Postojanost odabranih supramolekulskih motiva u kristalnim strukturama metalo-organskih spojeva

Borovina, Mladen

Doctoral thesis / Disertacija

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:276697

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-15**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Mladen Borovina

Postojanost odabranih supramolekulskih motiva u kristalnim strukturama metalo-organskih spojeva

DOKTORSKI RAD

Mentor:
izv. prof. dr. sc. Marijana Đaković

Zagreb, 2018

University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Mladen Borovina

The robustness of selected supramolecular motifs in metal-organic crystal structures

DOCTORAL THESIS

Supervisor :
Dr. Marijana Đaković, Associate Professor

Zagreb, 2018.

Posveta

„O sati sumnje, sati bola,
Ko stvara taj vas kleti neće;
Jer radosti su male svijeće,
A iz vas raste aureola.

Slabašnu djecu radost rađa,
I njezin porod brzo gine,
A pjesme, rasplamsane bolom,
Gore ko svjetla za daljine.“

Dobriša Cesarić

Nikolini, Petri, Dariji i svojoj mami, Elizabeti. Vaša svjetla su doprijela iz daljine kroz mrak koji je nastao kada su se male svijeće ugasile i pomogla mi da nađem svoj put.

Kolegama Doktorandima kojima možda ovaj rad dopadne u ruke dok se i sami bore i trude. Radite tako da se možete ponositi svojim radom i nemojte dopustiti da vam strah od pogrešaka i samonametnuta očekivanja oduzmu gušt i zatru strast kao što su to meni skoro učinila. Ovo je vaše prvo pravo znanstveno istraživanje, izazovno je i teško. Možda ćete čuti od mnogih kako se osvrću na svoje doktorate i stalno spominju greške koje su napravili. Nisam ponosan na svoje greške, ali ih se više ne sramim, one su mi pomogle da nađem bolji put. Ako imate znatiželju nemojte se bojati hraniti je pitanjima, naročito onima na koje trenutno ne znate odgovor. Osobno sam bio jako opterećen time. Ako se sada osjećate nesigurno i mislite da ništa ne znate na pravom ste putu i nastavite dalje, spoznaja da niste savršeni i da ne možete sve znati je blizu. Uz nju dolazi poniznost, a ona otključava rast i vrata svih ostalih spoznaja. Vjerujte u sebe i svoj potencijal da ostvarite Čuda.

„…
Da bi nadmudrio mudrost,
odneguj veštinu slušanja.

Veliki odgovori
sami sebe otvaraju.
…“

Miroslav Antić, Besmrtna pesma

Zahvale

Izv. Prof. dr. sc. Marijani Đaković
Mentorice, hvala Vam na Vašoj vjeri i prilici koju ste mi pružili pred četri godine te na svom Vašem trudu, znanju, sugestijama, strpljenju, brizi i poticajima. Hvala Vam na svim trenucima kada ste izvukli iz mene više nego što sam vjerovao da mogu dati, i hvala Vam na svim trenucima kada sam zahvaljujući konačnim verzijama bio posramljen svojim prvim pokušajima za koje sam mislio da su i više nego dobri.

Prof. dr. sc. Marini Cindrić
Profesorice, zahvaljujem Vam se što niste zaboravili na mene i zahvaljujem Vam se na Vašoj preporuci.

Članovima komisije
Zahvaljujem se članovima komisije, prof. dr. sc. Zlatku Mihaliću, prof. dr. sc. Dubravki Matković-Čalogović i dr. sc. Krešimiru Molčanovu na njihovom trudu i vremenu te svoj pruženoj pomoći.

Prof. Christer B. Aakeröy
Professor Aakeröy, thank you for all of your wonderful lectures, and all our talks. Thank you for that inspirational e-mail that you've sent me after Poreč. Thank you for all of your hard work and research, you are one of the giants from whose shoulders I have been able to take a peak at the World.

dr. sc. Ivanu Kodrinu,
Ivane, hvala ti na svoj pomoći i trudu oko računa. Bez tebe bi ovaj doktorat bio puno siromašniji. Hvala ti i na svim našim razgovorima.

dr. sc. Krunoslavu Užareviću,
Kruno, hvala ti što si me dva puta uzeo pod svoje krilo. Prvi puta kada sam bio student na trećoj godini preddiplomskog studija i drugi put, kao novopečenog mag. chem., kada si mi pružio prvi posao. Hvala ti na svoj vjeri koju imaš u mene i na svim lijepim i poticajnim riječima.

Prof. Ireni Sabo,
Profesorice Sabo, Vaš trud, zalaganje i rad na svim dodatnim satima kemije u osnovnoj školi otvorili su mi vrata jednog prekrasnog i zanimljivog svijeta. Ovaj rad je jedna od postaja do kojih sam došao na svom putu da ga istražim i što bolje otkrijem.

Hrvatskoj zakladi za znanost
Zahvaljujem se HrZZ-u bez čijeg financiranja ovaj doktorat ne bi postojao.

Nikolini Penić
Mico, hvala ti što si bila stalni dašak radosti. Hvala ti na svim onim trenucima kada si si izdvojila vremena i truda samo da me malo razveseliš, nasmiješ i oraspoložiš. Hvala ti za sve predivne trenutke kada si me iznenadila otkrivši mi nešto novo i prekrasno u običnome. Hvala ti za sve naše višesatne razgovore o bitnim temama. Hvala ti na to što me primjerom stalno potičeš da se potrudim malo više. Hvala ti za sva Čuda koja si učinila za mene i za sva Čuda koja sam napravio zahvaljujući tebi. Hvala ti što si sa mnom podijelila svoje prekrasne ideje i svoju strast, svojim primjerom si me inspirirala da se trudim biti Vitez Čovek, al najviše od svega, ti hvala, što si ponovno rasplamsala moju strast za predavanjem i držanjem nastave. Mico hvala ti za miljon pitanja i hvala ti što me žuljaš oko srca.

Petri Kožar
Petra, hvala ti na svim lijepim trenucima, hvala ti na svom tvom strpljenju i pruženoj ljubavi. Hvala ti na svim radovima koje stvaraš i u kojima dijeliš svoju svjetlost sa Svijetom. Hvala na svim djelima koje si stvorila samo za mene i na svim poticajima da i sam stvaram. I hvala ti na „Prvom Koraku", podsjetniku da nisam sam, poticaju da kao Plupko napravim onaj prvi, najstrašniji i najteži korak i krenem na svoj put kako bih otkrio Svijet.

Dariji Tkalčić
Daria, hvala ti na svim trenucima, kada si preko telefona, bila uz mene dok sam bdio nad instrumentima u kasne večernje sate. Hvala ti na svim trenucima kada si me saslušala kada je bilo najviše potrebno i od srca ti hvala na svoj tvojoj kontinuiranoj podršci, što navijaš i vjeruješ u mene.

Nikolini Hanžić
Nikolina, hvala ti na svim šetnjama i razgovorima koje smo vodili tokom njih. Hvala ti što uvodiš malo duhovnosti u moj život i hvala ti na svim pričama koje si podijelila sa mnom. Hvala ti na svim reality checkovima.

Igoru Rončeviću
Igore, hvala ti na tome što si me uveo u svijet vježbanja i pomogao da malo podignem svoju snagu. Hvala ti što si mi otkrio radost planinarenja i ljepotu Samoborskog gorja, Risnjaka i Kleka. Hvala što si svojedobno uključio Petru i mene u svijet kojeg si stvarao i skupa s ~~našim jadnim izubijanim likovima~~ vrlim i moćnim junacima proveo kroz svakojake avanture.

Ivanu Rukavini
Ivane, hvala ti na svim našim razgovorima, hvala ti što dijeliš svoje ideje, misli i priče sa mnom. Možda ću smetnuti s uma, ali nikada neću zaboraviti najsmiješniju stvar na svijetu.

Tei Rukavini
Tea, ponekad mi se čini da smo kročili jako sličnim putevima. Hvala ti što dijeliš svoja iskustva sa mnom. Hvala ti na svoj tvojoj predivnoj poeziji i na onoj jutarnjoj kavi kada smo dijelili pozadine svojih pjesama. Energija tvojih djela me potiče na stvaranje.

Tomislavu Kufrinu
Kuff, hvala ti na svim našim razgovorima, jednom mrtvom blogu koji je potekao iz Mrtvog kanala i Ciplu. Hvala što si podijelio svoju strast sa mnom i otkrio mi ljepotu glazbe.

Kristini Ban
Kristina, tebe, osim svojih, znam najdulje. Hvala tebi, i tvojoj mami na kemijskim pokusima koje smo radili u četvrtom osnovne, na Herosima i na jednom predivnom prijateljstvu. Hvala na majicama koje si dala izraditi za mene, trenutno dok ovo pišem nosim jednu od njih. Hvala ti na prekrasnom danu kada si branila svoj doktorat. Svojom obranom si me ponizila i inspirirala da dam sve od sebe.

Marku Tominu
Marko, hvala ti na svim trenucima kada mi je bilo teško i kada si uskočio da mi pomogneš. Hvala ti na svim vožnjama i razgovorima. Hvala ti na otrovnim bozonima i hvala ti što si sa mnom podijelio filmove koji su mi toliko srozali standard da sada mogu cijeniti svačiji trud.

Marini Kos
Ptico, hvala ti za šetnje po poljima u Zamlači, sve priče o kumi Aci, Theodoru Sturgeonu, Jezabelsima, The Last Shadow Pupetsima, Miracle aligneru i svim ostalim glazbenim i ostalim otkrićima koje dijeliš sa mnom. Hvala ti što si mi otkrila ljepotu koja se krije u špilovima Tarota. Hvala ti na svim failovima koje si dijelila sa mnom.

Sendi Bakotić
Sendi, hvala ti na Shakespearovom snu, Cabaret Brechtu i dobrom Čovjeku iz Sečuana. Hvala ti i na svim poticajnim razgovorima.

Mirsadi Ćehić
Mac, hvala ti na svom tvom žaru, pozitivi i ustrajnosti. Hvala ti što si me potakla da razmislim što mi je stvarno bitno i što si me svojim pričama i djelima inspirirala da budem bolji čovjek.

Vanessi
Vanessa, thank you for teaching me that you do not have to feel discomfort when reaching out of your comfort zone.

Escape room dream teamu/Lanč Budijima
Hvala vam na nezaboravim podvizima i izazovima koje smo rasturili sa 100% uspješnošću. Hvala vam i na svim divnim druženjima uz na faksu i mimo faksa.

Mateji Pisačić
Mateja, hvala ti na svim razgovorima koje smo vodili, na svoj podršci, na poklonima za parcijalne rođendane i što si uvela malo radosti u jedno mračno razdoblje mog života. Hvala ti za svo razumijevanje i strpljenje koje imaš zadnjih mjeseci.

Darku Vušku,
Hvala ti na svim fun factovima koje si podijelio sa mnom, zanimljivim razgovorima i na onom legendarnom istraživanju feromagnetičnosti ugašenih šibica koje smo proveli na kaučevima u studenstkom prostoru.

Antunu Barišiću
Antune, hvala ti na svim kavama, cigaretama i razgovorima. Hvala ti na usputnim pivama s kojih su nas tjerali jer smo došli pola sata pred zatvaranje, na nezaboravnom Archer momentu u Borderlandsima i hvala ti što si dao dašak racionalnosti mojim iracionalnim argumentima.

Svima ostalima

Dok sam pisao ove zahvale shvatio sam da sam imao tu blagodat da budem okružen stvarno divnim ljudima kroz svoj život. Zahvaljujem se svima koji su me oplemenili kao osobu i koji su obogatili moje postojanje na ovom Svijetu. Zahvaljujem se i svim divnim dušama koje nikada nisam osobno upoznao a koje su mi se odlučile otkriti i uljepšati život kroz svoju umjetnost. Hvala i Miroslavu Antiću na svim lekcijama koje me je naučio, hvala ti prijatelju što me neumorno podsjećaš na to što znači živjeti.

I konačno za kraj bin se otel zahvalit svojoj obitleji.

None Ade

Nona Ada, hvala ti za su ljubav i brigu, za saki put kad si pitala naše kako san i poslala mi pozdrav, hvala ti za svi kolači i hvala ti ča si me navadila da va šume ne rabi hitat smeti nego ih rabi spravit va žep. Hvala ti za saki put kad si nas čuvala, ča si brinula, i ča si nas vavek držala na oke kad smo bili vane.

Tate (Mladenu)

Tata hvala ti na semi poticaji i hvala ti ča si vavek dizal ljestvicu više nego ča je bila. Nekad je to bil vetar ki je zagasil neke mizerne kandeli ali to me je i rinulo da poišćen svoje pravo svetlo. Da ni bilo tebe, tvoje brige i tvoje ljubavi ne bin nikada bil tu kade san sad i ne bin ti mogal reć... da pozabiš na Nobelovu nagradu, neće past iz kemije sigurno, a kako se čini ni književnost ni izgledna. Ali moren ti reć da san sretan tu kade san i da je bilo vredno. Hvala ti ča si me rival, hvala ti ča si me vozil i razvozil i po natjecanjeh i po pripremeh i po školah, nisan finil ko informatičar ali ova znanja ka san stekal mi jako koriste. Va dodatke ovega doktorskega su dve skripte ke san sam napisal aš su mi rabile i na kemi moren tebe zahvalit. Hvala ti i saki put kad si me provociral pitanjima, o puno stvari nisan pensal i otprla su mi oči. Hvala ti na svemi razgovori, nekad su bili opterećivajući ali puno mi znače i ima razgovori ki su mi jako puno pomogli. Hvala ti na Jesenjine, Azre i Straitsima i hvala ti za se čega si se odrekal i za se ča si storil za mane. Nadan se da mi ne zameraš mići škerac, ovaj doktorski je pisan i za tebe.

Sestre

Stefani hvala ti na sen tvojen divnen ludile kega deliš s manun, hvala ti na Slavkovemi golubi i Čarobnen. Hvala ti na semi stvari ke mi šalješ preko instagrama da me malo nasmeješ. Hvala ti na semi razgovori, i samo da znaš, mogal san ti tu zahvalet ča si me provozala va svojen aute, al ovako ne moren. Hvala ti na semi savjetima i na semi igrami ke smo skupa odigrali. I hvala ti ča mi ne zamjeraš si pokušaji atentata iz djetinstva iako mi ih još vavek nabijaš na nos.

Mame (Elizabeti)

Mama, hvala ti na sen ča si storila za mane, od tega ča si mi podarila život do tega ča se trudiš da taj život ča lepše i sretneje proživin. Hvala ti na soj podrške i na semi razgovori. Hvala ti na sen znanje i mudrosti ke deliš s manun i hvala ti ča si vavek tu. Hvala ti na semi preporukami za knjige ke mi davaš, hvala ti za Horgea i za Tihi zov Australije. Hvala ti na soj požrtvovnosti i na semu ča si storila za seh nas, al najviše ti hvala, na soj tvojoj bezuvjetnoj ljubavi ku mi pružaš. Hvala ti na semu na čen ti se ni ne moren dovoljno zahvalit.

Sadržaj

SAŽETAK XIII
ABSTRACT XV
§ 1. UVOD 17
§ 2. LITERATURNI PREGLED 21
2.1. Supramolekulski sintoni i razvoj metoda za njihovo predviđanje 21
2.2. Kristalno inženjerstvo u metalo-organskim sustavima 27
2.3. Statistička analiza učestalosti ciljanih sintona 29
2.4. Analiza ostvarenih supramolekulskih motiva u strukturama koje sadrže korištene ligande 34
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO 50
3.1. Priprava polaznih β-diketonatnih koordinacijskih spojeva 50
3.2. Priprava β-diketonatnih koordinacijskih spojeva s pirimidin-4-onom i kinazolin-4-onom 53
3.3. Priprava β-diketonatnih koordinacijskih spojeva s nikotinamidom i izonikotinamidom 59
3.4. Priprava β-diketonatnih koordinacijskih spojeva s halopiridinima, halopirazinima i 5-brompirimidinom 64
3.5. Instrumentne metode korištene za karakterizaciju produkata 69
3.6. Teorijsko određivanje molekulskih elektrostatskih potencijala 71
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA 75
4.1. Sinteza i strukturna karakterizacija produkata s laktamskom skupinom 76
4.2. Sinteza i strukturna karakterizacija produkata s amidnom skupinom 102
4.3. Sinteza i strukturna karakterizacija produkata s halopirazinima, halopiridinima te 5-brompirimidinom 127
§ 5. ZAKLJUČAK 145
§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ 149
§ 7. LITERATURNI IZVORI 150
§ 8. DODATAK XVII
§ 9. ŽIVOTOPIS LXI

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

Postojanost odabranih supramolekulskih motiva u kristalnim strukturama metalo-organskih spojeva

Mladen Borovina
Kemijski odsjek Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102A, 10000 Zagreb

Metalo-organski sustavi predstavlju zanimljivo područje istraživanja zbog raznih fizikalnih i kemijskih svojstava koje je moguće ostvariti uvođenjem metalnog centra, a koja su teško ostvariva u organskim sustavima. Uvođenje metalnog centra također rezultira većom kompleksnošću sustava te su iz stanovišta kristalnog inženjerstva metalo-organski sustavi slabije izučeni od organskih. Postavlja se pitanje koliko je prilikom razvoja strategija za supramolekulsku sintezu u metalo-organskim sustavima moguće osloniti se na veliko empirijsko znanje stečeno za organske sustave.
Cilj ovog istraživanja je izučavanje postojanosti izabranih supramolekulskih sintona u metalo-organskim sustavima. U tu svrhu priređeni su β-diketonatni koordinacijski spojevi s ligandima koji sadrže laktamske i amidne funkcionalne skupine za izučavanje postojanosti supramolekulskih sintona ostvarenih vodikovim vezama te halogene elemente za izučavanje postojanosti halogen···halogen interakcija tipa-II. Računi molekulskih elektrostatskih potencijala provedeni su na optimiziranim geometrijama priređenih spojeva kako bi se dobilo bolje razumijevanje čimbenika koji utječu na postojanost izabranih supramolekulskih sintona te ishod supramolekulske sinteze.

(192 stranica, 96 slika, 33 tablica, 112 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: β-diketonatni koordinacijski spojevi, halogenske veze, kristalni inženjering, molekulski elektrostatski potencijali, supramolekulski sintoni, vodikove veze

Mentor: dr. sc. Marijana Đaković, izv. prof., PMF

Rad prihvaćen: 7. 11. 2018.

Ocjenitelji
1. dr. sc. Zlatko Mihalić, red. prof., PMF
2. dr. sc. Dubravka Matković-Čalogović, red. prof., PMF
3. dr. sc. Krešimir Molčanov, zn. sur., IRB

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

The robustness of selected supramolecular motifs in metal-organic crystal structures

Mladen Borovina
Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102A 10000 Zagreb

Metal-organic systems offer a variety of physical and chemical properties which are not easily accessable in purely organic systems. Unfortunately, within the context of crystal engineering the metal-organic systems have not received the same attention as their organic counterparts, and the reason for this lies in their inherently greater degree of structural complexity compared to many metal-free systems. The question whether it is possible to rely on the vast amount of knowledge obtained in the organic setting to develop supramolecular synthesis strategies for the metal-organic setting arises.

The main aim of this research is to determine the robustness of selected supramolecular synthons in the metal-organic setting. β-diketonato coordination compounds were prepared with ligands that contain lactam and amide functional groups to study the robustness of hydrogen-bond synthons and halogen atoms to study the robustness of type-II halogen···halogen interactions. Molecular electrostatic potentials were calculated on optimized geometries of the prepared compounds to gain a better understanding of the factors that influence synthon robustness and supramolecular synthesis outcomes.

(192 pages, 96 figures, 33 tables, 112 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: β-diketonato coordination compounds, crystal engineering, halogen bonds, hydrogen bonds, molecular electrostatic potentials, supramolecular synthon

Supervisor: Dr. Marijana Đaković, Associate Professor, Faculty of Science

Thesis accepted: November 7th 2018.

Reviewers

Dr. Zlatko Mihalić, Full Professor, Faculty of Science
Dr. Dubravka Matković-Čalogović, Full Professor, Faculty of Science
Dr. Krešimir Molčanov, Research Associate, Ruđer Bošković Institute

§ 1. UVOD

Gautam R. Desiraju definirao je kristalno inženjerstvo kao:
„*Crystal engineering is the understanding of intermolecular interactions in the context of crystal packing and the utilization of such understanding in the design of new solids with desired physical and chemical properties*.“[1]
Kristalno inženjerstvo oslanja se na razumijevanje međumolekulskih interakcija unutar konteksta kristalnog pakiranja te korištenje navedenog znanja prilikom dizajna novih krutina sa željenim fizikalnim i kemijskim svojstvima. U tu svrhu kristalno inženjerstvo se u dosadašnjim istraživanjima primarno oslanjalo na jake i usmjerene supramolekulske interakcije poput halogenskih i vodikovih veza. Kako bi se pojednostavilo razmatranje supramolekulskih interakcija ostvarenih unutar kristalnog pakiranja uveden je pojam supramolekulski sinton koji uključuje jednu ili više različitih funkcionalnih skupina te točno definirane supramolekulske interakcije koje se ostvaruju između njih.[1,2]

U svrhu ostvarivanja željenih supramolekulskih sintona biraju se funkcionalne skupine s jakim donorima i akceptorima između kojih se ostvaruju jake supramolekulske interakcije kako bi se izbjegao takozvani „Guliverov efekt“[1] odnosno scenarij u kojemu veći broj slabijih supramolekulskih interackija ima značajniji efekt na kristalno pakiranje od nekolicine jačih. Dizajn sustava u kojima se nalazi samo jedna vrsta dobrih donora ili akceptora odabrane supramolekulske interakcije nije trivijalan. Čak i u tako relativno jednostavnim sustavima mogu nastati različiti motivi interakcija koji mogu rezultirati različitim supramolekulskim topologijama. Uvođenjem dvaju ili više različitih dobrih donora i/ili akceptora u kristalnu strukturu povećavaju se moguće kombinacije s obzirom da se supramolekulske interakcije mogu ostvariti između bilo koja dva donora ili akceptora prisutna u strukturi te je često teško jednoznačno predvidjeti između kojih će se donora i akceptora te interakcije ostvariti.[3]

Prilikom dizajna sustava u kojima je prisutno više dobrih donora ili akceptora, nužno je poznavanje supramolekulskih svojstava korištenih funkcionalnih skupina kako bi se sa što većim uspjehom ostvarilo željenu supramolekulsku topologiju. Empirijsko znanje sadržano u kristalografskim bazama podataka poput *Cambridge Structural Database* (CSD)[4] nudi nam informacije o učestalosti pojedinih sintona, kao i o njihovoj postojanosti odnosno robusnosti u prisustvu drugih potencijalnih donora i akceptora. Nadalje, Margaret Etter je predložila niz

empirijskih pravila primjenjivih na organske sustave[3] koji pojednostavljuju razmatranja sustava s više donora i akceptora. Konkretno predloženo je da će se unutarmolekulske supramolekulske interakcije ostvariti prije međumolekulskih, da će svi dobri donori i akceptori biti iskorišteni za ostvarivanje interakcija, ako je to moguće, te da se u slučajevima gdje preostane još dobrih donora ili akceptora može očekivati ulazak otapala u strukturu, ukoliko to otapalo može stupiti u interakciju s tim skupinama. Daljnja istraživanja ukazuju da bi mogla postojati i hijerarhija donora i akceptora na temelju njihove jakosti koja se poštuje prilikom njihovog udruživanja. Ovakva općenita pravila uvelike pomažu u postavljanju hipoteze prilikom dizajniranja sustava te razvoja strategije za supramolekulsku sintezu, no očiti problem koji se javlja je činjenica da nije trivijalno jednoznačno definirati donorsku/akceptorsku snagu neke funkcionalne skupine. Kratki pregled metoda koje su se koristile u svrhu procijenjivanja jakosti donora i akceptora dan je u literaturnom pregledu poglavlju 2.1.

Očiti problem koji se javlja prilikom dizajniranja novih sustava u kojima se uvodi skup donora i akceptora u kristalnu strukturu koji prethodno nisu bili istovremeno korišteni unutar istog sustava je nedostatak empirijskih znanja na kojima možemo temeljiti strategije za supramolekulsku sintezu. Na ovaj problem se obično nailazi prilikom pokušaja prijenosa robusnih i pouzdanih sintona iz organskih u metalo-organske sustave. Naime, u metalo-organski sustav metal se uvodi kao pozitivno nabijena vrsta što nužno zahtijeva uvođenje vrste koja će neutralizirati pozitivan naboj metalnog centra. Priroda slabih i srednje jakih vodikovih i halogenskih veza je uglavnom elektrostatska stoga uvođenje slobodnih aniona u kristalnu strukturu može narušiti postojanost ciljanih supramolekulskih sintona s obzirom na to da će negativno nabijene vrste biti vrlo dobri akceptori.

Postoje dva načina na koji se taj narušavajući učinak može umanjiti. Jedan je biranje protuiona u kojima je negativni naboj delokaliziran preko većeg dijela strukture molekulskog iona.[5] Drugi je korištenje liganada za neutralizaciju pozitivnog naboja metalnog centra koji se mogu koordinirati na sam metalni centar te na taj način tvoriti neutralne koordinacijske spojeve koji se mogu koristiti kao građevne jedinke. Valja imati na umu da će atomi u strukturi liganda koji su formalni nosioci negativnog naboja ostati i dalje potencijalno dobri akceptori. U tom slučaju imamo scenarij gdje se unutar iste građevne jedinke nalaze barem dva potencijalno dobra akceptora te barem jedan potencijalno dobar donor. Postavlja se pitanje mogu li se modificirati strategije razvijene u organskim sustavima koje se temelje na korištenju neutralnih

građevnih jedinki s dva ili više kompetirajuća akceptora kako bi bile primjenjive i u metalo-organskim sustavima.

Problemi određivanja donorske i akceptorske snage atoma kao i nedostatak empirijskih podataka ostaju i dalje prisutni s obzirom da su metalo-organski sustavi slabije izučavani od organskih. Glavna motivacija za istraživanje metalo-organskih sustava unatoč ovih poteškoća su svojstva koja se ostvaruju uvođenjem metalnog centra u strukturu poput optičkih,[6] luminiscentnih,[7] fotokemijskih,[8] katalitičkih[9] i magnetnih[10] a koje je jako teško ili nemoguće ostvariti u organskim sustavima. Računanje i analiza molekulskih elektrostatskih potencijala se pokazala kao veoma obećavajuća metoda koja bi mogla riješiti oba navedena problema s kojima se susrećemo prilikom prelaska iz organskih u metalo-organske sustave.

Cilj ovoga rada je utvrditi u kojoj mjeri je moguće postojeće supramolekulske sintone koji su se pokazali robusnima u organskim sustavima ostvariti i u metalo-organskim sustavima te istražiti u kolikoj se mjeri mogu donorska i akceptorska snaga određena na temelju molekulskih elektrostatskih potencijala povezati s ostvarenim supramolekulskim sintonima. Uz to će se pokušati utvrditi da li se metoda usporedbe računatih molekulskih elektrostatskih potencijala na izabranim donorima i akceptorima u optimiziranim geometrijama generiranim na temelju kemijske intuicije te spoznaja o očekivanoj koordinaciji liganada oko metalnog centra može iskoristiti za predviđanje efikasnosti korištenih supramolekulskih strategija.

Kao modelni spojevi za ovo istraživanje izabrani su β-diketonatni koordinacijski spojevi Co^{II}, Ni^{II} i Cu^{II} u kojima je funkcionalna skupina, koja bi trebala ostvariti sinton od interesa, uvedena preko strukturno relativno jednostavnih heterocikličkih liganada. Ova klasa spojeva izabrana je zbog njihove inherentno modularne strukture koja omogućava da se na relativno jednostavan način mijenjaju pojedine sastavnice koordinacijskih spojeva koji će poslužiti kao građevne jedinke u svrhu supramolekulske sinteze. Ovako dizajnirane građevne jedinke omogućavaju sustavnu zamjenu metala, β-diketonatnih liganada te liganda koji nose ciljanu funkcionalnu skupinu kako bi se mogli sustavno istražiti utjecaji pojedinih sastavnica na ostvarene supramolekulske sintone. Kao ligandi za neutralizaciju pozitivnog naboja metalnog iona izabrani su pentan-2,4-dionatni (**acac**), 1,1,1-trifluorpentan-2,4-dionatni (**tfac**) te 1,1,1,5,5,5-heksafluorpentan-2,4-dionatni (**hfac**) ligandi da bi se istražila mogućnost korištenja fine regulacije elektronske gustoće oko kisikovih atoma u njihovoj strukturi i kako bi se utjecalo na njihovu akceptorsku snagu.

Za izučavanje postojanosti supramolekulskih sintona koji se ostvaruju vodikovim vezama u metalo-organskim sustavima izabrani su sintoni koji se javljaju između laktamskih i amidnih skupina s obzirom da su ti sintoni jako dobro istraženi u organskim sustavima.[11]
Laktamske funkcionalne skupine su u strukture uvedene korištenjem pirimidin-4-ona (**4-pym**) te kinazolin-4-ona (**4-quz**), a amidne funkcionalne skupine uvedene su nikotinamidom (**nia**) i izonikotinamidom (**isn**). Osim što se korištenjem navedenih liganada uvode dobri donori i akceptori u kristalnu strukturu, oni nam također omogućavaju istraživanje potencijalnih steričkih učinaka, odnosno veličine samog liganda kod laktamskih derivata te položaja funkcionalne skupine na aromatskom prstenu kod amidnih derivata na ostvareni supramolekulski sinton.

Za izučavanje postojanosti halogen···halogen interakcija tipa-II priređeni su koordinacijski spojevi s 3-halopiridinskim, halopirazinskim te 5-brompirimidinskim ligandima. Navedeni ligandi su izabrani kako bi se izučila mogućnost dodatne „blage“ aktivacije halogenih atoma uvođenjem elektronegativnih heteroatoma u aromatski prsten prilikom čega se ne narušava značajno sama koordinacijska moć liganda.

Kako bi se procijenila donorska i akceptorska snaga donora i akceptora prisutnih u kristalnim strukturama provest će se računi molekulskih elektrostatskih potencijala (MEP) vrijednosti na temelju optimiziranih geometrija dobivenih izuzimanjem pojedine molekule iz kristalne strukture priređenih spojeva. Za spojeve s amidnim i laktamskim funkcionalnim skupinama provesti će se računi vrijednosti MEP na optimiziranim geometrijama koje su dobivene optimizacijom generiranih polaznih geometrija. Same polazne geometrije bit će generirane na temelju kemijske intuicije te spoznaja o očekivanoj koordinaciji liganada oko metalnog centra. Računi na temelju generiranih geometrija bit će provedeni kako bi se utvrdila mogućnost predviđanja ishoda supramolekulske sinteze na temelju unaprijed izračunatih vrijednosti MEP, te samim time utvrdila uspješnost korištenih strategija za supramolekulsku sintezu.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

Kroz radove se često navodi da je cilj kristalnog inženjestva uspostavljanje određenog stupnja kontrole nad kristalnim pakiranjem. Ono što je prvenstveno nužno je dobro razumijevanje sustava koje izučavamo i koje želimo dizajnirati kako bismo ostvarili određenu supramolekulsku topologiju. Samo ako dobro razumijemo međudjelovanja jakih i usmjeravajućih supramolekulskih interakcija poput halogenskih veza, vodikovih veza pa čak i π interakcije te svih ostalih slabijih i manje usmjerenih interakcija koje u konačnici doprinose stvaranju kristalne strukture moći ćemo odabrati polazne molekule i eksperimentalne parametre kako bismo uspješno usmjerili pakiranje prema zacrtanom cilju. U ovom literaturnom pregledu bit će predstavljen niz važnih otkrića koja su doprinijela razvoju alata kojima se kristalno inženjerstvo danas koristi, kao i rezultati relevantni za trenutno istraživanje.

2.1. Supramolekulski sintoni i razvoj metoda za njihovo predviđanje

2.1.1. Vodikove veze

Vodikove veze su najpoznatije i najbolje istražene supramolekulske interakcije zbog svoje uloge u mnogim kemijskim i biološkim procesima. Vodikova veza se definira kao supramolekulska interakcija između donora vodikove veze u kojemu je prisutna polarizirana veza između heteroatoma i atoma vodika D—H (D = O, N, F, C) te akceptora vodikove veze A koji najčešće sadrži nespareni elektronski par s izraženim bazičnim karakterom. Kasnije se uvidjelo da akceptori vodikove veze mogu biti područja molekule koja su bogata elektronskom gustoćom poput aromatskih prstena.[12]

Alternativni pristup razmatranju vodikovih veza uključuje definiciju vodikovih veza kao interakcija vrste D—H···A u kojima je atom vodika privučen dvama elektonegativnim atomima D i A te on efektivno djeluje kao most između njih. Ovo drugo razmatranje ujedno i obrazlaže zašto jake vodikove veze teže prema ispruženim veznim kutevima. U tom slučaju atom vodika nalazi se točno između dva elektronegativna atoma D i A te ih elektrostatski najbolje zasjenjuje čime se elektrostatsko odbijanje između atoma D i A minimalizira. Također se pokazalo da

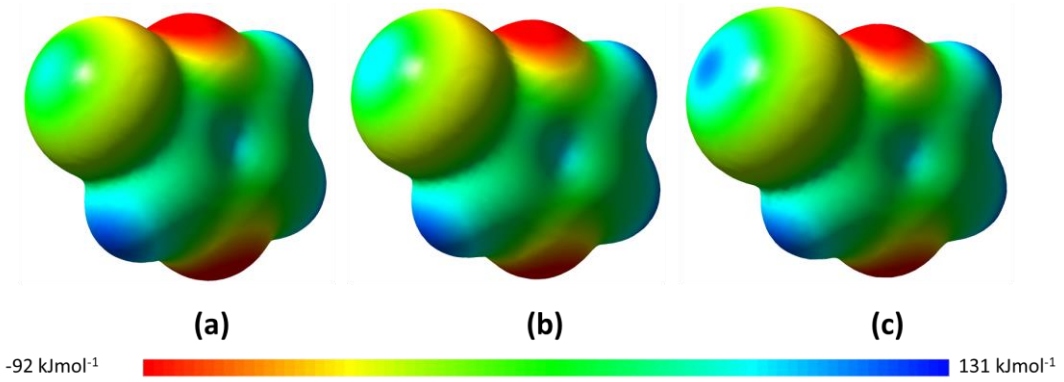
vodikove veze postaju to jače što su atomi D i A elektronegativniji te je elektrostatska priroda vodikovih veza neupitna. Kod vrlo jakih vodikovih veza dolazi do prijenosa naboja između akceptora i atoma vodika te veze poprimaju i kovalentni karakter.[13] Vodikove veze najčešće se dijele na vrlo jake, jake te slabe ovisno o njihovim geometrijskim parametrima (duljina veze te vezni kut) i energiji. Najjače vodikove veze ostvaruju se između nabijenih vrsta (nabojem potpomognute vodikove veze), jake vodikove veze ostvaruju se između neutralnih molekula u slučajevima kada atom na koji je vodik vezan u donoru i atom akceptor imaju izraženu elektronegativnost. Slabe vodikove veze ostvaruju se u slučajevima kada je vodik vezan na atome koji su neznatno elektronegativniji od samog vodika (npr. ugljik) ili kada kao akceptor služe područja molekule bogata elektronskom gustoćom koja nema toliko izražen bazični karakter (npr. aromatski prsteni, dvostruke i trostruke ugljik ugljik veze). Težnja prema linearnim kutevima se smanjuje kako se smanjuje elektronegativnost atoma D i A i sama jakost vodikovih veza te vodikove veze vrste C—H···O i C—H···π pokazuju najveća odstupanja od ispruženih veznih kuteva (tablica 2.1.1).[1] Iako se načelno prilikom dizajna sustava uglavnom razmatra i oslanja na jake vodikove veze, pokazalo se i da slabe vodikove veze mogu imati svoju primjenu u kristalnom inženjerstvu, no one također imaju niže energije interakcije te su manje usmjerene s obzirom da često odstupaju od lineranih kuteva.[15b,14]

Tablica 2.1.1. Svojstva vodikovih veza.

v o d i k o v a v e z a			
karakter interakcije	slaba	jaka	vrlo jaka
	elektrostatska	većim dijelom elektrostatske prirode	većim dijelom kovalentnog karaktera
primjeri	C−H···O C−H···π	O−H···O−H O−H···N−H N−H···O=C N−H···O−H N−H···N−H	F−H$^+$···F$^-$ N−H$^+$···O$^-$ O−H···O$^-$
E/kJmol^{-1}	< 12	16 – 60	60 – 120
d(H···Y)/Å	2,2 – 3,2	1,5 – 2,2	1,2 – 1,5
d(X···Y)/Å	3,2 – 4,0	2,5 – 3,2	2,2 – 2,5
$\angle$(X–H···Y)/°	90 – 150	130 – 180	175 – 180

2.1.2. Halogenske veze

Halogeni elementi vezani na atome ugljika u organskim molekulama su se zbog svoje elektronegativnosti razmatrali kao područja s visokom elektronskom gustoćom. Stoga nije začuđujuće da mogu sudjelovati u supramolekulskim interakcijama kao elektron donori te su još 1920-ih godina prepoznati kao potencijalni akceptori vodikovih veza.[15] Stvarna raspodjela elektronske gustoće u kovalentno vezanim halogenim atomima je zapravo anizotropna te se javlja područje osiromašeno elektronskom gustoćom u produžetku kovalentne veze i područje s većom elektronskom gustoćom u prstenu oko kovalentne veze. Osiromašeno područje u nekim slučajevima može imati pozitivan elektrostatski potencijal te se naziva sigma jama[a] (engl. „*σ-Hole*“), dok elektronima obogaćena područja najčešće imaju negativan elektrostatski potencijal.[16] Uvođenje elektron-izvlačećih skupina i polarizabilnost halogenog elementa ima značajni utjecaj na elektronima osiromašeno područje te pozitivni elektrostatski potencijal raste od klora prema jodu (slika 2.1.1).



Slika 2.1.1. Molekulski elektrostatski potencijal ucrtan na plohu izoelektronske gustoće (0,002 a.u.) za klorpirazin (**a**), brompirazin (**b**) i jodpirazin (**c**). Najpozitivnije područje nalazi se na atomu joda, dok je na atomu klora ona najmanje pozitivna.

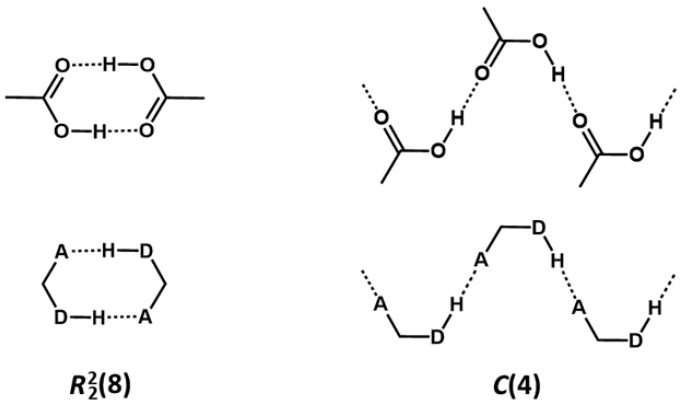
IUPAC je 2013. godine predložio definiciju halogenske veze koja glasi Halogenska veza nastaje kada postoje, dokazi privlačne interakcije između elektrofilnog područja povezanog s

[a] Riječ jama iskorištena je u kontekstu plohe elektronske gustoće te je analogna riječi jama koja se koristi kada se govori o plohama potencijalne energije.

halogenim atomom u molekulskoj vrsti te nukleofilnog područja u drugoj ili istoj molekulskoj vrsti.[17]

2.1.3. Primjena vodikovih i halogenskih veza u svrhu kristalnog inženjerstva

Vodikove[18] i halogenske[19] veze danas se navode kao jedni od glavnih alata kristalnog inženjerstva. Ekstenzivna istraživanja još se uvijek provode kako bi se povećalo naše razumijevanje ovih interakcija[20] te ih se smjestilo u širi kontekst kristalnog pakiranja. U tu svrhu uvelike koristi *Cambride Structural Database (CSD)*[4] s obzirom da je to najekstenzivnija baza kristalografskih podataka. Analizom podataka sadržanih u bazi podataka CSD uočeni su trendovi da se supramolekulski motivi ostvareni između donora i akceptora u određenim funkcionalnim skupinama učestalo javljaju te je definiran pojam supramolekulskog sintona[1, 2, 3] (slika 2.1.2) kao supramolekulskog ekvivalenta retrosintetskom sintonu. Desiraju ga je prvi puta definirao kao kombinaciju motiva supramolekulskih interakcija koje se ostvaruju te kemijskog identiteta molekulskih fragmenata koji sudjeluju u njima.[2] Kako bi se olakšao opis motiva ostvarenih supramolekulskih interakcija koristi se *graph*-set[21] notacija. Poznavanje supramolekulskog ponašanja korištene funkcionalne skupine u vidu sintona koje ona tvori te njihove učestalosti i postojanosti u prisustvu drugih funkcionalnih skupina nam olakšava planiranje supramolekulske sinteze. Iako je sinton relativno širok pojam koji uključuje različite vrste supramolekulskih interakcija za daljnje razmatranje u ovom literaturnom pregledu uzimat će se u obzir sintoni funkcionalnih skupina koje ostvaruju jake i usmjerene interakcije, konkretno vodikove i halogenske veze, s obzirom da se ti isti sintoni najčešće razmatraju prilikom samog dizajna sustava.



Slika 2.1.2. Supramolekulski sintoni ostvareni preko vodikovih veza između donora i akceptora u karboksilnoj skupini (gore) te razmatranje i opis istih korištenjem *graph-set* notacije (dolje).

Već relativno jednostavni sustavi u kojima se nalazi funkcionalna skupina sa samo jednim dobrim donorom i jednim dobrim akceptorom (kao što je to slučaj s karboksilnom) mogu pokazati kompleksno supramolekulsko ponašanje jer jedna funkcionalna skupina često može tvoriti više različitih supramolekulskih sintona koji se mogu drastično razlikovati u ostvarenoj topologiji. Iz literaturnih podataka i pretrage baze podataka CSD možemo dobiti uvid u učestalost kojom se pojedini sintoni ostvaruju te ovisno o tome isključiti potencijalne supramolekulske sintone iz razmatranja kao malo vjerojatne. Ovisno o kompleksnosti ciljane topologije sustava koju se želi ostvariti raste i kompleksnost korištenih građevnih jedinki zbog potrebe za unošenjem dodatnih donora i akceptora u strukturu. Povećavanje broja, a naročito kemijske raznolikosti donora i akceptora automatski povećava broj mogućih načina na koji se ti donori i akceptori mogu spariti. No ovdje ponovno valja imati na umu da nisu sve kombinacije jednako vjerojatne. M. C. Etter je razmatrala ovakve sustave i na temelju empirijskih znanja postulirala općenita pravila koja su se pokazala kao dosta dobre smjernice prilikom dizajna sustava te planiranja supramolekulske sinteze.[3] Općenita pravila koja je M. C. Etter predložila su ta da će se unutarmolekulske vodikove veze ostvariti prije međumolekulskih te da će svi dobri donori i akceptori koji preostanu nakon ostvarivanja unutarmolekulskih vodikovih veza sudjelovati u međumolekulskim. Nadalje, u situacijama gdje postoji nesrazmjer između broja donora i akceptora u sustavu moguće je očekivati ili ostvarivanje bifurkiranih vodikovih veza ili pak ulazak otapala koja mogu poslužiti kao donori ili akceptori vodikovih veza te nastajanje solvata. Nastavak istraživanja ukazuje da postoji potencijalna hijerarhija dobrih donora i akceptora te tendencija da se njihova udruživanja u strukturi događaju na temelju te hijerarhije. Navedene ideje su se pokazale kao dosta dobri temelji za daljnje razvijanje strategija supramolekulske sinteze.

Problem koji se javlja prilikom ovakvog razmatranja supramolekulske sinteze je taj da nije trivijalno definirati i mjeriti jakost donora i akceptora. U vodikovim vezama ostvarenim između neutralnih molekula glavna komponenta je ona elektrostatska, dok kovalentni karakter nije toliko izražen.[6c,22] Stoga prilikom razmatranja donora i akceptora prisutnih u neutralnim molekulama postoji mogućnost da se donorska i akceptorska snaga može korelirati s elektronskom gustoćom oko odabranih atoma. Jedan od često korištenih pristupa za grubu podijelu donora ili akceptora prema njihovoj jakosti temelji se na usporedbi elektronegativnosti samih atoma sadržanih u funkcionalnim skupinama. U pokušaju da se dobije i kvantitativna informacija o donorskoj/akceptorskoj snazi pojedine funkcionalne skupine, poseglo se za

analizom pK_a vrijednosti uz pretpostavku da će jači donor imati nižu pK_a vrijednost, dok će jači akceptor imati višu pK_a vrijednost. Unatoč činjenici da se pK_a vrijednosti ne koreliraju najbolje s opaženim energijama interakcija niti jakošću ostvarenih vodikovih veza[23] pokazalo se da pKa vrijednosti ipak mogu poslužiti za racionaliziranje sparivanja donora i akceptora u sustavima u kojima se uvijek razmatra ista funckionalna skupina ali se varira molekulska okosnica na koju je ona vezana tako da se uvode različiti supstituenti koji svojim induktivnim/rezonantim efektom utječu na jakost razmatrane skupine.[24] Veliki nedostatak ove metode je, kao što se je kasnije pokazalo, da ne predviđa dobro sparivanje u sustavima u kojima se uspoređuju kemijski različite funkcionalne skupine poput fenolne Ph–OH i karboksilne –COOH[25] te je postalo očigledno da je potrebno pronaći metodu koja će biti dovoljno univerzalna da je primjenjiva i na slučajeve u kojima se kemijska priroda razmatranih funkcionalnih skupina razlikuje.

Eksponencijalno brzi razvoj računalne tehnologije u posljednjem desetljeću učinio je mnoge teorijske metode široko dostupnima te se ove metode sve češće koriste kako bi se potkrijepila eksperimentalna istraživanja i dobio što dublji uvid u razmatrane sustave. S obzirom na spomenutu elektrostatsku prirodu vodikovih veza razmatrana je mogućnost korištenja molekulskih elektrostatskih potencijala kako bi se definirala jakost donora i akceptora.[26] Ova metoda se pokazala obećavajućom s obzirom da je direktno korelirana s elektronskom gustoćom te pozitivni maksimumi odgovaraju područjima molekule osiromašenima elektronskom gustoćom i mogu se iskoristiti za procijenu jakosti donora, dok minimumi sukladno tome odgovaraju područjima molekule bogatima elektronskom gustoćom i korelirani su s jakošću akceptora. Detaljna istraživanja su provedena na analizi supramolekulskih sintona koji se ostvaruju u kokristalima gdje su komponetne povezane vodikovim[27] i halogenskim vezama[28] te se je pokazalo da su opaženi sintoni korelirani s vrijednostima MEP prisutnih donora i akceptora u promatranom sustavu.

2.2. Kristalno inženjerstvo u metalo-organskim sustavima

Uvođenjem metalnog centra u kristalnu strukturu dobivamo pristup koordinacijskoj sferi metala koja, ovisno o metalu i ligandima ima točno definiranu geometriju i samim time usmjeravajući efekt. Korištenjem koordinacijske sfere metalnog centra u kombinaciji s ligandima koji nose funkcionalne skupine koje će se povezati međumolekulskim interakcijama moguće je ostvariti ciljane supramolekulske topologije te uspostaviti određeni stupanj kontrole nad strukturnim parametrima poput udaljenosti između metalnih centara.[29] Uvođenje metalnog centra u kristalnu strukturu također ima dodatnih prednosti u vidu da omogućava ostvarivanje svojstava koja nisu toliko dostupna u organskim sustavima poput raznih optičkih,[6] luminiscentnih,[7] fotokemijskih,[8] katalitičkih[9] i magnetnih[10] svojstava.

Ovakvi sustavi su kompleksniji od organskih jer osim dodatnih sintetskih koraka potrebnih da se prirede kompleksi sa željenom molekulskom strukturom nailazimo na problem neutralizacije naboja samog metalnog centra koji u strukturu ulazi kao pozitivno nabijena vrsta. Vrsta koja se koristi za neutralizaciju pozitivnog naboja metalnog centra može potencijalno umanjiti postojanost ciljanih supramolekulskih sintona s obzirom na to da može djelovati kao akceptor vodikovih veza te sudjelovati u vodikovim vezama s donorima iz funkcionalnih skupina korištenim za ostvarivanje ciljanih sintona. Narušavajući efekt može se umanjiti tako da se koriste protuioni gdje je negativni naboj delokaliziran preko čitave strukture[5] poput, BF_4^- i ClO_4^- ili da se vrsta korištena za neutralizaciju naboja metalnog iona koordinira na sam metalni ion te time dobije neutralni koordinacijski spoj.

β-diketonatni koordinacijski spojevi su se pokazali kao vrlo obećavajuća klasa spojeva s obzirom da je njihova koordinacijska kemija dobro istražena te preferencijalno tvore neutralne oktaedarske komplekse u kojima se β-diketoni nalaze u ekvatorijalnim položajima, dok su aksijalni položaji slobodni za koordiniranje liganada koji nose funkcionalne skupine za ostvarivanje željenih topologija (tablica 2.2.1).

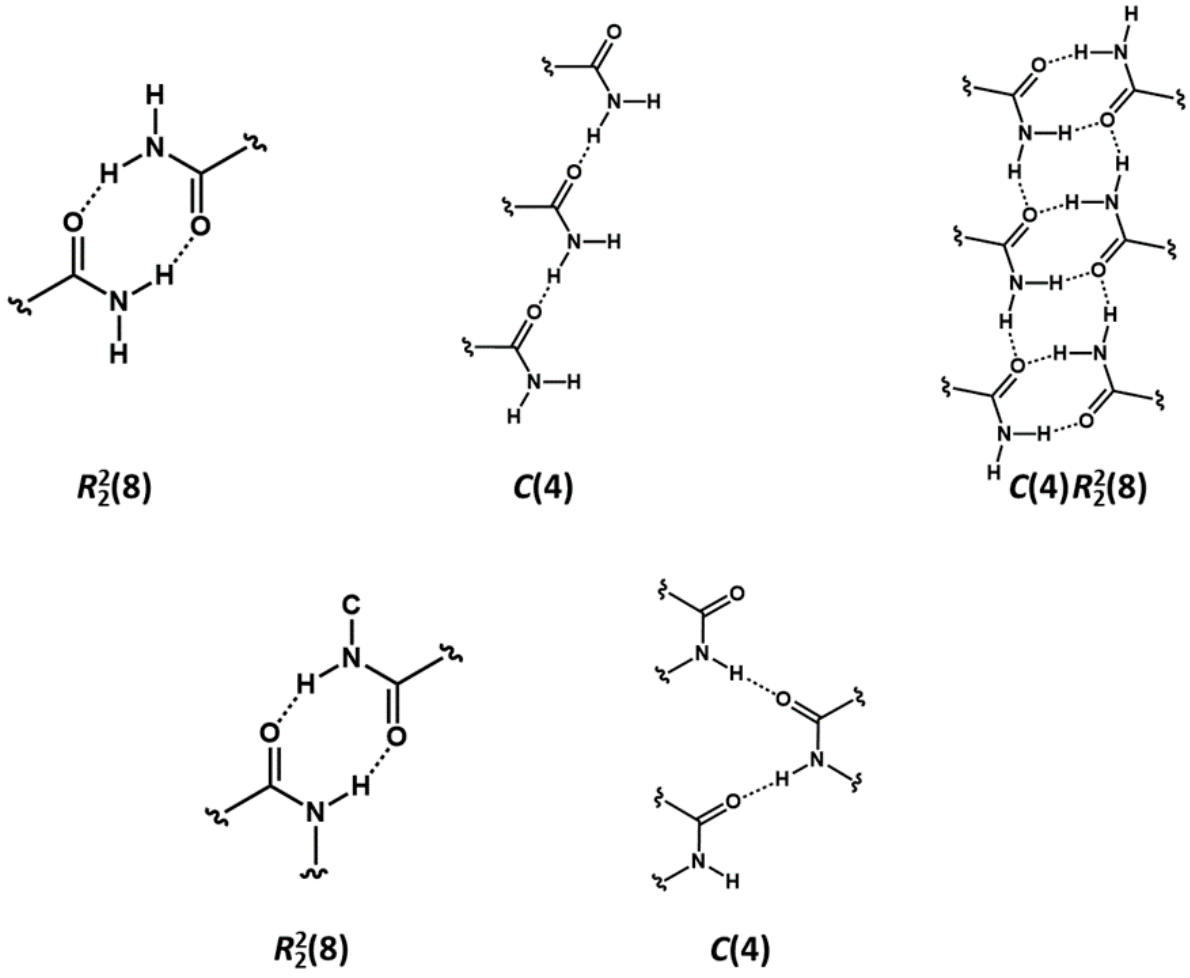
Tablica 2.2.1. Učestalost oktaedarske geometrije, te analiza *cis-trans* izomerije u oktaedarskim geomerijama β-diketonatnih koordinacijskih spojeva Co^{II}, Ni^{II} te Cu^{II}.

Metalni Centar	**N (K.B. 6)**	Analiza geometrije mononuklearnih koordinacijskih spojeva s K.B. 6	
		cis	***trans***
Co	**98%** (157 / 161)	**40%** (62 / 157)	**60%** (95 / 157)
Ni	**90%** (143 / 159)	**40%** (57 / 143)	**60%** (86 / 143)
Cu	**57%** (174 / 304)	**22%** (39 / 174)	**78%** (135 / 174)

2.3. Statistička analiza učestalosti ciljanih sintona

U svrhu istraživanja izabrani su sintoni vodikovih veza između laktamskih te amidnih funkcionalnih skupina,[30] navedeni na slici 2.3.1. zbog njihove učestalosti u organskim sustavima kako bi se ustanovilo:

1. mogućnost povezivanja metalo-organskih sustava preko istih.
2. U kojim supramolekulskim okolnostima/uvjetima ti motivi jesu postojani ili nisu postojani. Je li njihovo narušavanje slučajno ili se učeatalo pojavljuje.
3. da bi se izučilo je li moguće predvidjeti povezivanje metalo-organskih sustava preko tih motiva te kako treba dizajnirati građevnu jedinku da bi se to povezivanje ostavrilo.



Slika 2.3.1. Učestali supramolekulski sintoni između primarnih amidnih skupina (gore), te između sekundarnih amidnih i laktamskih skupina (dolje).

Pretragom baze podataka CSD za strukture koje sadrže laktamske te amidne skupine vezane na atom ugljika dobiveno je dovoljno pogodaka i za organske i za metalo-organske sustave da se na njima napravi statistički značajna analiza učestalosti:

(i) pojave $R_2^2(8)$ motiva i *C*(4) motiva ostvarenih N—H···O vodikovim vezama između laktamskih funkcionalnih skupina.

(ii) pojave isključivo $R_2^2(8)$ motiva N—H_{syn}···O vodikovih veza između *syn* vodikovog atoma i atoma kisika iz amidne skupine, zatim isključivo *C*(4) motiva N—H_{anti}···O vodikovih veza između *syn* vodikovog atoma i atoma kisika iz amidne skupine te pojave oba motiva $R_2^2(8)$ i *C*(4) unutar iste strukture. *Syn* i *anti* vodikovi atomi su definirani preko θ (O—C—N—H) torzijskih kuteva te je za *syn* vodikove atome uzet raspon torzijskih kuteva od **–**50° do 50°, dok je za *anti* vodikove atome uzet raspon od −150° do −180° te od 150° do 180°.

Kao kriteriji za opažanje ostvarene vodikove veze uzeti su N—H···O kut koji mora biti unutar raspona od 140° do 180° te da udaljenosti između atoma dušika i kisika, te vodika i kisika moraju biti kraće od sume njihovih van der Waalsovih radijusa.

Kako bi se osigurala kvaliteta seta podataka dobivenog pretragom baze uvedeni su dodatni uvjeti:

(i) unos mora imati određene 3D koordinate

(ii) ne smije sadržavati pogreške u kristalnoj strukturi

(iii) ne smije sadržavati ione, kako bi se osiguralo da se ovaj kriterij ispoštuje dodatno je definiran kriterij pretrage kojim su izuzete sve strukture koje sadrže bilo koju pozitivno ili negativno nabijenu općenitu vrstu (X; +/**–**).

(iv) stukture moraju biti određene isključivo difrakcijom rendgenskog zračenja u monokristalnom uzorku.

(v) Za pretragu organskih struktura uveden je dodatni kriterij koji izuzima sve strukture koje u sebi sadrže atom metala („*any metal* 4M“).

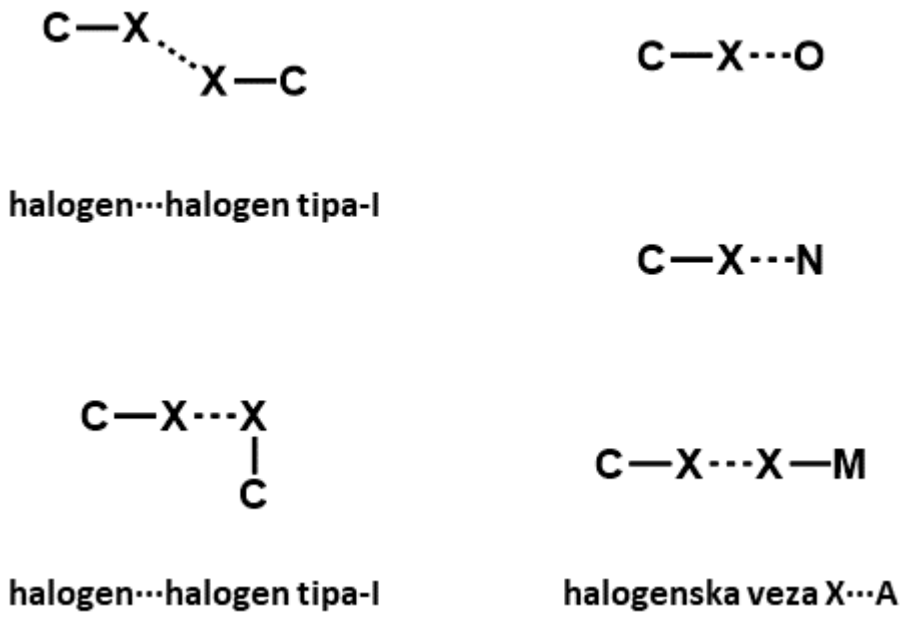
Nadalje, svi dobiveni podaci su učitani u program Excel te obrađeni pomoću skripti opisanih u dodatku (poglavlje 8. 1. 3.) kako bi se iz njih izuzeli svi unosi u kojima je ista struktura zavedena pod različitim referentnim kodovima (*ref code*) unutar baze podataka CSD. Rezultati pretrage na temelju navedenih kriterija nalaze se u tablici 2.3.1.

Tablica 2.3.1. broj pogodaka za izabrane sintone navedene na slici 2.3.1.

Skupina	Sustav	$R_2^2(8)$	$C(4)$	$C(4)\ R_2^2(8)$
Amidna primarna	Organski	**26 %** (659 / 2583)	**16 %** (403 / 2583)	**15 %** (376 / 2583)
	Metalo-organski	**31 %** (258 / 839)	**13 %** (105 / 839)	**4 %** (31 / 839)
Amidna sekundarna	Organski	**1 %** (302 /20733)	**42 %** (8712 / 20733)	**-**
	Metalo-organski	**1 %** (33 / 3890)	**29 %** (809 / 3890)	**-**
Laktamska	Organski	**37 %** (4690 / 12529)	**20 %** (2479 / 12529)	**-**
	Metalo-organski	**22 %** (527 / 2414)	**9 %** (229 / 2414)	**-**

Prema rezultatima dobivenim pretragom baze podataka CSD možemo zaključiti da se izabrani sintoni pojavljuju relativno učestalo. Prilikom analize dobivenih rezultata moramo imati na umu činjenicu da su dobiveni na skupovima podataka koji se značajno razlikuju u svojoj veličini te da su rezultati dobiveni za organske sustave statistički signifikantniji od onih za metalo-organske sustave. Prema rezultatima pretrage dobivenim za laktamsku funkcionalnu skupinu možemo zaključti da postojanost supramolekulskih sintona pada prijelaskom iz organskih u metalo-organske sustave s obzirom na to da se učestalost oba sintona značajno smanji. Iako u provedenom istraživanju nisu korišteni spojevi koji u sebi sadrže sekundarnu amidnu skupinu ona je uključena jer se prema svojoj građi i svojstvima nalazi između laktamske i primarne amidne skupine. Zanimljivo je primjetiti da sekundarna amidna skupina tvori pretežito $C(4)$ motiv lanca dok su kod ostale dvije skupine dominantni motivi prstena $R_2^2(8)$. Učestalost navedenog motiva opada prijelaskom iz organskih u metalo-organske sustave. Primarna amidna skupina može tvoriti i $C(4)\ R_2^2(8)$ ostvaren vodikovim vezama između oba prisutna donora te atoma kisika kao akceptora. Učestalost $R_2^2(8)$ motiva kod primarne amidne skupine poraste prijelazom iz organskih u metalo-organske sustave, dok se učestalost $C(4)$ motiva neznatno smanji. Najveća razlika između organskih i metalo-organskih sustava zamijećena je za $C(4)\ R_2^2(8)$ sinton čija se učestalost značajno smanji u metalo-organskim sustavima.

Halogeni atom ima ponešto kompleksniju supramolekulsku prirodu od samog vodikovog atoma. Izučavanjem molekulskih elektrostatskih potencijala utvrđeno je da načelno na svim atomima koji su kovalentno vezani jednostrukim vezama nastaju područja osiromašena elektronskom gustoćom u direktnom produžetku te veze[31] koje se u nekim slučajevima nazivaju σ-jamama. Koliko će područje biti osiromašeno, i samim time pozitivno ovisi prvesntveno o polarizabilnosti navedenog elementa te će kod relativno nepolarizabilnih i elektronegativnih atoma poput kisika ili fluora to područje biti i dalje negativno, dok će kod halogenih elemenata poput broma i joda nastati pozitivno nabijeno područje. Sukladno tome, područje koje je okomito na vezu će biti bogatije elektronskom gustoćom što se kod halogenih elemenata uočava kao negativno nabijeni prsten okomit na vezu, nešto što izostaje kod atoma vodika koji je toliko osiromašen elektronskom gustoćom da je cijelo područje oko atoma pozitivno. Halogeni elementi zbog toga mogu sudjelovati u halogenskim vezama u kojima se elektrofilno područje halogenog elementa orijentira prema akceptoru te formira elektrostatsku interakciju koja preferira linearni kut C—X···A, osim toga negativno područje može poslužiti kao akceptor za formiranje slabih vodikovih veza kao i interakcija tipa-II X···X. Interakcije tipa-II X···X se razlikuju od tip-I interakcija po tome što imaju jasno definirane kuteve u kojima kut C—X_D···X_A teži ka linearnome a kut C—X_A···X_D ka pravom i smatraju se pravim halogenskim vezama, dok su kutevi u interakcijama tipa-I između halogenih elemenata otprilike isti (slika 2.3.2.) te one nastaju kao posljedica gustog pakiranja.



Slika 2.3.2. Halogenska veza, interakcije tipa-I, tipa-II.

U tablici 2.3.2 se nalaze detalji pretrage baze podataka CSD za kontakte tipa-I i tipa-II kao i za X···N halogenske veze.

Tablica 2.3.2. broj pogodaka za izabrane halogenske veze, X···O, X···N, X···X—M

Skupina	Sustav	**X···O**	**X···N**	**X···X—M**
C—I	Organski	**33 %** (819 / 2770)	**30 %** (1098 / 3311)	**-**
	Metalo-organski	**40 %** (149 / 375)	**13 %** (39 / 307)	**21 %** (46 / 218)
C—Br	Organski	**17 %** (2396 / 14409)	**6 %** (586 / 10642)	**-**
	Metalo-organski	**22 %** (328 / 1502)	**5 %** (69 / 1341)	**8 %** (54 / 653)
C—Cl	Organski	**11 %** (2457 / 22256)	**3%** (540 / 19551)	**-**
	Metalo-organski	**10 %** (894 / 8969)	**2 %** (145 / 6946)	**3 %** (175 / 6651)

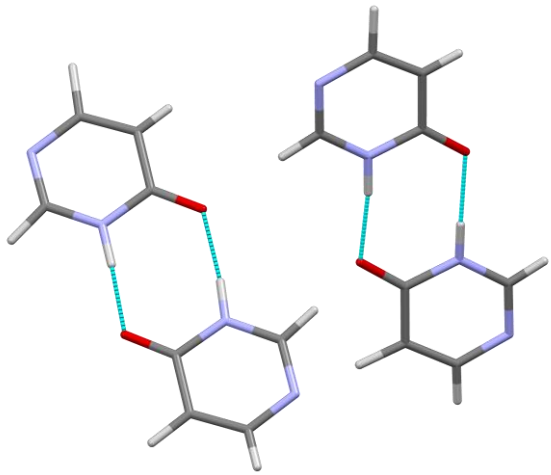
Prilikom analize dobivenih rezultata ponovno moramo imati na umu činjenicu da je skup podataka dobiven za organske sustave puno veći od skupa podataka dobivenih za metalo-organske sustave. Prema navedenim trendovima možemo uočiti da se učestalost ostvarenih halogenskih veza smanjuje kako slabi donorska jakost halogenog atoma. Nadalje, učestalost halogenskih veza ostvarenih s atomom kisika kao akceptorom raste ili ostaje ista prijelaskom iz organske u metalo-organsku sredinu. Ovo bi se moglo pripisati tome da atomi kisika koordinirani na metalni centar mogu i dalje poslužiti kao dobri akceptori halogenske veze. S druge strane, učestalost halogenskih veza ostvarenih s atomima dušika kao akceptorima je usporediva s učestalošću onih ostvarenih s atomom kisika kao akceptorom za strukture koje u sebi sadrže jod kao donor i značajno manja za strukture koje u sebi sadrže klor ili brom kao donore. Učestalost navedenih halogenskih veza se smanjuje prijelaskom iz organskih u metalo-organske sustave. Ovo bi se moglo pripisati tome da atomi dušika koordinirani na metalni centar načelno ne mogu poslužiti kao dobri akceptori halogenske veze, te da prisustvo drugih dobrih akceptora u strukturi narušava njihovu postojanost. Također možemo zaključiti da se halogenske veze ostvarene s halogenidima koordiniranim na metalni centar kao akceptorima javljaju dosta učestalo te da se njihova učestalost smanjuje kako slabi donorska jakost halogenog elementa.

2.4. Analiza ostvarenih supramolekulskih motiva u strukturama koje sadrže korištene ligande

2.4.1. Analiza literaturno poznatih struktura koje sadrže pirimidin-4-on i kinazolin-4-on

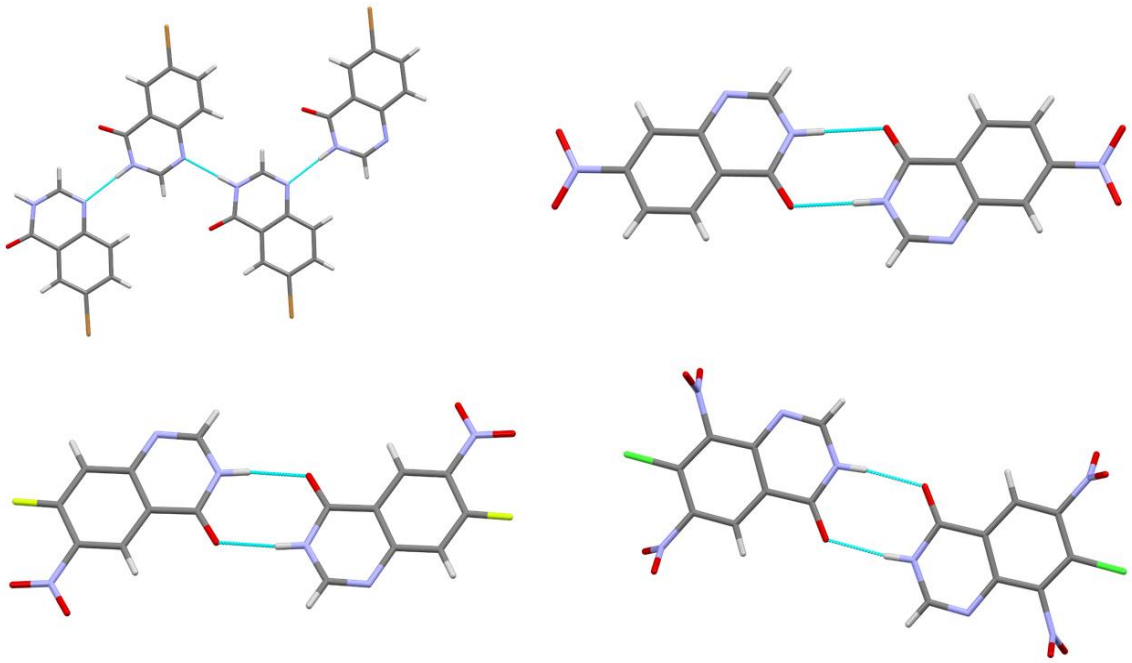
Pretragom baze podataka CSD je utvrđeno da niti organski niti metalo-organski sustavi s pirimidin-4-onom te kinazolin-4-onom nisu dobro istraženi. Ograničeni set eksperimentalnih podataka nije adekvatan za provođenje smislene statističke analize iz koje bi se moglo dobiti smislene zaključke te će stoga biti dan kratki osvrt na postojeće strukture.

Pretraga baze podataka CSD za pirimidin-4-on rezultirala je samo s dvije poznate strukture i to struktura samog liganda[32] te struktura kokristala s heksan-1,3,5-trikarboksilnom kiselinom.[33] U strukturi pirimidin-4-ona uočen je motiv prstena $R_2^2(8)$ (slika 2.4.1).



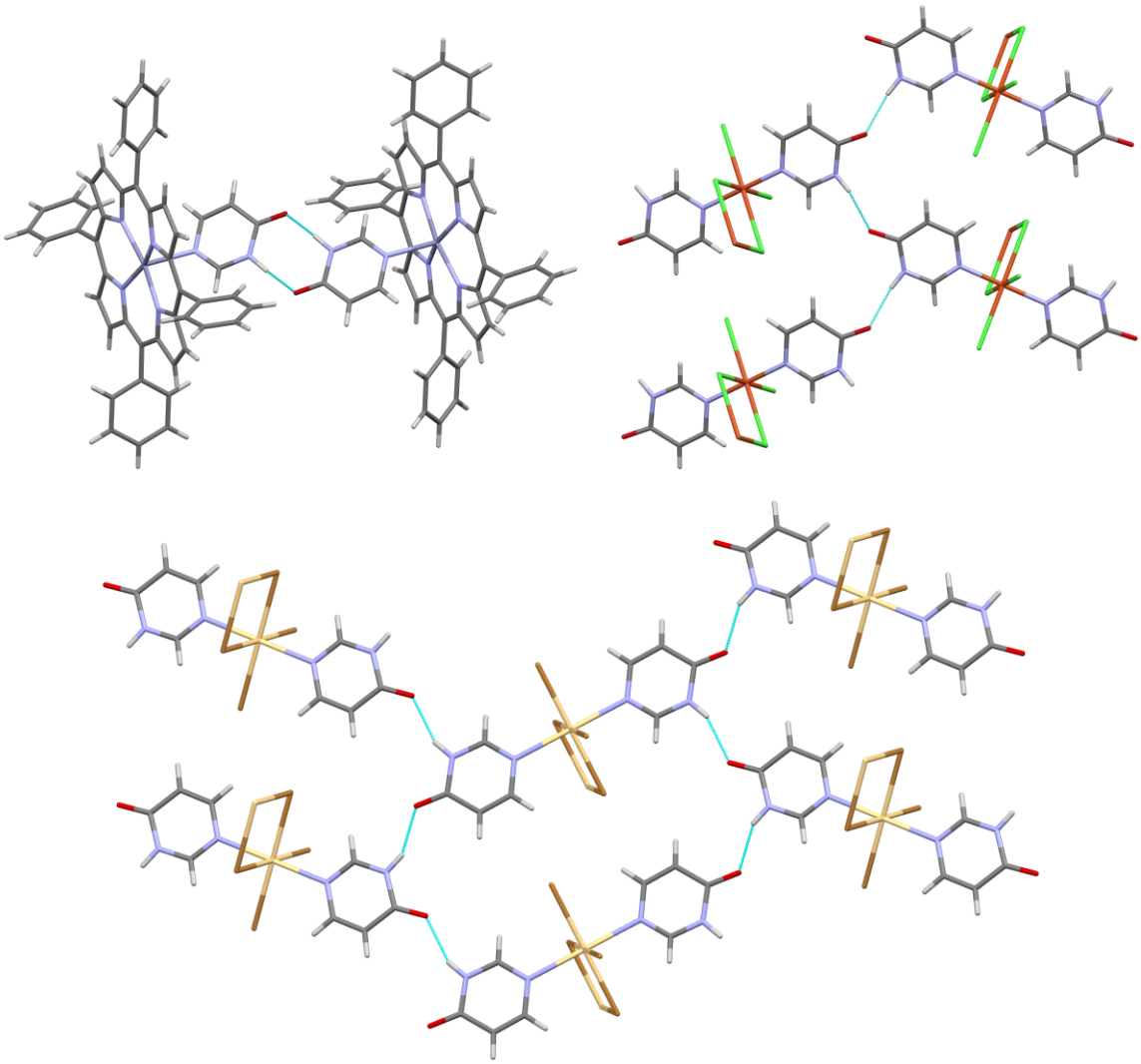
Slika 2.4.1. Ostvareni $R_2^2(8)$ motivi vodikovih veza između molekula u kristalnoj strukturi pirimidin-4-ona.

Struktura samog kinazolin-4-ona ne postoji no utvrđene su strukture kokristala navedenog liganda s 5-amino-izoftalnom[34] te tereftalnom[35] kiselinom. Osim toga postoje strukture derivata kinazolin-4-ona i to 6-bromkinazolinona[36] u kojoj laktamske skupine tvore *C*(4) motiv lanca, dok brom tvori halogen···halogen interakcije tip-I te 7-klor-6,8-dinitrokinazolin-4-ona,[37] 7-nitrokinazolin-4-ona[38] i 7-fluor-6-nitrokinazolin-4-ona[39] u kojima su uočeni motivi prstena $R_2^2(8)$ (slika 2.4.2).



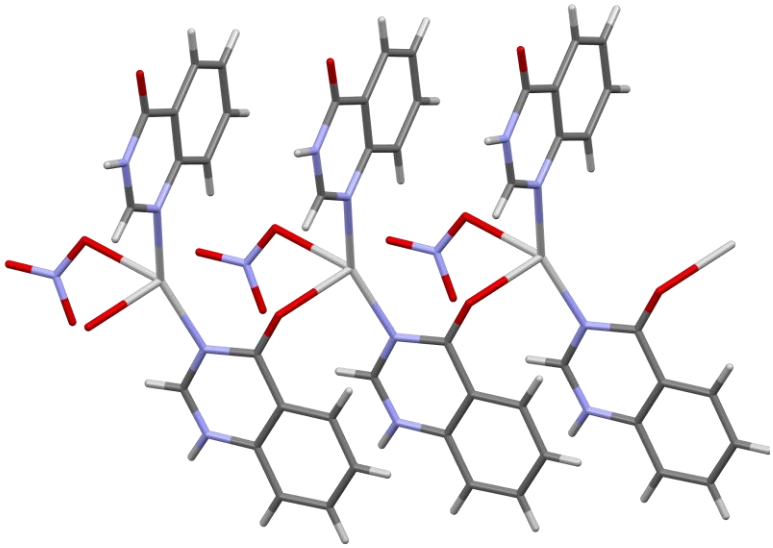
Slika 2.4.2. Ostvareni *C*(4) (gore lijevo) te $R_2^2(8)$ motivi vodikovih veza između molekula u kristalnoj strukturi derivata kinazolin-4-ona.

U metalo-organskim sustavima pronađene su samo tri strukture s pirimidin-4-onom i to koordinacijski spoj Zn^{II} s porfirinskim proutionom[40] u kojem je ostvaren $R_2^2(8)$ motiv, te dva derivata s bromidnim i jodidnim koordinacijskim spojevima $[CdX_2(4\text{-pym})_2]_n$ koji tvore polimerne lance, i u kojima su uočeni *C*(4) motivi vodikovih veza.[41] Strukturama prisutnim u bazi podataka CSD treba pridodati i nedavno određene strukture kloridnih i bromidnih koordinacijskih spojeva Cu^{II} s pirimidin-4-onom $[CuX_2(4\text{-pym})_2]_n$ u kojima su također ostvareni *C*(4) motivi vodikovih veza (slika 2.4.3). [42]



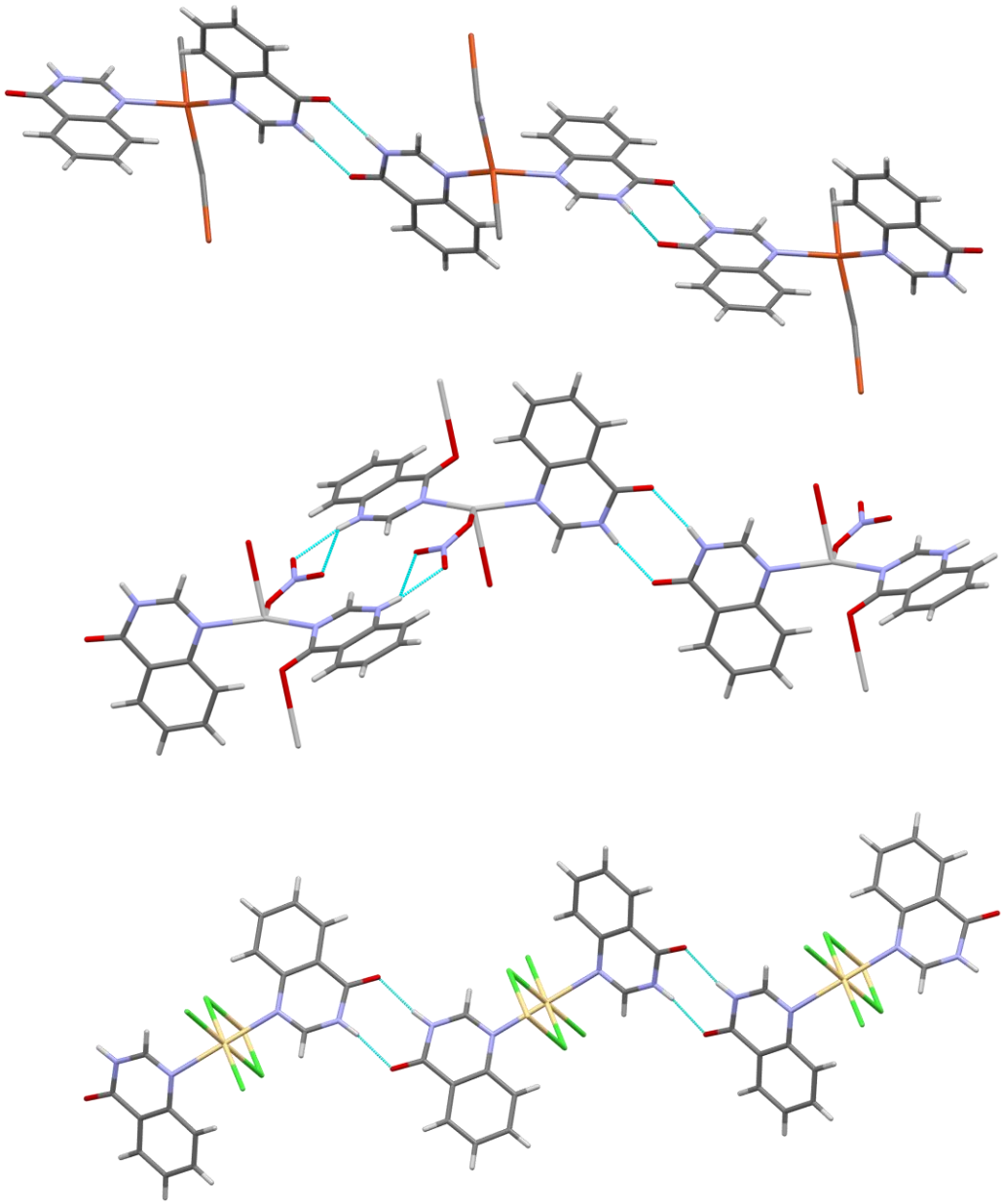
Slika 2.4.3. Motivi supramolekulskih interakcija uočeni u koordinacijskim spojevima s pirimidin-4-onom. $R_2^2(8)$ motiv uočen je u koordinacijskom spoju s Zn^{II} (lijevo), dok su *C*(4) motivi uočeni u strukturama vrste $[CuX_2(4\text{-pym})_2]_n$ (sredina) te $[CdX_2(4\text{-pym})_2]_n$ (desno).

Za kinazolin-4-on pronađeno je ukupno 6 struktura, od kojih su četri polimerne vrste i to dvije s kloridnim i bromidnim koordinacijskim spojevima $[CdX_2(4\text{-quz})_2]_n$,[33] jedna s cijanidnim koordinacijskim spojem $[Cu(CN)(4\text{-quz})_2]_n$[43] te jedna sa jedna sa nitro koordinacijskim spojem $[Ag(NO_3)(4\text{-quz})_2]_n$,[44] posljednja struktura je posebno zanimljiva jer je u njoj jedan od kinazolinskih liganada koordiniran na metalni centar s laktamskim kisikom (slika 2.4.4).



Slika 2.4.4. Molekulska struktura koordinacijskog spoja $[Ag(NO_3)(4\text{-quz})_2]_n$, u kojoj je kisik iz laktamske skupine koordiniran na metalni centar.

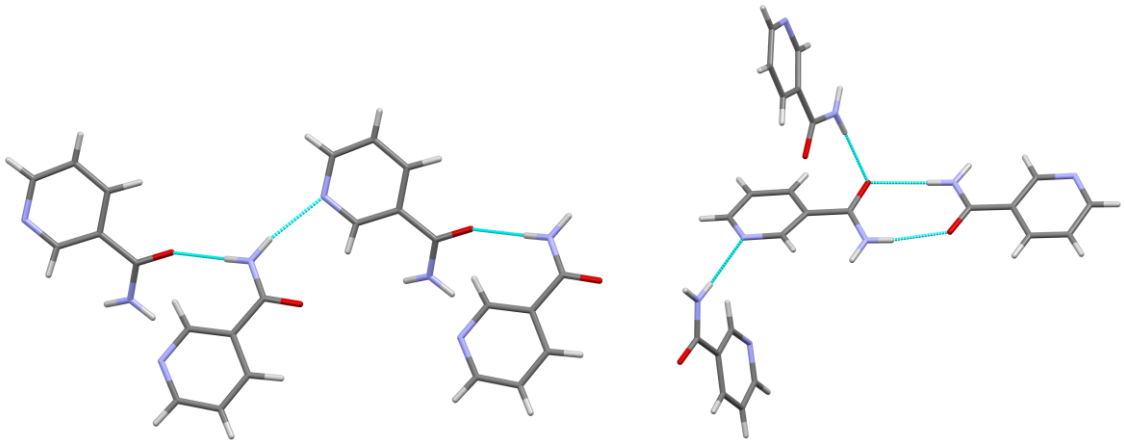
U svim navedenim strukturama uočeni su $R_2^2(8)$ motivi vodikovih veza između kinazolin-4-onskih liganada (slika 2.4.5). Od ostale dvije strukture jedna je kokristal s β-diketonatnim koordinacijskim spojem Cu^{II} [45] a druga sol s kompleksim anionom,[46] $[CdCl_3]_n^-$, u kojima laktamske skupine tvore vodikove veze s drugim akceptorima u strukturi.



Slika 2.4.5. $R_2^2(8)$ motivi supramolekulskih interakcija uočeni u koordinacijskim spojevima s kinazolin-4-onom. $[CdX_2(4\text{-pym})_2]_n$ (gore), $[Cu(CN)(4\text{-quz})_2]_n$ (sredina), $[Ag(NO_3)(4\text{-quz})_2]_n$ (dolje).

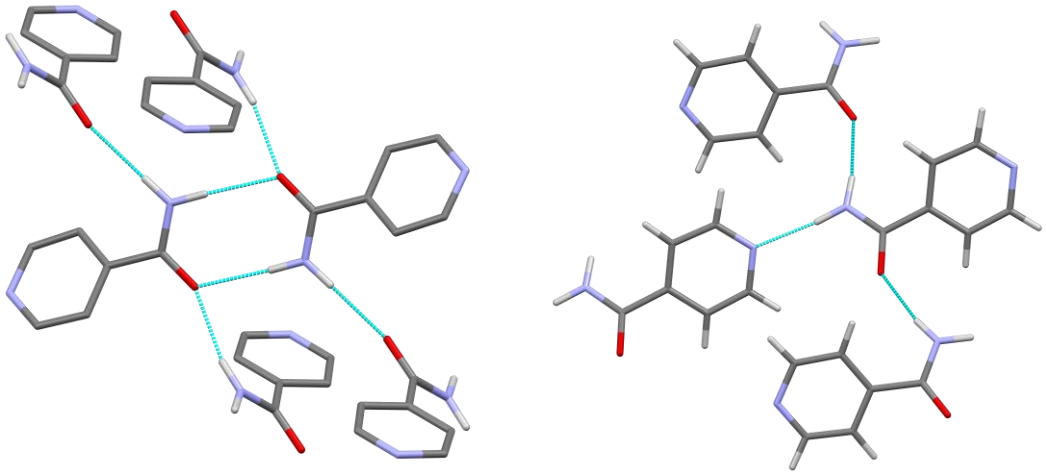
2.4.2. Analiza literaturno poznatih struktura koje sadrže nikotinamid te izonikotinamid

Nikotinamid (nia) te izonikotinamid (isn) predstavljaju puno bolje izučenu klasu spojeva te se pretragom struktura organskih sustava, uz uvjete da strukture imaju određene 3D koordinate te da ne sadrže pogreške, dobiveno je 220 pogodaka za nikotinamid te 247 pogodaka za izonikotinamid. Uz to su analizirane kristalne strukture samih liganada te je utvrđeno da je kod oba liganda uočen polimorfizam. Nikotinamid kristalizira u tri polimorfna oblika, dok izonikotinamid u pet polimorfnih struktura. U strukturama polimorfa-I[47] i α-polimorfa-I[48] nikotinamida uočeni su $C(9)$ motivi lanca, dok polimorf-II[49] sadržava kompleksnije supramolekulske interakcije te je uočen $R_2^2(8)$ motiv uz diskretne N–H···N te N–H···O vodikove veze (slika 2.4.6).



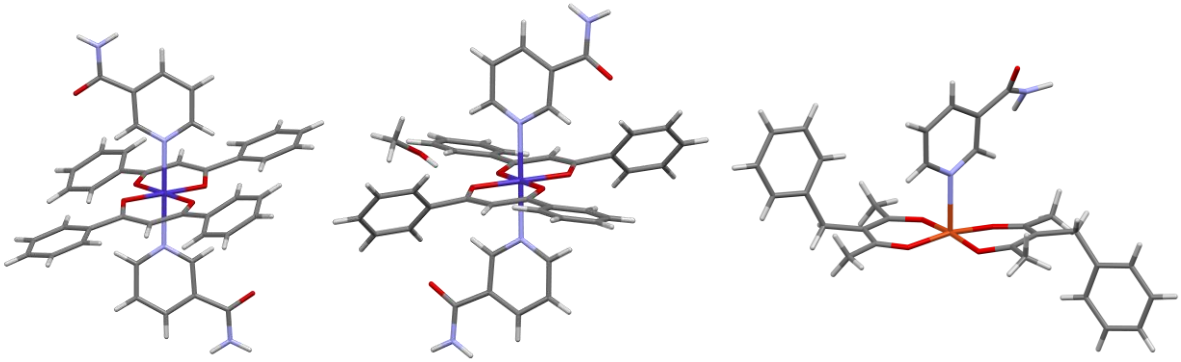
Slika 2.4.6. Ostvareni supramolekulski motivi u polimorfnim strukturama nikotinamida: $C(9)$ motivi lanca u polimorfu I (lijevo) te $R_2^2(8)$ motiv uz diskretne N–H···N te N–H···O vodikove veze u polimorfu II (desno).

U strukturama polimorfa I[50] izonikotinamida uočena je kombinacija $R_2^2(8)$ motiva te $C(4)$ motiva koji ne rezultiraju formiranjem motiva ljestvi., dok su u strukturama polimorfa II, polimorfa III te monoklinskih *Pc* i $P2_1/c$[51] polimorfa uočeni $C(9)$ motivi (slika 2.4.7).



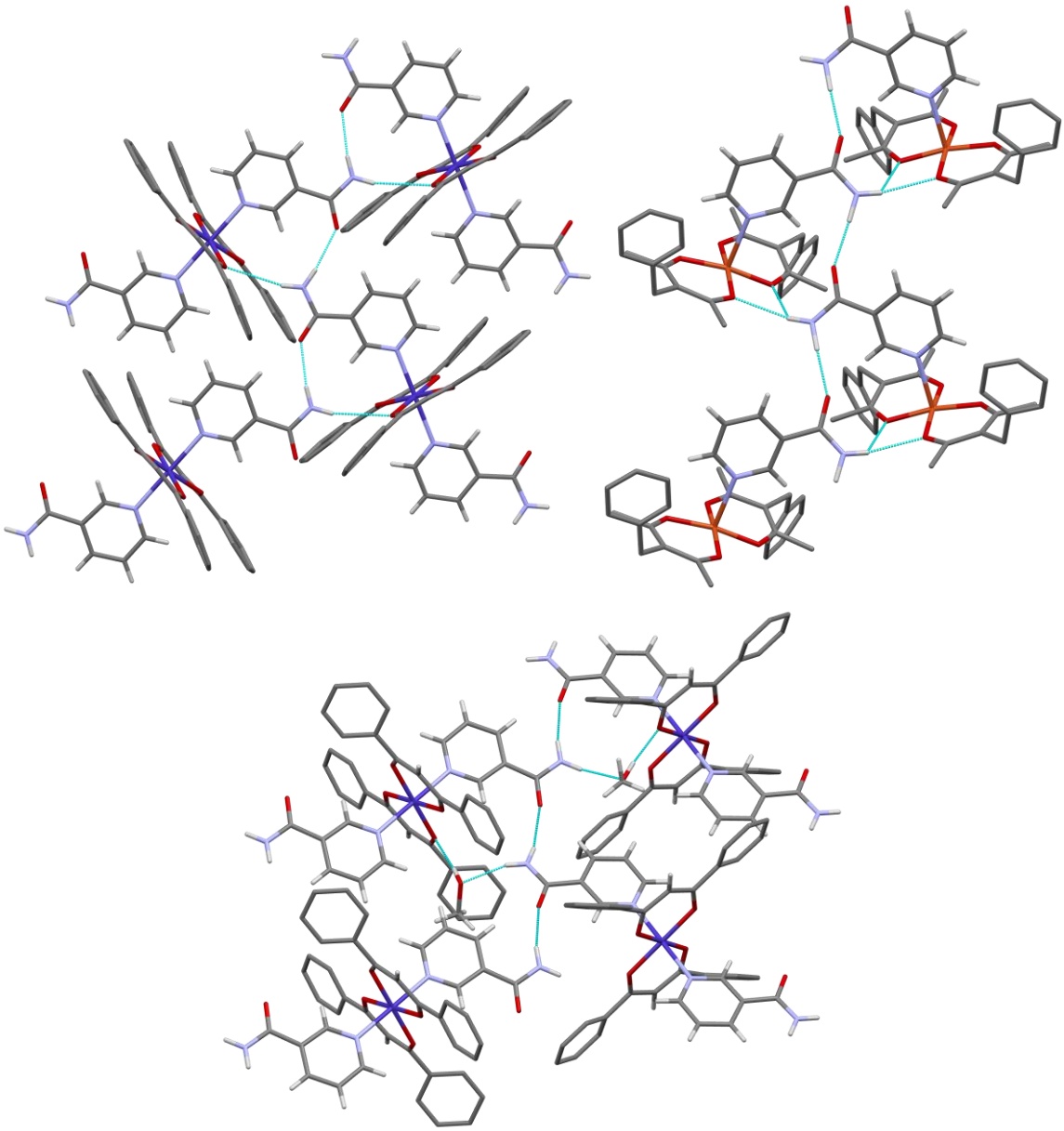
Slika 2.4.7. Ostvareni supramolekulski motivi u polimorfnim strukturama izonikotinamida: $R_2^2(8)$ i *C*(4) motivi uočeni u polimorfu I (lijevo) te *C*(9) motivi lanca u polimorfima II i III te monoklinskim poli-morfima *Pc* i $P2_1/c$ (desno).

Pretragom struktura metalo-organskih sustava uz uvjete da strukture imaju određene 3D koordinate te da ne sadrže pogreške dobiveno je 311 pogodaka za nikotinamid te 190 pogodaka za izonikotinamid. Uz to je napravljena specifična pretraga baze podataka CSD za *β*-diketonatne koordinacijske spojeve te je utvrđeno da za nikotinamid postoje tri takve strukture, a za izonikotinamid njih šest. Također je napravljena specifična pretraga baze podataka CSD za koordinacijske spojeve u kojima je laktamski atom kisika koordiniran na metalni centar te je pronađeno 16 struktura za nikotinamid te 17 struktura za izonikotinamid. Od *β*-diketonatnih koordinacijskih spojeva koji sadrže nikotinamid literaturno su poznate strukture bis(dibenzoilmetanoato)bis(nikotinamid-N)-kobalta(II) te metanolni solvat iste[52] i bis(3-Benzilpentan-2,4-dionato)(nikotinamid-N)bakra(II).[53] Derivati s Co^{II} tvore oktaedarsku geometriju s *β*-diketonatnim ligandima u ekvatorijalnim položajima, dok se nikotinamid nalazi u aksijalnim položajima, dok Cu^{II} tvori koordinacijski spoj s kvadratno piramidalnom geometrijom s *β*-diketonatnim ligandima u ekvatorijalnim položajima te nikotinamidom u aksijalnom položaju (slika 2.4.8).



Slika 2.4.8. Molekulske geometrije *β*-diketonatnih produkata s nikotinamidom, bis(dibenzoilmetanoato)bis(nikotinamid-N)-kobalta(II) (lijevo), te metanolni solvat (sredina); bis(3-benzilpentan-2,4-dionato)bis(nikotinamid-N)-bakara(II) (desno).

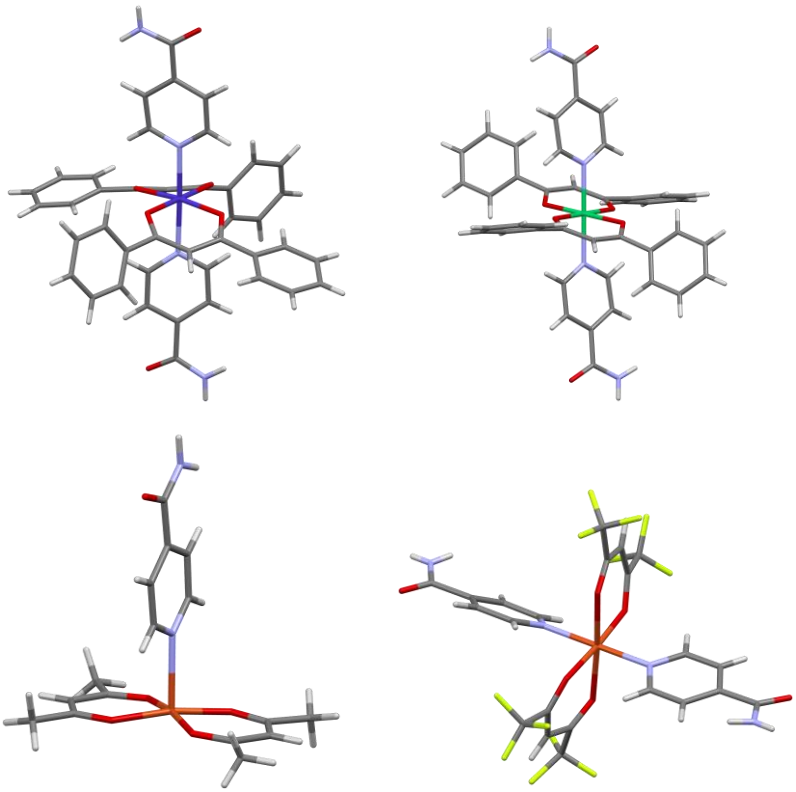
U derivatima s Co^{II} uočen je *C*(4) motiv koji se tvori između atoma kisika te atoma vodika u *anti* području (dalje *anti* vodik) *anti* vodika iz amidne skupine, dok atom vodika u *syn* području (dalje *syn* vodik) sudjeluje u vodikovoj vezi s *β*-diketonatnim atomom kisika u strukturi bez otapala, odnosno atomom kisika iz –OH skupine u metanolu koja sama tvori vodikovu vezu s *β*-diketonatnim atomom kisika (slika 2.4.9). U strukturi s Cu^{II} ostvaruju se isti motivi vodikovih veza kao u strukturi s Co^{II}, uz iznimku da *syn* vodikov atom tvori bifurkirane vodikove veze s *β*-diketonatnim atomima kisika.



Slika 2.4.9. Ostvarene supramolekulske interakcije u strukturama i to *C*(4) motiv te N–H_{syn}···$O_{\beta\text{-diket}}$ vodikove veze u bis(dibenzoilmetanoato)bis(nikotinamid-N)kobalta(II) (gore lijevo) i bis(3-benzilpentan-2,4-dionato)(nikotinamid-N)bakara(II) (gore desno) te *C*(4) motiv, N–H_{syn}···O_{MeOH} te O_{MeOH}–H···$O_{\beta\text{-diket}}$ vodikove veze u metanolnom solvatu (dolje). Atomi vodika na *β*-diketonatnim ligandima nisu prikazani kako bi se pojednostavio prikaz.

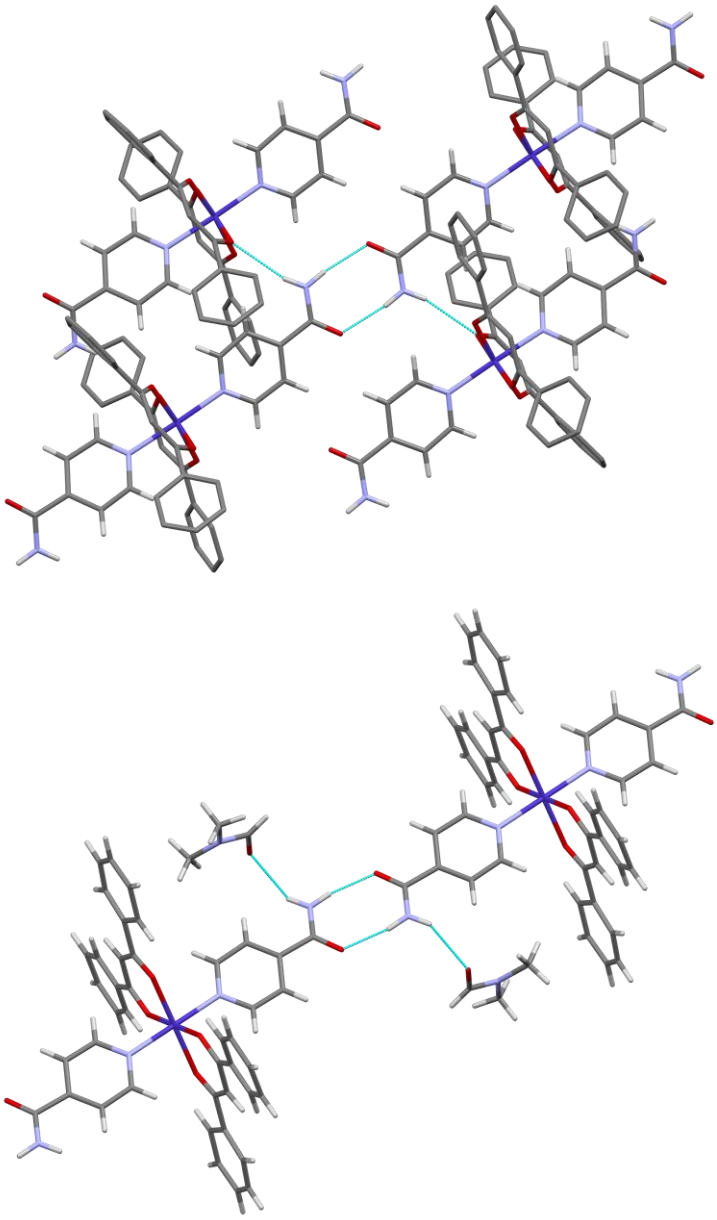
Od *β*-diketonatnih koordinacijskih spojeva koji sadrže izonikotinamid literaturno su poznate strukture kloroformnog i dimetilformamidnog solvata bis-(dibenzoilmetanoato)(izonikotinamid-N)kobalta(II), te brombenzenskog i miješanog kloroformnog te dioksanskog solvata bis(dibenzoilmetanoato)bis(izonikotinamid-N)nikla(II).[54] Također su poznate dvije strukture s Cu^{II} i to bis(pentan-2,4-dionato)(izonikotinamid-N)bakra(II) te bis(1,1,1,5,5,5-heksafluorpentan-2,4-dionato)bis(izonikotinamid-N)bakra(II).[55]

Derivati s Co^{II} i Ni^{II} tvore oktaedarsku geometriju s *β*-diketonatnim ligandima u ekvatorijalnim položajima, dok se izonikotinamid nalazi u aksijalnim položajima. Pentan-2,4-dionato derivat Cu^{II} tvori koordinacijski spoj s kvadratno piramidalnom geometrijom s *β*-diketonatnim ligandima u ekvatorijalnim položajima te nikotinamidom u aksijalnom položaju (slika 2.4.10). Derivat s 1,1,1,5,5,5-heksafluorpentan-2,4-dionom tvori produkt s oktaedarskom geometrijom s time da je u ovom slučaju ekvatorijalna ravnina definirana s dva kisikova atoma iz *β*-diketonatnog liganda te izonikotinskim ligandima, dok aksijalne položaje zauzimaju preostala dva *β*-diketonatna atoma kisika.



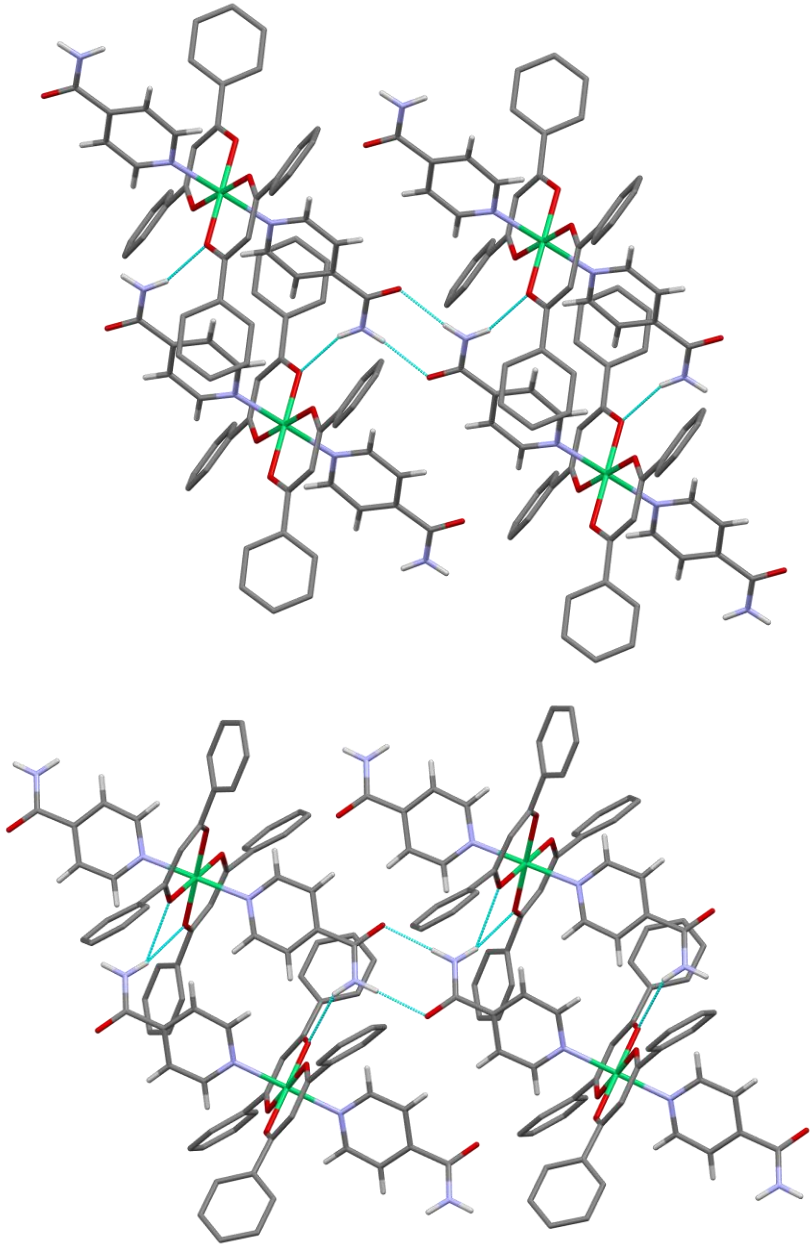
Slika 2.4.10. Molekulske geometrije *β*-diketonatnih derivata s izonikotinamidom, bis(dibenzoilmetanoato)bis(izonikotinamid-N)-kobalta(II)(gore lijevo) te nikla(II) (gore desno); bis(1,1,1,5,5,5-hefksafluorpentan-2,4-dionato)bis(izonikotinamid-N)-bakara(II) (dolje lijevo) i bis(pentan-2,4-dionato)(izonikotinamid-N)-bakara(II) (dolje desno).

U solvatima s Co^{II} uočen je $R_2^2(8)$ motiv koji se tvori između atoma kisika te *syn* vodika iz amidne skupine, dok *anti* vodikov atom sudjeluje u vodikovoj vezi s β-diketonatnim atomom kisika u strukturi kloroformnog solvata te u vodikovoj vezi s amidnim kisikom iz dimetilformamida u tom solvatu (slika 2.4.11).



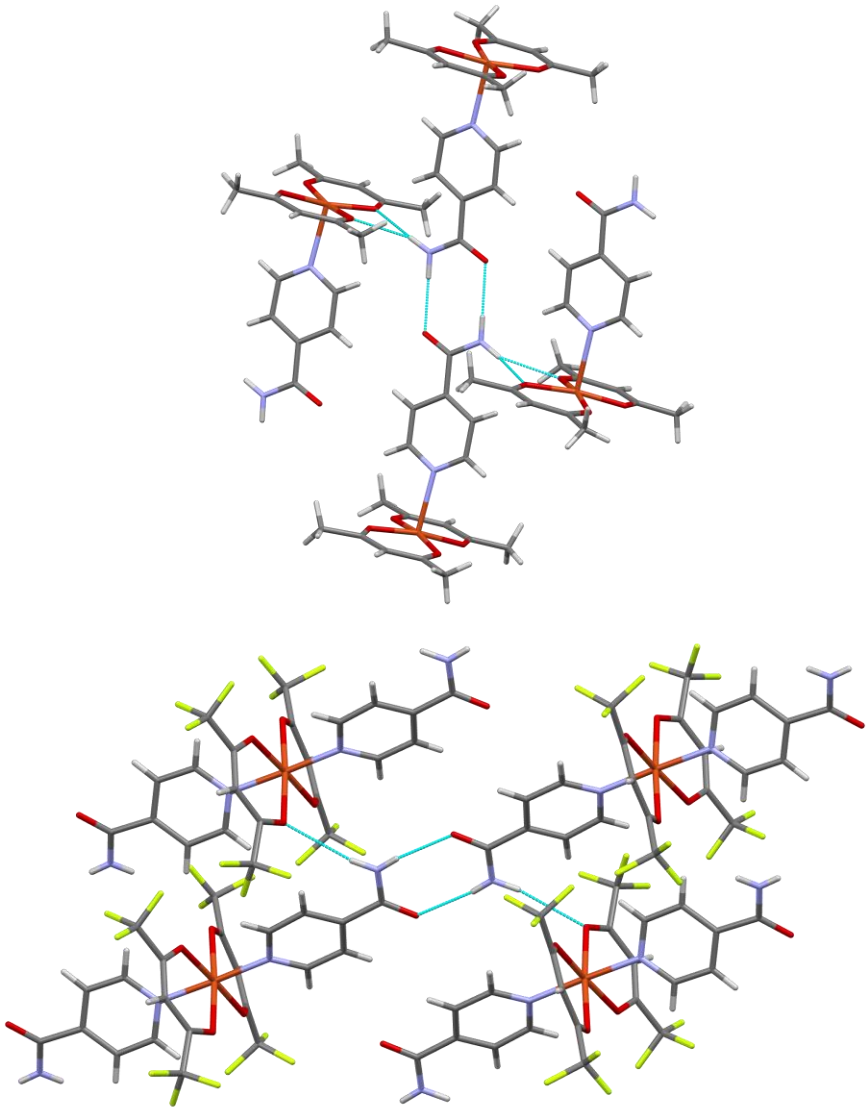
Slika 2.4.11 Ostvarene supramolekulske interakcije u strukturama solvata bis(dibenzoilmetanoato)bis(nikotinamid-N)kobalta(II); $R_2^2(8)$ motiv te N–H_{anti}···$O_{\beta\text{-diket}}$ vodikove veze u klorofomnom solvatu (gore) te $R_2^2(8)$ motiv te N–H_{anti}···O_{DMF} vodikove veze u dimetilformamidnom solvatu (dolje).

U strukturi oba solvata s Ni^{II} uočen je $R_2^2(8)$ motiv koji se tvori između atoma kisika te *syn* vodika iz amidne skupine, dok *anti* vodikov atom sudjeluje u vodikovoj vezi s β-diketonatnim atomom kisika (slika 2.4.12).



Slika 2.4.12. Ostvarene supramolekulske interakcije u strukturama solvata bis(dibenzoilmetanoato)bis(nikotinamid-N)nikla(II); $R_2^2(8)$ motiv te $N–H_{anti}\cdots O_{\beta\text{-diket}}$ vodikove veze u brombenzenskom solvatu (lijevo) te kloroformnom i dioksanskom miješanom solvatu (desno). Atomi vodika na β-diketonatnim ligandima nisu prikazani kako bi se pojednostavio prikaz.

U derivatima s Cu^{II} ostvareni supramolekulski sintoni se razlikuju te je u pentan-2,4-dionatnom derivatu uočen *C*(4) motiv koji nastaje između latkamskih atoma kisika te *anti* atoma vodika, dok *syn* atom vodika tvori bifurkirane vodikove veze s β-diketonatnim atomima kisika, a u derivatu s 1,1,1,5,5,5-heksafluorpentan-2,4-dionom uočen je $R_2^2(8)$ motiv koji se tvori između atoma kisika te *syn* vodika iz amidne skupine, dok *anti* vodikov atom sudjeluje u vodikovoj vezi s β-diketonatnim atomom kisika. U ovoj strukturi je također zanimljivo za primjetiti da se vodikova veza s β-diketonatnim atomom kisika ostvaruje na onom atomu kisika na kojem je opaženo produljenje M–O veze zbog Jahn-Tellerovog efekta (slika 2.4.13).



Slika 2.4.13. Ostvarene supramolekulske interakcije u strukturama Cu^{II} derivata *C*(4) motiv te $N–_{syn}\cdots O_{\beta\text{-diket}}$ vodikove veze u strukturi bis(pentan-2,4-dionato)(izonikotinamid-N)bakra(II) (lijevo); $R_2^2(8)$ motiv te $N–H_{syn}\cdots O_{\beta\text{-diket}}$ vodikove veze u strukturi bis(1,1,1,5,5,5-heksafluorpentan-2,4-dionato)bis(izonikotinamid-N)bakra(II) (desno).

Pretragom baze CSD izvršenom za strukture koje sadrže nikotinamid te izonikotinamid izvršenom na način opisan u poglavlju 2.3.1. dobiveno je dovoljno pogodaka i u organskim i u metalo-organskim sustavima da se na njima napravi statistička analiza.

Tablica 2.4.1. Broj pogodaka za izabrane sintone.

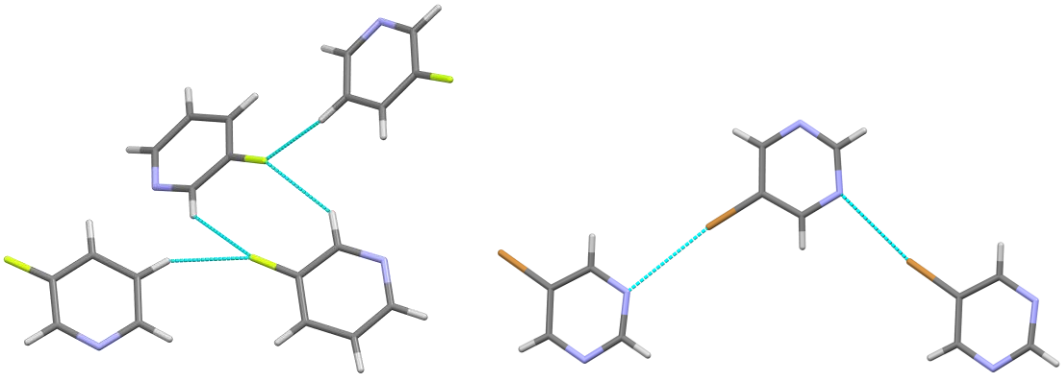
Spoj	**Sredina**	$R_2^2(8)$	***C*(4)**	***C*(4)** $R_2^2(8)$
nikotinamid	Organska	**27%** (34 / 128)	**20%** (25 / 128)	**13%** (17 / 128)
	metalo-organska	**38%** (81 / 212)	**18%** (39 / 212)	**3%** (7 / 212)
izonikotinamid	Organska	**58%** (112 / 192)	**4%** (8 / 192)	**9%** (18 / 192)
	metalo-organska	**41%** (43 / 105)	**13%** (14 / 105)	**5%** (5 / 105)

Prema dobivenim rezultatima pretrage možemo zaključiti da se u strukturama s izonikotinamidom $R_2^2(8)$ motiv pojavljuje učestalije od *C*(4) i *C*(4) $R_2^2(8)$ motiva. U strukturama s nikotinamidom $R_2^2(8)$ motiv je i dalje najučestaliji motiv međutim razlika u učestalosti izučavanih motiva je puno manje izražena. Prijelaskom iz organske u metalo-organsku sredinu navedena dva liganda pokazuju značajno različite trendove. U strukturama s nikotinamidom $R_2^2(8)$ motiv postaje učestaliji u metalo-organskoj sredini no što je u organskoj, dok se njegova učestalost u strukturama s izonikotinamidom učestalost $R_2^2(8)$ motiva smanjuje, a učestalost *C*(4) motiva povećava prelaskom iz organske u metalo-organsku sredinu.

2.4.3. Analiza literaturno poznatih struktura koje sadrže 3-halopiridin, halopirazin, te 5-brompirimidin

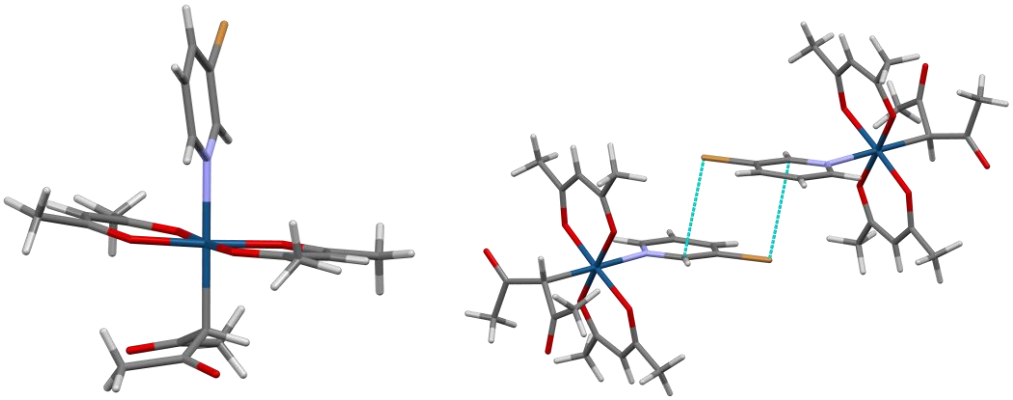
Pretragom struktura organskih sustava uz uvjete da strukture imaju određene 3D koordinate te da ne sadrže pogreške dobiveno je 45 pogodaka za 3-halopiridinske derivate, niti jedan pogodak za halopirazinske derivate te samo jedan pogodak za 5-halopirimidinske derivate.

Literaturno su poznate strukture 3-fluorpiridina[56] te 5-brompirimidina.[57] U strukturi 3-fluorpiridina atom fluora sudjeluje u vodikovim vezama, dok u strukturi 5-brompirimidina atom broma sudjeluje u C–Br···O halogenskim vezama koje povezuju molekule u 1D lance (slika 2.4.14).



Slika 2.4.14. Ostvarene supramolekulske interakcije u strukturama 3-fluorpiridina te 5-rompirimidina.

Pretragom struktura metalo-organskih sustava uz uvjete da strukture imaju određene 3D koordinate te da ne sadrže pogreške dobiveno je 360 pogodaka za 3-halopiridinske derivate, 62 pogodaka za halopirazinske derivate te 16 pogodaka za 5-halopirimidinske derivate. Također je napravljena specifična pretraga za β-diketonatne koordinacijske spojeve s navedenim ligandima te je pronađena samo struktura bis(pentan-2,4-dionato)-(pentan-2,4-dion-3-il)-(3-brompiridin)-iridj(III).[58] Sama struktura ima zanimljivu geometriju, u ekvatorijalnoj ravnini nalaze se pentan-2,4-dionatni ligandi, dok su u aksijalnim položajima koordinirani 3-brompiridin te pentan-2,4-dion koji je koordiniran preko C3 ugljikovog atoma. Atom broma sudjeluje u π···X interakcijama (slika 2.4.15).



Slika 2.4.15. Molekulska struktura koordinacijskog spoja bis(pentan-2,4-dionato)-(pentan-2,4-dion-3-il)-(3-brompiridin)-iridj(III) (lijevo) te $\pi\cdots$X interakcijame (desno).

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Sve kemikalije nabavljene su od proizvođača i korištene bez dodatnog pročišćavanja.

3.1. Priprava polaznih β-diketonatnih koordinacijskih spojeva

Polazni β-diketonatni koordinacijski spojevi s pentan-2,4-dionatnim ligandima (**M1a** i **M1b**), trifluorpentan-2,4-dionatnim ligandima (**M2a** i **M2b**) te 1,1,1,5,5,5-heksafluorpentan-2,4-dionatnim ligandima (**M1a**-**M3c**) priređeni su modificiranjem literaturno opisanog postupka[59] na način da je β-diketon dodavan u obrocima u vodenu otopinu natrijevog hidroksida uz stalno miješanje. Potom je u reakcijsku smjesu postupno, dokapavana vodena otopina metalne soli. Već nakon dodatka prvog obroka otopine metalne soli počinje taložiti konačni produkt te se reakcijska smjesa zamuti. Tako dobiveni produkti su profiltrirani, isprani s nekoliko malih obroka hladne vode, te korišteni u daljnjim sintezama bez pročišćavanja.

*3.1.1. Priprava $[Co(acac)_2(H_2O)_2]$ (**M1a**)*

Reakcijom pentan-2,4-diona (**acac**; 4,5 mL, ρ = 0,975 g mL^{-1}; 43,8 mmol) s natrijevom lužinom (1,64 g; 41,0 mmol u 30 mL vode) uz stalno miješanje priređena je bistra otopina. U otopinu je postupno dodana vodena otopina kobaltova(II) klorida heksahidrata (4,81 g; 20,2 mmol u 30 mL vode). Dodatkom prvog obroka vodene otopine kobaltova(II) klorida krenuo je taložiti praškasti produkt svijetlo ružičaste boje. Nakon dodatka cjelokupnog volumena vodene otopine kobaltova(II) klorida reakcijska smjesa je miješana još sat vremena pri sobnoj temperaturi. Dobiveni talog je profiltriran te ispran s tri obroka po 10mL hladne vode i osušen stajanjem na zraku. (3,45 g, 11,6 mmol; η = 58%). Difraktogram praha i IR spektar spoja **M1a** istovjetni su s literaturno poznatim podacima.

*3.1.2. Priprava $[Ni(acac)_2(H_2O)_2]$ (**M1b**)*

Reakcijom pentan-2,4-diona (**acac**; 4,5 mL, ρ = 0,975 g mL^{-1}; 43,8 mmol) s natrijevom lužinom (1,69 g; 42,2 mmol u 30 mL vode) uz stalno miješanje priređena je bistra otopina. U otopinu je postupno dodana vodena otopina niklova(II) nitrata heksahidrata (6,39 g; 22,0 mmol u 30 mL vode). Dodatkom prvog oborka otopine niklova(II) nitrata krenuo je taložiti praškasti produkt

tirkizne boje. Nakon dodatka cjelokupnog volumena vodene otopine niklova(II) nitrata reakcijska smjesa je miješana još sat vremena pri sobnoj temperaturi. Dobiveni talog je profiltriran te ispran s tri obroka po 10mL hladne vode i osušen stajanjem na zraku. (3,11 g; 10,4 mmol; η = 48%). Difraktogram praha i IR spektar spoja **M1b** istovjetni su s literaturno poznatim podacima.

*3.1.3. Priprava $[Co(tfac)_2(H_2O)_2]$ (**M2a**)*

Dodatkom 1,1,1-trifluorpentan-2,4-diona (**tfac**; 2,6 mL, ρ = 1,27 g mL^{-1}; 21,6 mmol) u natrijevu lužinu (0,85 g; 21,2 mmol u 30 mL vode) uz stalno miješanje priređena je bistra otopina. U smjesu je postupno dodana vodena otopina kobaltova(II) klorida heksahidrata (2,52 g; 10,6 mmol u 30 mL vode). Dodatkom prvog obroka vodene otopine kobaltova(II) klorida počinje taložiti praškasti produkt narančaste boje. Nakon dodatka cjelokupnog volumena vodene otopine kobaltova(II) klorida reakcijska smjesa je miješana još sat vremena pri sobnoj temperaturi. Dobiveni talog je profiltriran te ispran s tri obroka po 10mL hladne vode i osušen stajanjem na zraku. (2,58 g; 6,4 mmol; η = 59%). Difraktogram praha i IR spektar spoja **M2a** istovjetni su s literaturno poznatim podacima.

*3.1.4. Priprava $[Ni(tfac)_2(H_2O)_2]$ (**M2b**)*

Dodavanjem 1,1,1-trifluorpentan-2,4-diona (**tfac**; 2,0 mL, ρ = 1,27 g mL^{-1}; 16,6 mmol) u natrijevu lužinu (0,33 g, 8,3 mmol u 30 mL vode) uz stalno miješanje priređena je bistra otopina. U smjesu je postupno dodana vodena otopina niklova(II) klorida heksahidrata (1,97 g; 8,3 mmol u 30 mL vode). Dodatkom prvog obroka vodene otopine niklova(II) klorida počinje taložiti praškasti produkt svijetlo plave boje. Nakon dodatka cjelokupnog volumena vodene otopine niklova(II) klorida reakcijska smjesa je miješana još sat vremena pri sobnoj temperaturi. Dobiveni talog je profiltriran te ispran s tri obroka po 10mL hladne vode i osušen stajanjem na zraku. (1,54 g; 3,8 mmol; η = 46%). Difraktogram praha i IR spektar spoja **M2b** istovjetni su s literaturno poznatim podacima.

*3.1.5. Priprava [Co(hfac)$_2$(H$_2$O)$_2$] (**M3a**)*

Reakcijom 1,1,1,5,5,5-heksafluorpentan-2,4-diona (**hfac**; 1,5 mL, ρ = 1,47 g mL^{-1}; 10,6 mmol) s natrijevom lužinom (0,42 g; 10,5 mmol u 30 mL vode) uz stalno miješanje dobivena je bistra otopina. U otopinu je postupno dodana vodena otopina kobaltova(II) klorida heksahidrata (1,28 g; 5,4 mmol u 30 mL vode). Dodatkom prvog obroka vodene otopine kobaltova(II) klorida počinje taložiti praškasti produkt svijetlo narančaste boje. Nakon dodatka cjelokupnog volumena vodene otopine kobaltova(II) klorida, reakcijska smjesa je miješana još sat vremena pri sobnoj temperaturi. Dobiveni talog je profiltriran te ispran s tri obroka po 10mL hladne vode i osušen stajanjem na zraku. (2,45 g; 4,9 mmol; η = 90%). Difraktogram praha i IR spektar spoja **M3a** istovjetni su s literaturno poznatim podacima.

*3.1.6. Priprava [Ni(hfac)$_2$(H$_2$O)$_2$] (**M3b**)*

Reakcijom 1,1,1,5,5,5-heksafluorpentan-2,4-diona (**hfac**; 1,2 mL, ρ = 1,47 g mL^{-1}; 8,8 mmol) s natrijevom lužinom (0,32 g; 8,0 mmol u 30 mL vode) uz stalno miješanje dobivena je bistra otopina. U otopinu je postupno dodana vodena otopina niklova(II) klorida heksahidrata (0,96 g; 4,1 mmol u 30 mL vode). Dodatkom prvog obroka vodene otopine niklova(II) klorida počinje taložiti praškasti produkt svijetlo plave boje. Nakon dodatka cjelokupnog volumena vodene otopine niklova(II) klorida, reakcijska smjesa je miješana još sat vremena pri sobnoj temperaturi. Dobiveni talog je profiltriran te ispran s tri obroka po 10mL hladne vode i osušen stajanjem na zraku. (1,39 g; 2,8 mmol; η = 69%). Difraktogram praha i IR spektar spoja **M3b** istovjetni su s literaturno poznatim podacima.

*3.1.7. Priprava [Cu(hfac)$_2$(H$_2$O)$_2$] (**M3c**)*

Reakcijom 1,1,1,5,5,5-heksafluorpentan-2,4-diona (**hfac**; 1,2 mL, ρ = 1,47 g mL^{-1}; 8,8 mmol) s natrijevom lužinom (0,32 g; 8,0 mmol u 30 mL vode) uz stalno miješanje dobivena je bistra otopina. U otopinu je postupno dodana vodena otopina bakrova(II) klorida dihidrata (0,70 g; 4,1 mmol u 30 mL vode). Dodatkom prvog obroka vodene otopine bakrova(II) klorida uočeno je zamućenje reakcijske smjese počinje taložiti praškasti produkt zelene boje. Nakon dodatka cjelokupnog volumena vodene otopine bakrova(II) klorida, reakcijska smjesa je

miješana još sat vremena pri sobnoj temperaturi. Dobiveni talog je profiltriran te ispran s tri obroka po 10mL hladne vode i osušen stajanjem na zraku. (1,29 g; 2,6 mmol; η = 64%). Difraktogram praha i IR spektar spoja **M3c** istovjetni su s literaturno poznatim podacima.

3.2. Priprava β-diketonatnih koordinacijskih spojeva s pirimidin-4-onom i kinazolin-4-onom

Reakcije između polaznih β-diketonatnih koordinacijskih spojeva **M1a**-**M3b** s pirimidin-4-onom (**4-pym**) su provedene tako da su reaktanti zasebno otopljeni te je otopina polaznog β-diketonatnog koordinacijskog spoja postupno, dokapavana u otopinu liganda uz stalno miješanje pri sobnoj temperaturi. Reakcije s kinazolin-4-onom (**4-quz**) su provedene tako da su reaktanti otopljeni u etanolu te je reakcijska smjesa grijana uz refluks.

*3.2.1. Priprava $[Co(acac)_2(4\text{-}pym)_2]$ (**1a**)*

Spoj $[Co(acac)_2(H_2O)_2]$ (**M1a;** 30,1 mg; 0,10 mmol) otopljen je u smjesi etanol:diklormetan (1:2, 7,5 mL), pirimidin-4-on (20,1 mg; 0,21 mmol) otopljen je u etanolu (5 mL). Otopina spoja **M1a**, dokapavana je postupno, uz stalno miješanje, u etanolnu otopinu pirimidin-4-ona. Iz nastale svijetlo ružičaste otopine postupnim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi kristalizira produkt narančaste boje (28,3 mg; 0,06 mmol; η = 63%). Difraktogram praha dobivenog produkta **1a** odgovara difraktogramu praha izračunatom na temelju kristalne strukture (slika D8). Prekristalizacijom navedenog produkta u vrućem etanolu (10 mL) dobije se ljubičasti praškasti produkt čiji difraktogram praha odgovara difraktogramu praha spoja **1b** (Slika 4.1.5).

1a: M_r = 449,33; CHN izračunate vrijednosti: C 48,11%, H 4,93%, N 12,47%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 48,18%, H 4,95%, N 12,42%; FT-IR (cm−1): 3429, 3254 (ν(N–H)) 1706, 1677 (ν(C=O)).

*3.2.2. Priprava [Ni(acac)$_2$(4-pym)$_2$] (**1b**)*

Spoj [Ni(acac)$_2$(H$_2$O)$_2$] (**M1b;** 39,9 mg; 0,14 mmol) otopljen je u smjesi etanol:diklormetan (1:1, 10 mL), pirimidin-4-on (26,2 mg; 0,27 mmol) otopljen je u etanolu (5 mL). Otopina spoja **M1b**, dokapavana je postupno, uz stalno miješanje, u etanolnu otopinu pirimidin-4-ona. Iz nastale svijetlo plave otopine postupnim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi kristalizira produkt tamno plave boje (51,5 mg; 0,11 mmol; η = 85%). Difraktogram praha dobivenog produkta **1b** odgovara difraktogramu praha izračunatom na temelju kristalne strukture (slika D9).

1b: M_r = 449,09; CHN izračunate vrijednosti: C 48,14%, H 4,94%, N 12,48%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 48,09% H 4,95%, N 12,41%; FT-IR (cm−1): 3063 (ν(N–H)) 1705, 1665 (ν(C=O)).

*3.2.3. Priprava [Co(acac)$_2$(4-quz)$_2$] (**2a**)*

Spoj [Co(acac)$_2$(H$_2$O)$_2$] (**M1a;** 113,4 mg; 0,39 mmol) i kinazolin-4-on (113,2 mg; 0,76 mmol) otopljeni su u etanolu (25 mL). Reakcijska smjesa je zagrijavana uz refluks (2h) te potom polako ohlađena do sobne temperature. Iz nastale crveno modre otopine postupnim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi kristalizira produkt narančaste boje (90,1 mg; 0,16 mmol; η = 42%). Difraktogram praha dobivenog produkta odgovara difraktogramu praha izračunatom na temelju kristalne strukture (slika D10).

2a: M_r = 549,44; CHN izračunate vrijednosti: C 56,83%, H 4,77%, N 10,2%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 56,87%, H 4,71%, N 10,24%; FT-IR (cm−1): 3186 (ν(N–H)) 1675 (ν(C=O)).

*3.2.4. Priprava [Ni(acac)$_2$(4-quz)$_2$] (**2b**)*

Spoj [Ni(acac)$_2$(H$_2$O)$_2$] (**M1b;** 59,7 mg; 0,20 mmol) i kinazolin-4-on (59,5 mg; 0,41 mmol) otopljeni su u etanolu (25 mL). Reakcijska smjesa je zagrijavana uz refluks (4h) te potom polako ohlađena do sobne temperature. Iz nastale zeleno plave otopine postupnim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi kristalizira produkt svijetlo plave boje (0,11 mmol; η = 57%).

Difraktogram praha dobivenog produkta **2b** odgovara difraktogramu praha izračunatom na temelju kristalne strukture (Slika D11).

2b: M_r = 549,20; CHN izračunate vrijednosti: C 56,86%, H 4,77%, N 10,2%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 56,92%, H 4,71%, N 10,27%; FT-IR (cm−1): 3185 (ν(N–H)) 1671 (ν(C=O)).

*3.2.5. Priprava [Co(hfac)$_2$(4-pym)$_2$] (**3a**)*

Kloroformna otopina [Co(hfac)$_2$(H$_2$O)$_2$] (**M3a;** 52,4 mg; 0,10 mmol; 7,5 mL), dokapavana je postupno, uz stalno miješanje, u kloroformnu otopinu pirimidin-4-ona (19,8 mg; 0,21 mmol; 7,5 mL) prilikom čega nastaje narančasta suspenzija koja se otopi dodatkom etanola (1,5 mL). Iz nastale narančaste otopine postupnim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi kristalizira produkt narančaste boje (49,9 mg; 0,08 mmol; η = 75%). Difraktogram praha dobivenog produkta **3a-II** odgovara difraktogramu praha izračunatom na temelju kristalne strukture produkta **3b** (slika 32). Zasićena otopina (0,5 mL) spoja **3a-II** priređena otapanjem produkta u smjesi etanol:kloroform (2:1) stavljena je u atmosferu s parama dietil-etera. Nakon dva tjedna u semi-mikro epruveti se nalazila blijedo narančasta otopina te je komora s parama etera lagano otvorena kako bi se omogućilo postepeno isparavanje otapala. Kristali polimorfa **3a-I** prikupljeni su nakon tri tjedna.

Etanolna otopina [Co(hfac)$_2$(H$_2$O)$_2$] (**M3a**; 63,4 mg; 0,13 mmol; 2,5 mL), dokapavana je postupno, uz stalno miješanje, u etanolnu otopinu pirimidin-4-ona (22,0 mg; 0,27 mmol; 2,5 mL). Iz nastale narančaste otopine postupnim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi kristalizira produkt narančaste boje (62,2 mg; 0,09 mmol; η = 72%). Difraktogram praha dobivenog produkta **3a** odgovara difraktogramu praha izračunatom na temelju kristalne strukture produkta **3b** (slika 4.1.11.).

3a: M_r = 665,21; CHN izračunate vrijednosti: C 32,5%, H 1,52%, N 8,42%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 32,46%, H 1,49%, N 8,41%; FT-IR (cm−1): 3401, 3140 (ν(N–H)) 1725, 1699 (ν(C=O)).

*3.2.6. Priprava [Ni(hfac)$_2$(4-pym)$_2$] (**3b**)*

Kloroformna otopina [Ni(hfac)$_2$(H$_2$O)$_2$] (**M3b;** 53,4 mg; 0,08 mmol; 7,5 mL), dokapavana je postupno, uz stalno miješanje, u kloroformnu otopinu pirimidin-4-ona (22,0 mg; 0,17 mmol; 7,5 mL) prilikom čega nastaje narančasta suspenzija koja se otopi dodatkom etanola (1,5 mL). Iz nastale narančaste otopine postupnim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi kristalizira produkt narančaste boje (33,5 mg; 0,05 mmol; η = 75%). Difraktogram praha dobivenog produkta **3b** odgovara difraktogramu praha izračunatom na temelju kristalne strukture (slika D12).

Etanolna otopina [Ni(hfac)$_2$(H$_2$O)$_2$] (**M3b;** 55,6 mg; 0,11 mmol; 2,5 mL), dokapavana je postupno, uz stalno miješanje, u etanolnu otopinu pirimidin-4-ona (22,1 mg; 0,23 mmol; 2,5 mL). Iz nastale zelene otopine postupnim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi kristalizira produkt plave boje (57,8 mg; 0,09 mmol; η = 79%). Difraktogram praha dobivenog produkta **3b** odgovara difraktogramu praha izračunatom na temelju kristlane strukture (slika D12).

3b: M_r = 664,97; CHN izračunate vrijednosti: C 32,51%, H 1,52%, N 8,43%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 32,58%, H 1,57%, N 8,49%; FT-IR (cm−1): 3133 (ν(N–H)) 1724, 1699 (ν(C=O)).

*3.2.7. Priprava [Cu(hfac)$_2$(4-pym)$_2$] (**3c**)*

Kloroformna otopina [Cu(hfac)$_2$(H$_2$O)$_2$] (**M3c;** 50,9 mg; 0,10 mmol, 7,5 mL), dokapavana je postupno, uz stalno miješanje, u kloroformnu otopinu pirimidin-4-ona (19,3 mg; 0,20 mmol; 7,5 mL) prilikom čega nastaje zelena suspenzija koja se otopi dodatkom etanola (1,5 mL). Iz nastale zelene otopine postupnim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi kristalizira produkt zelene boje (39,2 mg; 0,06 mmol; η = 59%). Difraktogram praha dobivenog produkta **3c** odgovara difraktogramu praha izračunatom na temelju kristlane strukture (slika D13).

Etanolna otopina [Cu(hfac)$_2$(H$_2$O)$_2$] (**M3c;** 60,6mg; 0,12 mmol; 2,5 mL), dokapavana je postupno, uz stalno miješanje, u etanolnu otopinu pirimidin-4-ona (24,0 mg; 0,25 mmol; 2,5 mL). Iz nastale zelene otopine postupnim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi

kristalizira produkt zelene boje (42,4 mg; 0,06 mmol; η = 53%). Difraktogram praha dobivenog produkta **3c** odgovara difraktogramu praha izračunatom na temelju kristlane strukture (slika D13).

3c: M_r = 669,83; CHN izračunate vrijednosti: C 32,27%, H 1,50%, N 8,37%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 32,21%, H 1,44% N 8,33%; FT-IR (cm−1): 3148 (ν(N–H)) 1721, 1673 (ν(C=O)).

*3.2.8. Priprava [Co(hfac)$_2$(4-quz)$_2$] (**4a**)*

Spoj [Co(hfac)$_2$(H_2O)$_2$] (**M3a**; 41,0 mg; 0,08 mmol) i kinazolin-4-on (23,6 mg; 0,16 mmol) otopljeni su u etanolu (20 mL). Reakcijska smjesa je zagrijavana uz refluks (3h) te potom polako ohlađena do sobne temperature. Iz nastale narančaste otopine postupnim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi kristalizira produkt narančaste boje (41,0 mg; 0,05 mmol; η = 67%). Difraktogram praha dobivenog produkta **4a** odgovara difraktogramu praha izračunatom na temelju kristlane strukture (slika D14).

4a: M_r = 765,32; CHN izračunate vrijednosti: C 40,8%, H 1,84%, N 7,32%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 40,75%, H 1,87%, N 7,37%; FT-IR (cm−1): 3202 (ν(N–H)) 1688 (ν(C=O)).

*3.2.9. Priprava [Ni(hfac)$_2$(4-quz)$_2$] (**4b**)*

Spoj [Ni(hfac)$_2$(H_2O)$_2$] (**M3b**; 51,0 mg; 0,10 mmol) i kinazolin-4-on (30,4 mg; 0,21 mmol) otopljeni su u etanolu (20 mL). Reakcijska smjesa je zagrijavana uz refluks (3h) te potom polako ohlađena do sobne temperature. Iz nastale zelene otopine postupnim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi kristalizira produkt plave boje (55,8 mg; 0,07 mmol; η = 73%). Difraktogram praha dobivenog produkta **4b** odgovara difraktogramu praha izračunatom na temelju kristlane strukture (slika D15).

4b: M_r = 765,08; CHN izračunate vrijednosti: C 40,81%, H 1,84%, N 7,32%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 40,86%, H 1,79%, N 7,38%; FT-IR (cm−1): 3202 (ν(N–H)) 1690 (ν(C=O)).

*3.2.10. Priprava [Cu(hfac)$_2$(4-quz)$_2$] (**4c**)*

Spoj [Cu(hfac)$_2$(H$_2$O)$_2$] (**M3c**; 51,0 mg; 0,10 mmol) i kinazolin-4-on (30,4 mg; 0,21 mmol) otopljeni su u etanolu (20 mL). Reakcijska smjesa je zagrijavana uz refluks (3h) te potom polako ohlađena do sobne temperature. Iz nastale zelene otopine postupnim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi kristalizira produkt zelene boje (41,0 mg; 0,05 mmol; η = 53%). Difraktogram praha dobivenog produkta **4c** odgovara difraktogramu praha izračunatom na temelju kristlane strukture (slika D16).

4c: M_r = 769,94; CHN izračunate vrijednosti: C 40,56%, H 1,83%, N 7,28%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 40,59%, H 1,87%, N 7,22%; FT-IR (cm−1): 3204 (ν(N–H)) 1674 (ν(C=O)).

3.3. Priprava β-diketonatnih koordinacijskih spojeva s nikotinamidom i izonikotinamidom

Reakcije između polaznih β-diketonatnih koordinacijskih spojeva s nikotinamidom (**nia**) i izonikotinamidom (**isn**) su provedene tako da su reaktanti zasebno otopljeni u smjesi etanola i kloroforma (1:1; **5a–6b**) odnosno u etanolu (**7a–9b**) te je otopina polaznog β-diketonatnog koordinacijskog spoja postupno, dokapavana u otopinu liganda uz stalno miješanje pri sobnoj temperaturi.

*3.3.1. Priprava $[Co(acac)_2(nia)_2]$ (**5a**)*

Spoj $[Co(acac)_2(H_2O)_2]$ (**M1a**; 27,9 mg; 0,10 mmol) otopljen je u smjesi etanola i klorofoma (1:1, 5 mL), nikotinamid (25,4 mg; 0,21 mmol) otopljen je u etanolu (5 mL). Otopina spoja **M1a**, dokapavana je postupno, uz stalno miješanje, u etanolnu otopinu nikotinamida prilikom čega nastaje narančasta otopina iz koje daljnjim dodavanjem otopine polaznog koordinacijskog spoja krene taložiti praškasti produkt narančaste boje (40,1 mg; 0,08 mmol; η = 80%). Nastali praškasti produkt (20 mg) otopljen je uz zagrijavanje u smjesi kloroforma i etanola (2:1, 10mL). Dobivena narančasta otopina je polako ohlađena do sobne temperature. Iz nastale otopine postupnim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi kristalizira produkt narančaste boje (36,1 mg; 0,07 mmol; η = 72%). Difraktogram praha dobivenog produkta **5a** odgovara difraktogramu praha izračunatom na temelju kristalne strukture (slika D17).

5a: M_r = 501,40; CHN izračunate vrijednosti: C 52,70%, H 5,23%, N 11,18 eksperimentalno određene vrijednosti: C 52,74%, H 5,26%, N 11,21%; FT-IR (cm−1): 3384, 3193 (ν(N–H)) 1699, 1668 (ν(C=O)).

*3.3.2. Priprava $[Ni(acac)_2(nia)_2]$ (**5b**)*

Spoj $[Ni(acac)_2(H_2O)_2]$ (**M1b;** 27,7 mg; 0,09 mmol) otopljen je u smjesi etanola i klorofoma (1:1, 5 mL), nikotinamid (24,3 mg; 0,20 mmol) otopljen je u etanolu (5 mL). Otopina spoja **M1b** postupno je, dokapavana uz stalno miješanje u etanolnu otopinu nikotinamida prilikom čega nastaje plava otopina iz koje daljnjim dodavanjem otopine polaznog koordinacijskog spoja krene taložiti praškasti produkt svijetlo ljubičaste boje (35,2 mg; 0,07 mmol; η = 78%). Nastali

praškasti produkt (20 mg) otopljen je uz zagrijavanje u smjesi kloroforma i etanola (2:1, 10mL). Dobivena plava otopina je polako ohlađena do sobne temperature. Iz nastale otopine postupnim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi istaloži praškasti produkt ljubičaste boje. Difraktogram praha dobivenog produkta **5b** odgovara difraktogramu praha izračunatom na temelju kristalne strukture produkta **5a** (slika D18).

5b M_r = 501,16; CHN izračunate vrijednosti: C 52,72%, H 5,23%, N 11,18%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 52,76%, H 5,21%, N 11,22%; FT-IR (cm−1): 3378, 3186 (ν(N–H)) 1699, 1667 (ν(C=O)).

*3.3.3. Priprava $[Co(acac)_2(isn)_2]$ (**6a**)*

Spoj $[Co(acac)_2(H_2O)_2]$ (**M1a**; 28,5 mg; 0,10 mmol) otopljen je u smjesi etanola i klorofoma (1:1, 5 mL), izonikotinamid (25,1 mg; 0,21 mmol) otopljen je u etanolu (5 mL). Otopina spoja **M1a**, dokapavana je postupno, uz stalno miješanje, u etanolnu otopinu nikotinamida prilikom čega nastaje narančasta otopina iz koje daljnjim dodavanjem otopine polaznog koordinacijskog spoja krene taložiti praškasti produkt narančaste boje (40,6 mg; 0,08 mmol; η = 81%). Nastali praškasti produkt (20 mg) otopljen je uz zagrijavanje u smjesi kloroforma i etanola (2:1, 10mL). Dobivena narančasta otopina je polako ohlađena do sobne temperature. Iz nastale otopine postupnim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi kristalizira produkt narančaste boje s morfologijom pločica i štapića. Difraktogram praha dobivenog praškastog produkta **6a** odgovara difraktogramu praha izračunatom na temelju kristalne strukture određene iz kristala s morfologijom pločica (slika D19). Kristali s morfologijom štapića odgovaraju monosupstituiranom derivatu spoja **5a.**

6a: M_r = 501,39; CHN izračunate vrijednosti: C 52,70%, H 5,23%, N 11,18%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 52,65%, H 5,27%, N 11,12%. FT-IR (cm−1): 3322, 3155 (ν(N–H)) 1687 (ν(C=O)).

*3.3.4. Priprava [Ni(acac)$_2$(isn)$_2$] (**6b**)*

Spoj [Ni(acac)$_2$(H$_2$O)$_2$] (**M1b**; 27,1 mg; 0,09 mmol) otopljen je u smjesi etanola i klorofoma (1:1, 5 mL), izonikotinamid (25,2 mg; 0,21 mmol) otopljen je u etanolu (5 mL). Otopina spoja **M1b**, dokapavana je postupno, uz stalno miješanje, u etanolnu otopinu nikotinamida prilikom čega nastaje plava otopina iz koje daljnjim dodavanjem otopine polaznog koordinacijskog spoja krene taložiti praškasti produkt svijetlo plave boje (33,8 mg; 0,07 mmol; η = 75%). Nastali praškasti produkt (20 mg) otopljen je uz zagrijavanje u smjesi kloroforma i etanola (2:1, 10mL). Dobivena plava otopina je polako ohlađena do sobne temperature. Iz nastale otopine postupnim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi istaloži praškasti produkt svijetlo plave. Difraktogram praha dobivenog produkta **6b** odgovara difraktogramu praha izračunatom na temelju kristalne strukture produkta **6a** (slika D20).

6b: M_r = 501,16; CHN izračunate vrijednosti: C 52,72%, H 5,23%, N 11,18%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 52,77%, H 5,21%, N 11,22%; FT-IR (cm−1): 3322, 3149 (ν(N–H)) 1685 (ν(C=O)).

*3.3.5. Priprava [Co(tfac)$_2$(nia)$_2$]·2EtOH (**7a**)*

Etanolna otopina [Co(tfac)$_2$(H$_2$O)$_2$] (**M2a**; 39,7 mg; 0,10 mmol, 5 mL), dokapavana je postepeno u etanolnu otopinu nikotinamida (24,7 mg; 0,20 mmol, 5 mL). Iz nastale narančaste otopine postupnim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi kristalizira produkt narančaste boje (44,9 mg; 0,06 mmol; η = 64%). Difraktogram praha dobivenog produkta **7a** odgovara difraktogramu praha izračunatom na temelju kristlane strukture (slika D21).

7a: M_r = 701,48; CHN izračunate vrijednosti: C 44,51%, H 4,60%, N 7,99%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 44,47%, H 4,67%, N 7,85%; FT-IR (cm−1): 3368, 3200 (ν(N–H)) 1668 (ν(C=O)).

*3.3.6. Priprava [Ni(tfac)$_2$(nia)$_2$]·2EtOH (**7b**)*

Etanolna otopina [Ni(tfac)$_2$(H$_2$O)$_2$] (**M2b**; 38,6 mg; 0,10 mmol), dokapavana je postepeno u etanolnu otopinu nikotinamida (24,5 mg; 0,20 mmol, 5 mL). Iz nastale plave otopine postupnim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi kristalizira produkt svijetlo plave boje (49,8 mg;

0,07 mmol; η = 71%). Difraktogram praha dobivenog produkta **7b** odgovara difraktogramu praha izračunatom na temelju kristlane strukture (slika D22).

7b: M_r = 701,24; CHN izračunate vrijednosti: C 44,53%, H 4,60%, N 7,99%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 44,58%, H 4,67%, N 8,05%; FT-IR (cm−1): 3370, 3199 (ν(N–H)) 1668 (ν(C=O)).

*3.3.7. Priprava [Co(tfac)$_2$(isn)$_2$] (**8a**)*

Etanolna otopina [Co(tfac)$_2$(H$_2$O)$_2$] (**M2a**; 39,7 mg; 0,10 mmol, 5 mL), dokapavana je postepeno u etanolnu otopinu izonikotinamida (24,6 mg; 0,20 mmol, 5 mL). Iz nastale narančaste otopine postupnim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi kristalizira produkt narančaste boje (37,8 mg; 0,06 mmol; η = 62%). Difraktogram praha dobivenog produkta **8a** odgovara difraktogramu praha izračunatom na temelju kristlane strukture (slika D23).

8a: M_r = 609,34; CHN izračunate vrijednosti: C 43,36%, H 3,31%, N 9,20%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 43,41%, H 3,27%, N 9,16%; FT-IR (cm−1): 3438, 3171 (ν(N–H)) 1696 (ν(C=O)).

*3.3.8. Priprava [Ni(tfac)$_2$(isn)$_2$] (**8b**)*

Etanolna otopina [Ni(tfac)$_2$(H$_2$O)$_2$] (**M2b**; 38,6 mg; 0,10 mmol), dokapavana je postepeno u etanolnu otopinu izonikotinamida (24,2 mg; 0,20 mmol, 5 mL). Iz nastale svijetlo plave otopine postupnim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi kristalizira produkt plavo zelene boje (43,2 mg; 0,07 mmol; η = 71%). Difraktogram praha dobivenog produkta **8b** odgovara difraktogramu praha izračunatom na temelju kristlane strukture (slika D24).

8b: M_r = 609,10; FT-IR (cm−1): 3408, 3174 (ν(N–H)) 1687 (ν(C=O)).

*3.3.9. Priprava [Co(hfac)$_2$(nia)$_2$]·2EtOH (**9a**)*

Etanolna otopina [Co(hfac)$_2$(H$_2$O)$_2$] (**M3a**; 50,1 mg; 0,10 mmol, 5 mL), dokapavana je postepeno u etanolnu otopinu izonikotinamida (24,9 mg; 0,20 mmol, 5 mL). Iz nastale narančaste otopine postupnim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi kristalizira produkt narančaste boje (55,0 mg; 0,07 mmol; η = 68%).

9a: M_r = 809,42; CHN izračunate vrijednosti: C 38,58%, H 3,24%, N 6,92%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 38,61%, H 3,27%, N 6,87%; FT-IR (cm−1): 3466, 3192 (ν(N–H)) 1668 (ν(C=O)).

*3.3.10. Priprava [Ni(hfac)$_2$(nia)$_2$]·2EtOH (**9b**)*

Etanolna otopina [Ni(hfac)$_2$(H$_2$O)$_2$] (**M3b**; 49,6 mg; 0,10 mmol, 5 mL), dokapavana je postepeno u etanolnu otopinu izonikotinamida (24,8 mg; 0,20 mmol, 5 mL). Iz nastale svijetlo plave otopine postupnim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi kristalizira produkt zelene boje (59,1 mg; 0,07 mmol; η = 73%). Difraktogram praha dobivenog produkta **9b** odgovara difraktogramu praha izračunatom na temelju kristlane strukture (slika D26).
9b: M_r = 809,18; CHN izračunate vrijednosti: C 38,59%, H 3,24%, N 6,93%; eksperimentalni rezultati: C 38,53%, H 3,21%, N 6,97%; FT-IR (cm−1): 3374, 3204 (ν(N–H)) 1674 (ν(C=O)).

*3.3.11. Priprava [Co(hfac)$_2$(isn)$_2$] (**10a**)*

Etanolna otopina [Co(hfac)$_2$(H$_2$O)$_2$] (**M3a**; 50,1 mg; 0,10 mmol, 5 mL), dokapavana je postepeno u etanolnu otopinu izonikotinamida (24,8 mg; 0,20 mmol, 5 mL). Iz nastale narančaste otopine postupnim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi taloži praškasti produkt narančaste boje (49,5 mg; 0,07 mmol; η = 69%).
10a: M_r = 717,28; CHN izračunate vrijednosti: C 36,84%, H 1,97%, N 7,81%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 36,79%, H 2,01%, N 7,84%. FT-IR (cm−1): 3507 (ν(N–H)) 1689 (ν(C=O)).

*3.3.12. Priprava [Ni(hfac)$_2$(isn)$_2$]·2EtOH (**10b**)*

Etanolna otopina [Ni(hfac)$_2$(H$_2$O)$_2$] (**M3b**; 49,6 mg; 0,10 mmol, 5 mL), dokapavana je postepeno u etanolnu otopinu izonikotinamida (24,4 mg; 0,20 mmol, 5 mL). Iz nastale svijetlo plave otopine postupnim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi taloži praškasti produkt svijetlo zelene boje (58,3 mg; 0,07 mmol; η = 72%).

10b: M_r = 809,18; CHN izračunate vrijednosti: C 38,59%, H 3,24%, N 6,93%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 38,54%, H 3,27%, N 6,91%; FT-IR (cm−1): 3400, 3196 (ν(N–H)) 1688 (ν(C=O)).

3.4. Priprava β-diketonatnih koordinacijskih spojeva s halopiridinima, halopirazinima i 5-brompirimidinom

Reakcije između polaznih β-diketonatnih koordinacijskih spojeva s halopiridinima (**3-Xpy**), halopirazinima (**Xpz**) te 5-brompirimidinom (**5-Brpm**) su provedene tako da su reaktanti zasebo otopljeni te je otopina polazno β-diketonatonog koordinacijskog spoja postupno, dokapavana u otopinu liganda uz stalno miješanje pri sobnoj temperaturi.

*3.4.1. Priprava [Co(acac)$_2$(3-Clpy)$_2$] (**11a**)*

Spoj [Co(acac)$_2$(H$_2$O)$_2$] (**M1a**; 58,2 mg; 0,20 mmol) otopljen je u smjesi etanola i klorofoma (1:1, 10 mL), 3-klorpiridin (40 μL; ρ = 1,19 g mL^{-1}; 0,42 mmol) otopljen je u etanolu (5 mL). Otopina 3-klorpiridina postupno je dodavana uz miješanje u otopinu spoja **M1a**. Iz nastale narančaste otopine postupnim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi kristaliziraju narančasti kristali (68,7 mg; 0,14 mmol; η = 71%). Difraktogram praha dobivenog produkta **11a** odgovara difraktogramu praha izračunatom na temelju kristalne strukture (slika D27).
11a: M_r = 484,24; CHN izračunate vrijednosti: C 49,61%, H 4,58%, N 5,79%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 49,51%, H 4,42%, N 5,72%; FT-IR (cm−1): 1580 (ν(C=O)).

*3.4.2. Priprava [Ni(acac)$_2$(3-Clpy)$_2$] (**11b**)*

Spoj [Ni(acac)$_2$(H$_2$O)$_2$] (**M1b**; 50,0 mg; 0,17 mmol) otopljen je u smjesi etanola i klorofoma (1:1, 10 mL), 3-klorpiridin (35 μL; ρ = 1,19 g mL^{-1}; 0,37 mmol) otopljen je u etanolu (5 mL). Otopina 3-klorpiridina postupno je dodavana uz miješanje u otopinu spoja **M1b**. Iz nastale plave otopine postupnim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi kristaliziraju plavi kristali (67,5 mg; 0,14 mmol; η = 82%). Difraktogram praha dobivenog produkta **11b** odgovara difraktogramu praha izračunatom na temelju kristalne strukture (slika D28).
11b: M_r = 484,00; CHN izračunate vrijednosti: C 49,63%, H 4,58%, N 5,79%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 49,51%, H 4,48%, N 5,75%; FT-IR (cm−1): 1583 (ν(C=O)).

*3.4.3. Priprava [Co(acac)$_2$(3-Brpy)$_2$] (**12a**)*

Spoj [Co(acac)$_2$(H$_2$O)$_2$] (**M1a**; 57,9 mg; 0,20 mmol) otopljen je u smjesi etanola i klorofoma (1:1, 10 mL), 3-brompiridin (40 μL; ρ = 1,64 g mL^{-1}; 0,42 mmol) otopljen je u etanolu (5 mL). Otopina 3-brompiridina dodavana je postupno, uz miješanje, u otopinu spoja **M1a**. Iz nastale narančaste otopine postupnim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi kristaliziraju narančasti kristali (87,1 mg; 0,15 mmol; η = 76%). Difraktogram praha dobivenog produkta **12a** odgovara difraktogramu praha izračunatom na temelju kristalne strukture (slika D29).
12a: M_r = 573,14; CHN izračunate vrijednosti: C 41,91%, H 3,87%, N 4,89%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 41,87%, H 3,90%, N 4,73%; FT-IR (cm−1): 1580 (ν(C=O)).

*3.4.4. Priprava [Ni(acac)$_2$(3-Brpy)$_2$] (**12b**)*

Spoj [Ni(acac)$_2$(H$_2$O)$_2$] (**M1b**; 62,7 mg; 0,21 mmol) otopljen je u smjesi etanola i klorofoma (1:1, 10 mL), 3-brompiridin (45 μL; ρ = 1,64 g mL^{-1}; 0,47 mmol) otopljen je u etanolu (5 mL). Otopina 3-brompiridina dodavana je postupno, uz miješanje, u otopinu spoja **M1b**. Iz nastale svijetlo plave otopine postupnim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi kristaliziraju tamno plavi kristali (104,7 mg; 0,17 mmol; η = 87%). Difraktogram praha dobivenog produkta **12b** odgovara difraktogramu praha izračunatom na temelju kristalne strukture (slika D30).
12b: M_r = 572,91; CHN izračunate vrijednosti: C 41,93%, H 3,87%, N 4,89%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 41,87%, H 3,91%, N 4,77%; FT-IR (cm−1): 1582 (ν(C=O)).

*3.4.5. Priprava [Co(acac)$_2$(3-Ipy)$_2$] (**13a**)*

Spoj [Co(acac)$_2$(H$_2$O)$_2$] (**M1a**; 55,6 mg; 0,19 mmol) otopljen je u smjesi etanola i klorofoma (1:1, 10 mL), 3-jodpiridin (77,9 mg; 0,38 mmol) otopljen je u etanolu (5 mL). Otopina 3-jodpiridina dodavana je postupno, uz miješanje, u otopinu spoja **M1a**. Iz nastale narančaste otopine postupnim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi kristaliziraju narančasti kristali (79,8 mg; 0,12 mmol; η = 63%). Difraktogram praha dobivenog produkta **13a** odgovara difraktogramu praha izračunatom na temelju kristalne strukture (slika D31).
13a: M_r = 667,14; CHN izračunate vrijednosti: C 36,01%, H 3,32%, N 4,20%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 36,10%, H 3,40%, N 4,24%; FT-IR (cm−1): 1581 (ν(C=O)).

*3.4.6. Priprava [Ni(acac)$_2$(3-Ipy)$_2$] (**13b**)*

Spoj [Ni(acac)$_2$(H$_2$O)$_2$] (**M1b**; 39,3 mg; 0,13 mmol) otopljen je u smjesi etanola i klorofoma (1:1, 10 mL), 3-jodpiridin (55,4 mg; 0,27 mmol) otopljen je u etanolu (5 mL). Otopina 3-jodpiridina dodavana je postupno, uz miješanje, u otopinu spoja **M1b**. Iz nastale svijetlo plave otopine postupnim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi kristaliziraju plavi kristali (56,4 mg; 0,08 mmol; η = 65%). Difraktogram praha dobivenog produkta **13b** odgovara difraktogramu praha izračunatom na temelju kristalne strukture (slika D32).
13b: M_r = 666,90; CHN izračunate vrijednosti: C 36,02%, H 3,33%, N 4,20%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 35,99%, H 3,34%, N 4,23%; FT-IR (cm−1): 1584 (ν(C=O)).

*3.4.7. Priprava [Co(acac)$_2$(Clpz)$_2$] (**14a**)*

Spoj [Co(acac)$_2$(H$_2$O)$_2$] (**M1a**; 62,3 mg; 0,21 mmol) otopljen je u smjesi etanola i klorofoma (1:1, 10 mL), klorpirazin (40 μL; ρ = 1,28 g mL^{-1}; 0,44 mmol) otopljen je u etanolu (5 mL). Otopina klorpirazina dodavana je postupno, uz miješanje, u otopinu spoja **M1a**. Iz nastale narančaste otopine postupnim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi kristaliziraju narančasti kristali (74,5 mg; 0,15 mmol; η = 73%). Difraktogram praha dobivenog produkta **14a** odgovara difraktogramu praha izračunatom na temelju kristalne strukture (slika D33).
14a: M_r = 486,22; CHN izračunate vrijednosti: C 44,47%, H 4,15%, N 11,53%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 43,99%, H 3,78%, N 10,89%; FT-IR (cm−1): 1580 (ν(C=O)).

*3.4.8. Priprava [Ni(acac)$_2$(Clpz)$_2$] (**14b**)*

Spoj [Ni(acac)$_2$(H$_2$O)$_2$] (**M1b**; 46,8 mg; 0,16 mmol) otopljen je u smjesi etanola i klorofoma (1:1, 10 mL), klorpirazin (30 μL; ρ = 1,28 g mL^{-1}; 0,34 mmol) otopljen je u etanolu (5 mL). Otopina klorpirazina dodavana je postupno, uz miješanje, u otopinu spoja **M1b**. Iz nastale zelene otopine postupnim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi kristaliziraju plavi kristali
(63,8 mg; 0,13 mmol; η = 82%). Difraktogram praha dobivenog produkta **14b** odgovara difraktogramu praha izračunatom na temelju kristalne strukture (slika D34).

14b: M_r = 485,98; CHN izračunate vrijednosti: C 44,49%, H 4,15%, N 11,53%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 44,43%, H 4,25%, N 11,46%; FT-IR (cm−1): 1583 (ν(C=O)).

*3.4.9. Priprava $[Co(acac)_2(Brpz)_2]$ (**15a**)*

Spoj $[Co(acac)_2(H_2O)_2]$ (**M1a**; 41,3 mg; 0,14 mmol) otopljen je u smjesi etanola i klorofoma (1:1, 10 mL), brompirazin (35 μL; ρ = 1,76 g mL^{-1}; 0,39 mmol) otopljen je u etanolu (5 mL). Otopina brompirazina dodavana je postupno, uz miješanje, u otopinu spoja **M1a**. Iz nastale narančaste otopine postupnim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi kristaliziraju narančasti kristali (61,2 mg; 0,11 mmol; η = 76%). Difraktogram praha dobivenog produkta **15a** odgovara difraktogramu praha izračunatom na temelju kristalne strukture (slika D35).
15a: M_r = 575,12; CHN izračunate vrijednosti: C 37,59%, H 3,51%, N 9,74%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 37,50%, H 3,32%, N 9,61%; FT-IR (cm−1): 1580 (ν(C=O)).

*3.4.10. Priprava $[Ni(acac)_2(Brpz)_2]$ (**15b**)*

$[Ni(acac)_2(H_2O)_2]$ (**M1b**; 41,3 mg; 0,14 mmol) otopljen je u smjesi etanola i klorofoma (1:1, 10 mL), brompirazin (35 μL; ρ = 1,76 g mL^{-1}; 0,39 mmol) otopljen je u etanolu (5 mL). Otopina brompirazina dodavana je postupno, uz miješanje, u otopinu spoja **M1b**. Iz nastale zelene otopine postupnim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi kristaliziraju plavi kristali (67,6 mg; 0,12 mmol; η = 84%). Difraktogram praha dobivenog produkta **15b** odgovara difraktogramu praha izračunatom na temelju kristalne strukture (slika D36).
15b: M_r = 574,88; CHN izračunate vrijednosti: C 37,61%, H 3,51%, N 9,74%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 37,75%, H 3,39%, N 9,46%; FT-IR (cm−1): 1584 (ν(C=O)).

*3.4.11. Priprava $[Co(acac)_2(Ipz)_2]$ (**16a**)*

$[Co(acac)_2(H_2O)_2]$ (**M1a**; 44,1 mg; 0,15 mmol) je otopljen je u smjesi etanola i klorofoma (1:1, 10 mL), jodpirazin (35 μL; ρ = 2,09 g mL^{-1}; 0,36mmol) otopljen je u etanolu (5 mL). Otopina jodpirazina dodavana je postupno, uz miješanje, u otopinu spoja **M1a**. Iz nastale narančaste otopine postupnim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi kristaliziraju narančasti kristali

(79,3 mg; 0,12 mmol; η = 79%). Difraktogram praha dobivenog produkta **16a** odgovara difraktogramu praha izračunatom na temelju kristalne strukture (slika D37).
16a: M_r = 669,12; CHN izračunate vrijednosti: C 32,31%, H 3,01%, N 8,38%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 32,40%, H 2,69%, N 8,31%; FT-IR (cm−1): 1578 (ν(C=O)).

*3.4.12. Priprava [Ni(acac)$_2$(Ipz)$_2$] (**16b**)*

[Ni(acac)$_2$(H$_2$O)$_2$] (**M1b**; 58,6 mg; 0,2 mmol) otopljen je u smjesi etanola i klorofoma (1:1, 10 mL), jodpirazin (45 μL; ρ = 2,09 g mL^{-1}; 0,46 mmol) je otopljen u etanolu (5 mL). Otopina jodpirazina dodavana je postupno, uz miješanje, u otopinu polaznog koordinacijskog spoja. Iz nastale zelene otopine postupnim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi kristaliziraju plavi kristali (116,4 mg; 0,17 mmol; η = 87%). Difraktogram praha dobivenog produkta **16b** odgovara difraktogramu praha izračunatom na temelju kristalne strukture (slika D38).
16b: M_r = 668,88; CHN izračunate vrijednosti: C 32,32%, H 3,01%, N 8,38%; eksperimentalno određene vrijednosti: C 32,43%, H 2,88%, N 8,26%; FT-IR (cm−1): 1584 (ν(C=O)).

*3.4.13. Priprava [Co(acac)$_2$(5-Brpm)$_2$] (**17a**)*

[Co(acac)$_2$(H$_2$O)$_2$] (**M1a**; 39,8 mg; 0,14 mmol) otopljen je u smjesi etanola i klorofoma (1:1, 10 mL), 5-brompirimidin (46,3 mg; 0,29 mmol) otopljen je u etanolu (5 mL). Otopina 5-brompirimidina dodavana je postupno, uz miješanje, u otopinu spoja **M1a**. Iz nastale narančaste otopine postupnim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi kristaliziraju narančasti kristali (46,6 mg; 0,11 mmol; η = 80%).

[Co(acac)$_2$(H$_2$O)$_2$] (**M1a**; 40,0 mg; 0,14 mmol) otopljen je u smjesi etanola i klorofoma (1:1, 10 mL), 5-brompirimidin (95,0 mg; 0,60 mmol) otopljen je u etanolu (5 mL). Otopina 5-brompirimidina dodavana je postupno, uz miješanje, u otopinu spoja **M1a**. Iz nastale narančaste otopine postupnim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi kristaliziraju narančasti kristali (49,5 mg; 0,07 mmol; η = 53%). Difraktogram praha dobivenog produkta **17a** odgovara difraktogramu praha izračunatom na temelju kristalne strukture (slika D39).
17a: M_r = 575,12; CHN izračunate vrijednosti: C 37,59%, H 3,51%, N 9,74 eksperimentalno određene vrijednosti: C 37,43%, H 3,38%, N 9,69%; FT-IR (cm−1): 1583 (ν(C=O)).

3.5. Instrumentne metode korištene za karakterizaciju produkata

3.5.1. Difrakcijski pokusi u polikrisalnom uzorku

Difraktogrami priređenih produkata snimani su na rentgenskom difraktometru PHILIPS PW 1840. Za upravljanje urenajem i prikupljanje podataka korišten je programski paket *Philips X'Pert Data Collector© 1.3e.*[60] Svi su uzorci prethodno pokusu usitnjeni u ahatnom tarioniku te naneseni na nosač (silicijsku pločicu) tako da uzorak pokrivao oko 1 cm^2, a površina nanesenog uzorka je izravnana pomoću spatule. Izvor zračenja bila je rentgenska cijev s bakrenom anodom pri radnom naponu od 40 kV i struji jakosti 40 mA. Valne duljine izlaznog zračenja $\lambda(K_{\alpha1})$ = 1,54056 Å i $\lambda(K_{\alpha2})$ = 1,54439 Å. Omjer intenziteta $K_{\alpha1}$ i $K_{\alpha2}$ iznosi 0,5. Difrakcijski maksimumi su bilježeni u području 2θ kutova od 4 do 50°. Za prikupljanje i obradu podataka korišten je programski paket *Philips X'Pert Graphics &Identify*.[61]

3.5.2. Difrakcijski pokusi u jediničnim kristalima te postupak rješavanja i utočnjavanja strukture

Jedinični kristali pripravljenih β-diketonatnih koordinacijskih spojeva pričvršćeni su na staklenu nit dvokomponentnim ljepilom. Uzorak je učvršćen na goniometarsku glavu te postavljen na *Xcalibur 3 Kappa CCD** četverokružni difraktometar proizvonača *Oxford diffraction*. Kao izvor zračenja upotrebljena je rentgenska cijev s molibdenskom anodom pri radnom naponu od 50 kV i struji jakosti 40 mA. Valna duljina izlaznog zračenja iznosi MoK_α (λ = 0,71073 Å). Za prikupljanje i obradu eksperimentalnih podataka korišten je programski paket *CrysAlisPro 171.37.35.*[62] Metodom difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu određene su molekulske i kristalne strukture spojevima **1a–4c, 5a, 6a, 7a, 7b, 8a, 9a, 9b** te **11a–17a**, a za njihovo rješavanje i utočnjavanje korišteni su programi *SHELXT*[63] i *SHELXL*[64] u vizualnom sučelju programa Olex-2.1.[65] Za analizu i vizualizaciju riješene kristalne strukture korišten je program Mercury 3.10.3.[66]

3.5.3. Ostale instrumentne metode

CHN analiza

CHN analiza priređenih produkata provedena je na Perkin-Elmer 2400 serije II CHNS analizatoru, u Laboratoriju za analitičku kemiju, Instituta Ruđer Bošković.

IR spektroskopija

IR spektri snimljeni su FT-IR spektrometrom Spectrum Two, proizvođača PerkinElmer, ATR tehnikom. Uzorci su prethodno usitnjeni u ahatnom tarioniku te naneseni na dijamantnu ćeliju. Valni brojevi su izraženi u cm^{-1}, a područje snimanja obuhvaća interval od 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1}.

3.6. Teorijsko određivanje molekulskih elektrostatskih potencijala

Molekulski elektrostatski potencijali izračunati su na optimiziranim geometrijama priređenih koordinacijskih spojeva, a za optimizaciju molekulskih geometrija korištena je DFT[67] metoda te B3LYP[68] funkcionali s Grimmeovim disperznim korekcijama (D3[69]) te Def2-TZVP[70] osnovnim skupom. Računi su provedeni računalnim programom Gaussian16.[71] Mape molekulskih elektrostatskih potencijala vizualizirane su u programu GaussView6.[72] Vrijednosti molekulskih elektrostatskih potencijala u danoj točki na plohi izoelektronske gustoće (0,002 a.u.) određene su kao elektrostatska potencijalna energija koju bi pozitivni jedinični naboj posjedovao u toj točki.

Polazne geometrije na kojima su provedeni DFT računi dobivene su na temelju dva različita pristupa. Prvi pristup uključivao je izuzimanje pojedinih molekula iz eksperimentalno određenih kristalnih struktura te modificiranje udaljenosti između vodika i heteroatoma kako bi odgovarale vrijednostima dobivenim neutronskom difrakcijom (1,089 Å C–H; 1,015Å N–H; 0,993Å O–H).[73] U spojevima koji u sebi sadrže $–CF_3$ skupine izvršena je zamjena eksperimentalno određenih geometrija navedenih skupina s idealiziranom tetraedarskom geometrijom (duljina C–F veza iznosi 1,35Å).

Drugi pristup, korišten za generiranje polaznih geometrija spojeva **1a**–**10b**, temeljen je na korištenju spoznaja o očekivanoj koordinaciji liganada oko metalnog centra te zamjenom liganda, metalnog centra ili $–CH_3$ skupina u β-diketonatnim ligandima $–CF_3$ skupinama na način opisan u sljedećim poglavljima.

*3.6.1. DFT računi provedeni na produktima s **4-pym** i **4-quz** ligandima*

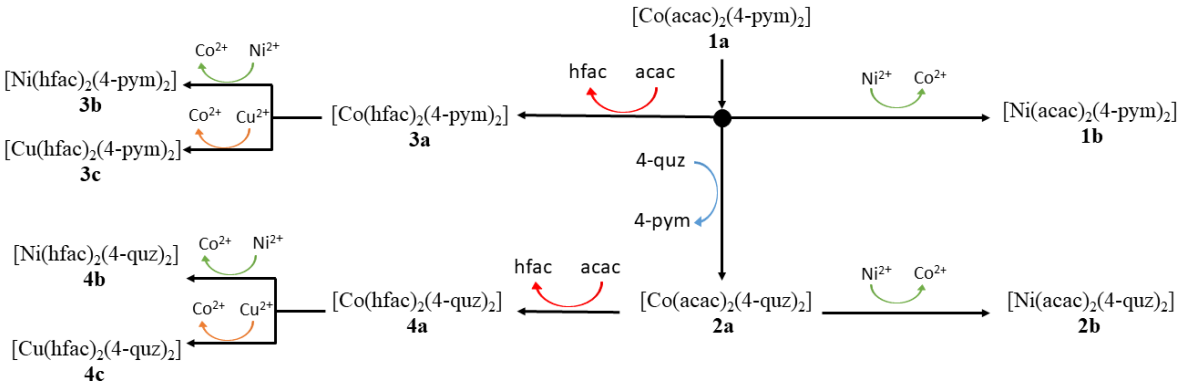
Oba opisana pristupa iskorištena su za dobivanje polaznih geometrija spojeva **1a**–**4c**.

Polazne geometrije korištenih **4-pym** i **4-quz** liganada te polaznih β-diketonatnih koordinacijskih spojeva **M1a** i **M3c** dobivene su izuzimanjem pojedinačne molekule iz kristalnih struktura preuzetih iz baze podataka CSD. Optimizirane geometrije navedenih spojeva iskorištene su kako bi se generiralo polazne geometrije sukladno smjernicama drugog pristupa na sljedeći način:

Polazne geometrije spoja $[Co(acac)_2(4\text{-pym})_2]$ (**1a)** dobivene su na način da su se molekule vode u optimiziranoj geometriji koordinacijskog spoja **M1a** zamjenilie s prethodno optimiziranom geometrijom **4-pym** liganda. Kako bi se bolje ispitalo koja je najbolja

orijentacija **4-pym** liganda, generirano je nekoliko početnih geometrija koje se međusobno razlikuju prema torzijskom kutu kojim je opisana rotacija liganda s obzirom na ekvatorijalnu ravninu definiranu metalnim centrom te *β*-diketonatnim atomima kisika. Za generiranje polaznih geometrija ostalih spojeva uzeta je ona optimizirana geometrija $[Co(acac)_2(4\text{-pym})_2]$ (**1a**) derivata koja je odgovarala minimumu s najmanjom energijom. Polazna geometrija spoja $[Co(acac)_2(4\text{-quz})_2]$ (**2a)** generirana je na način da su u optimiziranu geometriju spoja **1a** uvedene optimizirane geometrije **4-quz** umjesto **4-pym** liganada. Polazna geometrija spojeva **1b** i **2b** generirana je zamjenom iona metala u optimiziranim geometrijama spojeva **1a** i **2a**.

Polazna geometrija spojeva $[Co(hfac)_2(4\text{-pym})_2]$ (**3a)** i $[Co(hfac)_2(4\text{-quz})_2]$ (**4a)** generirana je zamjenom $–CH_3$ skupina s $–CF_3$ skupinama u spojevima **1a** i **2a**. Polazna geometrija spojeva **3b** i **3c** te **4b** i **4c** generirana je zamjenom iona metala u optimiziranim geometrijama spojeva **3a** i **4a**, Co^{2+} s Ni^{2+} (**3b**, **4b)** te Cu^{2+} (**3c_N, 4c_N**), (slika 3.6.1).



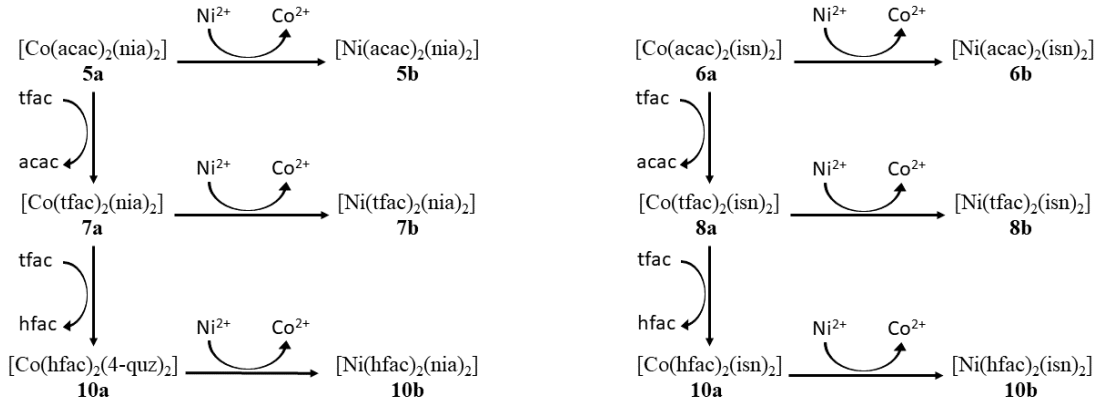
Slika 3.6.1. Shematski prikaz postupka kojim su generirane početne geometrije očekivanih produkata **1a**–**4c**. Optimizirana geometrija iz svakog prethodnog koraka iskorištena je kao polazna geometrija za iduću optimizaciju nakon uvođenja strukturnih izmjena (zamjena iona metala (Co^{2+} s Ni^{2+} i Cu^{2+}) , $–CH_3$ skupina $–CF_3$ skupinama, te **4-pym** liganada s **4-quz** ligandima).

Za generiranje polazne geometrije preostalih koordinacijskih spojeva Cu^{II} gdje se Jahn-Tellerov efekt očituje u veznim duljinama prema aksijalno koordiniranim *β*-diketonatnim atomima kisika uzeta je optimizirana geometrija spoja $[Cu(hfac)_2(H_2O)_2]$ (**M3c**) u kojoj su molekule vode zamjenjene optimiziranim geometrijama spojeva **4-pym** (**3c_O**) i **4-quz (4c_O)**.

3.6.2. Računalni detalji vezani uz koordinacijske spojeve s nikotinamidom(nia) i izonikotinamidom(isn)

Za ovu klasu spojeva (**5a**–**10b**) vrijednosti MEP su izračunate za optimizirane strukture dobivene iz eksperimentalno određenih polaznih geometrija (**5a**, **6a**, **7a**, **7b**, **8a**, **9a**, **9b**) modificiranih na prethodno opisan način te na geometrijama generiranim zamjenom metalnog centra ili odgovarajućih skupina (npr. liganada ili vrste supstituenata na β-diketonatnim ligandima) u prethodno optimiziranim geometrijama sličnih spojeva.

Polazne geometrije korištenih **nia** i **isn** liganada te spoja **M1a** dobivene su izuzimanjem pojedine molekule iz kristalnih struktura preuzetih iz baze podataka CSD. Polazne geometrije spojeva $[Co(acac)_2(isn)_2]$ (**5a**) te $[Co(acac)_2(nia)_2]$ (**6a**) dobivene su na način da su se molekule vode u optimiziranoj geometriji koordinacijskog spoja **M1a** zamjenile s prethodno optimiziranom geometrijom **nia** i **isn** liganada.. Za generiranje geometrija navedenih derivata torzijski kut između liganda i ravnine definirane metalnim centrom te β-diketonatnim kisicima preuzet je iz optimizirane geometrije spoja $[Co(acac)_2(4\text{-pym})_2]$ (**1a**) koja odgovara minimumu s najmanjom energijom. Polazne geometrije spojeva **7a** i **8a** te **9a** i **10a** generirane su na način da su $–CF_3$ skupine uvedene umjesto $–CH_3$ skupina u optimiziranoj geometriji spojeva **5a** i **6a**. Polazne geometrije spojeva **5b**–**10b** generirane su zamjenom metalnog centra u optimiziranoj geometriji Co^{II} analogona (slika 3.6.2). Za sve spojeve koji u sebi sadrže nikotinamid kao ligand (**5a**, **5b**, **7a, 7b** i **10a, 10b**) generirane su ukupno dvije geometrije s različitim torzijskim kutevima same amidne skupine.



Slika 3.6.2. Shematski prikaz postupka kojim su generirane početne geometrije očekivanih produkata **5a**–**10b**. Optimizirana geometrija iz svakog prethodnog koraka iskorištena je kao polazna geometrija za iduću optimizaciju nakon uvođenja strukturnih izmjena (zamjena iona metala (Co^{2+} s Ni^{2+}) te $–CH_3$ skupina $–CF_3$ skupinama).

3.6.3. Računalni detalji vezani uz koordinacijske spojeve s 3-halopiridinskim, halopirazinskim te 5-brompirimidinskim ligandima

Polazne geometrije spojeva priređenih s 3-halopiridinskim (**11a**–**13b**), halopirazinskim (**14a**–**16b**) ligandima te s 5-brompiridinskim ligandima (**17a**) dobivene su izuzimanjem pojedinačnih molekula iz kristalnih struktura priređenih spojeva.

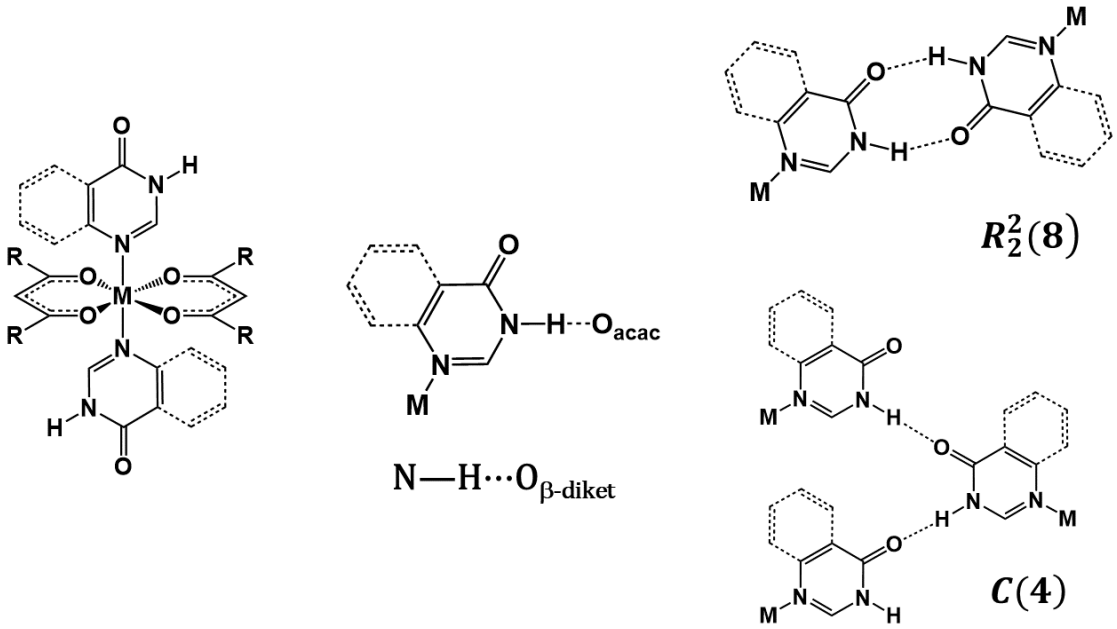
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

β-diketonatni sustavi s Co^{II}, Ni^{II} i Cu^{II} izabrani su u svrhu provedbe ovog istraživanja s obzirom na to da je njihova koordinacijska kemija relativno dobro izučena te je nastanak produkata s oktaedarskom geometrijom očekivan, dok je trans razmještaj liganada vjerojatan (pogledati poglavlje 2.2). Za uvođenje željene funkcionalne skupine u strukturu ciljanih produkata korišteni su ligandi pirimidin-4-on (spojevi **1a, 1b, 3a**, **3b** i **3c**) i kinazolin-4-on (spojevi **2a, 2b, 4a, 4b** i **4c**) kako bi se uvela laktamska skupina te nikotinamid (spojevi **5a, 5b**, **7a, 7b, 9a** i **9b**) i izonikotinamid (spojevi **6a, 6b**, **8a, 8b**, **10a** te **10b**) kako bi se uvela amidna skupina. Za izučavanje postojanosti sintona ostvarenih halogenskim vezama izabrani su sintoni ostvareni X···X interakcijama tipa-II s obzirom na to da je ova vrsta interakcija još uvijek relativno slabo istražena. Kao ligandi korišteni za uvođenje halogenog atoma u strukturu ciljanih produkata korišteni su 3-halopiridini (spojevi **11a**–**13b**), halopirazini (spojevi **14a**–**16b**) te 5-brompirimidin (**17a**).

Vrijednosti MEP izračunate su na optimiziranim geometrijama priređenih spojeva dobivenih izdvajanjem zasebnih molekula iz eksperimentalno određenih kristalnih struktura te oprimizacijom istih DFT metodom kako bi se procijenila donorska i akceptorska snaga funkcionalnih skupina te pokušalo iste povezati s ostvarenim supramolekulskim sintonima. Spojevima **1a**–**10b** izračunate su vrijednosti MEP i na optimiziranim geometrijama dobivenim optimizacijom geometrija generiranih na način opisan u poglavljima 3.5.1 te 3.5.2. kako bi se utvrdila mogućnost korištenja ove metode u svrhu predviđanja ishoda supramolekulskih sinteza.

4.1. Sinteza i strukturna karakterizacija produkata s laktamskom skupinom

U izučavanim sustavima vodikove veze mogu se ostvariti između donora iz laktamske skupine te dva potencijalna akceptora, atoma kisika iz laktamske skupine i atoma kisika iz *β*-diketonatnih liganada. Sukladno tome, u ovim sustavima moguće je ostvarivanje sintona s $R_2^2(8)$ te *C*(4) motivima ukoliko dođe do uspostavljanja vodikovih veza između donora i akceptora iz laktamskih skupina te narušavanje istih ukoliko nastanu vodikove veza između donora u laktamskim skupinama i akceptora u *β*-diketonatnim ligandima (slika 4.1.1).



Slika 4.1.1. Očekivana molekulska geometrija konačnih produkata (lijevo), te supramolekulski sintoni koji se mogu ostvariti u izučavanim sustavima: Diskretne vodikove veze N–H···O$_{\beta\text{-diket}}$ između donora u laktamskim skupinama te akceptora u *β*-diketonatnim ligandima (sredina) te sintoni s motivom prstena $R_2^2(8)$ ili lanca *C*(4) između donora i akceptora u laktamskim skupinama (desno).

Pretpostavka na kojoj se temelji istraživanje je ta da će postojanost laktamskih sintona u priređenim sustavima ovisiti o razlici akceptorske snage između atoma kisika u laktamskoj skupini i atoma kisika u *β*-diketonatnim ligandima te o steričkoj zaklonjenost atoma kisika u *β*-diketonatnim ligandima. Korištena klasa spojeva omogućava dva različita pristupa za optimizaciju parametara sustava kako bi se postojanost laktamskih sintona povećala. Pristup (***I***) temelji se na korištenju sterički zahtjevnijih **4-quz** liganada kako bi se zasjenili akceptori na *β*-diketonatnim ligandima, dok se pristup (***II***) temelji na korištenju **hfac** *β*-diketonatnih

liganada u kojima je akceptorska snaga atoma kisika smanjena uvođenjem elektron-odvlačećih $–CF_3$ skupina u strukturu.

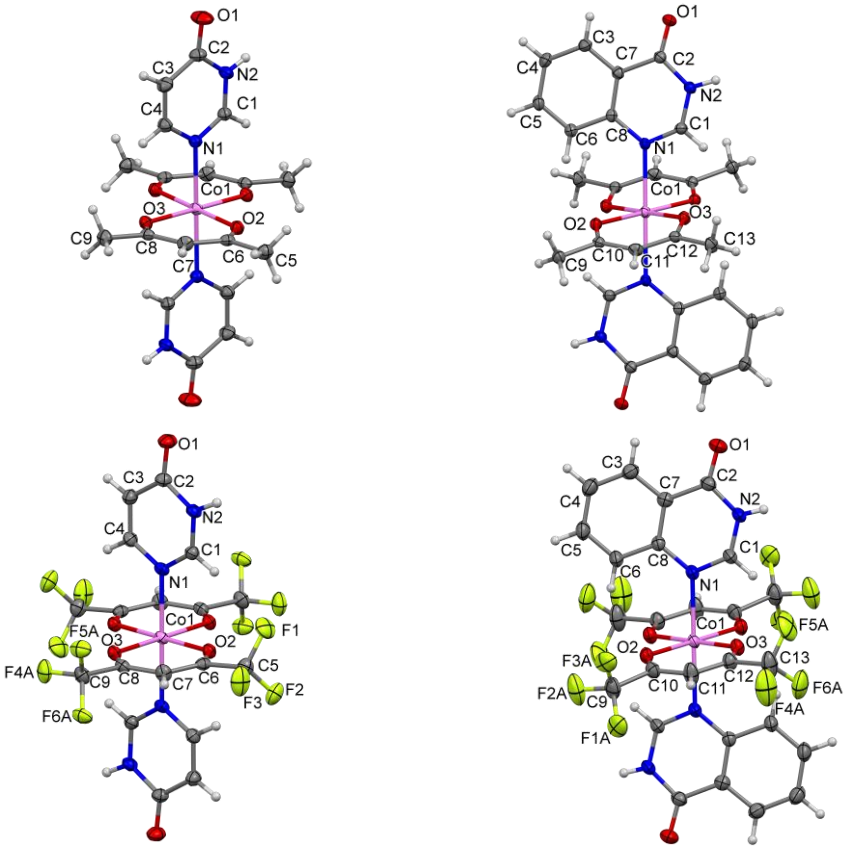
Vrijednosti MEP za navedenu klasu spojeva izračunate su na optimiziranim geometrijama spojeva **1a**–**4c.** Polazne geometrije dobivene su korištenjem dva različita pristupa. Prvi pristup uključuje izuzimanje molekulskih geometrija iz kristalnih struktura. Drugi pristup se temelji na generiranju polaznih geometrija zamjenom metalnih centara, liganada te supstitucijom $–CH_3$ skupina $–CF_3$ skupinama u β-diketonatnim ligandima u optimiziranim strukturama sličnih spojeva. Izračunate vrijednosti MEP iskorištene su kako bi se procijenilo jakost donora i akceptora vodikovih veza prisutnih u strukturi. Rezultati dobiveni optimizacijom geometrija izuzetih iz kristalnih struktura su iskorišteni kako bi se odredilo postoji li korelacija dobivenih vrijednosti MEP s opaženim supramolekulskim sintonima. Računi vrijednosti MEP na optimiziranim geometrijama dobivenim optimizacijom generiranih geometrija spojeva **1a**–**4c** provedeni su kako bi se pokušalo procijeniti uspješnost predloženih pristupa za optimizaciju supramolekulske sinteze.

4.1.1. Osvrt na sinteze i molekulske geometrije priređenih spojeva

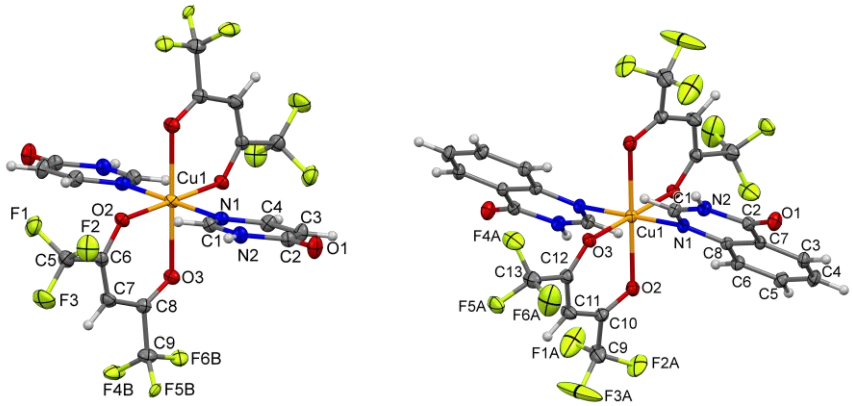
Sinteze svih produkata s pirimidin-4-onom (**4-pym**) su uspješno provedene pri sobnoj temperaturi, dok je za sintezu produkata s kinazolin-4-onom (**4-quz**) bilo potrebno provoditi rekacije nekoliko sati pri povišenoj temperaturi. Prema tome može se zaključiti da korištenje sterički zahtjevnijih liganada ujedno otežava i samu sintezu konačnog produkta.

Unatoč raznim sintetskim pokušajima (otopinski, solvotermalni, mehanokemijski) koordinacijski spojevi Cu^{II} s pentan-2,4-dionom nisu uspješno priređeni. Ukoliko se osvrnemo na rezultate pretrage baze podataka CSD za *β*-diketonatne koordinacijske spojeve Co^{II}, Ni^{II} te Cu^{II} (poglavlje 2.2) možemo zaključiti da postoji značajna razlika u koordinacijskoj kemiji Cu^{II} u odnosu na Co^{II} i Ni^{II} te su kod Cu^{II} učestali produkti s koordinacijskim brojem manjim od 6. Nadalje, rezultati pretrage Baze podataka CSD ukazuju na to da su koordinacijski spojevi Cu^{II} s **hfac** ligandima učestaliji od onih s **acac** ligandima. Spojevi Cu^{II} s **hfac** ligandima uglavnom tvore oktaedarske molekulske geometrije, dok spojevi s **acac** ligandima preferencijalno tvore produkte s nižim koordinacijskim brojevima (K.B. 4 te K.B. 5). Ovi rezultati bi mogli ukazivati na to da kod sinteze koordinacijskih spojeva s Cu^{II} odabir *β*-diketonatnih liganada značajno utječe i na uspješnost same sinteze kao i na najizgledniji koordinacijski broj koji se može ostvariti. Također postoji mogućnost da korištenje *β*-diketonatnih liganada kojima je elektronska gustoća na donorskim atomima kisika osiromašena uvođenjem elektron-izvlačećih funkcionalnih skupina u strukturu liganda pogoduje nastanku produkata s većim koordinacijskim brojevima (K.B. 5 te K.B. 6).

Priređeni produkti s Co^{II} (**1a**, **2a**, **3a** i **4a**) i Ni^{II} (**1b**, **2b**, **3b** i **4b**) imaju željenu molekulsku geometriju. Ovi spojevi imaju oktaedarsku strukturu u kojoj *β*-diketonatni ligandi zauzimaju ekvatorijalne položaje, a ligandi s laktamskom skupinom aksijalne (slika 4.1.2). Priređeni koordinacijski spojevi Cu^{II} također imaju željenu oktaedarsku strukturu koja je izdužena zbog Jahn-Telerovog učinka. No, kod ovih derivata laktamski ligandi zauzimaju ekvatorijalne položaje te se međusobno nalaze u *trans* razmještaju, dok se *β*-diketonatni atomi kiska nalaze na preostala dva ekvatorijalna položaja te u aksijalnim položajima (slika 4.1.3). Geometrijski parametri koordinacijske sfere oko metala (vezne udaljenosti i kutevi) za produkte **1a** te **2b**–**4c** nalaze se u tablici D2, a za produkte **1b** i **2a** u tablici D3.



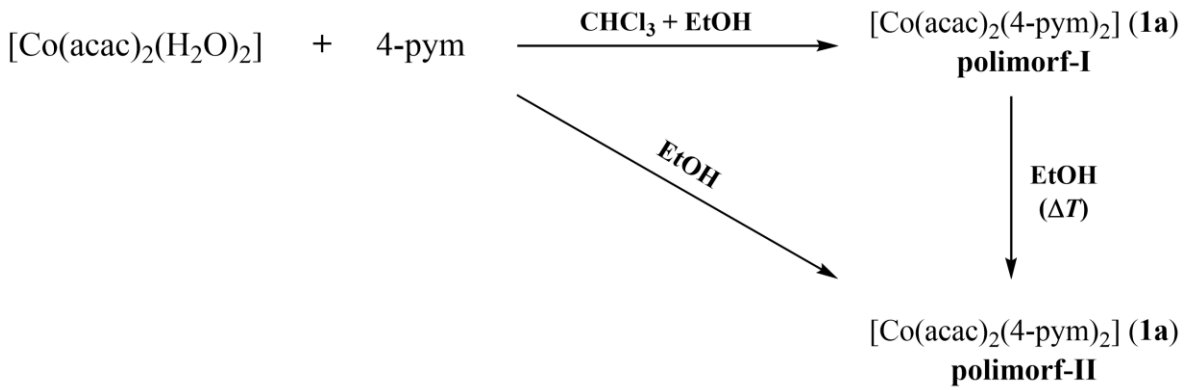
Slika 4.1.2. Prikazi vibracijskih elipsoida predstavnika spojeva $[M(acac)_2(4\text{-pym})_2]$ (**1a** i **1b**) (gore lijevo); $[M(acac)_2(4\text{-quz})_2]$ (**2a** i **2b**) (gore desno); $[M(hfac)_2(4\text{-pym})_2]$ (**3a** i **3b**) (dolje lijevo); $[M(hfac)_2(4\text{-quz})_2]$ (**4a** i **4b**) (dolje desno); **M** = Co^{II} (**a**), Ni^{II} (**b**), Cu^{II} (**c**). Vibracijski elipsoidi atoma odgovaraju 30% vjerojatnosti nalaženja elektronske gustoće.



Slika 4.1.3. Prikazi vibracijskih elipsoida spojeva $[Cu(hfac)_2(4\text{-pym})_2]$ (**3c**) **(**lijevo), $[Cu(hfac)_2(4\text{-quz})_2]$ (**4c**) **(**desno). Vibracijski elipsoidi atoma odgovaraju 30% vjerojatnosti nalaženja elektronske gustoće.

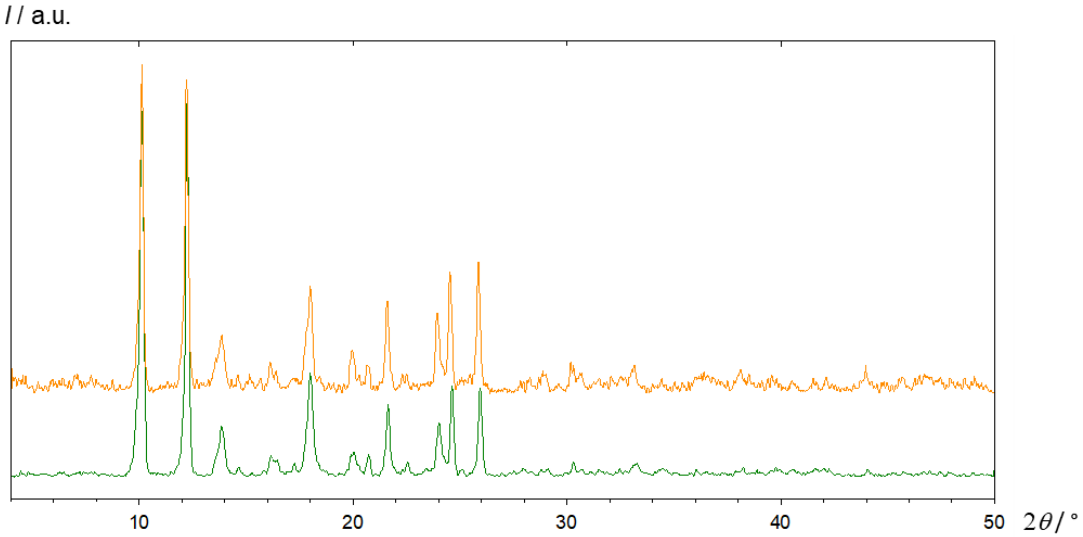
*4.1.2. Kristalne strukture i opaženi sintoni u spojevima [M(acac)$_2$(4-pym)$_2$](**1a** i **1b**)*

Spoj **1a** (M = Co^{II}) tvori dva polimorfa, **polimorf-I** (**1a**–**I**) odgovara narančastim kristalima izoliranim iz smjese kloroforma i etanola, dok **polimorf-II** (**1a**–**II**) odgovara ljubičastom praškastom produktu izoliranom iz čistog etanola. **Polimorf-II** također nastaje prekristalizacijom **polimorfa-I** iz vrućeg etanola (slika 4.1.4). Kod spoja **1b** (M = Ni^{II}) nije uočen nastanak polimorfa.



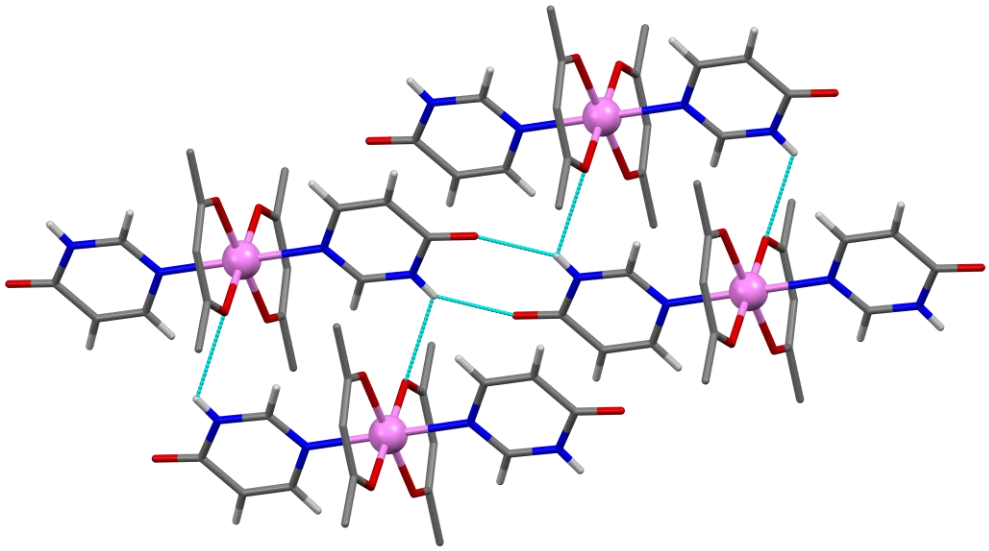
Slika 4.1.4. Shematski prikaz priprave **polimorfa-I** i **polimorfa-II** spoja **1a**.

Jedinični kristali **polimorfa-II** (**1a**–**II**) zadovoljavajuće kvalitete za određivanje kristalne strukture difrakcijom rentgenskog zračenja u jediničnom kristalom nisu uspješno priređeni. Međutim, usporedbom difraktograma praha navedenog polimorfa te difraktograma praha spoja **1b** može se zaključiti da su navedeni produkti izostrukturni (slika 4.1.5).



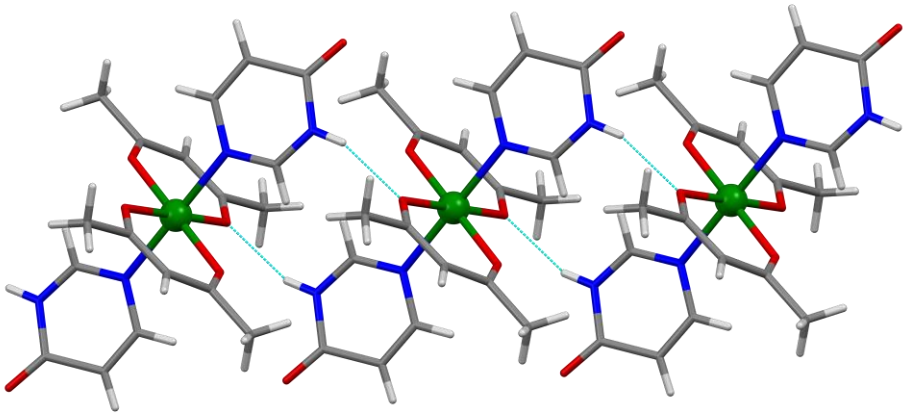
Slika 4.1.5. Difraktogrami praha **polimorfa-II** [Co(acac)$_2$(4-pym)$_2$] (**1a**–**II**) narančasto, [Ni(acac)$_2$(4-pym)$_2$] (**1b**) zeleno.

Polimorf-I (1a–I) kristalizira u prostornoj grupi $P\ \bar{1}$, dok spoj **1b** te **polimorf-II** kristaliziraju u prostornoj grupi $P\ 2_1/n$. Ostvareni supramolekulski sintoni u strukturi **polimorfa-I** (**1a–I**) značajno se razlikuju od supramolekulskih sintona ostvarenih u strukturama **polimorfa-II** (**1a–II**) te spoja **1b**. U strukturi **polimorfa-I** (**1a–I**) gradivne jedinke se povezuju u 2D supramolekulske mreže bifrukiranim vodikovim vezama ostvarenim između donora iz laktamske skupine te dvaju akceptora, jednog iz laktamske skupine i drugog iz β-diketonatnog liganda. N–H···$O_{\mathbf{4\text{-}pym}}$ vodikove veze ostvarene između dvaju laktamskih skupina tvore očekivani $R_2^2(8)$ motiv prstena, a N–H···$O_{\mathbf{acac}}$ vodikove veze tvore $R_2^2(12)$ motiv prstena (slika 4.1.6).

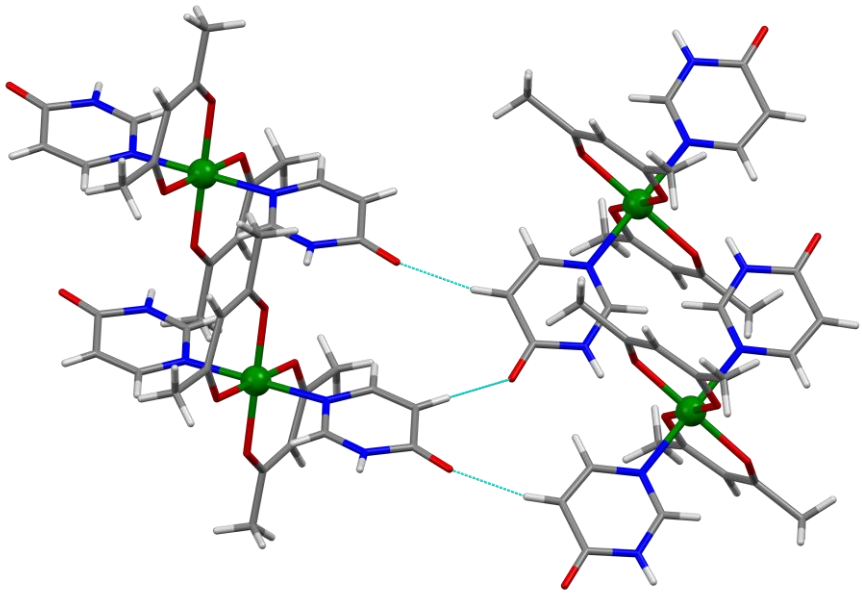


Slika 4.1.6. $R_2^2(8)$ motiv prstena ostvaren N–H···$O_{\mathbf{4\text{-}pym}}$ vodikovim vezama te $R_2^2(12)$ motiv prstena ostvaren N–H···$O_{\mathbf{acac}}$ vodikovim vezama koji povezuju gradivne jedinke u strukturi **polimorfa-I** spoja $[Co(acac)_2(4\text{-pym})_2]$ (**1a-I**) u 2D supramolekulske mreže. Atomi dušika označeni su plavom bojom, atomi kisika crvenom a atomi vodika bijelom.

U kristalnoj strukturi produkta **1b** ostvaruju se N–H···$O_{\mathbf{acac}}$ vodikove veze koje tvore $R_2^2(12)$ motiv prstena preko kojih se gradivne jedinke povezuju u 1D supramolekulske lance (slika 4.1.7). Kisik iz laktamske skupine tvori C–H···$O_{\mathbf{4\text{-}pym}}$ vodikove veze te ostvaruje *C*(4) motiv lanca (slika 4.1.8) koji dalje povezuje 1D supramolekulske lance u 2D supramolekulske mreže.



Slika 4.1.7. $R_2^2(12)$ motiv prstena ostvaren N–H···O_{acac} vodikovim vezama koji povezuje gradivne jedinke [Ni(acac)$_2$(4-pym)$_2$] (**1b**) u 1D supramolekulske lance. Atomi dušika označeni su plavom bojom, atomi kisika crvenom a atomi vodika bijelom.



Slika 4.1.8. *C*(4) motiv lanca ostvaren C–H···$O_{4\text{-}pym}$ vodikovim vezama u strukturi produkta [Ni(acac)$_2$(4-pym)$_2$] (**1b**) koji zajedno s $R_2^2(12)$ motivom prstena ostvarenim N–H···O_{acac} vodikovim vezama povezuje gradivne jedinke u 2D supramolekulske mreže. Atomi dušika označeni su plavom bojom, atomi kisika crvenom a atomi vodika bijelom.

Prema parametrima vodikovih veza koje se ostvaruju u strukturama spojeva **1a**–**I** te **1b** (tablica 4.1.1.) može se zaključiti da se jače vodikove veze ostvaruju u kristalnoj strukturi spoja $[Ni(acac)_2(4\text{-pym})_2]$ (**1b**).

Tablica 4.1.1. Geometrijski parametri vodikovih veza za koordinacijske spojeve **1a-I** i **1b**

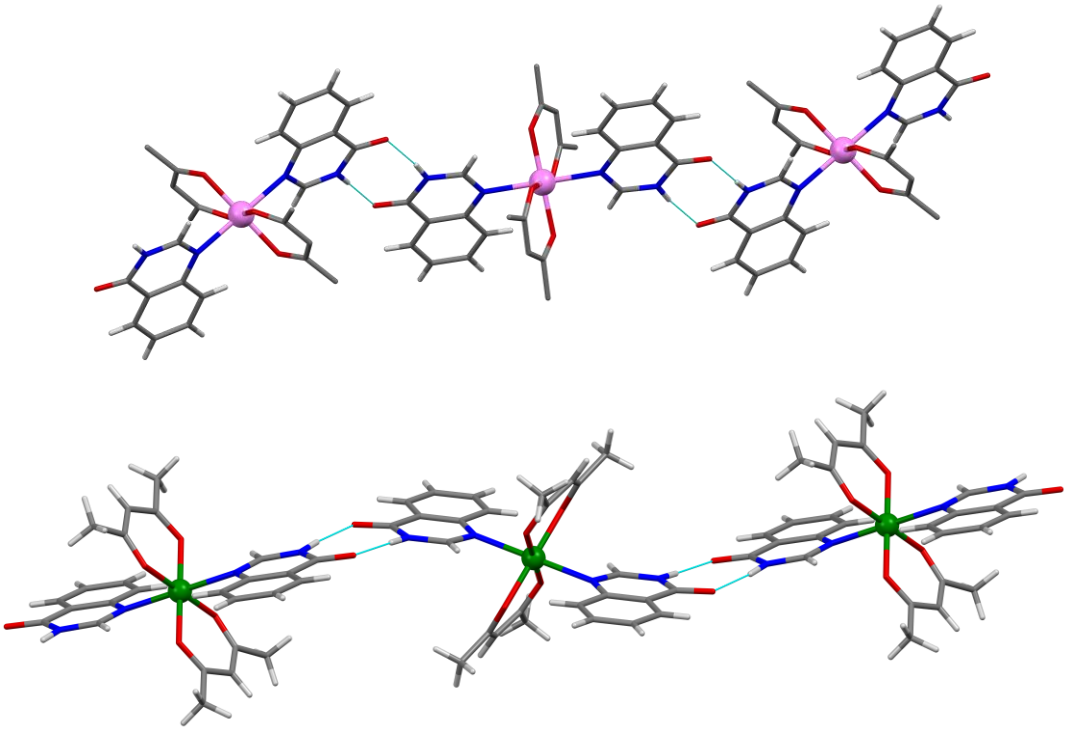
Spoj	**H-veza**	***d*(D–H) / Å**	***d*(H···A) / Å**	***d*(D···A) / Å**	**∠(D–H···A) / °**
1a-I	N2–H2···O1$_{4\text{-pym}}^{i}$	0,837(14)	2,293(17)	3,049(2)	150(2)
	N2–H2···O2$_{acac}^{ii}$	0,837(14)	2,557(19)	3,081(2)	122(2)
1b	N2–H2···O3$_{acac}^{iii}$	0,86	2,06	2,846(8)	156(5)
	C3–H3···O1$_{4\text{-pym}}^{iv}$	0,93	2,26	3,164(11)	165(4)
	N4–H4···O5$_{acac}^{v}$	0,86	2,06	2,857(7)	153(5)
	C12–H12···O4$_{4\text{-pym}}^{iv}$	0,93	2,19	3,104(11)	168(4)

Simetrijski operatori: (*i*) 2–*x*, –*y*, 1–*z*, (*ii*) 1–*x*, 1–*y*, 1–*z*, (*iii*) *x*, 1+*y*, *z*, (*iv*) –*x*+3/2, *y*–1/2, –*z*+1/2 (*v*) 2–*x*, 2–*y*, 1–*z*

Kako je bilo prije navedeno, gradivne jedinke vrste $[M(acac)_2(4\text{-pym})_2]$ su najmanje izgledni kandidati za uspješan prijenos željenih laktamskih sintona u istraživanoj klasi *β*-diketonatnih spojeva, stoga ovi rezultati i nisu toliko iznenađujući. Prema dobivenim podacima može se zaključiti da formiranje neutralnog produkta nije dovoljno da se narušavajući učinak *β*-diketonatnih liganada na laktamske supramolekulske sintone u istraživanim sustavima umanji do te mjere da omogući njihov uspješan prijenos iz organskih u metalo-organske sustave. Također, može se zaključiti da je podešavanje parametara sustava nužno kako bi se povećala postojanost ciljanih sintona te u konačnici omogućio njihovo uspješno ostvarivanje u metalo-organskim sustavima.

*4.1.3. Kristalne strukture i opaženi sintoni u spojevima [M(acac)$_2$(4-quz)$_2$](**2a** i **2b**)*

Pristup ***I*** korišten za optimizaciju parametara istraživanih sustava podrazumijeva uporabu sterički zahtjevnijih liganada za uvođenje laktamske funkcionalne skupine u strukturu koji će posljedično jače sterički zasjeniti akcepotre u *β*-diketonatnim ligandima. Kao predstavnici ove klase spojeva priređeni su produkti **2a** (M = Co^{II}) te **2b** (M = Ni^{II}) s kinazolin-4-onom kao sterički zahtjevnijim analogonom pirimidin-4-ona. Kristalne strukture priređenih produkata značajno se razlikuju te spoj **2a** kristalizira u prostornoj grupi $P\,\bar{1}$ s dvije simetrijski neovisne molekule u jediničnoj ćeliji, dok spoj **2b** kristalizira u prostornoj grupi $C\,2/c$. Iako priređeni spojevi imaju različite kristalne strukture (tablica D1) u oba spoja uočen je vrlo sličan način povezivanja gradivnih jedinki u 1D supramolekulske lance $R_2^2(8)$ motivima ostvarenim N–H···O$_{\mathbf{4\text{-}quz}}$ vodikovim vezama između laktamskih skupina (slika 4.1.9). Geometrijski parametri ostvarenih vodikovih veza nalaze se u tablici 4.1.2. Zanimljivo je primijetiti da *β*-diketonatni atomi kisika uopće ne sudjeluju u supramolekulskim interakcijama, odnosno kristalno pakiranje je naizgled „slijepo“ na ove potencijalno i dalje dobre akceptore.



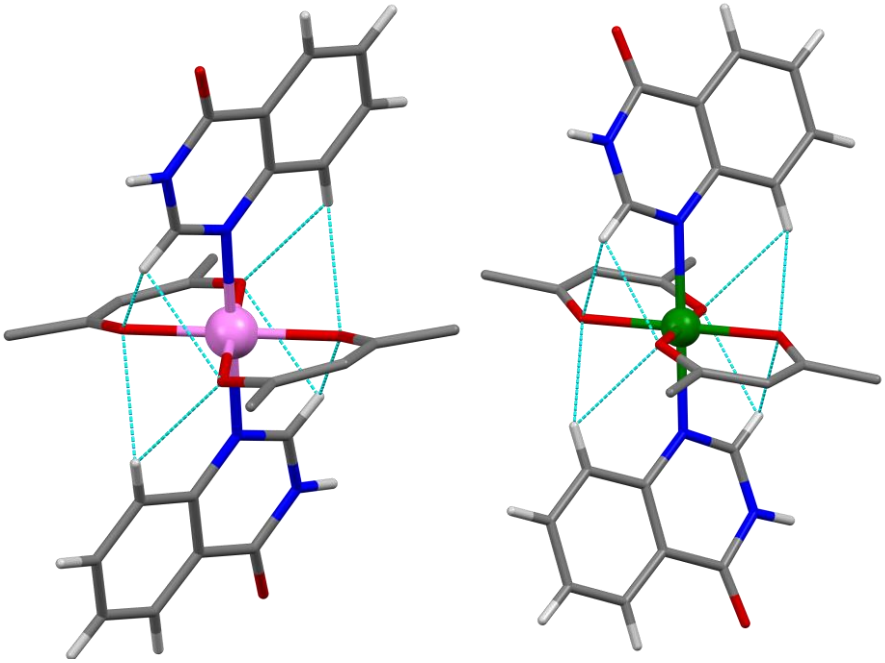
Slika 4.1.9. $R_2^2(8)$ motivi ostvareni N–H···O$_{4\text{-quz}}$ vodikovim vezama prisutni u spojevima [Co(acac)$_2$(4-quz)$_2$] (**2a**), gore; [Ni(acac)$_2$(4-quz)$_2$] (**2b**), dolje. Atomi dušika označeni su plavom bojom, atomi kisika crvenom a atomi vodika bijelom.

Tablica 4.1.2. Geometrijski parametri vodikovih veza za koordinacijske spojeve **2a** i **2b**

Spoj	H-veza	*d*(D–H) / Å	*d*(H···A) / Å	*d*(D···A) / Å	∠(D–H···A) / °
2a	N2–H2···O4^{i}	0,87	1,95	2,820(6)	173
	N4–H4···O1^{i}	0,86(2)	1,92(2)	2,779(6)	177(7)
2b	N2–H2···O1^{ii}	0,87(2)	1,93(2)	2,799(2)	174(3)

Simetrijski operatori: (*i*) –*x*, –*y*, 1–*z*, (*ii*) 1–*x*, *y*, –*z*+1/2

Postavlja se pitanje zašto *β*-diketonatni atomi kisika ne sudjeluju u supramolekulskim interakcijama. Pretpostavka korištenog pristupa je ta da će sterički veći ligand jače zakloniti akceptore u *β*-diketontnim ligandima koji se nalaze bliže metalnom ionu, dok se jakost i dostupnost donora i akcepotra u **4-quz** ligandima koji se nalaze na samoj periferiji molekule ne bi trebala značajno promijeniti. No, **4-quz** ligandi, unatoč tome što su sterički zahtjevniji analogoni **4-pym** liganada, su i dalje planarni te nemaju mogućnost poptunog steričkog zaklanjanja *β*-diketonatnih atoma kisika. Nadalje, koordiniranje **4-quz** liganada ne bi trebalo imati značajniji utjecaj na raspodjelu elektronske gustoće oko *β*-diketonatnih atoma kisika u odnosu na istu kod spojeva s **4-pym** ligandima (**1a** i **1b**). Detaljnijom analizom ostvarenih nekovalentnih interakcija utvrđeno je da nastaju unutarmolekulske C–H···$O_{\mathbf{acac}}$ vodikove veze između donora koji se nalaze na položajima 2 i 8 u kinazolinskim prstenima te *β*-diketonatnih atoma kisika (slika 4.1.10). Geometrijski parametri unutarmolekulskih vodikovih veza ostvarenih u spojevima **2a** i **2b** nalaze se u dodatku (tablica D7). Kombinacija ostvarenih unutarmolekulskih vodikovih veza te veće steričke zasjenjenosti *β*-diketonatnih atoma kisika kao i veće steričke zahtjevnosti korištenih građevnih jedinki doprinosi učinkovitosti ovog pristupa.

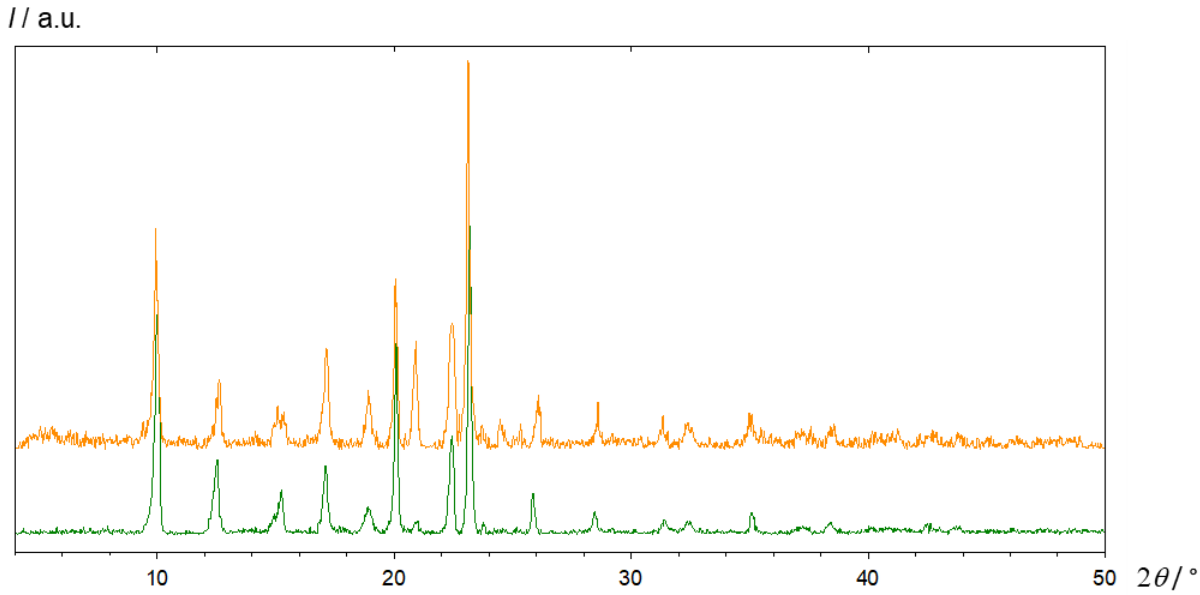


Slika 4.1.10. Unutarmolekulske vodikove veze u $[Co(acac)_2(4\text{-}quz)_2]$(**2a**) (lijevo) i $[Ni(acac)_2(4\text{-}quz)_2]$ (**2b**) (desno). Atomi dušika označeni su plavom bojom, atomi kisika crvenom a atomi vodika bijelom.

*4.1.4. Kristalne strukture i opaženi sintoni u spojevima [M(hfac)$_2$(4-pym)$_2$](**3a**, **3b** i **3c**)*

Pristup ***II*** korišten za optimizaciju parametara sustava podrazumijeva uporabu β-diketonatih liganada u kojima su $-CH_3$ skupine zamjenjene $-CF_3$ skupinama. Navedena zamjena trebala bi rezultati smanjivanjem elektronske gustoće oko atoma kisika u β-diketonatnim ligandima zbog prisustva elektron-odvlačećih skupina u strukturi liganda čime se efektivno smanjuje njihova akceptorska snaga. Uvođenje elektron-odvlačećih skupina u strukturu konačnih produkata može rezultirati i osiromašivanjem akceptora u **4-pym** ligandima no, za očekivati je da će taj efekt biti manje izražen s obzirom na to da su laktamski atomi kisika udaljeniji od $-CF_3$ skupina u odnosu na β-diketonatne atome kisika.

Kao i u prethodnoj klasi spojeva s **4-pym** ligandima, polimorfizam je ponovno uočen kod Co^{II} analogona odnosno spoja [Co(hfac)$_2$(4-pym)$_2$] (**3a**). **Polimorf-I** (**3a**–**I**) kristalizira iz smjese otapala etanol:kloroform:dietil-eter, dok **polimorf-II** (**3a**–**II**) kristalizira iz etanolne otopine te iz smjese otapala etanol:kloroform (1:10). Oba uočena polimorfa, **3a**–**I** i **3a**–**II** kristaliziraju kao narančasto obojeni igličasti kristali. Kristalna struktura polimorfa **3a**–**I** eksperimentalno je određena te je utvrđeno da je navedeni polimorf izostrukturan s produktom [Cu(hfac)$_2$(4-pym)$_2$] (**3c**). Spoj **3a** je okarakteriziran na temelju polimorfa **3a-II**, daljnja karakterizacija polimorfa **3a-I** nije provedena s obzirom da je opisanom metodom dobivena relativno malena količina produkta, nedostatna za adekvatnu karakterizaciju. Svi pokušaji da se priredi polimorf **3a-I** iz smjesa otapala s raznim omjerima etanola i kloroforma pri sobnoj temperaturi i uvjetima zagrijavanja uz refluks su završili neuspješno. Međutim, struktura polimorfa **3a-I** je ipak uključena u ovu doktrosku disertaciju jer nam daje vrijedne informacije o izučavanim sustavima. Daljnja istraživanja kako bi se utvrdio utjecaj otapala na nastajanje polimorfa spojeva **1a** i **3a** trenutno nisu provedena s obzirom na to da prevazilaze okvire ovog istraživanja. Struktura polimorfa **3a**–**II** nije eksperimentalno određena s obzirom da nisu priređeni jedinični kristali zadovoljavajuće kvalitete za provođenje eksperimenta difrakcije rentgenskog zračenja u jediničnom kristalu. Usporedbom difraktograma prahova priređenih produkata utvrđeno je da je navedeni polimorf izostrukuran s produktom [Ni(hfac)$_2$(4-pym)$_2$] (**3b**) (slika 4.1.11).



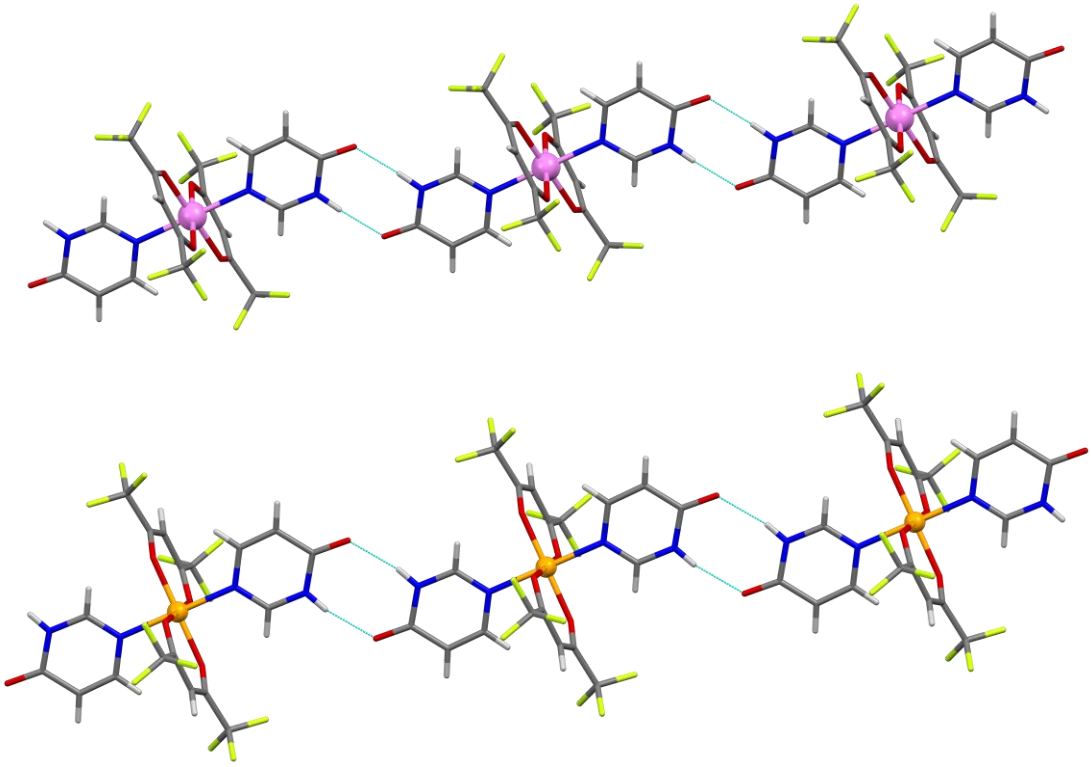
Slika 4.1.11. Difraktogrami praha, **polimorf-II** [Co(hfac)$_2$(4-pym)$_2$] (**3a-II**) narančasto, [Ni(hfac)$_2$(4-pym)$_2$] (**3b**) zeleno.

U kristalnim strukturama određenim za **polimorf-I** [Co(hfac)$_2$(4-pym)$_2$] (**3a**–**I**) i [Cu(hfac)$_2$(4-pym)$_2$] (**3c**) uočen je $R_2^2(8)$ motiv ostvaren N–H···O$_{4\text{-pym}}$ vodikovim vezama koji povezuje građevne jedinke u 1D supramolekulske lance (slika 4.1.12), dok je u strukturi produkta [Ni(hfac)$_2$(4-pym)$_2$] (**3b**) uočen motiv lanca *C*(4) ostvaren N–H···O$_{4\text{-pym}}$ vodikovim vezama koji povezuje građevne jedinke u 2D supramolekulske mreže (slika 4.1.13). Geometrijski parametri vodikovih veza nalaze se u tablici 4.1.3.

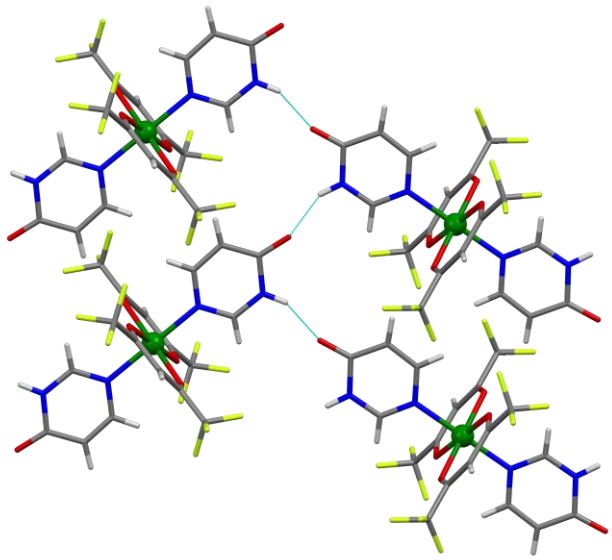
Tablica 4.1.3. Geometrijski parametri vodikovih veza za koordinacijske spojeve **3a**–**3c**

Spoj	**H-veza**	***d*(D–H) / Å**	***d*(H···A) / Å**	***d*(D···A) / Å**	**∠(D–H···A) / °**
3a	N2–H2···O1^{i}	0,88(2)	1,90(2)	2,773(3)	172(3)
3b	N2–H2···O1^{ii}	0,86	1,90	2,694(7)	152
3c	N2–H2···O1^{i}	0,85(2)	1,93(2)	2,768(2)	169(3)

Simetrijski operatori: (*i*) –*x*, –*y*, –*z*, (*ii*) 2–*x*, *y*+1/2, –*z*+1/2



Slika 4.1.12. Opaženi $R_2^2(8)$ motivi ostvareni N–H···$O_{4\text{-pym}}$ vodikovim vezama u kristalnim strukturama produkata [Co(hfac)$_2$(4-pym)$_2$] (**3a**) (gore); [Cu(hfac)$_2$(4-pym)$_2$] (**3c**) (dolje). Atomi dušika označeni su plavom bojom, atomi kisika crvenom a atomi vodika bijelom.



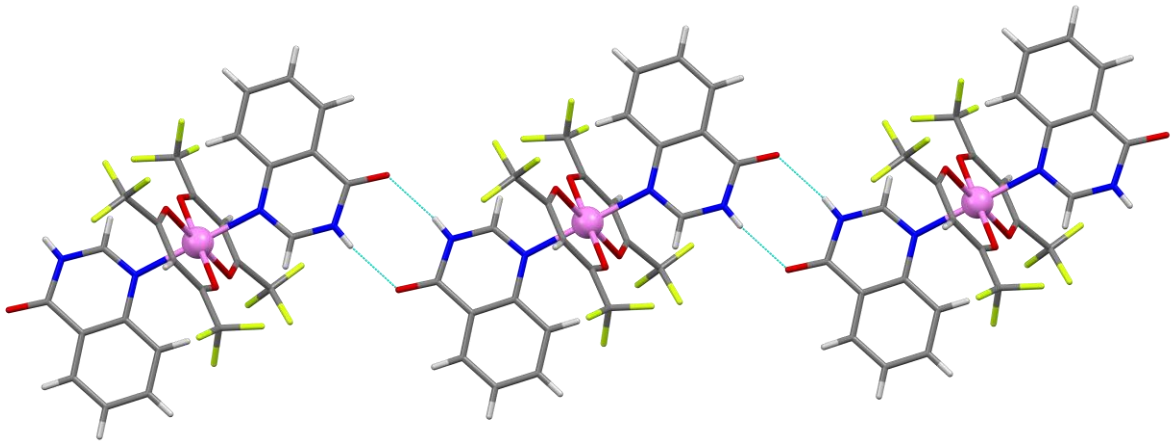
Slika 4.1.13. Opaženi *C*(4) motiv lanca ostvaren N–H···$O_{4\text{-pym}}$ vodikovim vezama u kristalnoj strukturi produkta [Ni(hfac)$_2$(4-pym)$_2$] (**3b**). Atomi dušika označeni su plavom bojom, atomi kisika crvenom a atomi vodika bijelom.

Unatoč tome što se ostvareni supramolekulski sintoni u ovoj klasi spojeva razlikuju, oba opažena sintona nastaju udruživanjem donora i akceptora laktamske skupine.

Usporedbom $[M(acac)_2(4\text{-pym})_2]$ i $[M(hfac)_2(4\text{-pym})_2]$ sustava možemo zaključiti da uvođenje $–CF_3$ skupina u β-diketonatne ligande ima dovoljan utjecaj na elektronsku gustoću oko susjednih atoma kisika u β-diketonatnom ligandu da vodikove veze počinju preferencijalno nastajati s akceptorom iz laktamske skupine, te ostvarivanje laktamskih supramolekulskih sintona postaje moguće. Također, korištenjem pristupa ***II*** dobiju se manje konzistentni rezultati u vidu ostvarenih supramolekulskih sintona od onih dobivenih korištenjem sterički zahtjevnijih liganada za uvođenje laktamske skupine (pristup ***I***). Supramolekulska fleksibilnost ovakvih sustava čini ih potencijalno zanimljivim kandidatima za daljnja istraživanja kako bi se utvrdili utjecaji reakcijskih uvjeta na ostvarene supramolekulske sintone.

*4.1.5. Kristalne strukture i opaženi sintoni u spojevima [M(hfac)$_2$(4-quz)$_2$](**4a**, **4b** i **4c**)*

U ovoj klasi spojeva kombinirana su oba pristupa (**I** i **II**) za optimizaciju supramolekulske sinteze. Koordinacijski spojevi vrste [M(hfac)$_2$(4-quz)$_2$] su izostrukturni (tablica D1), te je u svim strukturama uočen $R_2^2(8)$ (slika 4.1.14) motiv prstena ostvaren N–H···O$_{\mathbf{4\text{-}quz}}$ vodikovim vezama kao primarni supramolekulski sinton. Geometrijski parametri ostvarenih vodikovih veza nalaze se u tablici 4.1.4.



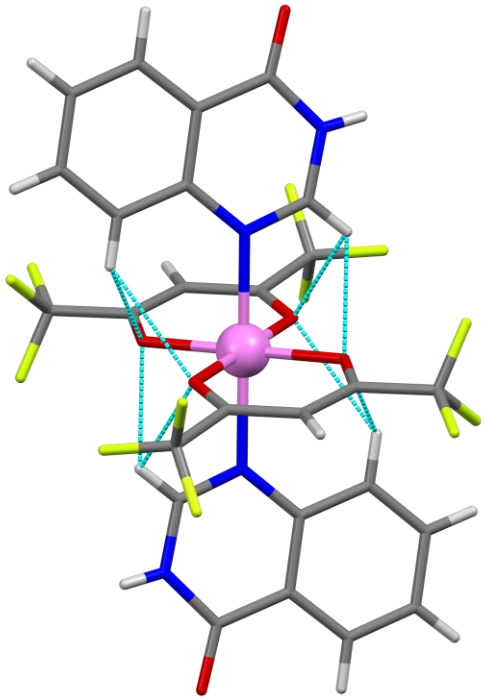
Slika 4.1.14. Opaženi supramolekulski sinton u spoju [Co(hfac)$_2$(4-quz)$_2$] (**4a**) Atomi dušika označeni su plavom bojom, atomi kisika crvenom a atomi vodika bijelom.

Tablica 4.1.4. Geometrijski parametri vodikovih veza za koordinacijske spojeve **4a**–**4c**

Spoj	H-veza	*d*(D–H) / Å	*d*(H···A) / Å	*d*(D···A) / Å	∠(D–H···A) / °
4a	N2–H2···O1^{i}	0,85(2)	1,98(2)	2,813(4)	168(4)
4b	N2–H2···O1^{ii}	0,86(2)	1,94(2)	2,804(7)	178(4)
4c	N2–H2···O1^{iii}	0,86(2)	1,93(2)	2,788(3)	175(4)

Simetrijski operatori: (*i*) 2–*x*, *y*+1/2, –*z*+1/2, (*ii*) 2–*x*, 2–*y*, 2–*z*, (*iii*) –*x*, 1–*y*, 1–*z*

Kao što je to bio slučaj kod koordinacijskih spojeva vrste [M(acac)$_2$(4-quz)$_2$], *β*-diketonatni atomi kisika ne sudjeluju u međumolekulskim interakcijama već ostvaruju unutarmolekulske C–H···O$_{\mathbf{acac}}$ vodikove veze s donorima iz **4-quz** liganda (slika 4.1.15). Geometrijski parametri ostvarenih unutarmolekulskih vodikovih veza nalaze se u dodatku, tablica D7.



Slika 4.1.15. Unutarmolekulske vodikove veze u spoju $[Co(hfac)_2(4\text{-}quz)_2]$ (**3a**).

S obzirom da su se oba korištena pristupa za optimizaciju parametara sustava kako bi se ostvarili željeni laktamski supramolekulski sintoni pokazala učinkovitima kada su korištena zasebno, nije iznenađujuće da se i njihovom kombinacijom uspješno ostvaruju željeni supramolekulski sintoni. Kao što je bio slučaj s koordinacijskim spojevima vrste $[M(acac)_2(4\text{-}quz)_2]$ (**2a** i **2b**) u ovoj klasi spojeva je konzistentno ostvaren $R_2^2(8)$ motiv prstena preko N–H···$O_{\mathbf{4\text{-}quz}}$ vodikovih veza.

4.1.6. Osvrt na kristalografske rezultate i budući tijek istraživanja

Osnovni cilj ovog istraživanja bio je utvrđivanje postojanosti izabranih supramolekulskih sintona koji se ostvaruju između laktamskih funkcionalnih skupina u metalo-organskim sustavima te postavljanje smjernica za supramolekulsku sintezu u metalo-organskim sustavima. Korištena klasa spojeva omogućila je primjenu dva različita pristupa za optimizaciju parametara sustava kako bi se postojanost laktamskih sintona povećala. Pristupa (***I***) temeljenog na korištenju sterički zahtjevnijih **4-quz** liganada kako bi se zasjenili akceptori na *β*-diketonatnim ligandima, te pristupa (***II***) temeljenog na korištenju **hfac** *β*-diketonatnih liganada u kojima je akceptorska snaga atoma kisika smanjena zbog prisustva elektron-odvlačećih $–CF_3$ skupina.

U kristalnim strukturama oba polimorfa spoja **1a** (**1a**–**I** i **1a**–**II**) te spoja **1b** uočene su $N–H\cdots O_{\mathbf{acac}}$ vodikove veze ostvarene između donora u laktamskim skupinama te akceptora u *β*-diketonatnim ligandima koje ukazuju na to da je narušavajući učinak akceptora u *β*-diketonatnim ligandima i dalje prisutan. Ovi rezultati nisu toliko začuđujući s obzirom na same pretpostavke istraživanja te činjenice da spojevi **1a** i **1b** sadrže *β*-diketonatne ligande u kojima je akceptorska snaga atoma kisika najveća te činjenice da **4-pym** ligandi slabije sterički zaklanjanju akceptore u *β*-diketonatnim ligandima u odnosu na **4-quz** ligande. Na temelju ovih rezultata bilo je moguće provesti daljnje istraživanje te utvrditi učinkovitost predloženih pristupa za optimizaciju parametara sustava kako bi se postojanost laktamskih sintona što više povećala. U kristalnoj strukturi spojeva **2a** i **2b** priređenih prema smjernicama pristupa ***I*** ostvareni su $R_2^2(8)$ supramolekulski sintoni ostvareni između donora i akceptora iz laktamskih skupina. Laktamski sintoni su također uspješno ostvareni u kristalnim strukturama spojeva **3a**, **3b** i **3c** priređenih prema smjernicama pristupa **II**. Ostvareni sintoni se ponešto razlikuju od sintona ostvarenih u spojevima **2a** i **2b**. U ovoj klasi spojeva uočen je i polimorfizam, kao što je to bio slučaj kod spojeva **1a** i **1b** također priređenih korištenjem **4-pym** liganada. U kristalnoj strukturi **polimorfa-II** (**3a**–**II**) te spoja **3b** uočeni su laktamski sintoni s $C(4)$ motivom, dok su u kristalnoj strukturi **polimorfa-I** (**3a**–**I**) te spoja **3c** uočeni sintoni s $R_2^2(8)$ motivom. Laktamski sintoni s oba uočena motiva ostvaruju se $N–H\cdots O_{4\text{-pym}}$ vodikovim vezama. Kombiniranjem smjernica pristupa ***I*** i pristupa ***II*** priređeni su spojevi **4a**, **4b** te **4c** u kojima su također ostvareni laktamski sintoni istovjetni onima ostvarenima u spojevima **2a** i **2b**. Pregled ostvarenih supramolekulskih sintona u kristalnoj strukturi spojeva **1a**–**4c** nalazi se u tablici 4.1.5.

Tablica 4.1.5. Pregled opaženih supramolekulskih motiva u kristalnim strukturama spojeva **1a**–**4c.**

Spoj	Ostvareni supramolekulski sintoni
1a_I	$R_2^2(8)$ N–H···$O_{4\text{-pym}}$, $R_2^2(12)$ N–H···O_{acac}
1a_II[a]	$R_2^2(12)$ N–H···O_{acac}
1b	$R_2^2(12)$ N–H···O_{acac}
2a	$R_2^2(8)$ N–H···$O_{4\text{-quz}}$
2b	$R_2^2(8)$ N–H···$O_{4\text{-quz}}$
3a_I	$R_2^2(8)$ N–H···$O_{4\text{-pym}}$
3a_II[b]	$C(4)$ N–H···$O_{4\text{-pym}}$
3b	$C(4)$ N–H···$O_{4\text{-pym}}$
3c	$R_2^2(8)$ N–H···$O_{4\text{-pym}}$
4a	$R_2^2(8)$ N–H···$O_{4\text{-quz}}$
4b	$R_2^2(8)$ N–H···$O_{4\text{-quz}}$
4c	$R_2^2(8)$ N–H···$O_{4\text{-quz}}$

(*a*) Sinton određen na temelju izostrukturnosti sa spojem **1b**;

(*b*) Sinton određen na temelju izostrukturnosti sa spojem **3b;**

Prema navedenim rezultatima vidljivo je da oba korištena pristupa (***I*** i ***II***) optimizacije parametara supramolekulske sinteze rezultiraju povećanjem postojanosti laktamskih sintona te se isti uspješno ostvaruju u kristalnim strukturama svih ostalih priređenih spojeva (**2a**–**4c**).

4.1.7. Analiza vrijednosti MEP

Optimizacije molekulskih geometrija provedene su DFT metodom s B3LYP funkcionalom i Grimmeovim disperznim korekcijama (D3) te def2-TZVP osnovnim skupom. Početne geometrije spojeva **1a–4c** dobivene su ili izdvajanjem zasebne molekule nakon što je eksperimentalno određena kristalna struktura ili generiranjem na temelju spoznaja o očekivanoj koordinaciji liganada oko metalnog centra te zamjenom liganda, metalnog centra ili $–CH_3$ skupina u β-diketonatnim ligandima $–CF_3$ skupinama. Metoda je detaljnije opisana u poglavlju 3.5.1.

Optimizacije na početnim geometrijama dobivenim izdvajanjem zasebne molekule iz eksperimentalno određenih kristalnih struktura spojeva **1a**–**4c** provedene su kako bi se utvrdilo može li se povezati opažene supramolekulske sintone s opaženim vrijednostima MEP u lokalnim minimumima lociranima na atomima kisika iz laktamskih skupina te β-diketonatnih liganada (tablica 4.1.6).

Tablica 4.1.6. Ostvareni supramolekulski sintoni te razlika vrijednosti MEP u lokalnim minimumima opaženim na akceptorima u optimiziranim geometrijama spojeva **1a**–**4c.**

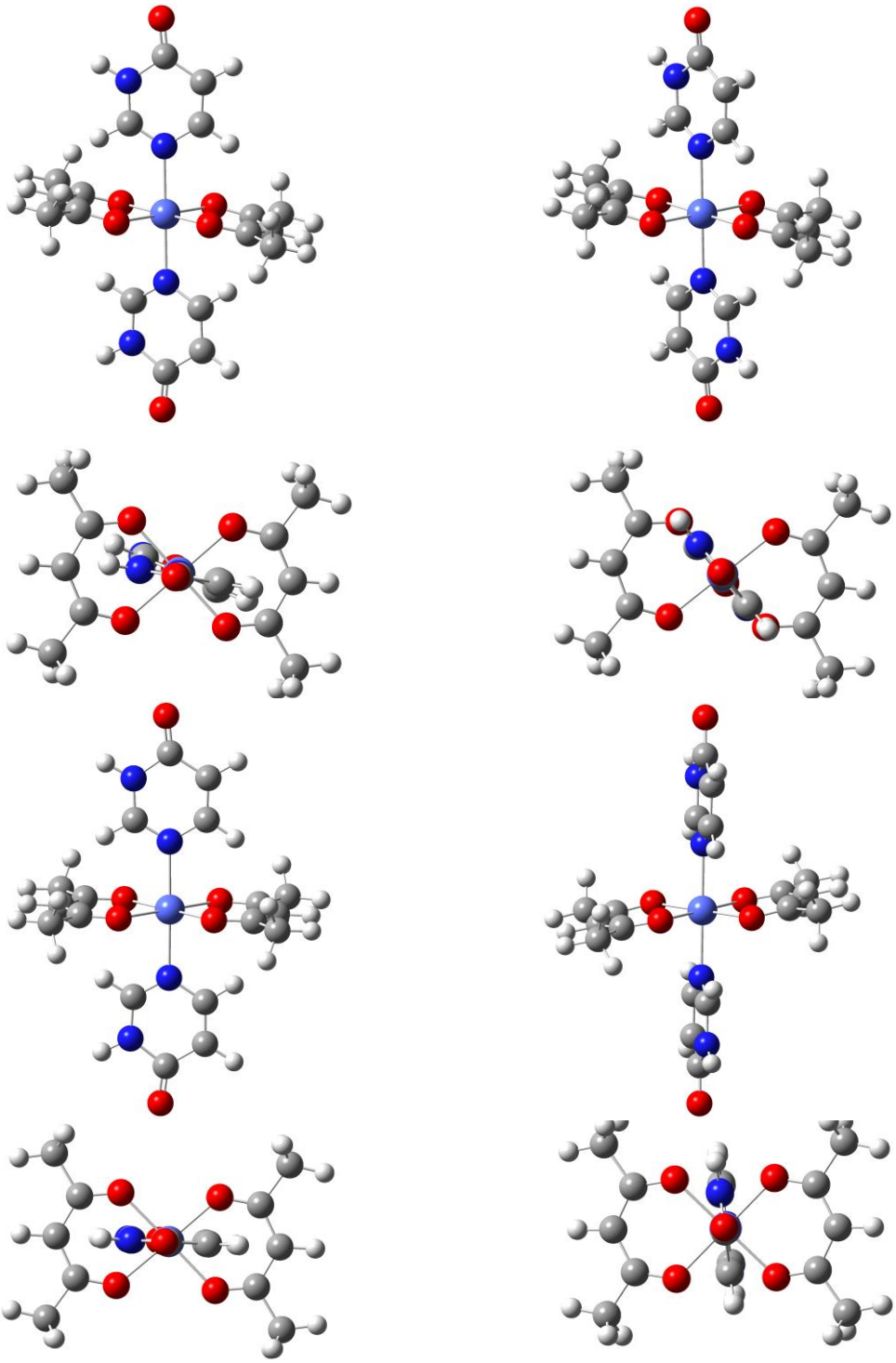
Spoj	**MEP (X) / kJ mol^{-1}**			**Ostvareni supramolekulski sintoni**
	$O_{\beta\text{-diket}}$	**O_{lakt}**	**($O_{lakt} - O_{\beta\text{-diket}}$)**	
1a	−165	−170	**−5**	$R_2^2(12)$ N–H···O_{acac}
1b	−162	−173	**−11**	$R_2^2(12)$ N–H···O_{acac}
2a	−114	−166	**−52**	$R_2^2(8)$ N–H···$O_{4\text{-quz}}$
2b	−112	−166	**−54**	$R_2^2(8)$ N–H···$O_{4\text{-quz}}$
3a	−72	−143	**−71**	$R_2^2(8)$ N–H···$O_{4\text{-pym}}$
3b	−68	−145	**−77**	$C(4)$ N–H···$O_{4\text{-pym}}$
3c	−75	−138	**−64**	$C(4)$ N–H···$O_{4\text{-pym}}$
4a	−44	−143	**−99**	$R_2^2(8)$ N–H···$O_{4\text{-quz}}$
4b	−41	−143	**−102**	$R_2^2(8)$ N–H···$O_{4\text{-quz}}$
4c	−66	−138	**−72**	$R_2^2(8)$ N–H···$O_{4\text{-quz}}$

Prema vrijednostima MEP izraženim u tablici 4.1.6, možemo zaključiti da je atom kisika iz laktamske skupine bolji akceptor od atoma kisika u β-diketonatnim ligandima u svim priređnim spojevima **1a**–**4c**. Unatoč tome u kristalnim strukturama spojeva **1a** i **1b** gdje je navedena razlika relativno malena ostvaruju se vodikove veze s akceptorima iz β-diketonatnih liganada. U svim ostalim spojevima (**2a–4c**) gdje opažena razlika postaje značajna (> 50 kJ mol^{-1}) preferencijalno nastaju vodikove veze s akceptorima iz laktamskih funkcionalnih skupina. Navedene vrijednosti MEP ukazuju na to da su akceptori u **hfac** ligandima unutar spojeva **3a**, **3b** i **3c** značajno slabiji od akceptora u **acac** ligandima unutar spojeva **1a** i **1b** što potvrđuje pretpostavku da će uvođenje elektron-izvlačećih $–CF_3$ skupina u strukturu β-diketonatnih liganada značajno oslabiti akceptorsku snagu β-diketonatnih atoma kisika na kojoj je temeljen pristup ***II*** korišten prilikom optimizacije parametara supramolekulske sinteze. Zanimljivo je primijetiti i da korištenje sterički zahtjevnijih **4-quz** liganada također pridonosi smanjenju akceptorske snage β-diketonatnih atoma kisika u strukturama spojeva **2a** i **2b** što načelno nije bio postulat na kojem je temeljen pristup ***I*** korišten prilikom optimizacije parametara supramolekulske sinteze. No, s obzirom na to da u kristalnim strukturama navedenih spojeva nisu uočene međumolekulske vodikove veze ostvarene s akceptorima iz β-diketonatnih liganada, dok su iste uočene u kristalnim strukturama spojeva **3a**, **3b** i **3c** u kojima je akceptorska snaga β-diketonatnih atoma kisika dodatno umanjena. Prema tome možemo zaključiti da se učinkovitost pristupa ***I*** uistinu temelji na steričkom zaklanjanju te da je smanjenje akceptorske snage β-diketonatnih atoma kisika posljedica sudjelovanja isith u unutarmolekulskim vodikovim vezama koje se ostvaruju u ovoj klasi spojeva između β-diketonatnih liganada te **4-quz** liganada.

Za ovu klasu spojeva provedena je i optimizacija polaznih geometrija spojeva **1a**–**4c** koje su generirane korištenjem dosadašnjih literaturnih spoznaja te kemijske intuicije. Istraživanje je provedeno kako bi se utvrdilo ukoliko je moguće na temelju vrijednosti MEP dobivenih optimizacijom generirane molekulske strukture nepoznatog koordinacijskog spoja predvidjeti ishode supramolekulske sinteze te procijeniti učinkovitost pristupa ***I*** te pristupa ***II*** iskorištenih za njezinu optimizaciju.

Jedan od parametara za koji se očekuje da bi mogao imati značajan utjecaj na konačne vrijednosti MEP na β-diketonatnim atomima kisika je torzijski kut liganda korištenog za uvođenje laktamske skupine u odnosu β-diketonatne ligande. Stoga su prvo generirane polazne

geometrije spoja **1a** s različitim položajima **4-pym** liganda (**1a_k1** i **1a_k2**; slika 4.1.16) te su navedene geometrije optimizirane kako bi se odredio konformer s najnižom energijom. Optimiziranjem polaznih geometrija konformacija **1a_k1** i **1a_k2** dobivene su optimizirane geometrije konformera **1a_k1o** i **1a_k2o** (slika 4.1.16), te je određeno da konformer **1a_k2o** ima 12,6 kJ mol^{-1} nižu energiju od konformera **1a_k1o**.



Slika 4.1.16. Polazne geometrije (**1a-k1** gore lijevo; **1a-k**2 gore desno), te optimizirane geometrije konformera (**1a-k1o** dolje lijevo; **1a-k2o** dolje desno) spoja $[Co(acac)_2(4\text{-pym})_2]$ (**1a)**.

Geometrija konformera s nižom energijom **1a_k2o**, iskorištena je za sustavno generiranje polaznih geometrija ostalih produkata (**1b**–**4c**) na način opisan u poglavlju 3.5.1. vrijednosti MEP na akceptorima u optimiziranim geometrijama produkata **1a**–**4c** prikazane su u tablici 4.1.7.

Tablica 4.1.7. vrijednosti MEP dobivene optimizacijom generiranih geometrija produkata **1a**–**4c.**

	MEP (X) / kJ mol^{-1}		
Spoj	**O$_{\beta\text{-diket}}$**	**O$_{lakt}$**	**(O$_{lakt}$ − O$_{\beta\text{-diket}}$)**
1a	–158	–173	–15
1b	–162	–173	–11
2a	–114	–166	–52
2b	–117	–166	–49
3a	–72	–143	–52
3b	–68	–145	–77
3c_O^{i}	–75	–139	–64
3c_N^{ii}	–74	–138	–64
4a	–45	–143	–98
4b	–46	–143	–97
4c_O^{i}	–60	–138	–78
4c_N^{ii}	–50	–153	–103

(***i***) strukture s β-diketonatnim atomima kisika u aksijalnim položajima

(***ii***) strukture s atomima dušika iz **4-pym** i **4-quz** liganada u aksijalnim položajima

vrijednosti MEP na akceptorima unutar struktura optimiziranim iz generiranih geometrija spojeva **1a**–**4c** (tablica 4.1.7) se donekle razlikuju od vrijednosti dobivenih optimizacijom eksperimentalno određenih geometrija (tablica 4.1.6) no uočeni trendovi ostaju isti.

Iz navedenih vrijednosti moguće je zaključiti da će oba pristupa korištena za optimizaciju parametara supramolekulske sinteze rezultirati povećanjem postojanosti laktamskih supramolekulskih sintona u odnosu na polazne spojeve **1a** i **1b** s obzirom da primjena smjernica iz oba pristupa rezultira smanjivanjem akceptorske snage β-diketonatnih atoma kisika te oni posljedično postaju značajno slabijim akceptorima od atoma kisika u laktamskim skupinama. Kada bismo pokušali utvrditi ishode supramolekulske sinteze temeljem podataka iz tablice 4.1.7 mogli bi zaključiti da bi ostvarivanje laktamskih supramolekulskih sintona trebalo biti moguće već u kristalnim strukturama spojeva **1a** i **1b** s obzirom na to da su prema navedenim

vrijednostima laktamski atomi kisika bolji akceptori od β-diketonatnih atoma kisika. No, kada se razlike vrijednosti MEP na navedenim akceptorima od 15 kJ mol^{-1} (**1a**) te 11 kJ mol^{-1} (**1b**) stave u širi kontekst temeljem dostupnih literaturnih podataka[20] može se zaključiti da bi opažene razlike u vrijednostima MEP trebale spadati u „sivu zonu“ te se stoga za njih ne može ponuditi pouzdano predviđanje ishoda supramolekulske sinteze. Spojevi vrste [M(acac)$_2$(4-quz)$_2$] (**2a** i **2b**) i [M(hfac)$_2$(4-pym)$_2$] (**3a**–**3c**) pokazuju značajno veću razliku u opaženim vrijednostima MEP između laktamskih te β-diketonatnih akceptora od 49 kJ mol^{-1} (**2b**) do 77 kJ mol^{-1} (**3b**) te vjerojatno izlaze iz sive zone. U ovim sustavima je ostvarivanje sintona između laktamskih skupina moguće i vjerojatno. Konačno, sustavi vrste [M(hfac)$_2$(4-quz)$_2$] (**4a**–**4c**) s razlikom u opaženim vrijednostima MEP između kompetirajućih akceptora od oko 100 kJ mol^{-1} spadaju u područje u kojemu je ostvarivanje laktamskih sintona ne samo moguće i vjerojatno već i očekivano.

Kada usporedimo rezultate predviđanja s eksperimentalno dobivenim rezultatima (tablica 4.1.8) vidimo da se ona poklapaju za spojeve **2a**–**4c**, odnosno u svim slučajevima gdje je razlika između vrijednosti MEP na laktamskom atomu kisika i β-diketonatnom atomu kisika veća od 49 kJ mol^{-1}.

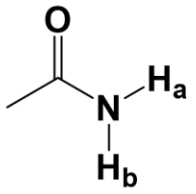
Tablica 4.1.8. Predviđeni i ostvareni supramolekulski sintoni u kristalnim strukturama spojeva **1a**–**4c.**

Spoj	ΔMEP($O_{lakt} - O_{\beta\text{-diketon}}$) /kJ mol^{-1}	Supramolekulski sintoni	
		Predviđeni	Ostvareni
(1a)	**–15**	**Mogući** $R_2^2(8)$ / ***C*(4)**	**N–H···O$_{acac}$**
(1b)	**–11**		**N–H···O$_{acac}$**
(2a)	**–52**	**Vjerojatni** $R_2^2(8)$ / ***C*(4)**	$R_2^2(8)$
(2b)	**–49**		$R_2^2(8)$
(3a)	**–52**	**Vjerojatni** $R_2^2(8)$ / ***C*(4)**	$R_2^2(8)$ / ***C*(4)**
(3b)	**–77**		***C*(4)**
(3c)*	**–64**		$R_2^2(8)$
(4a)	**–98**	**Očekivani** $R_2^2(8)$ / ***C*(4)**	$R_2^2(8)$
(4b)	**–97**		$R_2^2(8)$
(4c)*	**–78**		$R_2^2(8)$

* Za produkte **3c** i **4c** kod kojih se očekuje deformacija oktaedarske geometrije zbog Jahn-Tellerovog učinka uzet je onaj slučaj u kojemu je manja razlika između vrijednosti MEP kompetriajućih akceptora.

4.2. Sinteza i strukturna karakterizacija produkata s amidnom skupinom

Sljedeći korak istraživanja uključivao je izučavanje utjecaja povećanja konformacijske slobode izučavanih sustava na ostvarivanje supramolekulskih topologija. U tu svrhu iskorištene su amidne funkcionalne skupine koje se za razliku od laktamskih skupina nalaze izvan prstena te stoga posjeduju kompleksniji konformacijski prostor. Korištenje liganada s amidnom skupinom nam također omogućava izučavanje dodatnih steričkih čimbenika koji mogu utjecati na postojanost ostvarenih supramolekulskih sintona poput različitog razmještaja funkcionalne skupine u odnosu na akceptore iz β-diketonatnih liganada. Nikotinamid (**nia**) te izonikotinamid (**isn**) izabrani su zbog svoje strukturne jednostavnosti, odnosno oba liganda su male i konformacijski relativno rigidne molekule te se jedina konformacijska sloboda očituje na samoj amidnoj skupini. Amidna skupina se također razlikuje u odnosu na laktamsku u vidu toga da sadrži dva atoma vodika (slika 4.2.1) koji su jako dobri donori vodikovih veza.



H_a $\vartheta_1(O–C–N–H_a) = -50°$ do $50°$

H_b $\vartheta_2(O–C–N–H_b) = -150°$ do $-180°$; $150°$ do $180°$

Slika 4.2.1. Shema korištena za označavanje vodikovih atoma prisutnih u amidnoj skupini. θ_1 i θ_2 označavaju torzijske kuteve unutar amidne skupine.

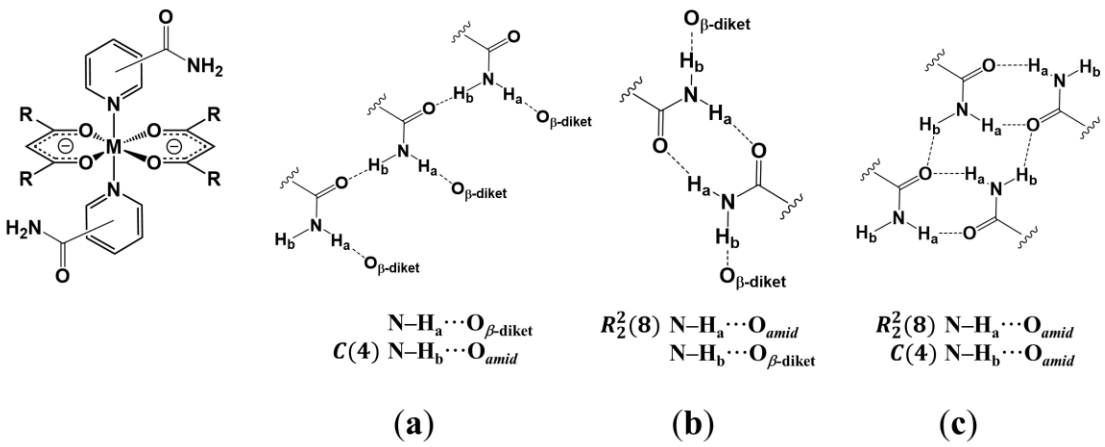
Na temelju spoznaja dobivenih tijekom istraživanja provedenim s latkamskim funkcionalnim skupinama znamo da su i β-diketonatni i laktamski atomi kisika dobri akceptori vodikovih veza. Stoga se u ovim sustavima očekuje dodatna kompleksnost u ostvarenim supramolekulskim sintonima u odnosu na sustave s laktamskim ligandima.

Provedena supramolekulska sinteza korištenjem navedenih sustava će najvjerojatnije rezultirati jednim od sljedećih ishoda (slika 4.2.2):

(**a**) $\mathbf{H_a}$ atom vodika sudjeluje u vodikovoj vezi s β-diketonatnim atomom kisika, dok $\mathbf{H_b}$ atom vodika sudjeluje u vodikovim vezama s amidnim atomom kisika te se pritom ostvaruje $C(4)$ motiv lanca.

(**b**) $\mathbf{H_a}$ atom vodika sudjeluje u vodikovoj vezi s amidnim atomom kisika te se pritom ostvaruje $R_2^2(8)$ motiv prstena, dok $\mathbf{H_b}$ atomi vodika sudjeluju u vodikovim vezama s atomima kisika u β-diketonu.

(**c**) $\mathbf{H_a}$ i $\mathbf{H_b}$ atomi vodika sudjeluju u vodikovim vezama s amidnim atomima kisika te ostvaruju $R_2^2(8)$ motiv prstena i $C(4)$ motiv lanca.

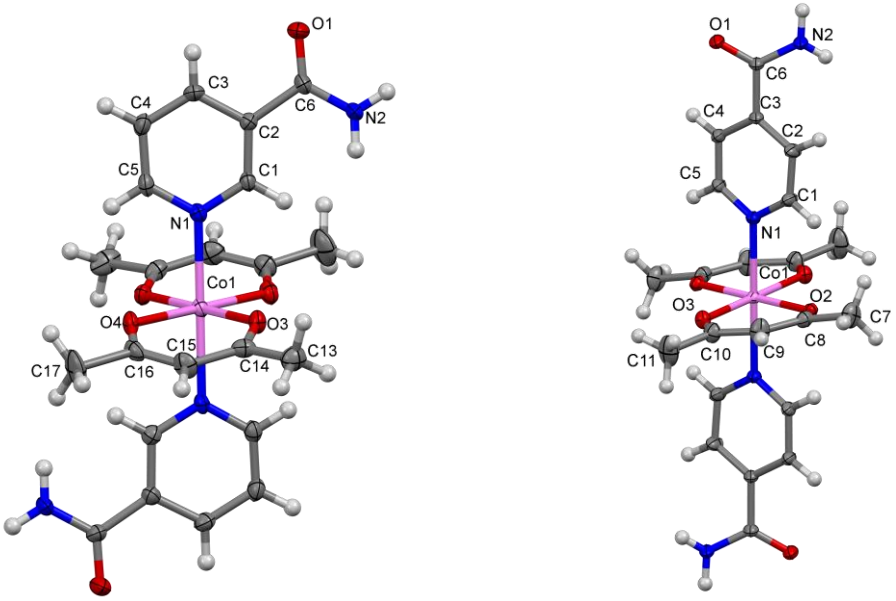


Slika 4.2.2. Očekivana geometrija spojeva **5a–10b** te potencijalni ishodi provedene supramolekulske sinteze.

Vrijednosti MEP za navedenu klasu spojeva izračunate su na optimiziranim geometrijama spojeva dobivenih optimizacijom molekulskih geometrija koje su eksperimentalno određene rentgenskom strukturnom analizom (**5a**, **5b**, **7a**, **7b**, **8a**, **9a** te **9b**) kako bi se procijenilo jakost donora i akceptora vodikovih veza prisutnih u strukturi te utvrdilo postoji li poveznica između izračunatih vrijednosti MEP te opaženih supramolekulskih sintona. Računi vrijednosti MEP provedeni su i na optimiziranim geometrijama dobivenih optimizacijom generiranih geometrija spojeva **5a**–**10b** kako bi se utvrdilo ukoliko je moguće predvidjeti ishode supramolekulske sinteze.

4.2.1. Osvrt na sinteze i molekulske geometrije priređenih spojeva

Reakcijom polaznih pentan-2,4-dionatnih koordinacijskih spojeva (**M1a** i **M1b**) s nikotinamidom i izoniktonamidom u otopini pri sobnoj temperaturi nastanu čisti praškasti produkti. Jedinični kristali spojeva **5a** i **6a** adekvatne kvalitete za određivanje kristalne strukture metodom difrakcije rentgenskog zračenja priređeni su prekristalizacijom praškastih produkata u vrućem etanolu te postepenim hlađenjem dobivene otopine. Isti postupak je primijenjen na analogne spojeve s Ni^{II} **5b** i **6b** no jedinični kristali zadovoljavajuće kvalitete nisu uspješno priređeni. Kristalne strukture određene su za produkte $[Co(acac)_2(nia)_2]$ (**5a**) i $[Co(acac)_2(isn)_2]$ (**6a**), dok je izostrukturnost spojeva **5b** i **6b** potvrđena usporedbom difraktograma praha (Slike D16 i D17). Molekulske strukture produkata **5a–6b** odgovaraju željenoj oktaedarskoj geometriji s *β*-diketonatnim ligandima u ekvatorijalnoj ravnini, dok se ligandi s amidnom skupinom nalaze u aksijalnim položajima (slika 4.2.3).

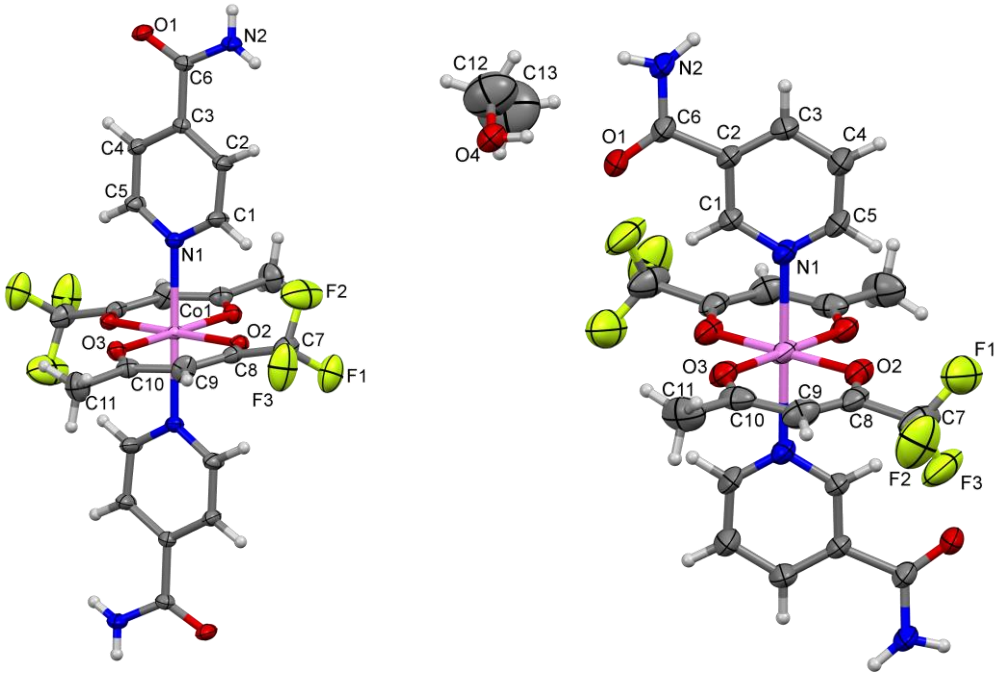


Slika 4.2.3. Prikazi vibracijskih elipsoida spojeva vrste $[M(acac)_2(nia)_2]$ te $[M(acac)_2(isn)_2]$; $[Co(acac)_2(nia)_2]$ (**5a**) **(**lijevo), $[Co(acac)_2(isn)_2]$ (**6a**) (desno). Vibracijski elipsoidi atoma odgovaraju 30% vjerojatnosti nalaženja elektronske gustoće.

Produkti s 1,1,1-trifluorpentan-2,4-dionom (**tfac**) priređeni su na analogan način kao i produkti s pentan-2,4-dionom (**acac**). Kristalne strukture oba produkta s nikotinamidom **7a** (M = Co^{II}) i **7b** (M = Ni^{II}) su uspješno određene te je utvrđeno da su navedeni produkti međusobno izostrukturni. Kristalna struktura produktata s izonikotinamidom određena je za

spoj **8a**. Usporedbom difraktograma praha produkata utvrđeno je da se kristalne strukture spojeva **8a** (M = Co^{II}) i **8b** (M = Ni^{II}) međusobno razlikuju, no za spoj **8b** nisu uspješno priređeni jedinični kristali zadovoljavajuće kvalitete kako bi im se odredila kristalna struktura.

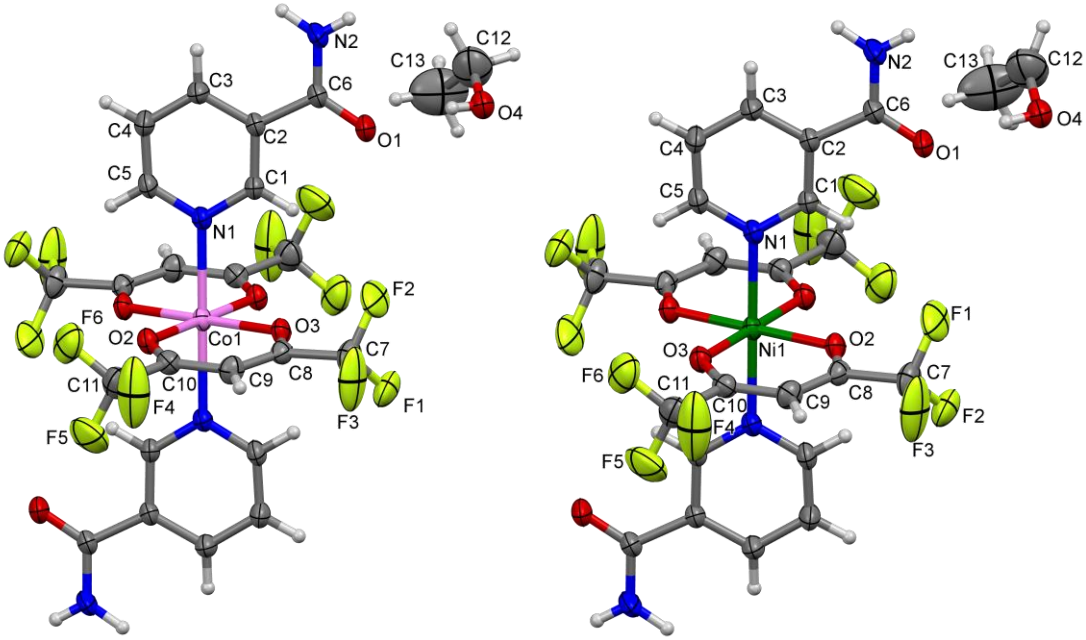
Molekulske strukture spojeva **7a** i **7b** priređenih s nikotinamidom te spoja priređenog s izonikotinamidom odgovaraju očekivanoj oktaedarskoj geometriji s *β*-diketonatnim ligandima u ekvatorijalnoj ravnini te nikotinamidnim ligandima u aksijalnim položajima. Analizom dobivenih kristalnih strukutra također je utvrđeno da produkti priređeni s **nia** ligandima kristaliziraju kao etanolni solvati te su u jediničnoj ćeliji pronađene dvije molekule etanola (slika 4.2.4).



Slika 4.2.4. Prikazi vibracijskih elipsoida spojeva vrste $[M(tfac)_2(nia)_2]$ te $[M(tfac)_2(isn)_2]$; $[Co(tfac)_2(nia)_2]\cdot 2EtOH$ (**7a**) **(**lijevo), $[Co(acac)_2(isn)_2]$ (**8a**) **(**desno). Vibracijski elipsoidi atoma odgovaraju 30% vjerojatnosti nalaženja elektronske gustoće.

Produkti s 1,1,1,5,5,5-heksafluorpentan-2,4-dionom (**hfac**) priređeni su na analogan način kao i produkti s ostalim *β*-diketonatnim ligandima. Kristalne strukture su uspješno određene za spojeve vrste $[M(hfac)_2(nia)_2]$, **9a** (M = Co^{II}) i **9b** (M = Ni^{II}), dok jedinični kristali zadovoljavajuće kvalitete kako bi im se odredila kristalna struktura nisu uspješno priređeni za spojeve vrste $[M(hfac)_2(isn)_2]$ **10a** (M = Co^{II}) i **10b** (M = Ni^{II}). Iz određenih kristalnih struktura spojeva **9a** i **9b** utvrđeno je da molekulska struktura priređenih produkata odgovara očekivanoj oktaedarskoj geometriji s *β*-diketonatnim ligandima u ekvatorijalnim položajima te

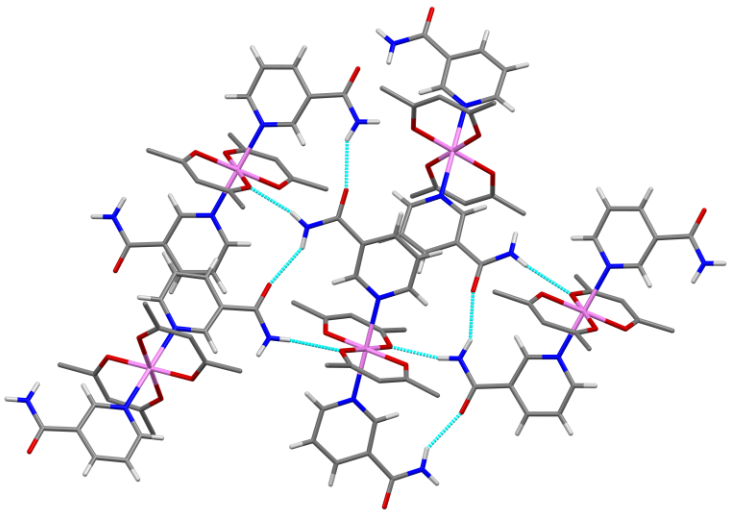
nikotinamidnim ligandima u aksijalnim položajima. Oba spoja s nikotinamidom kristaliziraju kao etanolni solvati te su u jediničnoj ćeliji pronađene dvije molekule etanola (slika 4.2.5).



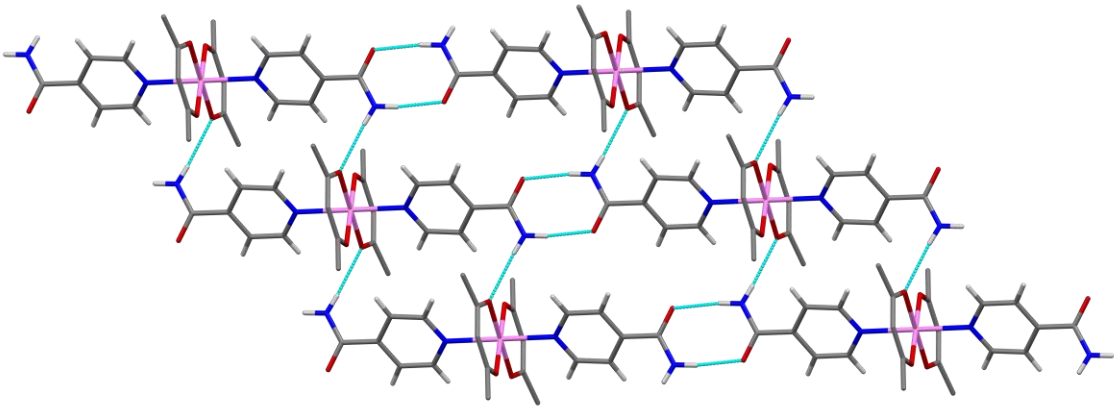
Slika 4.2.5. Prikazi vibracijskih elipsoida dobivenih produkata, $[Co(hfac)_2(nia)_2]\cdot 2EtOH$ (**9a**) **(**lijevo), $[Ni(hfac)_2(nia)_2]\cdot 2EtOH$ (**9b**) **(**desno). Vibracijski elipsoidi atoma odgovaraju 30% vjerojatnosti nalaženja elektronske gustoće.

*4.2.2. Strukturna analiza spojeva [M(acac)$_2$(nia)$_2$] (**5a** i **5b**) i M[(acac)$_2$(isn)$_2$] (**6a** i **6b**)*

Iz ove klase spojeva uspješno su određene kristalne strukture spoja **5a** priređenog korištenjem nikotinamidnih liganda te spoja **6a** priređenog korištenjem izonikotinamidnih liganada. Spoj **5a** kristalizira u prostornoj grupi $P\,na2_1$, dok spoj **6a** kristalizira u prostornoj grupi $P\,\bar{1}$, parametri jediničnih ćelija određenih kristalnih struktura nalaze se u dodatku (tablica D1). Analizom kristalnih struktura spojeva **5a** te **6a** uočeno je da položaj amidne skupine unutar aromatskog prstena korištenih liganada ima utjecaj na ostvarene supramolekulske sintone. U kristalnoj strukturi spoja **5a** uočeni su supramolekulski sintoni koji odgovaraju ishodu **a** supramolekulske sinteze odnosno **H$_a$** atomi vodika sudjeluju u vodikovim vezama ostvarenim s akceptorima iz β-diketonatnih liganada, dok **H$_b$** atomi vodika sudjeluju u vodikovim vezama s akceptorima iz amidne skupine te tvore $C(4)$ sinton (slika 4.2.6). Spoj **5b** je izostrukturan sa spojem **5a**. U kristalnoj strukturi spoja **6a** uočeni su supramolekulski sintoni koji odgovaraju ishodu **b** supramolekulske sinteze te **H$_a$** atomi vodika sudjeluju u vodikovim vezama s akceptorima iz amidnih skupina te tvore $R_2^2(8)$ sintone, dok **H$_b$** atomi vodika sudjeluju u vodikovim vezama s akceptorima iz β-diketonatnih liganada (slika 4.2.7). Spoj **6b** je izostrukturan sa spojem **6a**. Ostvarene vodikove veze u kristalnoj strukturi spoja **5a** povezuju korištene gradivne jedinke u 3D mrežu, dok su gradivne jedinke u strukturi **6a** povezane u 2D mreže. Geometrijski parametri ostvarenih vodikovih veza u spojevima **5a** i **6a** nalaze se u tablici 4.2.1.



Slika 4.2.6. $C(4)$ motiv ostvaren N–Hb···O$_{nia}$ vodikovim vezama te N–Ha···O$_{acac}$ vodikove veze u kristalnoj strukturi spoja **5a** koje povezuju gradivne jedinke u 3D supramolekulsku mrežu, spoj **5b** je izostrkturan sa spojem **5a.** Atomi dušika označeni su plavom bojom, atomi kisika crvenom a atomi vodika bijelom.



Slika 4.2.7. $R_2^2(8)$ motiv ostvaren N–Ha···O**isn** vodikovim vezama te N–Hb···O**acac** vodikove veze u kristalnoj strukturi spoja **6a** koji povezuju gradivne jedinke u 2D supramolekulske mreže; spoj **6b** je izostrkturan sa spojem **6a**. Atomi dušika označeni su plavom bojom, atomi kisika crvenom a atomi vodika bijelom.

Tablica 4.2.1. Geometrijski parametri vodikovih veza ostvarenih u kristalnim strukturama spojeva **5a** i **6a**.

Spoj	**H-veza**	***d*(D–H) / Å**	***d*(H···A) / Å**	***d*(D···A) / Å**	**∠(D–H···A) / °**
5a	N2–H2A···O6$_{acac}^{i}$	0,86	2,27	3,041(10)	150(6)
	N2–H2B···O2$_{nia}^{ii}$	0,86	2,09	2,869(11)	150(5)
	N4–H4A···O3$_{acac}^{iii}$	0,86	2,08	2,910(10)	164(5)
	N4–H4B···O1$_{nia}^{iv}$	0,86	2,08	2,862(10)	151(6)
6a	N2–H2A···O1$_{isn}^{v}$	0,90(2)	2,02(2)	2,913(2)	173(2)
	N2–H2B···O2$_{acac}^{vi}$	0,79(2)	2,25(2)	3,020(2)	164(2)

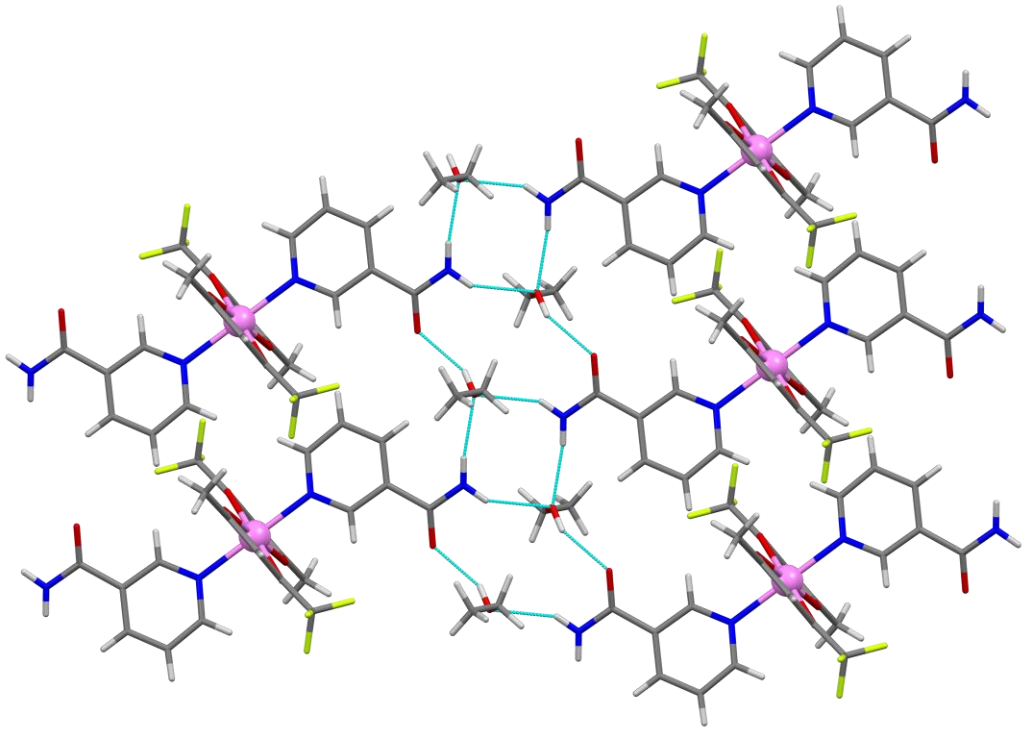
Simetrijski operatori: (*i*) –*x*+1/2, *y*+1/2, *z*+1/2; (*ii*) –*x*, 1–*y*, *z*+1/2; (*iii*) –*x*, 1–*y*, *z*–1/2; (*iv*) –*x*+1/2, *y*–1/2, *z*–1/2; (*v*) 1–*x*, 1–*y*, 1–*z*; (*vi*) –*x*, –*y*, –*z*

*4.2.3. Strukturna analiza spojeva [M(tfac)$_2$(nia)$_2$](**7a** i **7b**) i M[(tfac)$_2$(isn)$_2$](**8a** i **8b**)*

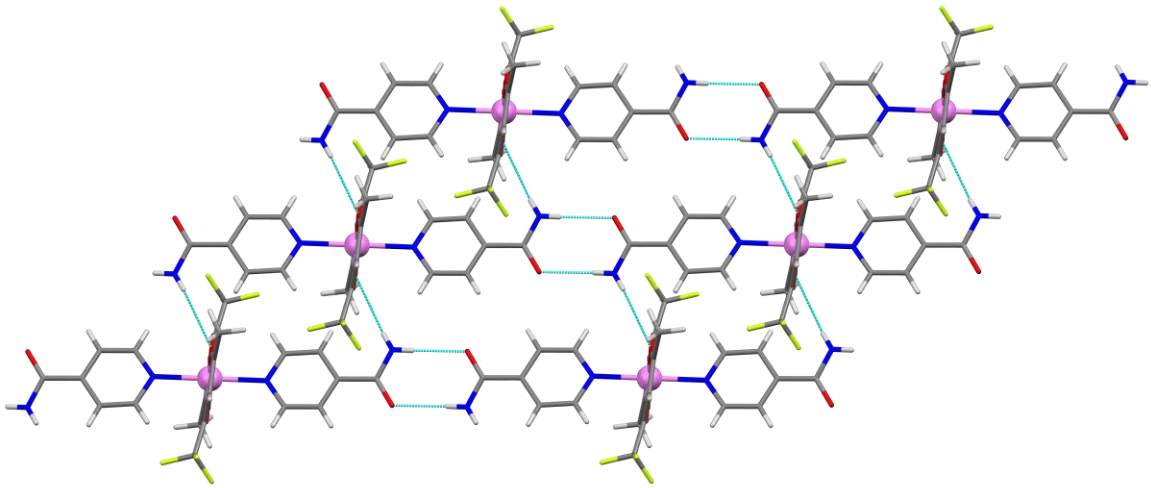
Za ovu klasu spojeva uspješno su određene kristalne strukture oba spoja priređena s nikotinamidnim ligandima **7a** (M = Co^{II}) i **7b** (M = Ni^{II}) te spoja **8a** (M = Co^{II}) priređenog s izonikotinamidnim ligandima. Spojevi **7a** i **7b** su izostrukturni te kristaliziraju kao etanolni solvati u prostornoj $P\bar{1}$. Spoj **8a** također kristalizira u prostornoj grupi $P\bar{1}$.

U kristalnim strukturama spojeva **7a** i **7b** molekule etanola ostvaruju vodikove veze s donorima i akceptorima iz amidnih skupina te narušavaju očekivane amidne sintone. Umjesto očekivanih sintona između amidnih skupina uočeni su $R_4^2(8)$ motivi ostvareni sudjelovanjem obaju amidnih vodikovih atoma u N–Ha···O$_{\mathbf{EtOH}}$ i N–Hb···O$_{\mathbf{EtOH}}$ vodikovim vezama te $R_4^4(12)$ motivi ostvareni N–Ha···O$_{\mathbf{EtOH}}$ i O–H···O$_{\mathbf{nia}}$ vodikovim vezama koji povezuju gradivne jedinke u 2D mreže (slika 4.2.8). Atomi kisika iz **tfac** liganada tvore C–H···O$_{\mathbf{tfac}}$ vodikove veze koje dodatno stabiliziraju uočenu strukturu. Geometrijski parametri ostvarenih vodikovih veza nalaze se u tablici 4.2.2.

U kristalnoj strukturi spoja **8a** ostvaruju se isti supramolekulski sintoni kao oni uočeni u kristalnoj strukturi spoja [Co(acac)$_2$(isn)$_2$] (**6a**) koji odgovaraju ishodu **b** supramolekulske sinteze. **H$_a$** atomi vodika sudjeluju u vodikovim vezama s akceptorima iz amidnih skupina te tvore $R_2^2(8)$ sintone, dok **H$_b$** atomi vodika sudjeluju u vodikovim vezama s akceptorima iz β-diketonatnih liganada (slika 4.2.9). Udaljenost donora i akceptora u ostvarenim vodikovim vezama iznosi 3,446(7) Å što je veće od sume njihovih van der Waalsovih radijusa. Geometrijski parametri ostvarenih vodikovih veza nalaze se u tablici 4.2.2.



Slika 4.2.8. $R_4^2(8)$ motivi ostvareni N–Ha···O_{EtOH}, N–Hb···O_{EtOH} te $R_4^4(12)$ motivi ostvareni N–Ha···O_{EtOH} i O–H···O_{nia} vodikovim vezama u kristalnoj strukturi spoja **7a** koji povezuju građevne u 2D mreže. Spoj **7b** je izostrukturan sa spojem **7a.** Atomi dušika označeni su plavom bojom, atomi kisika crvenom a atomi vodika bijelom.



Slika 4.2.9. $R_2^2(8)$ motiv ostvaren N–Ha···O_{isn} vodikovim vezama te N–Hb···O_{acac} vodikove veze u kristalnoj strukturi spoja **8a** koji povezuju gradivne jedinke u 2D supramolekulske mreže. Atomi dušika označeni su plavom bojom, atomi kisika crvenom a atomi vodika bijelom.

Tablica 4.2.2. Geometrijski parametri vodikovih veza ostvarenih u kristalnim strukturama spojeva **7a, 7b** i **8a**.

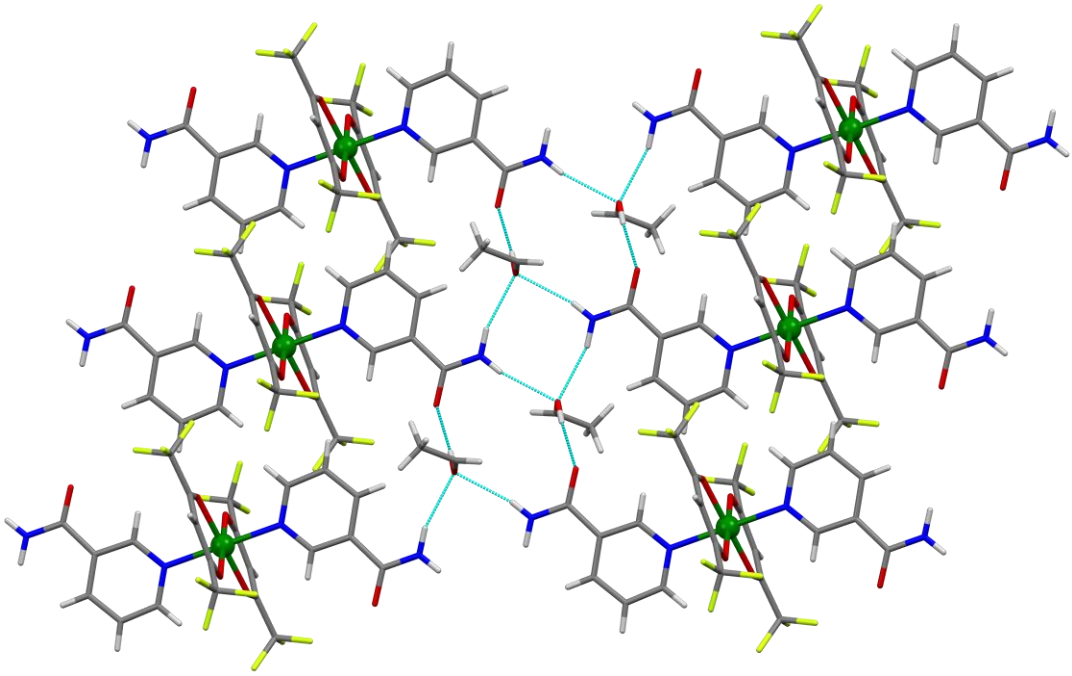
Spoj	**H-veza**	***d*(D–H) / Å**	***d*(H···A) / Å**	***d*(D···A) / Å**	**∠(D–H···A) / °**
7a	N2–H2A···O4$_{EtOH}^{i}$	0,86 (1)	2,19 (3)	2,969 (8)	152 (5)
	N2–H2B···O4$_{EtOH}^{ii}$	0,86 (1)	2,14 (2)	2,989 (9)	171 (6)
	O4–H4A···O1$_{nia}$	0,82	1,97	2,729 (7)	153 (6)
	C1–H1···O2$_{acac}^{iii}$	0,93	2,65	3,120 (7)	112 (5)
7b	N2–H2A···O4$_{EtOH}^{i}$	0,88	2,18	2,932 (2)	143 (5)
	N2–H2B···O4$_{EtOH}^{ii}$	0,88	2,10	2,932 (2)	158 (5)
	O4–H4A···O1$_{nia}$	0,84	1,88	2,705 (2)	167 (6)
	C1–H1···O2$_{acac}^{iii}$	0,95	2,45	2,996 (2)	116 (6)
8a	N2–H2A···O1$_{\mathbf{isn}}^{iv}$	0,80(7)	2,15(8)	2,930(6)	165(6)
	N2–H2B···O2$_{acac}^{v}$	0,78(6)	2,67(7)	3,446(7)	172(2)

Simetrijski operatori: (*i*) –*x*+1, –*y*+2, –*z*+2; (*ii*) *x*–*1*, *y*, *z*; (*iii*) 1–*x*, 1–*y*, 1–*z*; (*iv*) –*x*, –*y*, –*z*+1; (*v*) 1–*x*, 1–*y*, 2–*z*;

*4.2.4. Strukturna analiza spojeva [M(hfac)$_2$(nia)$_2$](**9a** i **9b**) i M[(hfac)$_2$(isn)$_2$](**10a** i **10b**)*

Za ovu klasu spojeva uspješno su određene kristalne strukture oba spoja priređena s nikotinamidnim ligandima **9a** (M = Co^{II}) i **9b** (M = Ni^{II}). Spojevi **9a** i **9b** su izostrukturni te kristaliziraju kao etanolni solvati u prostornoj grupi $P\ \bar{1}$. Spoj **8a** također kristalizira u prostornoj grupi $P\ \bar{1}$. Jedinični kristali spojeva **10a** i **10b** adekvatne kvalitete za određivanje kristalne strukture metodom difrakcije rentgenskog zračenja u jediničnom kristalu nisu uspješno priređeni.

U kristalnim strukturama spojeva **9a** i **9b** molekule etanola ostvaruju vodikove veze s donorima i akceptorima iz amidnih skupina te narušavaju očekivane amidne sintone kao što je to bio slučaj i kod spojeva **7a** i **7b**. Umjesto očekivanih sintona između amidnih skupina uočeni su $R_4^2(8)$ motivi ostvareni sudjelovanjem obaju amidnih vodikovih atoma u N–Ha···O$_{\mathbf{EtOH}}$ i N–Hb···O$_{\mathbf{EtOH}}$ vodikovim vezama te $R_4^4(12)$ motivi ostvareni N–Ha···O$_{\mathbf{EtOH}}$ i O–H···O$_{\mathbf{nia}}$ vodikovim vezama koji povezuju gradivne jedinke u 2D mreže (slika 4.2.10). Atomi kisika iz **hfac** liganada tvore C–H···O$_{\mathbf{hfac}}$ vodikove veze koje dodatno stabiliziraju uočenu strukturu. Geometrijski parametri ostvarenih vodikovih veza nalaze se u tablici 4.2.3.



Slika 4.2.10. $R_4^2(8)$ motivi ostvareni N–Ha···O$_{\mathbf{EtOH}}$, N–Hb···O$_{\mathbf{EtOH}}$ te $R_4^4(12)$ motivi ostvareni N–Ha···O$_{\mathbf{EtOH}}$ i O–H···O$_{\mathbf{nia}}$ vodikovim vezama u kristalnoj strukturi spoja **9b** koji povezuju molekule u 2D mreže. Spoj **9a** je izostrukturan sa spojem **9b.** Atomi dušika označeni su plavom bojom, atomi kisika crvenom a atomi vodika bijelom.

Tablica 4.2.3. Geometrijski parametri vodikovih veza ostvarenih u kristalnim strukturama spojeva **9a** i **9b**

Spoj	**H-veza**	***d*(D–H) / Å**	***d*(H···A) / Å**	***d*(D···A) / Å**	**∠(D–H···A) / °**
9a	N2–H2A···O4$_{EtOH}^{i}$	0,78 (4)	2,22 (4)	2,982 (4)	165 (4)
	N2–H2B···O4$_{EtOH}^{ii}$	0,91 (5)	2,16 (5)	3,042 (4)	163 (4)
	O4–H4A···O1$_{nia}$	0,76(4)	1,99(5)	2,732 (4)	166 (4)
	C1–H1···O2$_{acac}^{iii}$	0,93	2,60	3,108 (4)	115 (5)
9b	N2–H2A···O4$_{EtOH}^{i}$	0,82(4)	2,18(4)	2,981 (4)	164 (3)
	N2–H2B···O4$_{EtOH}^{ii}$	0,90	2,17(4)	3,051 (4)	164 (3)
	O4–H4A···O1$_{nia}$	0,82	1,92	2,734 (3)	172 (4)
	C1–H1···O2$_{acac}^{iii}$	0,93	2,51	3,055 (3)	116 (5)

Simetrijski operatori: (*i*) –*x*+1, –*y*, –*z*; (*ii*) *x*+*1*, *y*, *z*; (*iii*) 1–*x*, 1–*y*, 1–*z*; (*iv*) –*x*, –*y*, –*z*+1; (*v*) 1–*x*, 1–*y*, 2–*z*;

4.2.5. Osvrt na kristalografske rezultate

Korištene amidne skupine posjeduju veći stupanj konformacijske slobode od laktamskih skupina, kao i dodatni vodikov atom koji je dobar donor vodikovih veza. Iz tog razloga se za ovu klasu spojeva očekivalo kompleksnije ponašanje u vidu ostvarenih suramolekulskih sintona u odnosu na prethodno istraživanu klasu spojeva koji su sadržavali laktamske funkcionalne skupine.

Nikotinamid (**nia**) i izonikotinamid (**isn**) korišteni su kao ligandi za uvođenje amidne skupine u izučavane sustave. Navedeni ligandi su izabrani zbog svoje male i relativno rigidne molekulske strukture te se jedini stupanj slobode očituje u mogućnosti rotacije same amidne skupine oko C–C veze. Korištenje navedenih liganada omogućilo nam je i istraživanje utjecaja udaljenosti same amidne skupine od akceptora prisutnih u β-diketonatnim ligandima na ostvarene supramolekulske sintone. Korištenjem β-diketonatnih liganada u kojima su $-CH_3$ skupine zamjenjene $-CF_3$ skupinama bilo je moguće izučiti i utjecaj slabljenja akceptorske snage β-diketonatnih atoma kisika na ostvarene supramolekulske sintone.

U svrhu ovog istraživanja priređeni su koordinacijski spojevi koji sadrže **nia** ligande i to spojevi **5a** (M = Co^{II}) i **5b** (M=Ni^{II}) s pentan-2,4-dionatnim (**acac**) ligandima, spojevi **7a** (M = Co^{II}) i **7b** (M=Ni^{II}) s 1,1,1-trifluorpentan-2,4-dionatnim (**tfac**) ligandima te spojevi **9a** (M = Co^{II}) i **9b** (M=Ni^{II}) s 1,1,1,5,5,5-heksafluorpentan-2,4-dionatnim ligandima. Također su priređeni i koordinacijski spojevi koji sadrže **isn** ligande i to spojevi **6a** (M = Co^{II}) i **6b** (M=Ni^{II}) s pentan-2,4-dionatnim (**acac**) ligandima, spojevi **8a** (M = Co^{II}) i **8b** (M=Ni^{II}) s 1,1,1-trifluorpentan-2,4-dionatnim (**tfac**) ligandima te spojevi **10a** (M = Co^{II}) i **10b** (M=Ni^{II}) s 1,1,1,5,5,5-heksafluorpentan-2,4-dionatnim ligandima. Kristalne strukture su određene za spojeve **5a**, **6a**, **7a**, **7b**, **8a**, **9a i 9b.** Usporedbom difraktograma prahova priređenih spojeva utvrđeno je da je spoj **5b** izostrukturan sa spojem **5a** te da je spoj **6b** izostrukturan sa spojem **6a**. Pregled ostvarenih supramolekulsih sintona u sustavima s nikotinamidnim ligandima nalazi se u tablici 4.2.4.

Tablica 4.2.4. Pregled opaženih supramolekulskih motiva u kristalnim strukturama priređenih spojeva

Spoj	Supramolekulski sintoni ostvareni preko	
	Ha	**Hb**
5a	***C*(4)**	$\mathbf{O_{acac}}$
5b[a]	***C*(4)**	$\mathbf{O_{acac}}$
6a	$R_2^2(8)$	$\mathbf{O_{acac}}$
6b[b]	$R_2^2(8)$	$\mathbf{O_{acac}}$
7a	$R_4^2(8), R_4^4(12)$ **s EtOH**	$R_4^4(12)$ **s EtOH**
7b	$R_4^2(8), R_4^4(12)$ **s EtOH**	$R_4^4(12)$ **s EtOH**
8a	$R_2^2(8)$	$\mathbf{O_{tfac}}^*$
8b	-	-
9a	$R_4^2(8), R_4^4(12)$ **s EtOH**	$R_4^4(12)$ **s EtOH**
9b	$R_4^2(8), R_4^4(12)$ **s EtOH**	$R_4^4(12)$ **s EtOH**

(*a*) Sinton određen na temelju izostrukturnosti sa spojem **5a**;

(*b*) Sinton određen na temelju izostrukturnosti sa spojem **6a;**

***** Udaljenost između donora i akceptora je veća od sume njihovih van der Waalsovih radijusa

U kristalnim strukturama koordinacijskih spojeva **6a**, **6b** te **8a** priređenih s izonikotinamidnim ligandima uočeni su $R_2^2(8)$ sintoni ostvareni vodikovim vezama u kojima sudjeluju $\mathbf{H_a}$ atomi vodika te atomi kisika iz amidne skupine, dok $\mathbf{H_b}$ atomi vodika sudjeluju u vodikovim vezama ostvarenim s akceptorima iz β-diketonatnih liganada sukladno očekivanom ishodu ***b*** supramolekulske sinteze. Supramolekulski sintoni ostvareni u kristalnim strukturama koordinacijskih spojeva s nikotinamidnim ligandima razlikuju se ovisno o korištenim β-diketonatnim ligandima. U strukturama spojeva **5a** i **5b** priređenih s **acac** lignadima uočeni *C*(4) sintoni koji se ostvaruju vodikovim vezama u kojima sudjeluju $\mathbf{H_a}$ atomi vodika te akceptori iz amidne skupine , dok **Hb** atomi vodika sudjeluju u vodikovim vezama s akceptorima iz **acac** liganada sukladno očekivanom ishodu ***a*** supramolekulske sinteze. Spojevi

7a i **7b** priređeni s **tfac** ligandima te spojevi **9a** i **9b** priređeni s **hfac** ligandima kristaliziraju kao etanolni solvati. Molekule etanola koje ulaze u kristalnu strukturu navedenih spojeva ostvaruju vodikove veze u kojima sudjeluju oba atoma vodika prisutna u amidnoj skupini i amidni atom kisika kao akceptor te time narušavaju sintone između amidnih skupina.

Na temelju dobivenih rezultata možemo zaključiti da položaj amidne skupine unutar liganada korištenih za uvođenje iste u kristalnu strukturu uvelike utječe na supramolekulske sintone koji se ostvaruju u kristalnim strukturama priređenih spojeva te da je udaljenost između same amidne skupine i akceptora u β-diketonatnim ligandima bitan parametar sustava kojeg valja razmatrati prilikom planiranja supramolekulske sinteze. Nadalje, u ovoj klasi spojeva pokazalo se da umanjivanje akceptorske snage akceptora u β-diketonatnim ligandima pogoduje ulasku molekula otapala u kristalnu strukturu. Uzrok tome je dodatni vodikov atom prisutan u amidnoj skupini koji ostaje dobrim donorom te kao takav može tvoriti vodikove veze s akceptorima prisutnima u molekulama otapala korištenih prilikom sinteze. Ovo opažanje je također sukladno smjernicama koje je predložila M. C. Etter koje navode da će se svi dobri donori stupiti u interakcije s dobrim akcpetorima te da će doći do nastajanja solvata u trenutku kada u kristalnim strukturama ostane višak dobrih donora ili akceptora.[5]

4.2.6. Analiza vrijednosti MEP

Optimizacije su provedene DFT metodom s B3LYP funkcionalom i Grimmeovim disperznim korekcijama (D3) te def2-TZVP osnovnim skupom. Početne geometrije spojeva **5a**, **6a**, **7a**, **7b**, **8a**, **9a te 9b** molekula dobivene su izdvajanjem zasebne molekule nakon što je eksperimentalno određena kristalna struktura. Uz to su generirane početne geometrije za sve priređene spojeve **5a**–**10b** na temelju spoznaja o očekivanoj koordinaciji liganada oko metalnog centra rotacijom amidne skupine u **nia** i **isn** ligandima, zamjenom metalnog centra ili $–CH_3$ skupina u β-diketonatnim ligandima $–CF_3$ skupinama. Metoda je detaljnije opisana u poglavlju 3.5.2.

Optimizacije na početnim geometrijama dobivenim izdvajanjem zasebne molekule iz eksperimentalno određenih kristalnih struktura spojeva **5a**, **6a**, **7a**, **7b**, **8a**, **9a te 9b** provedene su kako bi se utvrdilo mogu li se povezati opaženi supramolekulski sintoni s izračunatim vrijednostima MEP na atomima kisika iz laktamskih skupina te β-diketonatnih liganada (tablica 4.2.5).

Tablica 4.2.5. Ostvareni supramolekulski sintoni te razlika vrijednosti MEP na donorima i akceptorima u optimiziranim geometrijama spojeva **5a**, **6a**, **7a**, **7b**, **8a**, **9a i 9b**

Spoj	MEP (X) / kJ mol^{-1}					Supramolekulski sintoni ostvareni preko	
	$O_{\beta\text{-diket}}$	O_{amid}	$(O_{amid} - O_{\beta\text{-diket}})$	H_a	H_b	H_a	H_b
5a	–162	–174	–12	214	219	***C*(4)**	O_{acac}
6a	–186	–170	16	222	254	$R_2^2(8)$	O_{acac}
7a	–163	–175	–12	219	254	$R_4^2(8)$, $R_4^4(12)$ **s EtOH**	$R_4^4(12)$ **s EtOH**
7b	–170	–162	8	226	260		
8a	–154	–160	–6	235	267	$R_2^2(8)$	O_{acac}
9a	–120	–176	–56	229	269	$R_4^2(8)$, $R_4^4(12)$ **s EtOH**	$R_4^4(12)$ **s EtOH**
9b	–122	–177	–55	230	270		

Prema vrijednostima MEP na β-diketonatnim atomima kisika u spojevima **7a**, **7b** te **8a** priređenim s **tfac** ligandima može se zaključiti da supstitucija jedne metilne skupine $–CF_3$ skupinom u strukturi β-diketonatnih liganada ne smanjuje značajno akceptorsku snagu β-diketonatnih kisika u odnosu na spojeve **5a** i **6a** priređene s **acac** ligandima. Prema vrijednostima MEP u spojevima **9a** i **9b** priređenim s **hfac** ligandima može se zaključiti da supstitucijom obaju metilnih skupina $–CF_3$ skupinama vrijednosti MEP na β-diketonatnim atomima kisika značajno smanje. MEP vrijednosti na atomima kisika i atomima vodika prisutnim u amidnim skupinama su konzistentne kroz čitavu seriju spojeva te se prema tome može zaključiti da uvođenje elektron-izvlačećih $–CF_3$ skupina u strukturu β-diketonatnih liganada nema značajniji utjecaj na elektronsku gustoću oko atoma iz amidnih skupina u nikotinamidnim te izonikotinamidnim ligandima.

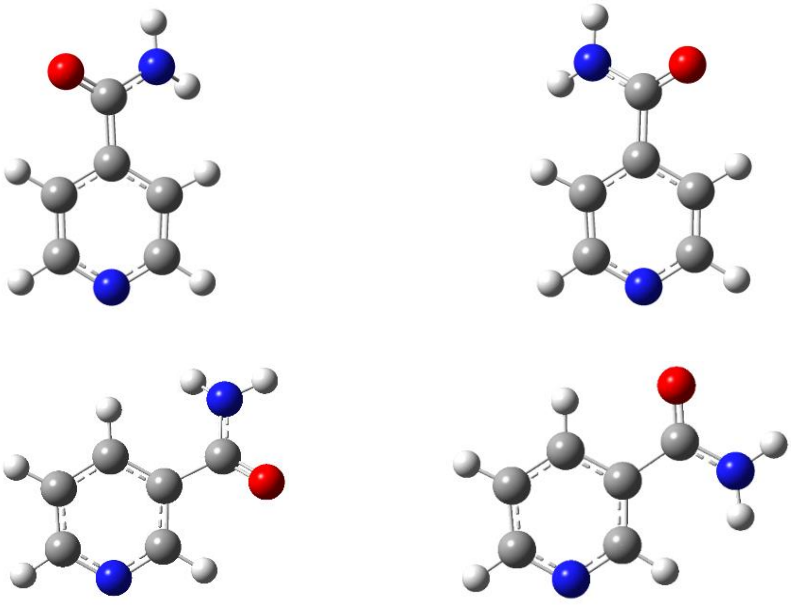
Razlika između vrijednosti MEP na amidnim atomima kisika i β-diketonatnim atomima kisika u spojevima **5a–8a** je relativno malena te se prema navedenim podacima može zaključiti da ovi akceptori imaju načelno usporedivu akceptorsku snagu, dok u spojevima **9a** i **9b** razlika postaje značajnija te su amidni atomi kisika značajno bolji akceptori od β-diketonatnih atoma kisika. Oba potencijalno dobra akceptora uključena su u supramolekulske sintone ostvarene u kristalnim strukturama spojeva **5a**, **6a** i **8a** te su dobiveni rezultati za ove sustave u skladu sa smjernicama koje je predložila M.C. Etter. U pokušaju da se objasni nastanak etanolnih solvata spojeva **7a**, **7b**, **9a** i **9b** izračunata je MEP vrijednost za atom kisika prisutan u molekuli etanola te ona iznosi -161 kJ mol^{-1}. Ukoliko usporedimo izračunatu vrijednost za etanolni kisik s vrijednostima izračunatim za β-diketonatne atome kisika možemo zaključiti da je u strukturama spojeva **9a** i **9b** etanolni atom kisika bolji akceptor, dok je u strukturama spojeva **7a** i **7b** etanolni atom kisika usporedivo jak akceptor s β-diketonatnim atomima kisika. Stoga sama analiza vrijednosti MEP nije dostatna da objasni ulazak molekula etanola u kristalne strukture.

Za ovu klasu spojeva provedena je i optimizacija polaznih geometrija spojeva **5a**–**10b** koje su generirane korištenjem dosadašnjih literaturnih spoznaja te kemijske intuicije. Istraživanje je provedeno kako bi se utvrdilo ukoliko je moguće na temelju vrijednosti MEP dobivenih optimizacijom generirane molekulske strukture nepoznatog koordinacijskog spoja predvidjeti ishode supramolekulske sinteze.

Glavna razlika između korištenih liganada s amidnom skupinom i laktamskom skupinom je u njihovoj konformacijskoj slobodi. Ligandi pirimidin-4-on (**4-pym**) te kinazolin-4-on (**4-quz**) korišteni za unos laktamske skupine u kristalnu strukturu su male rigidne molekule u kojima je

sama laktamska skupina fiksirana unutar prstena što rezultira postojanjem samo jednog stabilnog konformera. Nikotinamid (**nia**) i izonikotinamid (**isn**) pripadaju i dalje klasi malih i konformacijski relativno rigidnih liganada. Jedina konformacijska sloboda u ovoj klasi spojeva očituje se u mogućnosti rotacije same amidne skupine oko C–C veze kojom je povezana na aromatski sustav. Molekulske strukture **nia** i **isn** liganada razlikuju se prema položaju amidne skupine u odnosu na piridinski atom dušika. U **isn** ligandima amidna skupina je vezana na piridinski prsten u *para* položaju u odnosu na piridinski atom dušika, dok je u **nia** ligandu vezana u *meta* položaj. Navedena razlika u molekulskoj konektivnosti se prenosi i na opažene konformere ovih liganada. Rotacijom amidne skupine u izonikotinamidu nastaju dva konformera (slika 4.2.11) no zbog simterije piridinskog prstena i položaja na kojem je vezana sama amidna skupina ne bi trebala postojati inherentna razlika u steričkim smetnjama te unutarmolekulskim interakcijama ostvarenim između elektrofilnih i nukleofilnih područja amidne skupine s ostatkom molekule unutar struktura dvaju konformera. Optimizirane geometrije dvaju potencijalnih konformera imaju istu energiju te se mogu preklopiti rotacijom molekule u prostoru.

Rotacijom amidne skupine u nikotinamidu nastaju dva konformera koji se značajno razlikuju u opaženim molekulskim geometrijama te relativnim energijama (slika 4.2.11).



Slika 4.2.11. Molekulske strukture konformera izonikotinamida (gore) te nikotinamida (dolje). Konformer-N (**nia-N**) – lijevo te konformer-O (nia-O) – desno.

Udaljenost donora i akceptora u amidnoj skupini od akceptora prisutnih u β-diketonatnim ligandima se je pokazala kao jedan od bitnih parametara koji utječu na ostvarene supramolekulske sintone u izučavanoj klasi spojeva s amidnim ligandima.

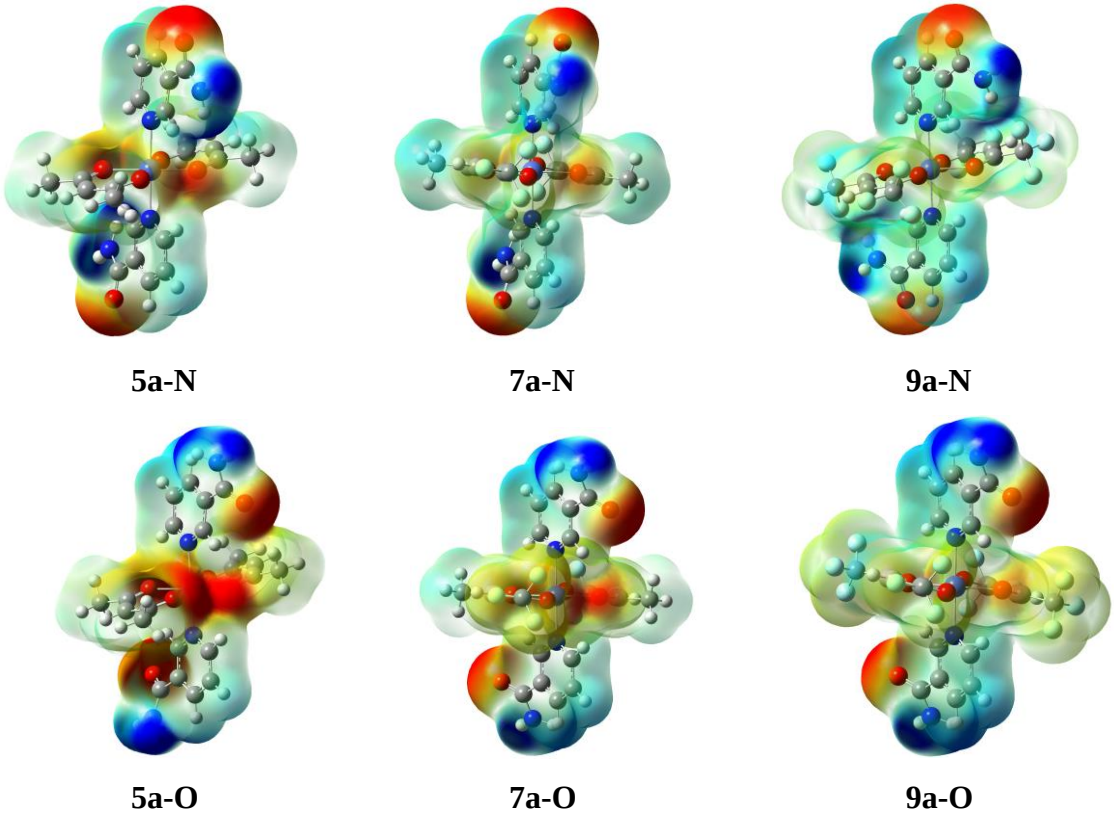
Rotacijom amidne skupine u samim **isn** ligandima nastaje samo jedan konformer, no rotacijom iste skupine u molekulskim strukturama koordinacijskih spojeva **6a**, **6b**, **8a**, **8b**, **10a** te **10b** očekuje se nastajanje dva konformera koji će se donekle razlikovati u molekulskim geometrijama s obzirom na kompleksniju građu i nižu simetriju ostatka molekule. Međutim rotacijom amidne skupine u strukturama navedenih spojeva ne dolazi do značajne promjene udaljenosti između donora i akceptora prisutnih u samoj amidnoj skupini te β-diketonatnih liganda. Nadalje s obzirom na veliku udaljenost same amidne skupine od β-diketonatnih liganada mogućnost ostvarivanja unutarmolekulskih interakcija između elektrofilnih i nukleofilnih područja u amidnoj skupini te β-diketonatnim ligandima je minimalna. S obzirom na to da se dva konformera neće značajno razlikovati u navedenim geometrijskim parametrima optimizacije su provedene na polaznim geometrijama generiranim za samo jedan konformer.
Rotacijom amidne skupine u koordinacijskim spojevima priređenima s **nia** ligandima dolazi do značajne promjene u udaljenostima između donora i akceptora u amidnoj skupini te β-diketonatnim liganadima. Nadalje udaljenost između amidne skupine i β-diketonatnih liganada je manja u ovoj klasi spojeva u odnosu na onu očekivanu u spojevima s **isn** ligandima te je sama amidna skupina orijentirana tako da njezinom rotacijom dolazi do promjene udaljenosti između nukleofilinih i elektrofilnih područja u amidnim skupinama te β-diketonatnim ligandima što može rezultirati ostvarivanjem različitih unutarmolekulskih interakcija. Stoga su za ovu vrstu spojeva optimizirane polazne geometrije generirane korištenjem oba konformera **nia** liganada. U polaznim geometrijama **5a-N**, **5b-N**, **7a-N**, **7b-N**, **9a-N** te **9b-N** generiranim s **nia-N** konformerom, amidna skupina je zarotirana tako da je atom dušika bliži β-diketonatnim ligandima (**konformer-N)**, dok je u geometrijama **5a-O**, **5b-O**, **7a-O**, **7b-O**, **9a-O** te **9b-O** generiranim s **nia-O** konformerom amidna skupina zarotirana tako da je atomom kisika bliži β-diketonatnim ligandima (**konformer-O**).

Tablica 4.2.6. Vrijednosti molekulskih elektrostatskih potencijala na izabranim donorima i akceptorima te relativne energije (ΔE) konformera spojeva koji sadrže **nia** ligande.

Spoj	konformer	ΔE	MEP / kJ mol^{-1}				
			$O_{\beta\text{-diket}}$	O_{amid}	H_a	H_b	$(O_{nia} - O_{\beta\text{-diket}})$
nia	**N**	**0**	-	–176	216	244	-
	O	**3,3**	-	–180	221	256	-
5a	**N**	**0**	–164	–175	215	221	–11
	O	**17,0**	–209	–174	211	246	+35
5b	**N**	**0**	–168	–176	214	221	–8
	O	**19,3**	–214	–188	212	245	+26
7a	**N**	**0**	–127	–172	210	138*	–45
	O	**33,3**	–163	–175	219	255	–12
7b	**N**	**0**	–130	–171	211	138*	–41
	O	**29,0**	–169	–162	226	259	+7
9a	**N**	**0**	–82	–161	223	172*	–79
	O	**29**	–120	–176	228	269	–56
9b	**N**	**0**	–82	–161	225	177*	–79
	O	**28,7**	–122	–177	230	270	–55

* atomu vodika sudjeluje u unutarmolekulskoj vodikovoj vezi

Amidne skupine u **konformeru-N** i **konformeru-O** koordinacijskih spojeva s nikotinamidnim liganadima tvore različite unutarmolekulske interakcije s β-diketonatnim ligandima što se očituje i na relativnim razlikana u energijama samih konformera kao i na vrijednosti MEP na donorima i akceptorima iz amidne skupine i β-diketonatnih liganada (tablica 4.2.6). Iz relativnih energija **konformera-N** i **konformera-O** utvrđeno je da **konformer-N** ima nižu energiju te da je razlika najviše izražena za spojeve s **tfac** i **hfac** β-diketonatnim ligandima. Ukoliko pogledamo razmještaj elektrofilnih i nukleofilnih područja u **konformeru-N** i **konformeru-O** spojeva **5a**, **7a** i **9a** možemo primijetiti da se u **konformeru-N** pozitivna područja oko dušika u amidnoj skupini orijentiraju prema negativnim područjima na β-diketonatnim ligandima (**5a-N**), dok u spojevima s **tfac**(**7a-N**) i **hfac** (**9a-N**) β-diketonatnim ligandima nastaju untramolekulske vodikove veze vrste N–Hb···F koje dodatno stabiliziraju navedene konformere (slika 4.2.12).



Slika 4.2.12. vrijednosti MEP za **konformer-N** i **konformer-O** spojeva **5a**, **7a** i **9a** mapirane na plohu izoelektronske gustoće (0.002 a.u. raspon −169 kJ mol^{-1} do 195 kJ mol^{-1}). Područja s negativnim vrijednostima MEP su označena crvenom bojom, a plavom bojom ona s pozitivnim vrijednostima MEP.

U molekulskim strukturama **konformera-O** amidna skupina je orijentirana na nepovoljniji način s obzirom na to da se negativno područje oko atoma kisika približi negativnom području na β-diketonatnim ligandima, dok se pozitivno područje oko atoma dušika u amidnoj skupini približi pozitivnom području na aromatskom prstenu. Zanimljivo je primjetiti da orijentacija amidne skupine u molekulskim strukturama produkata **7a**, **7b**, **9a** te **9b** odgovara onoj uočenoj u **konformeru-O**, dok je u spojevima s **acac** ligandima **5a** i **5b** orijentirana kao u **konformeru-N**. Ovo ukazuje na to da ciljana funkcionalna skupina može u odgovoru na supramolekulsko okruženje rotacijom prijeći u orijentaciju koja je energetski nepovoljnija na razini same molekule.

Ukoliko se usporede vrijednosti MEP na jakim donorima i akceptorima između **konformera-N** i **konformera-O** priređenih produkata vidimo da orijentacija amidne skupine ima značajan utjecaj na izračunate vrijednosti. Vrijednosti izračunate na amidnim atomima

kisika (**O$_{nia}$**) kao i na **Ha** atomima vodika su relativno konzistentne između **konformera-N** i **konformera-O, dok** se najveća razlika zamjećuje upravo na β-diketonatnim atomima kisika kao i na **Hb** atomima vodika koji u molekulskim strukturama konformera **7a-O** i **9a-O** tvore unutarmolekulske vodikove veze koje značajno smanje apsolutne vrijednosti MEP na **Hb** atomu. Navedeno rezultira time da se akceptorska snaga atoma kisika u amidnim i β-diketonatnim ligandima razlikuje između **konformera-N** i **konformera-O** te da dobiveni rezultati ukazuju na drukčije trendove. vrijednosti MEP **konformera-N** ukazuju na to da akceptori imaju usporedivu akceptorsku snagu u spojevima **5a** i **5b**, dok su u spojevima **7a**, **7b**, **9a** te **9b** akceptori u amidnoj skupini jači od akceptora u β-diketonatnim ligandima što se očituje u razlici vrijednosti MEP od preko 40 kJ mol^{-1}. Nasuprot tome analizom vrijednosti za **konformere-O** navedenih spojeva utvrđeno je da su akceptori u β-diketonatnim ligandima bolji od akceptora u amidnim skupinama za spojeve **5a** i **b**, usporedive jakosti s β-diketonatnim ligandima u spojevima **7a** i **7b**, te da su slabiji u spojevima **9a** te **9b**. S obzirom na to da razlika u opaženim vrijednostima između **konformera-N** i **konformera-O** može iznositi i do 40 kJ mol^{-1} u korist jednog ili drugog akceptora možemo zaključiti da je „siva zona“ u ovim spojevima izraženija od one u prethodno izučavanoj klasi spojeva s laktamskim ligandima. Stoga su i sva predviđanja mogućeg ishoda supramolekulske sinteze temeljena na ovim vrijednostima manje precizna i točna.

Ono što bi se moglo zaključiti na temelju ovih rezultata je da se u spojevima **5a** i **5b** najvjerojatnije ostvarivanje vodikovih veza koje uključuju oba atoma vodika te atome kisika iz oba liganda kao akceptore, što može rezultirati formiranjem $C(4)$ (očekivani ishod **a**) ili $R_2^2(8)$ (očekivani ishod **b**) motiva ostvarenim vodikovim vezama između amidnih skupina, dok će drugi atom vodika sudjelovati u vodikovim vezama s β-diketonatnim atomom kisika. Vjerojatnost ostvarivanja vodikovih veza koje nastaju isključivo između amidnih skupina (ishod **c**) je najmanje izgledna u ovoj vrsti spojeva. U spojevima **7a** i **7b** predviđanja temeljena na vrijednostima MEP **konformera-O** se razlikuju od onih temeljenih na vrijednostima MEP **konformera-N**. Prema vrijednostima određenim na temelju geometrija **7a-O** te **7b-O** mogući su isti rezultati supramolekulske sinteze kao u spojevima **5a** i **5b** s obzirom na to da su vrijednosti MEP donora i akceptora usporedive, dok se prema vrijednostima na temelju geometrija **7a-N** te **7b-N** ne može isključiti i mogući ishod **c** supramolekulske sinteze odnosno ostvarivanje supramolekulskih sintona isključivo između amidnih skupina te nastajanje $C(4)$ i $R_2^2(8)$ motiva vodikovih veza. U spojevima **9a** i **9b**, moguće je ostvarivanje sva tri očekivana

ishoda supramolekulske sinteze s obzirom na to da su prema vrijednostima MEP dobivenim na temelju geometrija oba konformera akceptori u amidnim skupinama jači od akceptora u β-diketonatnim ligandima. U spojevima **9a** i **9b** postoji najveća mogućnost u odnosu na ostale spojeve s **nia** ligandima da se ostvare sintoni s donorima i ackeptorima iz isključivo amidnih skupina te nastajanje $C(4)$ i $R_2^2(8)$ motiva vodikovih veza (očekivani ishod supramolekulske sinteze **c**) s obzirom na to da je u ovoj klasi spojeva razlika između akceptorske snage amidnih atoma kisika te β-diketonatnih atoma kisika najveća.

Ukoliko analiziramo vrijednosti MEP u produktima koji sadrže izonikotinamid (tablica 4.2.7) možemo utvrditi da se kod njih javlja sličan trend kao kod **konformera-O** produkata s **nia** ligandima, odnosno u spojevima **6a** i **6b** atomi kisika u β-diketonatnim ligandima su jači od akceptori od atoma kisika u amidnoj skupini, u spojevima **8a** i **8b** amidni atomi kisika postaju boljim akceptorima, dok je u spojevima **10a** i **10b** ta razlika još izraženija.

Tablica 4.2.7. Vrijednosti molekulskih elektrostatskih potencijala na izabranim donorima i akceptorima spojeva koji sadrže **isn** ligande izražene u kJ mol^{-1}.

	MEP / kJ mol^{-1}				
Spoj	**$O_{\beta\text{-diket}}$**	**O_{amid}**	**H_a**	**H_b**	**ΔMEP ($O_{amid} - O_{\beta\text{-diket}}$)**
Isn	-	–171	224	256	-
6a	–189	–171	223	254	18
6b	–189	–171	225	255	18
8a	–149	–161	233	265	–12
8b	–144	–162	232	263	–18
10a	–102	–152	244	278	–50
10b	–95	–152	243	278	–57

MEP vijednosti u ovoj klasi spojeva ne bi trebale tako značajno ovisiti o rotaciji amidne skupine s obzirom na to da njezinom rotacijom ne dolazi do značajne promjene u udaljenosti između donora i akceptora u amidnoj skupini te β-diketonatnih liganada te je nastajanje unutarmolekulskih interakcija između amidne skupine i samih β-diketonatnih liganada

onemogućeno iz steričkih razloga. Stoga bi se „siva zona“ za ovu klasu spojeva trebala protezati kroz uži raspon vrijednosti MEP one u produktima priređenim s **nia** ligandima.

Temeljem ovih vrijednosti može se zaključiti da su u spojevima **6a**, **6b**, **8a** te **8b** najizgledniji ishodi supramolekulske sinteze oni koji uključuju ostvarivanje vodikovih veza s oba atoma vodika te atomima kisika iz oba liganda kao akceptorima, što će vjerojatno rezultirati $C(4)$ (očekivani ishod **a**) ili $R_2^2(8)$ (očekivani ishod **b**) motivima ostvarenim vodikovim vezama između amidnih skupina, dok će drugi atom vodika sudjelovati u vodikovim vezama s β-diketonatnim atomom kisika. Mogući ishod **c** supramolekulske sinteze odnosno ostvarivanje vodikovih veza isključivo između donora i akceptora u amidnim skupinama nije vjerojatan s obzirom na to da su akceptorske snage amidnih te β-diketonatnih atoma kisika usporedive. U spojevima **10a** te **10b** moguće je ostvarivanje sva tri očekivana ishoda supramolekulske sinteze. Mogućnost ostvarivanja vodikovih veza isključivo između donora i akceptora u amidnim skupinama te nastajanje $C(4)$ i $R_2^2(8)$ motiva vodikovih veza (očekivani ishod **c**) je najveća u ovoj klasi spojeva s obzirom na to da je razlika između akceptorske snage amidnih i β-diketonatnih atoma kisika najizraženija te su same amidne skupine sterički najdostupnije supramolekulskom okruženju.

Usporedbom predviđenih i ostvarenih supramolekulskih sintona, možemo uvidjeti da se u slučaju spojeva priređenih s nikotinamidom (**nia**) predviđanja poklapaju za produkte **5a** i **5b** u kojima su ostvareni $C(4)$ motivi vodikovih veza te vodikove veze između amidne skupine i β-diketonatnih liganada koji odgovaraju predviđenom ishodu **a** supramolekulske sinteze. Predviđanja se uvelike razlikuju od opaženih rezultata za spojeve **7a** i **7b** s **tfac** te spojeve **9a** i **9b** s **hfac** β-diketonatnim ligandima s obzirom na to da navedeni spojevi kristaliziraju kao etanolni solvati. Molekule etanola u kristalnoj strukturu ostvaruju vodikove veze s donorima i akceptorima u amidnim skupinama te onemogućuju nastanak amidnih sintona, dok β-diketonatni atomi kisika sudjeluju u C–H···O vodikovim vezama koje dodatno stabiliziraju opaženu supramolekulsku arhitekturu.

Usporedbom vrijednosti MEP na akceptorima u β-diketonatnim ligandima s vrijednošću izračunatom za etanolni atom kisika (–161 kJ mol^{-1}) vidimo da su, ovisno o konformeru **nia** liganada, vrijednosti određene za atome kisika u **tfac** β-diketonatnim ligandima usporedive (**7a-O** i **7b-O**) ili manje (**7a-N** i **7b-N**) od onih određenih za etanolni atom kisika, dok su vrijednosti u **hfac** β-diketonatnim ligandima spojevi **9a** i **9b** manje neovisno o razmatranom konformeru te etanol postaje boljim akceptorom vodikove veze.

U strukturama **6a**, **6b**, **8a** i **8b** priređenim s **isn** ligandima preferencijalno nastaju $R_2^2(8)$ motivi vodikovih veza ostvareni između amidnih skupina te vodikove veze između donora u amidnoj skupini i akceptora u β-diketonatnim ligandima koji odgovaraju predviđenom ishodu **b** supramolekulske sinteze.

Prema dobivenim rezultatima nastajanje solvata moguće je u slučajevima kada akceptorska snaga atoma kisika u β-diketonatnim ligandima postane slabija ili usporediva s akceptorskom snagom etanolnog atoma kisika, što je sukladno pravilima koje je predložila M. C. Etter. No očito je da je ulazak etanola u strukturu uvjetovan i steričkim čimbenicima s obzirom na to da u strukturama **8a** i **8b** ne dolazi do nastanka etanolnih solvata unatoč tome što su atomi kisika u **tfac** ligandima slabiji akceptori od atoma kisika u etanolu. Nažalost kristalne strukture produkata **10a** i **10b** još nisu poznate, jer one bi mogle dati zanimljiv uvid u to hoće li doći do nastanka etanolnih solvata kada se akceptorska snaga atoma kisika u **hfac** ligandima dodatno smanji ili će se ostvariti neki od moguća tri ishoda supramolekulske sinteze.

Temeljem dobivenih rezultata moguće je zaključiti da ostvarivanje unutarmolekulskih interakcija između nukleofilnih i elektrofilnih područja može imati veliki utjecaj na vrijednosti MEP donora i akceptora prisutnih u strukturi. Stoga su predviđanja temeljena na vrijednostima MEP u sustavima koji posjeduju veći stupanj konformacijske slobode i u čijim se konformerima ostvaruju različite unutarmolekulske interakcije manje pouzdana i precizna od predviđanja temeljenih na konformacijski rigidnijim sustavima kao što je bio slučaj kod spojeva s laktamskom skupinom. Stoga se može zaključiti da konformacijska sloboda doprinosi širenju „sive zone“ vrijednosti MEP unutar koje se ne mogu dati pouzdana predviđanja.

Nadalje, uvođenje dodatnog dobrog donora u strukturu može pogodovati nastanku solvata, naročito u slučajevima u kojima je akceptorska snaga drugog najboljeg akceptora manja od akceptorske snage skupina prisutnih u samom otapalu. Na temelju dobivenih podataka je nemoguće izvući konkretan zaključak ukoliko se metoda analize vrijednosti MEP može primjeniti i na predviđanje mogućnosti nastanka solvata no uočen je trend da se ta mogućnost javlja u strukturama u kojima je akceptorska snaga β-diketonatnih atoma kisika umanjena elektron odvlačećim skupinama te usporediva ili slabija od akceptorske snage etanolnih atoma kisika. Trenutno nije moguće razdvojiti utjecaj elektrostatskih čimbenika u vidu različite akceptorske snage akceptora prisutnih u molekuli priređenih spojeva te u molekulama otapala od utjecaja steričkih čimbenika u vidu različitog položaja amidne skupine u piridinskom prstenu na nastanak solvata.

4.3. Sinteza i strukturna karakterizacija produkata s halopirazinima, halopiridinima te 5-brompirimidinom

Navedeno istraživanje provedeno je kako bi se utvrdile mogućnosti ostvarivanja halogen···halogen interakcija tipa-II u metalo-organskim sustavima uz prisustvo drugih, dobrih akceptora halogenske veze.

Halogen···halogen interakcije tipa-II nastaju između pozitivno nabijenog elektrofilnog područja jednog halogenog elementa te negativno nabijenog nukleofilnog područja drugog halogenog elementa. Uobičajeni način kojim se vrši aktivacija halogenih elemenata uključuje uvođenje jedne ili više elektron-izvlačećih skupina u molekulsku okosnicu na koju je vezan halogeni element. Uvođenje elektron-odvlačećih skupina u strukturu liganada također će osiromašiti elektronsku gustoću i na donorskim atomima što može rezultirati umanjivanjem koordinacijske moći samih liganada. Jedan način kojim se može zaobići navedeni problem je da se odovoji područje liganda zaduženo za koordiniranje na metalni centar od područja na koju je vezan halogeni element. Na ovaj način se može postići fino podešavanje elektronske gustoće u razmatranom sustavu te aktivirati halogeni element bez da se značajno oslabi koordinacijska moć liganda. Negativna strana predloženog pristupa je ta da se time nužno povećava sama veličina korištenih liganada čime se može otežati ostvarivanje ciljanih supramolekulskih sintona.[74] Nadalje, jača aktivacija halogenog elementa mogla bi rezultirati i značajnim osiromašivanjem negativnog područja čime bi se posljedično postojanost X···X interakcija tipa-II mogla smanjiti.

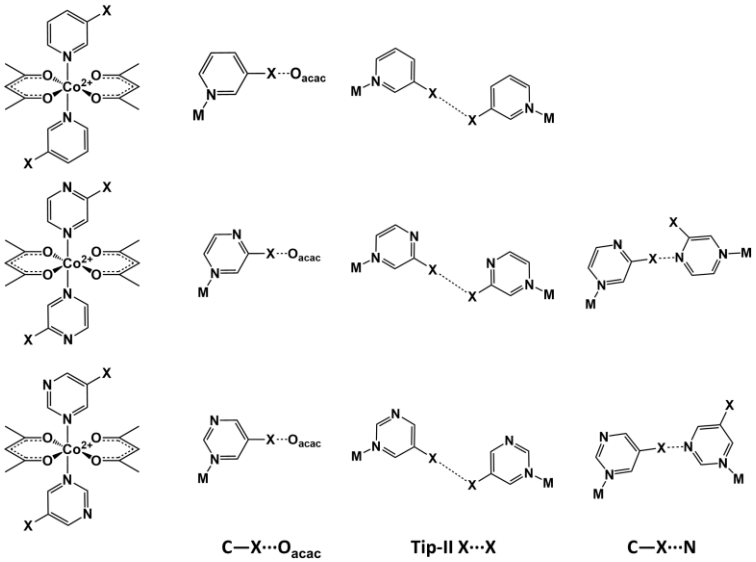
Korištenjem halogeniranih derivata piridina, pirazina i pirimidina želimo sustavno istražiti mogućnost blaže aktivacije halogenog elementa uvođenjem elektronegativnijeg heteroatoma u aromatski prsten. Također korištenjem malih, konformacijski rigidnih molekula mogu se dizajnirati relativno jednostavne gradivne jedinke te izbjeći potencijalno narušavanje ciljanih supramolekulskih sintona većim brojem slabijih supramolekulskih interakcija prisutnim u kristalnom pakiranju (Guliverov efekt).[1]

Kao polazna točka istraživanja priređeni su koordinacijskih spojevi **11a**–**13b** s 3-klorpiridinskim ligandima vrste $[M(acac)_2(3\text{-}Xpy)_2]$ X = Cl (**11**), Br (**12**), I (**13**); M = Co^{II} (**a**), Ni^{II} (**b**). Kako bi se istražio utjecaj uvođenja heteroatoma u aromatski prsten na koji je vezan sam halogeni atom priređeni su spojevi **14a**–**16b** s halopirazinskim ligandima vrste $[M(acac)_2(Xpz)_2]$ X = Cl (**14**), Br (**15**), I (**16**); M = Co^{II} (**a**), Ni^{II} (**b**), dok je s

5-brompirimidinskim ligandima priređen spoj **17a** vrste $[Co(acac)_2(5\text{-}Brpm)_2]$. 3-Halopiridini, halopirazini te 5-brompirimidin su izabrani kao liganadi za unos C—X skupine u sustav s obzirom da nude dobar kompromis između donorske i akceptorske snage samog halogenog elementa te koordinacijske moći korištenog liganda. Korištenjem navedenih liganada moguće je istražiti učinke blage aktivacije halogenog elementa na ostvarene supramolekulske sintone. Korištenjem halopirazinskih liganada te 5-brompirimidina moguće je izučiti i utjecaj položaja uvedenog heteroatoma u aromatskom prstenu na aktivaciju halogenog elementa te ostvarene supramolekulske sintone.

Pentan-2,4-dionatni ligandi izabrani su za neutralizaciju pozitivnog naboja metalnog centra s obzirom da bi korištenjem 1,1,1-trifluorpentan-2,4-diona te 1,1,1,5,5,5-heksafluorpentan-2,4-diona u strukturu uveli dodatne halogene elemente u sustav čime bismo nepotrebno povećali kompleksnost korištenih građevnih jedinki te sukladno tome dodatno povećali kompleksnost supramolekulskog ponašanja izučavanih sustava.

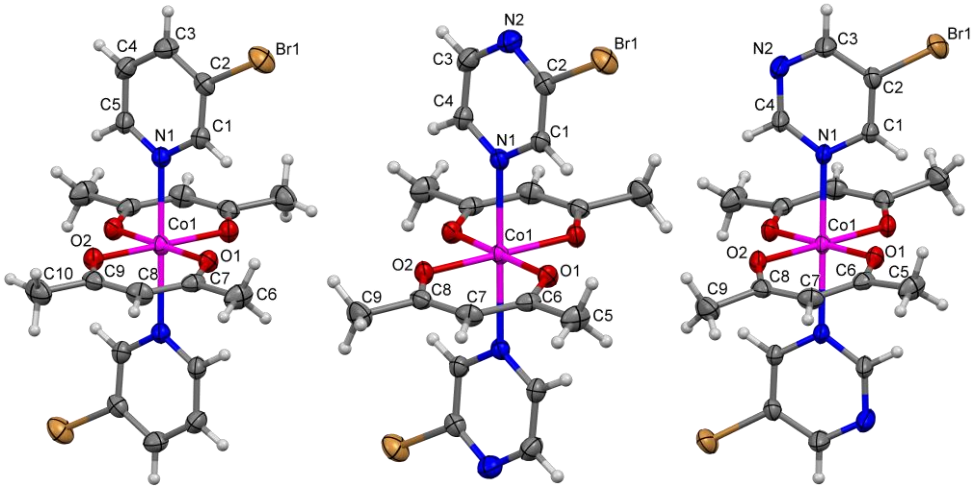
Uz halogen···halogen interakcije tipa-II moguće je ostvarivanje halogenskih veza s ostalim dobrim akceptorima koji su prisutni u kristalnim strukturama. U svim priređenim spojevima moguće je ostvarivanje X···O halogenskih veza s atomima kisika iz pentan-2,4-dionatnih liganda. U spojevima koji sadrže halopirazinske ligande (**14a**–**16b**) te 5-brompirimidinske ligande (**17a**) također je moguće ostvarivanje X···N halogenskih veza s dodatnim atomima dušika prisutnim u strukturi navedenih liganada (slika 4.3.1).



Slika 4.3.1. Očekivane molekulske strukture podukata **11a**–**13b** (gore lijevo), **14a**–**16b** (sredina lijevo), **17a** (dolje lijevo), te očekivani supramolekulski sintoni za ovu klasu spojeva.

*4.3.1. Osvrt na sintezu i molekulske strukture spojeva $[M(acac)_2(3\text{-}Xpy)_2]$(**11a–13b**), $[M(acac)_2(Xpz)_2]$(**14a–16b**), $[M(acac)_2(5\text{-}Brpm)_2]$(**17a, 17b**)*

Sinteze željenih produkata s 3-halopiridinskim (**11a**–**13b**) i halopirazinskim (**14a**–**16b**) ligandima provedene su postepenim, dokapavanjem otopine polaznih pentan-2,4-dionatnih koordinacijskih spojeva (**M1a** i **M1b**) u otopinu liganada pri sobnoj temperaturi, te su se jedinični kristali produkata istaložili kroz tjedan dana iz otopina kojima je omogućeno da postepeno isparavaju. Svi priređeni spojevi imaju ciljanu oktaedarsku geometriju s pentan-2,4-dionatnim ligandima u ekvatorijalnim položajima, dok aksijalne položaje zauzimaju 3-halopiridinski odnosno halopirazinski ligandi (slika 4.3.2). Sinteze provedene korištenjem 5-brompirimidina pokazale su se ponešto zahtjevnijima s obzirom da je ovisno o korištenim reakcijskim uvjetima moguće nastajanje monomernih koordinacijskih spojeva vrste $[M(acac)_2(5\text{-}Brpm)_2]$ te polimernih vrsta $[M(acac)_2(5\text{-}Brpm)_2]_n$ koje nastaju premošćivanjem metalnih centara s **5-Brpm** ligandima. Od monomernih koordinacijskih spojeva uspješno je priređen samo spoj s Co^{II} (**17a**), dok su polimerne vrste dobivene s Co^{II} i Ni^{II}. Koordinacijski spojevi vrste $[M(acac)_2(5\text{-}Brpm)_2]_n$ neće biti daljnje razmatrani s obzirom na to da se značajno razlikuju molekulskom strukturom te supramolekulskim interakcijama koje se ostvaruju unutar njihovih kristalnih struktura od ostalih predstavnika unutar istraživane klase spojeva.. Sintezi monomernog produkta pogoduje suvišak 5-brompirimidina (omjer 1:4), redosljed i brzina dodavanja reaktanata u reakcijsku smjesu (polagano dodavanje otopine $[Co(acac)_2(H_2O)_2]$ (**M1a**) u otopinu 5-brompirimidina) te koncentracija priređenih otopina reaktanata (razrjeđenija otopina polaznog β-diketonatnog koordinacijskog spoja).

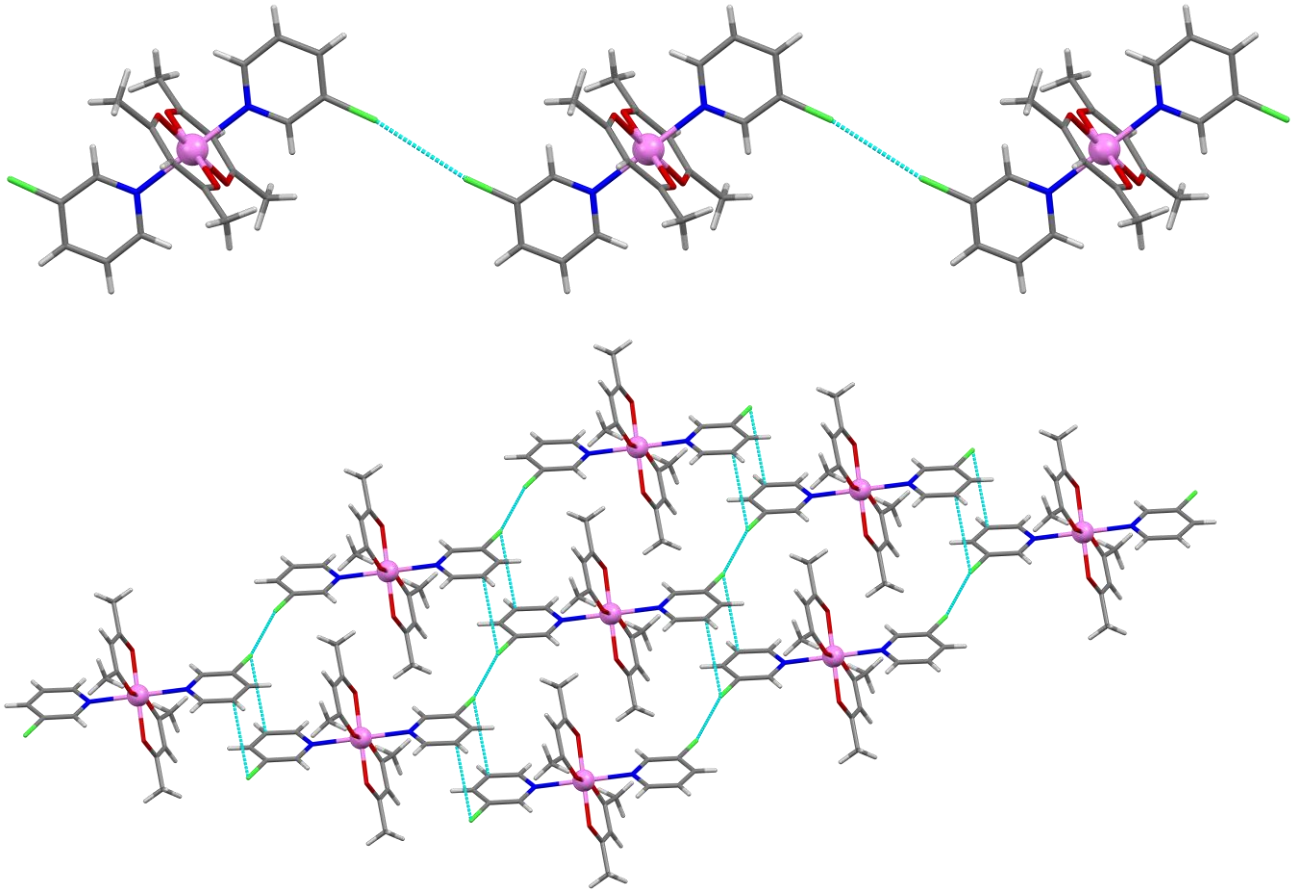


Slika 4.3.2. Prikazi vibracijskih elipsoida koordinacijskih spojeva, $[Co(acac)_2(3\text{-}Brpy)_2]$ (**12a**) lijevo, $[Co(acac)_2(Brpz)_2]$ (**15a**) sredina, $[Co(acac)_2(5\text{-}Brpm)_2]$ (**17a**) desno. Vibracijski elipsoidi atoma odgovaraju 30% vjerojatnosti nalaženja elektronske gustoće.

*4.3.2. Analiza struktura [M(acac)$_2$(3-Xpy)$_2$](**11a–13b**), [M(acac)$_2$(Xpz)$_2$] (**14a–16b**), [Co(acac)$_2$(5-Brpm)$_2$] (**17a**)*

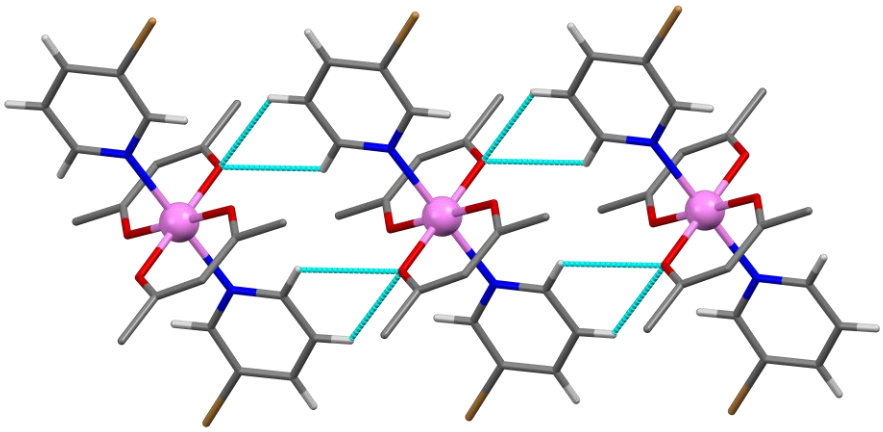
Kristalne strukture priređenih koordinacijskih spojeva Co^{II} i Ni^{II} s pentan-2,4-dionatnim (**acac**) ligandima te 3-halopiridinskim ligandima [M(acac)$_2$(3-Xpy)$_2$] (**11a**–**13b**) pokazuju najveću strukturnu raznolikost te u njima odabir 3-halopiridinskog liganda ima veliki utjecaj na ostvarene supramolekulske interakcije. Produkti priređeni s halopirazinskim ligandima [M(acac)$_2$(Xpz)$_2$] (**14a**–**16b**) su izostrukturni s produktom [Co(acac)$_2$(3-Brpy)$_2$] dobivenim s 3-brompiridinom (**2a**). Monomerni produkt Co^{II} s 5-brompirimidinskim ligandima [Co(acac)$_2$(5-Brpm)$_2$] (**17a**) je također izostrukturan s produktom **2a**.

Koordinacijski spojevi Co^{II} (**11a**) i Ni^{II} (**11b**) s 3-klorpridinom su međusobno izostrukturni te sadrže dvije simetrijski neovisne molekule u jediničnoj ćeliji. Strukture spojeva **11a** i **11b** uvelike se razlikuju od struktura ostalih produkata u vidu toga da je teško definirati dominantnu interakciju u kristalnom pakiranju. Simetrijski neovisne molekule tvore različite međumolekulske interakcije te su i interakcije u kojima sudjeluju atomi halogena različite. Halogeni atomi jedne vrste molekula sudjeluju u halogen···halogen kontaktima tipa-I koji se protežu duž jedne prostorne dimenzije, dok u drugoj vrsti simetrijski neovisnih molekula oni sudjeluju u halogen···halogen kontaktima tipa-I duž jedne prostorne dimenzije te u π···halogen kontaktima duž druge prostorne dimenzije (slika 4.3.3).



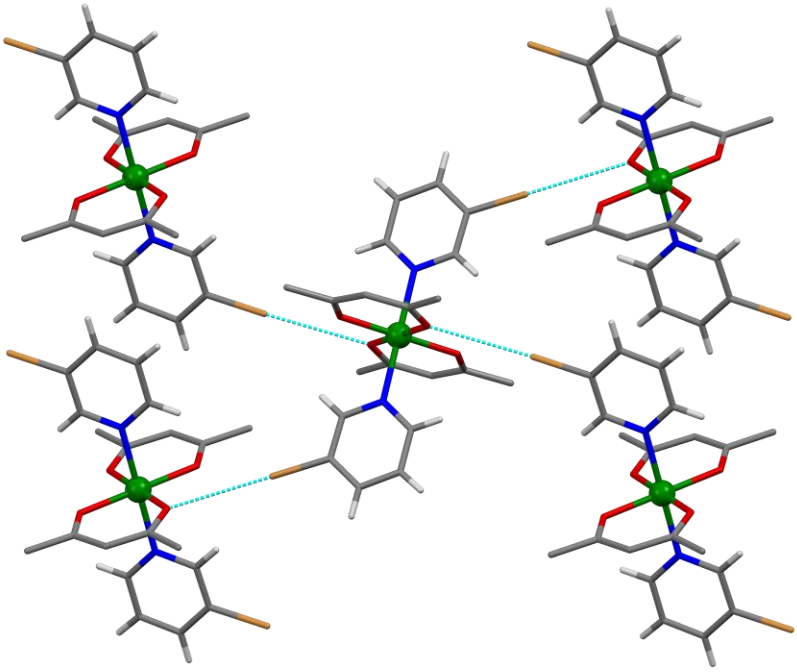
Slika 4.3.3. Halogen···halogen kontakti tipa-I između jedne vrste simetrijski neovisnih molekula (gore) te halogen···halogen tip-I i π···halogen kontakti između druge vrste simetrijski neovisnih molekula u strukturi spoja $[Co(acac)_2(3\text{-}Clpy)_2]$ (**11a**). Atomi kisika označeni su crvenom bojom, atomi dušika plavom, atomi vodika bijelom a atomi klora zelenom.

Spojevi $[Co(acac)_2(3\text{-}Brpy)_2]$ **(12a)** i $[Ni(acac)_2(3\text{-}Brpy)_2]$ **(12b)** su najzanimljiviji pripadnici ove klase spojeva obzirom da odstupaju od uočenog trenda izostrukturnosti spojeva Co^{II} i Ni^{II}. U spoju **12a** dominantne interakcije su C–H···O vodikove veze koje povezuju molekule u 1D lance (slika 4.3.4). Ovaj motiv interakcija ujedno dominira sljedećom klasom spojeva s halopirazinima. Halogeni element u ovom slučaju sudjeluje u halogen···halogen kontaktima tipa-I te π···halogen kontaktima.



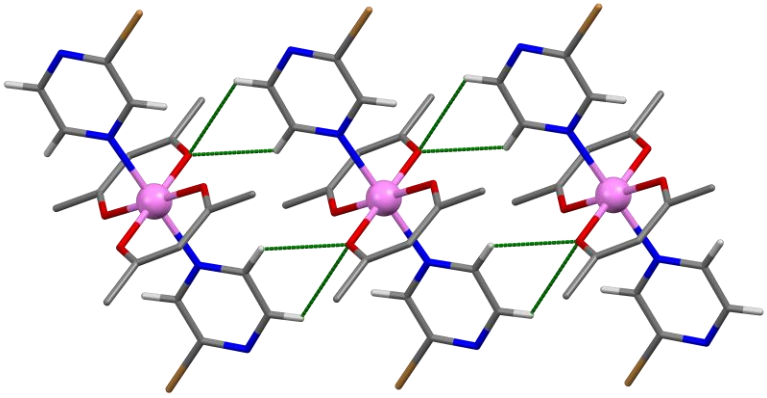
Slika 4.3.4. C–H···O vodikove veze u strukturi spoja $[Co(acac)_2(3\text{-}Brpy)_2]$ (**12a)** Atomi kisika označeni su crvenom bojom, atomi dušika plavom, atomi vodika bijelom a atomi broma narančastom.

Struktura spoja **12b** definirana je C–Br···O halogenskim vezama koje povezuju molekule u 2D mreže (slika 4.3.5) te je izostrukturna sa spojevima **13a** i **13b** priređenim s **3-Ipy** ligandima.



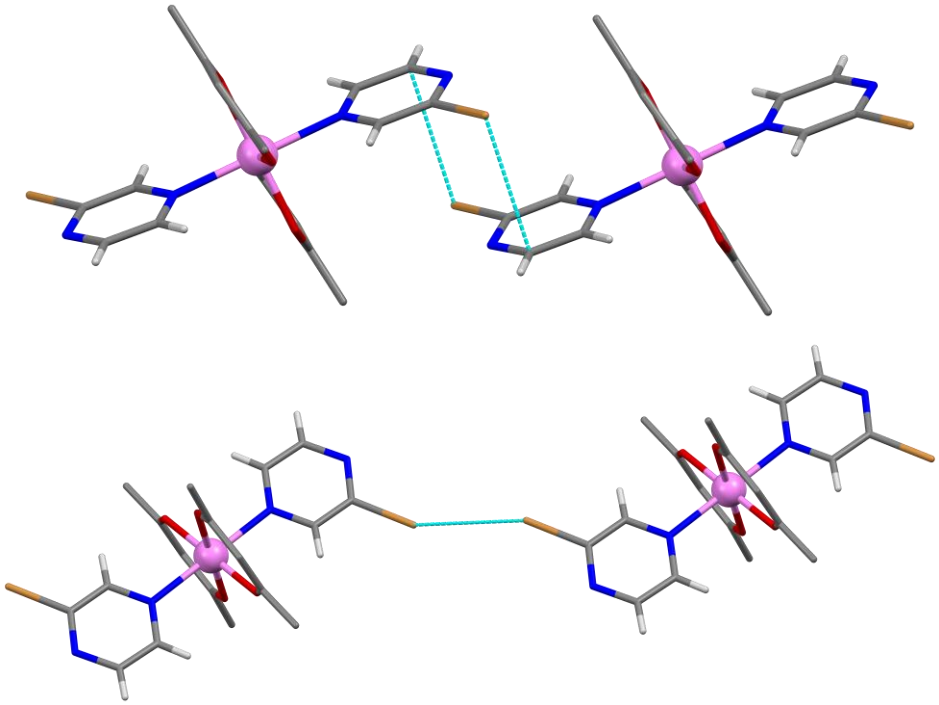
Slika 4.3.5. Br···O halogenske veze u strukturi spoja $[Ni(acac)_2(3\text{-}Brpy)_2]$ (**12b)** Atomi kisika označeni su crvenom bojom, atomi dušika plavom, atomi vodika bijelom a atomi broma narančastom

Spojevi vrste $[M(acac)_2(Xpz)_2]$ priređeni s klorpirazinom **14a**, **14b**, brompirazinom **15a**, **15b** i jodpirazinom **16a**, **16b** su međusobno izostrukturni. Primarni interakcijski motiv je isti kao i u strukturi **12a**, tj. C–H···O vodikove veze koje povezuju molekule u 1D supramolekulske lance (slika 4.3.6).



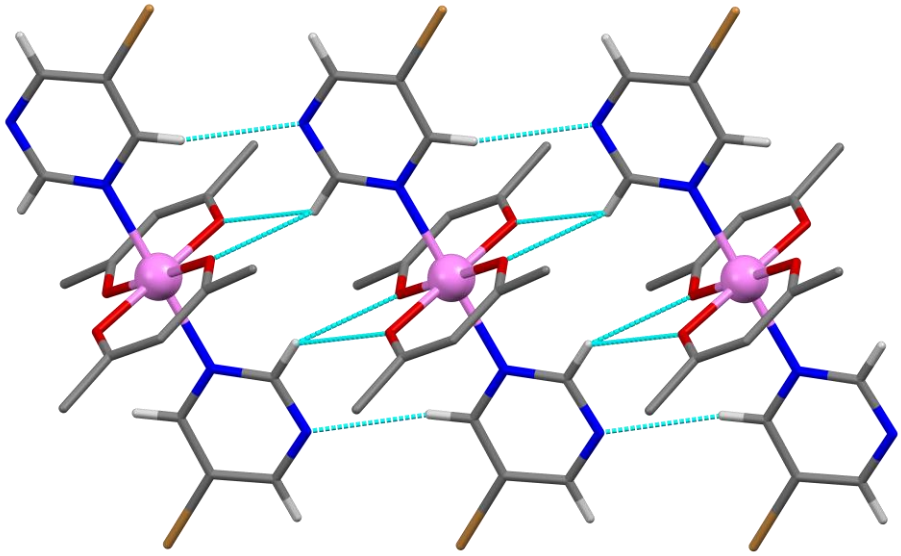
Slika 4.3.6. C–H···O vodikove veze u strukturi spoja $[Co(acac)_2(Brpz)_2]$ **(15a)** Atomi kisika označeni su crvenom bojom, atomi dušika plavom, atomi vodika bijelom a atomi broma narančastom

Halogeni element kao i u prethodnom slučaju sudjeluje u halogen···halogen kontaktima tipa-I kao i u π···halogen kontaktima (slika 4.3.7).



Slika 4.3.7. *π*···halogen kontatki (gore), halogen···halogen kontakti (dolje) u strukturi spoja $[Co(acac)_2(Brpz)_2]$ **(15a).** Atomi kisika označeni su crvenom bojom, atomi dušika plavom, atomi vodika bijelom a atomi broma narančastom

Koordinacijski spojevi s 5-brompirimidinom najviše se razlikuju od ostalih priređenih produkata u vidu toga da mogu tvoriti i polimerne vrste. U monomernoj strukturi s Co^{II} **17a** primarni motiv definiran je C–H···O i C–H···N vodikovim vezama kojima se molekule povezuju u 1D supramolekulske lance (slika 4.3.8).



Slika 4.3.8. C–H···O i C–H···N vodikove veze u strukturi spoja $[Co(acac)_2(5\text{-}Brpm)_2]$ (**17a)** Atomi kisika označeni su crvenom bojom, atomi dušika plavom, atomi vodika bijelom a atomi broma narančastom Halogeni element sudjeluje u halogen···halogen kontaktima tipa-I te u π···halogen kontaktima kao što je to slučaj kod pirazinskih analogona.

4.3.3. Osvrt na kristalografske rezultate

Strukturna sličnost priređene klase spojeva omogućila je izučavanje učinka malih strukturnih razlika između korištenih građevnih jedinki na supramolekulske interakcije koje one ostvaruju.

Halogenske veze vrste C–X···O su ostvarene u kristalnim strukturama spojeva **13a** i **13b** priređenih s 3-jodpiridinskim ligandima (**3-Ipy**) te spoja **12b** priređenog s 3-brompiridinskim (**3-Brpy**) ligandima. Zanimljivo je primjetiti da se u spoju **12a** koji se razlikuje od spoja **12b** samo u metalnom centru (Co^{II} u spoju **12a** te Ni^{II} u spoju **12b**) ne ostvaruju halogenske veze već nastaju C–H···O vodikove veze ostvarene između donora iz **3-Brpy** liganda te akceptora iz pentan-2,4-dionatnih liganda (**acac**). Spojevi **11a** i **11b** priređeni s 3-klorpirazinskim ligandima (**3-Clpy**) se dodatno razlikuju od ostalih spojeva u klasi te je kod njih relativno teško definirati primarni supramolekulski motiv. Dobiveni rezultati odgovaraju trendu da se halogenske veze ostvaruju u spojevima s **3-Ipy** ligandima koji sadrže halogeni atom koji bi trebao biti najbolji donor halogenske veze te da se njihova postojanost smanjuje u nizu **3-Ipy** > **3-Brpy** >> **3-Clpy** kako slabi donorska snaga halogenog atoma prisutnog u strukturi. Činjenica da se u spoju **12a** priređenom s Co^{II} ne ostvaruju halogenske veze, dok se u spoju **12b** priređenom s Ni^{II} ostvaruju je pomalo neočekivana s obzirom na to da se očekivalo da će navedeni spojevi biti izostrukturni. Prema rezultatima dobivenim korištenjem halopirazinskih liganada možemo zaključiti da uvođenje dodatnog atoma dušika u strukturu aromatskog prstena u *ortho* položaj u odnosu na halogeni element nije pridonjelo željenoj aktivaciji halogenog elementa s obzirom na to da su u svim priređenim spojevima (**14a**–**16b**) kao primarni supramolekulski motiv uočena C–H···O vodikova veza ostvarena između donora iz halopirazinskih liganada te akceptora iz **acac** liganada analogna onoj opaženoj u spoju **12a**. Pomalo je začuđujuća činjenica da halogenske veze nisu ostvarene niti s jodpirazinskim ligandima s obzirom na to da su se preferencijalno ostvarivale u spojevima priređenima s **3-Ipy** ligandima. Korištenjem 5-brompirimidinskih (**5-Brpm**) liganada u kojima se drugi atom dušika nalazi u *meta* položaju u odnosu na halogeni element također nije rezultiralo ostvarivanjem halogenskih veza već su kao primarni supramolekulski motiv u strukturi spoja **17a** uočene C–H···O vodikove veze ostvarene između donora iz **5-Brpm** liganada te akceptora iz **acac** liganada te C–H···N vodikove veze. Halogen···halogen interakcije tipa-II nisu ostvarene unatoč očekivanjima u spojeva **11a**–**12a** te **14a**–**17a** u kojima halogeni element ne sudjeluje u halogenskim vezama s

ostalim akceptorima prisutnim u kristalnoj strukturi. Umjesto njih uočeno je da halogeni element sudjeluje u $\pi\cdots$halogen te halogen$\cdots$halogen kontaktima tip-I (tablica 4.3.1).

Tablica 4.3.1. Pregled primarnih supramolekulskih interakcija opaženih u strukturama **11a**–**17b**

Spoj	Primarni motiv	X
11a	C_{CH3}–H$\cdots$O	Tip-I, $\pi\cdots$X
11b	C_{CH3}–H$\cdots$O	Tip-I, $\pi\cdots$X
12a	C_{py}–H$\cdots$O	Tip-I, $\pi\cdots$X
12b	C–Br$\cdots$O	XB
13a	C–I$\cdots$O	XB
13b	C–I$\cdots$O	XB
14a	C_{pz}–H$\cdots$O	Tip-I, $\pi\cdots$X
14b	C_{pz}–H$\cdots$O	Tip-I, $\pi\cdots$X
15a	C_{pz}–H$\cdots$O	Tip-I, $\pi\cdots$X
15b	C_{pz}–H$\cdots$O	Tip-I, $\pi\cdots$X
16a	C_{pz}–H$\cdots$O	Tip-I, $\pi\cdots$X
16b	C_{pz}–H$\cdots$O	Tip-I, $\pi\cdots$X
17a	C_{pm}–H$\cdots$O; C_{pm}–H$\cdots N_{acac}$	Tip-I, $\pi\cdots$X

Sljedeći korak istraživanja uključivao je procjenu važnosti uočenih ostvarenih primarnih supramolekulskih motiva (C–X$\cdots$O, C–H$\cdots$O, te C–H$\cdots$O i C–H$\cdots$N) te njihovog doprinosa kristalnom pakiranju s obzirom da se radi o relativno slabim supramolekulskim interakcijama. Također se je htjelo na temelju kristalografskih razmatranja utvrditi ukoliko kontakti koje ostvaruje halogeni atom imaju značajniji doprinos kristalnom pakiranju ili nastaju kao njegova posljedica.

Analizom veznih udaljenosti u spojevima **14a**–**17a** (podaci se nalaze u dodatku, tablica **D6**) utvrđeno je da su vrijednosti u spojevima priređenim s Ni^{II} nešto kraće od onih u spojevima priređenim s Co^{II} kroz cijelu seriju priređenih spojeva, odnosno primijećeno je lagano sažimanje gradivnih jedinki priređenih s Ni^{II} u odnosu na one priređene s Co^{II}. Duljine ostvarenih halogenskih i vodikovih veza u spojevima **12a**–**16a** (tablica 4.3.2) kraće su za spojeve priređene s Ni^{II} unatoč sažimanju koordinacijske sfere oko metalnog centra. Stoga se

može zaključiti da navedene supramolekulske interakcije uistinu uvjetuju kristalno pakiranje a nisu nastale kao posljedica istog. Analizom geometrijskih parametara kontakata u kojima sudjeluju halogeni elementi u strukturama u kojima nisu ostvarene halogenske veze utvrđeno je da isti nastaju kao posljedica kristalnog pakiranja. Duljine opaženih halogen···halogen kontakata tipa-I (tablica D8) veće su od sume van der Waalsovih radijusa halogenih elemenata koji ih tvore u spojevima **14a**–**17b**, dok su duljine tip-I Cl···Cl kontakata u spojevima **11a** i **11b** kraće su od sume van der Waalsovih radijusa atoma klora. Usporedbom duljina halogen···halogen kontakata tipa-I između izostrukturnih parova **11a**/**11b**, **14a**/**14b**, **15a**/**15b** te **16a**/**16b** pokazalo se da spojevi priređeni s Co^{II} imaju kraće opažene duljine kontakata od spojeva priređenih s Ni^{II} što odstupa od trenda uočenog za vezne udaljenosti ostvarenih primarnih supramolekulskih interakcija. Stoga se može zaključiti da navedeni kontakti usitinu nastaju kao posljedica kristalnog pakiranja sukladno literaturnim spoznajama.[8]

U ovoj klasi spojeva se također može zamijetiti velika učestalost nastajanja π···X kontakata te su isti opaženi u kristalnim strukturama svih spojeva u kojima halogeni element ne sudjeluje u halogenskoj vezi. Navedeni kontakti, iako pomalo neuobičajeni, su literaturno poznati te neki autori sugeriraju da bi mogli biti primjenjivi kao alat u kristalnom inženjerstvu.[75] Nadalje, opaženi kontakti imaju slične geometrijske parametre kao i interakcije π···X^- u kojima elektrofilna područja elektronskom gustoćom osiromašenih aromatskih sustava intereagiraju s negativnim nabojem koji se nalazi na halogenidnom anionu.[76] Iz ovih razloga su navedeni kontakti pobliže istraženi kako bi se pokušao utvrditi njihov doprinos kristalnom pakiranju. Analizom geometrijskih parametara ostvarenih kontakta (dodatak, tablica D9) uočeno je da bi navedeni kontakti mogli biti usmjereni s obzirom na to da opažene vrijednosti kuta C–X···C kontakata teže ka 90° što bi odgovaralo interakciji između π sustava i negativnog područja na halogenom elementu. Kontakti s najkraćom duljinom uočeni su kod spojeva priređenih s halopirazinskim derivatima, također je uočen trend skraćivanja duljina kontakata ovisno o halogenom elementu koji sudjeluje u njima te se duljine skraćuju u nizu Cl > Br > I. Međutim, s obzirom na to da je najkraća kontaktna udaljenost ostvarena u strukturi **16a** i dalje za 0,1Å, veća od sume van der Waalsovih radijusa atoma koji ga ostvaruju te da se same kontaktne udaljenosti povećavaju zamjenom Co^{II} za Ni^{II} može se zaključiti da se ipak radi o vrlo slabim interakcijama koje ne uvjetuju kristalno pakiranje već nastaju kao posljedica istog, kao što je to slučaj s halogen···halogen kontaktima tipa-I.

Tablica 4.3.2. Geometrije vodikovih i halogenskih veza ostvarenih u spojevima **12a**–**17a**.

HB		
D–H···A	*d*(D···A) / Å	∠(D–H···A) / °
12a		
C4–H4···O2^{i}	3,386(5)	126,2
C5–H5···O2^{i}	3,412(4)	126,3
14a		
C3–H3···O2^{ii}	3,420(3)	120,3
C4–H4···O2^{ii}	3,279(3)	132,4
14b		
C3–H3···O2^{i}	3,384(4)	121,1
C4–H4···O2^{i}	3,264(3)	131,1
15a		
C3–H3···O2^{i}	3,414(5)	120,4
C4–H4···O2^{i}	3,282(4)	132,1
15b		
C3–H3···O2^{iii}	3,380(4)	121,4
C4–H4···O2^{iii}	3,272(3)	130,8
16a		
C3–H3···O2^{ii}	3,383(6)	121,7
C4–H4···O2^{ii}	3,276(5)	131,1
16b		
C3–H3···O2^{iv}	3,335(4)	122,5
C4–H4···O2^{iv}	3,259(4)	129,0
17a		
C4–H4···O1^{iv}	3,209(4)	121,8
C4–H4···O2^{iii}	3,324(4)	135,4
C1–H1···N2^{ii}	3,475(4)	162,2

XB		
C–X···A	*d*(X···A) / Å	∠(C–X···A) / °
12b		
Br1···O1^{v}	3,415(3)	141,4(2)
Br1···O2^{vi}	3,358(3)	168,6(2)
13a		
I1···O1^{v}	3,473(3)	142,1(1)
I1···O2^{vi}	3,331(3)	166,6(1)
13b		
I1···O1^{vii}	3,456(2)	143,0(1)
I1···O2^{viii}	3,329(2)	166,8(1)

Simetrijski kodovi: (*i*) –x, 1–y, 1–z; (*ii*) –1+x, y, z; (*iii*) 1+x, y, z; (*iv*) 2–x, 1–y, 1–z; (*v*) 1/2–x, –1/2+y, 1/2–z; (*vi*) –1/2+x, 1/2–y, –1/2+z; (*vii*) 3/2–x, –1/2+y, 3/2–z; (*viii*) 1/2+x, 1/2–y, 1/2+z;

*4.3.4. Analiza vrijednosti MEP za strukture [M(acac)$_2$(3-Xpy)$_2$] (**11a**–**13b**), [M(acac)$_2$(Xpz)$_2$] (**14a**–**16b**), [M(acac)$_2$(5-Brpm)$_2$](**17a**)*

Razmatranjem dobivenih kristalografskih rezultata nameće se niz pitanja. Konkretno, zašto halogenske veze nisu nastale u spojevima s halopirazinskim te 5-brompirimidinskim ligandima u kojima bi halogeni elementi trebali biti dodatno aktivirani uvođenjem još jednog atoma dušika u aromatski prsten, zašto se niti u jednom sustavu nisu ostvarile halogen···halogen interakcije tipa-II unatoč činjenici da su β-diketonatni atomi kisika uključeni u ostvarivanje vodikovih veza te zašto nisu ostvarene halogenske veze s atomima dušika kao drugim potencijalno dobrim akceptorima prisutnima u kristalnim strukturama spojeva **14a**–**17a**.

Izračuni vrijednosti MEP provedeni su u pokušaju da se povežu izračunate vrijednosti s ostvarenim supramolekulskim sintonima te dobije odgovor na postavljena pitanja. Vrijednosti MEP izračunate na atomima vodika vezanim na *meta* i *para* položajima u odnosu na halogeni element za koje se pokazalo da sudjeluju u ostvarenim vodikovim vezama u spojevima **12a** te **14a**–**16b** te na potencijalnim akceptorima vodikovih i halogenskih veza, β-diketonatnim atomima kisika te na atomima dušika u halopirazinskim (spojevi **14a**–**16b**) te 5-brompirimidinskim ligandima (**17a**). Vrijednosti MEP su također izračunate na elektrofinom području na halogenim elementima kako bi se procijenila njegova donorska snaga te u nukleofilnom području na halogenom elementu kako bi se procijenila njihova akceptorska snaga. Izračunate vrijednosti MEP prikazane su u tablici 4.2.3.

Tablica 4.2.3. vrijednosti MEP oko izabranih donora i akceptora u strukturama **11a**–**17b**

	MEP / kJ mol^{-1}					
	Donori*			Akceptori		
Spoj	**X**	**H*a***	**H*b***	**O**	**X**	**N**
3-Xpy						
11a	**59**	**125**	**73**	**–197**	**–35**	**-**
11b	**58**	**123**	**71**	**–193**	**–36**	**-**
12a	**84**	**124**	**70**	**–185**	**–36**	**-**
12b	**85**	**124**	**72**	**–192**	**–34**	**-**
13a	**124**	**122**	**71**	**–186**	**–29**	**-**
13b	**125**	**122**	**70**	**–192**	**–28**	**-**
Xpz						
14a	**62**	**128**	**114**	**–160**	**–59**	**–127**
14b	**63**	**129**	**115**	**–167**	**–53**	**–127**
15a	**85**	**130**	**117**	**–160**	**–58**	**–124**
15b	**85**	**131**	**117**	**–166**	**–50**	**–123**
16a	**122**	**127**	**114**	**–161**	**–44**	**–123**
16b	**122**	**128**	**114**	**–167**	**–44**	**–122**
5-Brpm						
17a	**108**	**74**	**83**	**–167**	**–13**	**–131**

***** H*a*= H4 (**11a–13b**), H3 (**14a–16b**), H1 (**17a**); H*b* = H5 (**11a–13b**), H4 (**14a–17a**);

Vrijednosti MEP na atomima kisika su najnegativnije što ih čini najboljim akceptorima u strukturi kroz cijelu klasu izučavanih spojeva. U spojevima s halopirazinskim (**14a**–**16b**) i 5-brompirimidinskim (**17a**) ligandima prisutni su i dušikovi atomi kao drugi dobar akceptor. Uvođenje drugog atoma dušika u aromatski prsten rezultira osiromašivanjem elektronske gustoće oko β-diketonatnih atoma kisika te je apsolutni iznos vrijednosti MEP određenih na

navedenim atomima u spojevima **14a**–**17a** manji za oko 25 kJ mol^{-1} u odnosu na vrijednosti određene u spojevima **11a**–**13b**.

Halogeni atom je uvjerljivo najslabiji akceptor prisutan u kristalnoj strukturi te je apsolutni iznos vrijednosti MEP izračunatih na nukleofilnim područjima halogenih elementa najveći u spojevima s halopirazinskim ligandima (spojevi **14a**–**16b**) a najmanji u spoju **17a** s 5-brompirimidinskim ligandima. Ovi rezultati su pomalo začuđujući jer prema njima ispada da položaj na koji je uveden drugi dušikov atom ima drastičnu razliku na vrijednosti MEP oko samih halogenih atoma, te da uvođenje elektronegativnijeg heteroatoma u *ortho* položaj u odnosu na halogeni atom pridonosi povećanju elektronske gustoće u nukleofilnom području oko atoma, dok uvođenje istog u *meta* položaj rezultira osiromašivanjem elektronske gustoće u tom istom području.

Na temelju dobivenih Vrijednosti MEP može se zaključiti da ostvarivanje halogen···halogen interakcija tipa-II kao primarnog supramolekulskog sintona nije očekivano te se očekuje da u primarnim interakcijama sudjeluju β-diketonatni atomi kisika ili pak dodatni atomi dušika prisutni u aromatskim prstenima u strukturama **14a**–**17a**. Halogen···halogen interakcije tipa-II bi se međutim mogle ostvariti ukoliko ostali dobri akceptori prisutni u strukturi ostvare supramolekulske interakcije koje ne uključuju halogeni element kao što je to slučaj u kristalnim strukturama spojeva **14a**–**17a**. S obzirom da se iste nisu ostvarile unatoč činjenici da β-diketonatni atomi kisika sudjeluju u vodikovim vezama s halopirazinskim i 5-brompirimidinskim ligandima te da halogeni element umjesto toga sudjeluje u kristalnom pakiranju možemo pretpostaviti da bi potencijalne halogen···halogen interakcije tipa-II ostvarene između atoma halogena prisutnih u ovom sustavu bile relativno slabe.

Analiza Vrijednosti MEP na potencijalnim akceptorima nam daje dosta dobar uvid u to zašto nisu nastale halogen···halogen interakcije tipa-II, no ne objašnjavaja nužno izostanak halogenskih veza u sustavima koji sadrže halopirazinske te 5-brompirimidinske ligande.

Kako bi se utvrdio razlog zbog kojeg se halogenske veze ne ostvaruju u spojevima **14a**–**16b** priređenima s halopirazinskim ligandima analizirane su vrijednosti MEP na elektrofilnom području halogenog elementa te na vodikovim atomima koji se nalaze u *meta* (**Ha**) i *para* (**Hb**) položajima u odnosu na halogeni element. Navedeni vodikovi atomi razmatrani su s obzirom na to da se pokazalo da upravo oni sudjeluju u vodikovim vezama s *β*-diketonatnim atomima kisika u spojevima **12a** te **14a**–**16b** u kojima nisu ostvarene halogenske veze s navedenim akceptorima.

Ukoliko usporedimo vrijednosti MEP na elektrofilnom području halogenog elementa s vrijednostima na **Ha** atomima vodika vidimo da su one usporedive u spojevima **13a** i **13b** priređenim s 3-jodpiridinskim ligandima te u spojevima **16a** i **16b** priređenim s jodpirazinskim ligandima, dok su u svim ostalim spojevima priređenim s halopiridinskim i halopirazinskim ligandima vrijednosti MEP na **Ha** vodicima veće od vrijednosti na elektrofilnom području halogenog elementa. Unatoč činjenici da je atom broma u spoju **12b** slabiji donor od **Ha** vodikovog atoma u navedenom spoju su ostvarene halogenske veze. Racionalizacija zašto nastaju halogenske veze iako halogeni element nije nužno najbolji donor bi mogla biti u tome da su halogenske veze, čak i one slabije i dalje usmjerenije od vodikovih[77] te stoga mogu doprinjeti usmjeravanju kristalnog pakiranja, dok su C–H donori sterički fleksibiliniji s obzirom da je cijeli vodik pozitivno nabijen s maksimumom u nastavku sigma veze, dok halogeni element ima jasno definirano pozitivno područje[10]. Ukoliko usporedimo vrijednosti MEP spojeva **11a**–**13b** priređenih s 3-halopiridinskim ligandima te spojeva **14a**–**16b** priređenih s halopirazinskim ligandima možemo uvidjeti da uvođenje drugog atoma dušika u *ortho* položaj u odnosu na atom halogena ima neznatan učinak na vrijednosti MEP na samom halogenom elementu, dok vrijednosti MEP na atomima vodika vezanim u *para* položajima (**Hb**) u odnosu na halogeni element porastu za oko 40 kJ mol^{-1} te postanu usporedive s vrijednostima na elektrofilnom području atoma joda.

Iz dobivenih računalnih rezultata možemo naslutiti zašto se u spojevima **16a** i **16b** nisu ostvarile halogenske veze unatoč činjenici da su atomi joda u njima usporedivo jaki donori kao oni prisutni u spojevima **13a** i **13b**. Naime u spojevima **16a** i **16b** se istovremeno uočavaju trendovi da *β*-diketonatni atomi kisika postaju slabijim akceptorima te **Hb** atomi vodika postaju usporedivo jaki donori kao atomi joda.

U spoju **17a** su uspoređene vrijednosti MEP na elektrofilnom području halogenog elementa s vrijednostima na atomima vodika koji sudjeluju u vodikovim vezama, atom vodika u *ortho*

položaju (**Ha**) u odnosu na halogeni atom koji sudjeluje u vodikovim vezama s pirimidinskim atomom dušika te atomom vodika u *para* položaju (**Hb**) u odnosu na halogeni atom koji sudjeluje u vodikovim vezama s β-diketonatnim atomima kisika. Uvođenje drugog atoma dušika u *meta* položaj u odnosu na atom halogena ima značajni utjecaj na MEP vrijednost na elektrofilnom području halogenog elementa te je atom broma u spoju **17a** bolji donor od atoma broma u spojevima **12a** i **12b** priređenim s 3-brompiridinskim te spojevima **15a** i **15b** priređenim brompirazinskim ligandima. MEP vrijednost na elektrofilnom području atoma broma je veća od obje vrijednosti uočene na **Ha** i **Hb** atomima vodika, no unatoč tome se u kristalnoj strukturi navedenog spoja ostvaruju vodikove veze.

Tablica 4.2.4. Ostvareni supramolekulski sintoni u ovisnosti o razlici vrijednosti MEP na halogenom elementu te vodikovom atomu u *para* položaju u odnosu na halogeni element

Spoj	Opažena primarna interakcija	ΔE(X–Hb)
13b	C–I···O	55
13a	C–I···O	53
17a	C_{pm}–H···O; C_{pm}–H···N_{acac}	25
12a	C_{py}–H···O	14
12b	C_{py}–Br···O	13
16a	C_{pz}–H···O	8
16b	C_{pz}–H···O	8
11b	C_{CH3}–H···O	–13
11a	C_{CH3}–H···O	–14
15a	C_{pz}–H···O	–32
15b	C_{pz}–H···O	–32
14a	C_{pz}–H···O	–39
14b	C_{pz}–H···O	–52

Ukoliko usporedimo razlike između vrijednosti MEP na atomima vodika koji su vezani u *para* položajima (**Hb**) u odnosu na vrijednosti na elektrofilnom području halogenog elementa (tablica 4.2.4) možemo zaključiti da halogenske veze nastaju preferencijalno u spojevima gdje je navedena razlika veća od 50 kJ mol^{-1} (spojevi **13a** i **13b**). U svim ostalim slučajevima gdje

je razlika u vrijednostima MEP na halogenim elementima i **Hb** atomima vodika manja od 50 kJ mol^{-1} ne postoji preferencija prema ostvarivanju halogenskih ili vodikovih veza kao primarnih supramolekulskih interakcija te je na temelju samih MEP nemoguće zaključiti koja će se supramolekulska interakcija preferencijalno ostvariti te malene strukturne promjene poput zamjene metalnog centra u spojevima **12a** i **12b** mogu rezultirati ostvarivanjem potpuno drukčijih supramolekulskih interakcija.

Prema dobivenim rezultatima vidljivo je da metoda analize vrijednosti MEP predstavlja obećavajuće područje istraživanja te da omogućava racionalizaciju čak i slabijih interakcija poput onih opaženih u istraživanoj klasi spojeva. Valja imati na umu da je ovo i dalje relativno novo područje istraživanja te će biti potrebno provesti ekstenzivna istraživanja prije nego se donese konkretan zaključak o njezinoj primjenjivosti za analizu slabijih interakcija poput halogen···halogen interakcija tipa-II, X···A halogenskih veza sa slabim donorima halogenske veze, C–H···O vodikovih veza te ostalih interakcija kod kojih elektrostatski doprinos samoj energiji interakcije prestaje biti dominantan čimbenik.

§ 5. ZAKLJUČAK

Navedeno istraživanje provedeno je kako bi se utvrdila postojanost izabranih supramolekulskih sintona u metalo-organski sustavi te kako bi se ustanovili supramolekulski sintetski uvjeti za održivost istih. U tu svrhu su izabrani supramolekulski sintoni koji se ostvaruju vodikovim vezama između donora i ackeptora sadržanim u laktamskim kao iamidnim funkcionalnim skupinama, te halogen···halogen interakcijama tipa-II.

Za izučavanje postojanosti supramolekulskih sintona ostvarenih vodikovim vezama između laktamskih skupina priređeno je deset β-diketonatnih koordinacijskih spojeva (**1a**–**4c)**. U spojevima **1a** i **1b** priređenim s **4-pym** i **acac** ligandima nisu ostvareni ciljani supramolekulski sintoni te su se umjesto njih ostvarile vodikove veze između **4-pym** i **acac** liganada. U sklopu ovog dijela istraživanja predložena dva pristupa optimizacije parametara supramolekulske sinteze kako bi se ostvarilo ciljane supramolekulske sintone. Prvi je temeljen na korištenju sterički zahtjevnijih **4-quz** liganada kako bi se sterički zaklonili akceptori na β-diketonatnim ligandima, a drugi uvođenje elektron-izvlačećih funkcionalnih skupina u strukturu β-diketonatnih liganada kako bi se umanjila akceptorska moć atoma kisika prisutnima u njima. Rezultati istraživanja su pokazali da su oba pristupa učinkovita u povećavanju postojanosti supramolekulskih sintona ostvarenih vodikovim vezama između laktamskih skupina su u strukturama **2a–4c** uočeni isključivo supramolekulski sintoni ostvareni između laktamskih skupina. Iz dobivenih rezultata može se nadalje zaključiti da korištenje **4-quz** liganada daje konzistentnije rezultate u vidu ostvarenih supramolekulskih sintona te je u spojevima **2a**, **2b** i **4a**–**4c** uočen isključivo $R_2^2(8)$ motiv, dok su u strukturama spojeva priređenih s **4-pym** ligandima uočeni $R_2^2(8)$ motivi (**3a-I**, **3c**) i $C(4)$ motivi (**3a-II**, **3b**).

Računi molekulskih elektrostatskih potencijala su provedeni kako bi se procijenila jakost donora i akceptora prisutnih u kristalnim strukturama. Prema dobivenim rezultatima može se zaključiti da su supramolekulski sintoni ostvareni između laktamskih funkcionalnih skupina postojani u spojevima u kojima je vrijednosti MEP na laktamskom atomu kiska manja za 50 ili više kJ mol^{-1} od vrijednosti MEP na β-diketonatnom atomu kisika (spojevi **2a**–**4c**). Nadalje, računi su provedeni na temelju polaznih geometrija generiranim na način koji bi se primijenio kada kristalna struktura ne bi bila određena kako bi se pokušalo utvrditi do koje je mjere moguće predvidjeti ishode supramolekulske sinteze. Izračunate vrijednosti MEP su konzistentne s vrijednostima MEP izračunatim na optimiziranim polaznim geometrijama dobivenim

izdvajanjem pojedinih molekula iz kristalne strukture spojeva **1a**–**4c** te ukazuju na iste trendove.

Za izučavanje postojanosti sintona ostvarenih vodikovim vezama između amidnih skupina priređeno je deset *β*-diketonatni koordinacijskih spojeva (**5a**–**10b)** Co^{II} (**a**) i Ni^{II} (**b**) s pentan-2,4-dionatnim (**acac**), 1,1,1-trifluorpentan-2,4-dionatnim (**tfac**) te 1,1,1,5,5,5-heksafluorpentan-2,4-dionatnim (**hfac**) ligandima. Za uvođenje amidne skupine korišteni su nikotinamid (**nia**) te izonikotinamid (**isn**). Kristalne strukture su uspješno određene za sedam spojeva (**5a**, **6a**, **7a**, **7b**, **8a**, **9a** i **9b**), dok je izostrukturnost spojeva **5a** i **5b** te **6a** i **6b** potvrđena usporedbom difraktograma praha priređenih produkata.

Dobiveni rezultati ukazuju na to da položaj amidne skupine na piridinskom prstenu ima značajan utjecaj na ostvarene supramolekulske sintone. U kristalnim strukturama spojeva **5a** i **5b** uočeni su *C*(4) amidni motivi ostvareni vodikovim vezama između donora i akceptora iz amidnih skupina te N–H···O vodikove veze ostvarene između donora iz amidne i akceptora iz *β*-diketonatnih liganada. U kristalnim strukturama spojeva **6a**, **6b** i **8a** uočeni su amidni $R_2^2(8)$ motivi te N–H···O vodikove veze ostvarene između donora iz amidne te akceptora iz *β*-diketonatnih liganada. Analizom kristalnih struktura spojeva **7a** i **7b** te **9a** i **9b** utvrđeno je da navedeni spojevi kristaliziraju kao etanolni solvati. Molekule etanola u kristalnoj strukturi navedenih spojeva ostvaruju vodikove veze s donorima i akceptorima iz amidnih skupina te time narušavaju postojanost amidnih sintona. Prema dobivenim rezultatima može se zaključiti da uvođenje elektron-izvlačećih $–CF_3$ skupina umanjuje akceptorsku snagu na *β*-diketonatnim atomima kisika što pogoduje ulasku molekula otapala u kristalnu struktru produkata priređenih s **nia** ligandima.

Prema dobivenim vrijednostima MEP može se zaključiti da u slučajveima kada atomi kisika u amidnim skupinama te *β*-diketonatnim ligandima imaju usporedivu akceptorsku moć nastaju sintoni koji uključuju oba akceptora, smanjivanje akceptorske moći atoma kisika u *β*-diketonatnim ligandima pogoduje nastanku etanolnih solvata. S obzirom na to spoj **8a** priređen s **isn** ligandima ne kristalizira kao etanolni solvat može se zaključiti da ulazak molekula otapala u kristalnu strukturu nije uvjetovan samo suodnosom akceptorske moći etanolnih i *β*-diketonatnih atoma kisika već i steričkim čimbenicima koji proizlaze iz različitog položaja amidne skupine na aromatskom prstenu u **nia** i **isn** ligandima.

Kao i u prethodnom slučaju provedeni su računi vrijednosti MEP kako bi se utvrdila mogućnost predviđanja ishoda supramolekulske sinteze. Pokazano je da se vrijednosti dobivene

za različite konformere spojeva s **nia** ligandima dobivenih rotacijom amidne skupine oko C–C veze značajno razlikuju (>40 kJ mol^{-1}) dok to nije slučaj kod spojeva s **isn** liganadima. Stoga se može zaključiti da dodatna konformacijska sloboda korištene funkcionalne skupine, ovisno o udaljenosti navedene skupine od vrste korištene za neutralizaciju naboja atoma metala može značajno otežati predviđanje ishoda supramolekulske sinteze na temelju izračunatih vrijednosti MEP.

Za izučavanje mogućnosti ostvarivanja halogen···halogen interakcija tipa-II u prisustvu drugih jakih akceptora u strukturi priređeno je trinaest koordinacijskih spojeva Co^{II} (**a**) i Ni^{II} (**b**) s pentan-2,4-dionatnim β-diketonatnim ligandima. Za uvođenje halogenog elementa u strukturu korišteni su 3-halopiridinski (**11a–13b**), halopirazinski (**14a–16b**) i 5-brompirimidinski (**17a**) ligandi kako bi se izučila mogućnost blage aktivacije halogenog elementa uvođenjem elektronegativnijeg heteroatoma u aromatski prsten liganda. Osim halogen···halogen interakcija tipa-II bilo je očekivano i ostvarivanje halogenskih veza s atomima kisika iz β-diketonatnih liganada s obzirom da su se pokazali kao dobri akceptori te s atomima dušika iz halopirazinskih i 5-brompirimidinskih liganada.

Halogenske veze ostvarile su se između halogenog elementa i β-diketonatnog atoma kisika u spojevima **12b**, **13a** i **13b**. Kristalnim strukturama svih ostalih priređenih spojeva β-diketonatni atomi kisika sudjelovali su u C–H···O vodikovim vezama ostvarenima sa slabim donorima prisutnima u kristalnim strukturama. Dobiveni rezultati su pokazali da se niti u jednoj kristalnoj strukturi priređenih spojeva **11a–17a** nisu ostvarile halogen···halogen interakcije tipa-II unatoč činjenici da u kristalnim strukturama većine priređenih spojeva halogeni element nije sudjelovao u halogenskim vezama s jačim akceptorima.

Usporedbom vrijednosti MEP na nukleofilnom području oko halogenih elemenata s vrijednostima MEP na ostalim akceptorima prisutnima u strukturama spojeva **11a–17a** utvrđeno je da je halogeni element najslabiji akceptor u strukturama navedenih spojeva. Stoga bi se moglo zaključiti da su potencijalne halogen···halogen interakcije tipa-II bile nedovoljno jake da dodatno usmjere kristalno pakiranje te da se ostvare u izučavanoj klasi spojeva.

Vrijednosti MEP su izračunate na optimiziranim geometrijama dobivenim optimizacijom polaznih geometrija priređenih izuzimanjem pojedinačne molekule iz kristalnih struktura priređenih spojeva. Analizom vrijednosti MEP na elektrofilnim područjima halogenih elemenata između spojeva priređenih s 3-halopiridinskim i halopirazinskim ligandima uočeno je da uvođenje dodatnog atoma dušika u aromatski prsten ne rezultira željenom aktivacijom

halogenog elementa već poveća vrijednosti MEP atoma vodika koji se nalaze u *para* položaju u odnosu na halogeni element što pogoduje nastanku C–H···O vodikovih veza kao primarnog motiva interakcija u spojevima **14a–16b**. Aktivacija halogenog elementa zamijećena je u 5-brompirimidinskim ligandima te je elektrofilna područja na atomu broma pozitivnija u spoju **17a** u odnosu na spojeve **12a** i **12b** priređene s 3-brompiridinskim ligandima te spojeve **15a** i **15b** priređene s brompirazinskim ligandima. No unatoč tome, zbog povoljnih steričkih razloga nastanu C—H···O i N—H···O vodikove veze kao primarni interakcijski motiv.

Iz rezultata navedenog istraživanja moguće je zaključiti da su u svim izučavanim klasama spojeva računi vrijednosti MEP uspješno primjenjeni za određivanje donorske i akceptorske snage funkcionalnih skupina prisutnih u strukturi priređenih spojeva te koreliranje istih s ostvarenim supramolekulskim interakcijama. Također je pokazano da je moguće izračunati vrijednosti MEP na temelju polaznih geometrija generiranih na temelju očekivane geometrije ciljanih produkata te da su iste konzistentne s vrijednostima MEP izračunatim na optimiziranim geometrijama dobivenim izdvajanjem pojedinih molekula iz kristalnih struktura.

§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ

Ligandi:	
piridin-4-on	***4-pym***
kinazolin-4-on	***4-quz***
nikotinamid	***nia***
izonikotinamid	***isn***
3-klorpiridin	***3-Clpy***
3-brompiridin	***3-Brpy***
3-jodpiridin	***3-Ipy***
klorpirazin	***Clpz***
brompirazin	***Brpz***
jodpirazin	***Ipz***
5-brompirimidin	***5-Brpm***
β-diketonatni ligandi	
pentan-2,4-dion	***acac***
1,1,1-trifluorpentandion	***tfac***
1,1,1,5,5,5-heksafluordion	***hfac***
Otapala:	
etanol	***EtOH***
eimetilformamid	***DMF***

§ 7. LITERATURNI IZVORI

[1] R. G. Desiraju, J.J. Vittall, A. Ramanan, *Crystal Engineering: A Textbook*, World Scientific Publishing Company, Inc., Hackensack, New Jersey, **2011.**

[2] G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2311.

[3] M. C. Etter, *Acc. Chem. Res* **1990**, 23, 120.

[4] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst.* **2016**, *B72*, 171.

[5] C.B. Aakeröy, A.M. Beatty, *Cryst Eng.* **1998**, 1, 39.

[6] J.-C. Christopherson, K. P. Potts, O. S. Bushuyev, F. Topić, I. Huskić, K. Rissanen, C. J. Barrett, T. Friščić, *Faraday Discuss.* **2017**, 203, 441.

[7] (a) M. Atzori, F. Artizzu, L. Marchiò, D. Loche, A. Caneschi, A. Serpe, P. Deplano, N. Avarvari, M. L. Mercuri, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 15786.
(b) R. Visbal and M. C. Gimeno, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 3551.

[8] (a) J. J. Vittal and H. S. Quah, Dalton Trans. **2017**, 46, 7120.
(b) M. Tuikka, P. Hirva, K. Rissanen, J. Korppi-Tommola, M. Haukka, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 4499.

[9] M. Raynal, P. Ballester, A. Vidal-Ferran, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 1660.

[10] X. Y. Wang, C. Avendano and R. K. Dunbar, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3213.

[11] (a) G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer–Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1991**.
(b) L. Leiserowitz, A. T. Hagler, *Proc. Soc. R. London* **1983**, 388, 133.
(c) S. S. Kuduva, D. Bläser, R. Boese, G. R. Desiraju, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 1621.

[12] S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 137, 357.

[13] G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 565.

[14] (a) G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press,Oxford, **1999.**
(b) D. Braga, F. Grepioni, K. Biradha,V. R. Pedireddi, G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3156.

[15] (a) K. Nakamoto, M. Margoshes, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 77, 6480.
(b) P. V. R. Schleyer, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 3164.

[16] (a) P. Metrangolo, G. Resnati, "*Halogen Bonding. Fundamentals and Applications*", Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, **2008**.
(b) J. S. Murray, P. Lane, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **2009**, 15, 723.

[17] G. R. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloo, A. C. Legon,; R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.* **2013**, 85, 1711.

[18] (a) D. Braga, L. Brammer, N. R. Champness, *CrystEngComm.* **2005**, 7, 1.
(b) L. J. Prins,D. N. Reinhoudt, P. Timmerman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2382.
(c) G. Gilli, P. Gilli, *J. Mol. Struct.* **2000**, 552, 1.
(d) T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 48.
(e) C. B. Aakeroy, *Acta Cryst.* **1997,** B53, 569.

[19] G. Cavallo,P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 2478.

[20] P. Politzer, K. E. Riley, F. A. Bulat, J. S. Murray, *Comput. Theor. Chem.* **2012**, 998, 2

[21] M. C. Etter, J. McDonald, *Acta Cryst.* **1990,** B46, 256.

[22] P. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti, G. Gilli, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 909.

[23] C. B. Aakeröy, J. Desper, B. M. T. Scott, *Chem. Commun.* **2006**, 1445.

[24] (a) C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, B. A. Helfrich, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3340.

(b) C. B. Aakeröy, D. J. Salmon, *CrystEngComm.* **2005**, 7, 439.
(c) C. B. Aakeröy, K. Epa, u B. Kirchner (ur.) *Electronic Effects in Organic Chemistry, Top Curr Chem,* Vol. 351, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2011**, str. 125.

[25] C. B. Aakeröy, K. Epa, S. Forbes, N. Schultheiss, J. Desper, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 14998.

[26] C. A. Hunter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5310.

[27] (a) C. B. Aakeröy, N. Schultheiss, J. Desper, C. Moore, *New J. Chem.* **2006**, 30, 1452.
(b) C. B. Aakeröy, J. Desper, M. E. Fasulo, *CrystEngComm.* **2006**, 8, 586.
(c) C. B. Aakeröy, D. J. Salmon, M. M. Smith, J. Desper, *CrystEngComm.* **2009**, 11, 439.
(d) C. B. Aakeröy, J. Desper, M. M. Smith, *Chem. Commun.* **2007**, 3936.
(e) C. B. Aakeröy, A. Rajbanshi, Z. J. Li, J. Desper, *CrystEngComm.* **2010**, 12, 4231.
(f) C. B. Aakeröy, P. D. Chopade, C. Ganser, A. Rajbanshi, J. Desper, *CrystEngComm.* **2012**, 14, 5845.
(g) C. B. Aakeröy, K. N. Epa, S. Forbes, J. Desper, *CrystEngComm.* **2013**, 15, 5946.
(h) C. B. Aakeröy, T. K. Wijethunga, J. Desper, *New J. Chem.* **2015**, 39, 822.
(i) E. L. Krueger, A. S. Sinha, J. Desper, C. B. Aakeröy, *CrystEngComm.* **2017**, 19, 4605.

[28] (a) C. B. Aakeröy, T. K. Wijethunga, J. Desper, *J. Mol. Struct.* **2014**, 1072, 20.
(b) C. B. Aakeröy, M. Baldrighi, J. Desper, P. Metrangolo, G. Resnati, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 16240.
(c) C. B. Aakeröy, T. K. Wijethunga, J. Desper, C. Moore, *J. Chem. Crystallogr.* **2015**, 45, 267.

[29] C. B. Aakeröy, N. Schultheiss, J. Desper, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 498.
(b) Christer B. Aakeröy, B. M. T. Scott, M. M. Smith, J. F. Urbina, J. Desper, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 4052.

[30] C. B. Aakeröy, B. M. T. Scott, J. Desper, *New J. Chem.* **2007**, 31, 2044.

[31] P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark, Phys.*Chem. Chem. Phys.* **2013**,15, 11178.

[32] L. Vaillancourt, M. Simard, J.D. Wuest, *J.Org.Chem.* **1998**, 63, 9746.

[33] B. R. Bhogala, S. K. Chandran, L. S. Reddy, R. Thakuria, A. Nangia *CrystEngComm*. **2008**, 10, 1735.

[34] B. Nath, J. B. Baruah, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* **2012**, 562, 242.

[35] J. B. Baruah, *CSD Communication* **2016.**

[36] J. W. Bats, H. R. Nasiri, *CSD Communication* **2015.**

[37] Y. Yu, *Acta Crystallogr., Sect.E.Online* **2012**, 68, o304.

[38] J.-P. Yong, G.-P. Yu, J.-M. Li, X.-L. Hou, H. A. Aisa, *Acta Crystallogr., Sect.E* **2008**, 64, o427.

[39] Y. Wu, A. Ji, A. Zhang, Y. Shen, *Acta Crystallogr., Sect.E* **2009**, 65, o3075.

[40] Y.Diskin-Posner, G.K.Patra, I.Goldberg, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2775.

[41] M. Đakovic, Z.Soldin, B.-M.Kukovec, I.Kodrin, C.B.Aakeroy, N.Baus, T.Rinkovec, *IUCrJ* **2018**, 5, 13.

[42] N. Penić, "*Supramolekulske arhitekture halogenidnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s aminskim i laktamskim derivatima pirazina i pirimidina"* , Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, **2018.**, str. 41.

[43] S. Li, C. Wei, Y. Hu, H. Wu, F. Li, *Inorg. Chem. Front.* **2018**, 5, 1282.

[44] S.-X. Li, B.-L. Liao, P. Luo, Y.-M. Jiang, *Wuji Huaxue Xuebao* **2015**, 31, 291.

[45] B.-L. Liao, S.-X. Li, P. Luo, Y.-M. Jiang, *Inorg.Nano-Metal Chem.* **2017**, 47, 213.

[46] K. Turgunov, U. Englert, *Acta Crystallogr., Sect.E* **2010**, 66, 1457.

[47] (a)W. B. Wright, G. S. D. King, *Acta Crystallogr.* **1954**, 7, 283.
(b)Y. Miwa, T. Mizuno, K. Tsuchida, T. Taga, Y. Iwata, *Acta Crystallogr., Sect.B* **1999**, 55, 78.
(c) L. Fabian, N. Hamill, K. S. Eccles, H. A. Moynihan, A. R. Maguire, L. McCausland, S. E. Lawrence, *Cryst.Growth Des*. **2011**, 11, 3522.

[48] K. N. Jarzembska, A. A. Hoser, R. Kaminski, A. Madsen, K. Durka, K. Wozniak, *Cryst.Growth Des.* **2014**, 14, 3453.

[49] J. Li, S. A. Bourne, M. R. Caira, *Chem.Commun.* **2011**, 47, 1530.

[50] (a) P. Vishweshwar, A. Nangia, V. M. Lynch, *CSD Communication **2003***.
(b) C. B. Aakeroy, A. M. Beatty, B. A. Helfrich, M. Nieuwenhuyzen, *Cryst.Growth Des.* **2003**, 3, 159.
[51] K. S. Eccles, R. E. Deasy, L. Fabian, D. E. Braun, A. R. Maguire, S. E. Lawrence, *CrystEngComm*. **2011**, 13, 6923.
[52] T. Friščić, E. Meštrović, D. S. Samec, B. Kaitner, L. Fabian, *Chem.-Eur.J.* **2009**, 15, 12644.
[53] N. Judaš, B. Kaitner, *Acta Crystallogr.,Sect.E* **2006**, 62, 241.
[54] C. B. Aakeroy, J. Desper, J. Valdes-Martinez, *CrystEngComm.* **2004**, 6, 413.
[55] J. M. German-Acacio, S.Hernandez-Ortega, C.B.Aakeroy, J.Valdes-Martinez, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 362, 4087.
[56] V. Vasylyeva, O. V. Shishkin, A. V. Maleev, K. Merz, *Cryst.Growth Des.* **2012**, 12, 1032.
[57] R. J. Staples, V. Lee, *Z. Kristallogr.-New Cryst.Struct.* **2007**, 222, 227.
[58] Q.-W. Chang, H. Cui, C.-X. Yan, J. Jiang, Q.-S. Ye, J. Yu, J.-L. Chen, W.-P. Liu, *Zh.Strukt.Khim.* **2017**, 58, 200.
[59] (a) H. M. Goff, J. Hines, J. Griesel, C. Mossman, *J. Chem. Edu.* **1982**, 59, 422.
(b) W. C. Fernelius, B. E. Bryant u T. Moeller (ur.), *Inorganic Synthesis*, McGraw Hill, New York, **1957**, Vol 5., 105.
[60] Philips X'Pert Data Collector© 1.3e, Philips Analytical B. V. Netherlands, **2001**.
[61] *Philips X'Pert Graphics & Identify 1.3e*, Philips Analytical B. V. Netherlands, **2001**.
[62] Oxford Diffraction, Xcalibur CCD System, CrysAlis, Version 171.31, Oxford Diffraction Ltd., **2004.**
[63] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2015**, A71, 3.
[64] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, A64, 112.
[65] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **2009**, 42, 339.
[66] C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.* **2008**, 41, 466.
[67] (a) P. Hohenber, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864-B71.
(b) W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1133-A38.
(c) R. G. Parr, W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*, Oxford Univ. Press, Oxford, **1989**.
[68] (a) P. A. M. Dirac, *Proc. Royal Soc.* **1929** A 123(729), 714.
(b) J. C. Slater., *Phys. Rev.* **1951**, 81(3), 385.
(c) A. D. Becke, *Phys. Rev.* **1988**, A, 38(6), 3098.
(d) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr. *Phys. Rev.* **1988**, B, 37(2), 785.
(e) J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105(22), 9982.
[69] S. Grimme, J. Antony, J. S. Ehrlich, H. J. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104.
[70] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297.
[71] Gaussian 16, Revision A.03, 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**.
[72] GaussView, Version 6, Roy Dennington, Todd A. Keith, John M. Millam, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, **2016.**

[73] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1987**, 2, S1.
[74] C. B. Aakeröy, N. Schultheiss, J. Desper, C. Moore, CrystEngComm, **2007**, 9, 421.
[75] (a) A. N. M. M. Rahman, R. Bishop, D. C. Craig, M. L. Scudder, *CrystEngComm* **2003**, 5, 422. (b) R. Bishop, M. L. Scudder, D. C. Craig, A. N. M. M. Rahman, S. F. Alshahateet, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2005**, 440, 173.
[76] H. Wang, W. Wang, W. Jun Jin, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 5072.
[77] C. B. Aakeröy, D. Welideniya, J. Desper, CrystEngComm, **2017**, 19, 11.

§ 8. DODATAK

8.1.1. Kristalografske tablice i prikazi vibracijskih elipsoida priređenih spojeva

Tablica D1. Kristalografski podaci i detalji retngenske strukturne analize za spojeve **1a_I–4b, 5a, 6a, 7a, 8a, 9b, 11a-17b.**

Spoj	**1a_I**	**1b**	**2a**	**2b**
Formula	$C_{18}H_{22}CoN_4O_6$	$C_{18}H_{22}NiN_4O_6$	$C_{26}H_{26}CoN_4O_6$	$C_{26}H_{26}NiN_4O_6$
M_r	449,42	449,10	549,44	549,22
Prostorna	$P\bar{1}$	$P\,2_1/n$	$P\bar{1}$	$C\,2/c$
a (Å)	5,8473(3)	18,1698(12)	9,0667(3)	14,5677(5)
b (Å)	9,6997(6)	6,8555(3)	9,3272(4)	11,0791(8)
c (Å)	9,8258(5)	18,2065(11)	15,9688(4)	15,9321(5)
α (°)	66,368(5)	90	79,327(3)	90
β (°)	77,374(4)	105,590(6)	80,195(2)	102,346(4)
γ (°)	74,130(5)	90	74,122(3)	90
V (Å^3)	487,33(5)	2184,4(2)	1266,17(8)	2511,9(2)
Z	1	4	2	4
T (K)	296(2)	296(2)	296(2)	296(2)
D_{calc} (g cm^{-3})	1,531	1,366	1,441	1,452
μ (mm^{-1})	0,924	0,927	0,726	0,821
R [$I \geq 2\sigma(I)$]	0,0286	0,0586	0,0389	0,0339
wR [svi	0,0710	0,1588	0,1141	0,0930
CCDC broj	1887879	1887881	1887880	1887882
Spoj	**3a_I**	**3b**	**3c**	**4a**
Formula	$C_{18}H_{10}CoF_{12}N_4O_6$	$C_{18}H_{10}NiF_{12}N_4O_6$	$C_{18}H_{10}CuF_{12}N_4O_6$	$C_{26}H_{14}CoF_{12}N_4O_6$
M_r	665,33	665,01	669,84	765,34
Prostorna	$P\bar{1}$	$P\,2_1/n$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a (Å)	6,6769(4)	18,686(2)	6,6649(4)	8,6779(6)
b (Å)	9,1135(5)	7,7851(10)	9,2614(7)	9,6474(8)
c (Å)	9,9465(6)	18,842(2)	9,8745(7)	9,8538(6)
α (°)	101,696(5)	90	103,030(6)	107,271(6)
β (°)	97,296(5)	109,813(13)	97,107(5)	102,346(4)
γ (°)	99,081(4)	90	99,758(6)	102,272(7)
V (Å^3)	577,28(6)	2578,7(6)	576,85(7)	750,11(10)
Z	1	4	1	1
T (K)	296(2)	296(2)	296(2)	296(2)
D_{calc} (g cm^{-3})	1,911	1,713	1,928	1,694
μ (mm^{-1})	0,886	0,880	1,089	0,694
R [$I \geq 2\sigma(I)$]	0,0399	0,0678	0,0403	0,0597
wR [svi	0,0851	0,2281	0,1022	0,1524
CCDC broj	-	1887884	1887886	1887883

Spoj	**4b**	**4c**	**5a**	**6a**
Formula	$C_{26}H_{14}NiF_{12}N_4O_6$	$C_{26}H_{14}CuF_{12}N_4O_6$	$C_{22}H_{26}CoN_4O_6$	$C_{22}H_{26}CoN_4O_6$
Mr	765,12	769,95	501,40	501,40
Prostorna grupa	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\,n\,a\,2_1$	$P\bar{1}$
a (Å)	8,6765(3)	8,7290(2)	19,2441(9)	7,9295(5)
b (Å)	9,5201(4)	9,4039(3)	7,9153(4)	8,4568(5)
c (Å)	9,8669(5)	9,8682(2)	15,5167(5)	9,5982(5)
α (˚)	106,323(4)	109,053(3)	90	98,069(4)
β (˚)	99,282(3)	103,883(2)	90	103,076(5)
γ (˚)	101,869(3)	98,275(2)	90	96,017(5)
V (Å3)	744,32(6)	721,17(4)	2363,55	614,49(6)
Z	1	1	4	1
T (K)	296(2)	200(2)	296(2)	296(2)
D_{calc} (g cm–3)	1,707	1,773	1,409	1,355
μ (mm–1)	0,775	0,885	0,770	0,741
R [I ≥ 2σ(I)]	0,0370	0,0405	0,0868	0,0393
w*R* [svi podaci]	0,0973	0,1104	0,2083	0,0908
CCDC broj	1887885	1887887	-	-

Spoj	**7a**	**8a**	**9a**	**9b**	**11a**
Formula	$C_{22}H_{20}CoF_6N_4O_6$ 2(C_2H_6O)	$C_{22}H_{20}CoF_6N_4O_6$	$C_{22}H_{14}CoF_{12}N_4O_6$ 2(C_2H_6O)	$C_{22}H_{14}NiF_{12}N_4O_6$ 2(C_2H_6O)	$C_{20}H_{22}CoCl_2N_2O_4$
Mr	701,48	609,35	809,44	809,44	484,22
Prostorna grupa	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a (Å)	6,7824(14)	7,7893(7)	6,8661(5)	6,9166(3)	9,0807(5)
b (Å)	8,7550(19)	8,6082(8)	9,5641(6)	9,5588(5)	10,2369(6)
c (Å)	13,717(3)	10,0227(9)	12,7742(10)	12,7138(5)	13,0194(8)
α (˚)	87,353(17)	101,144(7)	86,041(6)	86,083(4)	74,910(5)
β (˚)	86,840(16)	103,157(8)	88,901(6)	87,959(4)	74,027(5)
γ (˚)	79,904(17)	93,738(8)	82,810(5)	83,364(4)	86,362(5)
V (Å3)	800,1(3)	637,85(10)	830,23(10)	832,66(7)	1123,37(12)
Z	1	1	1	1	2
T (K)	296(2)	296(2)	296(2)	296(2)	296(2)
*D*calc (g cm–3)	1,456	1,586	1,619	1,430	1,432
μ (mm–1)	0,622	0,762	0,636	0,702	1,029
R [I ≥ 2σ(I)]	0,0822	0,0646	0,0506	0,0500	0,0341
w*R* [svi podaci]	0,2316	0,1790	0,1367	0,1348	0,0890
CCDC broj	-	-	-	-	1582538

Spoj	**11b**	**12a**	**12b**	**13a**
Formula	$C_{20}H_{22}NiCl_2N_2O_4$	$C_{20}H_{22}CoBr_2N_2O_4$	$C_{20}H_{22}NiBr_2N_2O_4$	$C_{20}H_{22}CoI_2N_2O_4$
M_r	484,00	573,14	572,92	667,12
Prostorna grupa	$P\,\bar{1}$	$P\,\bar{1}$	$P\,2_1/n$	$P\,2_1/n$
a (Å)	9,1894(2)	6,4978(5)	7,9966(5)	7,9717(5)
b (Å)	9,9870(3)	8,8500(7)	9,5422(7)	9,7058(4)
c (Å)	13,4819(5)	10,3960(5)	15,2152(8)	15,4552(5)
α (°)	73,422(3)	100,254(5)	90	90
β (°)	71,424(3)	101,706(5)	97,623(6)	96,710(4)
γ (°)	85,191(2)	99,895(7)	90	90
V (Å^3)	1124,05(6)	562,47(7)	1150,74(13)	1187,60(10)
Z, T(K)	2, 296(2)	1, 296(2)	2, 296(2)	2, 296(2)
D_{calc} (g cm^{-3})	1,430	1,692	1,653	1,866
μ (mm^{-1})	1,128	4,342	4,342	3,348
R [$I \geq 2\sigma(I)$]	0,0336	0,0358	0,0463	0,0423
R [svi podaci]	0,0438	0,0468	0,0812	0,0576
CCDC broj	1582539	1582540	1582541	1582542
Spoj	**13b**	**14a**	**14b**	**15a**
Formula	$C_{20}H_{22}NiCl_2N_2O_4$	$C_{18}H_{20}CoCl_2N_4O_4$	$C_{18}H_{20}NiCl_2N_4O_4$	$C_{18}H_{20}CoBr_2N_4O_4$
M_r	666,90	486,21	485,99	575,13
Prostorna grupa	$P\,2_1/n$	$P\,\bar{1}$	$P\,\bar{1}$	$P\,\bar{1}$
a (Å)	8,0225(2)	6,3162(4)	6,3212(5)	6,3290(5)
b (Å)	9,6265(2)	8,8584(8)	8,9502(7)	8,9473(6)
c (Å)	15,4896(3)	10,1891(5)	10,0197(8)	10,2742(7)
α (°)	90	99,706(6)	100,977(7)	100,396(6)
β (°)	96,406(2)	101,645(5)	100,919(7)	101,149(7)
γ (°)	90	100,278(7)	99,073(6)	100,044(6)
V (Å^3)	1188,77(5)	536,88(7)	535,27(8)	548,09(7)
Z, T(K)	2, 296(2)	1, 296(2)	1, 296(2)	1, 296(2)
D_{calc} (g cm^{-3})	1,863	1,504	1,508	1,742
μ (mm^{-1})	3,439	1,079	1,187	4,459
R [$I \geq 2\sigma(I)$]	0,0352	0,0364	0,0388	0,0354, 0,0807
R [svi podaci]	0,0407	0,0428	0,0498	0,0490, 0,0864
CCDC broj	1582543	1582544	1582545	1582546
Spoj	**15b**	**16a**	**16b**	**17a**
Formula	$C_{18}H_{20}NiBr_2N_4O_4$	$C_{18}H_{20}CoI_2N_4O_4$	$C_{18}H_{20}NiI_2N_4O_4$	$C_{18}H_{20}CoBr_2N_4O_4$
M_r	574,91	669,11	668,89	575,13
Prostorna grupa	$P\,\bar{1}$	$P\,\bar{1}$	$P\,\bar{1}$	$P\,\bar{1}$
a (Å)	6,3344(4)	6,3513(9)	6,3490(3)	6,1501(4)
b (Å)	9,0280(8)	9,2560(11)	9,2589(5)	8,7162(7)
c (Å)	10,1145(7)	10,3631(8)	10,2457(4)	10,7960(8)
α (°)	101,295(7)	102,241(8)	102,659(4)	100,733(6)
β (°)	100,541(6)	100,737(9)	100,162(4)	97,813(6)
γ (°)	99,102(7)	98,708(11)	98,163(4)	101,437(6)
V (Å^3)	546,23(7)	573,27(12)	568,11(5)	548,26(7)
Z, T(K)	1, 296(2)	1, 296(2)	1, 296(2)	1, 296(2)
D_{calc} (g cm^{-3})	1,748	1,938	1,955	1,742
μ (mm^{-1})	4,576	3,471	3,601	4,457
R [$I \geq 2\sigma(I)$]	0,0312	0,0329	0,0287	0,0330
R [svi podaci]	0,0675	0,0848	0,0662	0,0818
CCDC broj	1582547	1582548	1582549	1582550

Tablica D2. Izabrane vezne udaljenosti (Å) te vezni kutevi (˚) u spojevima **1a_I** i **2b**-**4c**.

	1a_I	**2b**	**3a_I**	**3c**
M1–O2	2,046(1)	2,020(2)	2,040(2)	1,950(2)
M1–O3	2,035(1)	2,015(2)	2,083(2)	2,294(2)
M1–N1	2,240(1)	2,180(2)	2,187(2)	2,089(2)
O2–M1–O3	88,64(4)	91,04(6)	88,46(6)	87,19(5)
O2–M1–O3^{i}	91,36(4)	88,96(6)	91,54(6)	92,81(5)
O2–M1–N1	91,48(4)	86,03(7)	89,13(7)	90,62(6)
O3–M1–N1	90,98(4)	93,97(7)	90,31(7)	89,38(6)
O2–M1–N1^{i}	88,52(4)	91,52(6)	90,86(7)	89,57(6)
O3–M1–N1^{i}	89,02(4)	88,48(6)	89,69(7)	90,43(6)
	4a	**4b**	**4c**	
M1–O2	2,061(2)	2,031(2)	2,272(2)	
M1–O3	2,052(2)	2,033(2)	1,993(2)	
M1–N1	2,203(3)	2,149(2)	2,054(2)	
O2–M1–O3	88,47(8)	89,72(7)	85,48(7)	
O2–M1–O3^{i}	91,53(8)	90,28(7)	94,52(7)	
O2–M1–N1	85,84(9)	92,49(8)	85,04(7)	
O3–M1–N1	94,16(9)	87,51(8)	94,96(7)	
O2–M1–N1^{i}	92,50(9)	86,31(7)	92,65(8)	
O3–M1–N1^{i}	87,50(9)	93,69(7)	87,35(8)	

Simetrijski kodovi (i): –*x*+1, –*y*+1, –*z*+1 **(1a_I**, **3a_I**, **3c)**, –*x*+1/2, –*y*+3/2, –*z*+1 (**2b**), –*x*+2, –*y*+1, –*z*+1 (**3b**); –*x*+1, –*y*+2, –*z*+1 (**4a**), –*x*+1, –*y*, –*z*+1 (**4b**), –*x*+1, –*y*+1, –*z* (**4c**); M = Co^{II} (**1a_I**, **3a_I**, **4a**), Ni^{II} (**2b**, **3b**, **4b**), Cu^{II} (**3c**, **4c**).

Tablica D3. Izabrane vezne udaljenosti (Å) te vezni kutevi (˚) u spojevima **1b** i **2a**.

	1b	**2a**	**3b**
M1–O2	2,029(3)	2,033(2)	2,043(6)
M1–O3	2,017(3)	2,040(2)	2,013(6)
M1–N1	2,143(5)	2,253(2)	2,099(8)
O2–M1–O3	91,06(15)	89,84(6)	90,5(3)
O2–M1–O3^{i}	88,94(15)	90,16(6)	89,5(3)
O2–M1–N1	89,98(16)	93,92(6)	88,4(3)
O3–M1–N1	90,01(16)	86,08(6)	91,6(3)
O2–M1–N1^{i}	89,81(17)	88,73(6)	88,7(3)
O3–M1–N1^{i}	90,19(17)	91,27(6)	91,3(3)
M2–O5	2,013(4)	2,042(2)	2,020(6)
M2–O6	2,024(4)	2,028(2)	2,028(6)
M2–N3	2,125(4)	2,249(2)	2,091(8)
O5–M2–O6	89,24(15)	89,73(5)	91,5(3)
O5–M2–O6^{ii}	90,76(15)	90,27(5)	88,5(3)
O5–M2–N3	89,32(17)	94,32(6)	91,4(3)
O6–M2–N3	90,68(17)	85,68(6)	88,6(3)
O5–M2–N3^{ii}	89,64(17)	88,13(6)	91,1(3)
O6–M2–N3^{ii}	90,36(17)	91,87(6)	88,9(3)

Simetrijski kodovi (i): *–x*, *–y*, *–z* (**1b**, **2a**), *–x* , *–y*+1, *–z*+1 (**3b**)
(ii): *–x+1*, *–y*, *–z* (**1b**), *–x*+1, *–y*+1, *–z*+1 (**2a**, **3b**)
M = Co^{II} (**2a**), Ni^{II} (**1b**, **3b**).

Tablica D4. Izabrane vezne udaljenosti (Å) te vezni kutevi (˚) u spojevima **5-9a** i **9b**.

			5a		
Co1–O3	2,074(6)	O3–Co1–O6	179,5(3)	O5–Co1–N1	88,2(2)
Co1–O4	2,040(6)	O4–Co1–O5	179,9(3)	O5–Co1–N3	91,7(2)
Co1–O5	2,027(6)	O4–Co1–O6	90,5(3)	O6–Co1–N1	89,7(2)
Co1–O6	2,044(6)	O5–Co1–O6	89,4(3)	O6–Co1–N3	89,9(2)
Co1–N1	2,184(6)	O3–Co1–N1	90,5(2)	N1–Co1–N3	179,5(2)
Co1-N3	2,200(6)	O3–Co1–N3	89,9(2)		
O3–Co1–O4	89,0(3)	O4–Co1–N1	91,9(2)		
O3–Co1–O5	91,1(3)	O4–Co1–N3	88,3(2)		

	6a	**7a**	**8a**	**9a**	**9b**
M1–O2	2,046(1)	2,044(5)	2,046(3)	2,051(2)	2,021(2)
M1–O3	2,037(1)	2,028(4)	2,061(3)	2,040(2)	2,035(2)
M1–N1	2,241(1)	2,198(5)	2,218(4)	2,193(2)	2,132(2)
O2–M1–O3	90,18(5)	89,8(2)	90,05(12)	88,96(8)	90,43(8)
O2–M1–O3^{i}	89,82(5)	90,2(2)	89,95(12)	91,04(8)	89,57(8)
O2–M1–N1	88,65(5)	91,3(2)	90,74(12)	88,02(9)	89,74(8)
O3–M1–N1	94,01(5)	89,8(2)	86,82(13)	90,06(8)	91,41(8)
O2–M1–N1^{i}	91,35(5)	88,7(2)	89,26(12)	91,98(9)	90,26(8)
O3–M1–N1^{i}	85,91(5)	90,2(2)	93,18(13)	89,94(8)	88,59(8)

Simetrijski kodovi (i): *–x*+1, *–y*+1, *–z*+1 (**6a**, **7a**, **9a**–**b**), *–x*+2, *–y*+1, *–z*+2 (**8a**)
M = Co^{II} (**6-9a**), Ni^{II} (**9b**)

Tablica D5. Izabrane vezne udaljenosti (Å) te vezni kutevi (°) u spojevima **11b** i **11a**.

	11a	**11b**
M1–O1	2,030(1)	2,012(1)
M1–O2	2,036(2)	2,018(1)
M2-O3	2,030(1)	2,009(1)
M2-O4	2,038(2)	2,017(1)
M1–N1	2,192(2)	2,126(1)
M2-N2	2,205(2)	2,134(1)
O1–M1–O2	89,53(6)	91,57(5)
O1–M1–O2^{i}	90,47(6)	88,43(5)
O1–M1–N1	91,59(6)	88,72(5)
O2–M1–N1	91,99(7)	92,03(6)
O1–M1–N1^{i}	88,41(6)	91,28(5)
O2–M1–N1^{i}	88,01(7)	87,97(6)
O3–M2–O4	89,06(6)	91,33(6)
O3–M2–O4^{ii}	90,94(6)	88,67(6)
O3–M2–N2	86,67(6)	87,33(5)
O4–M2–N2	89,83(6)	90,55(6)
O3–M2–N2^{ii}	93,34(6)	92,67(5)
O4–M2–N2^{ii}	90,17(6)	89,45(6)

Simetrijski kodovi (i): –x, –y+1, –z+2; (ii): –x+1, –y+1, –z+1
M = Co(II) (**11a**), Ni(II) (**11b**).

Table D6. Izabrane vezne udaljenosti (Å) te vezni kutevi (˚) u spojevima **12a-17a**.

	12a	**12b**	**13a**	**13b**
M1–O1	2,014(2)	2,007(3)	2,019(3)	2,011(2)
M1–O2	2,043(2)	2,018(3)	2,042(3)	2,027(2)
M1–N1	2,233(2)	2,120(4)	2,188(4)	2,121(3)
O1–M1–O2	89,67(9)	91,69(12)	90,29(12)	91,94(9)
O1–M1–O2^{i}	90,33(9)	88,30(12)	89,71(12)	88,06(9)
O1–M1–N1	89,78(9)	89,30(13)	89,29(13)	89,41(10)
O2–M1–N1	91,79(9)	91,61(12)	92,06(12)	91,57(10)
O1–M1–N1^{i}	90,22(9)	90,70(13)	90,71(13)	90,59(10)
O2–M1–N1^{i}	88,21(9)	88,38(12)	87,94(12)	88,43(10)
	14a	**14b**	**15a**	**15b**
M1–O1	2,011(1)	1,998(2)	2,015(2)	2,005(2)
M1–O2	2,029(1)	2,007(2)	2,030(2)	2,012(2)
M1–N1	2,246(2)	2,171(2)	2,245(2)	2,172(2)
O1–M1–O2	89,85(6)	91,77(7)	89,90(8)	91,64(7)
O1–M1–O2^{i}	90,15(6)	88,23(7)	90,10(8)	88,36(7)
O1–M1–N1	90,55(6)	89,50(7)	89,67(8)	90,47(7)
O2–M1–N1	87,22(6)	92,26(7)	92,54(8)	87,97(7)
O1–M1–N1^{i}	89,45(6)	90,50(7)	90,33(8)	89,53(7)
O2–M1–N1^{i}	92,78(6)	87,74(7)	87,46(8)	92,03(7)
	16a	**16b**	**17a**	
M1–O1	2,018(2)	1,998(2)	2,016(2)	
M1–O2	2,026(3)	2,014(2)	2,034(2)	
M1–N1	2,233(3)	2,169(2)	2,236(2)	
O1–M1–O2	89,91(11)	91,76(9)	89,51(8)	
O1–M1–O2^{i}	90,08(11)	88,24(9)	90,49(8)	
O1–M1–N1	90,34(11)	89,65(9)	91,82(8)	
O2–M1–N1	88,64(12)	91,30(9)	85,87(8)	
O1–M1–N1^{i}	89,66(11)	90,35(9)	88,18(8)	
O2–M1–N1^{i}	91,36(12)	88,70(9)	94,13(8)	

Simetrijski kodovi (i): –*x*+1, –*y*+1, –*z*+1
M = Co^{II} (**12-17a**), Ni^{II} (**12–16b**).

Tablica D7. Parametri unutarmolekulskih vodikovih veza u opaženim molekulskim geometrijama produkata **2a**, **2b, 4a, 4b i 4c**

Spoj	**H-veza**	***d*(H···A) / Å**	***d*(D···A) / Å**	**∠(D–H···A) / °**
2a	C1–H1···O1	2,507	3,070	119
	C1–H1···O2	2,604	2,955	102
	C6–H6···O1	2,645	3,396	138
	C6–H6···O2	2,672	3,203	117
	C14–H14···O3	2,574	2,970	106
	C14–H14···O4	2,537	3,063	116
	C20–H20···O3	2,639	3,221	121
	C20–H20···O4	2,603	3,337	136
2b	C1–H1···O1	2,458	3,004	118
	C1–H1···O2	2,531	2,899	104
	C6–H6···O1	2,537	3,280	137
	C6–H6···O2	2,593	3,134	118
4a	C1–H1···O1	2,472	3,001	116
	C1–H1···O2	2,576	2,964	106
	C6–H6···O1	2,641	3,351	134
	C6–H6···O2	2,609	3,195	122
4b	C1–H1···O1	2,416	2,942	116
	C1–H1···O2	2,526	2,911	105
	C6–H6···O1	2,562	3,267	133
	C6–H6···O2	2,556	3,131	120
4c	C1–H1···O1	2,545	2,925	105
	C1–H1···O2	2,411	2,885	111
	C6–H6···O1	2,535	3,106	120
	C6–H6···O2	2,555	3,250	132

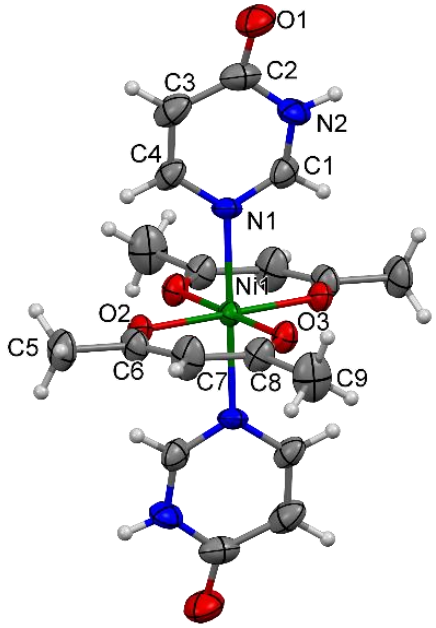
Tablica D8. Geometrijski parametri tip I halogen···halogen kontakata za spojeve **11a**,**12a** te**14a–17a**.

D···A	*d*(D···A) / Å	∠(C–D···A) / °
11a		
Cl1···Cl1^{i}	3,380(1)	171,8(1)
Cl2···Cl2^{ii}	3,387(1)	168,8(1)
11b		
Cl1···Cl1^{i}	3,441(1)	173,1(1)
Cl2···Cl2^{ii}	3,434(1)	170,1(1)
12a		
Br1···Br1^{iii}	3,906(8)	141,2(1)
14a		
Cl1···Cl1^{iii}	3,993(2)	144,00(9)
14b		
Cl1···Cl1^{iii}	4,143(2)	142,96(11)
15a		
Br1···Br1^{iii}	3,936(1)	142,04(9)
15b		
Br1···Br1^{iv}	4,039(7)	141,23(8)
16a		
I1···I1^{iii}	4,063(8)	142,34(11)
16b		
I1···I1^{iv}	4,102(5)	141,31(8)
17a		
Br1···Br1^{iv}	4,291(1)	129,04(9)

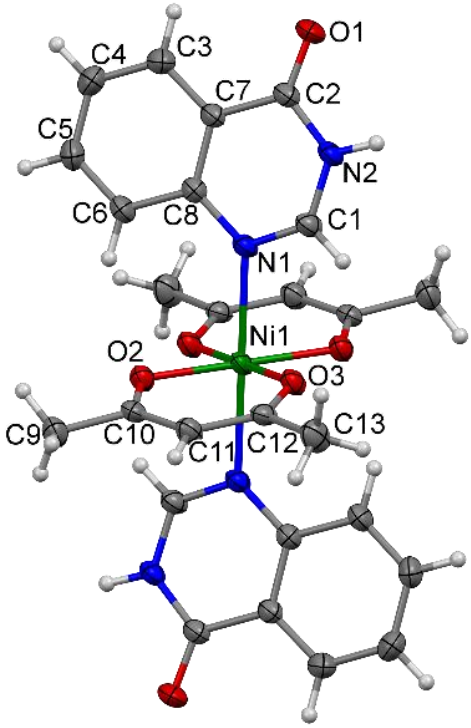
Symmetry codes: (*i*) 1–x, 2–y, 2–z; (*ii*) 2–x, 2–y, 1–z; (*iii*) 1–x, –y, 2–z; (*iv*) 1–x, 2–y, –z.

Tablica D9. Geometrijski parametri $\pi\cdots$X interakcija

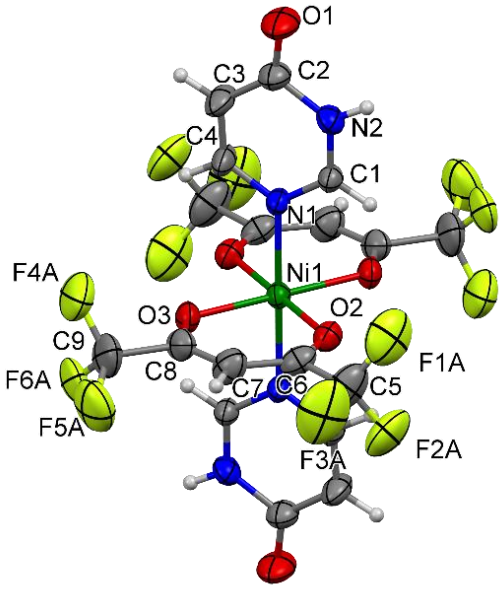
Spoj	(d(C$\pi\cdots$X) – Σr_{vdW}) / Å;	∠(C$_\pi\cdots$C–X) / °
Xpy		
11a	**0,16**	**79°**
11b	**0,22**	**78°**
12a	**0,26**	**100°**
Xpz		
14a	**0,17**	**96°**
14b	**0,18**	**97°**
15a	**0,13**	**96°**
15b	**0,14**	**96°**
16a	**0,11**	**97°**
16b	**0,12**	**97°**
5Br-pm		
17a	**0,18**	**88°**



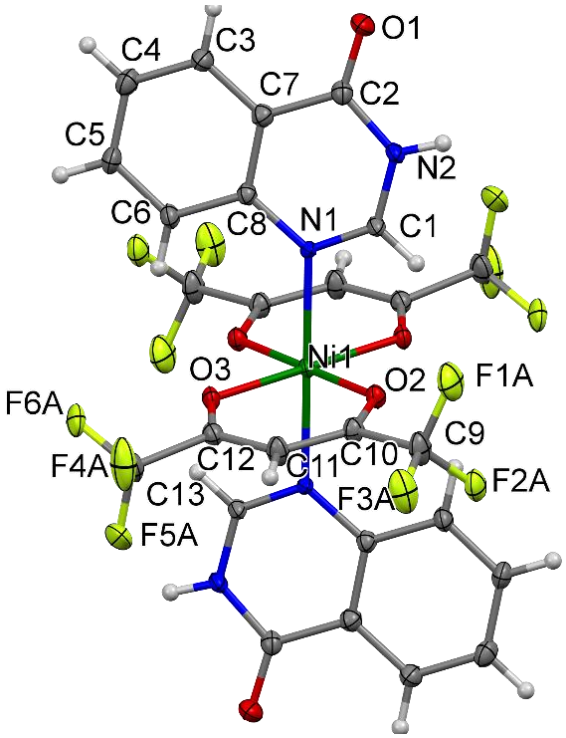
Slika D1. Prikazi vibracijskih elipsoida [Ni(acac)$_2$(pm-4-on)$_2$] (**1b**) s parcijalnom shemom numeracije. Vibracijski elipsoidi su nacrtani 30% vjerojatnosti pri 296(2) K.



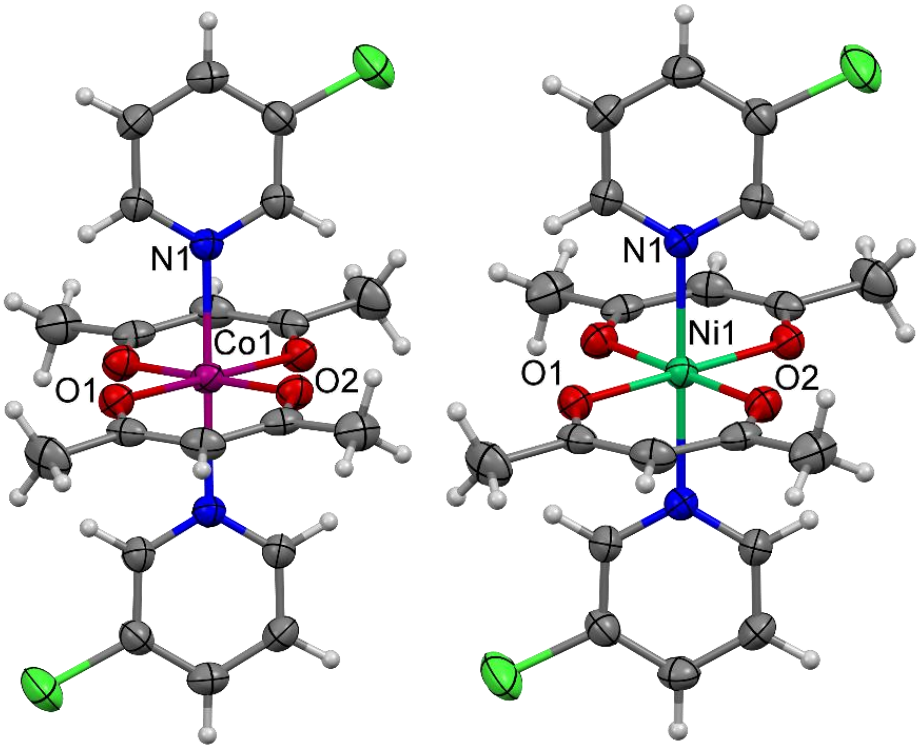
Slika D2. Prikazi vibracijskih elipsoida [Ni(acac)$_2$(qz4-on)$_2$] (**2b**) s parcijalnom shemom numeracije. Vibracijski elipsoidi su nacrtani 30% vjerojatnosti pri 296(2) K.



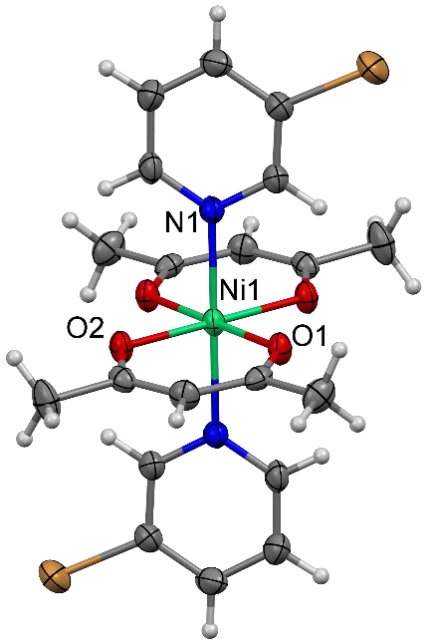
Slika D3. Prikazi vibracijskih elipsoida [Ni(hfac)$_2$(qz4-on)$_2$] (**3b**) s parcijalnom shemom numeracije. Vibracijski elipsoidi su nacrtani 30% vjerojatnosti pri 296(2) K.



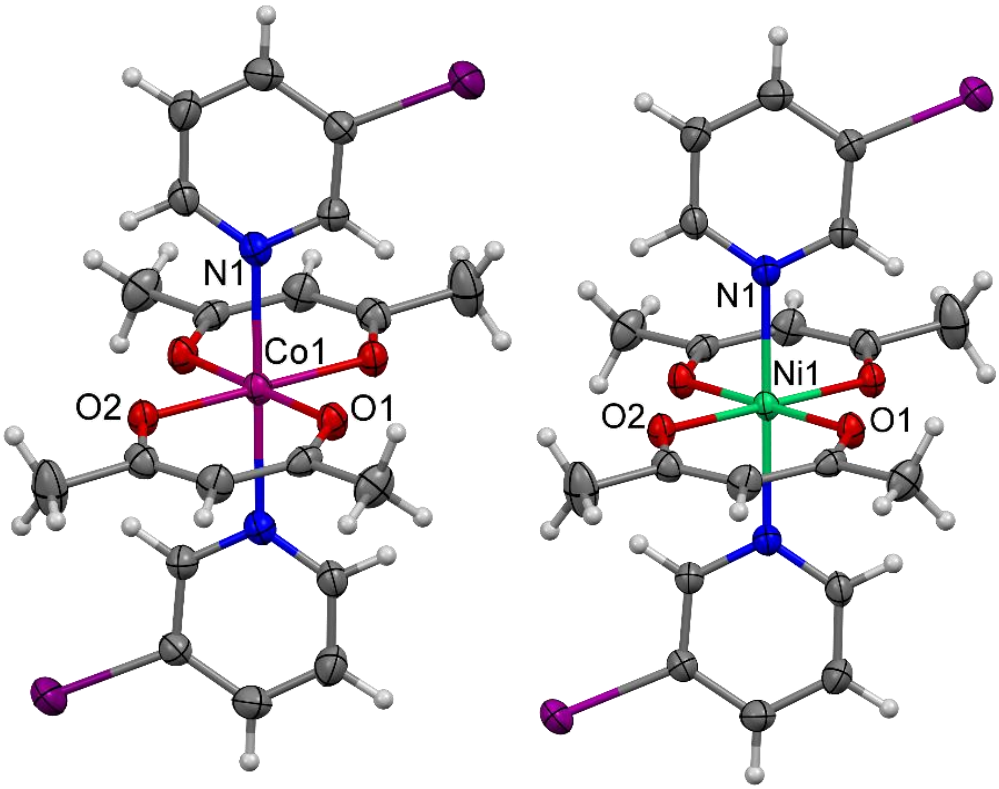
Slika D4. Prikazi vibracijskih elipsoida [Ni(hfac)$_2$(qz-4-on)$_2$] (**4b**) s parcijalnom shemom numeracije. Vibracijski elipsoidi su nacrtani 30% vjerojatnosti pri 296(2) K.



Slika D5. Prikazi vibracijskih elipsoida $[Co(acac)_2(3\text{-}Clpy)_2]$ (**11a**) I $[Ni(acac)_2(3\text{-}Clpy)_2]$ (**11b**) s parcijalnom shemom numeracije. Vibracijski elipsoidi su nacrtani 30% vjerojatnosti pri 296(2) K.

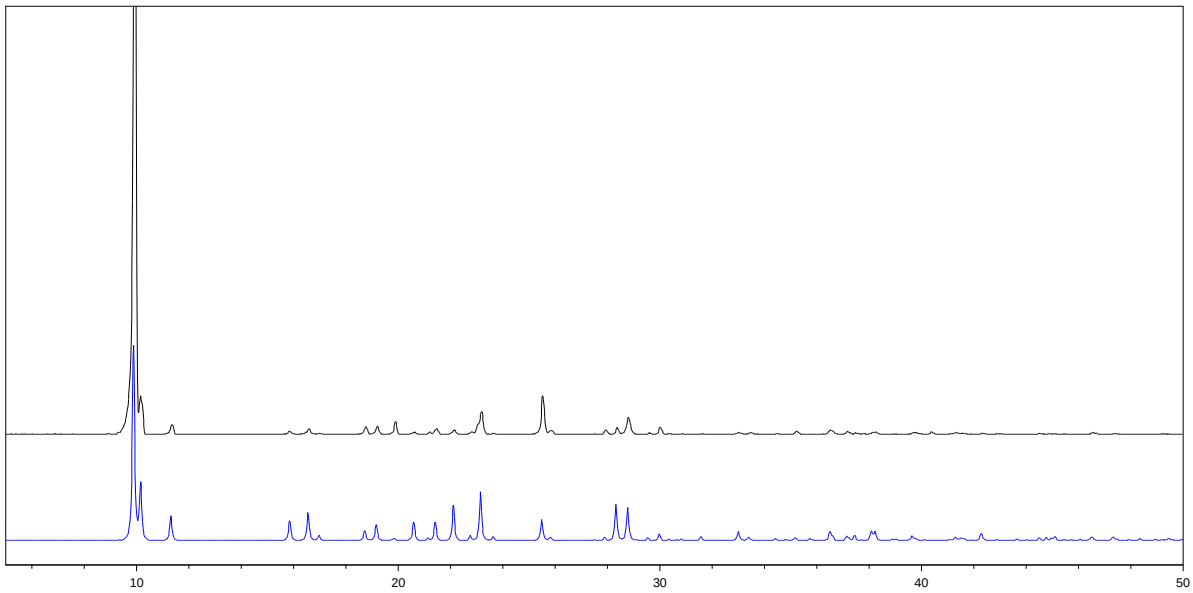


Slika D6. Prikazi vibracijskih elipsoida $[Ni(acac)_2(3\text{-}Brpy)_2]$ (**12b**) s parcijalnom shemom numeracije. Vibracijski elipsoidi su nacrtani 30% vjerojatnosti pri 296(2) K.

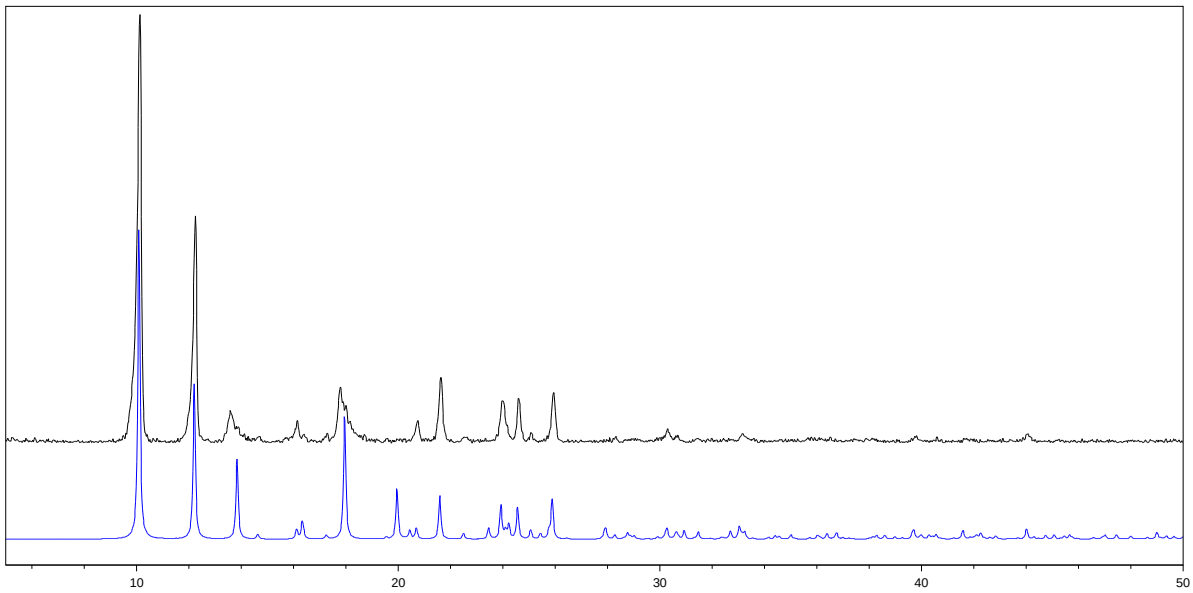


Slika D7. Prikazi vibracijskih elipsoida [Co(acac)$_2$(3-Ipy)$_2$] (**13a**) i [Ni(acac)$_2$(3-Ipy)$_2$] (**13b**) s parcijalnom shemom numeracije. Vibracijski elipsoidi su nacrtani 30% vjerojatnosti pri 296(2) K.

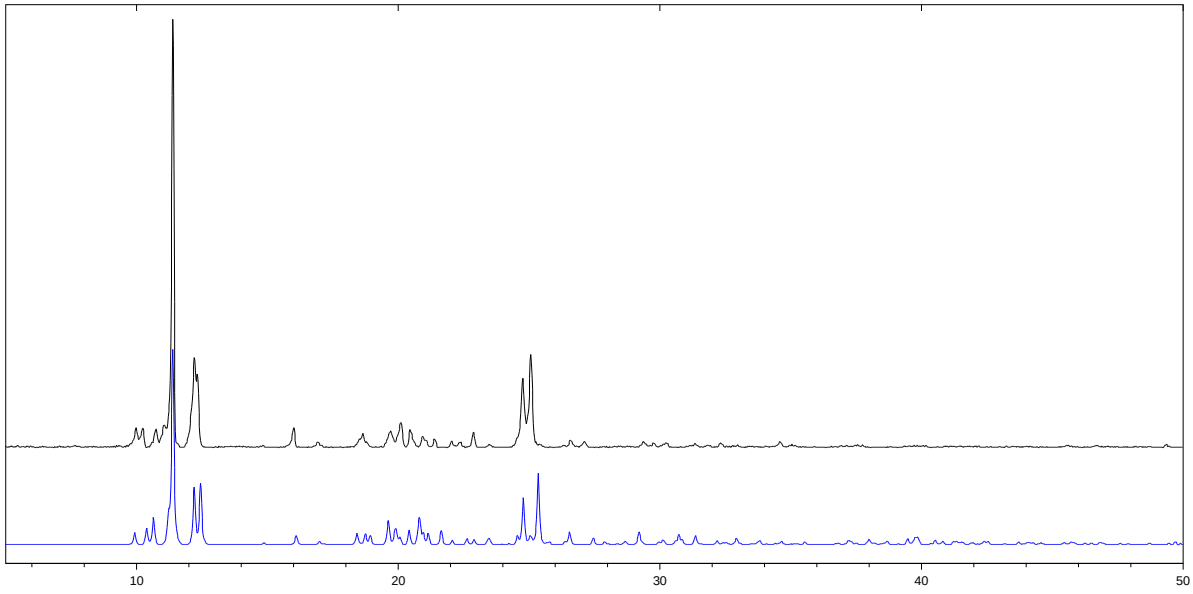
8.1.2. Difraktogrami prahova



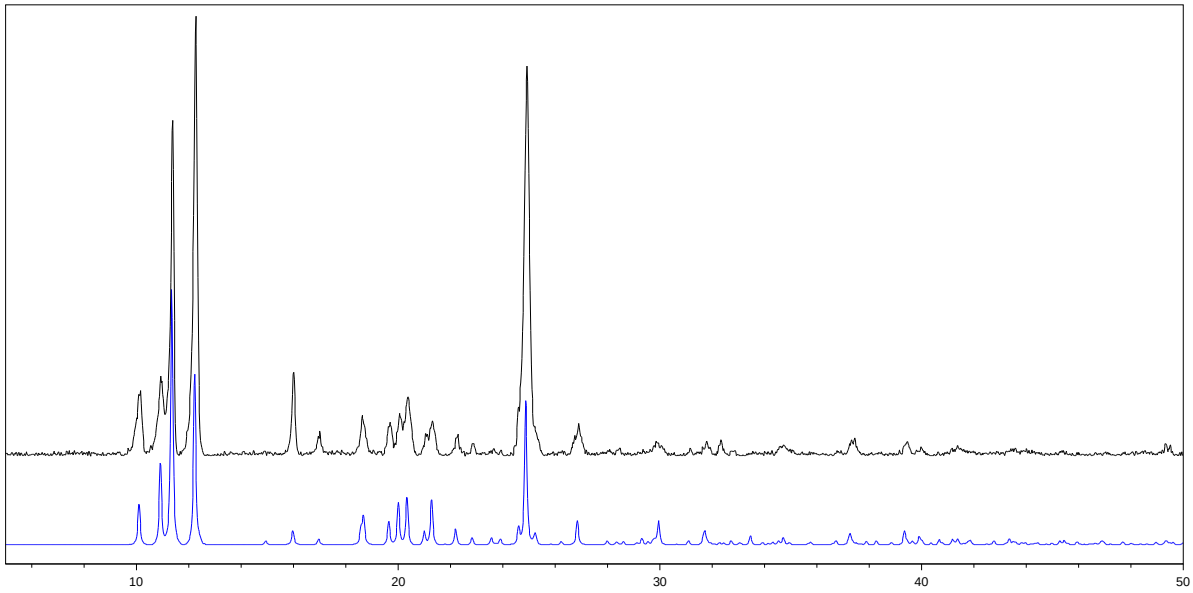
Slika D8. Difraktogram praha $[Co(acac)_2(pm4on)_2]$ (**1a_I**) (crno), računati (plavo).



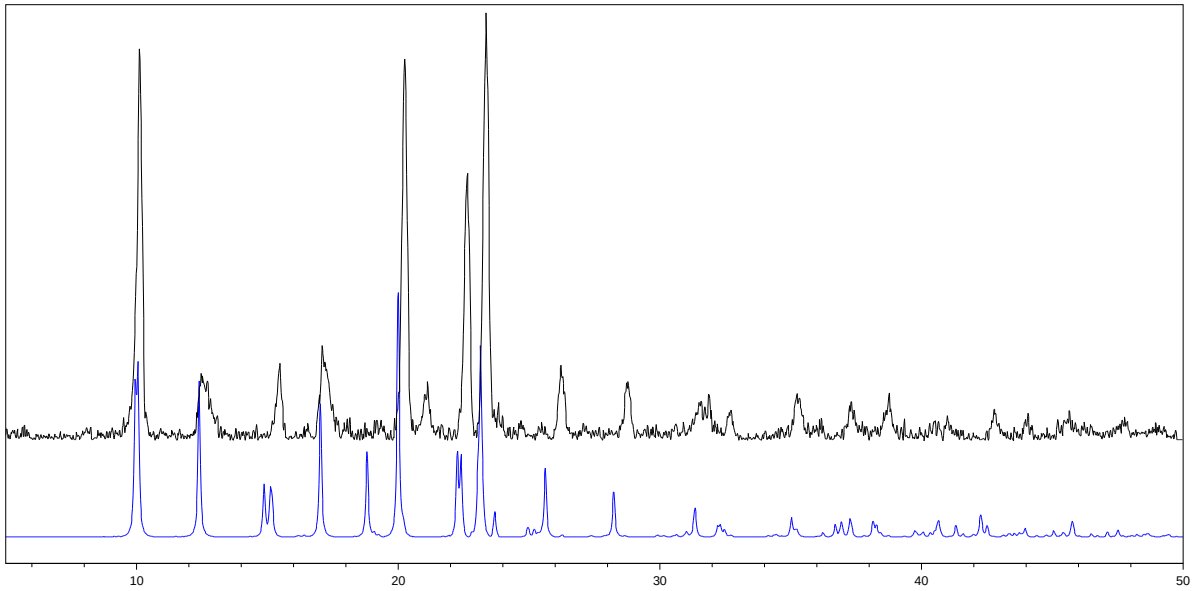
Slika D9. Difraktogram praha $[Ni(acac)_2(pm4on)_2]$ (**1b**) (crno), računati (plavo).



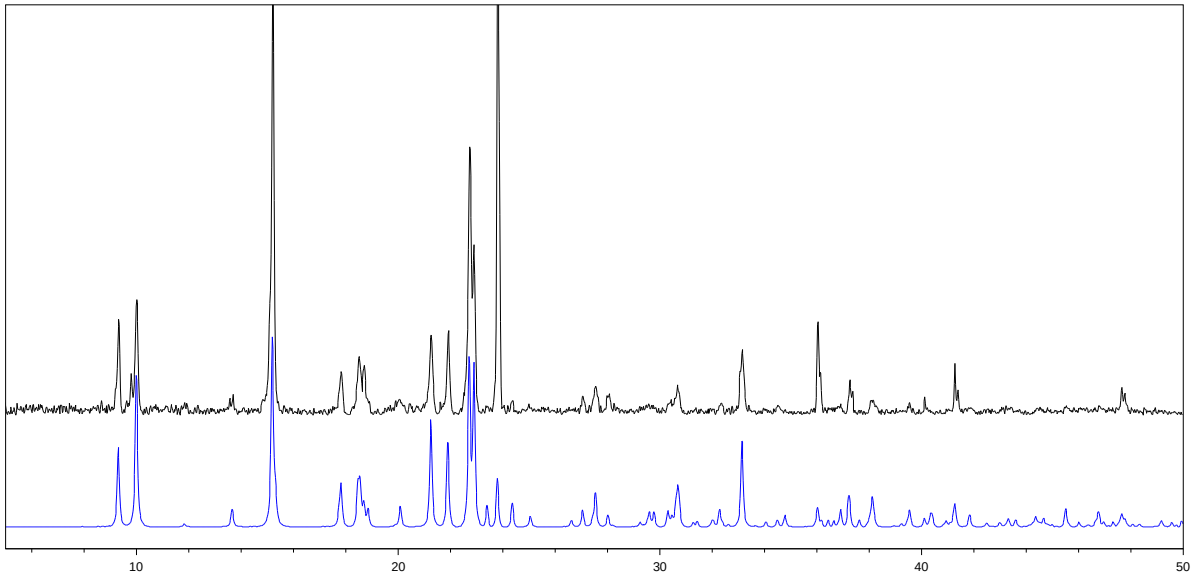
Slika D10. Difraktogram praha $[Co(acac)_2(qz4on)_2]$ (**2a**) (crno), računati (plavo).



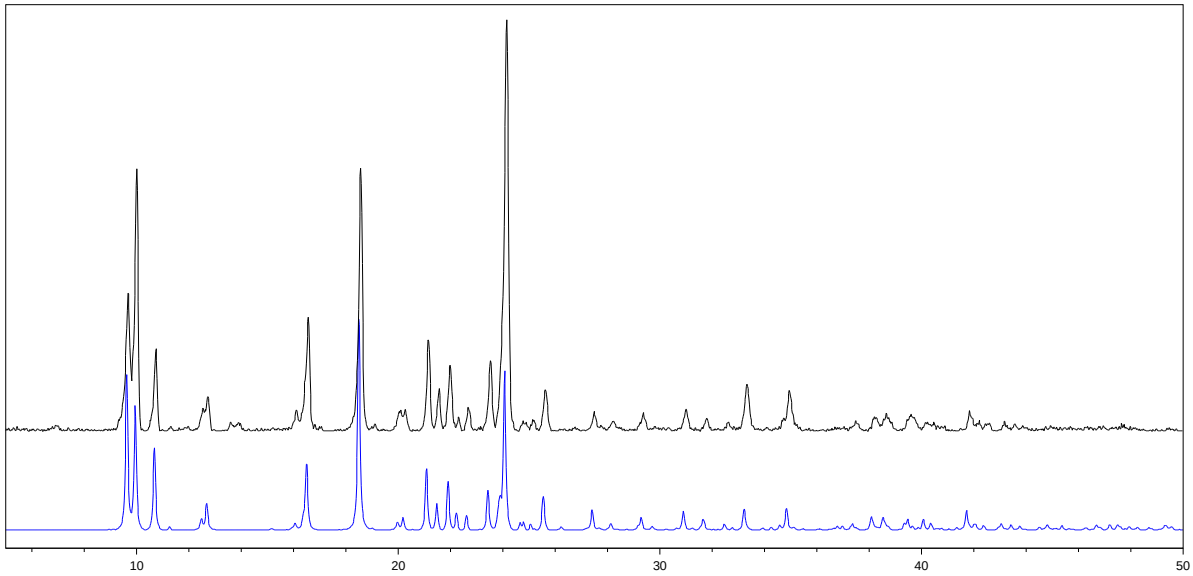
Slika D11. Difraktogram praha $[Ni(acac)_2(qz4on)_2]$ (**2b**) (crno), računati (plavo).



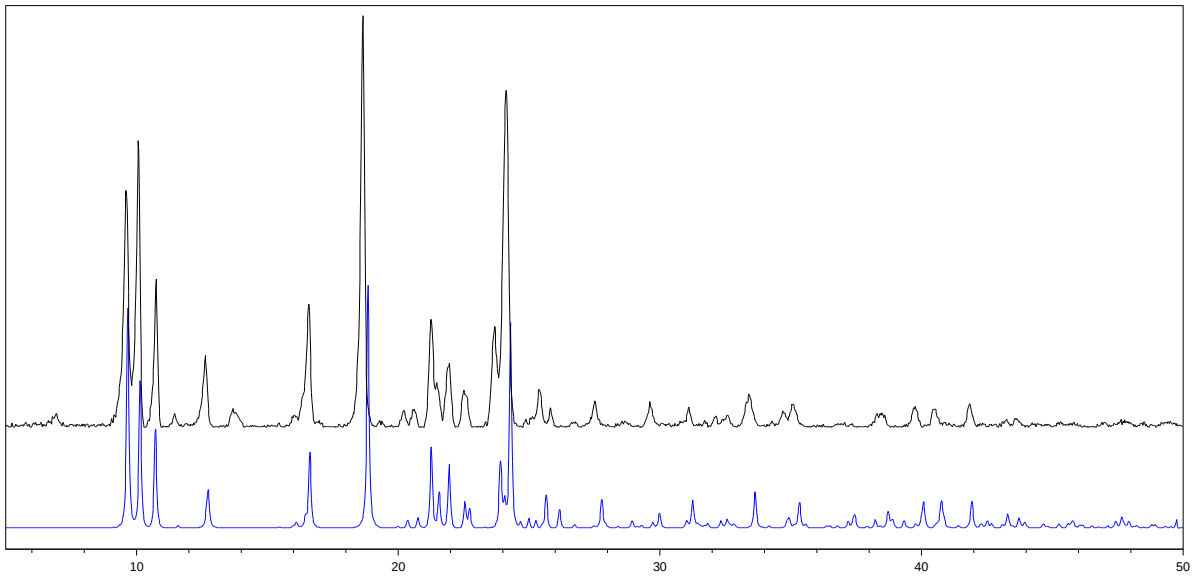
Slika D12., Difraktogram praha $[Ni(hfac)_2(pm4on)_2]$ (**3b**) (crno), računati (plavo).



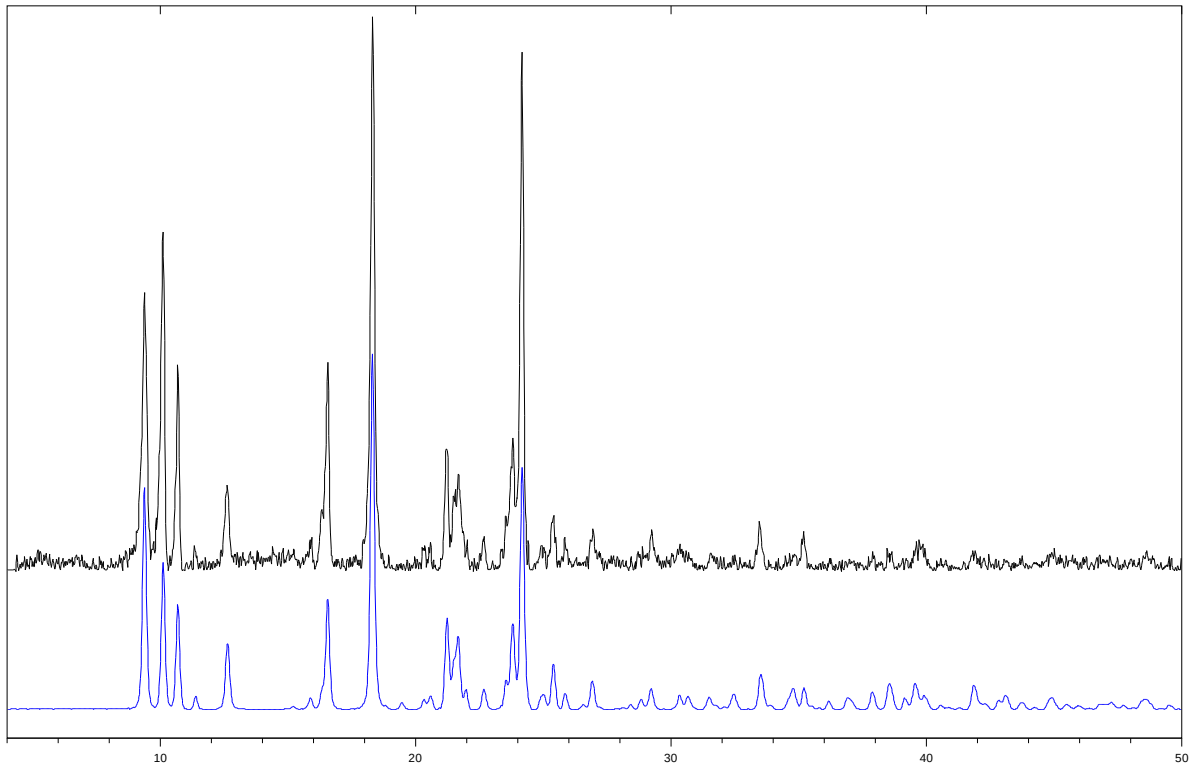
Slika D13. Difraktogram praha $[Cu(hfac)_2(pm4on)_2]$ (**3c**) (crno), računati (plavo).



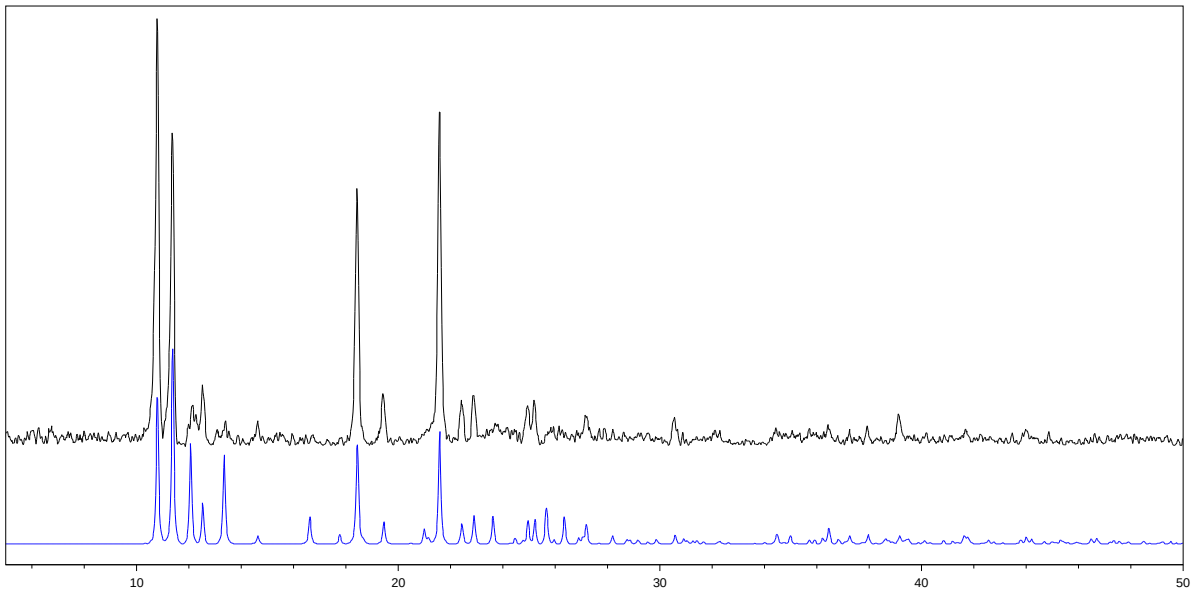
Slika D14. Difraktogram praha $[Co(hfac)_2(qz4on)_2]$ (**4a**) (crno), računati (plavo).



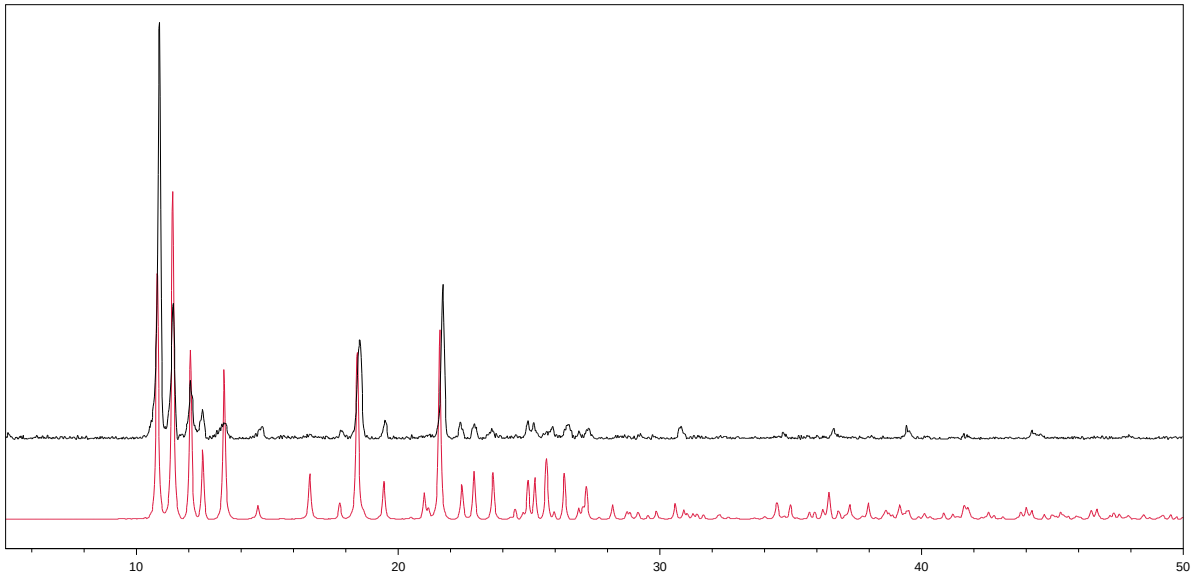
Slika D15. Difraktogram praha $[Ni(hfac)_2(qz4on)_2]$ (**4b**) (crno), računati (plavo).



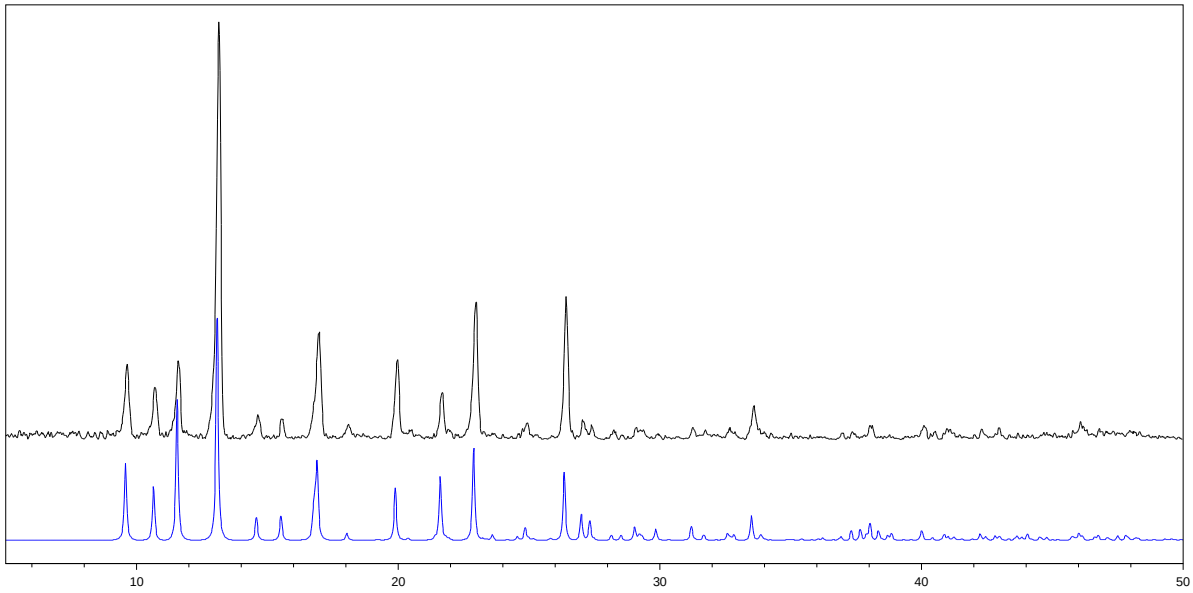
Slika D16. Difraktogram praha $[Cu(hfac)_2(qz4on)_2]$ (**4c**) (crno), računati (plavo).



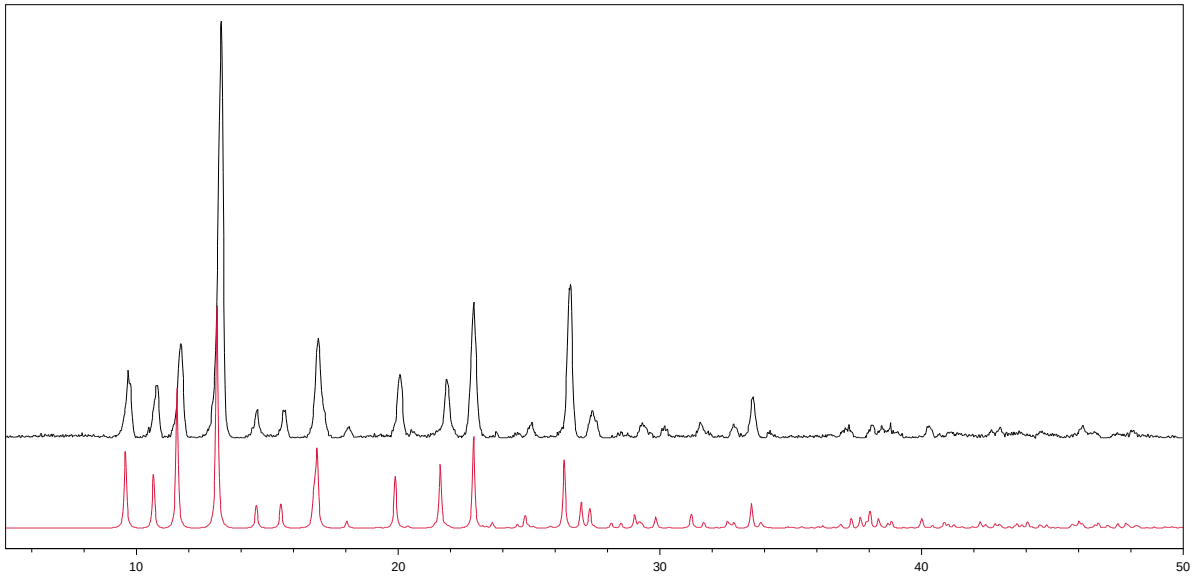
Slika D17. Difraktogram praha $[Co(acac)_2(nia)_2]$ (**5a**) (crno), računati (plavo).



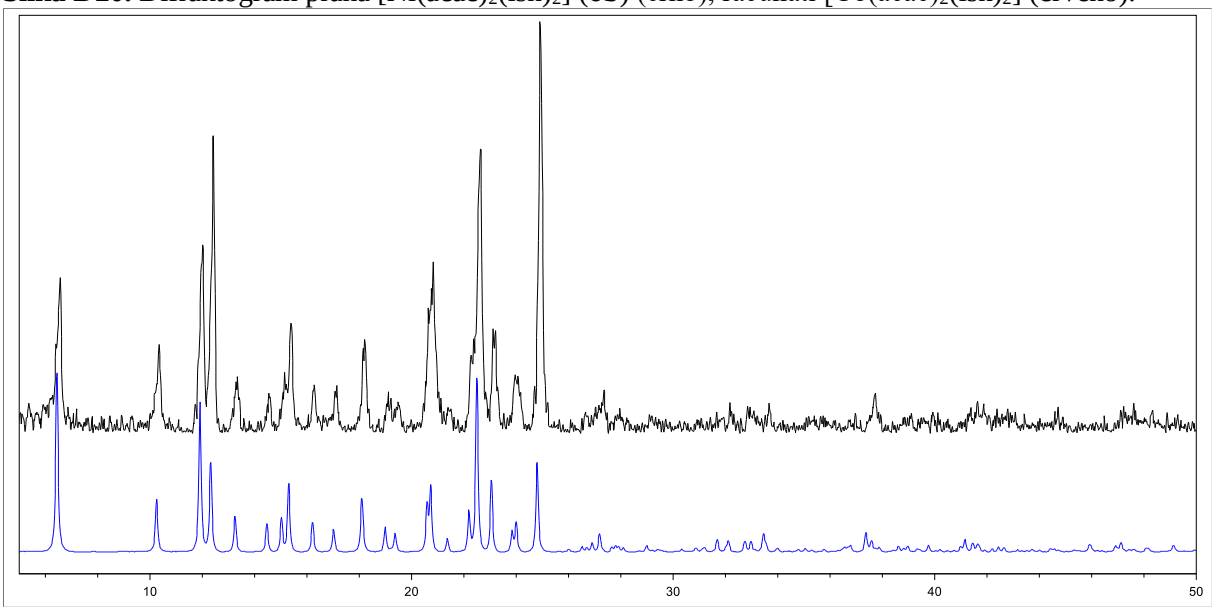
Slika D18. Difraktogram praha $[Ni(acac)_2(nia)_2]$ (**5b**) (crno), računati $[Co(acac)_2(nia)_2]$ (crveno).



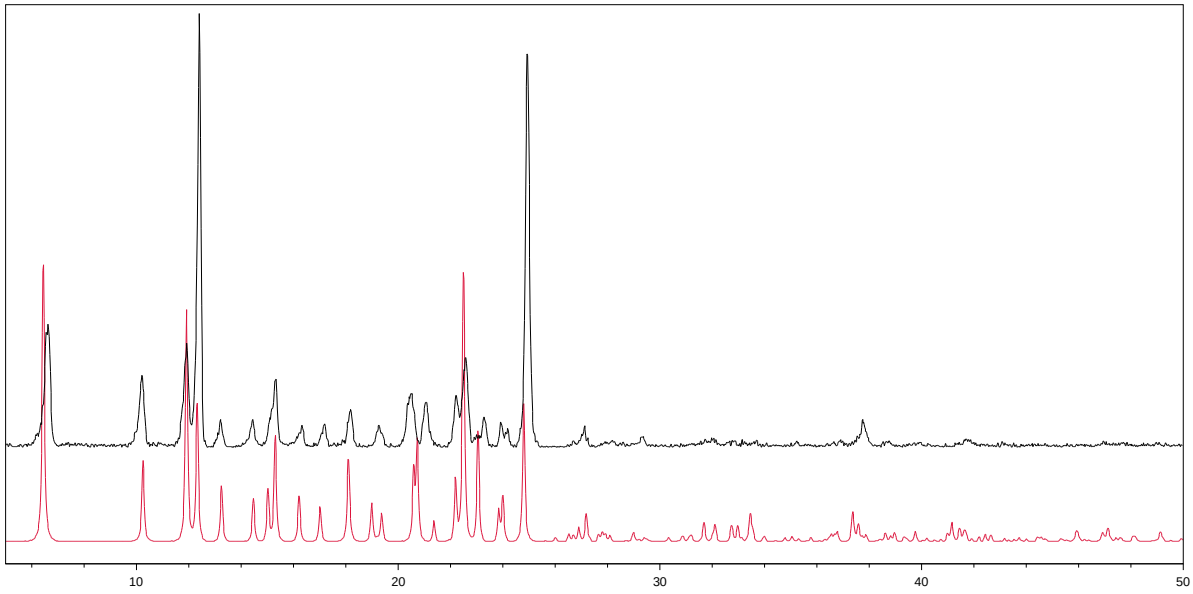
Slika D19. Difraktogram praha $[Co(acac)_2(isn)_2]$ (**6a**) (crno), računati (plavo).



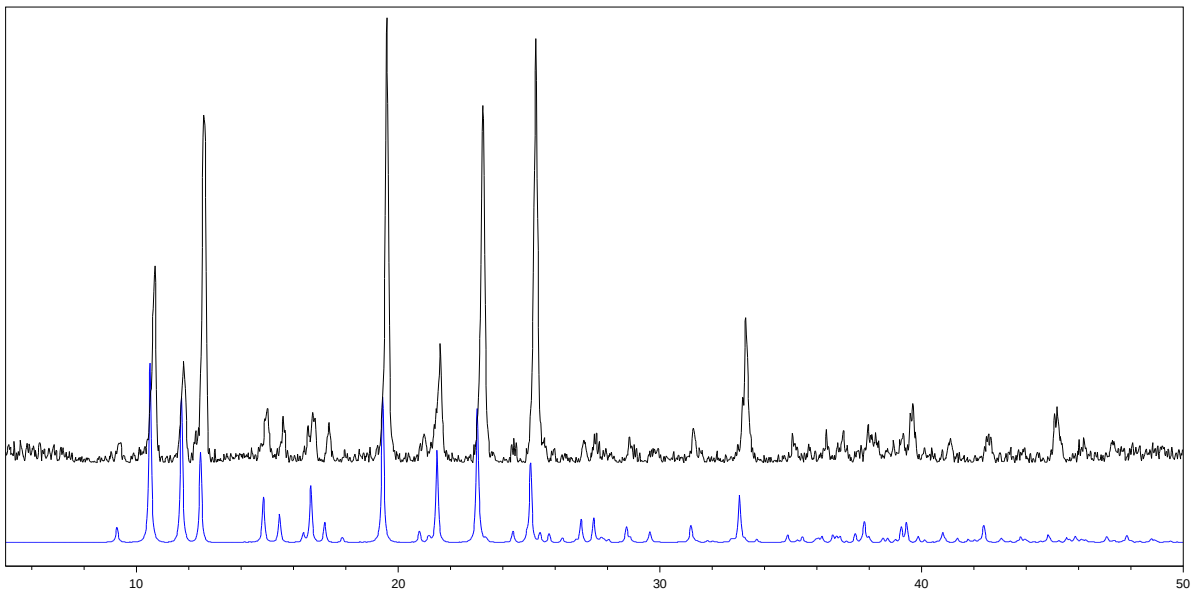
Slika D20. Difraktogram praha $[Ni(acac)_2(isn)_2]$ (**6b**) (crno), računati $[Co(acac)_2(isn)_2]$ (crveno).



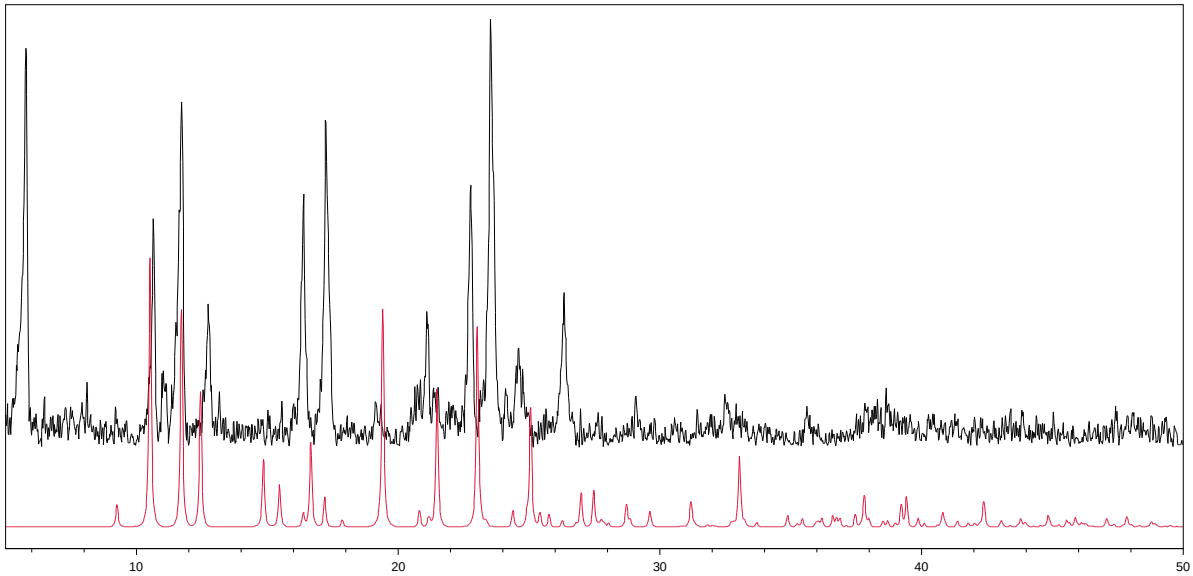
Slika D21. Difraktogram praha $[Co(tfac)_2(nia)_2]$ (**7a**) (crno), računati (plavo).



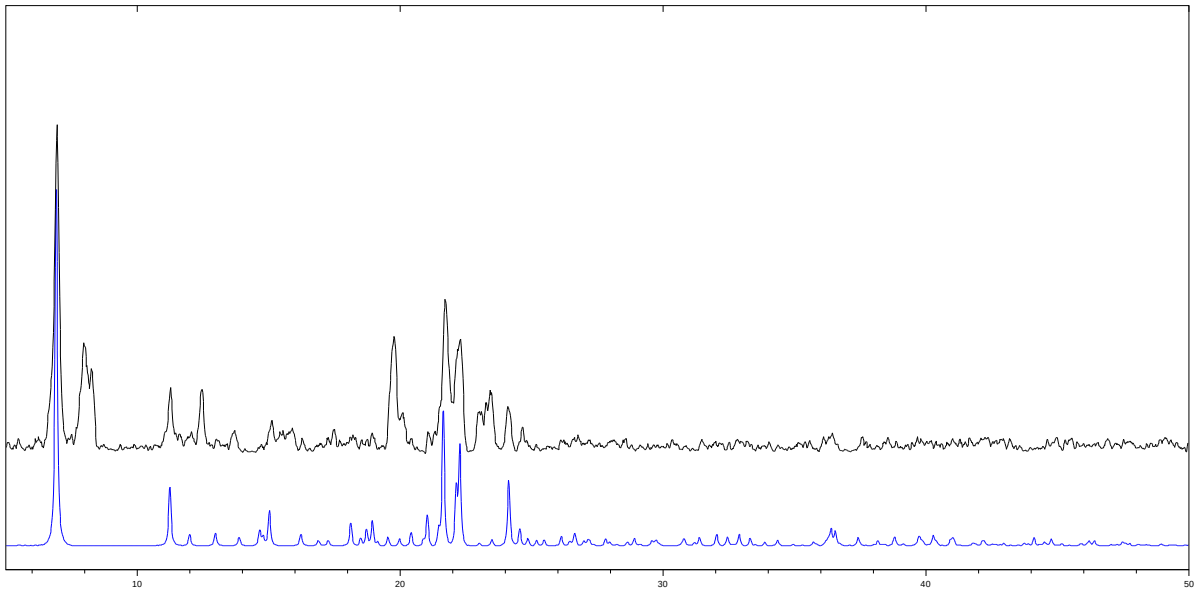
Slika D22. Difraktogram praha $[Ni(tfac)_2(nia)_2]$ (**7b**) (crno), računati $[Co(tfac)_2(nia)_2]$ (crveno).



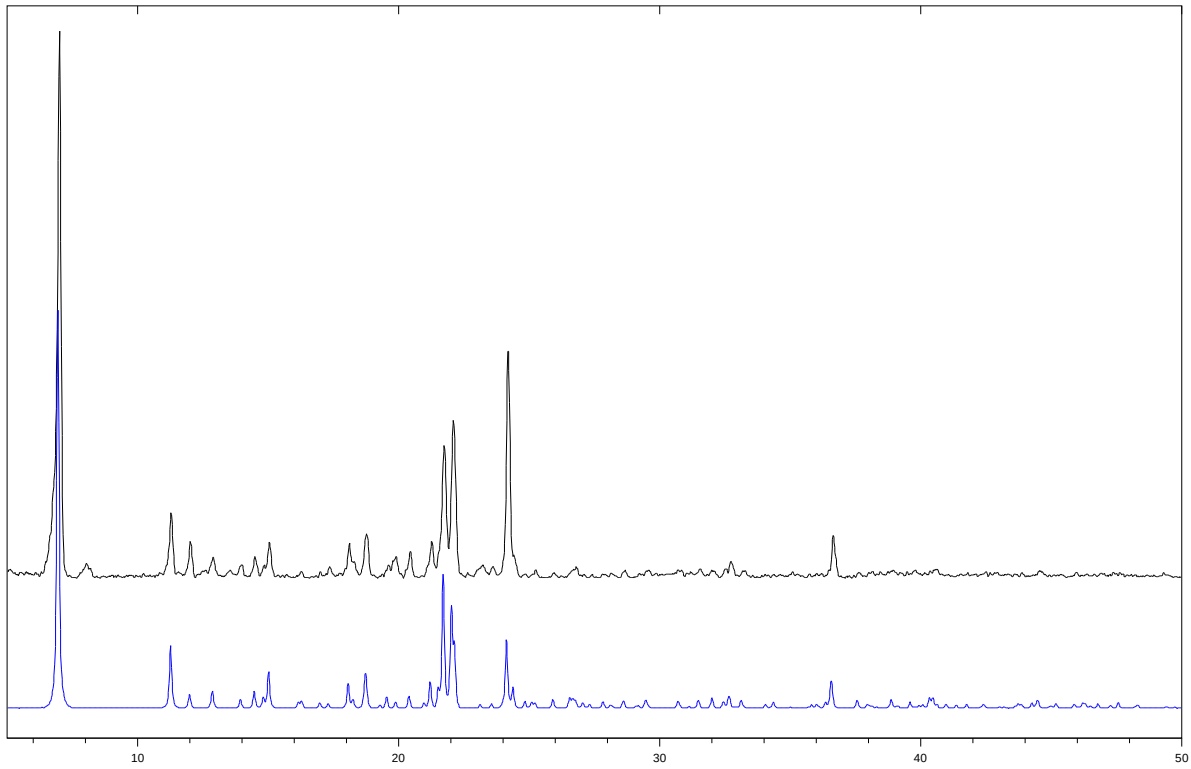
Slika D23. Difraktogram praha $[Co(tfac)_2(isn)_2]$ (**8a**) (crno), računati (plavo).



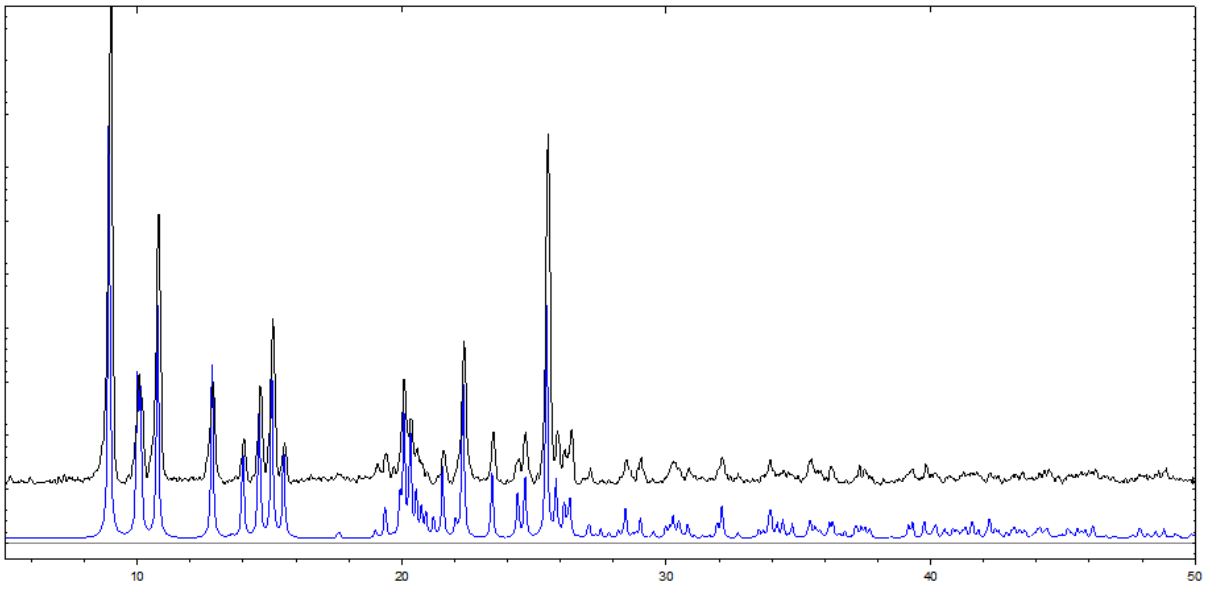
Slika D24. Difraktogram praha $[Ni(tfac)_2(isn)_2]$ (**8b)** (crno), računati $[Co(tfac)_2(isn)_2]$ (crveno).



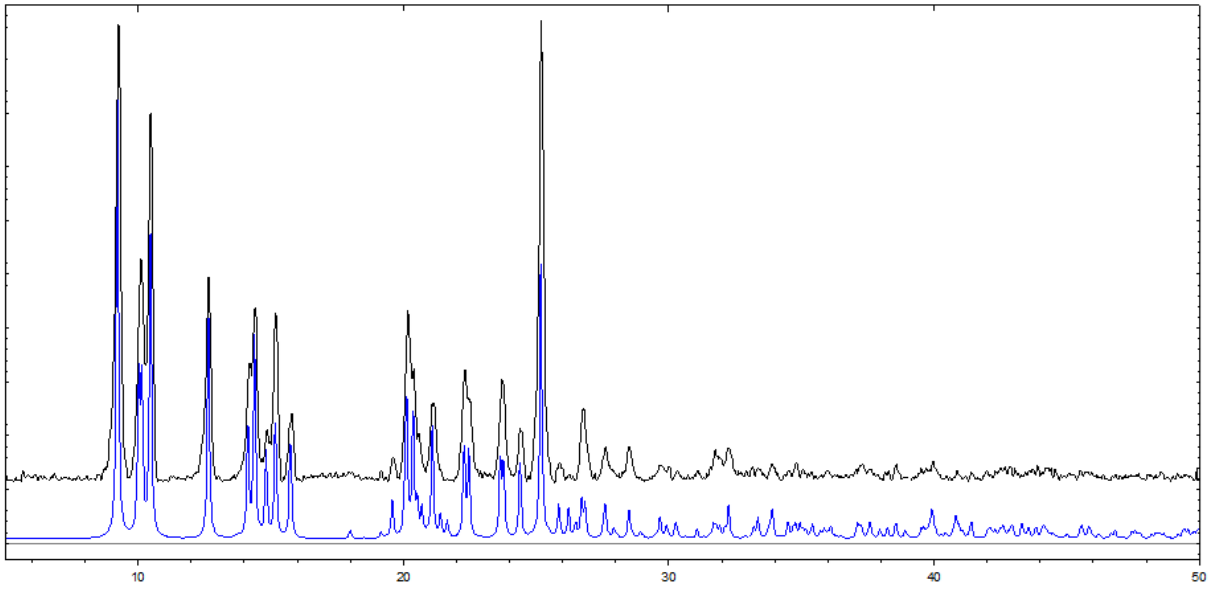
Slika D25. Difraktogram praha $[Co(hfac)_2(nia)_2]$ (**9a**) (crno), računati (plavo).



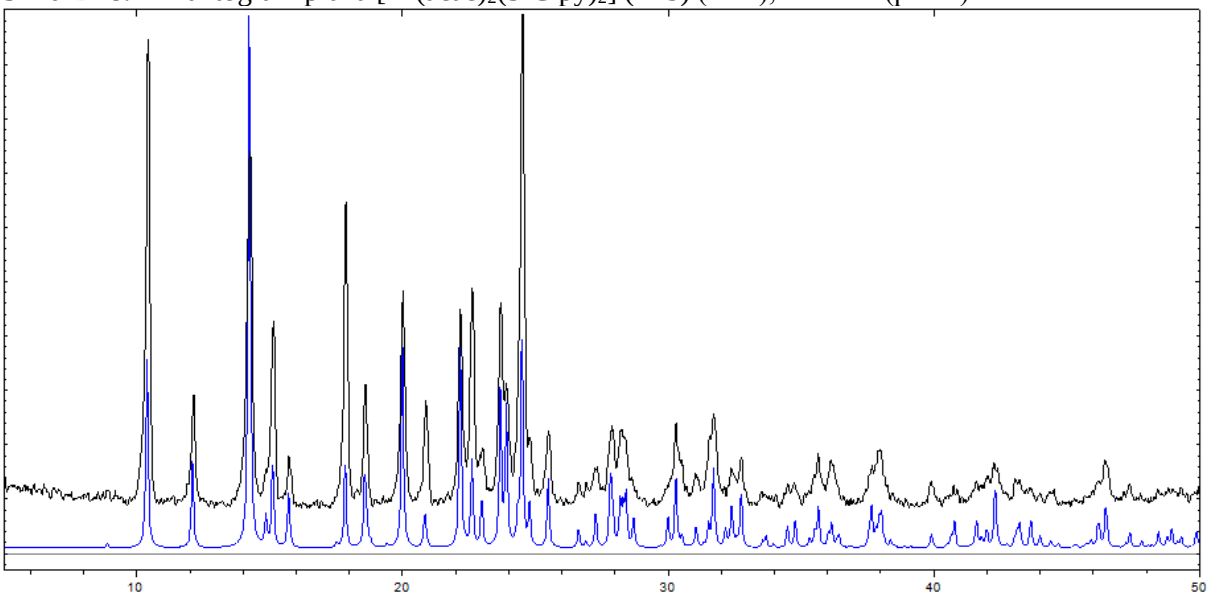
Slika D26. Difraktogram praha $[Ni(hfac)_2(nia)_2]$ (**9b**) (crno), računati $[Co(hfac)_2(nia)_2]$ (plavo).



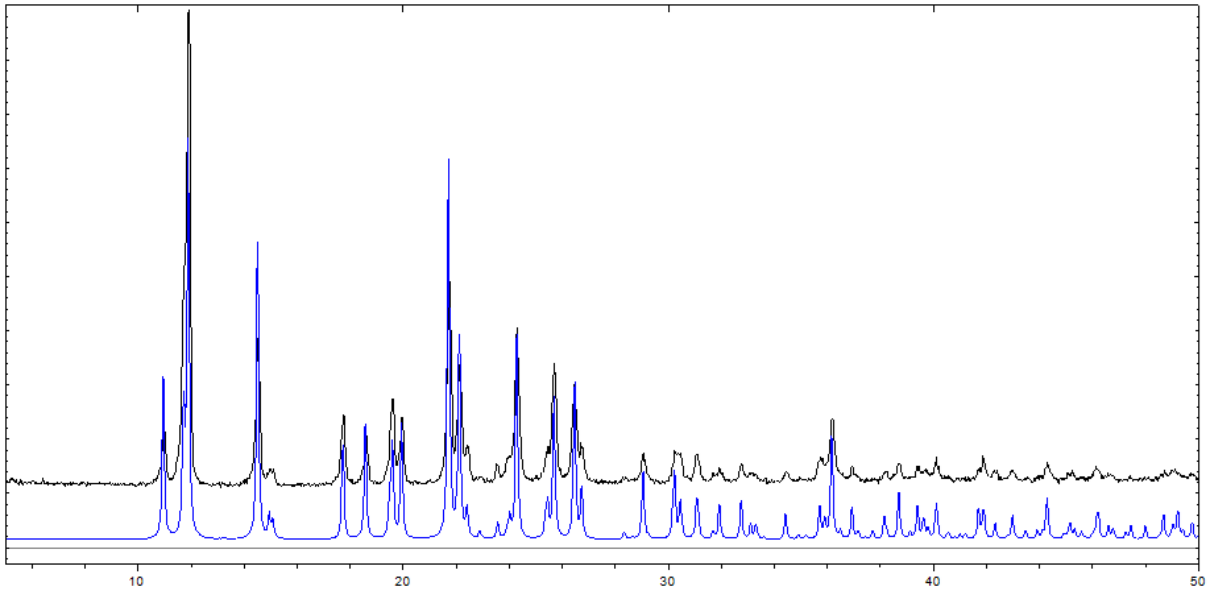
Slika D27. Difraktogram praha $[Co(acac)_2(3\text{-}Clpy)_2]$ (**11a**) (crno), računati (plavo).



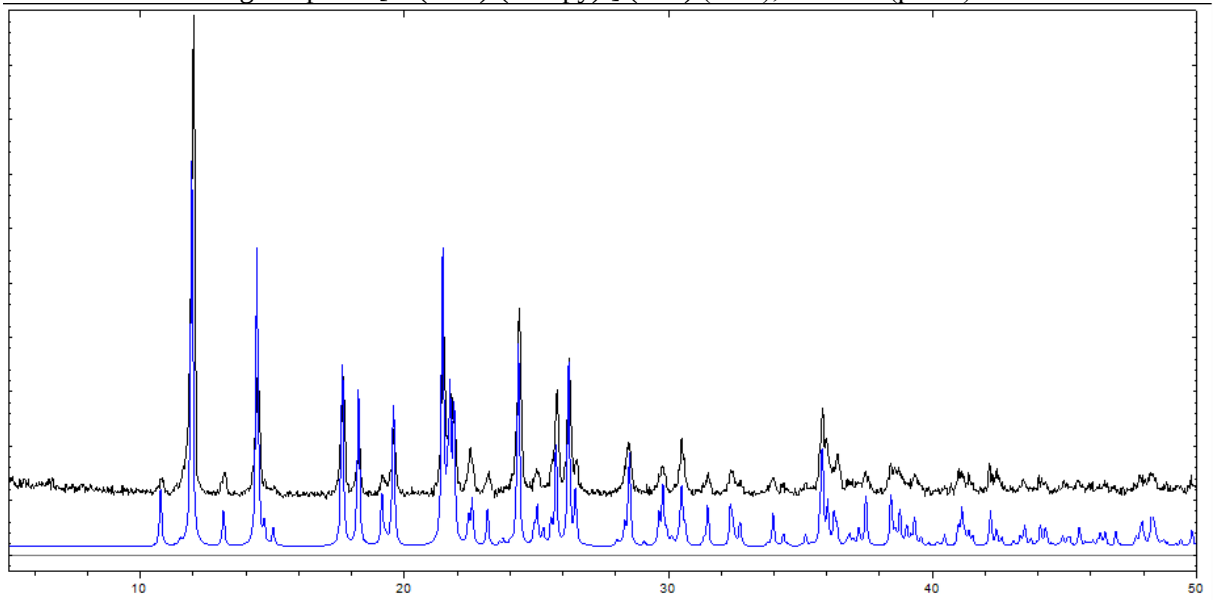
Slika D28. Difraktogram praha $[Ni(acac)_2(3\text{-}Clpy)_2]$ (**11b**) (crno), računati (plavo).



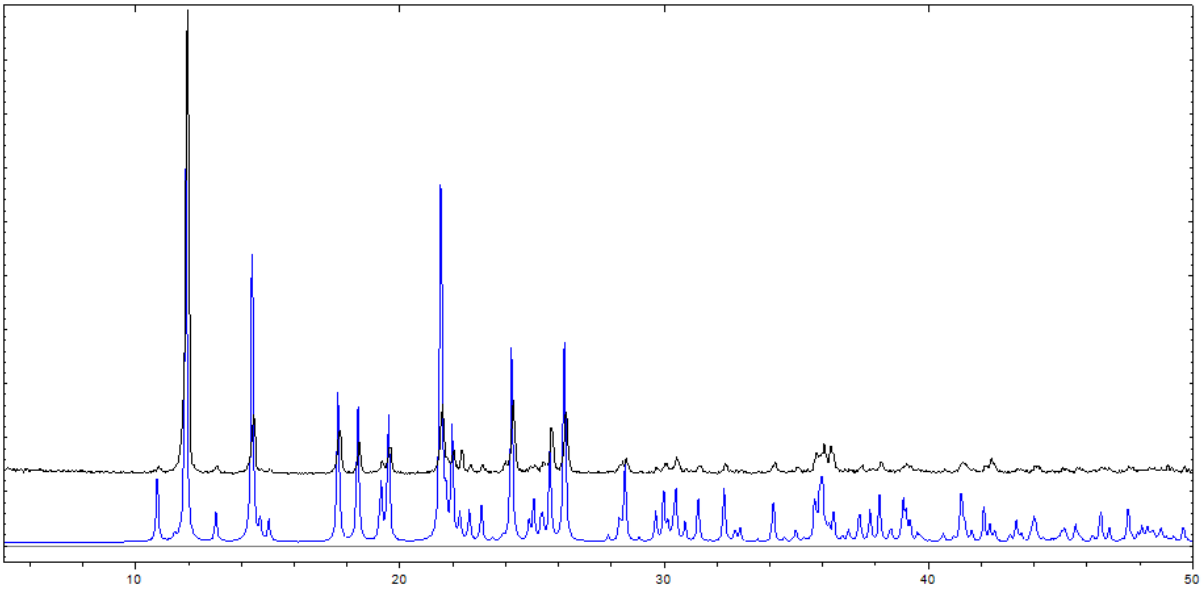
Slika D29. Difraktogram praha $[Co(acac)_2(3\text{-}Brpy)_2]$ (**12a**) (crno), računati (plavo).



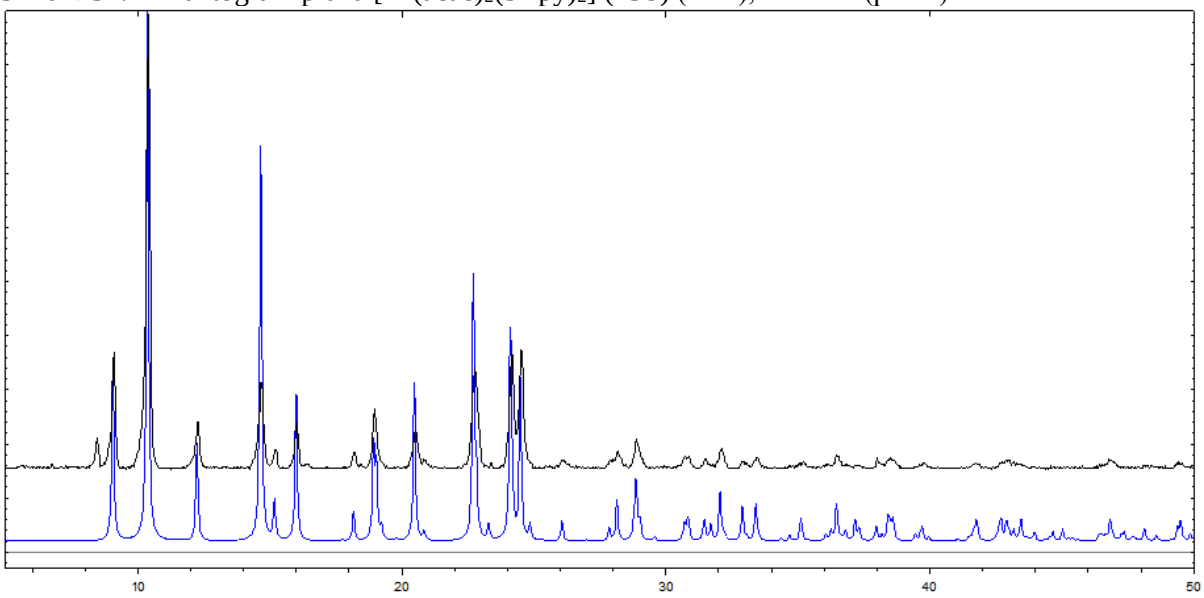
Slika D30. Difraktogram praha $[Ni(acac)_2(3\text{-}Brpy)_2]$ (**12b**) (crno), računati (plavo).



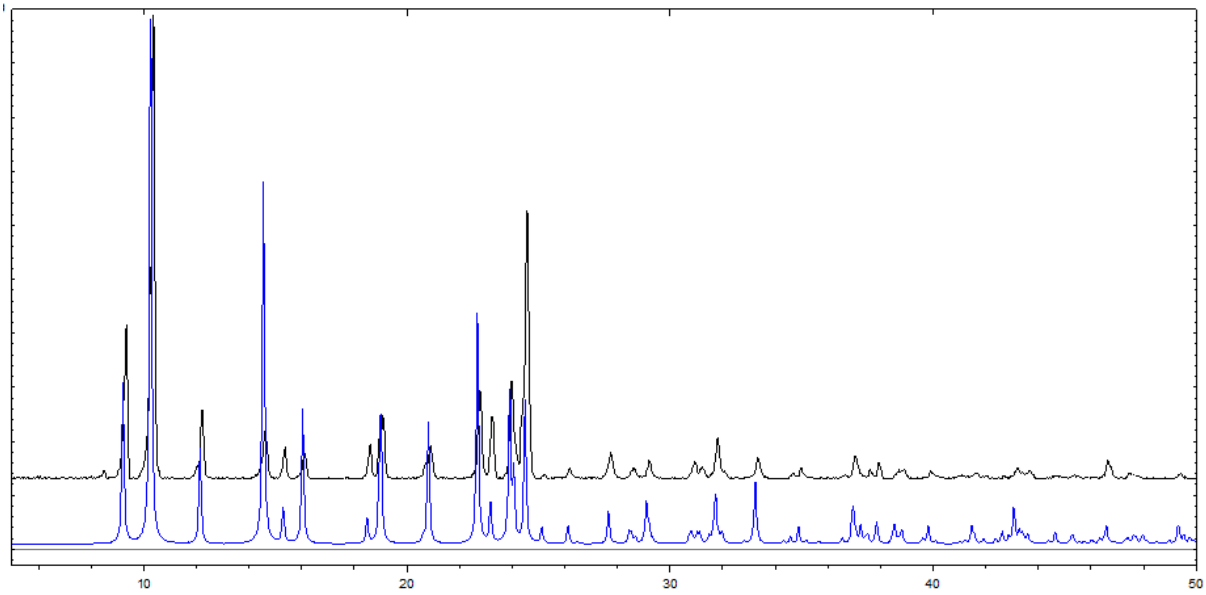
Slika D31. Difraktogram praha $[Co(acac)_2(3\text{-}Ipy)_2]$ (**13a**) (crno), računati (plavo).



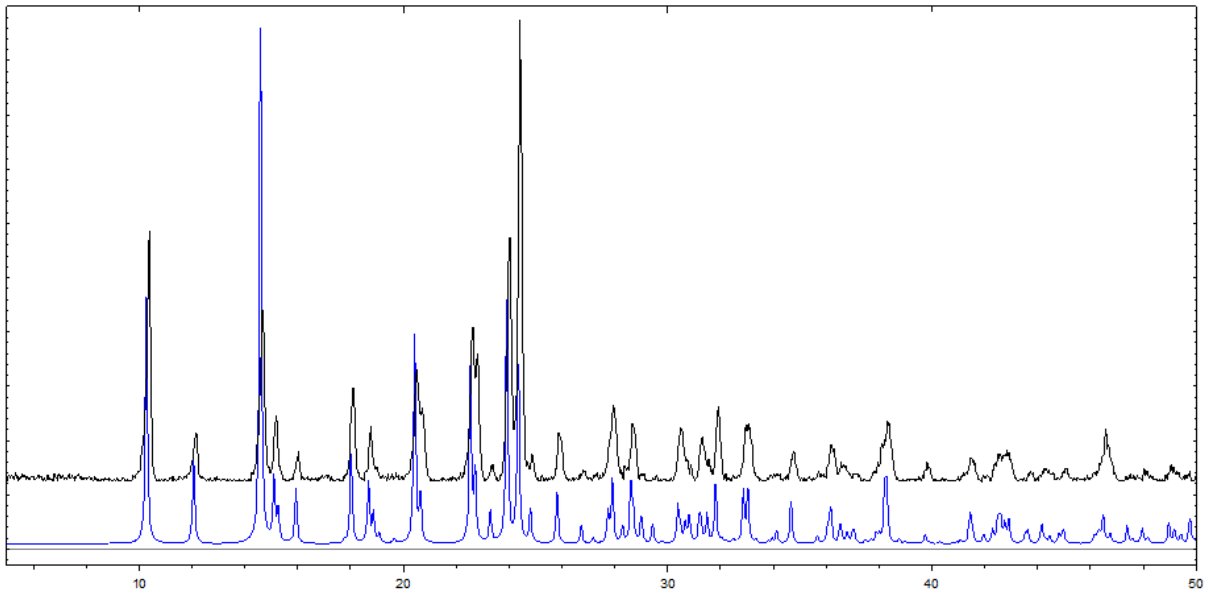
Slika D32. Difraktogram praha $[Ni(acac)_2(3\text{-}Ipy)_2]$ (**13b**) (crno), računati (plavo).



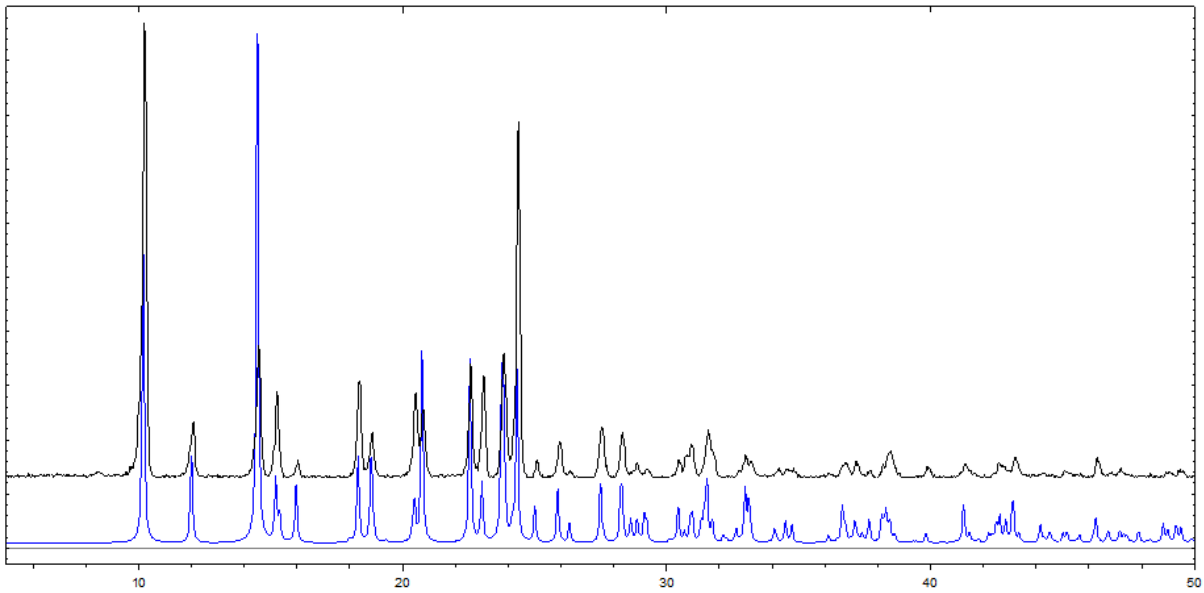
Slika D33. Difraktogram praha $[Co(acac)_2(Clpz)_2]$ (**14a**) (crno), računati (plavo).



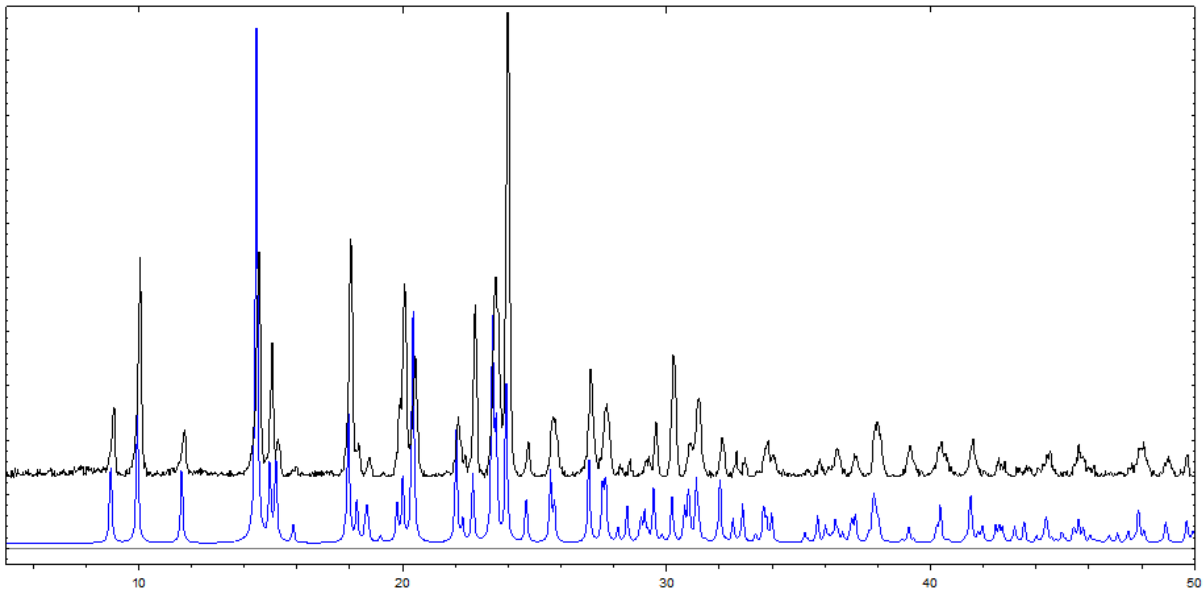
Slika D34. Difraktogram praha $[Ni(acac)_2(Clpz)_2]$ (**14b**) (crno), računati (plavo).



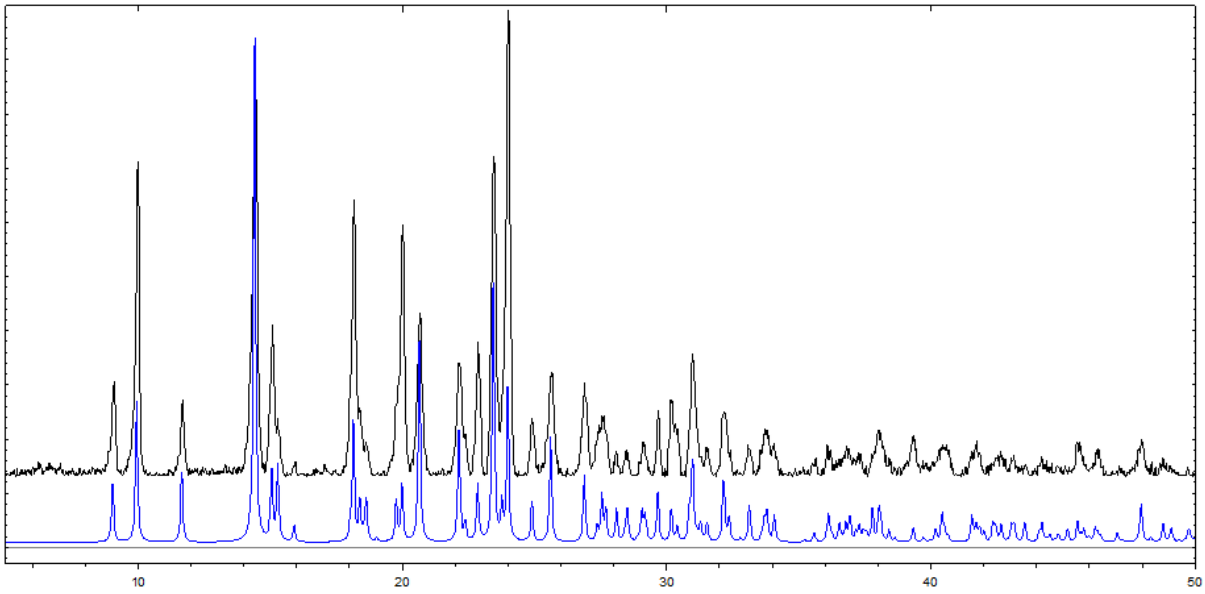
Slika D35. Difraktogram praha $[Co(acac)_2(Brpz)_2]$ (**15a**) (crno), računati (plavo).



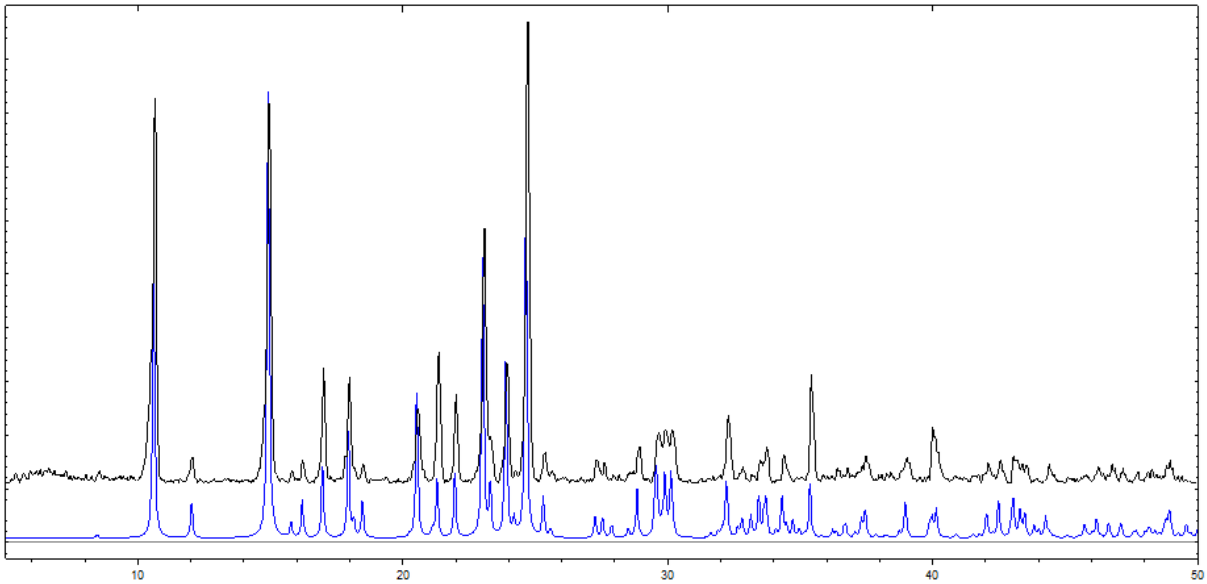
Slika D36. Difraktogram praha $[Ni(acac)_2(Brpz)_2]$ (**15b**) (crno), računati (plavo).



Slika D37. Difraktogram praha $[Co(acac)_2(Ipz)_2]$ (**16a**) (crno), računati (plavo).



Slika D38. Difraktogram praha $[Ni(acac)_2(Ipz)_2]$ (**16b**) (crno), računati (plavo).



Slika D39. Difraktogram praha $[Co(acac)_2(5\text{-}Brpm)_2]$ (**17a**) (crno), računati (plavo).

8.1.3. VBA skripte korištene za obradu podataka dobivenih pretragom baze CSD

Skripta „brstrukt“ služi tome da izbaci sve duplikate iz dobivenog seta podataka koji odgovaraju jednoj te istoj kristalnoj strukturi te da izdvoji strukture koje u sebi sadrže samo jedan *β*-diketonatni koordinacijski spoj u kojem su na metal koordinirana dva *β*-diketonatna liganda. Tako dobiveni podskupu podataka koristi skripta „cistrans“ za analizu molekulskih geometrija te određivanje broja spojeva s *cis* i *trans* geometrijama. Rad skripte temeljen je na tome da se svakoj strukturi prilikom deponiranja u bazu podataka CSD dodijeli jedinstveni refkod koji se sastoji od 6 slova. Istim strukturama dobivenim na temelju novih mjerenja pri različitim uvjetima ili novim polimorfima spojeva dodijeli se refkod koji sadrži istu slovna oznaku uz dodanu brojčana oznaku. Motivacija za izradu ove skripte je proizašla iz činjenice da za spoj [Cu(acac)2] postoji 40 različitih unosa u bazu koji odgovaraju istoj kristalnoj strukturi. [A. Worthy, A. Grosjean, M. C. Pfrunder, Y. Xu, C. Yan, G. Edwards, J. K. Clegg, J. C. McMurtrie *Nature Chemistry*, **2018**, 10, 65]

Stoga, naročito za manje setove podataka, ovakvi unosi mogu značajno utjecati na rezultate konačne statistike. Za pravilan rad skripte potrebno je korištenjem *„Export Parameters and Data“* funkcije u programu Conquest 1.23. izvesti podatke uključno s brojčanom oznakom prostorne grupe („*Space Gp. Number*“) iz baze podataka CSD u obliku te ih učitati u programu Excel. Refkodovi se trebaju nalaziti u stupcu A a brojčane oznake prostorne grupe u stupcu F.

Skripta radi na principu da prvo sortira podatke kako bi se grupirale strukture koje imaju isti početni dio refkoda (oznaka od 6 slova). Zatim uspoređuje slovne oznake refkodova iz trenutnog retka s onima iz susjednog retka te ukoliko se razlikuju poveća brojač koji odgovara broju jedinstvenih struktura. Ukoliko se slovne oznake refkodova iz dva uzastopna retka ne razlikuju skripta pronađe broj jedinstvenih prostornih grupa u kojima navedeni sustav kristalizira, navedenu vrijednost doda broju jedinstvenih struktura te ode do kraja navedenog bloka podataka. Ovaj pristup ne uzima u obzir polimorfe koji kristaliziraju u istoj prostornoj grupi s obzirom na to da nije trivijalno definirati zadovoljavajući set kriterija kojima bi se moglo razlikovati polimorfe od struktura određenih pri različitim eksperimentalnim uvjetima. Međutim, racionalizacija za korištenje skripte je ta da navedeni propust zahvaća relativno malen broj slučajeva. Nadalje izuzimanje jednog ili više polimorfa nekog spoja koji kristaliziraju u

istoj prostornoj grupi će unijeti nasumičnu pogrešku u konačnu statistiku, dok uključivanje iste strukture jedanput ili čak trideset devet puta uvodi sustavnu pogrešku.

Skripta također priprema podatke za analizu molekulske geometrije β-diketonatnih spojeva. Ova funkcionalnost temeljena je na činjenici da Conquest 1.23. za istu strukturu zasebno izvozi svaki set veznih duljina i/ili kuteva koji odgovara kriterijima pretrage. Sve strukture za koje postoji više unosa s istim refkodom (i slovnom i brojčanom oznakom) su ili spojevi u kojima je metalni centar okružen s tri β-diketonatna liganda, ili sadrže više od jednog metalnog centra na koji su vezani β-diketonatni ligandi te su kao takve isključene iz analize geometrije.

Skripta “brstrukt”

```
Sub brstrukt()
Dim i, j, br, kr, k, brc, brojac, geom, jj, posebni, pu As Long
Dim arr(0 To 1000) As Integer
Dim st As String

'pocisti stupce u kojima ce se ispisati rezultati
Columns("O:AB").Select
Selection.Delete Shift:=xlToLeft
Cells(1, 15) = "broj jedinstvenih struktura"
'odredi koliko ima podataka
jj = 2
While Cells(jj, 1) > ""
jj = jj + 1
Wend
jj = jj - 1
'sortira sve refkodove i podatke
st = "A2:F" + CStr(jj)
ActiveWorkbook.ActiveSheet.Sort.SortFields.Clear
   ActiveWorkbook.ActiveSheet.Sort.SortFields.Add Key:=Range("A2:A" + CStr(jj)),
SortOn:=xlSortOnValues, Order:=xlAscending, DataOption:= _
xlSortNormal
   With ActiveWorkbook.ActiveSheet.Sort
      .SetRange Range(st)
      .Header = xlNo
      .MatchCase = False
      .Orientation = xlTopToBottom
      .SortMethod = xlPinYin
      .Apply
   End With
```

```
j = 0
jj = 0
brojac = 1
geom = 1
geom2 = 1
posebni = 1
Cells(geom, 22) = "za analizu geometrije"
br = 0
i = 2

While Cells(i, 1) > ""
   brojac = brojac + 1
   'ispis jedinstvenih struktura
   Cells(brojac, 15) = Cells(i, 1)
   Cells(brojac, 16) = Cells(i, 2)
   Cells(brojac, 17) = Cells(i, 3)
   Cells(brojac, 18) = Cells(i, 4)
   Cells(brojac, 19) = Cells(i, 5)
   Cells(brojac, 20) = Cells(i, 6)
    j = 0
   brc = 0
   jj = 1
   pu = 0
   'ispis stupaca sa strukturama za analizu geometrije
   While Cells(i, 1) = Cells(i + jj, 1)
       pu = pu + 1
       jj = jj + 1
   Wend
   If pu = 0 Then
     posebni = posebni + 1
     geom = geom + 1
     Cells(geom, 22) = Cells(i, 1)
     Cells(geom, 23) = Cells(i, 2)
     Cells(geom, 24) = Cells(i, 3)
     Cells(geom, 25) = Cells(i, 4)
     Cells(geom, 26) = Cells(i, 5)
     Cells(geom, 27) = Cells(i, 6)

    End If
   While Left(Cells(i, 1), 6) = Left(Cells(i + j, 1), 6)
      k = 1
      kr = 0
      While k <= brc
         If Cells(i + j, 6) = arr(k) Then
            kr = kr + 1
         End If
         k = k + 1
      Wend
```

```
    If kr = 0 Then
        brc = brc + 1
       arr(brc) = Cells(i + j, 6)
       br = br + 1

       If brc > 1 Then
          brojac = brojac + 1
          Cells(brojac, 15) = Cells(i + j, 1)
          Cells(brojac, 16) = Cells(i + j, 2)
          Cells(brojac, 17) = Cells(i + j, 3)
          Cells(brojac, 18) = Cells(i + j, 4)
          Cells(brojac, 19) = Cells(i + j, 5)
          Cells(brojac, 20) = Cells(i + j, 6)

          jj = 1 + j
          pu = 0
          While Cells(i + j, 1) = Cells(i + jj, 1)
             geom2 = geom2 + 1
             Cells(geom2, 28) = Cells(i + j, 1)
              pu = pu + 1
                jj = jj + 1
          Wend
          If pu = 0 Then
             posebni = posebni + 1
             geom = geom + 1
             Cells(geom, 22) = Cells(i + j, 1)
             Cells(geom, 23) = Cells(i + j, 2)
             Cells(geom, 24) = Cells(i + j, 3)
             Cells(geom, 25) = Cells(i + j, 4)
             Cells(geom, 26) = Cells(i + j, 5)
             Cells(geom, 27) = Cells(i + j, 6)

          End If


       End If

    End If
    j = j + 1
Wend
i = i + j
k = 1
While k <= brc + 1

arr(k) = -1
k = k + 1
Wend
```

Wend

Cells(5, 8) = "Broj struktura"
Cells(6, 8) = br
Cells(5, 9) = "Broj unosa"
Cells(6, 9) = i - 1
Cells(5, 12) = "geom"
Cells(6, 12) = geom - 1

End Sub

Kraj skripte „brstrukt“

Skripta „cistrans“ analizira podskup s jedinstvenim unosima u kojima su na metalni centar koordinirana dva β-diketonatna liganda dobivenih korištenjem skripte „brstrukt“ te određuje broj struktura s *cis* i *trans* geometrijom. Kako bi skripta pravilno radila u programu Conquest 1.23. treba definirati parametre veznih kuteva definiranih s atomima kisika iz različitih β-diketonatnih liganada (***A*** i ***B***) i metalnog centra (kut $O_{\boldsymbol{A}}$—M—$O_{\boldsymbol{B}}$). Skripta zatim analizira broj kuteva koji su bliski pravom kutu (kriterij kut < 110°). Spojevi s tri vezna kuta koja su bliska pravom kutu su proglašeni da imaju cis geometriju dok su spojevi s dva vezna kuta bliska pravim kutevima proglašeni da imaju *trans* geometriju.

Sub cistrans()

Dim i, j, cis, trans As Long
Dim pk As Integer
Dim ik As Integer

cis = 0
trans = 0
i = 2

```
While Cells(i, 22) > ""
pk = 0
ik = 0
For j = 23 To 26
   If Cells(i, j) > 110 Then
   ik = ik + 1
   Else
   pk = pk + 1
   End If

Next j
If pk > ik Then
cis = cis + 1
Cells(i, 28) = "cis"
Else
trans = trans + 1
Cells(i, 28) = "trans"
End If
i = i + 1

Wend

Cells(8, 8) = "cis izomera"
Cells(9, 8) = cis
Cells(8, 9) = "trans izomera"
Cells(9, 9) = trans

End Sub
```

§ 9. ŽIVOTOPIS

Mladen Borovina rođen je u Rijeci, 5.7.1990. U Matuljima pohađa i završava Osnovnu školu „Dr. Andrija Mohorovičić“, a u Rijeci prirodoslovno-matematički smjer Gimnazije Andrije Mohorovičića.

2008. godine upisuje Preddiplomski sveučilišni studij Kemija na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu kojeg završava 2011. godine. Te iste godine upisuje Diplomski sveučilišni studij Kemije smjer Anorganska i organska kemija na istom odsjeku kojeg završava 2013. godine izradom diplomskog rada "Priprava i strukturna karakterizacija kompleksa bakra (II), CuL(CH_3OH)]N (N = 1, 2 ILI 4) (L = tridentatna Schiffova baza)", pod vodstvom prof. dr. sc. Marine Cindrić i prof. dr. sc. Gordane Pavlović.

Tokom diplomskog studija volontira u Laboratoriju za kemiju čvrstog stanja i kompleksnih spojeva na IRB u Zagrebu, pod vodstvom dr. sc. Srećka Kirina gdje odrađuje više praktikume iz anorganske i organske kemije te izrađuje rad za Rektorovu nagradu pod naslovom "Sinteza i karakterizacija diamido derivata aromatskih karboksilnih kiselina s aminokiselinama", s kojim 2013. godine osvaja Rektorovu nagradu (ak. god 2012./13.).

2014. godine upisuje Poslijediplomski sveučilišni studij Kemija, smjer Anorganska i strukturna kemija. U siječnju, 2015. godine zapošljava se na Zavodu za opću i anrogansku kemiju kao stručni suradnik na projektu "Engineering crystalline materials using metal complexes and non-covalent interactions". Bavi se koordinacijskom kemijom te strukturnom, spektroskopskom i termičkom karakterizacijom kompleksa prijelaznih metala s dušikovim heterocikličkim ligandima.

Tokom svog doktorskog studija sudjeluje u izvođenju nastave kao asistent na Praktikumima opće kemije 1 i 2 u sklopu Prediplomskog sveučilišnog studija Kemija te Integriranog preddiplomskog i diplomskog sveučilišnog studija Biologija i kemija; Kemija i biologija; smjer: nastavnički. Osim toga sudjeluje u aktivnostima popularizacije znanosti u sklopu “Dan i noć na PMF-u”.

Prvi autor je na jednoj, a koautor na dvije znanstvene publikacije objavljene u CC časopisima. Također je sudjelovao kao neposredni voditelj u izradi dva diplomska rada i jedne rektorove nagrade.

U svoje slobodno vrijeme, kada se ne bavi znanošću, voli čitati i pisati beletristiku, slušati muziku, maštati, sanjati i lutati Svijetom.

Znanstveni radovi u časopisima:

1. M. Borovina, I. Kodrin, M. Đaković, „Testing the limits of halogen bonding in coordination chemistry“, *Crystengcomm.* **2018**, 20, 539.
2. M. Đaković, M. Borovina, M. Pisačić, C. B. Aakeröy, Ž. Soldin, B. M. Kukovec, I. Kodrin, „Mechanically Responsive Crystalline Coordination Polymers with Controllable Elasticity“, *Angew. Chem.* **2018**, 57, 14801.
3. M. Tireli, M. Juribašić Kulcsar, N. Cindro, D. Gracin, N. Biliškov, M. Borovina, M. Ćurić, I. Halasz, K. Užarević, „Mechanochemical reactions studied by in situ Raman spectroscopy : base catalysis in liquid-assisted grinding.“ Chem. Comm. **2015**, 38, 8058.

Sudjelovanja na skupovima (kao prvi autor):

Usmena priopćenja:

1. Borovina, Mladen; Kodrin, Ivan; Đaković, Marijana. „Can MEPs obtained from DFT calculations be used to a priori determine the effectiveness of the employed supramolecular strategies?“, 26th Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting, Book of Abstracts. **2018**. 30-30 (predavanje,međunarodna recenzija,sažetak).

2. Mladen Borovina, Ivan Kodrin, Marijana Đaković. „Razvoj smjernica za ciljani transfer odabranih sintona iz organskih u metalo-organske sustave“ Simpozij studenata doktorskih studija PMF-a Zagreb, Hrvatska, **2018** (Znanstveni skupovi i radionice, Usmeno).

3. Borovina, Mladen; Kodrin, Ivan; Đaković, Marijana. „Computationally Augmented Crystallographic Study of Hydrogen/Halogen Bond Switching In Selected Co(II) And Ni(II) Pentane-2,4-dionato Complexes“, 25th Slovenian-Croatian Crystallographic Meeting ; Book of Abstracts. **2017**. 81-81 (predavanje,međunarodna recenzija,sažetak,znanstveni).

4. Borovina, Mladen; Kodrin, Ivan; Đaković, Marijana. „Supramolecular potential of halogen interactions in metal-organic systems of Co(II) and Ni(II) pentane-2, 4-dionato complexes“, 25th Croatian Meeting of Chemists and Chemical Engineers. Book of Abstracts. **2017**. 78-78 (predavanje,međunarodna recenzija,sažetak).

5. Borovina, Mladen; Kodrin, Ivan; Đaković, Marijana. „Investigating the Role of Different Halogen Interactions on Crystal Packing, from Potential Type-I X···X Interactions to X···*p* Contacts“ 24th Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting : Book of Abstracts / Popović, Stanko ; Meden, Anton (ur.). Zagreb ; Ljubljana : Croatian Crystallographic Association ; Slovenian Crystallographic Society, **2016**. 11-11 (predavanje,međunarodna recenzija,sažetak,znanstveni).

Posterska priopćenja:

1. Borovina, Mladen; Kodrin, Ivan; Đaković, Marijana. „A computational and crystallographic study of halogen···*p* interactions in selected Co(II) and Ni(II) *b*-diketonates“, Solid-State Science & Research Meeting ; Book of Abstracts. **2017.** 95-95 (poster,međunarodna recenzija,sažetak,znanstveni).

2. Borovina, Mladen; Đaković, Marijana; Kodrin, Ivan. „Istraživanje strukturnog pejzaža beta-2 diketonato kompleksa Co^{2+}, Ni^{2+} i Cu^{2+} s jednostavnim heterocikličkim organskim ligandima“ simpozij studenata doktorskih studija PMF-a Zagreb, Hrvatska, **2016**.

3. Borovina, Mladen; Malik, Magdalena; Lijić, Toni; Talajić, Gregor; Kodrin, Ivan; Kukovec, Boris-Marko; Đaković, Marijana. „Tailoring supramolecular assemblies of β-diketonato Co(II) and Ni(II) complexes „, The 29th European Crystallographic Meeting : abstracts ; u: Acta Crystallographyca 71 (**2015**) (S) s1-s535.

Sudjelovanje na kristalografskim školama:

1. „16th BCA/CCG Intensive Teaching School on X - Ray Structure Analysis“, Durham, Ujedinjeno Kraljevstvo, **2017** (Znanstveni skupovi i radionice, Bez priopćenja)

2. „ECS3 European Crystallography School“, Bol, Hrvatska, **2016** (Znanstveni skupovi i radionice), s posterskim priopćenjem : Mladen Borovina, Ivan Kodrin, Marijana Đaković. „Transferability of selected supramolecular synthons from organic to metal-organic systems“

3. „The Zurich School of Crystallography 2015“, Zurich, Švicarska, **2015** (Znanstveni skupovi i radionice, Bez priopćenja)