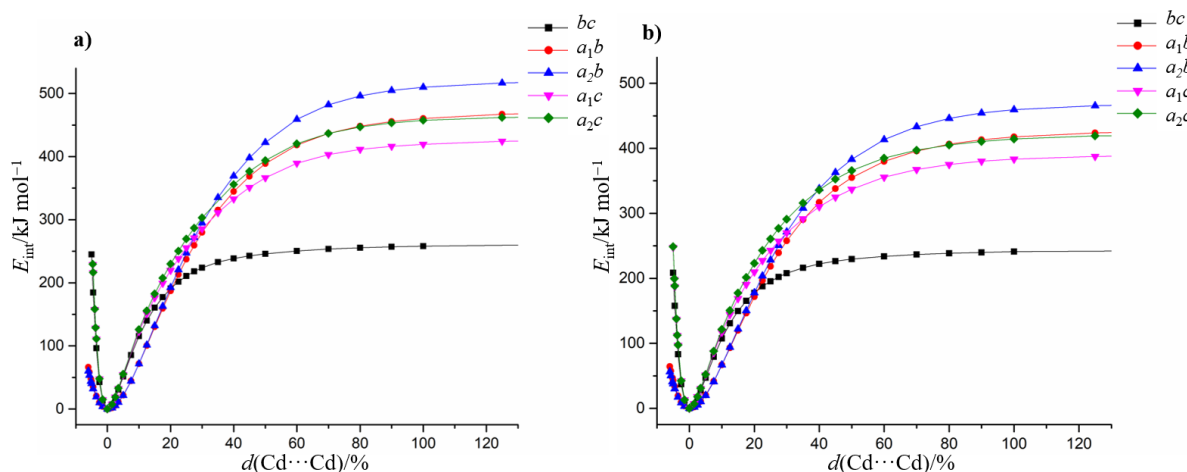
Os	$k([\text{CdCl}_2(2\text{-CONH}_2\text{pz})_2]_n)$	$k([\text{CdBR}_2(2\text{-CONH}_2\text{pz})_2]_n)$	$\Delta k$
$a_1$	687	578	110
$b$	204	189	15
$c$	256	236	21
$a_2$	719	606	113

Na temelju izračunatih konstanti sila jasno se vidi da je najviše energije potrebno uložiti kako bi došlo do deformacija jedinične ćelije duž osi  $a$  koje uključuju pucanje kovalentnih veza u polimernom lancu. Zanimljivo je da  $a_2$  (719, 606) način cijepanja ima veće konstantu sile od  $a_1$  (687, 578). Konstante sila za spoj **1** su veće od onih za spoj **2** što ukazuje na čvršće veze unutar 1D polimernog lanca u kojem su atomi kadmija premošteni kloridima. Usporedbom deformacija okomito na smjer pružanja koordinacijskog polimera moguće je razmotriti njihovu relativnu jakost. Izolirana deformacija duž osi  $c$  (256, 236) rezultira malo većim konstantama sila od deformacija duž osi  $b$  (204, 189) što se dobro slaže s izračunatim energijama interakcija za **B<sub>4</sub>**, tj. **C<sub>4</sub>** (analogno deformaciji duž osi  $c$ ) i **D<sub>4</sub>**, (analogno deformaciji duž osi  $b$ ) prikazanim na slici 19. To se može objasniti većim utjecajem N–H $\cdots$ O vodikove veze, za koju je već ranije potvrđeno da je dominantna nevezna interakcija u

spojevima **1** i **2**, a time i najviše utječe na ponašanje sustava. Zanimljivo je kako najjača interakcija **A4** zapravo ide pod kutem, a ne duž osi *b* i *c*, kako je simulirano ovim modelom. Izračunate veće konstante sila za spoj **1** s klorom ( $204 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ ) u usporedbi sa spojem **2** s bromom ( $289 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ ) slijede prethodno uočeni trend za energije interakcija **D4** ( $-144,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  prema  $-137,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

#### 4.6.2. Deformacije jediničnih ćelija duž dvije osi

Budući da najjača interakcija **D4** ide ukoso s obzirom na kristalografske osi *b* i *c*, u nastavku su proučavani energijski profili dobiveni istovremenom deformacijom (rastezanje ili sažimanje) jediničnih ćelija duž dvije osi. Dobiveni energijski profili prikazani su na slici 24. S obzirom da dimenzije jedinične ćelije nisu jednake u svim smjerovima, kako bi se osigurala ravnomjerna deformacija, susjedni polimerni lanci pomicali su za određeni postotak početne duljine duž svake osi. Da bi dobivene konstante sila bile usporedive s onima dobivenim za deformacije duž pojedinačnih osi, bilo je potrebno pretvoriti korake izražene u postotku ( $d(\text{Cd}\cdots\text{Cd})/\%$ ) ravnotežnih udaljenosti u one izražene u apsolutnim vrijednostima pomaka ( $d(\text{Cd}\cdots\text{Cd})/\text{\AA}$ ). Tako je za svaku svaku krivulju koja prikazuje ovisnost energije o postotku deformacije (slika 24.) prilagođena Morseova krivulja u ovisnosti o produljenju duž pojedinačnih osi (slika S2.), npr. istovremena deformacija duž dvije osi *bc*, analizirana je dvjema krivuljama koje pokazuju ovisnost o deformaciji duž osi *b* i osi *c*. Vrijednosti dobivene prilagođavanjem Morseovih krivulja prikazane su u tablicama 11., D5. i D6.



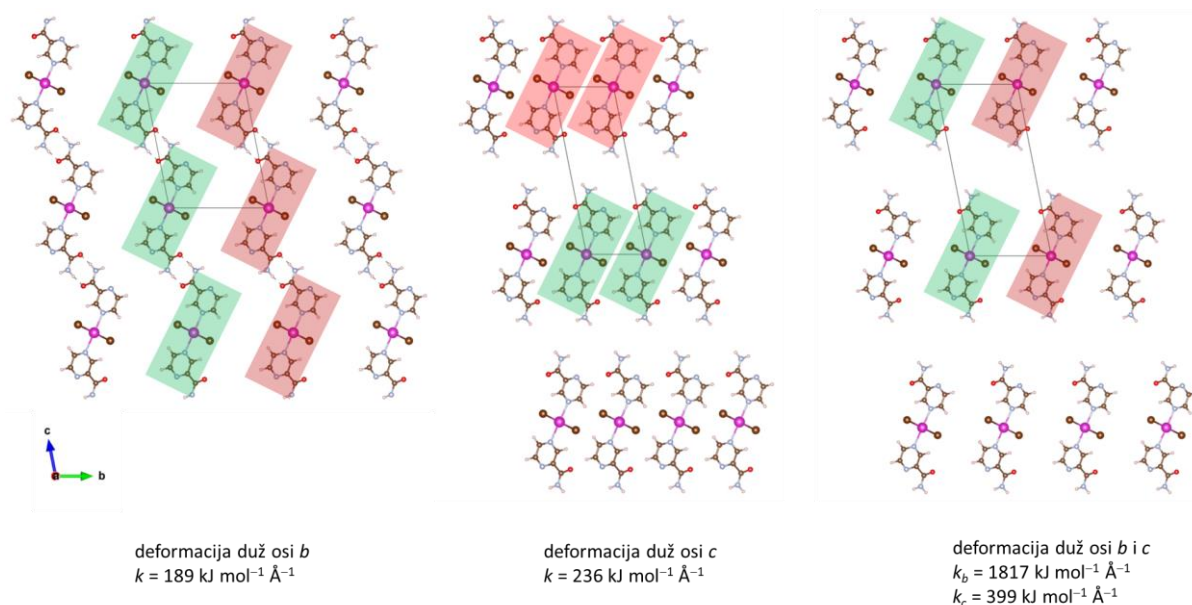
**Slika 24.** Krivulje potencijalne energije spojeva **1**  $[\text{CdCl}_2(2\text{-CONH}_2\text{pz})_2]_n$  (a) i **2**  $[\text{CdCl}_2(2\text{-CONH}_2\text{pz})_2]_n$  (b) prikazane kao funkcije istovremene deformacije jedinične ćelije duž ploha definiranih dvjema osima ( $ab$ ,  $ac$  i  $bc$ ) relativno prema ravnotežnoj udaljenosti  $d(\text{Cd}\cdots\text{Cd})$ . Energije su izračunate programom CRYSTAL17 na PBE-D3/pob-TZVP-rev2 razini teorije.

**Tablica 11.** Vrijednosti konstanta sila (u  $\text{kJ mol}^{-1} \text{Å}^{-2}$ ) dobivene ugađanjem funkcije Morseovog potencijala na izračunate vrijednosti potencijalne energije.

Os	$k([\text{CdCl}_2(2\text{-CONH}_2\text{pz})_2]_n)$	$k([\text{CdBR}_2(2\text{-CONH}_2\text{pz})_2]_n)$	$\Delta k$
$a_1b\text{-}a$	1701	1504	198
$a_1b\text{-}b$	565	509	56
$a_2b\text{-}a$	1666	1471	196
$a_2b\text{-}b$	553	498	56
$a_1c\text{-}a$	6127	6058	68
$a_1c\text{-}c$	425	450	-25
$a_2c\text{-}a$	5119	5952	-834
$a_2c\text{-}c$	354	442	-88
$bc\text{-}b$	2183	1817	366
$bc\text{-}c$	455	399	56

Prema rezultatima konstanti sila prikazanih u tablici 11., najveće konstante sila povezane su uz deformacije koje uključuju rastezanje/sažimanje osi  $a$ , što se slaže s prethodno opisanim trendovima. Zanimljiva je i ovisnost promjene potencijalne energije s obzirom na istovremeno rastezanje/sažimanje duž dviju osi,  $b$  i  $c$ . Ako se dobivena ovisnost raščlani na komponentu duž osi  $b$  i duž osi  $c$ , može se primijetiti kako se sustav više opire deformaciji (veća  $k$ ) duž osi  $b$ , nego osi  $c$ . Za jednaku vrijednost energije, kraća os  $b$  se manje deformira nego duža os  $c$ . Potrebno je napomenuti da je ovdje simulirana deformacija za jednaki postotak duž svake osi,

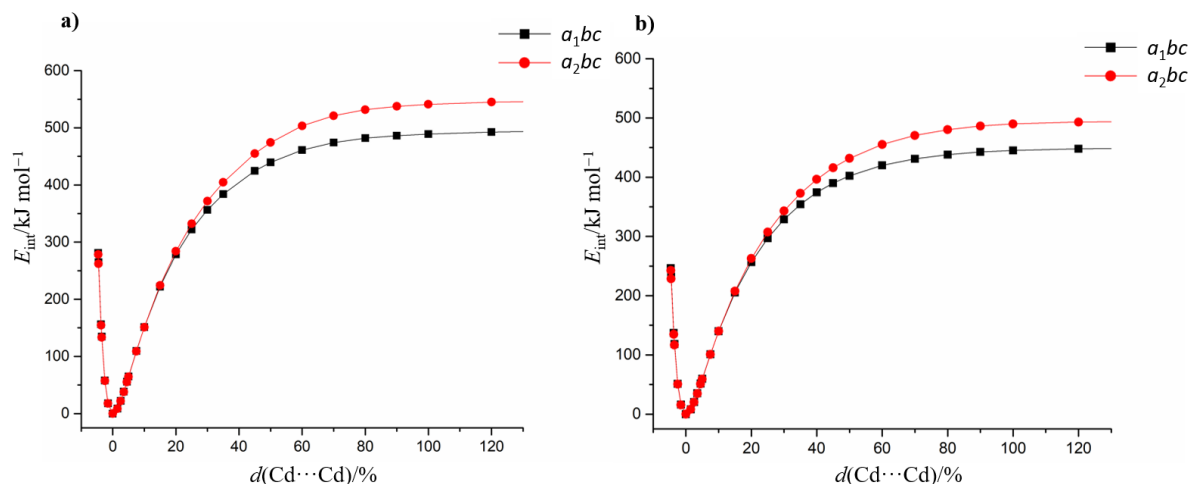
a ne za jednaku apsolutnu vrijednost koraka u Å. Navedeno znači da se uključivanjem dodatne deformacije duž sekundarne osi, sustav pojačano opire i deformaciji duž primarne osi. Rastezanjem duž osi *b* sustav polimernih lanaca bi se razdvojio na način da su i dalje povezani najjačom interakcijom N–H···O, ali ako je istovremeno uključeno i rastezanje duž osi *c* kojim dolazi do pucanja najjače vodikove veze N–H···O raščlanjena vrijednost konstante  $k_b$  postaje veća (sa 189 na 1817 kJ mol<sup>-1</sup> Å<sup>-2</sup>) nego za izoliranu deformaciju duž osi *b* jer energija cijelog sustava izraženije raste nego da takvo rastezanje nije uključeno (slika 25.). Utjecaj na porast konstante  $k_c$  (sa 236 na 399 kJ mol<sup>-1</sup> Å<sup>-2</sup>) je bitno manje izražen jer rastezanjem duž osi *c* primarno puca najjača N–H···O vodikova veza te je utjecaj zbog istovremenog rastezanja duž osi *b* kojim puca C–H···X(Cd) veza bitno manji.



**Slika 25.** Deformacija jediničnih ćelija duž jedne osi *b* i *c* te duž dvije osi *bc* kao vizualni prikaz utjecaja neveznih interakcija na promjene vrijednosti konstanta sila *k*.

#### 4.6.3. Deformacije jediničnih ćelija duž tri osi

Na jednaki način je simulirano trodimenzijsko rastezanje/sažimanje jedinične ćelije duž sve tri osi za jednaki postotak duljine pojedine osi. Kao i kod sustava produljivanja dvije osi, bilo je potrebno pretvoriti korake izražene u postotku u one izražene u Å. Dobiveni rezultati prikazani su na slikama 26, S3 i S4. Kao i prije, moguća su dva načina cijepanja veze između kadmija i premošćujućih halogenida u *trans* položaju.



**Slika 26.** Krivulje potencijalne energije spojeva **1**  $[\text{CdCl}_2(2\text{-CONH}_2\text{pz})_2]_n$  (a) i **2**  $[\text{CdCl}_2(2\text{-CONH}_2\text{pz})_2]_n$  (b) prikazane kao funkcije istovremene deformacije jedinične ćelije duž tri osi ( $abc$ ) relativno prema ravnotežnoj udaljenosti  $d(\text{Cd}\cdots\text{Cd})$ . Energije su dobivene u programu CRYSTAL17 koristeći PBE-D3/pob-TZVP metodu.

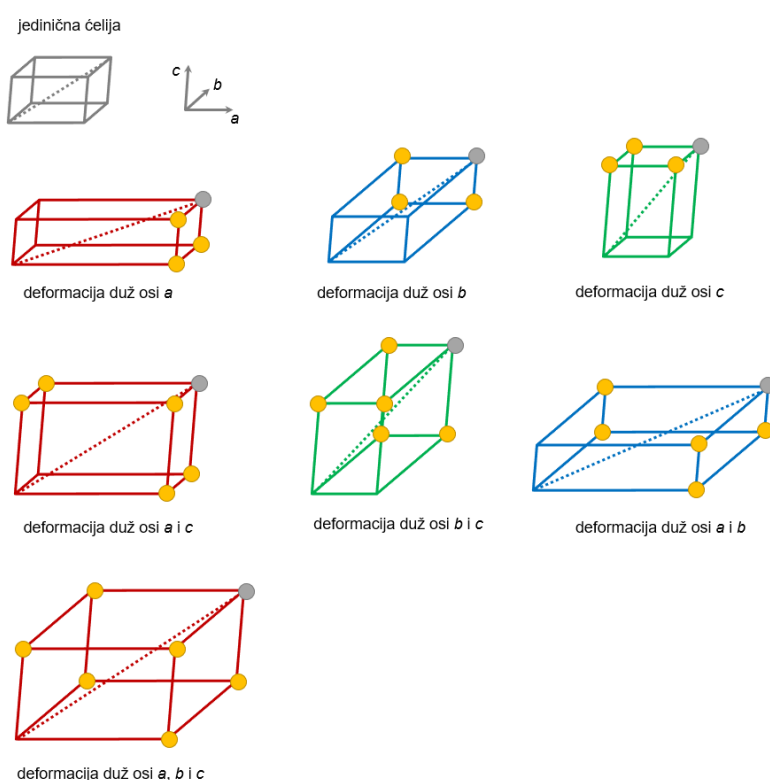
**Tablica 12.** Vrijednosti konstanta sila (u  $\text{kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ ) dobivene ugađenjem funkcije Morseovog potencijala na izračunate vrijednosti potencijalne energije.

Os	$k([\text{CdCl}_2(2\text{-CONH}_2\text{pz})_2]_n)$	$k([\text{CdBr}_2(2\text{-CONH}_2\text{pz})_2]_n)$	$\Delta k$
$a_1bc\text{-}a$	8675	7309	1366
$a_1bc\text{-}b$	2884	2478	407
$a_1bc\text{-}c$	600	544	57
$a_2bc\text{-}a$	7736	6714	1022
$a_2bc\text{-}b$	2557	2272	285
$a_2bc\text{-}c$	534	498	36

Prema konstantama sila izračunatim za deformacije duž tri osi (tablice 12., D7., i D8.) potvrđeno je kako su najjače interakcije povezane s cijepanjem veza u polimernom lancu, a zatim s razdvajanjem lanaca duž ostalih osi. Istovremena deformacija duž sve tri osi najviše utječe na rastezanje/sažimanje u nizu  $a > b > c$ , pri čemu su sve tri deformacije povezane s većim konstantama sila u spoju **1**.

#### 4.7. Analiza energijskih profila s obzirom na prostornu dijagonalu jedinične ćelije

Glavni problem s kojim se susretalo prilikom proučavanja ploha potencijalne energije deformacija jediničnih ćelija duž jedne, dvije i tri osi je bio manjak međusobne usporedivosti dobivenih rezultata tj. manjak jedne duljine koja bi činila poveznicu između svih dobivenih rezultata energijskih profila i konstanta sila. Kao zajednička mjera neovisno o deformacijama duž jedne, dvije ili tri osi moguće je proučavati promjenu energije relativno prema udaljenosti metalnih središta  $d(\text{Cd}\cdots\text{Cd})$  kroz prostornu dijagonalu jedinične ćelije (slika 27.). Svako deformaciji osi jedinične ćelije određena je vrijednost duljine prostorne dijagonale između metalnih središta frakcijskih koordinata  $[0,0,0]$  i  $[1,1,1]$  koje su prethodno preračunate u Kartezijeve vrijednosti. Ranije dobivene vrijednosti potencijalnih energija sada su proučavane kao funkcije promjene duljine prostornih dijagonala jedinične ćelije te su prilagođene Morseovoj funkciji iz koje su određene nove vrijednosti konstanta sila prikazane u tablici 13. (i tablice D9-D14 i slike S5-S7).



**Slika 27.** Pojednostavljena shema promjena jedinične ćelije (sivo) deformacijama duž jedne, dvije ili tri kristalografske osi. Krugovima su označeni vrhovi ćelije kojima se mijenjaju koordinate, sivim krugom je označen vrh ćelije kojem se uvijek mijenjaju koordinate neovisno o deformaciji jedinične ćelije.

**Tablica 13.** Vrijednosti konstanta sila (u  $\text{kJ mol}^{-1} \text{Å}^{-2}$ ) dobivene ugađenjem funkcije Morseovog potencijala na izračunate vrijednosti potencijalne energije kao funkcije promjene duljine prostorne dijagonale jedinične ćelije.

Os	$k([\text{CdCl}_2(2\text{-CONH}_2\text{pz})_2]_n)$	$k([\text{CdBR}_2(2\text{-CONH}_2\text{pz})_2]_n)$	$\Delta k$
$a_1$	26892	22209	4683
$b$	6539	5393	1146
$c$	338	315	23
$a_2$	28077	23354	4722
$a_1b$	3766	3168	598
$a_2b$	3621	3054	567
$a_1c$	491	523	-32
$a_2c$	397	513	-115
$bc$	473	413	60
$a_1bc$	562	503	59
$a_2bc$	500	461	39

Dobiveni rezultati potvrđuju prethodne zaključke. Općenito, konstante sila se smanjuju u nizu  $a > b > c$ , pri čemu su za spoj **1** dobivene veće konstante sila za istu vrstu deformacije kao u spoju **2**. Najveće promjene vrijednosti konstanta sila  $k$  konzistentno imaju deformacije koje uključuju os  $a$  ( $26892 \text{ kJ mol}^{-1} \text{Å}^{-2}$ ) gdje dolazi do pucanja samih polimernih lanaca. Opet se vidi da se sustav više opire deformaciji (veća  $k$ ) duž osi  $b$ , nego osi  $c$ . Deformacije u koje je uključena os  $c$  gdje primarno puca  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  vodikova pokazuju manje promjene vrijednosti konstanta sila  $k$  (s  $338 \text{ kJ mol}^{-1} \text{Å}^{-2}$  duž osi  $c$  na  $491$  i  $473 \text{ kJ mol}^{-1} \text{Å}^{-2}$  duž osi  $ac$  i  $bc$  i  $562 \text{ kJ mol}^{-1} \text{Å}^{-2}$  duž osi  $abc$ ). Kao i kod prethodnih modela,  $a_2$  način cijepanja ima veće konstante sila od  $a_1$  promjenom udaljenosti duž jedne osi ( $26892 \text{ kJ mol}^{-1} \text{Å}^{-2}$  za  $a_1$  i  $28077 \text{ kJ mol}^{-1} \text{Å}^{-2}$  za  $a_2$ ), a obrnuto deformacijom duž dvije ( $3766, 491 \text{ kJ mol}^{-1} \text{Å}^{-2}$  za  $a_1$  i  $3621, 397 \text{ kJ mol}^{-1} \text{Å}^{-2}$  za  $a_2$ ) i tri osi ( $562 \text{ kJ mol}^{-1} \text{Å}^{-2}$  za  $a_1$  i  $500 \text{ kJ mol}^{-1} \text{Å}^{-2}$  za  $a_2$ ). Pretpostavlja se da je razlog ovoj pojavi pojačani utjecaj drugih neveznih interakcija koje se pojavljuju istovremenom deformacijom duž dvije i tri osi. Ovakvim pristupom je lakše međusobno uspoređivati rezultate, ali za još detaljnije razumijevanje bilo bi potrebno napraviti analizu koja bi uključivala višedimenzijske energijske profile za istovremene promjene duž dvije ili tri osi.

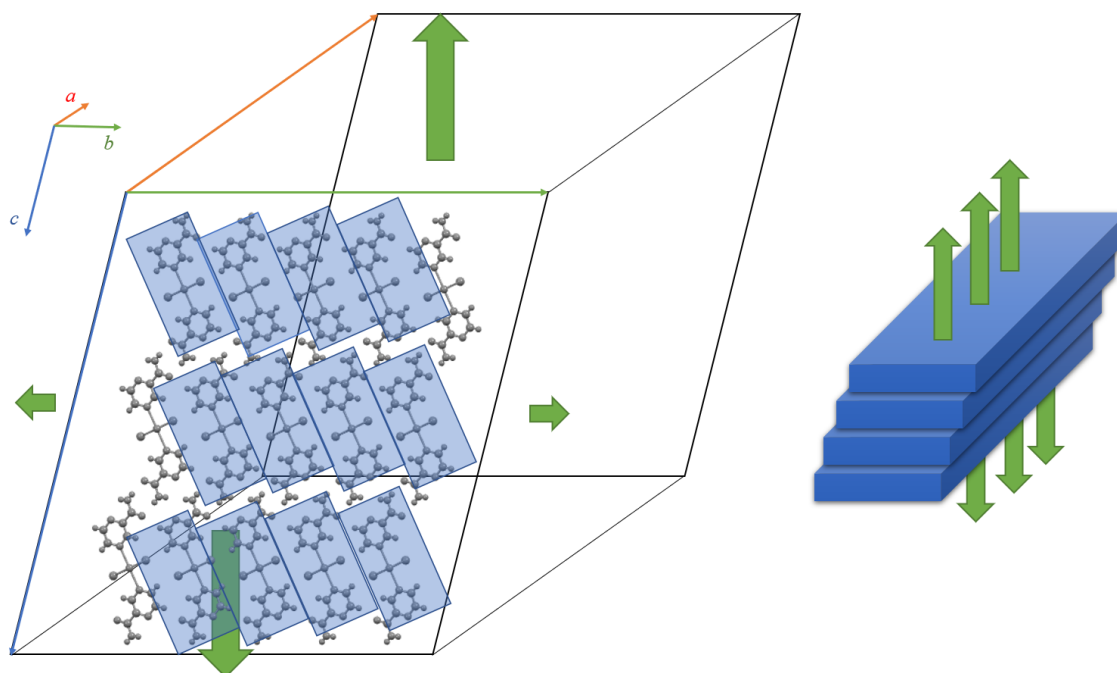


#### 4.8. Prijedlog dva modela savijanja kristala

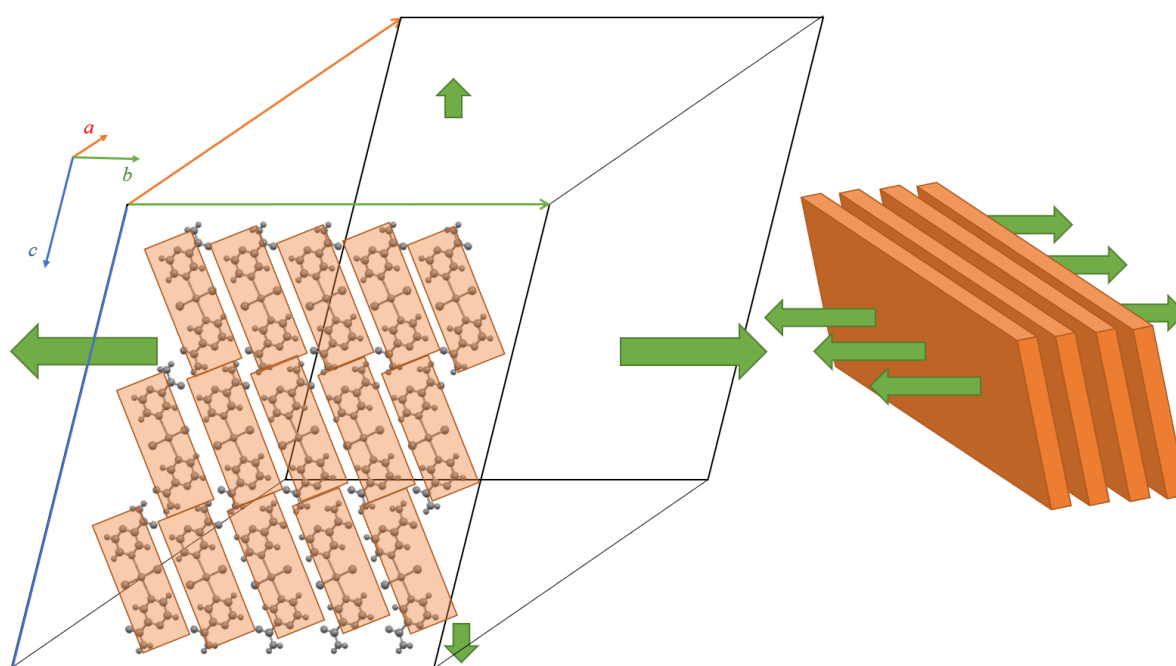
Analizom supramolekulskih interakcija u elastičnim kristalima moguće je dobiti nove spoznaje o njihovom ponašanju. Sve proučavane plohe potencijalne energije mogu se prilagoditi na funkciju Morseovog potencijala. Uočeno je kako su konstante sila spoja **1** veće od spoja **2**. Također, elektrostatski potencijal na premošćujućim halogenidnim atomima je negativniji, a interakcije između parova molekula **A<sub>2</sub>** i **A<sub>4</sub>** su jače u spoju **1**. Na temelju ovih rezultata može se zaključiti kako je spoj **1** manje podložan deformaciji od spoja **2**, posebno zbog jačih interakcija u kojima sudjeluje klorid usporedbi s bromidom.

Pojedinačnim deformacijama osi potvrđeno je da nevezna interakcija N–H···O ima nešto veći utjecaj jer su izračunate konstante sila za deformaciju duž osi *c* nešto veće nego za deformacije duž osi *b*. Najveće promjene konstanta sila povezane su s deformacijama duž osi *a* gdje dolazi do cijepanja lanaca. Međutim, kada se uključe deformacije duž više osi, najveće konstante sila opet su povezane s osi *a*, zatim s osi *b* i na kraju s osi *c*. Razlog drugačijeg trenda je što su sada deformacija superpozicija više efekata, a ne više samo onog duž jedne osi.

Na temelju sakupljenih spoznaja predložena su dva modela (**I** i **II**) savijanja sustava pod utjecajem sile na različite plohe kristala prikazana na slikama 28. i 29. U ovim modelima polimerni lanci se grupiraju u plohe temeljene na proučavanim neveznim interakcijama određenih ESP analizom i analizom energija interakcija odabranih fragmenata. U oba modela najveći pomaci prilikom savijanja odvijaju se duž duljih zelenih strelica gdje veći udio imaju slabije interakcije, a najmanji duž kraćih strelica gdje je veći udio jakih interakcija. Modeli se razlikuju po orijentaciji ploha sačinjenih od polimernih lanaca. Model **I** uključuje lakšu deformaciju duž osi *c* pod pretpostavkom da su dominantne interakcije C–H···X(Cd) vodikove veze (najmanja energija interakcije), a slabije N–H···O vodikove veze, pa je i lakša deformacija u smjeru duljih zelenih strelica. Model **II** karakterizira lakša deformacija ukoso na kristalografske osi *b* i *c*, pod pretpostavkom da su dominantne interakcije N–H···O vodikove veze, a slabije C–H···X(Cd) vodikove veze, pa je opet lakša deformacija u smjeru duljih zelenih strelica. Ovakve preliminarne pretpostavke izvedene su na temelju rezultata računalne analize te bi bila potrebna dodatna istraživanja u kojima bi se izvedeni zaključci usporedili s eksperimentalno zapaženim makroskopskim svojstvima poput stupnja savitljivosti kristala duž pojedinih ploha što je planirano daljnjim istraživanjima.



**Slika 28.** Pretpostavljeni model **I** deformacije kristala duž duljih zelenih strelica. Plavi poliedri prikazuju kako su pojedini polimerni lanci grupirani u plohe povezane N–H···O interakcijom.



**Slika 29.** Pretpostavljeni model **II** deformacije kristala duž duljih zelenih strelica. Narančastim poliedrima prikazan je način slaganja polimernih lanaca grupiranih u plohe povezane C–H···X(Cd) interakcijom.

## § 5. ZAKLJUČAK

U ovom radu korištene su računalne metode za proučavanje neveznih interakcija dvaju elastičnih 1D koordinacijskih polimera kadmijeva(II) halogenida s pirazinamidom,  $[\text{CdCl}_2(2\text{-CONH}_2\text{pz})_2]_n$  i  $[\text{CdCl}_2(2\text{-CONH}_2\text{pz})_2]_n$ . Strategija proučavanja međumolekulskih interakcija temeljila se na (i) analizi vrijednosti elektrostatskog potencijala, (ii) analizi energija interakcija odabranih parova molekula supramolekulskog liganda i (iii) analizi energijskih profila dobivenih deformacijama jedne, dviju ili triju osi jedinične ćelije proučavanih spojeva.

Analizom ploha elektrostatskog potencijala i energija interakcija određene su najjače nevezne interakcije. Najjačom se pokazala vodikova veza  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  između amidnih skupina pirazinamida i može se pretpostaviti da ona najviše utječe na slaganje molekula u kristalu te na njihova fleksibilna svojstva. Sljedeće po jačini su  $\text{C-H}\cdots\text{X}(\text{Cd})$  vodikove veze koje su jače kod koordinacijskih polimera s klorom (**1**) od onih s bromom (**2**). Slabe interakcije  $\text{N-H}\cdots\text{N}$  i  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  isto utječu na slaganje molekula u kristalu i podupiru primarne interakcije. Kao najbolji računski model od ispitivanih pokazao se PBE-D3/def2-TZVP.

Pokazalo se da je analiza ploha potencijalnih energija proučavanih koordinacijskih polimera s obzirom na deformaciju jediničnih ćelija korisna za detaljniju analizu međumolekulskih interakcija. Nakon prilagodbe na krivulju Morseovog potencijala dobiveni parametri (konstante sila) pružaju dodatnu informaciju o rastezanju/sažimanju jedinične ćelije duž smjerova definiranih kristalografskim osima. Deformacije koje uključuju smjer duž osi *a* uključuju rastezanje/sažimanje kovalentnih veza kadmija(II) s premošćujućim halogenidnim atomima i imaju najveće konstante sila, odnosno najviše se opiru deformaciji. Nakon njih po jačini slijede deformacije duž osi *c* ( $\text{N-H}\cdots\text{O}$  vodikova veza), a zatim duž osi *b* ( $\text{C-H}\cdots\text{X}(\text{Cd})$  vodikova veza). Kada se uključe deformacije duž dviju osi, primarna deformacija duž osi *b* potpomognuta deformacijom duž osi *c* ima veću konstantu sile što ukazuje na moguću deformaciju ukoso s obzirom na kristalografske osi. Na temelju ovog istraživanja predložena su dva modela savijanja kristala koordinacijskih polimera kadmijeva(II) halogenida s pirazinamidom. Potrebna su daljnja istraživanja višedimenzijskih ploha potencijalne energije te usporedba s eksperimentalnim podacima kako bi se objasnila

makroskopska svojstva ovakvih jednodimenzijskih koordinacijskih polimera s ciljem razvoja novih smjernica za njihov dizajn.

## § 6. ZAHVALE

*Primarno, želim se zahvaliti mentoru doc. dr. sc. Ivanu Kodrinu na velikom strpljenju, odličnim savjetima i preciznom usmjeravanju kroz provedeno istraživanje. Zahvaljujući Vama otkrila sam područje kemije koje mogu nazvati svojim, što ne bi bilo moguće bez ogromne količine truda i vremena koje ste uložili u sklopu ovoga istraživanja.*

*Zahvaljujem se Mateji Pisačić, mag. chem., suradnici na HRZZ projektu „Od oblika do funkcije: fleksibilni kristalni materijali s kontroliranim mehaničkim odzivom“ (IP-2019-04-1242) voditeljice izv. prof. dr. sc. Marijane Đaković na ustupljenim datotekama kristalnih struktura proučavanih spojeva, bez njih ovo istraživanje ne bi bilo moguće.*

*Hvala obitelji i prijateljima na što su mi bili izvor podrške i potpore duž trajanja ovoga istraživanja.*

## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. E. Ahmed, D. P. Karothu, P. Naumov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** (2018) 8837–8846.
2. S. Dey, S. Das, S. Bhunia, R. Chowdhury, A. Mondal, B. Bhattacharya, R. Devarapalli, N. Yasuda, T. Moriwaki, K. Mandal, G. D. Mukherjee. C. M. Reddy, *Nat. Commun.* **10** (2019) 1–10.
3. L. O. Alimi, P. Lama; V. J. Smith, L. J. Barbour, *Chem. Commun.* **54** (2018) 2994–2997.
4. Y. Wang, L. Sun, C. Wang, F. Yang, X. Ren, X. Zhang, H. Dong, W. Hu, *Chem. Soc. Rev.* **48** (2019) 1492–1530.
5. E. P. Kenny, A. C. Jacko, B. J. Powell, *Angew. Chem., Int. Ed.* **58** (2019) 15082–15088.
6. S. Das, A. Mondal, C. M. Reddy, *Chem. Soc. Rev.* **49** (2020) 8878–8896.
7. M, Đaković, M, Borovina, M, PISAČIĆ, C, B, Aakeröy, Ž, Soldin, B, M, Kukovec, I, Kodrin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** (2018) 14801–14805.
8. M, PISAČIĆ, I, Biljan, I, Kodrin, N, Popov, Ž, Soldin, M, Đaković, *Chem. Mater.* **33** (2021) 3660–3668.
9. G, R, Desiraju, *J. Mol. Struct.* **656** (2003) 5–15.
10. [http://www.hbxcrystals.com/interaction\\_eng.html](http://www.hbxcrystals.com/interaction_eng.html) (datum pristupa 14. lipnja 2021.)
11. M, B, Sponsler, E, V, Anslyn, D, A, Dougherty, *Modern physical organic chemistry*, University Science Books, Sausalito, 2005.
12. [https://en.wikipedia.org/wiki/Morse\\_potential](https://en.wikipedia.org/wiki/Morse_potential) (datum pristupa 7. lipnja 2021.)
13. P. M. Morse, *Phys. Rev.* **34** (1929) 57–64.
14. [http://old.vscht.cz/anl/dolensky/supramol/soubory/SuprChem\\_Hydrogen\\_bonding\\_ver\\_7\\_-11-2008.pdf](http://old.vscht.cz/anl/dolensky/supramol/soubory/SuprChem_Hydrogen_bonding_ver_7_-11-2008.pdf) (datum pristupa 29. svibnja 2021.)
15. S. R. Batten, N. R. Champness, X. M. Chen, J. G. Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.* **85** (2013) 1715–1724.
16. B. Bhattacharya, A. L. Michalchuk, D. Silbernagl, M. Rautenberg, T. Schmid, T. Feiler, K. Reimann, A. Ghalgaoui, H. Sturm, B. Paulus, F. Emmerling, *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** (2020) 5557–5561.
17. F. Jensen, *Introduction to computational chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, 2007.
18. W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140** (1965) A1133–A1138.

19. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof; *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865–3868.
20. [http://tutorials.crystalsolutions.eu/tutorials/disp\\_DFT/disp\\_DFT\\_tuto.html](http://tutorials.crystalsolutions.eu/tutorials/disp_DFT/disp_DFT_tuto.html)(datum pristupa 15. lipnja 2021.)
21. F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** (2005) 3297–3305.
22. A. Stukowski, *Jom* **66** (2014) 399–407.
23. R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rerat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman, *WIREs Comput Mol Sci.* **8** (2018) e1360.
24. R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D’Arco, M. Llunell, M. Causà and Y. Noël, *CRYSTAL14 User's Manual*, University of Torino, Torino, 2014.
25. A. J. Edwards, C. F. Mackenzie, P. R. Spackman, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *Faraday Discuss.* **203** (2017) 93–112.
26. M. Borovina, I. Kodrin, M. Đaković, *CrystEngComm.* **20(5)** (2018) 539–549.
27. I. Kodrin, M. Borovina, L. Šmítal, J. V. Martínez, C. B. Aakeröy, M. Đaković, *Dalton Trans.*, **48(43)** (2019) 16222–16232.
28. M. Đaković, Ž. Soldin, B-M. Kukovec, I. Kodrin, C. B. Aakeröy, N. Baus, T. Rinkovec, *IUCrJ* **5** (2018) 13–21.
29. Ł. M. Mentel, E. J. Baerends, *J. Chem. Theory Comput.* **10(1)** (2014) 252–267.
30. C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler and P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.* **53** (2020) 226–235.
31. Gaussian 16, Revision C.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, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
32. GaussView, Version 6, Dennington, Roy; Keith, Todd A.; Millam, John M. Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.
33. S. F. Boyse, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **19** (1970) 553–566.
34. <https://www.crystal.unito.it/basis-sets.php> (datum pristupa 11. lipnja 2021.)
35. T. Bjorkman, *Comput. Phys. Commun.* **182** (2011) 1183–1186.
36. P. Ugliengo, D. Viterbo, G. Chiari, *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, **207** (1993) 9–24.
37. K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **44** (2011) 1272–1276.
38. OriginPro 2015. OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA.
39. C. M. Reddy, R. C. Gundakaram, S. Basavoju, M. T. Kirchner, K. A. Padmanabhan, G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **31** (2005) 3945–3947.



## § 8. DODATAK

**Tablica D1.** Energije interakcija jednostrukih parova spojeva **1** i **2** prije i nakon CP korekcije izračunate PBE-D3 metodom uz def2-SVP i def2-TZVP osnovne skupove u programu Gaussian16.

$[\text{CdCl}_2(2\text{-CONH}_2\text{pz})_2]_n$		$E_{\text{int}}(\text{def2-SVP})/\text{kJ mol}^{-1}$	$E_{\text{int}}(\text{def2-TZVP})/\text{kJ mol}^{-1}$
fragment A <sub>2</sub>	nekorigirana	-102,4	-83,9
	CP korigirana	-83,9	-81,4
fragment B <sub>2</sub>	nekorigirana	-84,6	-66,2
	CP korigirana	-59,6	-61,9
fragment C <sub>2</sub>	nekorigirana	-39,4	-27,6
	CP korigirana	-26,3	-25,1
$[\text{CdBr}_2(2\text{-CONH}_2\text{pz})_2]_n$		$E_{\text{int}}(\text{def2-SVP})/\text{kJ mol}^{-1}$	$E_{\text{int}}(\text{def2-TZVP})/\text{kJ mol}^{-1}$
fragment A <sub>2</sub>	nekorigirana	-100,7	-82,8
	CP korigirana	-82,6	-80,3
fragment B <sub>2</sub>	nekorigirana	-73,0	-60,9
	CP korigirana	-55,5	-57,4
fragment C <sub>2</sub>	nekorigirana	-39,4	-27,7
	CP korigirana	-26,1	-25,1

**Tablica D2.** Energije interakcija dvostrukih parova spojeva **1** i **2** prije i nakon CP korekcije izračunate PBE-D3 metodom uz def2-SVP i def2-TZVP osnovne skupove u programu Gaussian16.

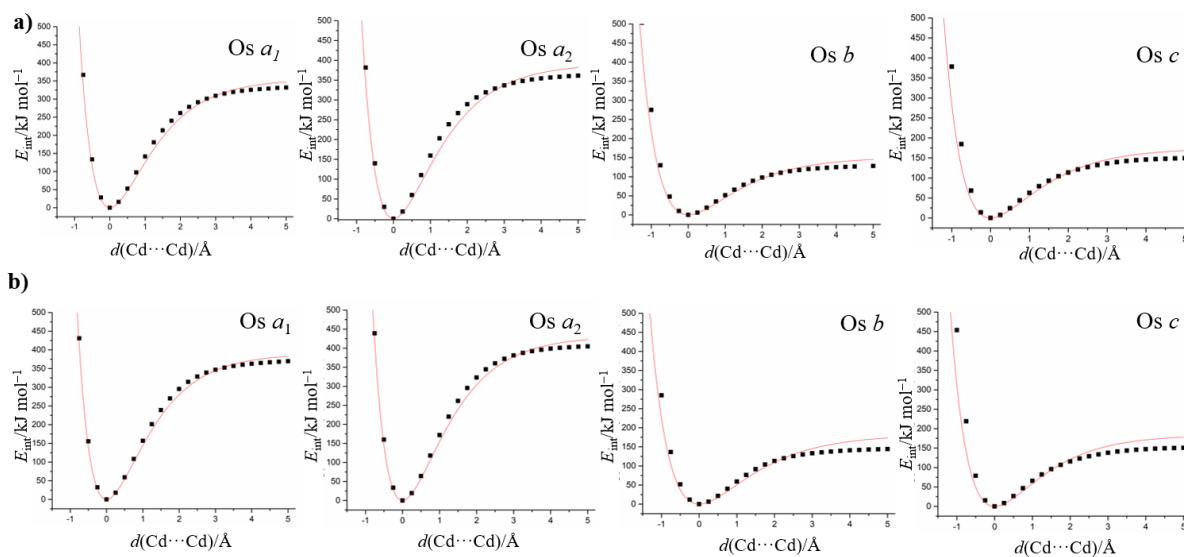
$[\text{CdCl}_2(2\text{-CONH}_2\text{pz})_2]_n$		$E_{\text{int}}(\text{def2-SVP})/\text{kJ mol}^{-1}$	$E_{\text{int}}(\text{def2-TZVP})/\text{kJ mol}^{-1}$
fragment A <sub>4</sub>	nekorigirana	-271,1	-219,2
	CP korigirana	-208,3	-209,4
fragment B <sub>4</sub>	nekorigirana	-230,3	-186,0
	CP korigirana	-184,5	-179,4
fragment C <sub>4</sub>	nekorigirana	-154,3	-117,5
	CP korigirana	-115,5	-111,2
fragment D <sub>4</sub>	nekorigirana	-199,6	-154,4
	CP korigirana	-141,2	-144,6
$[\text{CdBr}_2(2\text{-CONH}_2\text{pz})_2]_n$		$E_{\text{int}}(\text{def2-SVP})/\text{kJ mol}^{-1}$	$E_{\text{int}}(\text{def2-TZVP})/\text{kJ mol}^{-1}$
fragment A <sub>4</sub>	nekorigirana	-239,9	-198,2
	CP korigirana	-189,7	-189,7
fragment B <sub>4</sub>	nekorigirana	-232,5	-186,8
	CP korigirana	-185,7	-180,1
fragment C <sub>4</sub>	nekorigirana	-171,1	-132,5
	CP korigirana	-130,5	-126,0
fragment D <sub>4</sub>	nekorigirana	-181,0	-145,9
	CP korigirana	-135,1	-137,4

**Tablica D3.** Vrijednosti parametara dobivene prilagodbom funkcije Morseovog potencijala na vrijednosti izračunatih potencijalnih energija spoja **1** u ovisnosti o deformaciji jedinične ćelije duž osi *a*, *b* i *c*. Energije su izračunate programom CRYSTAL17 na PBE-D3/pob-TZVP-rev2 razini teorije.

Os	<i>a</i> <sub>1</sub>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i> <sub>2</sub>
<i>R</i> <sup>2</sup>	0,99883	0,9929	0,98224	0,99845
<i>D</i> <sub>e</sub> /kJ mol <sup>-1</sup>	390,13±4,12	181,85±13,23	183,91±18,11	431,50±4,83
<i>R</i> <sub>e</sub> /Å	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00
<i>a</i> /Å <sup>-1</sup>	0,94±0,00	0,75±0,01	0,83±0,02	0,91±0,00
<i>k</i>	687,41	203,48	256,27	718,53

**Tablica D4.** Vrijednosti parametara dobivene prilagodbom funkcije Morseovog potencijala na vrijednosti izračunatih potencijalnih energija spoja **2** u ovisnosti o deformaciji jedinične ćelije duž osi  $a$ ,  $b$  i  $c$ . Energije su izračunate programom CRYSTAL17 na PBE-D3/pob-TZVP-rev2 razini teorije.

Os	$a_1$	$b$	$c$	$a_2$
$R^2$	0,99883	0,9929	0,98224	0,99845
$D_e/\text{kJ mol}^{-1}$	$355,02 \pm 5,11$	$150,89 \pm 9,68$	$174,03 \pm 11,38$	$391,00 \pm 6,73$
$R_e/\text{Å}$	$0,00 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$
$a/\text{Å}^{-1}$	$0,90 \pm 0,00$	$0,79 \pm 0,01$	$0,82 \pm 0,02$	$0,88 \pm 0,00$
$k$	577,80	188,46	235,82	605,85



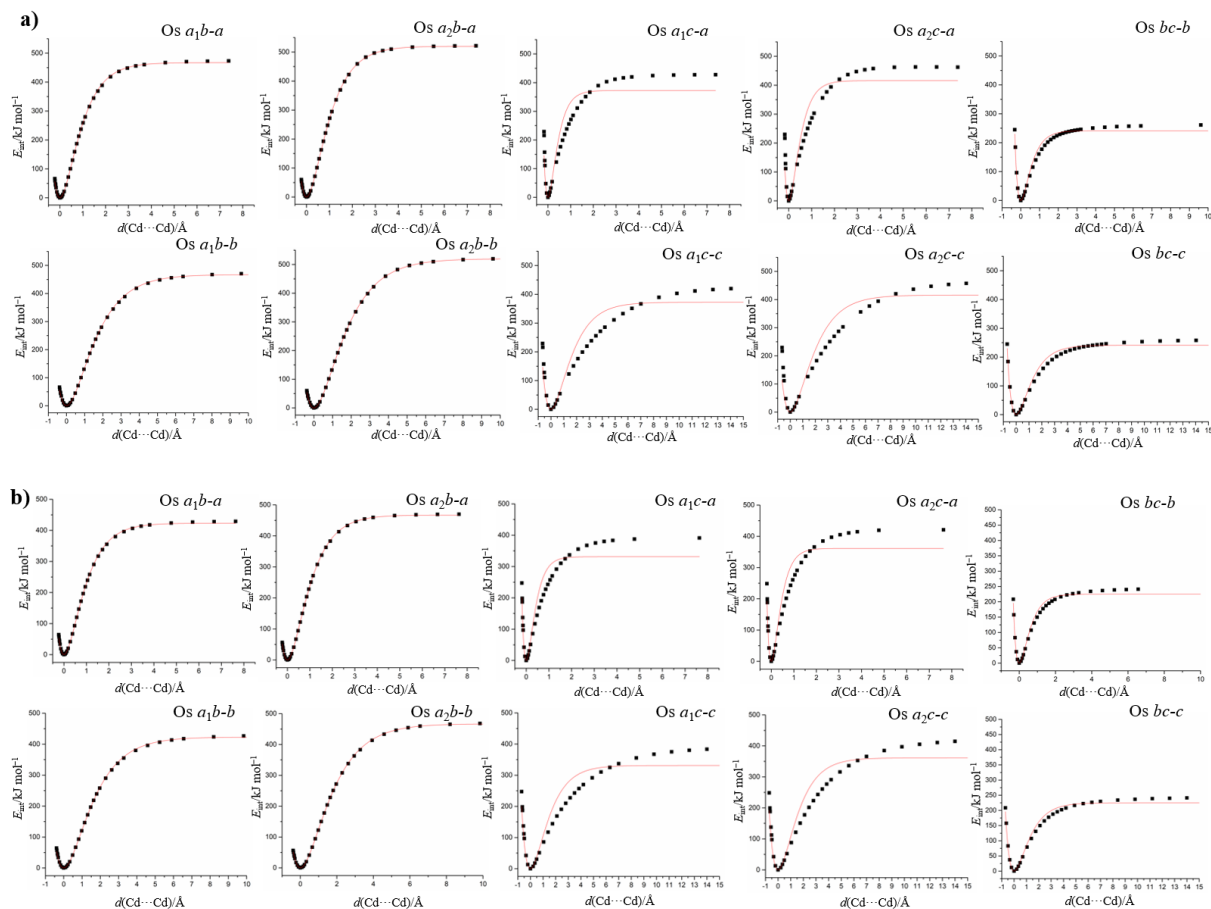
**Slika S1.** Krivulje Morseovog potencijala za spojeve **2** (a) i **1** (b) prilagođene izračunatim vrijednostima energije u ovisnosti o deformaciji jedinične ćelije duž osi  $a$ ,  $b$  i  $c$ .

**Tablica D5.** Vrijednosti parametara dobivene prilagodbom funkcije Morseovog potencijala na vrijednosti izračunatih potencijalnih energija kao posljedica istovremene deformacije jedinične ćelije duž dvije osi  $ab$ ,  $ac$  i  $bc$  spoja **1**. Energije su izračunate programom CRYSTAL17 na PBE-D3/pob-TZVP-rev2 razini teorije.

Os	$a1b-a$	$a1b-b$	$a1c-a$	$a1c-c$	$bc-b$	$bc-c$	$a2b-a$	$a2b-b$	$a2c-a$	$a2c-c$
$R^2$	0,9995	0,9995	0,8949	0,8949	0,9795	0,9795	0,9998	0,9998	0,9002	0,9002
$D_e/\text{kJ mol}^{-1}$	467,25± 1,35	467,25± 1,35	372,54± 12,58	372,46± 12,58	241,10± 2,95	241,10 ±2,95	519,93± 0,81	519,93± 0,81	415,83± 14,76	415,83 ±14,76
$R_e/\text{Å}$	0,00± 0,00	0,00± 0,00	0,00± 0,00	0,00± 0,00	0,00± 0,00	0,00± 0,00	0,00± 0,00	0,00± 0,00	0,00± 0,00	0,00± 0,00
$a/\text{Å}^{-1}$	1,35± 0,01	0,78± 0,00	2,87± 0,19	0,76± 0,05	2,13± 0,03	0,97± 0,02	1,27± 0,00	0,73± 0,00	2,48± 0,19	0,65± 0,05
$k$	1701,2	564,8	6126,6	424,7	2182,7	455,2	1666,2	553,2	5118,7	354,4

**Tablica D6.** Vrijednosti parametara dobivene prilagodbom funkcije Morseovog potencijala na vrijednosti izračunatih potencijalnih energija kao posljedica istovremene deformacije jedinične ćelije duž dvije osi  $ab$ ,  $ac$  i  $bc$  spoja **2**. Energije su izračunate programom CRYSTAL17 na PBE-D3/pob-TZVP-rev2 razini teorije.

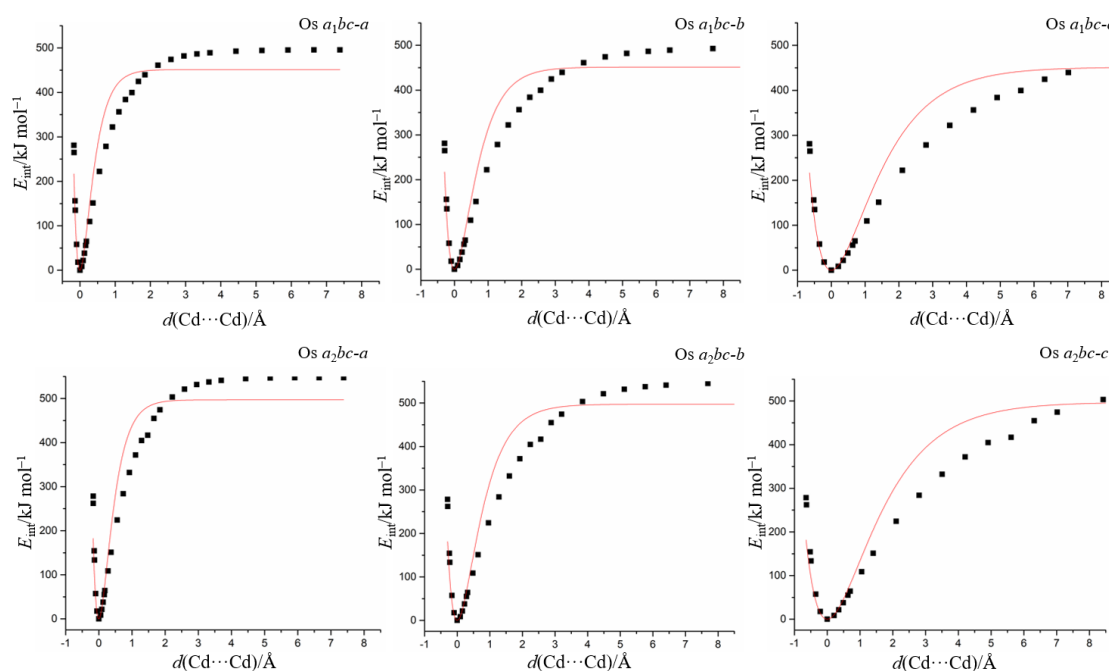
Os	$a1b-a$	$a1b-b$	$a1c-a$	$a1c-c$	$bc-b$	$bc-c$	$a2b-a$	$a2b-b$	$a2c-a$	$a2c-c$
$R^2$	0,9994	0,9994	0,9132	0,9132	0,9825	0,9825	0,9998	0,9998	0,9180	0,9180
$D_e/\text{kJ mol}^{-1}$	422,88± 1,43	422,89± 1,43	331,32±1 0,32	331,32±1 0,32	224,92± 3,04	224,92± 3,04	467,13± 0,73	467,13± 0,73	361,28±1 1,19	361,28±1 1,19
$R_e/\text{Å}$	0,00± 0,00	0,00± 0,00	0,00± 0,00	0,00± 0,00	0,00± 0,00	0,00± 0,00	0,00± 0,00	0,00± 0,00	0,00± 0,00	0,00± 0,00
$a/\text{Å}^{-1}$	1,33± 0,01	0,78± 0,01	3,02± 0,13	0,82± 0,04	2,01± 0,03	0,94± 0,02	1,25± 0,00	0,73± 0,00	2,87± 0,14	0,78± 0,04
$k$	1503,6	508,8	6058,4	450,1	1816,9	399,1	1470,5	497,7	5952,2	442,2



**Slika S2.** Krivulje Morseovog potencijala za spojeve **1** (a) i **2** (b) prilagođene izračunatim vrijednostima potencijalnih energija kao posljedica istovremene deformacije jedinične ćelije duž dvije osi *ab*, *ac* i *bc*.

**Tablica D7.** Vrijednosti parametara dobivene prilagodbom funkcije Morseovog potencijala na vrijednosti izračunatih potencijalnih energija kao posljedica istovremene deformacije jedinične ćelije duž tri osi *abc* spoja **1**. Energije su izračunate programom CRYSTAL17 na PBE-D3/pob-TZVP-rev2 razini teorije.

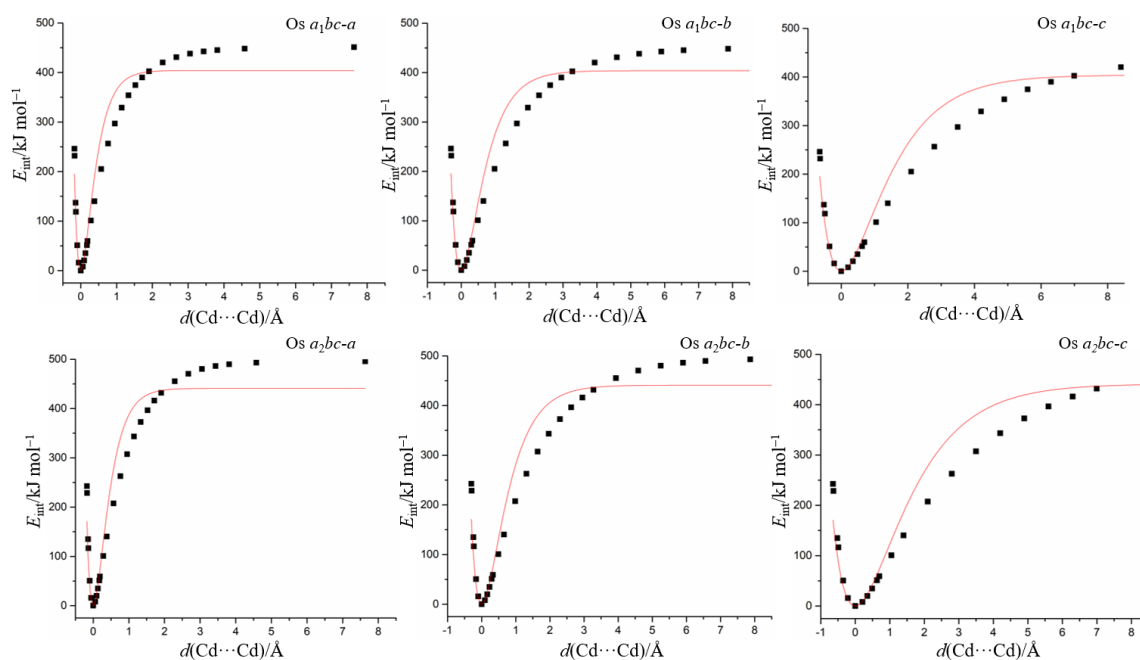
Os	<i>a<sub>1bc-a</sub></i>	<i>a<sub>1bc-b</sub></i>	<i>a<sub>1bc-c</sub></i>	<i>a<sub>2bc-a</sub></i>	<i>a<sub>2bc-b</sub></i>	<i>a<sub>2bc-c</sub></i>
$R^2$	0,94406	0,94406	0,94406	0,93483	0,93483	0,93483
$D_e/\text{kJ mol}^{-1}$	$451,5 \pm 11,34$	$451,27 \pm 11,34$	$451,38 \pm 11,34$	$497,05 \pm 14,00$	$497,26 \pm 14,01$	$497,23 \pm 14,01$
$R_e/\text{Å}$	$0,00 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$
$a/\text{Å}^{-1}$	$3,10 \pm 0,15$	$1,79 \pm 0,08$	$0,82 \pm 0,04$	$2,79 \pm 0,18$	$1,60 \pm 0,10$	$0,73 \pm 0,05$
$k$	8674,5	2884,3	600,2	7736,4	2556,8	533,6



**Slika S3.** Krivulje Morseovog potencijala za spoj **1** prilagođene izračunatim vrijednostima potencijalnih energija kao posljedica istovremene deformacije jedinične ćelije duž tri osi *abc*.

**Tablica D8.** Vrijednosti parametara dobivene prilagodbom funkcije Morseovog potencijala na vrijednosti izračunatih potencijalnih energija kao posljedica istovremene deformacije jedinične ćelije duž tri osi *abc* spoja **2**. Energije su izračunate programom CRYSTAL17 na PBE-D3/pob-TZVP-rev2 razini teorije.

Os	<i>a1bc-a</i>	<i>a1bc-b</i>	<i>a1bc-c</i>	<i>a2bc-a</i>	<i>a2bc-b</i>	<i>a2bc-c</i>
$R^2$	0,95081	0,95081	0,95081	0,94342	0,94342	0,94342
$D_e/\text{kJ mol}^{-1}$	$404,01 \pm 10,60$	$403,92 \pm 10,60$	$403,97 \pm 10,60$	$441,07 \pm 12,87$	$441,07 \pm 12,87$	$441,25 \pm 12,87$
$R_e/\text{Å}$	$0,00 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$
$a/\text{Å}^{-1}$	$3,01 \pm 0,13$	$1,75 \pm 0,08$	$0,82 \pm 0,04$	$2,76 \pm 0,16$	$1,60 \pm 0,09$	$0,75 \pm 0,04$
$k$	7308,9	2477,8	543,6	6714,2	2272,2	497,6



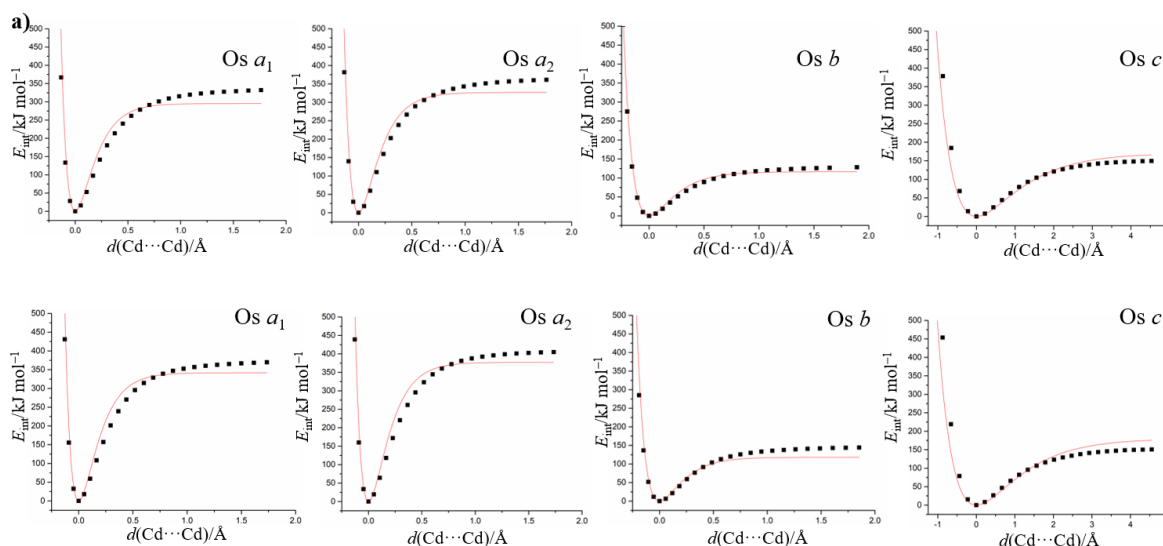
**Slika S4.** Krivulje Morseovog potencijala za spoj **2** prilagođene izračunatim vrijednostima potencijalnih energija kao posljedica istovremene deformacije jedinične ćelije duž tri osi *abc*.

**Tablica D9.** Vrijednosti parametara dobivene prilagodbom funkcije Morseovog potencijala na vrijednosti izračunatih potencijalnih energija spoja **1** u ovisnosti o duljini prostorne dijagonale jedinične ćelije deformacijom duž osi *a*, *b* i *c*. Energije su izračunate programom CRYSTAL17 na PBE-D3/pob-TZVP-rev2 razini teorije.

Os	<i>a</i> <sub>1</sub>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i> <sub>2</sub>
<i>R</i> <sup>2</sup>	0,98962	0,99239	0,98386	0,98905
<i>D</i> <sub>e</sub> /kJ mol <sup>-1</sup>	341,77 ± 10,14	181,11 ± 10,15	180,00 ± 16,86	377,05 ± 10,52
<i>R</i> <sub>c</sub> /Å	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
<i>a</i> /Å <sup>-1</sup>	6,27 ± 0,06	5,26 ± 0,12	0,97 ± 0,03	6,10 ± 0,06
<i>k</i>	26892,23	6538,85	337,85	28076,84

**Tablica D10.** Vrijednosti parametara dobivene prilagodbom funkcije Morseovog potencijala na vrijednosti izračunatih potencijalnih energija spoja **2** u ovisnosti o duljini prostorne dijagonale jedinične ćelije deformacijom duž osi  $a$ ,  $b$  i  $c$ . Energije su izračunate programom CRYSTAL17 na PBE-D3/pob-TZVP-rev2 razini teorije.

Os	$a_1$	$b$	$c$	$a_2$
$R^2$	0,9867	0,99827	0,99256	0,98733
$D_e/\text{kJ mol}^{-1}$	$295,36 \pm 17,67$	$116,29 \pm 3,24$	$170,32 \pm 10,32$	$327,01 \pm 17,43$
$R_e/\text{Å}$	$0,00 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$
$a/\text{Å}^{-1}$	$6,13 \pm 0,11$	$4,82 \pm 0,04$	$0,96 \pm 0,02$	$5,98 \pm 0,09$
$k$	22208,74	5392,63	314,88	23354,42



**Slika S5.** Krivulje Morseovog potencijala za spojeve **2** (a) i **1** (b) prilagođene izračunatim vrijednostima energije u ovisnosti o duljini prostorne dijagonale kao posljedica deformacije jedinične ćelije duž osi  $a$ ,  $b$  i  $c$ .

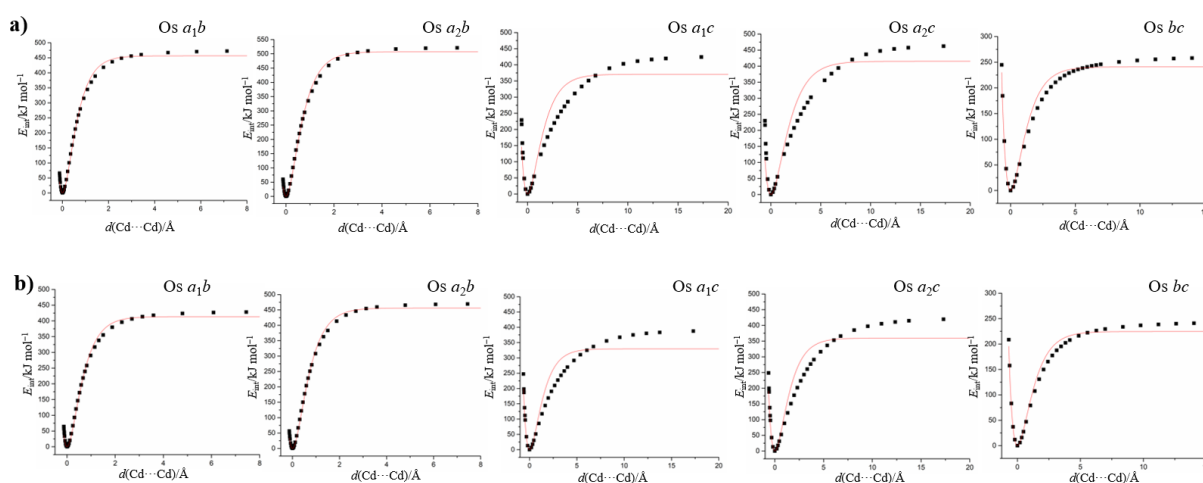


**Tablica D11.** Vrijednosti parametara dobivene prilagodbom funkcije Morseovog potencijala na vrijednosti izračunatih potencijalnih energija u ovisnosti o deformacije prostorne dijagonale istovremenim mijenjanjem duljina dvije osi  $ab$ ,  $ac$  i  $bc$  spoja **1**. Energije su izračunate programom CRYSTAL17 na PBE-D3/pob-TZVP-rev2 razini teorije.

Os	$a_{1b}$	$a_{2b}$	$a_{1c}$	$a_{2c}$	$bc$
$R^2$	0,99523	0,99673	0,88949	0,8951	0,97883
$D_e/\text{kJ mol}^{-1}$	$456,41 \pm 4,26$	$507,27 \pm 4,02$	$370,65 \pm 12,79$	$415,11 \pm 15,10$	$240,87 \pm 2,99$
$R_e/\text{Å}$	$0,00 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$
$a/\text{Å}^{-1}$	$2,03 \pm 0,04$	$1,89 \pm 0,03$	$0,81 \pm 0,06$	$0,69 \pm 0,06$	$0,99 \pm 0,02$
$k$	3766,19	3621,00	491,43	397,33	472,69

**Tablica D12.** Vrijednosti parametara dobivene ugađanjem funkcije Morseovog potencijala na vrijednosti izračunatih potencijalnih energija u ovisnosti o deformacije prostorne dijagonale istovremenim mijenjanjem duljina dvije osi  $ab$ ,  $ac$  i  $bc$  spoja **2**. Energije su izračunate programom CRYSTAL17 na PBE-D3/pob-TZVP-rev2 razini teorije.

Os	$a_{1b}$	$a_{2b}$	$a_{1c}$	$a_{2c}$	$bc$
$R^2$	0,99496	0,99674	0,90793	0,9127	0,98172
$D_e/\text{kJ mol}^{-1}$	$413,52 \pm 3,94$	$456,17 \pm 3,58$	$329,58 \pm 10,54$	$359,41 \pm 11,44$	$224,63 \pm 3,10$
$R_e/\text{Å}$	$0,00 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$
$a/\text{Å}^{-1}$	$1,96 \pm 0,04$	$1,83 \pm 0,03$	$0,89 \pm 0,04$	$0,84 \pm 0,04$	$0,96 \pm 0,02$
$k$	3168,32	3053,76	523,14	512,81	412,74



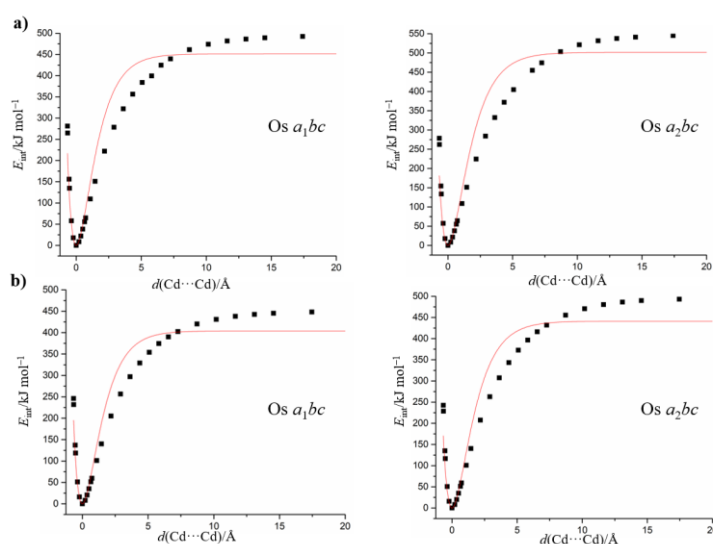
**Slika S6.** Krivulje Morseovog potencijala za spojeve **1** (a) i **2** (b) prilagođene izračunatim vrijednostima potencijalnih energija u ovisnosti o duljini prostorne dijagonale kao posljedica deformacije jedinične ćelije istovremenim mijenjanjem duljina dviju osi  $ab$ ,  $ac$  i  $bc$ .

**Tablica D13.** Vrijednosti parametara dobivene ugađanjem funkcije Morseovog potencijala na vrijednosti izračunatih potencijalnih energija u ovisnosti o deformacije prostorne dijagonale istovremenim mijenjanjem duljina triju osi  $abc$  spoja **1**. Energije su izračunate programom CRYSTAL17 na PBE-D3/pob-TZVP-rev2 razini teorije.

Os	$a_1bc$	$a_2bc$
$R^2$	0,9441	0,9375
$D_e/\text{kJ mol}^{-1}$	$451,34 \pm 11,34$	$501,45 \pm 0,9375$
$R_e/\text{Å}$	$0,00 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$
$a/\text{Å}^{-1}$	$0,79 \pm 0,04$	$0,71 \pm 0,04$
$k$	562,04	499,59

**Tablica D14.** Vrijednosti parametara dobivene ugađanjem funkcije Morseovog potencijala na vrijednosti izračunatih potencijalnih energija u ovisnosti o deformacije prostorne dijagonale istovremenim mijenjanjem duljina triju osi  $abc$  spoja **2**. Energije su izračunate programom CRYSTAL17 na PBE-D3/pob-TZVP-rev2 razini teorije.

Os	$a_1bc$	$a_2bc$
$R^2$	0,95081	0,94342
$D_e/\text{kJ mol}^{-1}$	$404,00 \pm 10,60$	$441,19 \pm 12,87$
$R_e/\text{Å}$	$0,00 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$
$a/\text{Å}^{-1}$	$0,79 \pm 0,04$	$0,72 \pm 0,04$
$k$	502,82	460,77



**Slika S7.** Krivulje Morseovog potencijala za spojeve **1** (a) **2** (b) prilagođene izračunatim vrijednostima potencijalnih energija kao posljedica deformacije prostorne dijagonale jedinične ćelije istovremenom promjenom duljine triju osi  $abc$ .



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

## SAŽETAK

### RAČUNALNO ISTRAŽIVANJE SUPRAMOLEKULSKIH INTERAKCIJA U ELASTIČNIM KOORDINACIJSKIM POLIMERIMA KADMIJEVIH(II) HALOGENIDA S PIRAZINAMIDOM

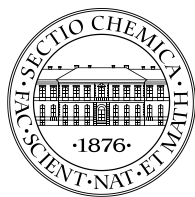
Tea Frey

Supramolekulske interakcije u elastičnim koordinacijskim polimerima kadmijeva(II) klorida i kadmijeva(II)bromida s pirazinamidom istražene su metodama računalne kemije radi boljeg razumijevanja veze između kristalne strukture i makroskopskih svojstava kristala poput elastičnog odziva na vanjski mehanički podražaj što bi moglo pomoći u dizajniranju novih materijala točno određenih svojstava.

Ispitivanje međumolekulskih interakcija u prethodno određenim kristalnim struktura ovih jednodimenzijskih polimera provedeno je u nekoliko faza programima Gaussian16 i CRYSTAL17. Proučene su plohe elektronske gustoće s prikazanim vrijednostima elektrostatskog potencijala za izoliranu molekulu pirazinamida i jednodimenzijske koordinacijske polimere. Izračunate su energije interakcije susjednih molekula iz kristalnih struktura povezanih vodikovim vezama i ispitana je njihova jakost. Rezultati dobiveni PBE-D3 metodom uz dva osnovna skupa (def2-SVP i def2-TZVP) međusobno su uspoređeni. Ispitana je vrsta i jačina međumolekulskih interakcija od kojih su se ključnima pokazale N–H···O i C–H···X(Cd) vodikove veze. Ispitani su energijski profili dobiveni deformacijama jediničnih ćelija duž jedne, dviju ili triju kristalografskih osi kako bi se procijenio utjecaj rastezanja, odnosno sažimanja kristala na energiju jedinične ćelije.

Na temelju provedenog računalnog istraživanja predloženo je da bi kristali kadmijeva(II) klorida trebali biti manje savitljivi od kristala kadmijeva(II) bromida što je posljedica jačih međumolekulskih interakcija u kojima sudjeluje halogenidni ion te većih konstanti sila kojima je opisana deformacija duž kristalografskih osi. Pokazalo se da ovakva strategija pruža dodatni uvid u eksperimentalne rezultate te su predložena dva moguća modela deformacije kristala duž smjerova vodećih međumolekulskih interakcija. Predložena strategija računalne analize pokazala se korisnom za proučavanje fleksibilnih koordinacijskih spojeva.

Ključne riječi: elektrostatski potencijal, fleksibilni kristali, međumolekulske interakcije, molekulsko modeliranje, Morseov potencijal



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

## ABSTRACT

### COMPUTATIONAL STUDY OF SUPRAMOLECULAR INTERACTIONS IN ELASTIC COORDINATION POLYMERS OF CADMIUM(II) HALIDES WITH PYRAZINAMIDE

Tea Frey

Supramolecular interactions occurring in elastic coordination polymers of cadmium(II) chloride and cadmium(II) bromide with pyrazinamide were investigated using computational chemistry methods with aim of better understanding the connection between a crystal structure and macroscopic properties of crystals like elastic response to external mechanical stimuli which could help in designing new materials with exactly determined properties.

The research of intermolecular interactions on previously determined crystal structures of one-dimensional polymers was conducted in several stages using Gaussian16 and CRYSTAL17 programs. Electron density surfaces mapped with electrostatic potential values were explored for discrete pyrazinamide molecule and for one-dimensional coordination polymers. Interaction energies of chosen adjacent molecules, extracted from crystal structure based on their hydrogen bond connectivity, were calculated and their interaction strength was examined. The results that were obtained using PBE-D3 method with two basis sets (def2-SVP and def2-TZVP) were compared to each other. Type and strength of intermolecular interactions were examined and the most relevant turned out to be N–H···O and C–H···X(Cd) hydrogen bonds. Energy profiles, obtained through deformation of unit cells along one, two and three crystallographic axes, were also examined in order to see the influence of stretching and compressing the crystal on the unit cell energy.

Based on the performed computational study, it is suggested that crystals of cadmium(II) chloride should be less flexible than those of cadmium(II) bromide as a consequence of stronger intermolecular interactions where halides are included and greater force constants describing the deformation of crystallographic axes. The presented strategy provides an additional insight in experimental results and two possible models of crystal deformation along leading intermolecular interactions were suggested. Proposed computational analysis strategy was shown to be useful for flexible coordination compound examinations.

Keywords: electrostatic potential, flexible crystals, intermolecular interactions, molecular modelling, Morse potential

## ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Tea Frey

Datum rođenja: 28. ožujka 1999.

Mjesto rođenja: Zagreb

### Obrazovanje

2005–2013. Osnovna škola Samobor

2013–2017. opća Gimnazija Lucijana Vranjanina, Zagreb

2017–2020. Preddiplomski kemijski studij Prirodoslovnog-matematičkog fakulteta, Sveučilište u Zagrebu,  
završni rad: Istraživanje sekundarne strukture ubikvitina infracrvenom spektroskopijom,  
mentor: prof. dr. sc. Snežana Miljanić

2016. Položen *Cambridge English Language Assessment* sa odličnim uspjehom. Engleski jezik savladan na razini C1.

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2017., 2019. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb