

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet

Marko Tomić

Koordinacijski spojevi bakra(II) s halogenidnim i piridinoksimskim
ligandima – utjecaj strukture na supramolekulsko udruživanje
vodikovim vezama

Zagreb, 2019.

„Ovaj rad izrađen je na Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Marijane Đaković i neposrednim voditeljstvom dr. sc. Mladena Borovine i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2018./2019.“

Popis i objašnjenje kratica korištenih u radu:

py – piridin

ox – oksim

4-oxpy – 4-piridinkarboksim

4-meoxpy – 4-piridinketoksim

3-oxpy – 3-piridinkarboksim

3-meoxpy – 3-piridinketoksim

EtOH – etanol

ATR – atenuirana totalna refleksija

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

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

TGA – termogravimetrijska analiza

Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Literaturni pregled	2
2.1. Međumolekulske interakcije	2
2.2. Supramolekulska kemija i kristalni inženjering	4
2.3. Oksimi	5
2.4. Strategija i pristup problematici rada	5
3. Opći i specifični ciljevi	9
4. Materijali i metode.....	10
4.1. Sintaza liganada	10
4.2. Sintaza koordinacijskih spojeva.....	10
4.3. Analiza spojeva	13
4.4. CSD pretraga.....	14
5. Rezultati i rasprava	15
5.1. CSD pretraga.....	16
5.2. IR spektroskopija.....	18
5.3. Rentgenska strukturna analiza	21
5.4. Hirschfeldova ploha	26
5.5. Termička analiza	28
5.6. Usporedba brojnosti motiva sustava $[\text{CuX}_2\text{L}_2]_n$ s CSD pretragom	29
6. Zaključak.....	30
7. Dodatak	32
7.1. Difraktogrami prahova	32
7.2. Kristalografski podaci	34
7.3. Hirschfeldove plohe i međusobna ovisnost d_i i d_e	38
7.4. Termogrami.....	39

8. Zahvale.....	41
9. Popis literature.....	42
SAŽETAK	43
SUMMARY	44
ŽIVOTOPIS.....	45

1. Uvod

Sinteza i karakterizacija novih materijala u kemiji čvrstog stanja te istraživanje njihovih fizikalno-kemijskih svojstava predstavlja veliki izazov i poziv je strukturnim kemičarima za postavljanjem poveznice između funkcije materijala i njihove strukture. Funkcija materijala u mnogim slučajevima ne ovisi samo o građi samih melukula (građevnih blokova) već i o njihovom supramolekulskom uređenju, kao što je to kod npr. sustava ugodivih magnetskih¹ i elektronskih svojstava,² sustava transporta biološki aktivnih tvari,³ polimernih materijala određene čvrstoće,⁴ elastičnosti ili optičkih svojstava,⁵ kao i mnogih drugih. Potpuno razumijevanje međumolekulskih interakcija kao i mogućnosti njihovog ugađanja omogućava dizajn novih funkcijskih materijala željenih svojstava.

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

Na temelju strukturnih podataka pohranjenih u kristalografskim bazama podataka, dostupnih eksperimentalnih i računalnih metoda te osnovnog znanja preparativne kemije osmišljavaju se strategija predvidive supramolekulske sinteze spojeva željene supramolekulske topologije. S obzirom da male varijacije u molekulskoj strukturi mogu utjecati na postojeće supramolekulske interakcije (te posljedično i na supramolekulske motive ostvarene tim poveznicama) što dovodi do promjene u kristalnoj strukturi, ali i funkciji materijala, supramolekulski kemičar na temelju poznatih struktura i supramolekulskih motiva fino ugađa molekulsku strukturu s konačnim ciljem ostvarivanja željenih supramolekulskih poveznica i topologija. Takva znanja i iskustva dalje koristi za postavljanje smjernica za predvidivu supramolekulsku sintezu s ciljem dizajna i pripreve novih funkcijskih materijala željenih, točno definiranih svojstava.

2. Literaturni pregled

2.1. Međumolekulske interakcije

Općenito, možemo reći da do ostvarivanja svake međumolekulske interakcije dolazi zbog razlike parcijalnih naboja dvaju molekulskih vrsta ili njihovih dijelova koji su zbog toga u interakciji. Koliko će neki atom u molekuli biti parcijalno nabijen ovisi najviše o njegovom neposrednom okolišu tj. atomima s kojima je u vezi. Koliko će biti jaka neka izolirana interakcija može se na vrlo jednostavan, ali za osnovno pojašnjenje, dovoljno dobar način prikazati Coulombovim zakonom:⁶

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

pri čemu je F_c Coulombova sila, k je Coulombova konstanta, q_1 i q_2 su parcijalni točkasti naboji (atome gledamo kao točke), r je udaljenost točkastih naboja. Za nosioce veće količine naboja interakcija će biti jača, dok će jakost interakcije opadati s kvadratom udaljenosti. U pojednostavljenom opisu parcijalni naboj atoma ovisi o samom atomu i o atomima s kojima je u kovalentnoj vezi. Odabirom određenog skupa atoma dobiva se funkcionalna skupina koja ima svoja fizikalno-kemijska svojstva temeljena na elektrostatskom potencijalu i geometriji.

Izučavanje međumolekulskih interakcija (supramolekulskih poveznica) izuzetno je važan dio kemičarske prakse. Međumolekulska interakcija je privlačna ili odbojna interakcija između molekula i molekulskih vrsta,⁷ po naravi je elektrostatska i temelji se na razlici parcijalnih naboja u molekuli. S obzirom na jačinu i vrstu interakcija one se općenito dijele na:⁸

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

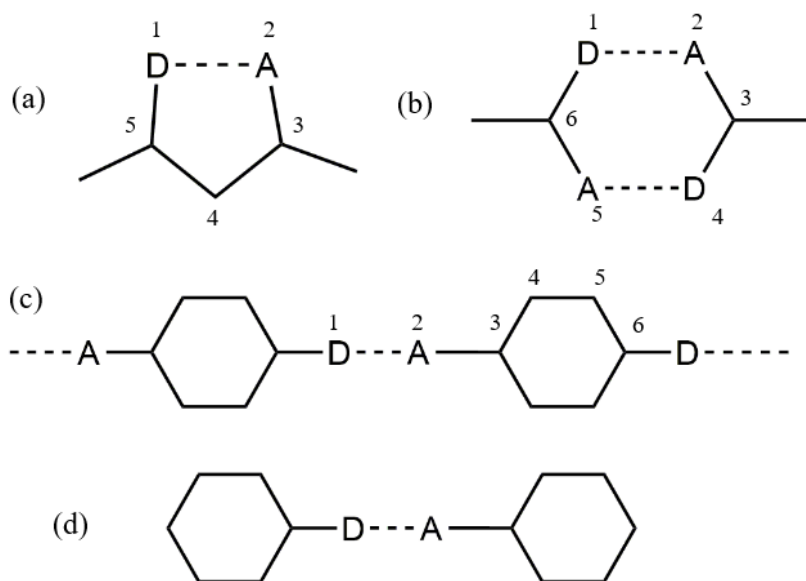
Međutim, postoje specifične interakcije, kao što su vodikova veza i njezini analozi, interakcije σ -šupljine, koje se često pojavljuju u kristalnim strukturama i koje imaju vodeću ulogu usmjeravanju kristalnog pakiranja. Isto tako, radi svoje izrazite usmjerenosti one su jedan od najvažnijih alata kristalnog inženjerstva. Vodikova veza je međumolekulska

interakcija dipolne prirode čiji je osnovni strukturni motiv oblika D–H···A. Vodik je vezan na elektronegativniji atom (čime se stvara pozitivni naboj na vodik u tj. manjak elektronske gustoće) i ta dva atoma zajedno čini donatorom vodikove veze. Akceptor je također atom veće elektronegativnosti, zbog čega je on uglavnom parcijalno negativno nabijen i ostvaruje interakciju s donatorom vodikove veze.

Da bi se pojednostavnio i olakšao opis supramolekulskih motiva (sintona) ostvarenih povezivanjem dvaju građevnih blokova (molekulskih vrsta) vodikovim vezama, krajem dvadesetog stoljeća osmišljena je metoda opisa (naziva) temeljena na teoriji grafova – *graf-set* notacija.⁹ Ona služi kategorizaciji supramolekulskih motiva, tako da se ti motivi mogu sustavno i konzistentno opisivati. Supramolekulskim motivom smatra se skup atoma koji su bitni za definiranje međumolekulske veze. Metoda se temelji na topološkom gledanju motiva. Svaki motiv može se opisati općenitom oznakom:

$$G_d^a(r)$$

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



Slika 1. Primjeri motiva za različite deskriptore: (a) $S_1^1(5) = S(5)$, (b) $R_2^2(6)$, (c) $C_1^1(6) = C(6)$, (d) $D(2) = D$.

označavanja uveliko je prisutna u supramolekulskoj kemiji kojoj je neophodan navedeni način imenovanja motiva.

2.2. Supramolekulska kemija i kristalni inženjering

Kao što se klasična kemija bavi proučavanjem kovalentnih veza i povezivanjem atoma u molekule, tako se supramolekulska kemija bavi proučavanjem supramolekulskih sustava, tj. molekulskih vrsta i interakcija između njih. Stoga ona se može smatrati „kemijom izvan molekule“, čiji su objekti supramolekule.¹⁰ Da bi se svojstva supramolekule mogla metodološki izučavati, potrebno je unaprijed poznavati supramolekulske motive (sintone) koji su robustni za zadani sustav. Robustnost sintona može se predvidjeti na temelju učestalosti pojavljivanja određenih sintona dobivene statističkom obradom strukturnih podataka dobivenih analizom iz kristalografskih baza (engl. *data mining*). Takvim pristupom se unaprijed pretpostavlja da su najvjerojatniji sintoni oni sintoni koji su temeljeni na jakim i usmjeravajućim interakcijama (kao što su vodikove i halogenske veze) koje u konačnici određuju kristalnu strukturu krutine.

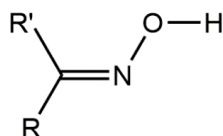
U supramolekulskoj kemiji dobro poznavanje interakcija u čvrstom stanju otvara vrata kristalnom inženjerstvu tj. sustavnom i kontroliranom dizajnu kristalnog materijala s ciljem pripreme materijala željenog, točno definiranog svojstva. Kristalna struktura materijala ovisi o svim interakcijama koje postoje između molekula u čvrstom stanju. Ako se može predvidjeti i kontrolirati kristalna struktura materijala, načelno se mogu kontrolirati željena svojstva istog. Ovakvi materijali često se sintetiziraju strategijama kao što je npr. „*bottom up*“ pristup. Molekule, dijelovi molekula ili ioni smatraju se građevnim blokovima od kojih se sastoji kristalna struktura, a supramolekulske interakcije međumolekulskim ljepilom. Odavde proizlaze velike prednosti ovakvog pristupa:

1. velika raznolikost sintetskih metoda za pripravu organskih molekula
 - ugodiva supramolekulska funkcija koja potječe od organske molekule
2. međumolekulske interakcije dovoljno su jake za samoorganizaciju molekula
 - specifična, robustna i pouzdana geometrija
3. pojedine međumolekulske interakcije dovoljno su slabe za reverzibilnu i ugodivu samoorganizaciju građevnih blokova u kristalnu strukturu
 - raznolikost supramolekulske funkcije i sintetska fleksibilnost

Na temelju pretrage baza podataka, njezine statističke analize i poznavanja osnovne kemije spojeva, kristalno inženjerstvo s ovakvim pristupom iskazuje se kao moćna disciplina u predviđanju kristalne strukture. Stoga supramolekulski (kemijski) i topološki (geometrijski) pogledi na kristalnu strukturu potrebni su u razvijanju strategije kristalnog dizajna.²

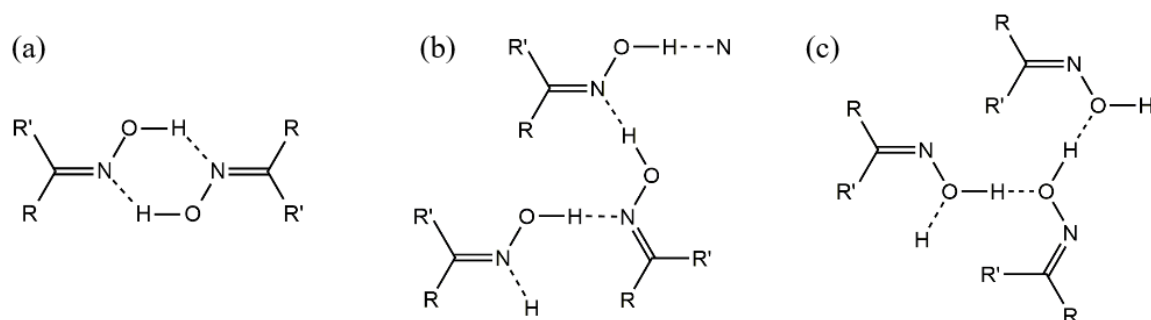
2.3. Oksimi

U ovom radu, usredotočili smo se na oksimsku funkcionalnu skupinu (slika 2) iz razloga što je njezina strukturna kemija u samim organskim sustavima do sada dobro izučena. Oksimska skupina sadrži atome koje imaju mogućnost ostvarivanja vodikovih veza. Ona sadrži dušikov i kisikov atom kao moguće akceptore vodikove veze, dok je na kisik vezan jedan atom vodika kao mogući donator vodikove veze.



Slika 2. Oksimska funkcionalna skupina čije su interakcije predmet proučavanja.

Oksimi u organskim sustavima međusobno mogu ostvarivati nekoliko vrsta sintona. Najčešće su prisutni dimerni motivi i lančasti motivi (slika 3).



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

2.4. Strategija i pristup problematici rada

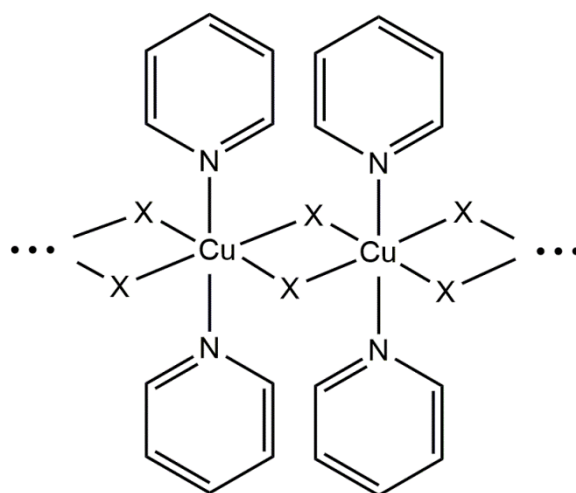
Dosad je strukturno okarakteriziran velik broj organskih sustava koji sadrže različite funkcionalne skupine i na temelju tih istraživanja moguće je provesti statističku obradu

strukturnih podataka kako bi se ustanovila pojavljivosti određenih supramolekulskih motiva. Takvi podaci dalje mogu poslužiti za predviđanje nastanka međumolekulskih interakcija između određenih funkcionalnih skupina. Funkcionalne skupine sadrže atome koji su potencijalni donori ili akseptori vodikove veze. Općenito, donori i akseptori mogu biti dobri ili manje dobri ovisno o njihovoj spremnosti za ostvarivanje međumolekulskih interakcija, a njihova spremnost za ostvarivanje međumolekulskih interakcija može se procijeniti na temelju učestalosti ostvarivanja vodikova veza. Stoga valja se voditi općenitim pravilima o nastajanju vodikovih veza u čvrstom stanju koje je izvela M. C. Etter, među kojima vrijedi istaknuti¹¹:

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

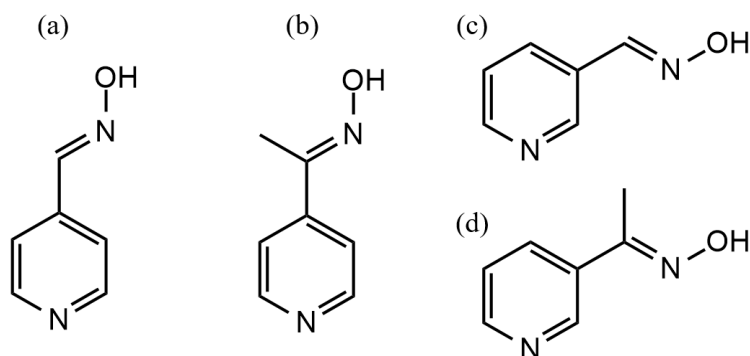
Ova pravila i njihove izvedenice pokušavaju se prenijeti i u metalo-organske sustave.¹² Kristalne strukture u području kemije koordinacijskih spojeva s raznovrsnim ligandima predmetom su proučavanja unatrag zadnjih šezdesetak godina. Poznat je velik broj struktura kompleksa iz čega se može dobiti informacija o preferiranoj geometriji određenih metalni kationa, o utjecaju elektronske strukture liganda na geometriju te o svojstvima koordinacijskih spojeva ovisno o korištenim ligandima. Na temelju tih informacija kationi metala mogu se koristiti za dizajn željene i robustne molekulske strukture koja se dalje može 'dekorirati' različitim funkcionalnim skupinama već ovisno o tome kakvu supramolekulsku konektivnost želimo ostvariti. Kao jedna od takvih funkcionalnih skupina preko kojih je moguće povezati i metalo-organske građevne blokove je i oksimska skupina.

U ovom radu korišteni su bakrovi(II) halogenidi koji s piridinskim ligandima tvore jednodimenzijske polimerne lanace u kojima su kationi dvostruko premošteni halogenidnim ionima (slika 4). Ova molekulska arhitektura je postojana i već prije opisana u nekoliko metalo-organskih sustava^{13,14} pa je za očekivati da će kao takva nastati i u većini sličnih slučajeva, tj. ukoliko na piridinski ligand uvedeno i funkcionalnu skupinu preko koje želimo povezivati takve građevne blokove, a koja u isto vrijeme neće koordinirati na metalne centre.



Slika 4. Polimerni lanac bakrovih halogenida ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) s piridinskim ligandima. Ova arhitektura koristi se kao temeljna građevna jedinica koja nastaje u stehiometriji $n(\text{Cu}) : n(\text{X}) : n(\text{py}) = 1 : 2 : 2$.

U ovom smo radu odlučili ovakvu molekulsku arhitekturu proširiti dodatkom oksimske skupina na piridinski ligand.



Slika 5. Set korištenih liganada: (a) 4-oxpy = 4-piridinkarboksimid, (b) 4-meoxpy = 4-piridinketoksimid, (c) 3-oxpy = 3-piridinkarboksimid, (d) 3-meoxpy = 3-piridinketoksimid.

U tu svrhu korišten je skup liganada (slika 5) koji ne keliraju, te tako neće narušiti polimernu arhitekturu koja se namjerava postići. Time se dobiva jednodimenzijski koordinacijski polimerni lanac (građevni blok) koji ima mogućnost ostvarivanja vodikovih veza preko oksimske skupine sa susjednim mu polimernim lancima u čvrstom stanju.

Uvođenje metalnih centra u organske sustave omogućuje pristup brojnim svojstvima koja u čisto organskoj sredini često nije moguće postići. Uvođenjem metalnih centara uvodimo i poteškoće u kontroliranju samoudruživanja takvih metalo-organskih sustava u

kristalnom stanju. Metalne centre unosimo kao katione te je s njima potrebno unijeti i ionsku vrstu za uravnoteženje naboja. Postojanje aniona u takvom sustavu uglavnom povećava broj akceptora vodikove veze. Anioni su općenito, zbog velike koncentracije negativnog naboja, jako dobri akceptori vodikove veze, te zbog toga mogu se narušiti supramolekulske motive koji su se pokazali kao robustni u samim organskim sustavima. Takav potencijalni problem za očekivati je i kod udruživanja metalo-organskih građevnih blokova vodikovim vezama koje uključuju oksidske skupine.

3. Opći i specifični ciljevi

Cilj ovog rada jest ustanoviti je li moguće jednodimenzijske metalo-organske građevne blokove izgrađene od bakrovih(II) halogenida i piridinoksimskih liganada povezati preko oksimske skupine u kristalnom stanju na isti način kako se povezuju i male organske molekule koristeći istu (oksimsku) funkcionalnu skupinu. S tim ciljem niz spojeva općenite formule CuX_2L_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{L} = \text{piridinoksim}$) je priređen, te spektroskopski, termički i strukturno okarakteriziran.. Nadalje, kako bi se ustanovio način povezivanja malih organskih molekula koje posjeduju oksimsku skupinu u čvrstom stanju te na temelju toga pretpostavio i način povezivanja metalo-organskih građevnih blokova, provedena je pretraga kristaografske baze podataka *Cambridge Structural Database (CSD)*¹⁵.

Da bi se očuvali oksimski supramolekulski motivi, akceptorska moć aniona, tj. njegova elektronska gustoća umanjuje se na nekoliko načina:¹² koordinacijom aniona na metalni centar, zamjenom aniona (uporabom različitih halogenidnih aniona, npr, zamjenom Cl^- s Br^-) i uvođenjem skupina koje sterički zaklanjaju dostupnost akceptora. Stoga se u ovom radu koriste kloridna i bromidna sol bakra(II) da bi se istražilo kako na kristalnu strukturu utječu protuioni vezani na metalni centar.

Drugi način očuvanja motiva je povećanje akceptorske moći željenog akceptora, tj oksimskog dušikovog atoma. To je moguće napraviti uvođenjem elektrondonirajućih supstituenata (zamjena vodika metilnom skupinom) u neposrednoj blizini akceptora (induktivni efekt) i/ili promjenom položaja funkcionalne skupine na organskom ligandu (rezonantni efekt). Skup liganada odabran je na način da se prouče oba ova utjecaja.

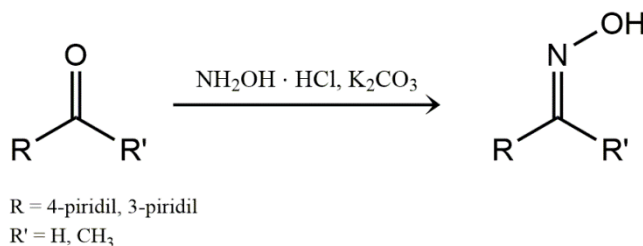
4. Materijali i metode

U ovom radu korištene su sljedeće kemikalije:

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

4.1. Sinteza liganada

Sinteza piridinoksima provodi se prema literaturnim opisanim postupcima¹⁶ uz određene modifikacije (slika 6). U okruglu tikvicu priredi se vodena otopina $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (1,14 g, 16,4 mmol u 10 mL vode). Uz miješanje magnetskom miješalicom u tako priređenu otopinu doda se K_2CO_3 (1,14 g, 8,2 mmol), te nakon njegovog otapanja i etanolna otopine reaktanta, acetilpiridina odnosno piridinkarboksaldehida (1,98 g acetilpiridina ili 1,75 g piridinkarboksaldehida, 16,4 mmol u 15 mL). Reakcija se provodi uz miješanje magnetskom mješalicom sa zagrijavanjem uz povratno hladilo tijekom 4 h. Nastali bijeli praškasti produkt ofiltrira se pri sniženom tlaku i ispere s 5 mL vode. Iskorištenja: 60–80 %.



Slika 6. Sinteza aldoksima i ketoksima.

4.2. Sinteza koordinacijskih spojeva

Sinteza spojeva **1–5**, **6b**, **7**, **8** provodi se otopinski pri sobnoj temperaturi. Zasebno se otopi jedan ekvivalent metalne soli u 5 mL vode i dva ekvivalenta piridinaldoksimskog liganda u 10 mL etanola. Otopine se pomiješaju, produkt gotovo trenutno taloži i dobivena suspenzija

miješa se na magnetnoj miješalici 1 h. Nastali kloridni produkti su svjetloplave boje, dok su bromidni produkti zelene boje. Talog se ofiltrira pri sniženom tlaku, ispere s 2 mL vode i 2 mL etanola te se suši još pola sata uz sniženi tlak. Iskorištenja: 60–90 %.

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

Korišteno: $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,100 g; 0,587 mmol), 4-piridinaldoksima (0,143 g; 1,17 mmol). Iskorištenje: 84%. CHN analiza: izračunate vrijednosti: C 38,02%, N 14,79%, H 3,17%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 38,54%, N 14,73%, H 3,95%; ATR-FTIR: 3323 cm^{-1} ($\nu(O-H)$, m), 1612 cm^{-1} ($\nu(C=N)$, s), 936 cm^{-1} ($\nu(N-O)$, m); difraktogram praha uzorka odgovara izračunatom za spoj **5** na temelju riješene kristalne strukture (slika D1).

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

Korišteno: $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,100 g; 0,587 mmol), 4-piridinketoksima (0,160 g; 1,17 mmol). Iskorištenje: 88%. CHN analiza: izračunate vrijednosti: C 41,30%, N 13,77%, H 3,93%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 41,86%, N 14,02%, H 4,27%; ATR-FTIR: 3308 cm^{-1} ($\nu(O-H)$, m), 1609 cm^{-1} ($\nu(C=N)$, s), 942 cm^{-1} ($\nu(N-O)$, m); difraktogram praha uzorka odgovara izračunatom za spoj **6a** na temelju riješene kristalne strukture (slika D2).

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

Korišteno: $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,100 g; 0,587 mmol), 3-piridinaldoksima (0,143 g; 1,17 mmol). Iskorištenje: 80%. CHN analiza: izračunate vrijednosti: C 38,02%, N 14,79%, H 3,17%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 38,54%, N 14,93%, H 3,67%; ATR-FTIR: 3373 cm^{-1} ($\nu(O-H)$, m), 1604 cm^{-1} ($\nu(C=N)$, s), 948 cm^{-1} ($\nu(N-O)$, m); difraktogram praha uzorka odgovara izračunatom za spoj **7** na temelju riješene kristalne strukture (slika D3).

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

Korišteno: $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,100 g; 0,587 mmol), 3-piridinketoksima (0,160 g; 1,17 mmol). Iskorištenje: 87%. CHN analiza: izračunate vrijednosti: C 41,30%, N 13,77%, H 3,93%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 41,46%, N 14,89%, H 4,54%; ATR-FTIR: 3223 cm^{-1} ($\nu(O-H)$, w, širok), 1606 cm^{-1} ($\nu(C=N)$, s), 937 cm^{-1} ($\nu(N-O)$, m); difraktogram praha uzorka odgovara izračunatom za spoj **8** na temelju riješene kristalne strukture (slika D4).

4.2.5 Priprava spoja $[CuBr_2(4-oxpy)_2]_n$ (**5**)

Korišteno: $CuBr_2$ (0,100 g; 0,448 mmol), 4-piridinaldoksima (0,109 g; 0,896 mmol). Iskorištenje: 64%. CHN analiza: izračunate vrijednosti: C 30,79%, N 11,98%, H 2,57%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 31,01%, N 12,21%, H 2,68%; ATR-FTIR: 3349 cm^{-1} ($\nu(O-H)$, m), 1613 cm^{-1} ($\nu(C=N)$, s), 938 cm^{-1} ($\nu(N-O)$, m); difraktogram praha uzorka odgovara izračunatom na temelju riješene kristalne strukture (slika D1).

4.2.6 Priprava spoja $[CuBr_2(4-meoxpy)_2]_n$ (**6b**)

Korišteno: $CuBr_2$ (0,100 g; 0,448 mmol), 4-piridinketoksima (0,122 g; 0,896 mmol). Iskorištenje: 78%. CHN analiza: izračunate vrijednosti: C 33,89%, N 11,30%, H 3,23%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 33,97%, N 11,56%, H 3,59%; ATR-FTIR: 3227 cm^{-1} ($\nu(O-H)$, w), 1613 cm^{-1} ($\nu(C=N)$, s), 943 cm^{-1} ($\nu(N-O)$, m); difraktogram praha uzorka (**6b**) ne odgovara izračunatom na temelju riješene kristalne strukture (**6a**; slika 21 i D2).

4.2.7 Priprava spoja $[CuBr_2(3-oxpy)_2]_n$ (**7**)

Korišteno: $CuBr_2$ (0,100 g; 0,448 mmol), 3-piridinaldoksima (0,109 g; 0,896 mmol). Iskorištenje: 30%. CHN analiza: izračunate vrijednosti: C 30,79%, N 11,98%, H 2,57%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 30,93%, N 11,72%, H 2,68%; ATR-FTIR: 3391 cm^{-1} ($\nu(O-H)$, m), 1602 cm^{-1} ($\nu(C=N)$, s), 948 cm^{-1} ($\nu(N-O)$, m); difraktogram praha uzorka odgovara izračunatom na temelju riješene kristalne strukture (slika D3).

4.2.8 Priprava spoja $[CuBr_2(4-meoxpy)_2]_n$ (**8**)

Korišteno: $CuBr_2$ (0,100 g; 0,448 mmol), 3-piridinketoksima (0,122 g; 0,896 mmol). Iskorištenje: 76%. CHN analiza: izračunate vrijednosti: C 33,89%, N 11,30%, H 3,23%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 33,57%, N 11,36%, H 2,98%; ATR-FTIR: 3213 cm^{-1} ($\nu(O-H)$, w), 1606 cm^{-1} ($\nu(C=N)$, s), 935 cm^{-1} ($\nu(N-O)$, m); difraktogram praha uzorka odgovara izračunatom na temelju riješene kristalne strukture (slika D4).

4.2.9. Priprava jediničnih kristala

Alternativni postupak dobivanja koordinacijskih spojeva u kojem se dobivaju jedinični kristali je metoda tekućinske difuzije. Tom metodom priređeni su jedinični kristali spojeva **5**,

6a, 7, 8. Za svaki spoj priredi se serija od 5 kristalizacijskih pokusa različitih koncentracija reaktanata. U prvoj epruveti donji sloj je vodena otopina bakrova(II) bromida ($V = 1,50 \text{ mL}$, $c = 25,0 \text{ mmol L}^{-1}$), a gornji sloj je etanolna otopina piridinoksima ($V = 1,50 \text{ mL}$, $c = 50,0 \text{ mmol L}^{-1}$). Prije dodatka gornjeg sloja, dodan je međusloj od $0,5 \text{ mL}$ etanola da uspori miješanje gornjeg i donjeg sloja. U svaku sljedeću epruvetu u vodeni sloj doda se $0,50 \text{ mL}$ destilirane vode više nego u prethodnu epruvetu. Nakon 10–14 dana nastaju kristali kvalitetni za difrakciju rentgenskog zračenja. U tablicama D1–D3 nalaze se kristalografski podaci za spojeve **5, 6a, 7, 8**. Analogni niz kristalizacijskih pokusapostavljen je i za spojeve **1–4**, no nisu dobiveni dovoljno kvalitetni jedinični kristali za difrakcijski pokus.

4.3. Analiza spojeva

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

4.3.1 Infracrvena spektroskopija

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

4.3.2. Rentgenska strukturna analiza

Podaci o difrakciji rentgenskog zračenja u jediničnom kristalu (difrakcijski maksimumi) spojeva **5, 6a, 7, 8** prikupljeni su na *Xcalibur 3 Kappa CCD* četverokružnom difraktometru proizvođača *Oxford Diffraction*. Kao izvor zračenja upotrebljena je rentgenska cijev s molibdenskom anodom (Mo- K_{α} zračenje, $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$). Za rješavanje i utočnjavanje strukturnog modela korišteni su programi *SHELXT*¹⁷ i *SHELXL*¹⁸ u vizualnom sučelju programa *Olex-2.1*¹⁹. Za analizu i vizualizaciju riješene strukture obrađene su u programu *Mercury 3.9*²⁰.

4.3.3. Termička analiza

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

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

4.3.4. Hirschfeldova ploha i bliski kontakti

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

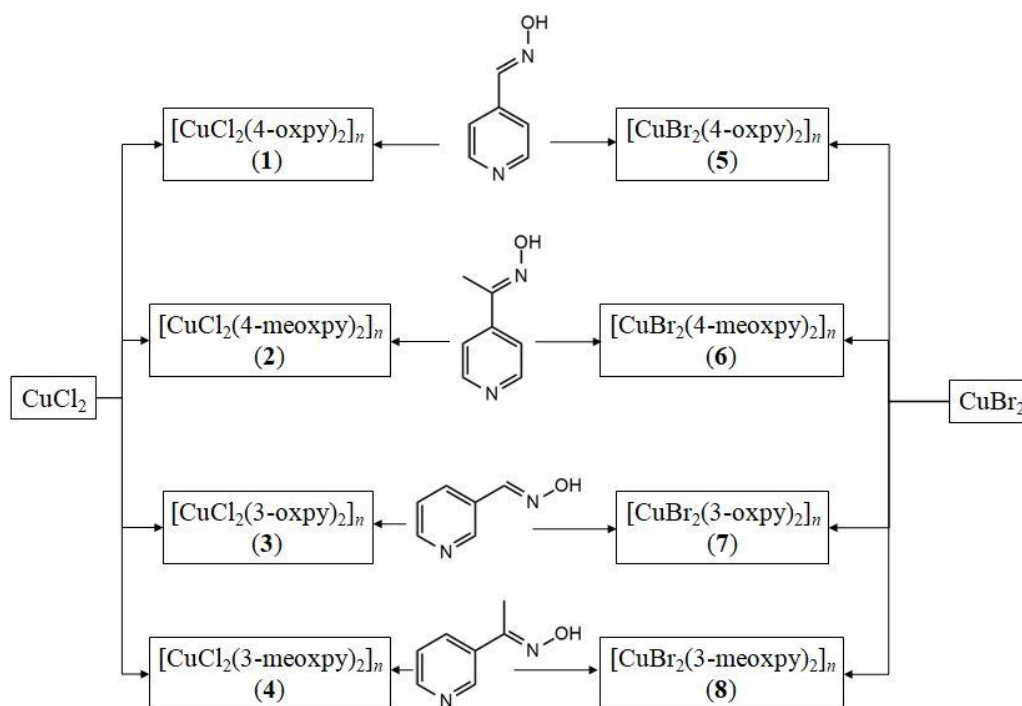
4.4. CSD pretraga

Da bi se moglo pretpostaviti koje će vrste interakcija nastati s oksimskom skupinom, potrebno je imati uvid koje sve interakcije uopće mogu nastati i kolika je vjerojatnost njihova nastanka. Vjerojatnost nastanka supramolekulskih motiva u pozitivnoj je korelaciji je s udjelom pojavljujućih motiva u velikom skupu podataka. Udio (učestalost) motiva računa se kao omjer broja struktura s ostvarenim određenim (željenim) motivom i brojem svih struktura koje sadrže fragment (funkcionalnu skupinu) potrebnog za ostvarivanje tog supramolekulskog motiva ($x(\text{motiv}) = N(\text{motiv})/N(\text{strukture s fragmentom})$).

Pretraga je provedena za neionske organske sustave koji sadrže fragment tj. oksimsku funkcionalnu skupinu. Odvojeno je analiziran skup podataka koji sadrži oksimski fragment kao jedinu funkcionalnu skupinu od skupa podataka koji uz oksimsku sadrži dodatne funkcionalne skupine. U prvom skupu podataka određeni su udjeli pojavljujućih motiva vodikovih veza. U drugom skupu podataka također su određeni udjeli, ali s obzirom da postoje slučajevi u kojim ne postoji interakcija između dva oksima, ti udjeli određeni su na skupu podataka u kojima se pojavljuje motiv vodikovih veza između dvaju oksimskih skupina. Na temelju određenih udjela pretpostavlja se koliko je vjerojatno nastajanje motiva vodikovih veza između oksimskih skupina. Pristup bazi: siječanj 2018. verzija CSD-a: 5.39.

5. Rezultati i rasprava

Koordinacijski spojevi bakra(II) s halogenidnim i piridinskim ligandima izabrani su u svrhu provedbe ovog istraživanja s obzirom na to da imaju dobro istraženu koordinacijsku kemiju i očekivana je oktaedarska geometrija produkta. Za uvođenje željene funkcionalne skupine u strukturu korišten je skup liganada prikazan na slici 5. Priređeno je 9 spojeva (od kojih su dva različite kristalne forme iste molekulske vrste, **6a** i **6b**) reakcijom bakrovih(II) halogenida s piridinoksimima. Korištene su dvije sintetske metode u kojima je brzina reakcije ovisila o načinu miješanja reaktanata: klasična otopinska sinteza i metoda difuzije reaktanata. Metodom difuzije dobiveni su jedinični kristali bromidnih spojeva (**5**, **6a**, **7**, **8**) dovoljno dobre kvalitete za određivanje kristalne strukture, koja je kasnije poslužila za strukturnu karakterizaciju svih spojeva dobivenih klasičnom otopinskom sintezom (**1–5**, **6b**, **7**, **8**).

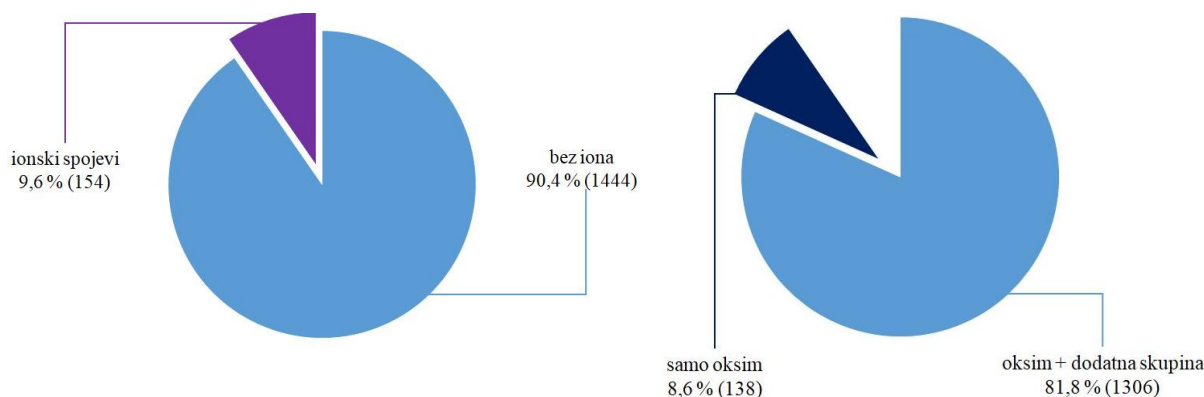


Slika 7. Shematski prikaz sinteze spojeva $[CuX_2(L)_2]_n$ (X = Cl, Br; L = piridinoksim).

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

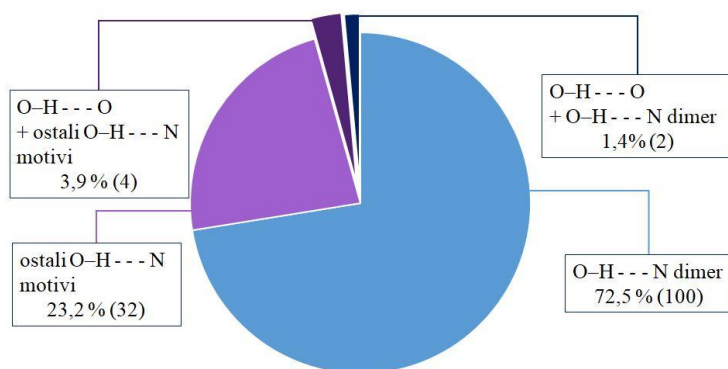
5.1. CSD pretraga

Pronađeno je 1598 struktura koje sadrže oksimski fragment (slika 8). Primjećuje se da postoji više struktura koje su neionske te je radi jednostavnosti obrade podataka izbačen skup s ionskim strukturama (one uglavnom sadrže funkcionalne skupine koje su (de)protonirane). Također, postoji malen broj struktura koje sadrže oksim kao jedinu funkcionalnu skupinu i one su uzete kao prvi skup podataka za analizu oksimskih motiva. Više od 80% struktura pripada drugom skupu podataka i one uz oksim sadrže dodatnu funkcionalnu skupinu.



Slika 8. Pojavnost oksima u organskim sustavima.

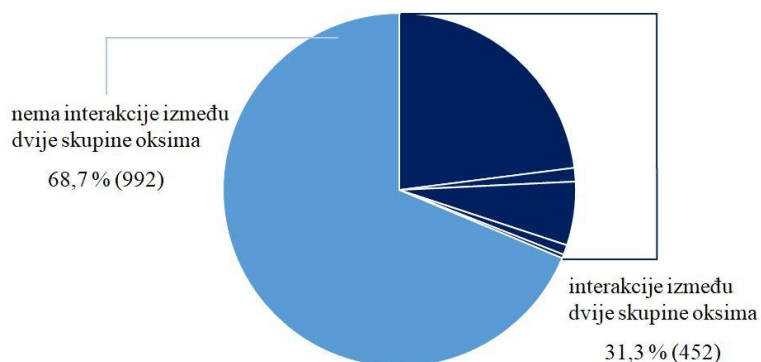
S obzirom da oksimska skupina ima dva akceptora vodikove veze, kisikov i dušikov atom, ona može ostvarivati nekoliko motiva vodikovih veza koji su već prethodno prikazani na slici 3 (pogledati: 2. Literaturni pregled). Postoji nekoliko motiva s dušikovim atomom kao akceptorom veze, pa su podijeljeni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



Slika 9. Prvi skup podataka – strukture koje sadrže oksim kao jedinu funkcionalnu skupinu.

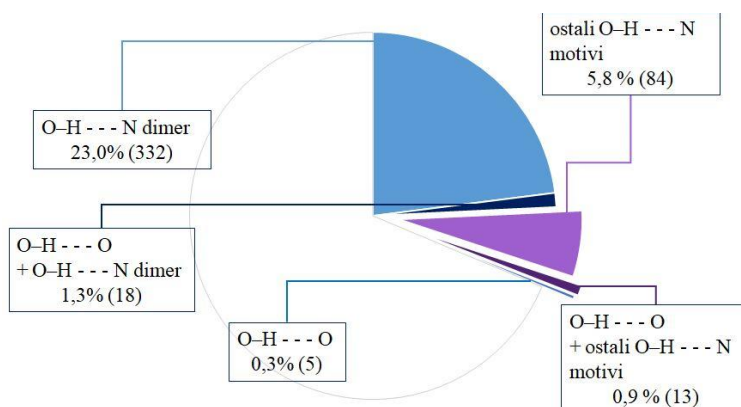
U prvom skupu podataka (138 struktura; slika 9) primjećena je velika pojavnost dimernog motiva dok se ostali motivi s dušikovim atomom kao akceptorom vodikove veze pojavljuju 3 puta rjeđe. Kisik kao akceptor vodikove veze stvara motiv jedino uz postojeći

oksimski motiv s dušikovim atomom kao akceptorom. To je uočeno samo kod većeg broja oksimskih skupina (barem 3) na istoj molekuli. Stoga je za zaključiti da je dušik najvjerojatniji akceptor vodikove veze u oksimskim sustavima s oksimskom skupinom kao jedinom funkcionalnom skupinom, i u takvim sustavima preferencijalno nastaje dimerni motiv.



Slika 10. Drugi skup podataka – sustavi koji sadrže dodatnu funkcionalnu skupinu uz oksimsku.

U drugom skupu podataka (1444 struktura, slika 8), u čijim su sustavima prisutne i druge funkcionalne skupine uz oksimsku, veliki broj struktura ne sadrži vodikovu vezu između dvije skupine oksima. Druge funkcionalne skupine remete motive između oksimskih skupina jer su u velikom broju slučajeva bolji akceptor vodikove veze, pa se prvo stvara veza između neke od njih i oksimske skupine. Stoga se podskup ovakvih struktura izostavlja iz daljnje analize.

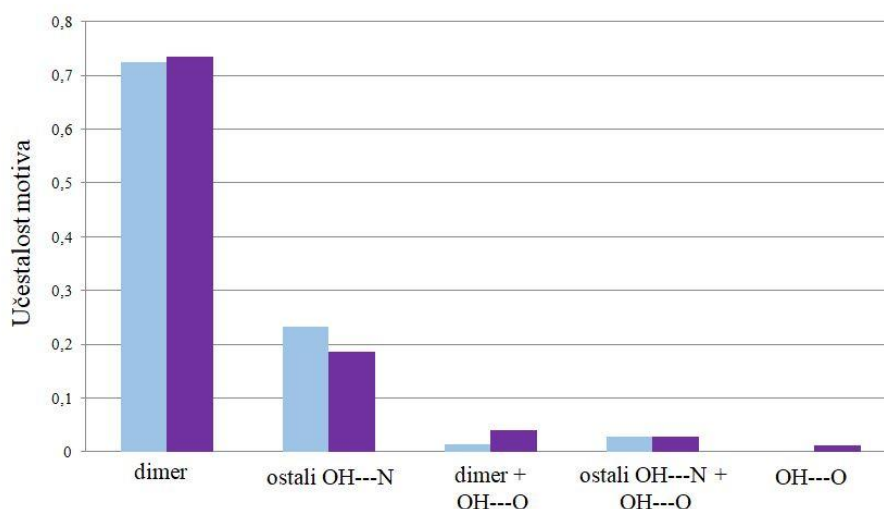


Slika 11. Pojavljivost motiva između skupina oksima međusobno.

I u ovom podskupu podataka najzastupljeniji je dimerni motiv. Pojavljuju se isti motivi kao i u prethodnom skupu (neionski organski sustavi koji sadrže samo oksimsku skupinu), ali uz njih se pojavljuje vodikova veza s kisikom iz oksima bez da postoji veza između dvaju oksimskih skupina s dušikom kao akceptorom. Ovakav motiv je moguć zbog postojanja

drugih funkcionalnih skupina koje prvo ostvaruju vodikovu vezu s dušikovim atomom iz oksimke skupine.

Iz usporedbe učestalosti motiva (slika 12) koji nastaju između oksimskih skupina jasno se vidi da je dimerni motiv najzastupljeniji i da se on može očekivati u slučaju kad postoji interakcija između oksima. Utjecaj drugih funkcionalnih skupina na udjele pojavnosti motiva između dvije oksimske skupine najveći je u ostalim O–H···N bez O–H···O interakcija i na dimernim interakcijama uz O–H···O interakcije oksima, najvjerojatnije jer se otvara mogućnost ostvarivanja vodikovih veza s kisikovim atomom iz oksima. Također, prisutnost drugih funkcionalnih skupina omogućava oksimskom kisiku da bude jedini akceptor vodikove veze u kojoj je donor oksim. S obzirom da funkcionalne skupine generalno narušavaju motive vodikovih veza zbog veće akceptorske moći, postoji velika vjerojatnost (udio narušenih interakcija jest $\approx 69\%$) da u sustavu CuX_2L_2 nastaje vodikova veza s halogenidom, no ukoliko nastane veza između dvije oksimske skupine, najvjerojatnije nastaje dimerni motiv (udio dimernog motiva ukoliko nastane interakcija dvije skupine oksima iznosi $\approx 73\%$).



Slika 12. Učestalost motiva u prvom (plavo) i drugom (ljubičasto) skupu podataka.

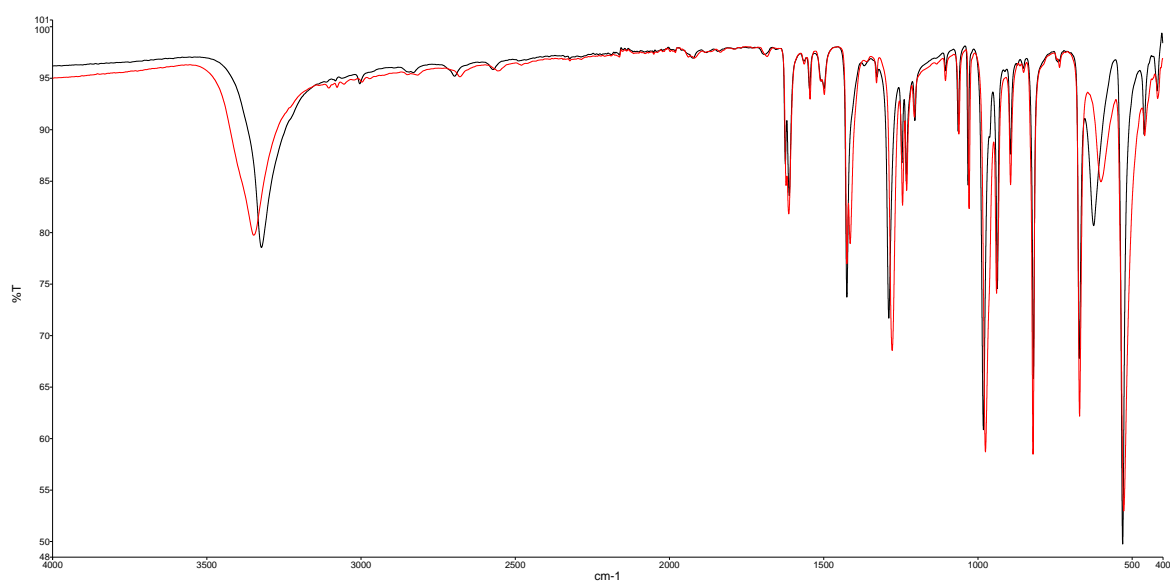
5.2. IR spektroskopija

Spojevi su analizirani ATR-FTIR tehnikom čime je dobiven uvid koje su vibracije prisutne u strukturi i između kojih atoma. Poznavanje prisutnih vibracijskih modova u

molekulskoj strukturi može dati odgovore na pitanja na koji su način ostvarene veze između atoma ili molekula.

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

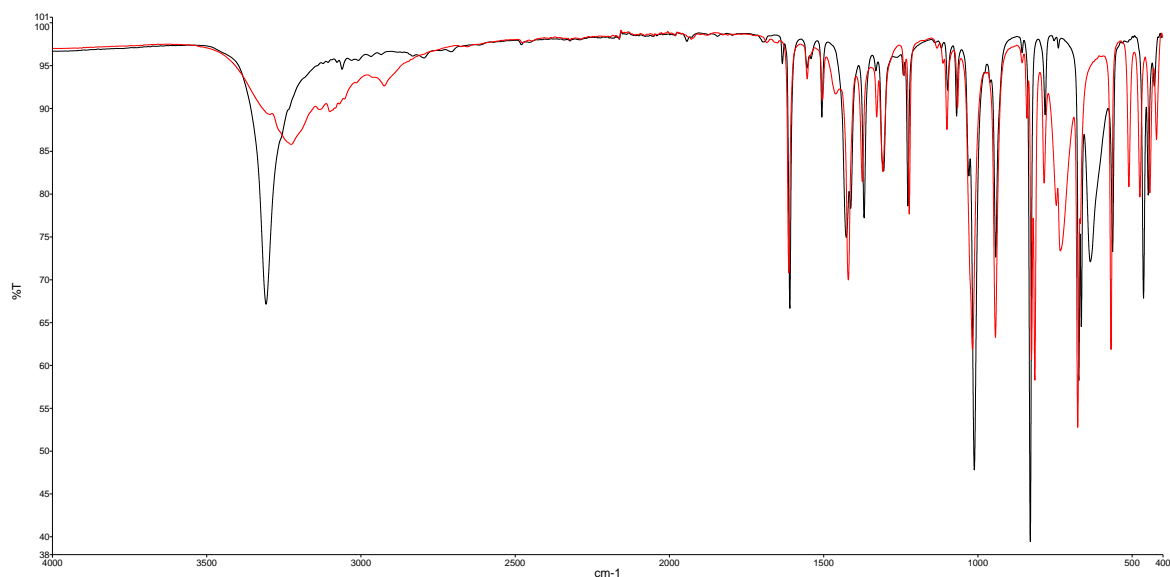
Valni broj određene vrpce u vibracijskoj spektroskopiji proporcionalan je energiji veze koja je također u korelaciji s reduciranom masom i konstantom sile sustava koji opisuje vibracijsko gibanje. S obzirom da je u promatranom kemijskom sastavu (**1** i **5**) jedina razlika u halogenidnog anionu, pouzdano se može zaključiti da vodikova veza u oba spoja nastaje između oksimske skupine i halogenidnog iona ($\text{O}-\text{H}\cdots\text{X}^-$).



Slika 13. IR spektar spoja **1** (crno) i spoja **5** (crveno).

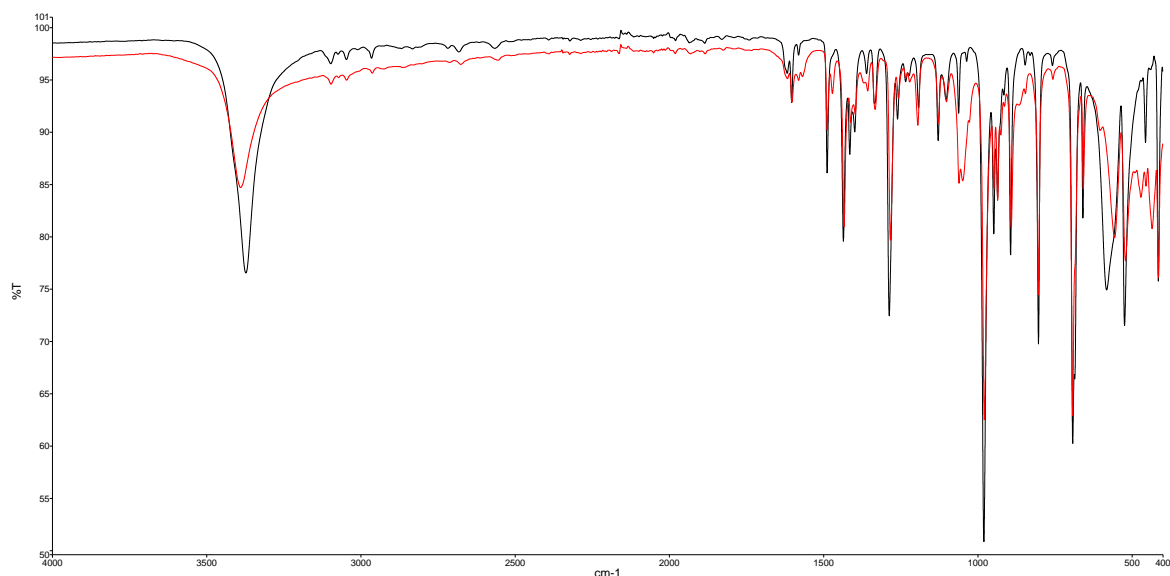
Spojevi **2** i **6b** također imaju vrlo slične infracrvene spektre u području otiska prsta, (slika 14) dok se razlikuju u području istezanja vodikovih veza i u području oko 650 cm^{-1} . Razlika u području nižih valnih brojeva (oko 650 cm^{-1}) može se objasniti u razlici vibracije između metalnog kationa i halogenida,¹³ što je i očekivano za ove spojeve, ali razlika u obliku i intenzitetu vrpce istezanja može se pretpostaviti da nastaje drugačiji set vodikovih veza. Za spoj **2** može se pretpostaviti da nastaje vodikova veza s halogenidom na temelju oblika i

vrijednosti položaja maksimuma (3308 cm^{-1}) koja je jako bliska vrijednosti položaja vrpce za spoj **1** (3323 cm^{-1}).



Slika 14. IR spektar spoja **2** (crno) i **6b** (crveno).

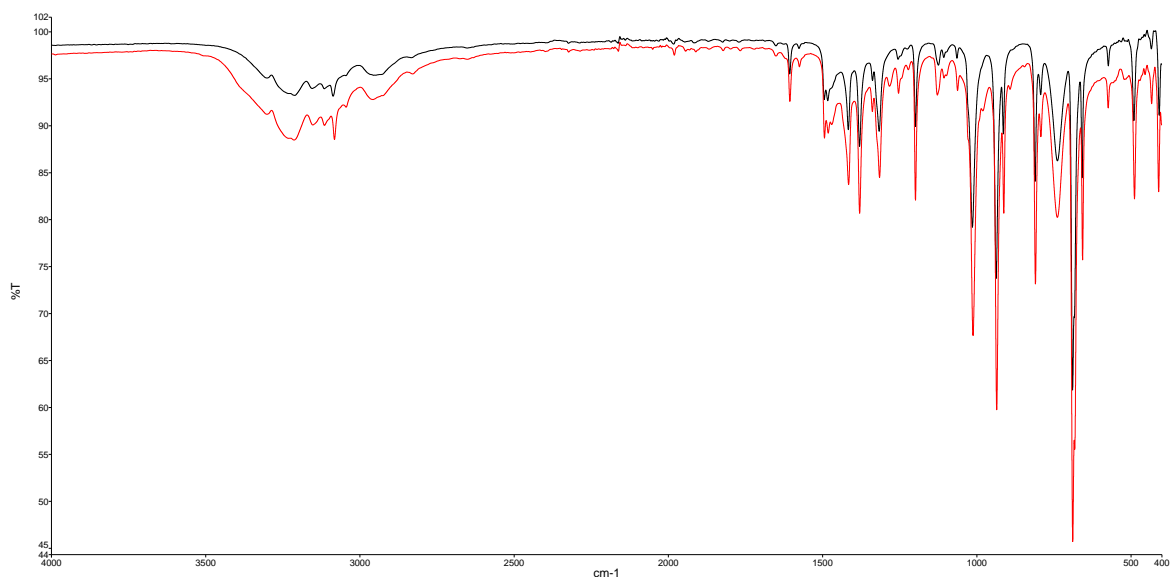
Spojevi s **3** i **7** također imaju jako slične spektre (slika 15) kao što je u slučaju sa spojevima **1** i **5**. Razlikuju se maksimumi u području istezanja O–H veze za 22 cm^{-1} (za klorid maksimum je na 3373 cm^{-1} , za bromid je na 3391 cm^{-1}) i na jednakim temeljima kao za spojeve **1** i **5** zaključuje se da nastaje veza između oksimskimske skupine i halogenida.



Slika 15. IR spektar spoja **3** (crno) i **7** (crveno).

Spojevi **4** i **8** imaju gotovo identične spektre (slika 16) i može se pretpostaviti da nastaje ista vrsta vodikovih veza. Oblik i položaj vrpce ne sugerira vezanje na halogenid, kao ni za spoj

6b, i jedino metode rendgenske strukturne analize mogu dati pouzdane podatke o položajima atoma i vezama između njih, tj. molekulskoj i kristalnoj strukturi.



Slika 16. IR spektar spoja **4** (crno) i **8** (crveno).

5.3. Rentgenska strukturna analiza

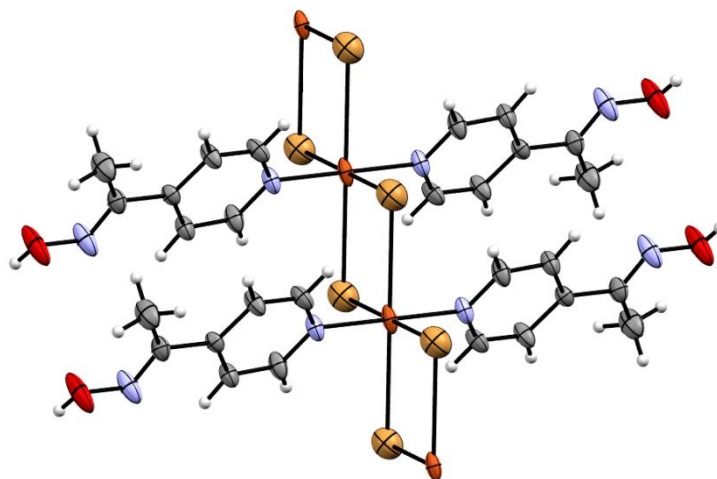
Dobiveni su jedinični kristali svihkoordinacijskih spojeva, no svi kristali uzgojeni tekućinskom difuzijom nisu bili dovoljno dobri za difrakcijski pokus. Uspješno je određena molekulska i kristalna struktura bromidnih koordinacijskih spojeva (**5**, **6a**, **7**, **8**), dok kristali dobivenih kloridnih koordinacijskih spojeva nisu bili zadovoljavajuće kvalitete niti veličine za snimanje na dostupnom difraktometru. Zbog toga se posegnulo za analizom difraktograma polikristalnog uzorka (praha) i njihovom usporedbom s analognim bromidnim koordinacijskim spojevima na temelju čega su dobivene informacije o strukturnim karakteristikama spojeva (načinu povezivanja 1D polimernih vrsta vodikovim vezama).

5.3.1. Molekulska struktura $\text{CuBr}_2(\text{L})_2$ ($\text{L} = \text{piridinoksim}$)(**5**, **6a**, **7**, **8**)

Bakrov(II) kation oktaedarski je koordiniran bromidnim i piridinskim ligandima te pritom tvori polimerni lanac u kojem su bakrovi ioni premošteni bromidnim ionima (slike 17, D5–D7). Aksijalni bromidi udaljeniji su od ekvatorijalnih (tablica 1) što je jasna manifestacija Jahn-Tellerovog efekta koja je posljedica d^9 konfiguracije bakrova(II) kationa. Često se može postaviti pitanje jesu li aksijalni bromidi zaista vezani na metalni centar, no za odgovor na to pitanje to može ugrubo poslužiti kriterij da veza postoji ukoliko je udaljenost između dvaju atoma manja od zbroja njihovih van der Waalsovih radijusa. S obzirom da su radijusi za bakar

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

	5	6a	7	8
$d_{\text{eq}} / \text{Å}$	2,46	2,40	2,45	2,43
$d_{\text{ax}} / \text{Å}$	3,20	3,09	3,15	3,22



Slika 17. ORTEP prikaz dijela molekulske strukture spoja **6a** (konturna razina elipsoida atomskih pomaka 50%). Ciljana arhitektura lanca očuvana je unatoč tome što je dodana oksimska skupina.

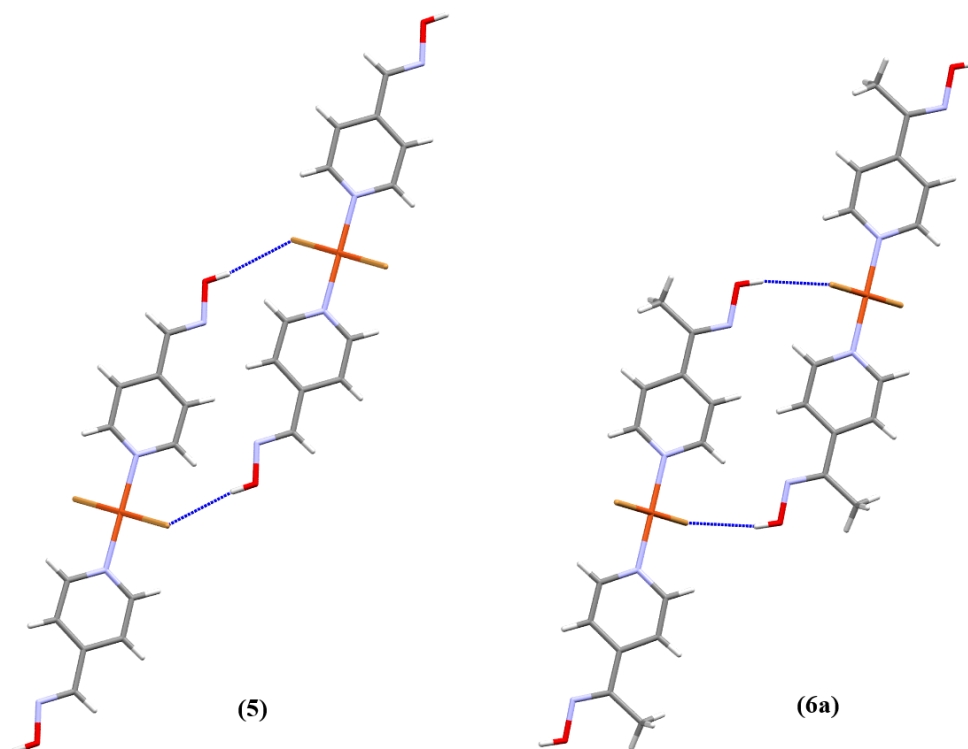
1,40 Å i za brom 1,85 Å,²³ njihova suma stoga je 3,25 Å, može se reći da su i bromidi u aksijalnim položajima vezani na središnje metalne centre čime je popunjena koordinacija izduženog oktaedra bakrova(II) kationa.

Svaki spoj ima očuvanu arhitekturu 1D polimernog lanca u kojem su bakrovi ioni premošteni bromidnim ionima, a piridinski ligandi smješteni su međusobno u *trans* položaju (slike 17, D5–D7). Ostvaruje se željena koordinacija bakrova(II) kationa i na nju ne utječe dodatak oksimske skupine na piridinski ligand.

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

Polimerni lanac dekoriran oksimskim skupinama na piridinskom ligandu povezuje se vodikovim vezama sa susjednim 1D lancima. Vrsta motiva koji nastaje ovisi o molekularnoj strukturi tj. o jačini donora i akceptora vodikove veze. Na temelju infracrvene spektroskopije već se može tvrditi da u većini slučajeva vodikova veza nastaje s halogenidom kao akceptorom veze (**1–3**, **5**, **7**) i to zaista pokazuju kristalne strukture nekih bromidnih kompleksa (**5**, **6a**, **7**; slika 18 i 19).

U spoju **5** postoji vodikova veza usmjerena prema ekvatorijalnom bromidu, te stvara prstenasti supramolekulski motiv ($R_2^2(20)$). Ovakva veza ukazuje da je bromidni ion bolji akceptor od oksimskog dušika. Ukoliko želimo povezati susjedne 1D polimerne lance preko oksimskih skupina, potrebno je ili oksimskom dušikovom atomu povećati ili halogenidnom anionu smanjiti akceptorsku moć. Dušikovom atomu oksimske skupine možemo povećati akceptorsku moć uvođenjem skupine koja

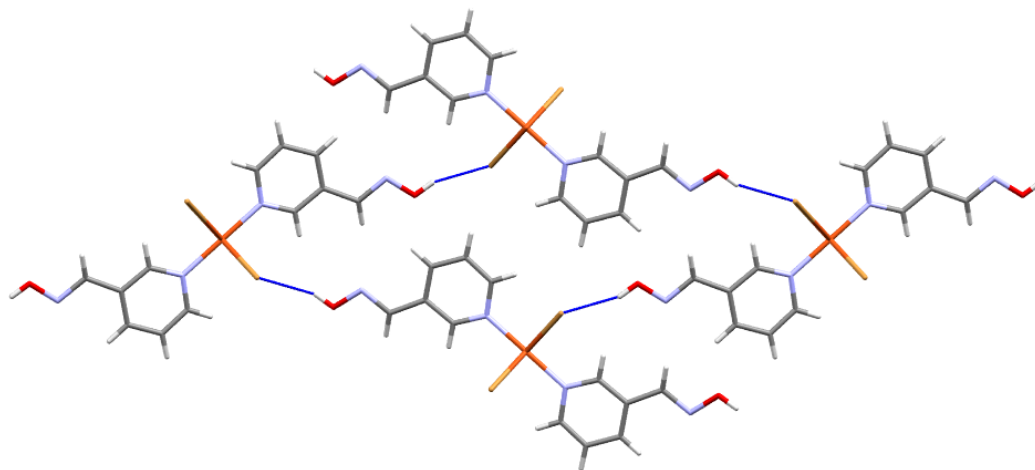


Slika 18. Vodikove veze spojeva **5** i **6a**. Spojevi su izostrukturalni jer nastaje jednak set vodikovih veza između polimernih lanaca.

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

Sljedeća modifikacija piridinskog liganda ostvarena je promjenom položaja oksimske skupine s položaja 4 na položaj 3 piridinskog prstena. U kristalnoj strukturi spoja **7** ostvaren je

drugačiji raspored vodikovih veza, što se može opisati motivom prstena ($R_4^4(36)$). No, i dalje interakcija s oksimskim dušikovim atomom kao akceptorom nije ostvarena, bez obzira na promjenu položaja skupine.



Slika 19. Vodikove veze spoja 7. Promjena položaja skupine dovodi do promjene motiva vodikovih veza, no ne i akceptora veze.

Spoj **8** jedini je bromidni koordinacijski spoj kojem je određena kristalna struktura i u čijoj kristalnoj strukturi je ostvaren dimerni oksimski motiv ($R_2^2(6)$). Povoljan položaj oksimske skupine na prstenu (rezonantni efekt) zajedno s elektrondonirajućom



Slika 20. Vodikove veze spoja 8. Dodatak metilne skupine blizu oksimskog dušika dovoljno mu povećava akceptorsku moć da nastane dimerni motiv.

metilnom skupinom u blizini oksimskog dušika (induktivni efekt) omogućuju nastanak vodikove veze s dušikovim atomom oksimske skupine susjedne molekule (slika 20).

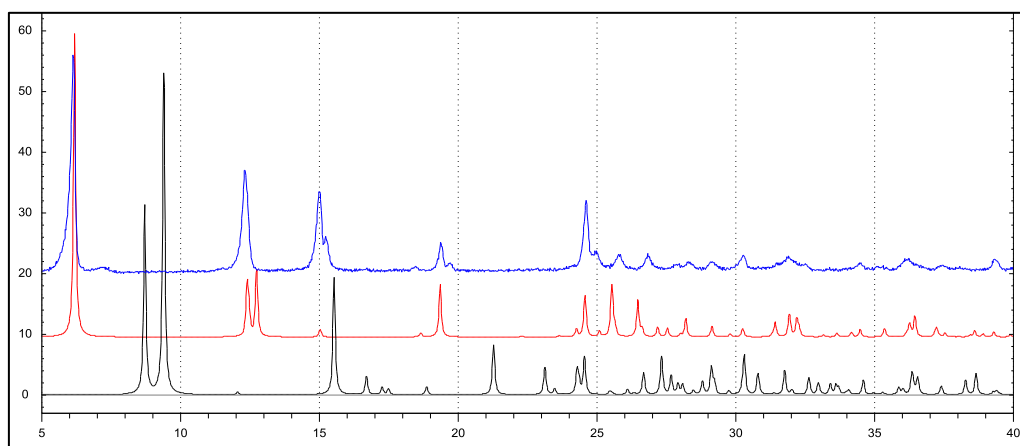
Ovime je pokazano da se sustavnom promjenom položaja oksimske skupine, ali i dodatkom supstituenta s elektrondonirajućim svojstvima dobiva niz spojeva kojima je pokazano da se finim ugođavanjem elektronske gustoće potencijalnih akceptorskih atoma vodikove veze može

ostvariti željeni supramolekulski motiv te time i određeni način slaganja 1D građevnih blokova u kristalnoj strukturi.

5.3.3. Difraktogrami prahova

Difraktogrami praškastih uzoraka dobivenih otopinskom sintezom uspoređeni su s izračunatim difraktogramima prahova na temelju dobivenih kristalnih struktura bromidnih kompleksa. Na temelju položaja difrakcijskih maksimuma zaključuje se o izostruktornosti spojeva i shodno tome prisutnim vodikovim vezama te međusobnoj povezanosti molekulskih građevnih jedinica, u ovom slučaju jednodimenzijskih (1D) koordinacijskih polimera. Svi difraktogrami pokazuju dobro preklapanje difrakcijskih maksimuma (slike D1–D4) osim spoja **6**, što ukazuje da polikristalni uzorak ima drugačiju kristalnu strukturu (polimorf-II, **6b**) od strukture **6a** (polimorf-I) određene rendgenskom strukturom analizom metodom difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu. Eksperimentalno dobiveni difraktogram praha spoja **6b** poklapa se s računatim difraktogramom spoja **8** (slika 21). Iz izostruktornosti spojeva **6b** i **8** zaključuje se da nastaje dimerni motiv vodikovih veza, čemu idu u prilog IR spektri spojeva **4**, **6b** i **8** (slike 14 i 16). Na temelju ostalih difraktograma, kloridni kompleksi pokazuju da su kloridom izostrukturni s analognim bromidnim spojevima. Prema tome, vodikova veza s halogenidom zaista nastaje u spojevima **1–3**, dok dimerni motiv nastaje u spoju **4**.

Ukoliko se ponovno usporede supramolekulski motivi ostvareni u kristalnim strukturama spojeva **5** i **6**, očito je da oba sintetska puta daju isti motiv u spoju **5** ($\text{O-H}\cdots\text{Br}^-$), dok to nije slučaj za spoj **6**. Ipak uvođenje slabo elektrondonirajuće metilne skupine ima utjecaj na nastanak drugačijeg motiva kada je oksimska skupina na položaju 4 piridinskog prstena.

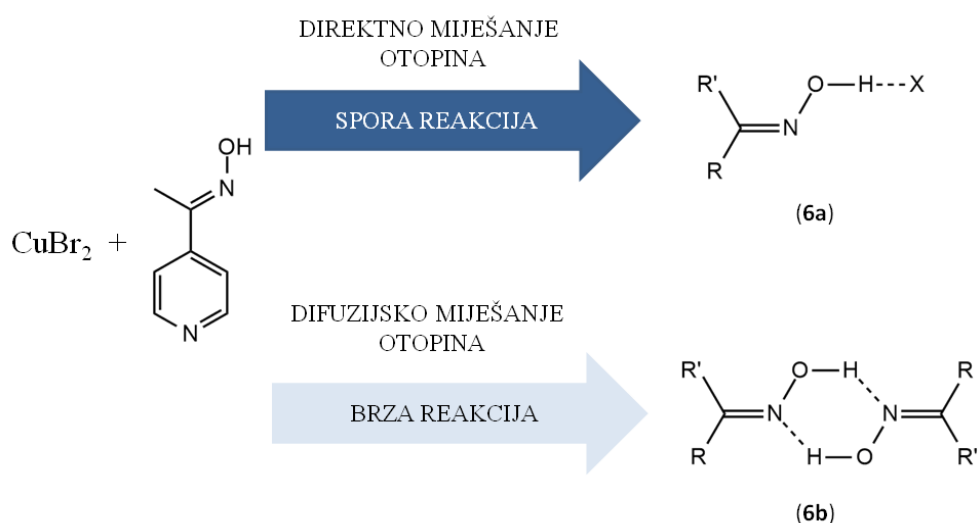


Slika 21. Usporedba eksperimentalno dobivenog difraktograma spoja **6b** (plavo) s računatim difraktogramima spoja **8** (crveno) i **6a** (crno) (intenzitet difraktiranog zračenja u ovisnosti o $2\theta/^\circ$).

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

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

U formi **6a** koja je sintetizirana difuzijskom (*de facto* sporom) metodom ostvaruje se interakcija s halogenidom, što je i najvjerojatniji ishod reakcije na temelju statistike iz CSD-a. Stoga se forma **6a** smatra termodinamičkim produktom reakcije. Forma **6b** nastaje miješanjem otopina reaktanata što je puno brža reakcija od tekućinske difuzije, pa se smatra kinetičkim produktom reakcije. Ona najvjerojatnije nastaje zbog prepoznavanja oksimskih skupina (koje dovodi do nastajanja dimernog motiva, tzv. supramolekulski kelatni efekt) i brzog prezasićenja otopine, što ne daje dovoljno vremena za ostvarivanje interakcija s bromidom.

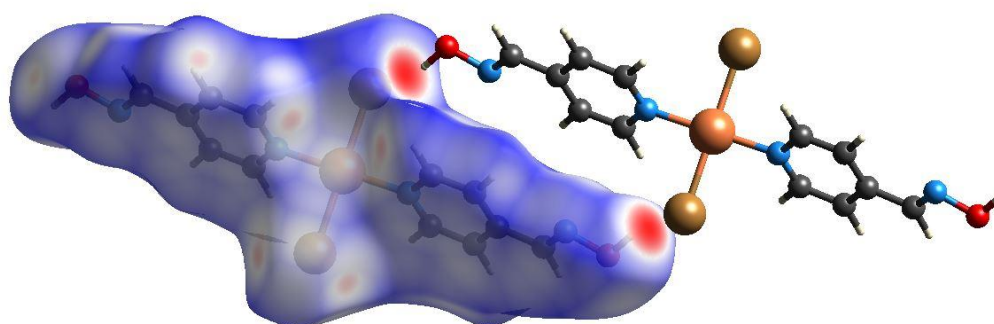


Slika 22. Utjecaj brzine miješanja na nastanak vodikovih veza u spoju $[\text{CuBr}_2(4\text{-meoxy})_2]_n$ (**6a** i **6b**).

5.4. Hirschfeldova ploha

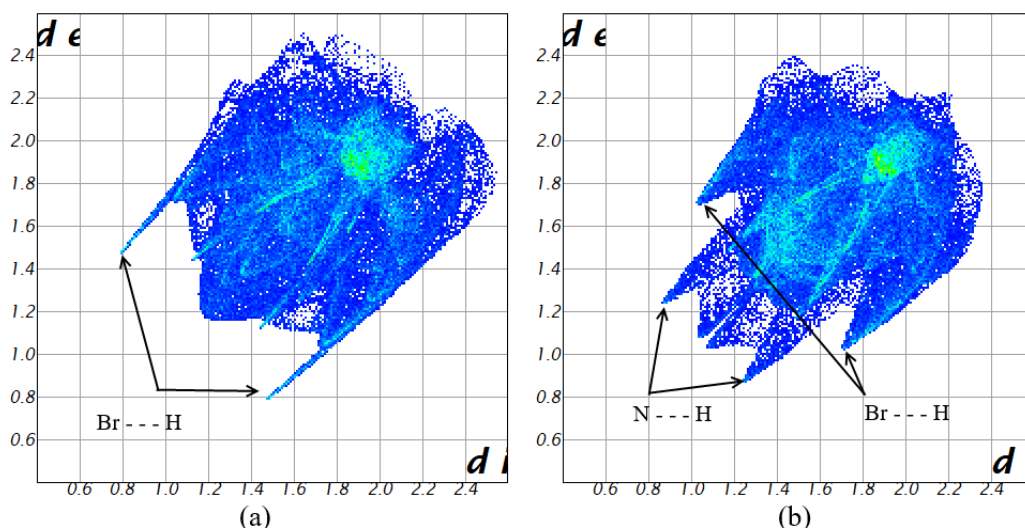
Mapiranje kontakata na plohu koja zahvaća prostor koji pripada molekuli unutar kristalne strukture odličan je način za identifikaciju međumolekulskih interakcija. Na Hirschfeldovoj plohi plava boja pokazuje da kontakata između susjednih molekula nema (tj. gotovo da nema interakcije), crvena boja ukazuje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

Na slikama 23 i D8 prikazane su plohe s mapiranim kontaktima unutar koje se nalazi monomerna jedinica, dok je izvan plohe prikazana druga monomerna jedinica s kojom stupa u interakciju. Očigledno je da u spoju **5** nastaje vodikova veza s halogenidnim ionom i da se monomerne jedinice povezuju s dvije vodikove veze. Također se mogu primjetiti kontakti uz bakrov(II) kation koji pripadaju aksijalnom bromidu što je još jedan od pokazatelja da postoji veza, koliko god ona slaba bila.



Slika 23. Hirschfeldova ploha jednog monomera spoja **5** i susjedna monomerna jedinica s kojom je u kontaktu.

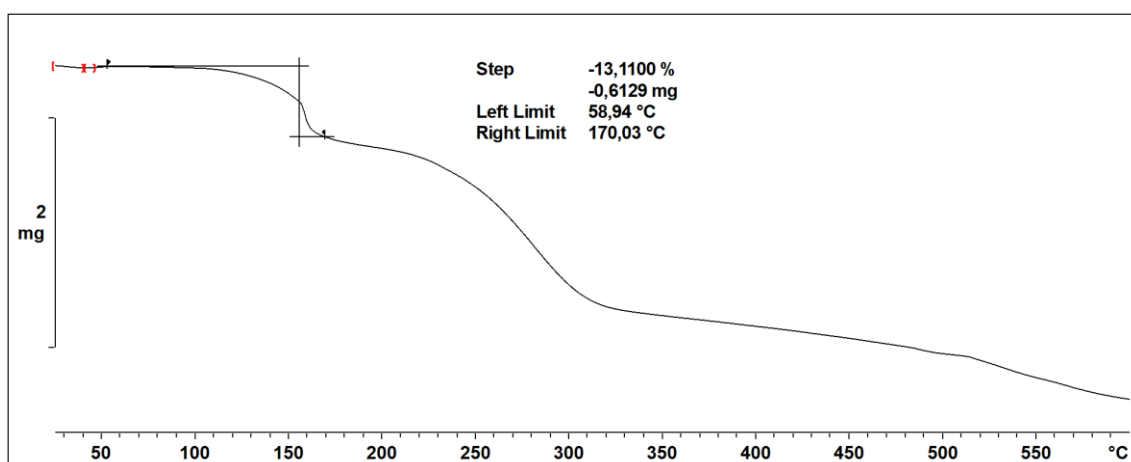
Uz Hirschfeldovu plohu, grafički je prikazana ovisnost veličina d_i i d_e na kojoj se istaknuto vide određene vrste interakcija. Slika posjeduje određenu vrstu zrcalne simetrije, što je očekivano jer je monomerna jedinica i donor i akceptor veze, pa se pokazuju kontakti donorskog i akceptorskog mjesta. Vodikove veze često izgledaju kao šiljci koji se lako uoče na slici 24. Uočavaju se $\text{Br}\cdots\text{H}$ kontakti u oba slučaja, no veća udaljenosti kod spoja **8** ukazuju da to nije ista vrsta kontakata i da se u tom slučaju ne radi o vodikovoj vezi s anionom. S obzirom da je u tom spoju uočen dimerni motiv, bliski $\text{N}\cdots\text{H}$ kontakti odgovaraju vodikovim vezama tog motiva.



Slika 24. Ovisnost d_e o d_i za spojeve **6a** (a) i **8** (b). Razlika u položajima $\text{Br}\cdots\text{H}$ kontakta upućuje da u spoju **8** ne postoji vodikova veza između oksimske skupine i bromida, već se veza ostvaruje preko dušika oksimske skupine.

5.5. Termička analiza

Svi spojevi dobiveni otopinskom sintezom analizirani su termogravimetrijski. Svi osim jednog spoja započinju raspad oko 200 °C (spoj **7** raspada se pri 136 °C), što je tipično za bakrove(II) halogenide s piridinskim ligandima.²⁴ Spojevi se raspadaju uglavnom u 2 ili 3 koraka, što se pripisuje raspadu organskog liganda. Prvi gubitak mase (13,11 %) u spoju **7** (slika) može se pripisati eliminaciji dva ekvivalenta oksimske skupine (13,26 %). On nije primjećen u ostalim spojevima najvjerojatnije jer se tijekom termičke analize događa više reakcija. U promatranom temperaturnom intervalu spojevi ne dostižu kraj termičkog raspada.



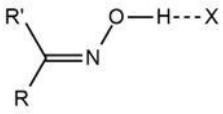
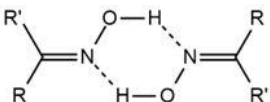
Slika 25. Termogram spoja **7** s asigniranim prvim korakom raspada koji potencijalno pripada eliminaciji oksimske skupine.

5.6. Usporedba brojnosti motiva sustava $[\text{CuX}_2\text{L}_2]_n$ s CSD pretragom

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

Usporedba je prikazana tablicom 2 i postoji jako dobro poklapanje udjela motiva u kojem oksimska skupina ostvaruje interakciju s drugom skupinom koja nije oksimska ($\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{X}$), što znači da je opravdana pretpostavka da će u većini slučajeva nastati vodikova veza s halogenidom. Za razliku od ove vrste motiva, udio pojavljivanja dimernog motiva malo je veći od udjela iz pretrage, no mora se uzeti je on najvjerojatniji motiv koji se pojavljuje ukoliko postoji interakcija između dvije skupine oksima. Zbog toga u malom skupu podataka (9 struktura) udio više odstupa od pretragom određenog udjela.

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

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

6. Zaključak

Sintetizirano je 9 novih koordinacijskih spojeva (od kojih su dva polimorfni oblici spoja **6**; **6a** i **6b**) i svi spojevi okarakterizirani su infracrvenom spektroskopijom i difrakcijskim metodama, a nekima od njih (**5**, **6a**, **7**, **8**) međumolekulske interakcije vizualizirane su izračunatim Hirschfeldovim plohama. Svi kompleksi oktaedrske su geometrije s izduženim vezama prema halogenidnim ligandima u aksijalnim položajima, što je očekivano za oktaedarske komplekse metala d^9 elektronske konfiguracije. Ciljana molekulska arhitektura (jednodimenzijski polimerni lanci) postignuta je u svim spojevima, te je ustanovljeno da uvođenje oksimske funkcionalne skupine na piridinski ligand ne utječe na okruženje bakrova(II) kationa. Spojevi su termički stabilni, što je karakteristično za koordinacijske spojeve bakrovih(II) halogenida s piridinskim ligandima ($t_{\text{raspad}} = (200 \pm 15) \text{ }^\circ\text{C}$), i u prvom koraku raspada najvjerojatnije dolazi do eliminacije oksimske skupine.

Na temelju pretrage CSD-a pretpostavljene su supramolekulske interakcije koje je moguće za očekivati u izučavanom sustavu, bakrovih(II) halogenida s piridinoksimskim ligandima, na temelju podataka dostupnih u čisto organske sustave. Ustanovljeno je da kod malih organskih molekula (samo organski sustavi) prisutnost drugih funkcionalnih skupina na istoj građevnoj jedinici (molekulske vrste) uglavnom onemogućuje ostvarivanje interakcija između dvije oksimske skupine zbog veće akceptorske moći drugih funkcionalnih skupina. Ako se interakcija ne poremeti, najvjerojatniji motiv koji nastaje između dvije oksimske skupine jest dimerni motiv. Da bi interakcija bila dovoljno jaka, oksimski dušik mora biti bolji akceptor od drugog akceptorskog atoma prisutnog u sustavu; u našem sustavu, halogenidnog iona. Tome se doskače tako da se modificira okolina dušikovog atoma koja mu donira elektronsku gustoću čime ga se čini boljim akceptorom. Zamjena supstituenta na ugljiku u nekim slučajevima (zamjena vodika s metilnom skupinom, spojevi **4**, **6b** i **8**) bila je dovoljna da motiv između oksima ne bude narušen prisutnim halogenidnim ionom. Utjecaj halogenida zamjetan je u spojevima **2** i **6**; dok u spoju **2** ne nastaje dimerni motiv tj. kinetički produkt je onaj s vodikovom vezom s halogenidom, u spoju **6** postoji mogućnost nastajanja dvije kristalne forme zbog različitih vodikovih veza. S obzirom da je klor elektronegativniji atom od broma, on je i bolji akceptor vodikove veze zbog čega nastaje samo takva vrsta supramolekulskog motiva u spoju **2**.

Iz proučenih vodikovih veza koje nastaju u dobivenim spojevima (**1–8**) određeni su udjeli supramolekulskih motiva koji postoje u skupu dobivenih struktura. Udjeli dobivenih

motiva ($x(\text{OH}\cdots\text{X}) = 67\%$ i $x(\text{OH}\cdots\text{N, dimer}) = 33\%$) u jako su dobrom slaganju s udjelima iz pretrage ($x(\text{OH}\cdots\text{X}) = 69\%$ i $x(\text{OH}\cdots\text{N, dimer}) = 23\%$),

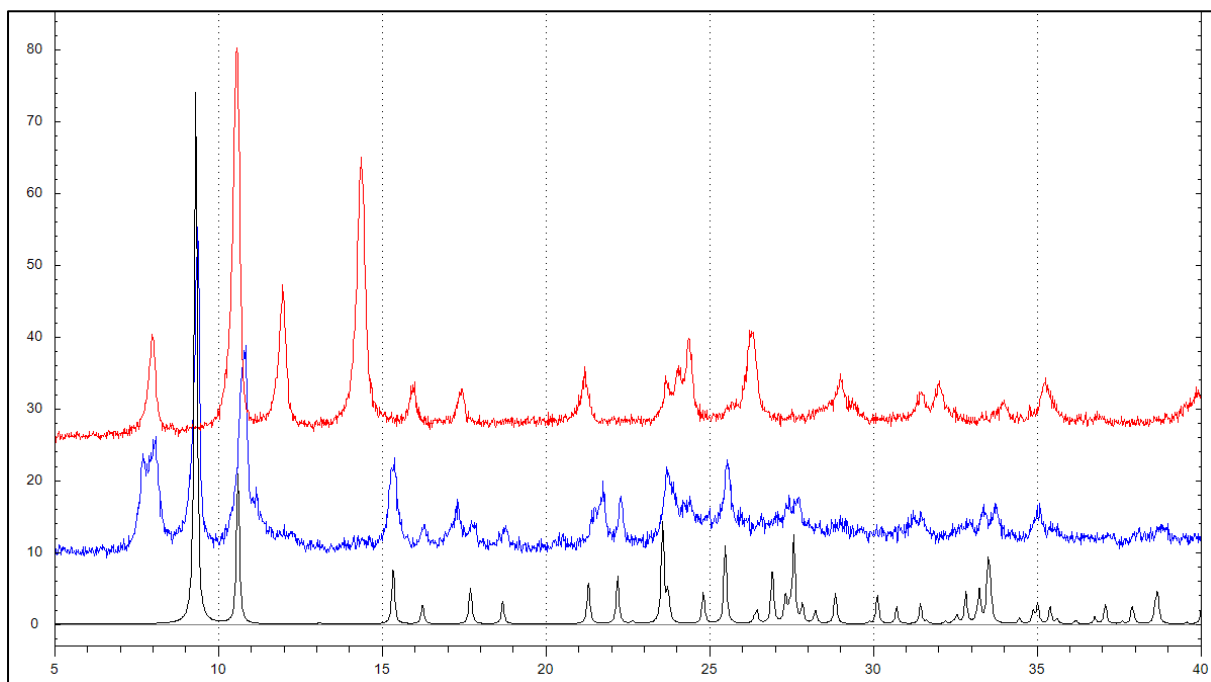
Predviđanje nastanka vodikovih veza u metalo-organskim sustavima na temelju informacija dobivenih analizom samih organskih sustava pokazuje se kao jedan od mogućih alata u dizajniranju supramolekulskih arhitektura metalo-organskih spojeva. Ovakav pristup prvi je korak u odabiru sustava od interesa, polaznih kemikalija i metoda sinteze kojima se priređuju željeni spojevi. Jednostavnim modifikacijama sustava dobiva se niz spojeva čija se svojstva mijenjaju ovisno o uvedenim modifikacijama. Najčešće su to zamjena supstituenata u okolini akceptorskog mjesta (modifikacija organskog liganda) ili zamjena protuiona koji je potencijalni dobar akceptor (promjena ishodne soli).

Promjena interakcija sustava dovodi do različitog pakiranja molekula u kristalnoj strukturi zbog čega se posljedično mijenjaju svojstva kristalnog materijala. Na križanju različitih kemijskih domena koje se bave čvrstim stanjem postoji kristalno inženjerstvo, razumijevanje intermolekularnih interakcija u kontekstu kristalnog pakiranja.² Kristalno inženjerstvo u svojoj suštini koristi svo znanje anorganske, organske, fizikalne i analitičke kemije u razvoju novih kristalnih materijala s namjerom sustavnog proučavanja poveznice između kristalne strukture (kojoj prethodi molekulska struktura) i svojstva materijala. To razumijevanje koristi se u dizajnu novih materijala željenih fizikalnih i kemijskih svojstava.

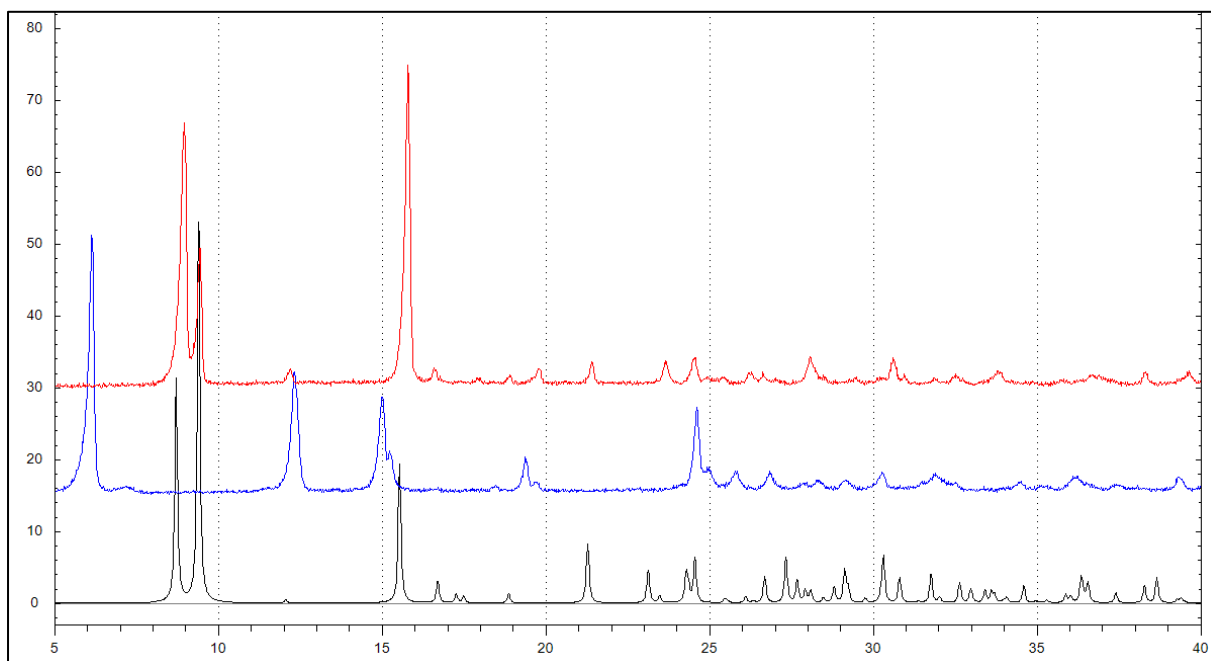
Dublje poznavanje međumolekulskih interakcija i na koje je sve načine moguće utjecati na njih osnova su daljnjeg izučavanja spojeva, ali i dizajna novih funkcijskih materijala. Velik broj strukturnih istraživanja, kao i ovo, teže za kategorizacijom jakosti akceptora i donora usmjerenih interakcija, tako da se upotpuni već postojeće znanje o prioritetu nastajanja međumolekulskih interakcija. Također, parametri koji utječu na vrstu nastale interakcije (prisutnost elektron-donirajućih i elektron-odvlačećih skupina, sterička ometanja okoline, položaj skupine u arhitekturi molekule) moraju se uzeti u obzir prilikom kategorizacije potencijalnih donora i akceptora, te je potrebno uračunati i njihov doprinos prilikom rangiranja. Tek tada se dobiva potpuni uvid u važnost sveobuhvatnog pristupa u rješavanju ovakog kompleksnog problema supramolekulske kemije.

7. Dodatak

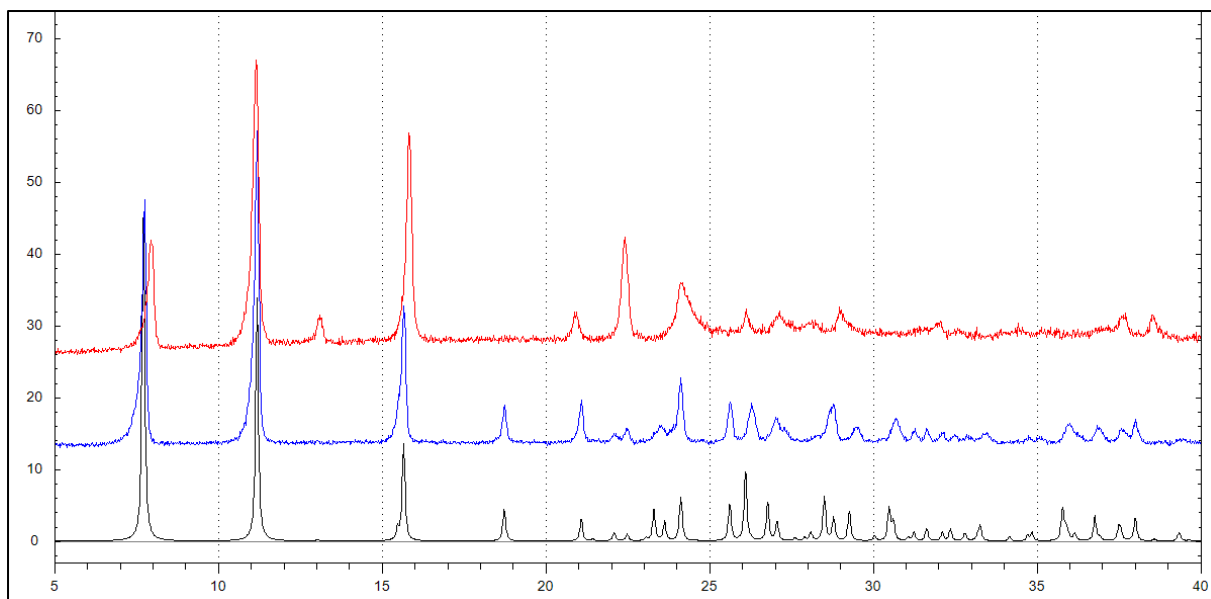
7.1. Difraktogrami prahova



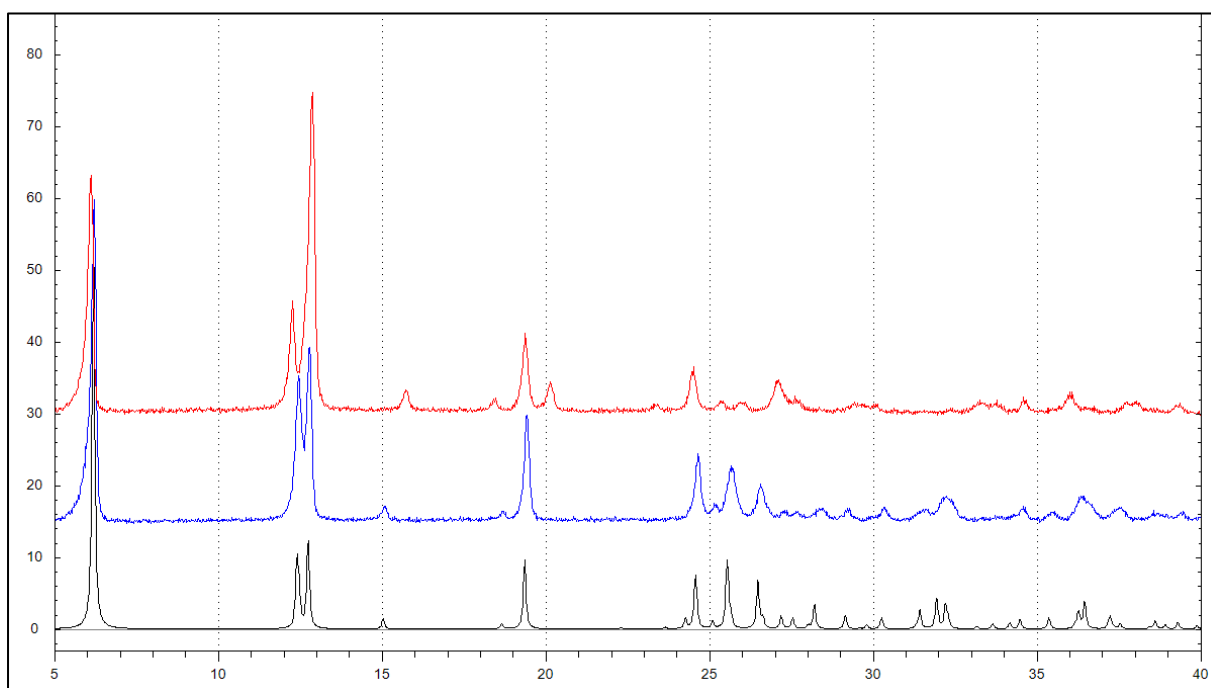
Slika D1. Usporedba eksperimentalno dobivenih difraktograma praha spojeva **1** (crveno) i **5** (plavo) s računatim difraktogramom spoja **5** (crno) (intenzitet difraktiranog zračenja u ovisnosti o $2\theta/^\circ$).



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



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



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

7.2. Kristalografski podaci

7.2.1. Tablice kristalografskih podataka

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

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

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

	5	6a	7	8
<i>Duljine veza</i>				
Cu1–Br1	2,4626(9)	2,4027(15)	2,447(2)	2,4536(13)
Cu1–Br2	3,1982(12)	3,0878(15)	3,150(2)	3,2188(13)
Cu1–N1	2,020(2)	2,007(8)	2,003(15)	2,030(7)
<i>Vezni kutevi</i>				
Br1–Cu1–Br1'	180	180	180	180
Br1–Cu1–Br2	91,98(3)	89,94(4)	89,50(6)	90,46(4)
Br2–Cu1–Br1'	88,02(3)	90,06(4)	90,50(6)	89,54(4)
N1–Cu1–Br1	88,96(17)	89,9(2)	89,9(5)	90,6(2)
N1–Cu1–Br2	89,41(18)	89,8(3)	89,4(5)	90,0(2)
N1–Cu1–Br1'	91,04(17)	90,1(2)	90,1(5)	89,4(2)
N1–Cu1–Br2'	90,59(18)	89,8(3)	90,6(5)	90,0(2)

Simetrijski operatori: (') za Br1: $-x+1, -y+2-z+1$; za Br2: $-x+2, -y+2-z+1$

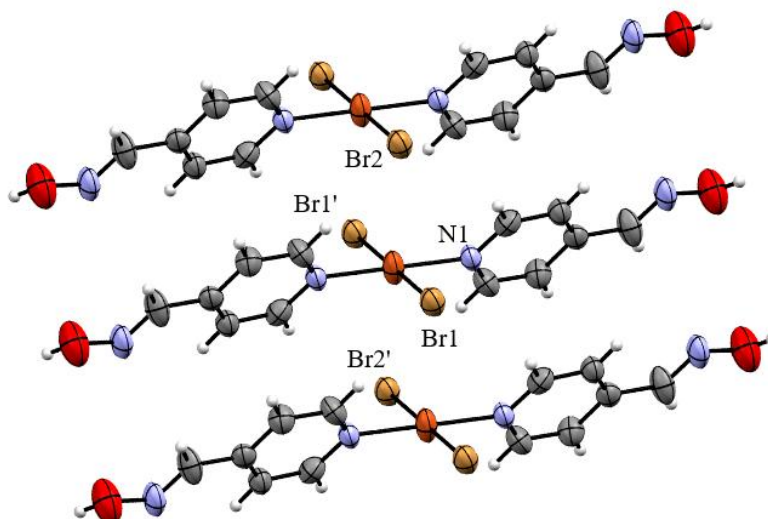
Tablica D3. Udaljenosti (Å) atoma koji sudjeluju u vodikovoj vezi te kut (°) vodikove veze.

	5 ^a	6a ^a	7 ^a	8 ^b
<i>Duljine veza</i>				
O–H	0,82	0,82	0,82	0,81(2)
H---A	2,51	2,42	2,54	2,23(13)
O---A	3,304(6)	3,215(10)	3,29(2)	2,812(13)
<i>Vežni kut</i>				
O–H---A	162,8	164,8	151,3	129(15)

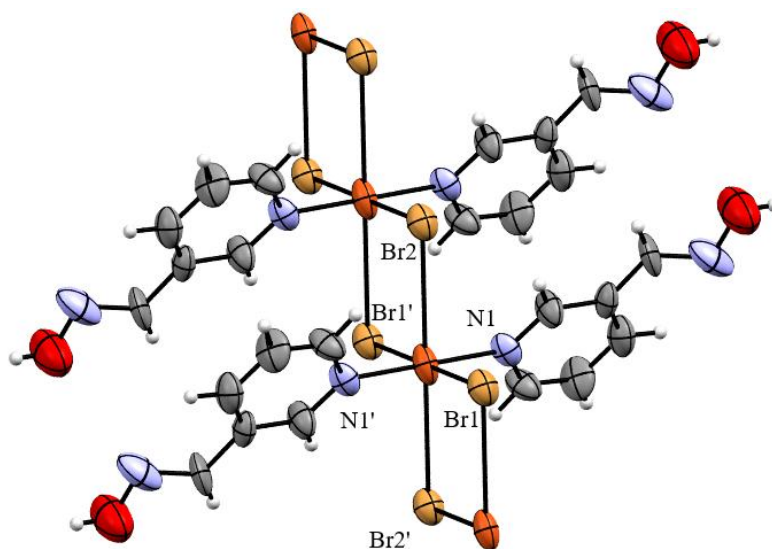
^a A = Br⁻

^b A = N_{ox}

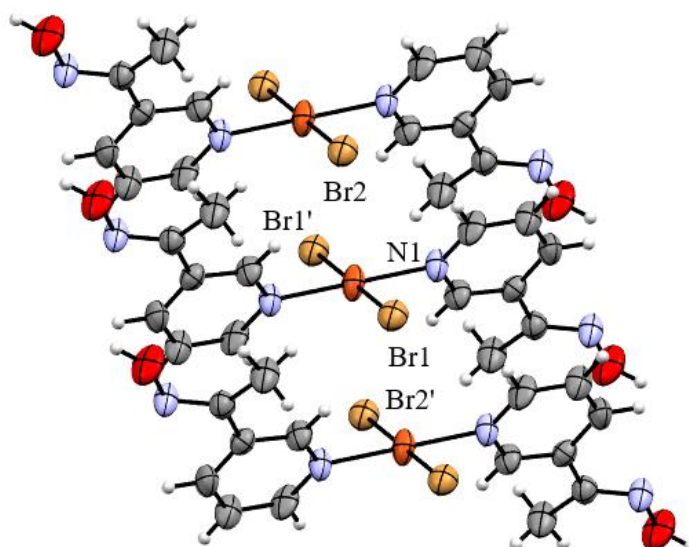
7.2.2. Vibracijske elipsoide priređenih spojeva



Slika D5. Prikazi vibracijski elipsoida spoja [CuBr₂(4-oxpy)₂]_n (5) s parcijalnom shemom numeracije. Vibracijski elipsoidi su nacrtani s 50% vjerojatnosti pri 296(2) K.

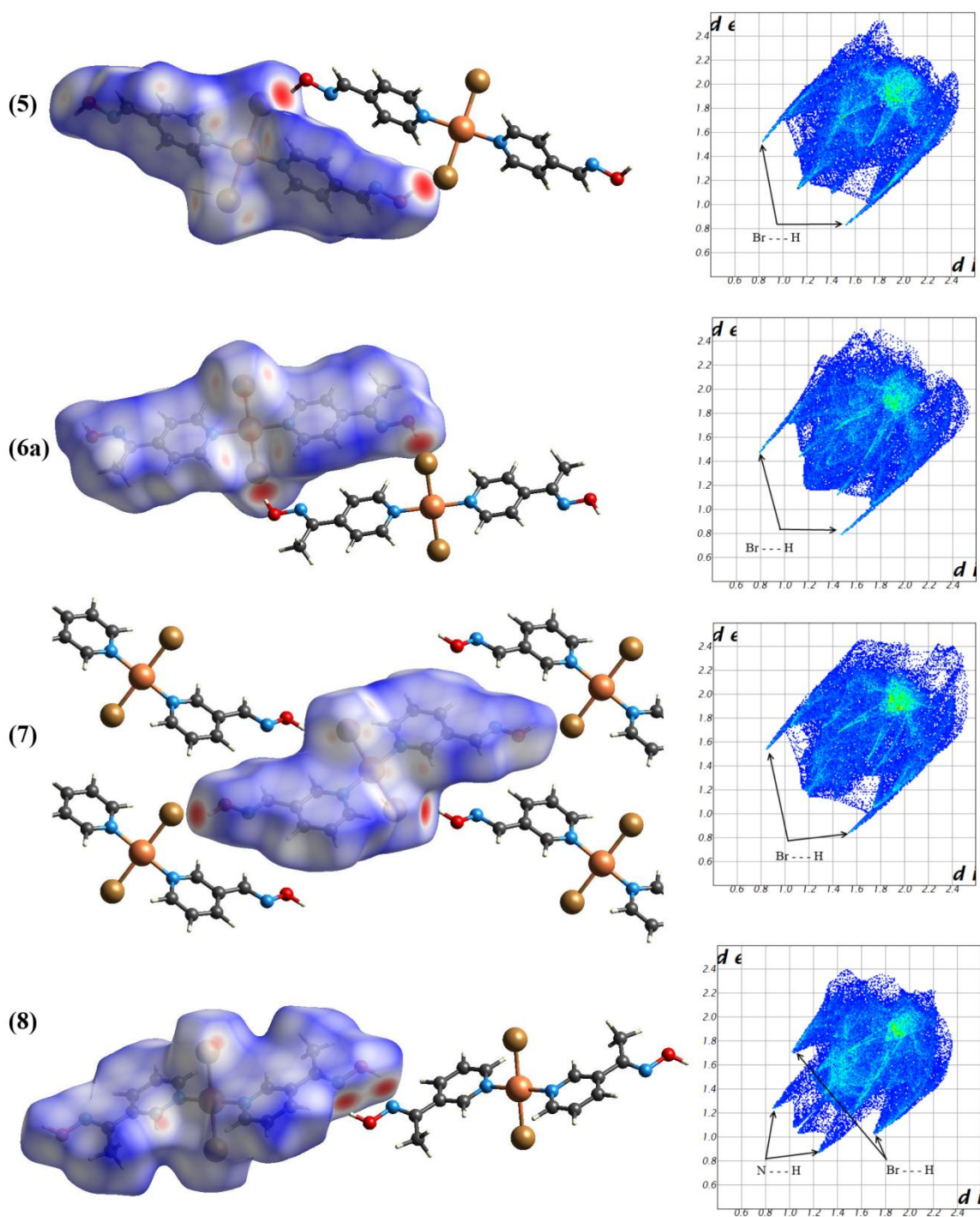


Slika D6. Prikazi vibracijski elipsoida spoja $[\text{CuBr}_2(3\text{-oxpy})_2]_n$ (**7**) s parcijalnom shemom numeracije. Vibracijski elipsoidi su nacrtani s 50% vjerojatnosti pri 296(2) K.



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

7.3. Hirschfeldove plohe i međusobna ovisnost d_i i d_e

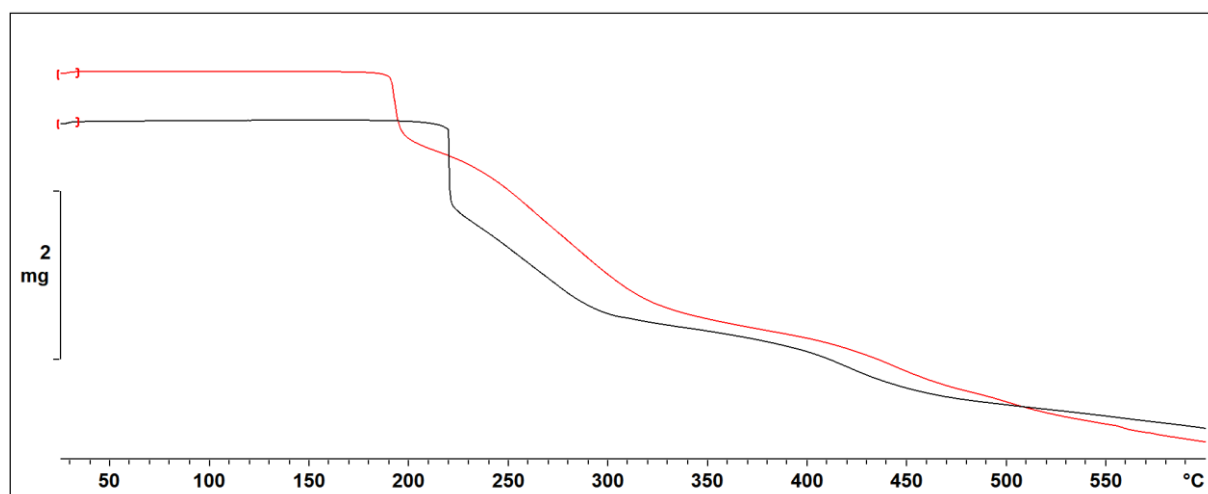


Slika D8. Hirschfeldove plohe spojeva **5**, **6a**, **7** i **8** te istaknuti bliski kontakti na grafičkom prikazu ovisnosti d_i i d_e .

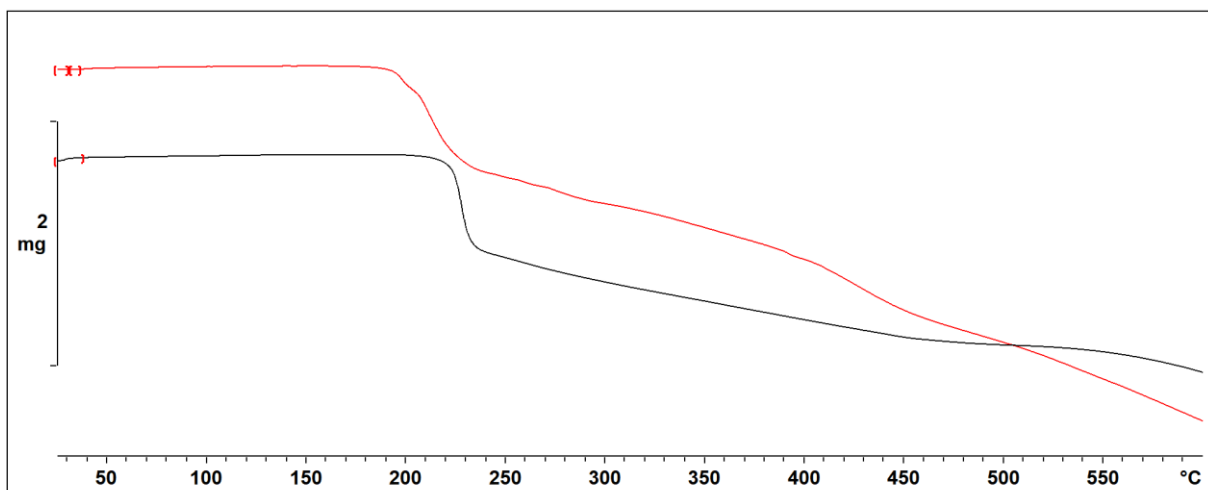
7.4. Termogrami

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

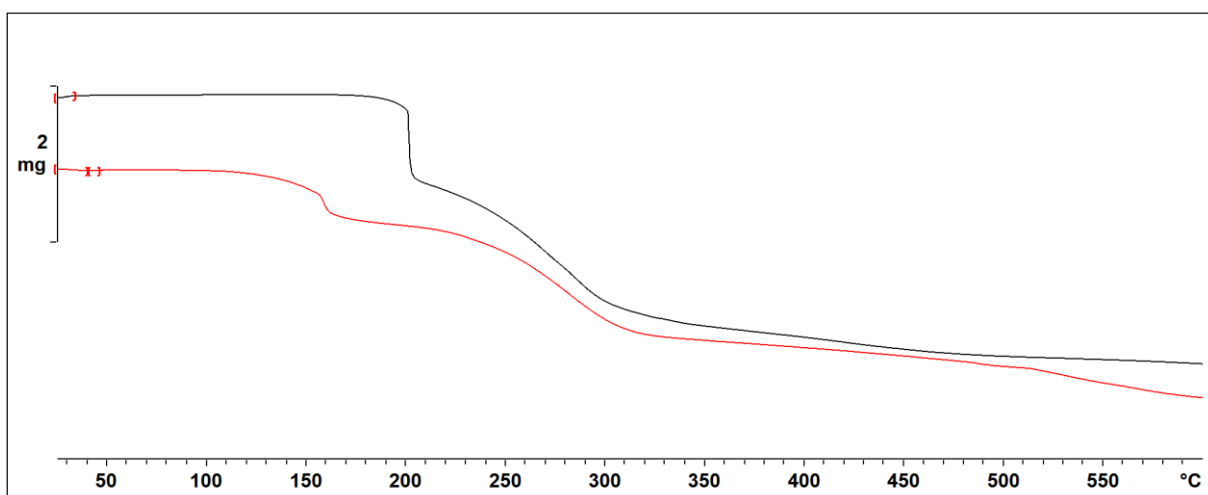
Spoj	1	2	3	4	5	6b	7	8
$t_{\text{raspad}} / ^\circ\text{C}$	222	208	202	208	186	192	136	203
$\omega_{\text{prvi korak}} / \%$	17,40	19,15	21,74	23,18	13,29	13,13	13,11	13,57
$\omega(\text{NOH}) / \%$	16,37	15,24	16,37	15,24	13,26	12,51	13,26	12,51



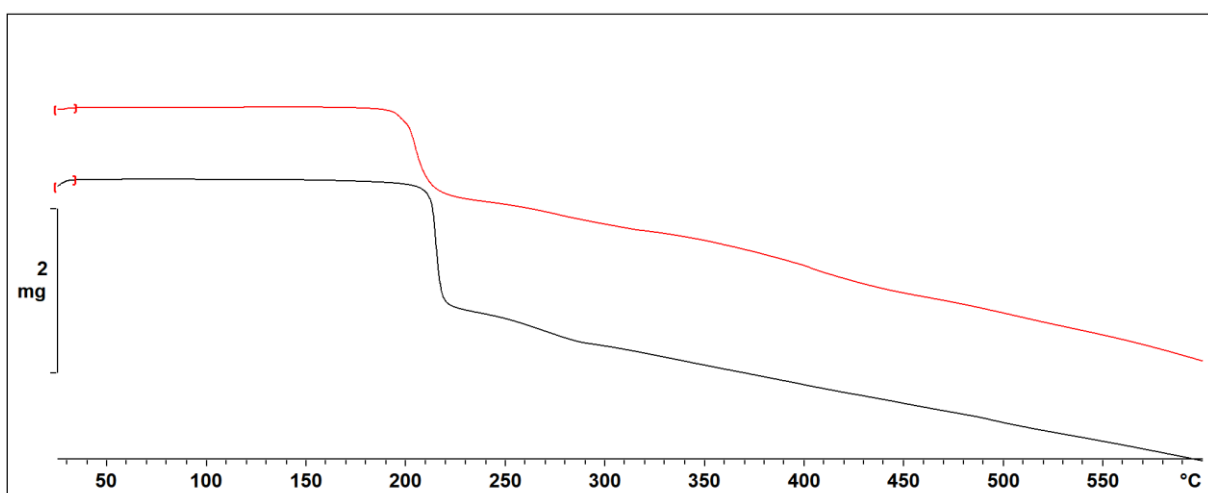
Slika D9. Termogrami spojeva **1** (crno) i **5** (crveno).



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



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



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

8. Zahvale

Prvo bih se zahvalio svojoj mentorici, prof. dr. sc. Marijani Đaković, koja me provela kroz ovo istraživanje s apsolutnom predanošću da dođemo do rezultata. Nikada neću zaboraviti sve razgovore koje smo vodili u sklopu istraživanja, a pogotovo neću zaboraviti one koje su me razvile kao osobu kritičkog uma. Hvala Vam što ste bili uz mene na cijelom putu, u dobrim i lošim danima, dok je Sunce sijalo ili dok je padala kiša. Na dobrim savjetima i poučnim primjerima vidio sam da vam je od srca stalo da me što bolje naučite. Pokazali ste mi da je kemija u neku ruku i više od znanosti, ona je umijeće i treba se potruditi da bi ljepota kemije došla na svjetlo dana.

Zatim bih se htio zahvaliti svojem neposrednom voditelju dr. sc. Mladenu Borovini, bez kojeg ne bih pisao ovaj rad. Hvala ti što si mi dao vjeru u samog sebe i držao pozitivan stav tijekom cijelog pisanja. Svaki savjet i pomoć mi je dobro došla, to mi je skratilo puno muka zbog sitnica na koje bih se inače opekao.

Htio bih se zahvaliti svim kolegama iz labosa 111, svatko od vas mi je prirastao srcu na svoj način i stvorili ste mi ugodnu radnu okolinu u koju sam se volio vraćati iznova.

Karla Kelemen, hvala ti što si mi prijateljica na koju sam se mogao osloniti kad god mi je to bilo potrebno.

Karla Gotić, hvala ti što si uvijek tu bila da podigneš atmosferu i raspoloženje.

Adriana, hvala ti na svakoj ispijenoj kavi u odmoru od akademskih obaveza i što si se zanimala za kemiju.

Htio bih se zahvaliti svojim roditeljima, Ljubici i Franji, koji su mi dali mogućnost otići putem znanosti. Hvala na svakom skuhanom obroku i opranoj odjeći, da ne odlazim gladan i neugledan u svijet. Hvala na svim mudrostima koje ste mi podarili, neke su se, nadam se, i zaljepile za mene.

Hvala ti Mia, što si me kao sestra naučila da budem svoja osoba i da težim idealima bez obzira koliko to posla predstavljalo.

I na kraju, Tomislavu, za svaku riječ motivacije koja mi je poručena. Hvala ti što mi nisi dopustio da posustanem, jer ne bih bio ovdje gdje sam sada, niti bih znao kamo da idem. Ali ipak, oni koji lutaju nisu nužno i izgubljeni.

9. Popis literature

1. O. Kahn, *Molecular magnetism*, VCH, New York, 1993.
2. G. R. Desiraju, *J. Mol. Struct.* **656** (2003) 5–15.
3. H. J. Schneider, *Applications of Supramolecular Chemistry*, Predgovor, CRC Press, Boca Raton, 2012, str. 14.
4. S. K. Yang, S. C. Zimmerman, *Isr. J. Chem.* **53** (2013) 1–10.
5. T. Aida, E. W. Meijer, S. I. Stupp, *Science* **335** (2012) 813–817.
6. P. G. Huray, *Maxwell's equations*, Wiley, Hoboken, 2010, str. 57–58.
7. M. S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, McGraw Hill, New York, 2004, str. G-9.
8. M. S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, McGraw Hill, New York, 2004, str. 437.
9. M. C. Etter, J. C. MacDonald, *Acta Cryst.* **B46** (1990) 256–262.
10. J. M. Lehn, *Science* **260** (1993) 1762–1763.
11. M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **23** (1990) 120–126.
12. M. Borovina, I. Kodrin, M. Đaković, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 1985–1995.
13. M. Goldstein, E. F. Mooney, A. Anderson, H. A. Gebbie, *Spectrochim. Acta* **21** (1965) 105–117.
14. J. R. Allan, D. H. Brown, R. H. Nuttall, D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc. (A)* (1966) 1031–1034.
15. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot and S. C. Ward, *Acta Cryst.* **B72** (2016) 171–179.
16. C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, D. S. Leinen, *Cryst. Eng. Comm.* **27** (2000) 1–6
17. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **A71** (2015) 3.
18. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **A64** (2008) 112.
19. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **42** (2009) 339.
20. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler & J. van de Streek, *J. Appl. Crystallogr.* **39** (2006) 453–457.
21. M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *Cryst. Eng. Comm.* **11** (2009) 19–32.
22. M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, P. R. Spackman, D. Jayatilaka and M. A. Spackman, *CrystalExplorer17* (2017) University of Western Australia.
23. A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 441–451.
24. G. Liptay, K. Burger, É. Mocsári-Fülöp, I. Porubszky, *J. Therm. Anal.* **2** (1970) 25–36.

SAŽETAK

Marko Tomić

Koordinacijski spojevi bakra(II) s halogenidnim i piridinoksimskim ligandima – utjecaj strukture na supramolekulsko udruživanje vodikovim vezama

Jedan od većih izazova s kojim se kemičar susreće jest priprava spojeva željenih svojstava (odnosno, određene funkcije). Ona ovise ne samo o molekulskoj strukturi veći i ostvarenim međumolekulskim interakcijama koje diktiraju slaganje molekula u kristalnu strukturu. Glavni cilj kristalnog inženjerstva stoga je korištenje stečenih znanja prilikom dizajnu ciljane supramolekulske topologije (tj. supramolekulskih motiva) u svrhu dobivanja novih funkcijskih materijala željenih svojstava.

S obzirom da je već ustanovljena procedura supramolekulske sinteze jednodimenzionalnih (1-D) lanaca koji se sastoje od oktaedarskih metalnih kompleksa povezanih predvidljivim vodikovim vezama ostvarenih preko drugih funkcionalnih skupina, ovo istraživanje proširuje razumijevanja ovakve klase spojeva. Razmatra se utjecaj protuiona i okoline funkcionalne skupine, ovdje oksimske skupine, na ishod supramolekulske reakcije. Stoga je korišten bakar(II) ion u kombinaciji s različitim halogenidima (klorid, bromid) i skup piridinskih liganada s oksimskom funkcionalnom skupinom: 4-piridinaldoksim, 4-oxpy; 4-piridinketoksim, 4-meoxpy; 3-piridinaldoksim, 3-oxpy; 3-piridinketoksim, 3-meoxpy. Ova skupina uzeta je jer ostvaruje usmjerene vodikove veze, a ujedno je njezina strukturna kemija dobro izučena u organskim sustavima.

U ovom radu priređeno je 9 novih koordinacijskih spojeva za koje je ustanovljen način supramolekulskog povazivanja preko oksimske funkcionalne skupine. Spojevi su analizirani različitim metodama: infracrvenom spektroskopijom (ATR-FTIR), termogravimetrijskom analizom (TGA), difrakcijskim pokusima na polikristalnom uzorku (PXR) i jediničnom kristalu (SCXRD) te je izračunata Hirschfeldova ploha za spojeve kojima je određena kristalna struktura. Također, prethodno je pretražena i kristalografska baza podataka, *Cambridge Structural Database* (CSD) te je analizirana statistika pojavnosti supramolekulskih motiva na kojoj se temelje pretpostavke za povezivanje građevnih blokova izučavanog sustava. Uspoređeni su udjeli motiva za odabrani sustav s udjelima motiva ustanovljenim pretragom CSD-a.

Ključne riječi: bakrovi halogenidi, piridinoksim, međumolekulske interakcije, kristalni inženjering

SUMMARY

Marko Tomić

Coordination compounds of copper(II) with halide and pyridinoxime ligands – structural effects on supramolecular assembly via hydrogen bonds

One of the greater challenges a chemist faces is preparation of compounds that have desired properties (or so to say, specific function). These properties depend not only on molecular structure but also on achieved intermolecular interactions, while these interactions dictate arrangement of molecules in crystal structure. Therefore, main goal of crystal engineering is using acquired knowledge during design of specific supramolecular topology (i.e. interaction motifs) with aim of targeting desired function of material.

Given the fact that it has already been established a protocol for supramolecular synthesis of one-dimensional (1-D) chains comprising octahedral metal-complexes linked via predictable hydrogen bonds accomplished through other functional groups, this research expands understanding of this class of compounds. It has been investigated the counterion effect and the effect of different neighbourhood of functional group on supramolecular outcome of reaction. Therefore, we opted for copper(II) ion in a combination with different halides (chloride, bromide) and set of pyridine ligands equipped with oxime functionality: 4-pyridinealdoxime, 4-oxpy; 4-pyridineketoxime, 4-meoxpy; 3-pyridinealdoxime, 3-oxpy; 3-pyridineketoxime, 3-meoxpy. This functionality was chosen for its directional hydrogen bonds while having its structural chemistry well studied in organic systems.

Here is reported 9 novel metal-complexes for which is determined which type of hydrogen bond exists with oxime functionality. Complexes are analysed with various methods: infrared spectroscopy (IR), thermogravimetric analysis (TGA), x-ray diffraction experiment on powder (PXRD) and single crystal (SCXRD), and for complexes with determined structure Hirshfeld surface is calculated. Moreover, *Cambridge Structural Database* is previously searched and statistics of motif appearance is analysed, on which groundwork is hypothesized how are building blocks linked in our system. Motif ratios for our system are compared to ratios from *CSD* search.

Key words: copper halides, pyridinoxime, intermolecular interactions, crystal engineering

ŽIVOTOPIS

Marko Tomić rođen je u Zagrebu, 24. 12.1995. gdje pohađa i završava Osnovnu školu „Pantovčak“ i V. gimnaziju.

2014. godine upisuje Preddiplomski sveučilišni studij Kemija na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu kojeg završava 2014. godine. Te iste godine upisuje Diplomski sveučilišni studij Kemije smjer Anorganska i fizikalna kemija na istom odsjeku.

Tokom svog studija 2 godine držao je dodatnu nastavu kemije u V. gimnaziji i sudjelovao je na četiri Otvorena dana Kemijskog odsjeka.

Sudjelovanje na skupovima (kao prvi autor):

Usmena priopćenja:

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