

# Priprava i karakterizacija spojeva nikla(II) s derivatima pirazina

---

**Kukavica, Zorica**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2017**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:542460>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-01**



*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Zorica Kukavica

# **Priprava i karakterizacija spojeva nikla(II) s derivatima pirazina**

## **Diplomski rad**

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

Zagreb, 2017.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Željke Soldin.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom „*Engineering crystalline materials using metal complexes and non-covalent interactions*“ (UIP-11-2013-1809).

## *Zahvale*

*Prije svega zahvaljujem svojim roditeljima koji su mi tijekom cijelog školovanja bili podrška i motivacija za više i bolje. Hvala im na svim njihovim odricanjima radi kojih sam danas tu gdje jesam, kao i na svim savjetima, razgovorima, ljubavi i brizi koju su bezuvjetno pružali i što su me izgradili kao osobu.*

*Veliko hvala profesorici Soldin na svom vremenu i trudu uloženom prilikom izrade ovog diplomskog rada. Hvala na svemu naučenom, strpljenu, odličnoj atmosferi i otvorenosti. Raditi s Vama bilo je nadasve ugodno i inspirirajuće, zaista ste izvrstan mentor.*

*Hvala prijateljima koji su sa mnom dijelili sve male i velike životne radosti, sve sretno i tužno trenutke, pomagali, razgovarali i bili moja mala, proširena obitelj. Ponajviše hvala za jako puno smijeha i pozitivne energije, za svaki dijelić uzaludno potrošenog vremena i za stvaranje uspomena.*

*Hvala mom Igoru na svemu! Hvala ti jer pored svakog mog uspjeha stojiš uz mene. Hvala ti što me činiš sretnom, nasmijanom, pružaš mi najveću podršku i uvijek imaš vremena poslušati sve moje gluposti. Volim te jer u svemu vidiš nešto lijepo.*

*... Hvala što činiš moj mali svemir velikim ♥....*

*Vaša Zorica!*

## Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>VI</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>VII</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED.....</b>	<b>2</b>
<b>2.1. Nikal .....</b>	<b>2</b>
<b>2.2. Halogenidi nikla(II).....</b>	<b>4</b>
2.2.1. Niklov(II) klorid, $NiCl_2$ .....	4
2.2.2. Niklov(II) bromid, $NiBr_2$ .....	5
2.2.3. Niklov(II) jodid, $NiI_2$ .....	5
<b>2.3. Aminoprazin i klorpirazin.....</b>	<b>6</b>
<b>2.4. Kompleksni spojevi prijelaznih metala s aminopirazinom .....</b>	<b>8</b>
2.4.1. Kompleksni spojevi kobalta(II) s aminopirazinom.....	8
2.4.2. Kompleksni spojevi cinka(II) s aminopirazinom.....	10
<b>2.5. Kompleksni spojevi prijelaznih metala s klorpirazinom.....</b>	<b>12</b>
2.5.1. Kompleksni spojevi kobalta(II) s klorpirazinom.....	12
2.5.2. Kompleksni spojevi cinka(II) s klorpirazinom .....	14
2.5.3. Kompleksni spojevi bakra(II) s klorpirazinom.....	16
<b>2.6. Kompleksni spojevi nikla(II) s klorpirazinom.....</b>	<b>17</b>
<b>2.7. Nekovalentne interakcije.....</b>	<b>19</b>
2.7.1. Vodikova veza .....	19
2.7.2. Halogenska veza .....	20
<b>2.8. Metode sinteze .....</b>	<b>21</b>
2.8.1. Mehanokemijska sinteza .....	21
2.8.2. Solvotermalna sinteza .....	22
<b>2.9. Identifikacijske metode.....</b>	<b>23</b>
2.9.1. Infracrvena spektroskopija.....	23
2.9.2. Metode termičke analize .....	24
2.9.3. Rentgenska strukturna analiza.....	25
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>27</b>
<b>3.1. Materijali .....</b>	<b>27</b>
<b>3.2. Metode identifikacije .....</b>	<b>27</b>
3.2.1. IR spektroskopija.....	27
3.2.2. Difrakcija rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku .....	27

3.2.3. Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku .....	27
3.2.4. Termička analiza .....	28
<b>3.3. Reakcije nikla(II) s aminopirazinom .....</b>	<b>28</b>
3.3.1. Priprava spoja $[\text{NiCl}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_4]$ (1) .....	30
3.3.2. Priprava spoja $[\text{NiCl}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_2]_n$ (2) .....	31
3.3.3. Priprava spoja $[\text{NiBr}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_4]$ (3) .....	31
3.3.4. Priprava spoja $[\text{NiBr}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_2]_n$ (4) .....	31
3.3.5. Priprava spoja $[\text{NiI}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_2]_n$ (5) .....	32
<b>3.4. Reakcije nikla(II) s klorpirazinom .....</b>	<b>32</b>
3.4.1. Priprava spoja $[\text{NiCl}_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$ (6) .....	33
3.4.2. Priprava spoja $[\text{NiBr}_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$ (7) .....	33
<b>3.5. Pokušaj pripreme jediničnih kristala metodom tekućinske difuzije .....</b>	<b>34</b>
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>36</b>
4.1. Sinteza niklovih(II) kompleksa s aminopirazinom i klorpirazinom .....	36
4.2. Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku .....	38
4.3. Rentgenska strukturna analiza .....	41
4.4. Infracrvena spektroskopija .....	43
4.5. Termogravimetrijska analiza .....	44
4.6. Pretpostavljena struktura niklovih(II) spojeva .....	48
<b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>49</b>
<b>§ 6. LITERATURNI IZVORI .....</b>	<b>51</b>
<b>§ 7. DODATAK .....</b>	<b>XV</b>
7.1. Difraktogrami praškastih uzoraka .....	xv
7.2. IR spektri .....	xviii
7.3. TGA krivulje .....	xxii
<b>§ 8. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>XXVI</b>



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

Diplomski rad

## SAŽETAK

### PRIPREVA I KARAKTERIZACIJA SPOJEVA NIKLA(II) S DERIVATIMA PIRAZINA

Zorica Kukavica

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb, Hrvatska

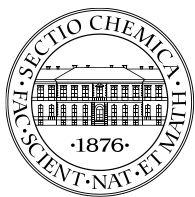
Istražene su reakcije te su ispitani uvjeti pripreve novih kompleksnih spojeva niklova(II) klorida, niklova(II) bromida i niklova(II) jodida s aminopirazinom ( $\text{NH}_2\text{-pyz}$ ) i klorpirazinom ( $\text{Cl-pyz}$ ). Pripravljene su sljedeći spojevi  $[\text{NiCl}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_4]$  (**1**),  $[\text{NiCl}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_2]_n$  (**2**),  $[\text{NiBr}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_4]$  (**3**),  $[\text{NiBr}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_2]_n$  (**4**),  $[\text{NiI}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_2]_n$  (**5**),  $[\text{NiCl}_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$  (**6**) i  $[\text{NiBr}_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$  (**7**). Spojevi su okarakterizirani kemijskom analizom, infracrvenom spektroskopijom, termogravimetrijskom analizom i difrakcijom rentgenskog zračenja na praškastom uzorku. Spoju **1** je rentgenskom strukturnom analizom određena kristalna i molekulska struktura. Vodikove veze diktiraju način slaganja molekula u supramolekulskim strukturama spojeva s aminopirazinom, dok do udruživanja spojeva s klorpirazinom dolazi preko halogenskih veza.

Rad sadrži: 77 stranica, 47 slika, 10 tablica, 42 literaturna navoda; izvornik je na hrvatskom jeziku

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

Ključne riječi: halogenske veze, infracrvena spektroskopija, niklovi(II) spojevi, rentgenska strukturna analiza, termogravimetrijska analiza, vodikove veze

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Željka Soldin  
Ocjenitelji: 1. Izv. prof. dr. sc. Željka Soldin  
2. Izv. prof. dr. sc. Vesna Petrović Peroković  
3. Izv. prof. dr. sc. Sanda Rončević  
Zamjena: Doc. dr. sc. Marijana Đaković  
Datum diplomskog ispita: 29. rujna 2017.



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

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NICKEL(II) COMPOUNDS WITH SUBSTITUTED PYRAZINES

Zorica Kukavica

Laboratory of General and Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of  
Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Croatia

The reaction conditions of nickel(II) chloride, nickel(II) bromide and nickel(II) iodide with aminopyrazine and chloropyrazine were investigated. The following complexes were prepared:  $[\text{NiCl}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_4]$  (**1**),  $[\text{NiCl}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_2]_n$  (**2**),  $[\text{NiBr}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_4]$  (**3**),  $[\text{NiBr}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_2]_n$  (**4**),  $[\text{NiI}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_2]_n$  (**5**),  $[\text{NiCl}_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$  (**6**) i  $[\text{NiBr}_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$  (**7**). Compounds were characterized by chemical analysis, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis and X-ray powder diffraction. Compound **1** was structurally characterized by single crystal X-ray diffraction method. Supramolecular structure of aminopyrazine based complexes rely on hydrogen bonds, while halogen bond acts as main driving force in assembling of chloropyrazine based complexes.

The thesis includes: 77 pages, 47 figures, 10 tables, 42 references; original in Croatian

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

Keywords: crystal structure analysis, halogen bond, hydrogen bond, infrared spectroscopy, nickel(II) compounds, , thermogravimetric analysis

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Željka Soldin  
Reviewers: 1. Izv. prof. dr. sc. Željka Soldin  
2. Izv. prof. dr. sc. Vesna Petrović Peroković  
3. Izv. prof. dr. sc. Sanda Rončević  
Substitute: Doc. dr. sc. Marijana Đaković  
Date of exam: September 29<sup>th</sup>, 2017.



## § 1. UVOD

Racionalno dizajniranje molekularnih krutina povezano s razumijevanjem i kontrolom nekovalentnih interakcija predstavlja temelj istraživanja u području kristalnog inženjeringa.<sup>1,2</sup> U posljednjih 20-ak godina pojačan je interes za nekovalentne interakcije i to posebno za one manje istražene kao što su halogenske veze. Jaka usmjerenost, dovoljna jačina i selektivnost interakcija poput vodikovih i halogenskih veza koristi se kao alat u sintezi supramolekularnih struktura ciljanih svojstava. Kod usporedbe halogenskih veza s puno bolje istraženim vodikovim vezama nameće se pitanje mogu li se pravila i smjernice poznate za formiranje vodikove veze primijeniti i na halogenske veze. Uloga halogenskih veza je dobro istražena kod udruživanja organskih molekula dok se o udruživanju metaloorganskih spojeva još uvijek bitno manje zna.

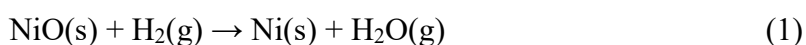
Cilj ovog diplomskog rada bio je istražiti mogućnosti supramolekularnog udruživanja metaloorganskih spojeva putem halogenskih i vodikovih veza te pronaći optimalne uvjete sinteze željenih spojeva. U postupku pripreme ovakvih spojeva koriste se molekule s istim skupinama koje su u mogućnosti sudjelovati u željenim nekovalentnim interakcijama. U tu svrhu priređeni su niklovi(II) spojevi s aminopirazinom i klorpirazinom. Korištenjem malih neutralnih molekula poput supstituiranih pirazina protuionima je omogućeno sudjelovanje u supramolekularnom udruživanju. Reakcije su izvođene pri sobnoj temperaturi te u uvjetima povišene temperature i povišenog tlaka (solvotermalni uvjeti). Ispitane su i mogućnosti mehanokemijske sinteze niklovi(II) spojeva. Za karakterizaciju pripremljenih spojeva korištena je kemijska analiza, IR-spektroskopija, metode termičke analize (TGA/SDTA) te difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku. Rentgenskom strukturnom analizom određena je kristalna i molekularna struktura spoja za koji je priređen jedinični kristal zadovoljavajuće kvalitete. Eksperimentalnom dijelu rada prethodila je temeljita pretraga baza podataka s naglaskom na kristalografsku bazu podataka, Cambridge Structural Database (CSD). Iz literature poznati rezultati su iskorišteni u svrhu potpunije karakterizacije pripremljenih niklovi(II) spojeva.

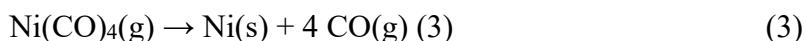
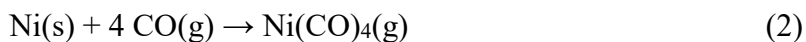
## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Nikal

Nikal je prijelazni element koji pripada 11. skupini periodnog sustava elemenata elektronske konfiguracije  $[\text{Ar}] 4s^23d^8$ . Vrlo je tvrd, metalnog je sjaja te srebrno–bijelega boje. Ima veliku električnu i toplinsku vodljivost, a temperatura taljenja nikla iznosi  $1452\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>3</sup> Kristalizira u kubičnom sustavu u prostornoj grupi  $Fm\bar{3}m$ . Jedan je od 4 kemijska elementa koji pokazuju svojstvo feromagnetičnosti pri sobnoj temperaturi. Nikal u prirodi dolazi u obliku pet izotopa  $^{58}\text{Ni}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{61}\text{Ni}$ ,  $^{62}\text{Ni}$  i  $^{64}\text{Ni}$ , od kojih je  $^{58}\text{Ni}$  najzastupljeniji, a priređeno je još i 18 sintetskih radioizotopa.<sup>4</sup> Važan je biološki element, prisutan u mnogim enzimima. Tako je primjerice funkcionalni element za djelovanje enzima ureaze koji potpomaže hidrolizu uree, pri čemu ne može biti zamijenjen drugim kemijskim elementom. U koncentracijama većim od 0,1 ppm ili prilikom dugotrajne izloženosti može biti toksičan i kancerogen za ljude.<sup>5</sup>

Korištenje nikla započelo je oko 3500. godine prije Krista, ali je zbog velike sličnosti niklovi i srebrovi ruda razumijevanje svojstava i reaktivnosti nikla postalo moguće tek u novije vrijeme. Još je iz srednjovjekovne Njemačke poznat pokušaj dobivanja čistog bakra iz crvene rude za koju je tek kasnije otkriveno da se radi o niklovom arsenidu. Ruda je nazvana "*Kupfernickel*", pri čemu *Kupfer* dolazi od njemačkog naziva za bakar, dok je *Nickel* njemački naziv za vraga. Baron Axel Fredrik Cronsadt je 1751. godine iz ove rude dobio metal te ga nazvao nikal. Iako korišten u mnogim alatima i legurama tek je uvođenje nikla u proizvodnju čelika dovelo do velike potražnje za njim te današnja proizvodnja prelazi dva milijuna tona na godinu.<sup>6</sup> U prirodi se najčešće pojavljuje u obliku spojeva s arsenom, antimonom i sumporom. Najčešće se dobiva iz laterita, magnezijevog silikata koji sadrži nikal te iz magmatskih sulfidnih naslaga.<sup>3</sup> Žarenjem takvih ruda na zraku nastaje niklov(II) oksid koji se onda reducira uz pomoć vodika (1). Tako nastaje nikal koji je često onečišćen te se pročišćava elektrolitički ili pretvaranjem u plinoviti niklov tetrakarbonil,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  (2), a nečistoće zaostaju u krutom stanju. Daljnjim zagrijavanjem dolazi do termičkog raspada pri čemu nastaje čisti nikal (3). Navedeni postupak naziva se Mondov proces, a temelji se na sposobnosti nikla da tvori karbonilne derivate brže nego bilo koji drugi metal.<sup>7</sup>





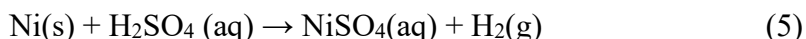
Poznat je veliki broj kompleksnih spojeva nikla s različitim mono- i polidentantnim ligandima. Nikal u koordinacijskim spojevima dolazi u oksidacijskim stanjima od 0 do IV. Najučestalije oksidacijsko stanje svakako je II, dok su ostala oksidacijska stanja znatno slabije zastupljena.<sup>1</sup> Niža oksidacijska stanja uglavnom se odnose na organometalne vrste.

Koordinacijski broj nikla(II) u kompleksnim spojevima je najčešće četiri, pet ili šest dok će geometrija ovisiti o samom ligandu. Tetraedarska ili kvadratna geometrija javlja se kod koordinacijskog broja 4. Dobri  $\pi$ -donorski ligandi poput halogenida stabiliziraju tetraedarsku geometriju, kao kod primjerice tetrakloronikelatnog(II) iona,  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ . S druge strane  $\pi$ -akceptorski ligandi kao što su fosfinski ligandi i  $\text{CN}^-$  tvore komplekse s kvadratnom geometrijom kao što je to slučaj kod teracianonikelatnog(II) iona,  $[\text{Ni(CN)}_4]^{2-}$ . Kod ovakvih spojeva moguća je interkonverzija paramagnetičnih tetraedarskih spojeva u kvadratne dijamagnetične promjenom koordiniranog liganda. Kompleksni spojevi u kojima je koordinacijski broj nikla 5 najčešće su građeni od polidentantnih kelatnih liganada s dušikom, arsenovim i antimonovim donorskim atomima. Osim u spojevima s takvim složenim ligandima koordinacijski broj 5 pronađen je i u puno jednostavnijim sustavima kao što je pentacianonikelatni(II) ion,  $[\text{Ni(CN)}_5]^{3-}$ . Kod ovog aniona opažena je pojava Berryjeve pseudorotacije pri čemu dolazi do interkonverzije između kvadratno-piramidalne i trigonsko-bipiramidalne geometrije.<sup>4</sup> Oktaedarska geometrija najčešće je opažena kod spojeva nikla(II) te je poznat veliki broj spojeva s različitim mono- i polidentantnim ligandima.<sup>8</sup>

Čisti, usitnjeni nikal pokazuje veliku kemijsku aktivnost zbog povećane reaktivne površine. Upravo zbog toga na zraku pri određenim uvjetima može biti piroforan. U slučaju većih čestica pri standardnim uvjetima na zraku nastaje zaštitni sloj niklova(II) oksida što nikal čini vrlo otpornim na koroziju. Budući da je na zraku i pri sobnoj temperaturi izrazito stabilan često se koristi kao zaštitni sloj.<sup>3</sup> Pri jako visokim temperaturama može se oksidirati. Umjereno je elektropozitivan (4):



Dobro se otapa u razrijeđenim mineralnim kiselinama dok se ne otapa u koncentriranoj dušičnoj kiselini jer na površini dolazi do nastanka sloja niklova(II) oksida. Otapa se polako u razrijeđenoj sumpornoj kiselini (5) pri čemu nastaje otopina koja sadrži hidratizirane niklove(II) ione,  $[\text{Ni(OH}_2)_6]^{2+}$ .



Kemijski ne reagira s razrijeđenim lužinama. Pri povišenim temperaturama reagira s fosforom, sumporom i borom pri čemu nastaju različite faze fosfida, borida i sulfida.<sup>4</sup>

## 2.2. Halogenidi nikla(II)

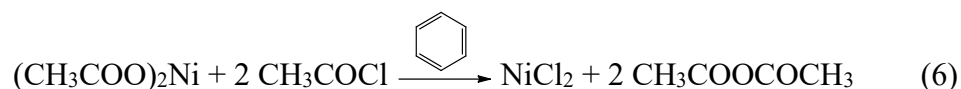
Od bezvodnih halogenida nikla poznati su fluorid, klorid, bromid i jodid. Svi izuzev fluorida vrlo su stabilni. Reakcija nikla s fluorom je izrazito spora što ga čini pogodnim za izradu spremnika za fluor ili ksenonove fluoride. Niklov(II) fluorid pripravlja se fluoriranjem  $\text{NiCl}_2$  pri čemu nastaje žuta krutina koja ima strukturu rutila. Niklov(II) klorid, bromid i jodid mogu se pripremiti direktnom reakcijom nikla s odgovarajućim halogenim elementom. Halogenidi su topljivi u vodi te iz vodenih otopina kristaliziraju kao heksahidrati. Niži hidrati dobivaju se zagrijavanjem heksahidrata. Bezvodni  $\text{NiCl}_2$  i  $\text{NiI}_2$  kristaliziraju po tipu kadmijeva(II) klorida, a  $\text{NiBr}_2$  ima strukturu kadmijeva(II) jodida.<sup>3</sup>

### 2.2.1. Niklov(II) klorid, $\text{NiCl}_2$

Niklov(II) klorid često se koristi kao prekursor za dobivanje drugih spojeva nikla te je jedan od najvažnijih izvora nikla koji se koristi u sintezi. Koristi se i u industrijskim gas-maskama kao zaštita od amonijaka. Bezvodni niklov(II) klorid žute je boje i stajanjem na zraku veže vodu te poprima zelenu boju karakterističnu za spojeve nikla(II). Vezanjem vode na bezvodnu sol nastaje niklov(II) heksahidrat. Niklov(II) klorid izrazito je dobro topljiv u vodi, a otapa se i u organskim otapalima poput etanola i etilen-glikola. Kemijski reagira s otopinom amonijaka. Ima strukturu kadmijeva klorida. U kristalnoj je strukturi svaki  $\text{Ni}^{2+}$  centar koordiniran sa šest kloridnih,  $\text{Cl}^-$  iona. Svaki kloridni ligand je vezan na tri metalna centra. Veza  $\text{Ni}-\text{Cl}$  ima ionski karakter. Poznato je da niklove(II) soli mogu u slučaju dugotrajnog izlaganja njihovim parama uzrokovati karcinom pluća i dišnih puteva.

Bezvodni niklov(II) klorid pripravlja se izgaranjem nikla u elementarnom kloru. U nastavku su prikazane neke od uobičajenijih metoda dobivanja niklova(II) klorida (6–9).

1) reakcija acetil-klorida i niklova(II) acetata u bezvodnom otapalu poput benzena:



2) reakcija tionil-klorida s niklovim(II) kloridom heksahidratom



3) zagrijavanjem niklova(II) klorida heksahidrata (8) ili heksamminniklova(II) klorida (9)



Niklov(II) klorid heksahidrat pripravlja se reakcijom vruće razrijeđene klorovodične kiseline i nikla ili reakcijom niklova(II) oksida s razrijeđenom klorovodičnom kiselinom. Iz dobivenih otopina kristalizira heksahidrat. Zagrijavanjem  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  na temperaturama od 66 do 133 °C nastaje žuti dihidrat  $\text{NiCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Hidrati prelaze u bezvodne soli zagrijavanjem u tionil-kloridu ili u struji klorovodika. U kristalnoj strukturi niklovog(II) klorida heksahidrata nalaze se *trans*- $[\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  molekule koje su nekovalentnim interakcijama vezane s kristalizacijskim molekulama vode. Niklov(II) klorid heksahidrat se zbog vrlo brze supstitucije akva liganada s amonijakom, aminima, tioeterima, tiolatima i organofosfinima koristiti za pripravu cijelog niza kompleksnih spojeva nikla(II).<sup>9</sup>

### 2.2.2. Niklov(II) bromid, $\text{NiBr}_2$

Niklov(II) bromid može se pripraviti reakcijom nikla, niklova(II) oksida, niklova(II) karbonata ili niklova(II) hidroksida s bromovodičnom kiselinom. Moguće ga je sintetizirati i direktnom reakcijom nikla s bromom. Slab je reducirajući agens, žuto-smeđe je boje, higroskopian, topljiv u vodi, etanolu i eteru. Otapanjem u vodi nastaje plavo-zelena otopina tipična za vodene otopine nikla(II). U sintezama se koristi kao izvor bromidnih iona. U reakciji s bazama nastaje niklov(II) hidroksid. Niklov(II) bromid je toksičan i kancerogen.<sup>10</sup>

Kristalizira po tipu kadmijevog jodida. Prelazak iz bezvodne forme u hidratiziranu prati promjena boje iz zlatno žute u zelenu. Poznati su hidrati s 3 ili 6 molekula voda. Niklov(II) bromid je Lewisova kiselina, odnosno ponaša se kao elektron akceptor. Često se koristi kao katalizator.

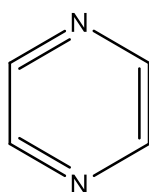
### 2.2.3. Niklov(II) jodid, $\text{NiI}_2$

Niklov(II) jodid je crna krutina koja otapanjem u vodi daje plavozelenu otopinu. Koristi se u sintezi organskih i anorganskih spojeva, te kao katalizator u procesima karbonilacije. Bezvodni niklov(II) jodid kristalizira po tipu kadmijeva klorida. Pripravlja se direktnom reakcijom iz elemenata ili dehidratiranjem niklova(II) jodida pentahidrata. Bezvodni niklov(II) jodid je

higroskopan, a može se dobiti otapanjem niklova(II) oksida, niklova(II) hidroksida ili niklova(II) karbonata u jodovodičnoj kiselini.

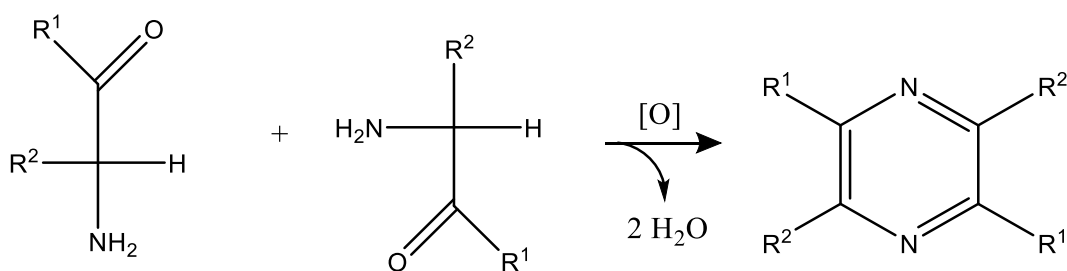
### 2.3. Aminoprazin i klorpirazin

Pirazini su heterociklički aromatski spojevi koji u šesteročlanom prstenu sadrže atome dušika u *para* položaju (Slika 1). Stabilni su na zraku, bezbojni te dobro topljivi u vodi. Manje su bazični od piridina i pirimidina.



Slika 1. Prikaz molekule pirazina.

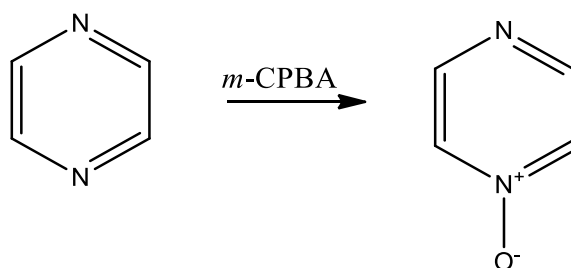
Pirazini se u laboratoriju najčešće pripremaju kondenzacijom  $\alpha$ -karbonilnih spojeva, odnosno 2-aminoketona i 2-aminoaldehida, nakon čega je potrebno provesti postupnu oksidaciju kako bi se postigla aromatičnost spoja (Slika 2). Oksidacija dihidropirazina može se provesti korištenjem blagih oksidirajućih sredstava kao što su zrak, vodikov peroksid, bromna voda ili vodena otopina dušične kiseline.<sup>11</sup>



Slika 2. Prikaz kondenzacije 2-aminokarbonilnih spojeva u pirazin.

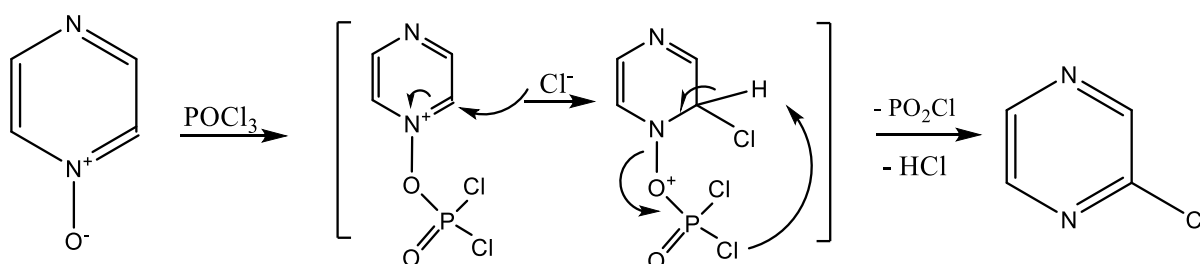
U postupku sinteze derivata pirazina, poput aminopirazina i klorpirazina, najčešće je potrebno prvo pripremiti *N*-pirazinijev oksid. Reakcijom pirazina s perkiselinama nastaju *N*-pirazinijevi oksidi (Slika 3). Reakcija elektrofilne adicije odvija se na samo jednom dušikovom atomu budući da nakon elektrofilne adicije na prvom dušikovom atomu dolazi do

nastanka pozitivnog naboja koji drugi dušikov atom čini izrazito nereaktivnim prema daljnjoj elektrofilnoj adiciji.<sup>12</sup>



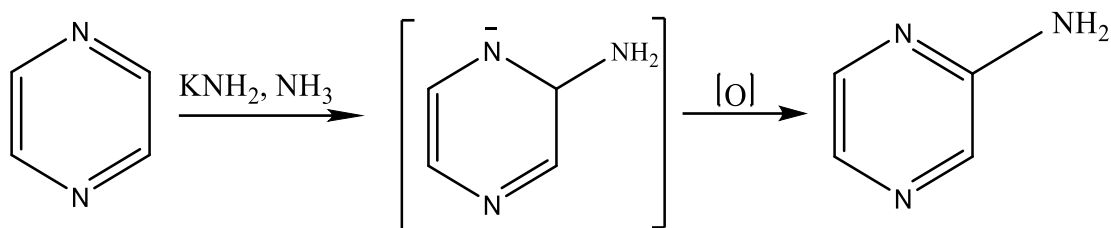
Slika 3. Prikaz reakcije pirazina s *meta*-klorperbenzojevom kiselinom (*m*-CPBA) pri čemu nastaje *N*-pirazinijev oksid.

Nadalje, vrlo korisna transformacija pirazina je uvođenje halogenida u  $\alpha$ -položaj dušika uz pomoć reagensa kao što je fosforil-klorid. Važnost navedene reakcije je u tome što je nesupstituirani heterociklički pirazin preveden u klorpirazin u dva koraka koji se daljnjim nukleofilnim supstytucijama može prevesti u željeni halogenpirazin. Reakcija se odvija na način da prvo dolazi do nukleofilnog napada kisikovog atoma *N*-pirazinijevog oksida na fosforov atom fosforil-klorida. Pri tome dolazi do eliminacije atoma klora iz fosforil-klorida koji onda napada  $\alpha$ -položaj *N*-pirazinijevog oksida, dok elektroni prelaze na osiromašeni dušikov atom. Dolazi do deprotoniranja ugljikovog atoma u  $\alpha$ -položaju praćenog izlaskom molekula  $\text{PO}_2\text{Cl}$  i  $\text{HCl}$  (Slika 4).<sup>12</sup>



Slika 4. Prikaz nastajanja klorpirazina iz *N*-pirazinijevog oksida.

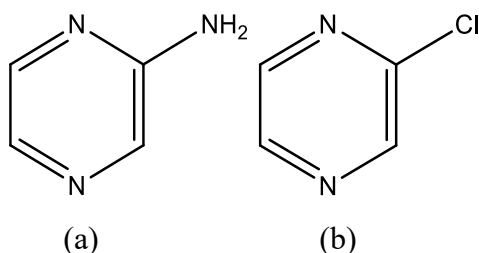
Aminopirazin se može dobiti nukleofilnom supstytucijom gdje dolazi do zamjene hidrida amidnim anionom. Pri tome je negativni naboj u međuproduktu samo djelomično smješten na pirazinski dušik jer on ima elektronski oktet. Daljnjom oksidacijom s kalijevim permanganatom nastaje aminopirazin (Slika 5).<sup>13</sup>



Slika 5. Prikaz nastajanja aminopirazina iz pirazina.

Aminopirazin je šesteročlani aromatski spoj koji u  $\alpha$ -položaju ima amino-skupinu (Slika 6a). Kristalizira u monoklinskom sustavu, u prostornoj grupi  $P2_1/c$ . Pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku je bezbojna krutina topljiva u vodi i etanolu.

Klorpirazin u  $\alpha$ -položaju ima klor (Slika 6b), pri sobnoj temperaturi je svijetložuta tekućina neugodnog mirisa karakterističnog za heterocikličke spojeve s dušikovim atomima. Odlično se miješa s etanolom, dok nešto slabije s vodom.



Slika 6. Prikaz molekule: aminopirazina (a); klorpirazina (b).

## 2.4. Kompleksni spojevi prijelaznih metala s aminopirazinom

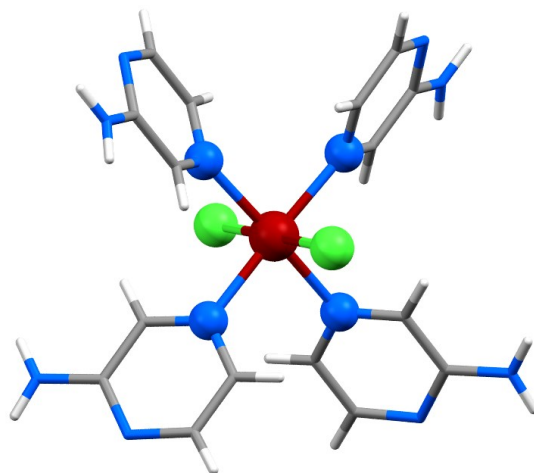
Iz literature je poznat manji broj kompleksnih spojeva prijelaznih metala s aminopirazinom ( $\text{NH}_2\text{-pyz}$ ), a u ovom radu su izdvojeni spojevi kobalta(II), cinka(II) i bakra(II). Molekula aminopirazina može se koordinirati monodentantno preko samo jednog dušikovog atoma ili didentantno preko oba dušikova atoma te u tom slučaju premošćuje dva metalna iona.

### 2.4.1. Kompleksni spojevi kobalta(II) s aminopirazinom

Crveni kristalni kompleksni spoj  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_4]$  pripremljen je reakcijom vodenih otopina kobaltova(II) klorida heksahidrata i otopine aminopirazina. Spoj kristalizira u rompskom sustavu u prostornoj grupi  $Pccn$ . Povezivanjem susjednih molekula kompleksa u kristalnoj strukturi  $\text{N-H}\cdots\text{N}$  i  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$  vodikovim vezama nastaje trodimenzijska mreža. Kobaltov atom

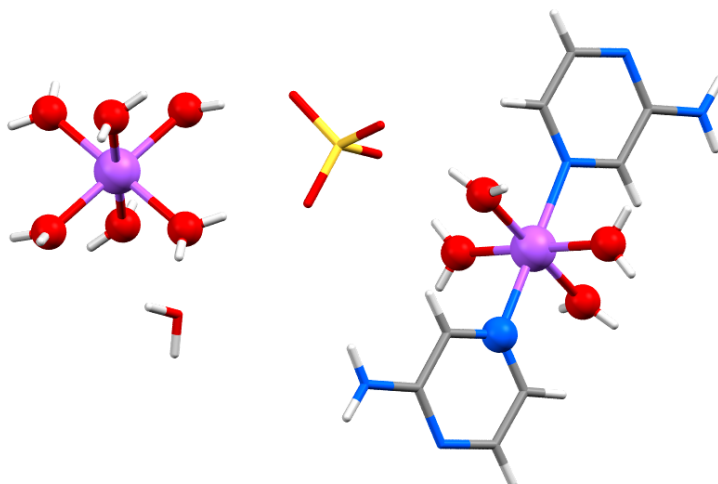


je oktaedarski koordiniran s dva kloridna iona i 4 dušikova atoma iz pirazinskog prstena (Slika 7).<sup>14</sup>



Slika 7. Prikaz strukture spoja  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_4]$ .

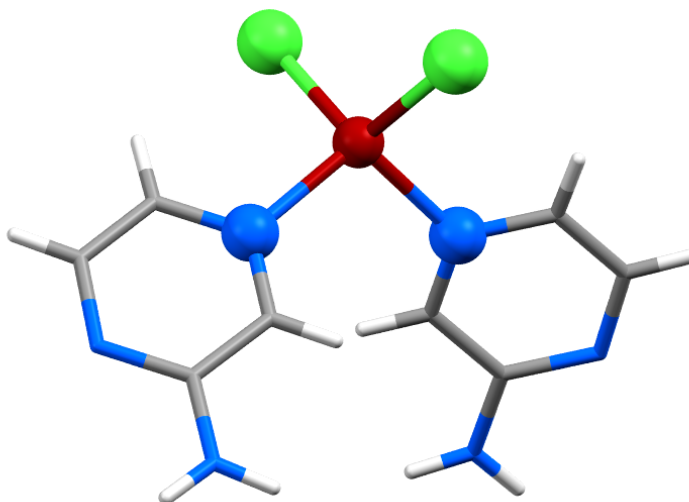
Reakcijom vodene otopine kobaltova(II) sulfata i 2-aminopirazina nastaju crveni kristali spoja kemijske formule  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(\text{NH}_2\text{-pyz})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Spoj kristalizira u triklinskom sustavu u prostornoj grupi  $P-1$ . Tetraakvakoordinirani i heksaakvakoordinirani metalni centri leže na centru inverzije, a koordinacijski poliedar je oko oba kobaltova(II) iona blago deformirani oktaedar. Molekule aminopirazina su na metalni centar vezane monodentatno preko jednog dušikovog atoma pirazinskog prstena (Slika 8). Kompleksni kationi, sulfatni anioni i molekule vode povezuju se  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ ,  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$  i  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  vodikovim vezama u trodimenzijsku mrežu.<sup>15</sup>



Slika 8. Prikaz strukture spoja  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(\text{NH}_2\text{-pyz})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

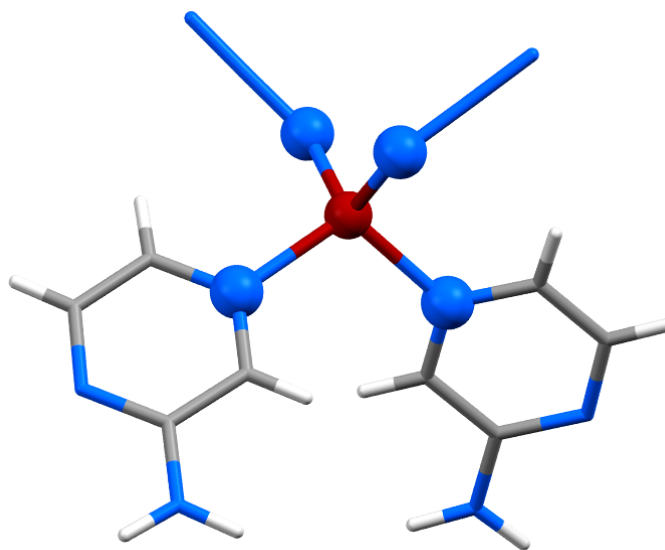
### 2.4.2. Kompleksni spojevi cinka(II) s aminopirazinom

Iz literature su poznati i kompleksni spojevi cinka(II) s aminopirazinom,  $[\text{ZnCl}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_2]$  i  $[\text{Zn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_2\text{-pyz})]_n$ . Reakcijom vodenih otopina cinkova(II) klorida heksahidrata i aminopirazina nastaju bezbojni kristali spoja  $[\text{ZnCl}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_2]$ . Spoj kristalizira u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi  $C2/c$ . Atom cinka leži na osi simetrije drugog reda. Koordinacijski poliedar oko središnjeg atoma cinka je deformirani tetraedar (Slika 9). Svaki atom cinka koordiniran je s dva atoma klora i s dva atoma dušika iz 2 molekule aminopirazina. Molekule kompleksa se povezuju  $\text{N-H}\cdots\text{N}$  vodikovim vezama u lance. Susjedni lanci povezivanjem preko  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$  vodikovih veza formiraju trodimenzijsku mrežu.<sup>16</sup>



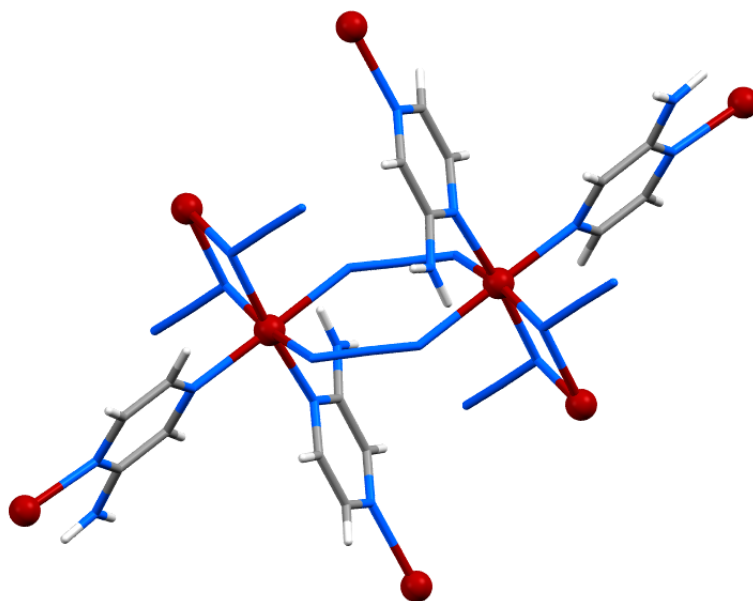
Slika 9. Prikaz strukture spoja  $[\text{ZnCl}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_2]$ .

Reakcijom vodenih otopina aminopirazina i cinkovog(II) azida,  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$  uz dodatak azidovodične kiseline nastaju bezbojni kristali spoja  $[\text{Zn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_2]$ . Spoj kristalizira u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi  $C2/c$ . Atom cinka nalazi se u tetraedarskom okruženju te su na njega koordinirana dva dušikova atoma iz terminalno vezanog azidnog iona te dva dušika iz monodentantno vezanih aminopirazinskih liganada (Slika 10). Molekule spoja u kristalnoj strukturi povezuju se  $\text{N-H}\cdots\text{N}$  vodikovim vezama.<sup>17</sup>



Slika 10. Prikaz strukture spoja  $[\text{Zn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_2]$ .

Reakcijom vodenih otopina aminopirazina i  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$  bez dodatka azidovodične kiseline uz zagrijavanje do  $80\text{ }^\circ\text{C}$  nastaju bezbojni kristali polimernog spoja  $[\text{Zn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_2\text{-pyz})]_n$ . Spoj kristalizira u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi  $P2_1/n$ . Atomi cinka oktaedarski su koordinirani s dva dušikova atoma iz aminopirazinskih liganada u *cis* položaju i sa četiri dušikova atoma iz azidnih liganada (Slika 11). Atomi cinka su u polimernoj strukturi premošćeni s aminopirazinskim i azidnim ligandima. Struktura je stabilizirana  $\text{N-H}\cdots\text{N}$  vodikovim vezama između dušikova atoma azidnog iona i dušikova atoma amino-skupine aminopirazinskog liganda.



Slika 11. Prikaz strukture spoja  $[\text{Zn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_2\text{-pyz})]_n$ .

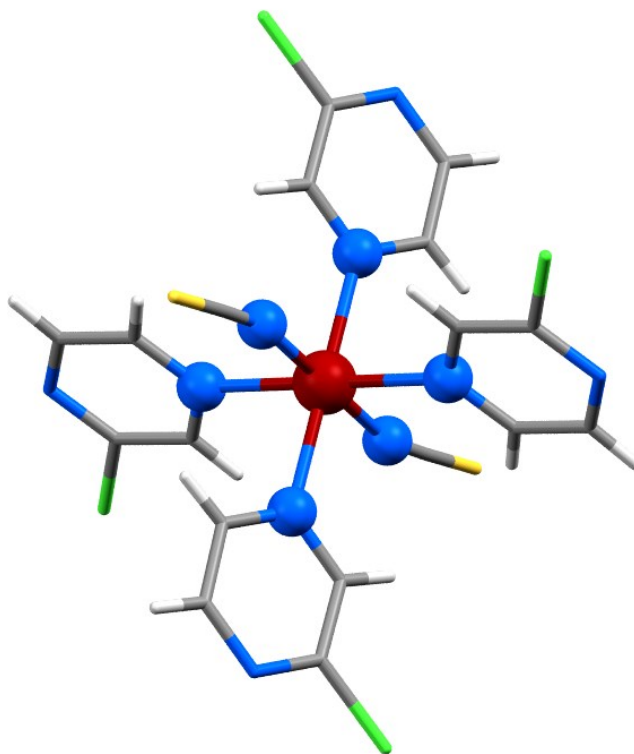
## 2.5. Kompleksni spojevi prijelaznih metala s klorpirazinom

U ovom diplomskom radu su od poznatih spojeva prijelaznih metala s klorpirazinom (Cl-pyz) izdvojeni kompleksi kobalta(II), cinka(II) i bakra(II). Klorpirazin je neutralan ligand koji se može vezati monodentantno i didentantno. Preferirano je monodentantno vezanje klorpirazinskog liganda zbog atoma klora koji svojom veličinom sterički ometa didentatno vezanje.

### 2.5.1. Kompleksni spojevi kobalta(II) s klorpirazinom

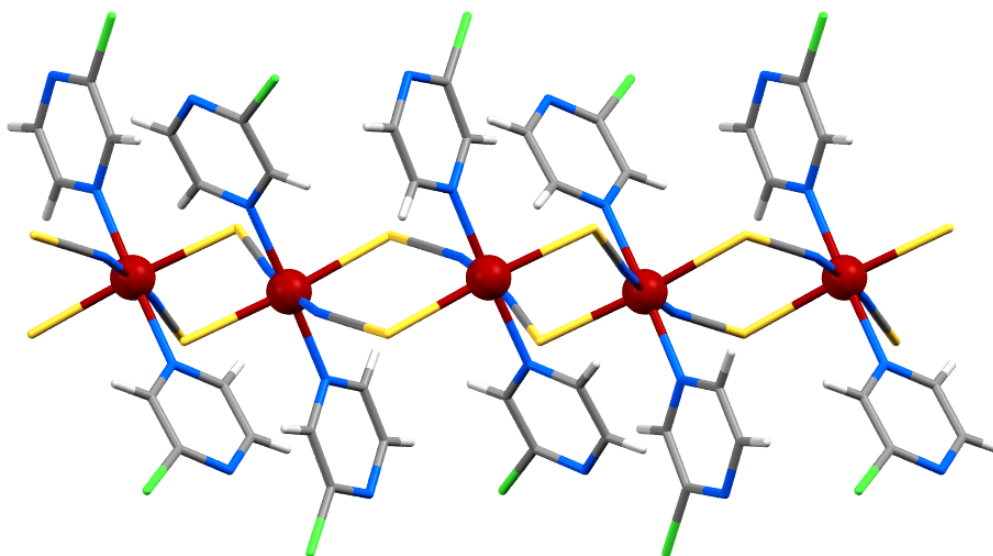
Reakcijom kobaltova(II) tiocianata i 2-klorpirazina uz dodatak 1 mL vode u zatvorenoj viali nakon jednog dana pri sobnoj temperaturi nastaju tamnocrveni kristali spoja  $[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{Cl-pyz})_4]$ . Navedeni spoj kristalizira u triklinskom sustavu u prostornoj grupi  $P-1$ . U kristalnoj je strukturi svaki ion kobalta(II) koordiniran s dva dušikova atoma iz terminalno vezanih tiocianata te s četiri dušika iz klorpirazinskih liganada (Slika 12). Termičkom analizom je ustanovljeno da se  $[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{Cl-pyz})_4]$  raspada u tri koraka. Prva dva koraka su endotermna

te se iz gubitka mase može zaključiti da u svakom dolazi do eliminacije dviju molekula klorpirazina. Pretpostavlja se da nakon prvog koraka nastaje polimerni  $[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$ . U trećem koraku dolazi do raspada nastalog kobaltova(II) tiocianata, a karakterizira ga egzotermni signal na DTA krivulji.<sup>19</sup>



Slika 12. Prikaz strukture spoja  $[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{Cl-pyz})_4]$ .

Reakcijom kobaltova(II) tiocianata i klorpirazina uz dodatak 1 mL acetonitrila u zatvorenoj vijali nakon dva mjeseca nastaju crveni kristali  $[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$  koji su onečišćeni malom količinom  $[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{Cl-pyz})_4]$ . Spoj kristalizira u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi  $P2_1/c$  s četiri formulske jedinice u jediničnoj ćeliji. Svaki atom kobalta(II) koordiniran je s dva tiocianatna liganda vezana preko dušikovog atoma, s dva tiocianata vezana preko sumporovog iona te s dva klorpirazinska liganda (Slika 13). Koordinacijski poliedar oko kobaltovog iona je iskrivljeni oktaedar. Klorpirazin je vezan monodentantno preko jednog dušikovog atoma pirazinskog prstena, dok je tiocianat vezan premošćujuće preko atoma dušika i sumpora.

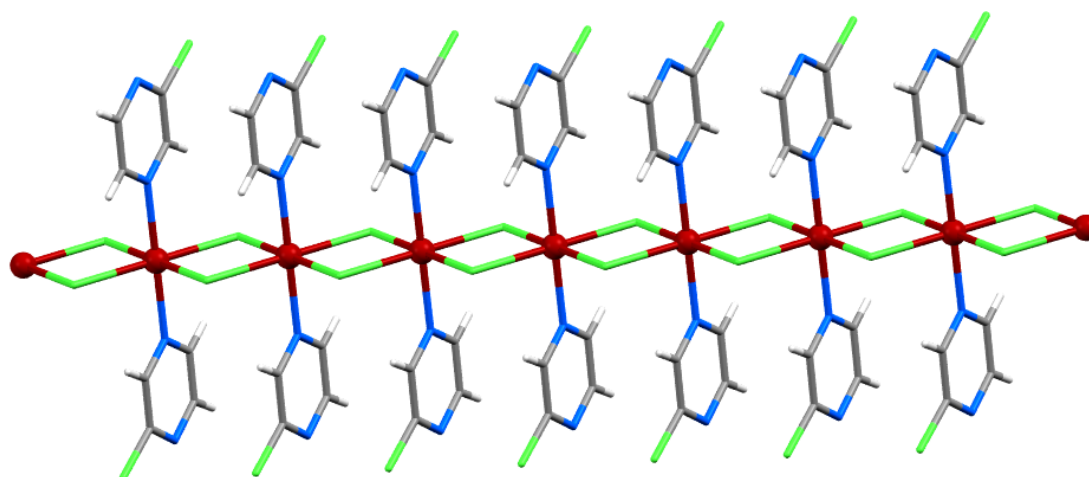


Slika 13. Prikaz kristalnog pakiranja spoja  $[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$ .

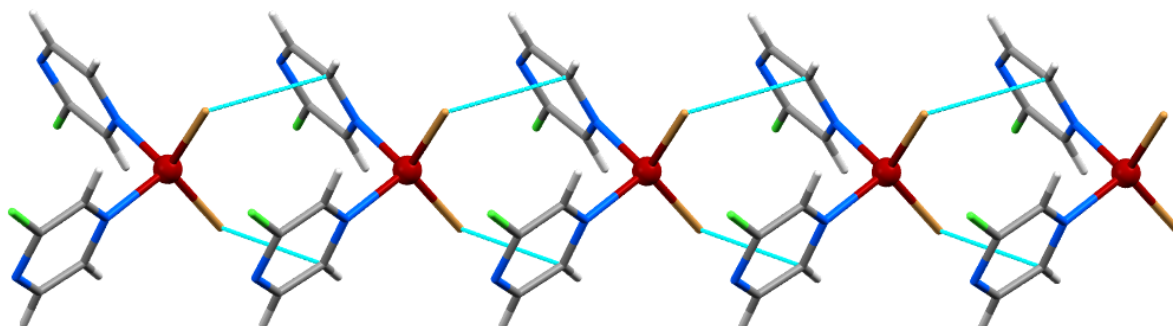
### 2.5.2. Kompleksni spojevi cinka(II) s klorpirazinom

Kristali pogodni za rentgensku strukturnu analizu su za spojeve opće formule  $[\text{ZnX}_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$  dobiveni reakcijom odgovarajućeg cinkovog(II) halogenida i klorpirazina u etanolu.

Spoj  $[\text{ZnCl}_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$  kristalizira u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi  $P2_1/n$  s dvije formulske jedinice u jediničnoj ćeliji. Ioni cinka(II) su u kristalnoj strukturi koordinirani s četiri simetrijski ekvivalentna atoma klora i s dva atoma dušika iz simetrijski ekvivalentnih klorpirazinskih liganada. Koordinacijski poliedar oko atoma cinka(II) je nepravilni oktaedar. Klorpirazinski ligandi su vezani monodentatno preko jednog dušikova atoma, dok kloridni ioni premošćuju atome cinka pri čemu nastaju polimerni lanci (Slika 14). Termičkom analizom ustanovljeno je da do raspada dolazi u tri koraka. Sva tri koraka su karakterizirana endoternim signalom na DTA krivulji. U prvom koraku dolazi do eliminacije jedne molekule klorpirazina, dok se u drugom i trećem iz strukture izdvaja druga molekula klorpirazina. Kao krajnji produkt zaostaje cinkov(II) klorid.<sup>12</sup>

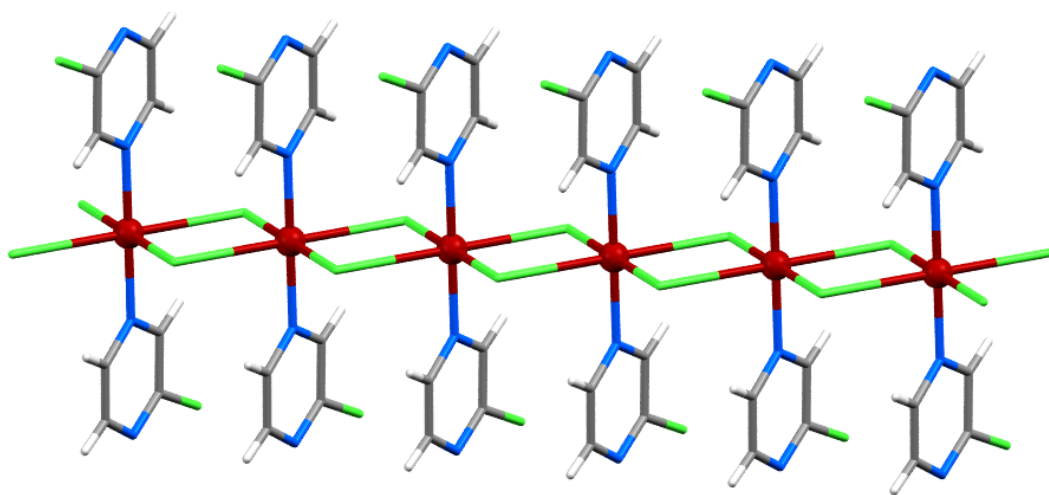
Slika 14. Prikaz pakiranja spoja  $[\text{ZnCl}_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$ .

Spojevi  $[\text{ZnBr}_2(\text{Cl-pyz})_2]$  i  $[\text{ZnI}_2(\text{Cl-pyz})_2]$  su izostrukturni i kristaliziraju u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi  $C2/c$ . Cinkovi atomi koordinirani su s dva halogenidna iona i s dva dušika iz klorpirazinskih liganada (Slika 15). Povezivanjem molekula halogenskim vezama ( $d(\text{Br1}-\text{Cl3}) = 3,539 \text{ \AA}$ ) unutar kristalne strukture nastaju stupci.

Slika 15. Prikaz kristalnog pakiranja spoja  $[\text{ZnBr}_2(\text{Cl-pyz})_2]$ .

### 2.5.3. Kompleksni spojevi bakra(II) s klorpirazinom

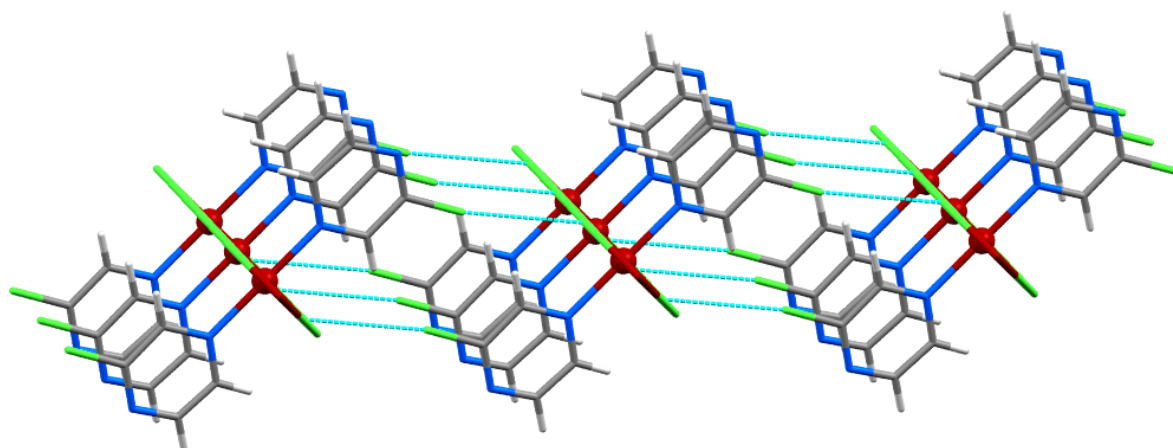
Reakcijom bakrova(II) klorida dihidrata odnosno bakrova(II) bromida s klorpirazinom u propan-1-olu nastaju spojevi  $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$  i  $[\text{CuBr}_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$ . Difuzijskom kristalizacijom dobiveni su kristali prikladni za rentgensku strukturnu analizu. U malu vijalu stavljen je klorpirazin te je na njega lagano nanesen sloj propan-1-ola. Kruta sol je stavljena u drugu vijalu te je nadslojena s propan-1-olom. Obje vijale stavljene su nakon toga u čašu napunjenu s propan-1-olom do iznad vrha vijala. Čaša je zatvorena parafilmom te su nakon dva mjeseca dobiveni tanki, tamnozeleni kristali. Spojevi su izostrukturalni te kristaliziraju u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi  $P2_1/n$ .<sup>21</sup>



Slika 16. Prikaz strukture spoja  $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$ .

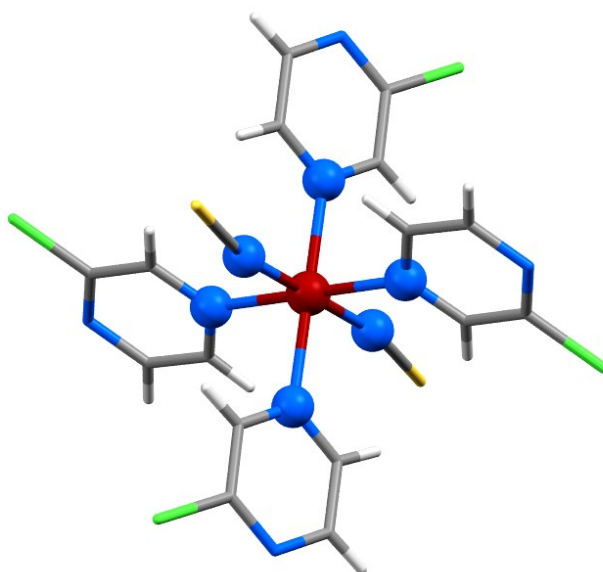
Bakar(II) je koordiniran s dva halogenidna iona i s dva dušikova atoma iz klorpiraznskih liganada (Slika 16).  $\text{Cu}\cdots\text{X}$  kontakti među molekulama povezuju ih u lance, dok se pomoću halogenskih veza ostvarenih između atoma klora ( $d(\text{Cl1}-\text{Cl2}) = 3,364 \text{ \AA}$ ), lanci dalje povezuju u slojeve (Slika 17).



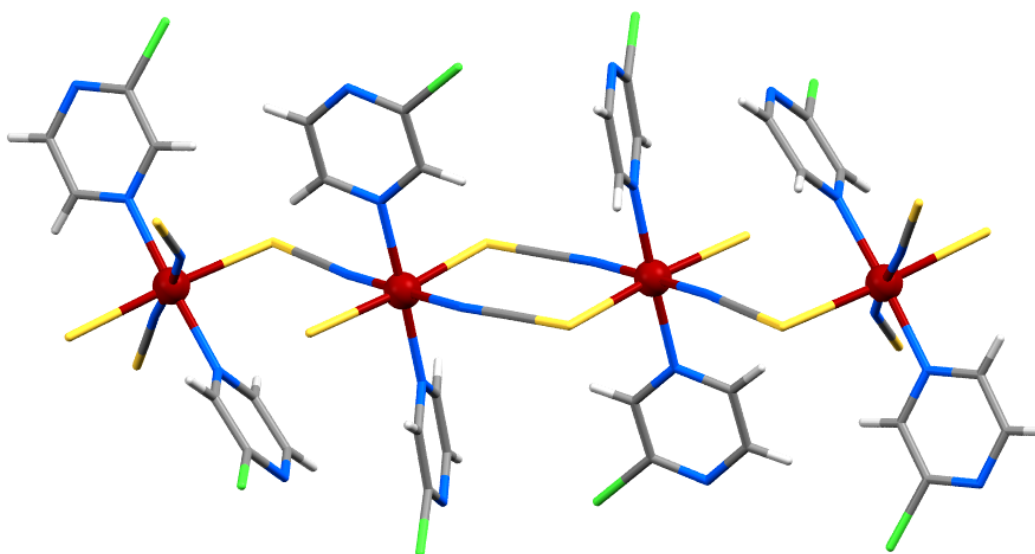
Slika 17. Prikaz kristalnog pakiranja  $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$ .

## 2.6. Kompleksni spojevi nikla(II) s klorpirazinom

Reakcijom niklova(II) tiocianata i klorpirazina u različitim stehiometrijskim omjerima i u različitim otapalima mogu se dobiti kompleksi različitog sastava. Plavi kompleks  $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{Cl-pyz})_4]$  kristalizira u triklinskom sustavu u prostornoj grupi  $P-1$  s jednom formulskom jedinkom u jediničnoj ćeliji. Ion nikla(II) nalazi se u centru inverzije te je koordiniran s dva dušikova atoma iz tiocianatnih aniona i četiri dušikova atoma iz klorpirazinskih liganada (Slika 18). Koordinacijski poliedar oko nikla(II) je blago deformirani oktaedar. Termičkom analizom je ustanovljeno da do raspada kompleksa dolazi u dva koraka. Oba koraka su endotermna, a u prvom koraku dolazi do eliminacije dvije molekule klorpirazina te kao međuprodukt nastaje kompleks  $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$ . U drugom koraku dolazi do eliminacije preostale dvije molekule klorpirazina te kao konačni produkt zaostaje niklov(II) tiocianat.<sup>22</sup>

Slika 18. Prikaz strukture spoja  $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{Cl-pyz})_4]$ .

Reakcijom niklova(II) tiocianata i klorpirazina u acetonitrilu nastaje polimerni spoj  $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$  koji je ujedno i međuprodukt termičkog raspada  $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{Cl-pyz})_4]$ . Kristalizira u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi  $P2_1/c$  s četiri formulske jedinice u jediničnoj ćeliji. Atom nikla(II) nalazi se u centru inverzije te je koordiniran s dva tiocianatna liganda vezana preko dušikovog atoma, s dva tiocianata vezana preko sumporovog iona te s dva klorpirazinska liganda. Premošćujućim vezanjem 1 tiocianatnog iona nastaju dimeri koji se dalje povezuju u lance preko drugog premošćujućeg tiocianata (Slika 19).

Slika 19. Prikaz strukture spoja  $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$ .

## 2.7. Nekovalentne interakcije

### 2.7.1. Vodikova veza

Vodikova veza je nekovalentna, privlačna interakcija između atoma vodika iz molekule ili molekulskog fragmenta X–H, gdje je X elektronegativniji od H, i atoma ili grupe atoma u istoj ili različitoj molekuli (Slika 20).<sup>23</sup> Jake i usmjerene vodikove veze izrazito su važne nekovalentne interakcije te su posebno zanimljive u području supramolekulske kemije.<sup>24</sup>

Vodikova veza se u fragmentu X–H···Y–Z označava s tri točkice, pri čemu je X–H donor vodikove veze, dok je Y akceptor koji može biti atom, anion ili dio nekog fragmenta. X i H su vezani kovalentnom vezom, a veza je izrazito polarizirana. Što je X elektronegativniji, to je H–Y veza jača.



Slika 20. Shematski prikaz vodikove veze.

U donorskoj molekuli ili dijelu molekule, elektronegativni atom privlači elektronski oblak oko vodikove jezgre koji na taj način ostaje s pozitivnim parcijalnim nabojem. Budući da je vodikov atom mali u usporedbi s drugim atomima i molekulama, resultantni naboj, iako samo parcijalan, velike je gustoće. Vodikova veza ostvaruje se kada nastali pozitivni naboj privuče dio molekule bogat elektronima kao što su primjerice elektronski par ili  $\pi$ -vezani parovi akceptora.

Ovisno o prirodi X, Y i Z energija vodikove veze nalazi se između 1 i 162 kJ/mol<sup>-1</sup>. Slabim vodikovim veze smatramo interakcije jakosti od 1 do 17 kJ/mol<sup>-1</sup>, srednje jakim od 17 do 59 kJ/mol<sup>-1</sup>, a jakim od 59 do 162 kJ/mol<sup>-1</sup>.<sup>25</sup> Najjača vodikova veza jača je od najslabije kovalentne veze, dok se najslabija vodikova veza energijski ne može razlučiti od van der Waalsovih interakcija. Vodikova veza između dvije različite molekule naziva se intermolekulska dok se vodikova veza između različitih dijelova iste molekule naziva intramolekulskom. Što je kut X–H···Y bliži 180°, to je veza jača i H···Y udaljenost kraća.<sup>24</sup> Nastankom vodikove veze duljina veze X–H se povećava što dovodi do crvenog pomaka u infracrvenom dijelu spektra, odnosno do pomaka frekvencija istezanja prema nižim vrijednostima.

Iako se često opisuje kao elektrostatska dipol-dipol interakcija, vodikova veza ima i mnoge karakteristike kovalentne veze. Usmjerena je i jaka, međuatomske udaljenosti X i Y kraće su od sume van der Waalsovih radijusa te ukazuju na postojanje vodikove veze.

### 2.7.2. Halogenska veza

Halogenska veza odnosi se na privlačnu interakciju između elektrofilne regije atoma halogena i nukleofilne regije iste ili druge molekule te se koristi kao jedinstven alat kod molekulskog prepoznavanja i dizajniranja funkcionalnih materijala.<sup>26</sup>

Halogenska veza se u fragmentu  $R-X\cdots Y$  označava s tri točkice, pri čemu je  $R-X$  donor halogenske, a  $Y$  je akceptor halogenske veze (Slika 21).



Slika 21. Shematski prikaz halogenske veze.

$R = C, \text{ halogen, N}$  ;  $X = I, Br, Cl, F$  ;  $Y = N, O, Se, I, Br, Cl, F \dots$

Halogenske veze su jake, specifične i usmjerene. Promjenom atoma halogena dolazi do promjene u jakosti halogenske veze te ona može biti u rasponu od 5 do 180 kJ/mol. Jakost ovisi o elektron-odvlačećoj sposobnosti skupine  $R$  na koju je halogeni atom kovalentno vezan te o polarizabilnosti halogenog atoma koja opada u nizu  $I > Br > Cl$  zbog čega jod ostvaruje najjače interakcije. Halogenska veza je to jača što je udaljenosti između halogena i akceptora kraća. Budući da je najmanje polarizabilan, atom fluora može se ponašati kao donor halogenske veze samo kada je vezan na osobito jake elektron-odvlačeće skupine. Prisutnost halogenog atoma povećava lipofilnost i hidrofobnost molekule.<sup>27</sup>

## 2.8. Metode sinteze

### 2.8.1. Mehanokemijska sinteza

Mehanokemijska sinteza odnosi se na reakcije, najčešće krutina, koje su potaknute i održavaju se mehaničkom energijom. Kao najvažnija tehnika izdvaja se suho mljevenje, no mehanokemijska sinteza je znatno unaprijeđena razvojem metoda kao što su tekućinom potpomognuto mljevenje (eng. *liquid-assisted grinding*, LAG), ionima i tekućinom potpomognuto mljevenje (eng. *ionic liquid-assisted grinding*, ILAG) i mljevenje taljevine (eng. *grinding annealing*).<sup>28</sup>

Kod mehanokemijske sinteze se reaktanti u čvrstom stanju usitnjavaju i miješaju mljevenjem strojno ili ručno. Na ovaj se način reaktantima povećava dodirna površina te im se predaje energija koja je potrebna za kretanje molekula. Produkti koji nastaju na površini čestica daljnjim se mljevenjem uklanjaju što omogućava daljnje napredovanje reakcije. Promjenom reakcijskih uvjeta (materijal i volumen posudice, broj, veličina i materijal kuglica, otapalo, vrijeme i frekvencija mljevenja, temperatura) može se utjecati na ishod mehanokemijske sinteze. Osim mljevenja, može se provoditi i starenje gdje se reaktanti mehanički usitne te izlažu parama otapala. Kemijska reakcija je kod tehnike starenja potpomognuta parama otapala.

Suho mljevenje ili mljevenje bez prisutnosti otapala odnosi se na miješanje i mljevenje reaktanata u suhim uvjetima. Samo mljevenje može se provesti u tarioniku s tučkom ili strojno uz korištenje kugličnog ili vibracijskog mlina. Sinteza potpomognuta tekućinom provodi se uz dodatak katalitičke količine otapala. Uloga otapala je stvaranje sloja otapala na površini čestica reakcijske smjese pri čemu je olakšano prijanjanje čestica i difuzija molekula reaktanata.<sup>29</sup> Također, otapalo može imati i katalitički efekt te će vrsta i količina otapala utjecati na konačni produkt. Kod sinteze potpomognute ionima i tekućinama uočeno je da dodatak katalitičke količine soli ubrzava i usmjerava sintetski proces.<sup>30</sup>

Glavne prednosti mehanokemijske sinteze jesu: brza reakcija koja se odvija bez otapala ili uz njegovu minimalnu količinu, lako podesivi parametri sinteze, mogućnost kontrole stehiometrije, efikasna, ekonomična te ekološka sinteza. Glavni nedostatak mehanokemijske sinteze je dobivanje praškastog produkta, odnosno nemogućnost dobivanja jediničnog kristala.

### 2.8.2. Solvotermalna sinteza

Solvotermalna sinteza obuhvaća kemijske reakcije koje se provode u otopini pri uvjetima visoke temperature (100–1000 °C) i visokog tlaka (1–100 MPa) u zatvorenom sustavu.<sup>31</sup> U ovakvim uvjetima odvijaju se reakcije među spojevima koji su netopljivi pri klasičnim sintetskim postupcima. Vrlo često se solvotermalnom sintezom dobivaju monokristalni uzorci.

Budući da se reakcije odvijaju pri visokim tlakovima, potrebno je koristiti teflonske posudice obložene nehrđajućim čelikom, autoklavom. Autoklavi služe kako bi očuvali reakcijsku posudu, a ponekad i kao reakcijska posuda. Zbog jednostavnog rukovanja najčešće se koristi Moreyev autoklav koji može izdržati temperature do 500 °C i tlak do 400 bara. Unutar autoklava nastaje autogeni tlak koji ovisi o temperaturi i volumenu otopine unutar teflonske posude. Poznate su izotermalne tehnike, zatim tehnike koje uključuju temperaturni gradijent i tehnike snižavanja temperature. Kod izotermalne metode nema temperaturne promjene te se primjenjuje kod jednostavnijih sintetskih postupaka. Metoda s temperaturnim gradijentom odnosi se na postupnu promjenu temperature koja se može povećavati ili snižavati, dok je metoda smanjenja temperature njena izvedenica.<sup>32</sup>

Glavna prednost solvotermalne sinteze je činjenica da upotreba otapala i povišenje temperature tijekom reakcije povećava pokretljivost molekula što znatno ubrzava kemijsku reakciju. Reakcije u solvotermalnim uvjetima mogu se modificirati promjenom parametara kao što su temperatura, tlak, otapalo, koncentracija, pH, stehiometrija, vrijeme trajanja reakcije te vrsta autoklava. Mijenjanjem otapala dobivaju se kristali različite morfologije s različitim kemijskim i fizikalnim svojstvima, pri čemu otapalo može i ne mora reagirati s reaktantima. Solvotermalna sinteza omogućuje preciznu kontrolu veličine, kristalnosti i raspodjele veličine čestica. Ovakva sinteza primjenjuje se za dobivanje većih kristala iz manjih, za pripremu monokristala te tvari izrazito visoke čistoće i željene morfologije. Koristi se i za dobivanje različitih polimorfnih formi te za prevođenje amorfnih tvari u kristalnu.

## 2.9. Identifikacijske metode

### 2.9.1. Infracrvena spektroskopija

Infracrveno zračenje je elektromagnetsko zračenje valnih duljina u rasponu od 12500 do 400  $\text{cm}^{-1}$ . Energija IR zračenja često se izražava pomoću valnog broja koji je recipročna vrijednost valne duljine (10).

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (10)$$

Valni broj je proporcionalan energiji i frekvenciji fotona, a obrnuto proporcionalan brzini elektromagnetskog zračenja u vakuumu ( $c$ ).

Područje infracrvenog zračenja može se podijeliti na tri dijela: blisko, srednje i daleko. Područje bliskog infracrvenog zračenja obuhvaćaju valni brojevi od 12500 do 4000  $\text{cm}^{-1}$  te se unutar njega događaju elektronski prijelazi nižih energija i promjene u vibracijskim, odnosno rotacijskim razinama molekula. Srednje IR zračenje nalazi se od 4000 do 400  $\text{cm}^{-1}$  te se odnosi na vibracijsko-rotacijske promjene većine molekula, dok je daleko infracrveno zračenje u području od 4000 do 10  $\text{cm}^{-1}$  gdje se vide promjene u rotacijskim razinama. Srednji IR može se podijeliti na područje funkcijskih skupina (4000–1300  $\text{cm}^{-1}$ ) i područje otiska prsta (1300–650  $\text{cm}^{-1}$ ) koje je karakteristično za svaku molekulu te se uglavnom odnosi na vibracije savijanja. U području dalekog IR-a vide se samo rotacijske promjene bez interferencije vibracijskih.

Ukoliko energija upadnog zračenja odgovara energiji vibracije ili rotacije u uzorku koja dovodi do promjene dipolnog momenta, dolazi do apsorpcije zračenja.<sup>33</sup> Kada nema promjene dipolnog momenta, molekule su inaktivne u infracrvenom području, propuštaju infracrveno zračenje i njihova molekulska stanja su poznata iz Ramanovih i elektronskih spektara. Za centrosimetrične molekule vrijedi pravilo isključenja koje kaže da IR aktivne vibracije ne mogu biti aktivne u Ramanu i obrnuto. Kod vibracije polarnih veza izraženija je promjena dipolnog momenta te su apsorpcijski maksimumi jačeg intenziteta nego kod nepolarnih. Broj molekulskih vibracija bit će različit za linearne i nelinearne molekule te se računa po formuli  $3N-5$  za linearne i  $3N-6$  za nelinearne, pri čemu je  $N$  broj atoma u molekuli. Molekulske vibracije mogu se podijeliti na vibracije istezanja koje se odvijaju uzduž molekulske osi i mogu biti simetrične i antisimetrične, te na vibracije svijanja ili deformacije. Vibracije svijanja

uključuju promjenu kuta te se dijele na deformacije u ravnini (zibanje i striženje) te na deformacije van ravnine (uvijanje i klaćenje).

Položaj vrpce, odnosno apsorpcijskog maksimuma, bit će pomaknut prema većim valnim brojevima ukoliko je veza jača jer raste vrijednost konstante sile, dok porastom reducirane mase dolazi do smanjenja valnih brojeva. Vrijednost apsorpcijskog maksimuma opisana je prema Hookeovom zakonu (11)

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (11)$$

gdje je  $\tilde{\nu}$  valni broj u  $\text{cm}^{-1}$ ,  $k$  je konstanta sile, a  $\mu$  reducirana masa.

Za snimanje IR spektara čvrstih i tekućih uzoraka sve se više primjenjuje tehnika prigušene totalne refleksije (eng. *attenuated total reflectance*, ATR). Tehnika se temelji na propuštanju zračenja kroz kristal koji se nalazi u kontaktu s uzorkom, pri čemu na granici faza dolazi do totalne unutarnje refleksije zračenja kada je kut upadne zrake veći od kritičnog kuta. S obzirom da uzorak apsorbira dio zračenja, izlazno zračenje bit će manje energije te se naziva prigušeno. Kod ATR tehnike intenzitet ne ovisi o debljini uzorka, a zračenje veće valne duljine prodire dublje u uzorak. Metoda je nedestruktivna te nije potrebna posebna priprava uzorka. Za snimanje je potreban nosač s prikladnim unutarnjim refleksijskim elementom od materijala koji će imati visoki indeks loma (ZnSe, Ge, dijamant) i koji ne apsorbira IR zračenje.<sup>34</sup>

### 2.9.2. Metode termičke analize

Metode termičke analize jesu metode koje proučavaju svojstva uzorka u ovisnosti o temperaturi i vremenu pri čemu se analiza provodi u kontroliranim uvjetima. Kao najvažnije termičke metode izdvajaju se termogravimetrijska analiza (eng. *termogravimetric analysis*, TGA), diferencijalna termička analiza (eng. *differential thermal analysis*, DTA) i diferencijalna skenirajuća kalorimetrija ili razlikovno pretražna kalorimetrija (eng. *differential scanning calorimetry*, DSC). Navedenim metodama moguće je odrediti vrelište, pratiti termički raspad, temperaturnu stabilnost, istraživati reakcijsku kinetiku te analizirati sastav.

Rezultati termičke analize ovisit će o obliku, masi i prirodi uzorka, kao i prirodi produkata koji nastaju tijekom analize. S obzirom na uvjete izvođenja analize, ovisit će o vrsti i obliku posudice, o atmosferi u kojoj se izvodi analiza kao i o brzini zagrijavanja. Lončići za termičku analizu koriste se kako bi se zaštitio uređaj od direktnog kontakta s uzorkom. Posudice



za termičku analizu moraju biti napravljene od materijala dobre termičke vodljivosti i visokog tališta. Najčešće se koriste posudice od aluminija, aluminijeva(III) oksida, platine i zlata. Mjerenja se odvijaju u kontroliranoj atmosferi te kroz instrument za vrijeme snimanja prolazi plin ispiraoc (nosioc). Plin ispiraoc odnosi plinovite produkte te sprečava kontaminaciju samog instrumenta. Atmosfera može biti inertna (dušik, helij, argon) pri čemu nema reakcije ni s posudicom ni s uzorkom, reaktivna (kisik, zrak) i korozivna (klor, sumporov dioksid) gdje se očekuju kemijske reakcije s uzorkom. Kod korozivne atmosfere postoji opasnost od reagiranja s posudicom i dijelovima instrumenta te je potreban veliki oprez kod izvođenja ovakvih mjerenja.<sup>35</sup>

Termogravimetrijska analiza je metoda kojom se prati promjena mase uzorka u ovisnosti o vremenu i temperaturi, iz čega je moguće odrediti sastav i prirodu uzorka iz koraka kod kojih dolazi do gubitka mase, te karakterističnu temperaturu za svaki od koraka. Na oblik termogravimetrijske krivulje utječu brzina zagrijavanja, priroda uzorka i plin nosioc. Diferencijalna termička analiza temelji se na mjerenju temperaturne razlike između uzorka i referentnog materijala, dok se kod diferencijalne skenirajuće kalorimetrije mjeri snaga primijenjena na grijaču koja je potrebna da se poništi razlika u temperaturi između posudice s uzorkom i standardom.

### 2.9.3. Rentgenska strukturna analiza

Rentgenska strukturna analiza jedna je od najvažnijih tehnika koje se koriste za karakterizaciju i identifikaciju spojeva u čvrstom stanju. Ovom metodom dobivaju se informacije o kristalnoj i molekulskoj strukturi tvari te se omogućava razumijevanje odnosa strukture i svojstava materijala.<sup>36</sup>

Rentgensko zračenje nalazi se u području od 0,1 do 1000 nm te nakon gama zračenja ima najvišu energiju. Kao izvori rentgenskog zračenja koriste se rentgenske cijevi i sinkrotroni. Spektar rentgenskog zračenja može biti kontinuiran i karakterističan. Kontinuirani nastaje uslijed usporavanja elektrona prilikom prolaska pored jezgre, dok karakteristični nastaje kada elektron koji bombardira metu ima dovoljnu kinetičku energiju da može izbaciti elektron iz primjerice *K* ljuske te ostavi atom u pobuđenom stanju, a prazninu u *K* ljusci popunjava elektron iz više ljuske.<sup>37</sup> Za odabir valnih duljina koriste se filteri ili monokromatori. Do raspršenja rentgenskog zračenja u kristalu dolazi prilikom njegove interakcije s elektronskim oblacima. U određenim smjerovima dolazi do konstruktivne interferencije te možemo reći da je difrakcija

sačinjena od raspršenja i interferencije. Difrakcijska slika sadrži Braggove reflekske i pozadinski šum. Za opis difrakcijske slike koristi se Braggov zakon (12).

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (12)$$

gdje je  $n$  indeks loma,  $\lambda$  valna duljina,  $d$  međumrežni razmak i  $\theta$  kuta među mrežnim ravninama.

Intenziteti difrakcijskih maksimuma bit će manji kod viših kuteva  $\theta$  i kraćih  $\lambda$ , te je veći pad intenziteta na težim atomima.<sup>36</sup> Difrakcijska slika dobiva se uz pomoć detektora čija je funkcija pretvoriti difraktirano zračenje u signal koji će biti proporcionalan broju fotona difraktiranog rentgenskog zračenja. Pri tome se mjeri intenzitet difraktiranog zračenja koji je proporcionalan kvadratu amplitude vala, dok je faza izgubljena.

Do difrakcije rentgenskog zračenja može doći i na monokristalnom i na polikristalnom uzorku. Kao rezultat difrakcije na monokristalu dobiju se parametri jedinične ćelije, položaji atoma u jediničnoj ćeliji, duljine veza, kutevi među vezama te informacije o međumolekulskim interakcijama odnosno detaljni prikaz molekulske i kristalne strukture tvari. Metoda difrakcije na polikristalu služi za kvalitativnu i kvantitativnu faznu analizu, određivanje molekulske i kristalne strukture, određivanje prosječne veličine i distribucije kristalita, orijentacije kristalita, naprezanja i deformacija.

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Materijali

Za pripravu kompleksnih spojeva korištene su bez pročišćavanja sljedeće kemikalije:

- niklov(II) klorid heksahidrat,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (*Alfa Aesar*)
- niklov(II) bromid monohidrat,  $\text{NiBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (*Sigma-Aldrich*)
- niklov(II) jodid,  $\text{NiI}_2$  (*Alfa Aesar*)
- aminopirazin,  $\text{NH}_2\text{-pyz}$  (*Acros Organics*)
- klorpirazin,  $\text{Cl-pyz}$  (*Acros Organics*)
- etanol apsolutni (*Gram-mol*)

### 3.2. Metode identifikacije

#### 3.2.1. IR spektroskopija

IR spektroskopska analiza provedena je na PerkinElmer Spectrum Two spektrometru opremljenim s dijamantnim UATR dodatkom. Za obradu podataka korišten je program PerkinElmer Spectrum.

#### 3.2.2. Difrakcija rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku

Intenziteti refleksa prikupljeni su na difraktometru Oxford Diffraction Xcalibur2 sa Sapphire 3 CCD detektorom. Za snimanje je korišteno  $\text{MoK}\alpha$  zračenje valne duljine 0,71073 Å. Za prikaz kristalnih i molekulskih struktura korišten je program Mercury.<sup>38</sup>

#### 3.2.3. Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku

Snimanje uzoraka metodom difrakcije rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku provedeno je na automatskom difraktometru model *Philips X'Change*. Za prikupljanje podataka korišten je programski paket *Philips X'Pert*<sup>39</sup>, a za obradu podataka program HighScore.<sup>40</sup> Uzorak je postavljen na nosač od silicija, a kutno područje snimanja bilo je u rasponu od  $2\theta$

vrijednosti 5°–50°. Tip pretraživanja bio je *continuous scan*, brzina pretraživanja 0,03° u sekundi, a brojač se na pojedinoj točki zadržavao 1,5 sekundi.

#### 3.2.4. Termička analiza

Simultana TGA/SDTA analiza provedena je na instrumentu Mettler-Toledo TGA/SDTA 851e. Mjerenja su provedena u struji kisika uz brzinu zagrijavanja 10 °C/min u standardnim aluminijskim posudicama. Uzorci su zagrijavani u temperaturnom području od 25 do 600 °C. Rezultati su obrađeni programom Mettler STARe 14.00.<sup>41</sup>

### 3.3. Reakcije nikla(II) s aminopirazinom

Izolirani su produkti reakcija niklova(II) klorida heksahidrata, niklova(II) bromida monohidrata i niklova(II) jodida s aminopirazinom. Istraženo je kako tip nastalog spoja te iskorištenje ovisi o reakcijskim uvjetima. Reakcije su izvedene pri sobnoj temperaturi, u solvotermalnim uvjetima te mehanokemijski. Kao otapala prilikom pripreve spojeva korišteni su voda i etanol. Stehiometrijski omjer niklovih(II) soli i aminopirazina bio je u svim reakcijama 1:4.

- **Sinteza iz otopine pri sobnoj temperaturi**

Niklova(II) sol (0,10 g) otopi se u 10 mL vode ili u 10 mL apsolutnog etanola. Navedenoj otopini dodaje se otopina aminopirazina u 10 mL apsolutnog etanola. Dobiveni produkt se profiltrira pri sniženom tlaku, ispere s etanolom i suši iznad NaOH.

- **Solvotermalna sinteza**

Niklova(II) sol (0,10 g) otopi se u 10 mL vode i prebaci u teflonom obloženi aluminijski reaktor (Slika 22). Otopina aminopirazina u 10 mL apsolutnog etanola polako se dodaje otopini niklove(II) soli. Reaktor se hermetički zatvori i zagrijava 30 sati na temperaturi od 130 °C. Nakon polaganog hlađenja dobiveni produkt se profiltrira pri sniženom tlaku, ispere s etanolom i suši iznad NaOH.



Slika 22. Autoklav za solvotermalnu sintezu.

- **Mehanokemijska sinteza**

Niklova(II) sol (0,05 g) i aminopirazin u stehiometrijskom omjeru 1:4 stavljeni su u lončice od nehrđajućeg čelika od 14 mL uz dvije čelične kuglice promjera 7 mm (Slika 23a). Mehanokemijska sinteza provedena je pomoću kugličnog mlina Retsch MM 200 (Slika 23b). Korištena frekvencija mljevenja bila je 25 Hz. Vrijeme mljevenja bilo je 30 minuta.



(a)



(b)

Slika 23. Lončići za mljevenje (a); Vibracijski mlin (b).

3.3.1. Priprava spoja  $[NiCl_2(NH_2-pyz)_4]$  (**1**)

Iz reakcije vodene otopine niklova(II) klorida heksahidrata (0,10 g; 0,42 mmol) s etanolnom otopinom aminopirazina (0,17 g; 1,68 mmol) nakon 20 dana pri sobnoj temperaturi nastaje zeleni kristalni produkt **1**. Dobiveni kristali bili su pogodni za rentgensku strukturnu analizu. Osnovni kristalografski podatci su prikazani u Tablici 2.<sup>42</sup>

Spoj **1** je pripremljen i solvotermalnom i mehanokemijskom sintezom. Elementna analiza (%); računato za  $NiC_{16}H_{20}N_{12}Cl_2$  (**1**): C, 37,68; H, 3,95; N, 32,96, nađeno: C, 35,18; H, 3,85; N, 30,62. Iskorištenja su prikazana u Tablici 1.

Tablica 1. Iskorištenja kod priprave spoja  $[NiCl_2(NH_2-pyz)_4]$  (**1**).

Način priprave spoja	Masa dobivenog produkta / g	Iskorištenje / %
Sinteza pri sobnoj temperaturi (H <sub>2</sub> O + etanol)	0,15	71
Solvotermalna sinteza (H <sub>2</sub> O + etanol)	0,10	48
Mehanokemijska sinteza	0,10	93

Tablica 2. Osnovni kristalografski podaci za spoj **1**.

kristalni sustav	rompski
prostorna grupa	<i>Pccn</i>
broj molekula u jediničnoj ćeliji	4
parametri jedinične ćelije:	
<i>a</i> / Å	7,6515(3)
<i>b</i> / Å	15,7438(7)
<i>c</i> / Å	18,420(1)
<i>α</i> / °	90
<i>β</i> / °	90
<i>γ</i> / °	90

### 3.3.2. Priprava spoja $[NiCl_2(NH_2-pyz)_2]_n$ (2)

Iz reakcije etanolnih otopina niklova(II) klorida heksahidrata (0,10 g; 0,42 mmol) i aminopirazina (0,17 g; 1,68 mmol) pri sobnoj temperaturi momentalno nastaje zeleni praškasti spoj **2**. Nakon nekoliko dana u matičnici zaostaje malo zelenih kristala spoja **1**. Elementna analiza (%); računato za  $NiC_8H_{10}N_6Cl_2$  (**2**): C, 30,04; H, 3,12; N, 26,28, nađeno za **2**: C, 30,48; H, 3,60; N, 26,05. Dobiveno je 0,06 g produkta (iskorištenje 42 %).

### 3.3.3. Priprava spoja $[NiBr_2(NH_2-pyz)_4]$ (3)

Reakcijom vodene otopine niklova(II) bromida monohidrata (0,10 g; 0,42 mmol) i etanolne otopine aminopirazina (0,17 g; 1,68 mmol) pri sobnoj temperaturi te u solvotermalnim uvjetima nastaje zeleni praškasti produkt **3**. Isti spoj nastaje i mehanokemijskom sintezom. Elementna analiza (%); računato za  $NiC_{16}H_{20}N_{12}Br_2$  (**3**): C, 32,08; H, 3,36; N, 28,07, nađeno: C, 30,90; H, 3,16; N, 26,85. Iskorištenja su prikazana u Tablici 3.

Tablica 3. Iskorištenja kod priprave spoja  $[NiBr_2(NH_2-pyz)_4]$  (**3**).

Način priprave spoja	Masa dobivenog produkta / g	Iskorištenje / %
Sinteza pri sobnoj temperaturi (H <sub>2</sub> O + etanol)	0,19	70
Solvotermalna sinteza (H <sub>2</sub> O + etanol)	0,11	43
Mehanokemijska sinteza	0,07	58

### 3.3.4. Priprava spoja $[NiBr_2(NH_2-pyz)_2]_n$ (4)

Reakcijom etanolne otopine niklova(II) bromida monohidrata (0,10 g; 0,42 mmol) i etanolne otopine aminopirazina (0,17 g; 1,68 mmol) pri sobnoj temperaturi trenutno nastaje zeleni praškasti spoj **4**. Elementna analiza (%); računato za  $NiC_8H_{10}N_6Br_2$  (**4**): C, 23,5; H, 2,45; N, 20,57, nađeno: C, 23,38; H, 2,70; N, 20,50. Dobiveno je 0,12 g produkta (iskorištenje 68 %).

### 3.3.5. Priprava spoja $[NiI_2(NH_2-pyz)_2]_n$ (**5**)

Reakcijom vodene otopine niklova(II) jodida (0,10 g; 0,32 mmol) i etanolne otopine aminopirazina (0,12 g; 1,28 mmol) u solvotermalnim uvjetima nastaje maslinasto zeleni praškasti spoj **5**. Elementna analiza (%); računato za  $NiC_8H_{10}N_6I_2$  (**5**): C, 19,11; H, 2,01; N, 16,72, nađeno: C, 18,93; H, 2,46; N, 16,09. Dobiveno je 0,06 g produkta (iskorištenje 37 %).

## 3.4. Reakcije nikla(II) s klorpirazinom

Ispitane su reakcije niklova(II) klorida heksahidrata i niklova(II) bromida monohidrata s klorpirazinom. Istražen je utjecaj različitih reakcijskih uvjeta na tip nastalog spoja te na iskorištenje reakcije. Reakcije su izvedene pri sobnoj temperaturi, u solvotermalnim uvjetima i mehanokemijski. Kao otapala prilikom priprave spojeva korišteni su voda i etanol. Stehiometrijski omjer niklovih(II) soli i pirazinskog derivata bio je u svim reakcijama 1:4.

- **Sinteza iz etanola pri sobnoj temperaturi**

Niklova(II) sol (0,10 g) otopi se u 10 mL etanola. Navedenoj otopini dodaje se otopina klorpirazina u 10 mL etanola. Dobiveni produkt se profiltrira pri sniženom tlaku, ispere s etanolom i suši iznad NaOH.

- **Solvotermalna sinteza**

Niklova(II) sol (0,10 g) otopi se u 10 mL apsolutnog etanola i prebaci u teflonom obloženi aluminijski reaktor. Otopina klorpirazina u 10 mL apsolutnog etanola polako se dodaje otopini niklove(II) soli. Reaktor se hermetički zatvori i zagrijava 30 sati na temperaturi od 130 °C. Nakon polaganog hlađenja dobiveni produkt se profiltrira pri sniženom tlaku, ispere s etanolom i suši iznad NaOH.

- **Mehanokemijska sinteza**

Niklova(II) sol (0,05 g) i klorpirazin u stehiometrijskom omjeru 1:4 stavljeni su u lončice od nehrđajućeg čelika od 14 mL uz dvije čelične kuglice promjera 7 mm (Slika 23a). Mehanokemijska sinteza provedena je pomoću kugličnog mlina Retsch MM 200 (Slika 23b). Korištena frekvencija mljevenja bila je 25 Hz. Vrijeme mljevenja bilo je 30 minuta.



3.4.1. Priprava spoja  $[NiCl_2(Cl-pyz)_2]_n$  (6)

Reakcijom etanolne otopine niklova(II) klorida heksahidrata (0,10 g; 0,42 mmol) i etanolne otopine klorpirazina (150  $\mu$ L; 1,68 mmol) pri sobnoj temperaturi nastaje svjetlozeleni praškasti spoj 6. Isti spoj nastaje i solvotermalnom sintezom i mehanokemijskom sintezom. Elementna analiza (%); računato za  $NiC_8H_{10}N_6Cl_4$  (6): C, 26,79; H, 1,68; N, 15,63, nađeno: C, 27,06; H, 1,84; N, 15,45. Iskorištenja su prikazana u Tablici 4.

Tablica 4. Iskorištenje kod priprave spoja  $[NiCl_2(Cl-pyz)_2]$  (6).

Način priprave spoja	Masa dobivenog produkta / g	Iskorištenje / %
Sinteza iz etanola pri sobnoj temperaturi	0,14	93
Solvotermalna sinteza	0,14	90
Mehanokemijska sinteza	0,06	80

3.4.2. Priprava spoja  $[NiBr_2(Cl-pyz)_2]_n$  (7)

Reakcijom etanolne otopine niklova(II) bromida monohidrata (0,10 g; 0,42 mmol) i etanolne otopine klorpirazina (150  $\mu$ L; 1,68 mmol) pri sobnoj temperaturi nastaje žuti praškasti spoj 7. Isti spoj se dobiva i sintezom u solvotermalnim uvjetima te mehanokemijskom sintezom. Elementna analiza (%); računato za  $NiC_8H_{10}N_6Cl_2Br_2$  (7): C, 21,47; H, 1,35; N, 12,52, nađeno: C, 21,41; H, 1,28; N, 12,30. Iskorištenja su prikazana u Tablici 5.

Tablica 5. Iskorištenje kod priprave spoja  $[NiBr_2(Cl-pyz)_2]$  (7).

Način priprave spoja	Masa dobivenog produkta / g	Iskorištenje / %
Sinteza iz etanola pri sobnoj temperaturi	0,09	48
Solvotermalna sinteza	0,13	66
Mehanokemijska sinteza	0,07	74

### 3.5. Pokušaj pripreve jediničnih kristala metodom tekućinske difuzije

U svrhu pokušaja pripreve jediničnih kristala za odabrane reakcije provedena je kristalizacija metodom tekućinske difuzije. Stehiometrijski omjer niklovih(II) soli i pirazinskog derivata bio je 1:4. Uvjeti i rezultati kristalizacijskih eksperimenata su prikazani u Tablicama 6. i 7.

Iz reakcija niklovog(II) bromida s aminopirazinom dobiveni su prah ili kristali nedovoljne kvalitete za rentgensku strukturnu analizu. Kao rezultat pokušaja kristalizacije spoja niklovog(II) klorida s klorpirazinom dobiva se praškasti produkt u smjesi s polaznim  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Tablica 6. Kristalizacijski eksperimenti za reakciju niklova(II) bromida monohidrata i aminopirazina.

Masa (množina) soli / volumen otapala	Masa (množina) liganda / volumen otapala	Otapalo u međusloju	Rezultat kristalizacijskog eksperimenta
0,0130 g (0,2203 mmol) $\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / 3 mL $\text{H}_2\text{O}$	0,0202 g (0,8485 mmol) $\text{NH}_2\text{-pyz}$ / 3 mL EtOH	2 mL EtOH	zeleni praškasti produkt
0,0130 g (0,2203 mmol) $\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / 3 mL $\text{H}_2\text{O}$	0,0202 g (0,8485 mmol) $\text{NH}_2\text{-pyz}$ / 4 mL EtOH	2 mL EtOH	zeleni praškasti produkt uz malo zelenih igličastih kristala nedovoljne kvalitete za rentgensku strukturnu analizu
0,0130 g (0,2203 mmol) $\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / 3 mL $\text{H}_2\text{O}$	0,0202 g (0,8485 mmol) $\text{NH}_2\text{-pyz}$ / 5 mL EtOH	2 mL EtOH	zeleni praškasti produkt uz malo zelenih igličastih kristala nedovoljne kvalitete za rentgensku strukturnu analizu
0,0130 g (0,2203 mmol) $\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / 3 mL $\text{H}_2\text{O}$	0,0202 g (0,8485 mmol) $\text{NH}_2\text{-pyz}$ / 6 mL EtOH	2 mL EtOH	zeleni praškasti produkt uz malo zelenih igličastih kristala nedovoljne kvalitete za rentgensku strukturnu analizu

Tablica 7. Kristalizacijski eksperimenti za reakciju niklova(II) klorida heksahidrata i klorpirazina.

<b>Masa (množina) soli / volumen otapala</b>	<b>Volumen (množina) liganda / volumen otapala</b>	<b>Otapalo u međusloju</b>	<b>Rezultat kristalizacijskog eksperimenta</b>
0,0178 g (0,0749 mmol) NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O / 3 mL H <sub>2</sub> O	18,75 μL (0,2105 mmol) Cl-pyz / 3 mL EtOH	2 mL EtOH	zeleni praškasti produkt
0,0178 g (0,0749 mmol) NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O / 3 mL H <sub>2</sub> O	18,75 μL (0,2105 mmol) Cl-pyz / 4 mL EtOH	2 mL EtOH	zeleni praškasti produkt + NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
0,0178 g (0,0749 mmol) NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O / 3 mL H <sub>2</sub> O	18,75 μL (0,2105 mmol) Cl-pyz / 5 mL EtOH	2 mL EtOH	zeleni praškasti produkt + NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
0,0178 g (0,0749 mmol) NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O / 3 mL H <sub>2</sub> O	18,75 μL (0,2105 mmol) Cl-pyz / 6 mL EtOH	2 mL EtOH	zeleni praškasti produkt + NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Sinteza niklovih(II) kompleksa s aminopirazinom i klorpirazinom

Istraženi su produkti reakcija niklova(II) klorida heksahidrata, niklova(II) bromida monohidrata i niklova(II) jodida s aminopirazinom te niklova(II) klorida heksahidrata i niklova(II) bromida monohidrata s klorpirazinom. Ispitan je utjecaj različitih reakcijskih uvjeta na nastajanje kompleksnih spojeva nikla(II). Reakcije su provedene u otopini pri sobnoj temperaturi te u solvotermalnim uvjetima. Osim otopinske sinteze ispitana je mogućnost pripreve spojeva mehanokemijski. Pokušaja pripreve jediničnih kristala proveden je kristalizacijom tekućinskom difuzijom. Stehiometrijski omjer metalne soli i liganda u svim sintezama bio je 1:4. Kao otapala su kod otopinske sinteze korišteni etanol i/ili voda. Kao produkti reakcija niklova(II) klorida i niklova(II) bromida s aminopirazinom i klorpirazinom u apsolutnom etanolu nastaju spojevi  $[\text{NiX}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_2]_n$  i  $[\text{NiX}_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) u kojima je stehiometrijski omjer metalne soli i liganda 1:2. Iz reakcija niklova(II) klorida i niklova(II) bromida s aminopirazinom u smjesi vode i etanola izolirani su spojevi formule  $[\text{NiX}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_4]$  u kojima je stehiometrijski omjer metalne soli i aminopirazina 1:4. Mehanokemijskom sintezom također nastaju spojevi 1:4 stehiometrije. Analogni spoj s klorpirazinom nije bilo moguće prirediti u obliku odgovarajućem za daljnju karakterizaciju. Uparavanjem otapala u ovom slučaju nastaje zelena staklasta masa. Iz reakcije niklova(II) jodida s aminopirazinom je u solvotermalnim uvjetima dobiven spoj  $[\text{NiI}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_2]_n$ . Uvjeti povišene temperature i povišenog tlaka povećavaju topljivost niklovog(II) jodida i pogoduju nastanku kompleksnog spoja. Iz reakcija koje su provedene pri sobnoj temperaturi dolazi do kristalizacije slabo topljivog niklovog(II) jodida. Kompleksni spoj niklovog(II) jodida s aminopirazinom nije bilo moguće prirediti niti mehanokemijski. Reakcijom je dobivena smjesa reaktanta. Ustanovljena je vrlo slaba topljivost spojeva **2**, **4**, **5**, **6** i **7** u uobičajenim organskim otapalima.

Priređeni su sljedeći spojevi:

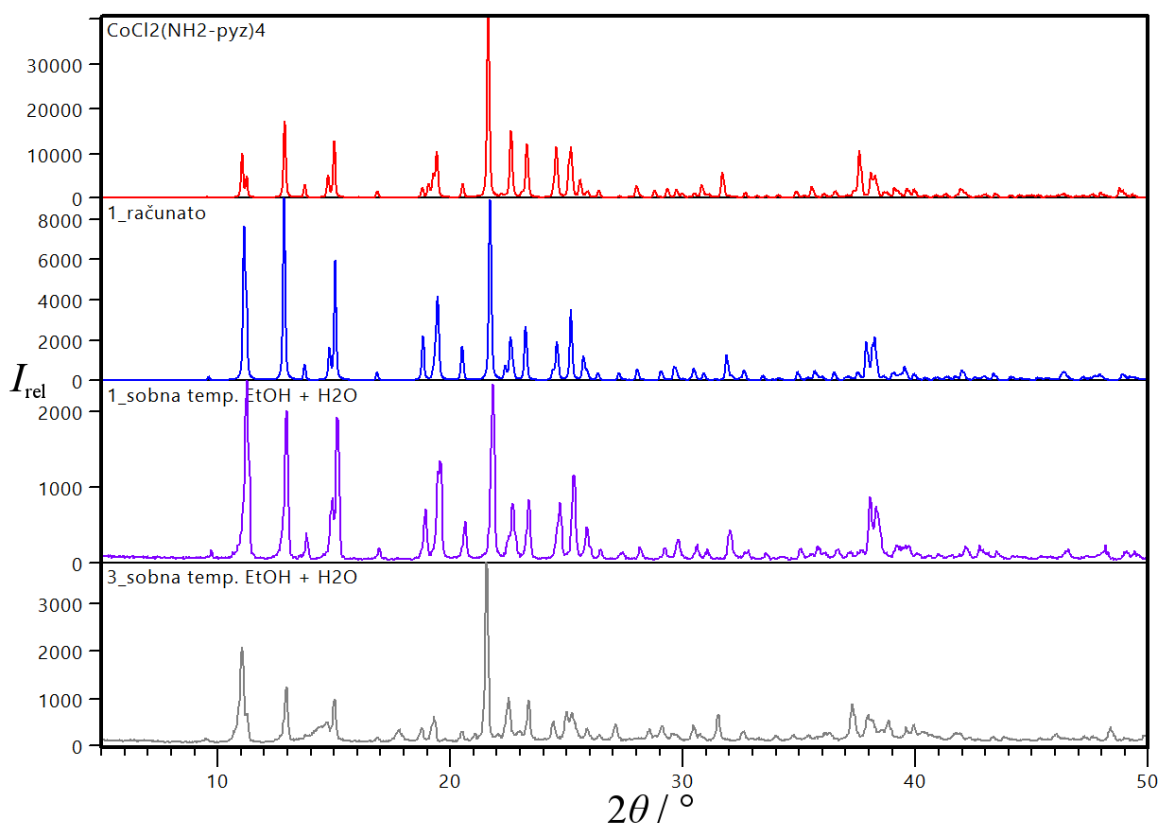
1.  $[\text{NiCl}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_4]$  (**1**), tetrakis(aminopirazin)dikloronikal(II);
2.  $[\text{NiCl}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_2]_n$  (**2**), *catena*-poli[bis(aminopirazin)nikal(II)- $\mu$ -dikloro];
3.  $[\text{NiBr}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_4]$  (**3**), tetrakis(aminopirazin)dibromonikal(II);
4.  $[\text{NiBr}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_2]_n$  (**4**), *catena*-poli[bis(aminopirazin)nikal(II)- $\mu$ -dibromo];
5.  $[\text{NiI}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_2]_n$  (**5**), *catena*-poli[bis(aminopirazin)nikal(II)- $\mu$ -dijodo];
6.  $[\text{NiCl}_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$  (**6**), *catena*-poli[bis(klorpirazin)nikal(II)- $\mu$ -dikloro];
7.  $[\text{NiBr}_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$  (**7**), *catena*-poli[bis(klorpirazin)nikal(II)- $\mu$ -dibromo];

Svi pripremljeni spojevi okarakterizirani su kemijskom analizom, infracrvenom spektroskopijom (IR spektri u prilogu), termogravimetrijskom analizom (TGA krivulje u prilogu) te difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalom uzorku (difraktogrami u prilogu). Za spoj **1** priređen je jedinični kristal zadovoljavajuće kvalitete te mu je rentgenskom strukturnom analizom određena kristalna i molekulska struktura.

## 4.2. Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku

Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (prahu) korištena je za usporedbu produkata koji su dobiveni različitim sintetskim postupcima te za određivanje njihove čistoće. Eksperimentalni difraktogrami praha pripremljenih niklovih(II) kompleksa uspoređeni su s difraktogramima spojeva drugih metala (Co, Zn, Cu) s NH<sub>2</sub>-pyz i Cl-pyz koji su generirani iz podataka preuzetih iz kristalografske baze podataka. Na ovaj način može se predvidjeti strukturni tip spojeva za koje zbog nemogućnosti pripreme jediničnog kristala nije provedena rentgenska strukturna analiza.

Ustanovljeno je da reakcijom niklova(II) klorida i niklova(II) bromida s aminopirazinom nastaju dva različita tipa spojeva općih formula [NiX<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>-pyz)<sub>4</sub>] i [NiX<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>-pyz)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>). U slučaju kada se u reakcijama NiCl<sub>2</sub> i NiBr<sub>2</sub> s aminopirazinom kao otapalo koristi voda (sinteza pri sobnoj temperaturi i solvotermalna sinteza) te kod mehanokemijske sinteze nastaju spojevi [NiCl<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>-pyz)<sub>4</sub>] (**1**) i [NiBr<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>-pyz)<sub>4</sub>] (**3**) (Slika 30, dodatak). Za spoj **3** nije bilo moguće pripremiti jedinične kristale, ali se usporedbom difraktograma praha spoja **3** s difraktogramima praha strukturno okarakteriziranih spojeva **1** i [CoCl<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>-pyz)<sub>4</sub>]<sup>14</sup> može zaključiti da su sva tri spoja izostrukturalna (Slika 24).

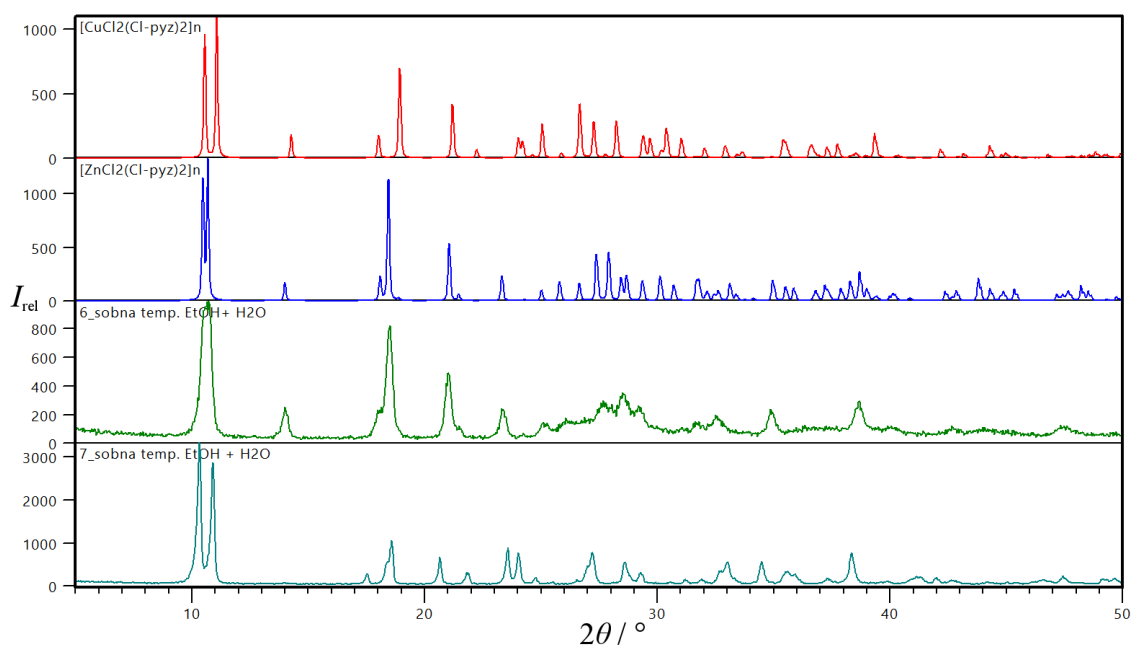


Slika 24. Usporedba generiranih difraktograma praha spojeva  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_4]$  i **1** s eksperimentalnim difraktogramima uzoraka **1** i **3**.

Spojevi **2** i **4** dobiveni su otopinskom sintezom iz etanola te zbog malog stupnja kristalnosti slabo difraktiraju, ali se usporedbom njihovih difraktograma praha može zaključiti da kristaliziraju na isti način (Slika 31, dodatak).

Reakcijom niklova(II) klorida i niklova(II) bromida s klorpirazinom nastaju spojevi **6** i **7** u kojima je stehiometrijski omjer metalne soli i liganda 1:2. Može se uočiti dobro preklapanje difraktograma praškastih uzoraka **6** i **7** dobivenih otopinskom i mehanokemijskom sintezom iz čega proizlazi zaključak da nastaje samo jedan spoj (Slike 32 i 33, dodatak). Za spojeve **6** i **7** nije bilo moguće pripremiti jedinične kristale, ali su difraktogrami praha uspoređeni sa difraktogramima praha generiranim iz podataka koji su od ranije poznati iz literature. Može se zaključiti da je spoj  $[\text{NiBr}_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$  (**7**) izostrukturan sa spojevima  $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$ ,  $[\text{CuBr}_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$ <sup>21</sup> i  $[\text{ZnCl}_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$ <sup>12</sup>. Kod analize difraktograma praha spoja  $[\text{NiCl}_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$  (**6**) vidljivo je lošije podudaranje s generiranim difraktogramima te je njihova usporedba otežana zbog lošije difrakcije spoja **6** (Slika 25). No, na temelju položaja

najintenzivnijih difrakcijskih maksimuma moguće je zaključiti da je spoj **6** izostrukturnan sa spojem **7**.

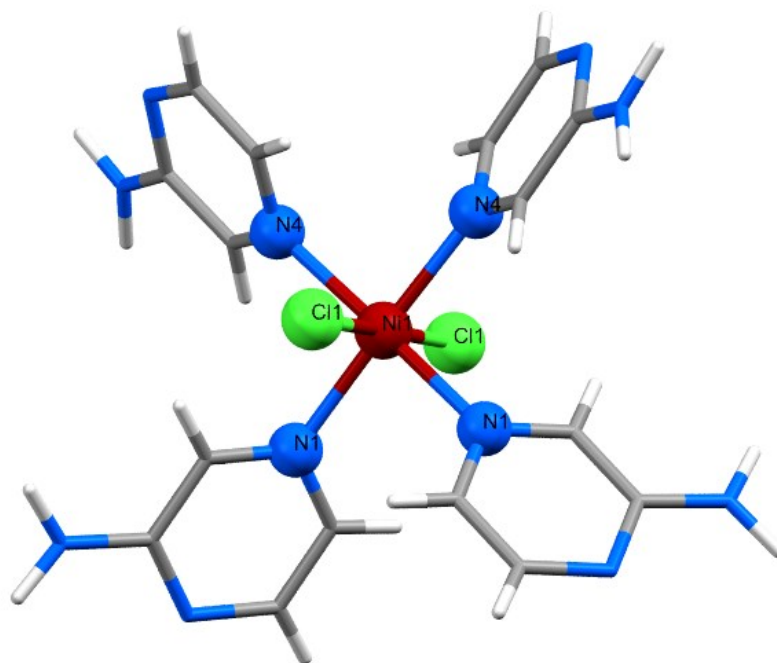


Slika 25. Usporedba difraktograma praha spojeva  $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pyz})_2]$  i  $[\text{ZnCl}_2(\text{Cl-pyz})_2]$  s eksperimentalnim difraktogramima uzoraka **6** i **7**.

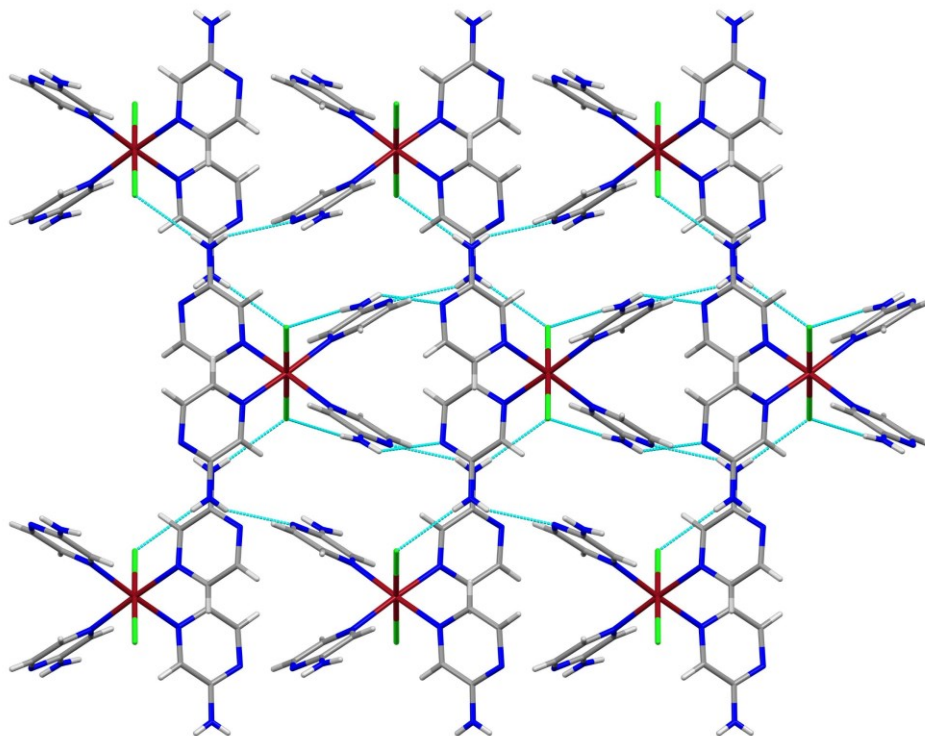


### 4.3. Rentgenska strukturna analiza

Određena je kristalna i molekulska struktura spoja  $[\text{NiCl}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_4]$  (**1**).<sup>42</sup> Kompleksni spoj kristalizira u rompskom sustavu u prostornoj grupi *Pccn*. Koordinacija oko niklova(II) iona u spoju **1** je nepravilna oktaedarska (Slika 26). Na metalni ion vezana su dva kloridna iona ( $d(\text{Ni1}-\text{Cl1}) = 2,409 \text{ \AA}$ ) i četiri aminopirazinska liganda preko jednog dušikovog atoma aminopirazinskog prstena ( $d(\text{Ni1}-\text{N1}) = 2,145 \text{ \AA}$  i  $d(\text{Ni1}-\text{N4}) = 2,162 \text{ \AA}$ ). Molekule spoja se složenom mrežom nekovalentnih interakcija povezuju u 3D-mrežu (Slika 27). Kao dominantne međumolekulske interakcije treba istaknuti  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$  ( $3,059$  i  $3,176 \text{ \AA}$ ) i  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$  ( $3,184$  i  $3,246 \text{ \AA}$ ) vodikove veze.



Slika 26. Prikaz molekulske strukture spoja  $[\text{NiCl}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_4]$  (**1**).



Slika 27. Prikaz povezivanja molekula spoja  $[\text{NiCl}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_4]$  (**1**) u 3D mrežu pomoću  $\text{N-H}\cdots\text{N}$  i  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$  vodikovih veza.

Za kompleksne spojeve **6** i **7** se na temelju detaljne usporedbe s podacima poznatim iz literature može zaključiti da su izostrukturalni sa spojevima  $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$ <sup>21</sup> (Slike 16. i 17.)  $[\text{CuBr}_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$ <sup>21</sup> i  $[\text{ZnCl}_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$ <sup>12</sup>. Premosnim vezanjem halogenidnih iona nastaju polimerni lanci u kojima je metalni kation oktaedarski koordiniran s 4 halogenidna iona i dva klorpirazinska liganda koja su vezana preko dušikovog atoma pirazinskog prstena. Polimerni lanci se halogenskim vezama  $\text{Cl}\cdots\text{X}^-$  ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) povezuju u kristalnoj strukturi.

#### 4.4. Infracrvena spektroskopija

Koordinacija pirazinskog liganda na metalni kation preko dušikovog atoma pirazinskog prstena utječe na vibracije veza unutar pirazinskog prstena. Položaji vrpce koje potječu od vibracija C=C i C=N se u seriji spojeva s istim ligandom gotovo ne razlikuju iz čega se može pretpostaviti da su udaljenosti Ni–N za različite spojeve vrlo bliske.

U području između 3380 i 3180  $\text{cm}^{-1}$  u IR spektrima (IR spektri u dodatku) spojeva s aminopirazinom (**1** – **5**) mogu se opaziti vrpce antisimetričnog i simetričnog istežanja veze N–H. Na položaj i širinu ovih vrpce utjecat će vodikove veze. Vodikova veza je uzrok proširenja vrpce i njihovog pomaka prema nižim valnim brojevima. Može se uočiti razlika u obliku i položaju vrpce antisimetričnog i simetričnog istežanja veze N–H između spojeva 1:2 i 1:4 stehiometrije.

Vrpce istežanja veza C–Cl opažene su u IR spektrima spojeva **6** i **7** pri 1031 odnosno 1028  $\text{cm}^{-1}$ .

Odabrane vrpce u IR spektrima pripremljenih spojeva prikazane su u Tablici 8.

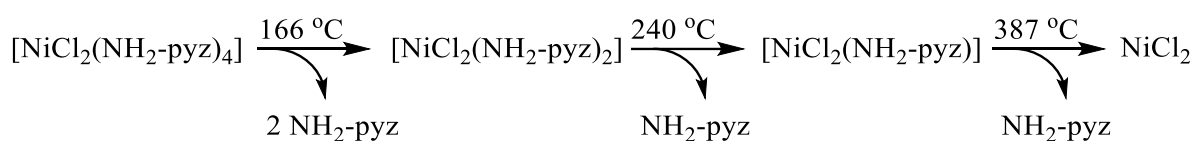
Tablica 8. Odabrane vrpce ( $\text{cm}^{-1}$ ) u IR spektrima pripremljenih spojeva nikla(II) s  $\text{NH}_2$ -pyz i Cl-pyz.

Spoj	$\tilde{\nu}(\text{C-H})$	$\tilde{\nu}(\text{N-H})$	$\tilde{\nu}(\text{C=C})$ $\tilde{\nu}(\text{C=N})$	$\tilde{\nu}(\text{C-Cl})$
$[\text{NiCl}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_4]$ ( <b>1</b> )	3188	3377, 3291, 3190	1626, 1534, 1435	/
$[\text{NiCl}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_2]_n$ ( <b>2</b> )	3161	3400-3200br, 3200-3100br	1636, 1531, 1441	/
$[\text{NiBr}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_4]$ ( <b>3</b> )	3192	3374, 3294, 3193	1623, 1534, 1432	/
$[\text{NiBr}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_2]_n$ ( <b>4</b> )	/	3400-3200br, 3200-3100br	1630, 1532, 1439	/
$[\text{NiI}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_2]_n$ ( <b>5</b> )	/	3400-3200br, 3200-3100br	1626, 1534, 1435	/
$[\text{NiCl}_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$ ( <b>6</b> )	3100, 3081	/	1578, 1521, 1454	1031
$[\text{NiBr}_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$ ( <b>7</b> )	3094, 3078	/	1575, 1518, 1454	1028

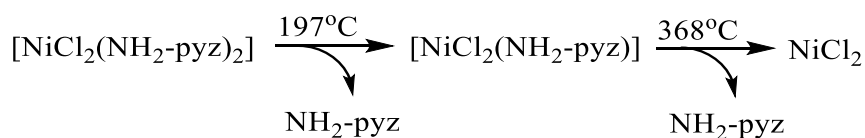
#### 4.5. Termogravimetrijska analiza

Provedena je termogravimetrijska analiza pripremljenih spojeva (TGA krivulje u prilogu, Tablice 9 i 10). Eksperimenti su provedeni u struji kisika, a uzorci su zagrijavani do 600 °C. Iz kristalne strukture niklovih(II) spojeva najprije izlaze molekule pirazinskih liganada i zaostaje odgovarajući niklov(II) halogenid. O termičkoj stabilnosti niklovog(II) halogenida ovisi hoće li se do temperature od 600 °C u potpunosti prevesti u NiO. Iz TGA krivulja je vidljivo da do eliminacije pirazinskih liganada iz kristalne strukture niklovih(II) spojeva dolazi u tri koraka kod spojeva **1** i **3**, u dva koraka kod spojeva **2** i **4** te u jednom koraku kod termičkog raspada spojeva **5**, **6** i **7**.

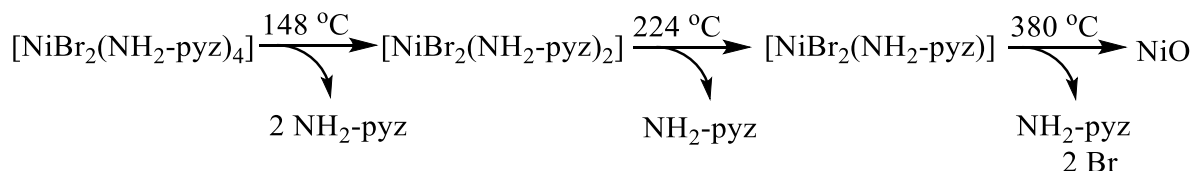
##### Prikaz raspada $[\text{NiCl}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_4]$ (1)

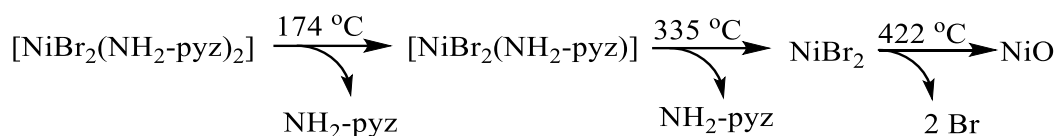
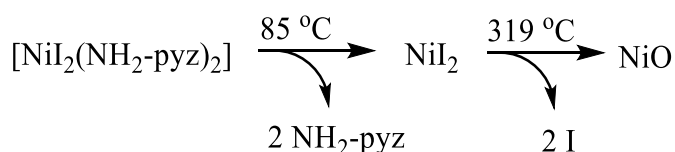
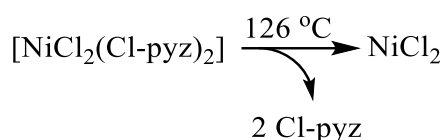
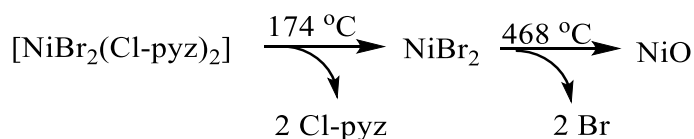


##### Prikaz raspada $[\text{NiCl}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_2]_n$ (2)



##### Prikaz raspada $[\text{NiBr}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_4]$ (3)



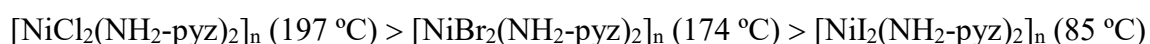
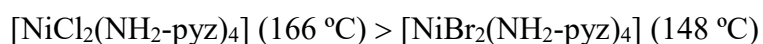
Prikaz raspada  $[\text{NiBr}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_2]_n$  (4)Prikaz raspada  $[\text{NiI}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_2]_n$  (5)Prikaz raspada  $[\text{NiCl}_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$  (6)Prikaz raspada  $[\text{NiBr}_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$  (7)

Nakon eliminacije pirazinskih liganada kod kloridnih kompleksa (**1**, **2**, **6**) zaostaje niklov(II) klorid koji se zbog svoje termičke stabilnosti do temperature završetka eksperimenta (600 °C) ne prevede u potpunosti u NiO. Iz mase nastalog NiCl<sub>2</sub> moguće je izračunati udio nikla u priređenim spojevima. Konačan produkt raspada spojevi **3**, **4**, **5** i **7** je NiO, a nastaje nakon eliminacije pirazinskih liganada i halogenidnih iona. Iz mase NiO moguće je za ove spojeve izračunati maseni udio nikla. Vidljivo je dobro poklapanje računatih i eksperimentalnih vrijednosti (Tablica 10). Odstupanje se može uočiti samo kod spoja **5** jer do temperature završetka eksperimenta sav NiI<sub>2</sub> nije preveden u NiO.

Tablica 9. Rezultati termogravimetrijske analize za pripravljene spojeve nikla(II) s aminopirazinom i klorpirazinom.

Spoj	Temperaturno područje / °C	Gubitak mase / %	$w_{\text{rač}}(\text{NH}_2\text{-pyz})$ , $w_{\text{rač}}(\text{Cl-pyz}) / \%$
[NiCl <sub>2</sub> (NH <sub>2</sub> -pyz) <sub>4</sub> ] (1)	166–240	36,5	74,6
	240–291	18,1	
	387–444	18,1	
[NiCl <sub>2</sub> (NH <sub>2</sub> -pyz) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (2)	197–282	30,4	59,5
	368–441	30,7	
[NiBr <sub>2</sub> (NH <sub>2</sub> -pyz) <sub>4</sub> ] (3)	148–222	32,0	63,5
	224–294	15,8	
	380–541	35,3	
[NiBr <sub>2</sub> (NH <sub>2</sub> -pyz) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (4)	174–285	24,2	46,5
	335–422	26,2	
	422–592	28,1	
[NiI <sub>2</sub> (NH <sub>2</sub> -pyz) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (5)	85–318	38,2	37,8
	319–455	38,4	
[NiCl <sub>2</sub> (Cl-pyz) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (6)	126–293	62,5	63,9
[NiBr <sub>2</sub> (Cl-pyz) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (7)	174–268	49,8	51,2
	468–552	29,2	

Termička stabilnost priređenih spojeva ovisi o jakosti veze Ni–N te o jačini nekovalentnih interakcija. Činjenica da su kod kloridnih kompleksa s aminopirazinom opažene najviše temperature početka raspada ukazuje na jače vodikove veze u kristalnim strukturama spojeva s niklovim(II) kloridom. Termičku stabilnost ovih spojeva možemo prikazati sljedećim nizovima:



Tablica 10. Eksperimentalni ( $w_{\text{eksp}}$ ) i računati ( $w_{\text{rač}}$ ) udio nikla u pripremljenim spojevima.

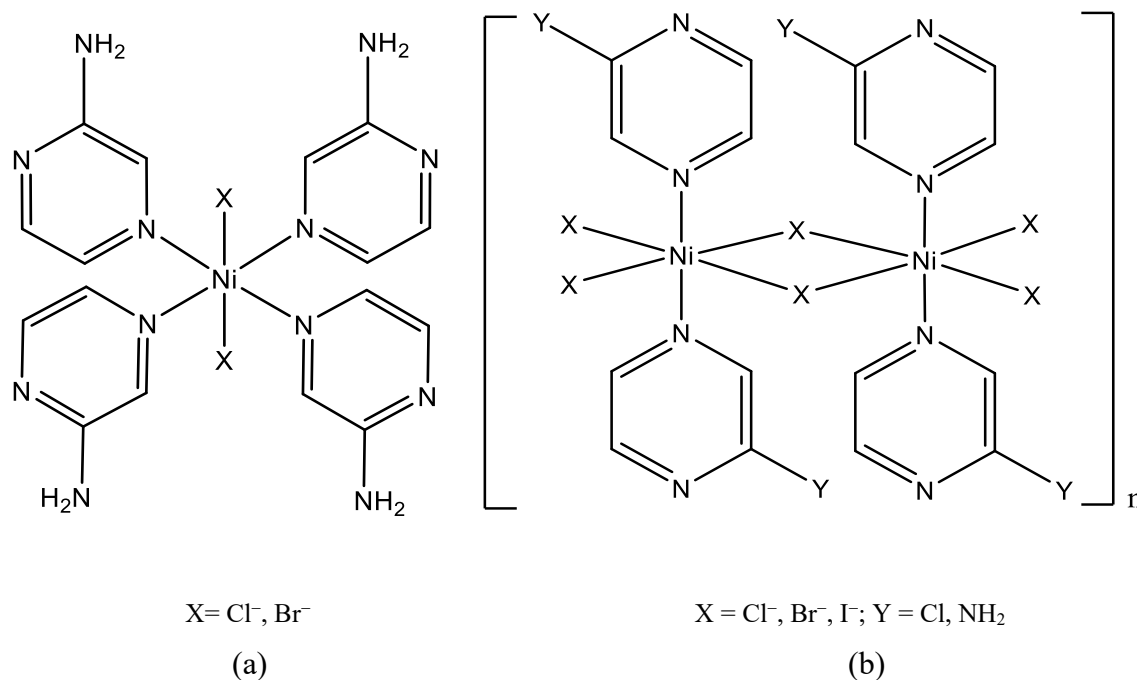
Spoj	$w_{\text{eksp}}(\text{Ni}) / \%$	$w_{\text{rač}}(\text{Ni}) / \%$
$[\text{NiCl}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_4]$ (1)	11,3	11,5
$[\text{NiCl}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_2]_n$ (2)	16,7	18,4
$[\text{NiBr}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_4]$ (3)	10,6	9,8
$[\text{NiBr}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_2]_n$ (4)	15,7	14,4
$[\text{NiI}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_2]_n$ (5)	15,8	11,7
$[\text{NiCl}_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$ (6)	17,1	16,4
$[\text{NiBr}_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$ (7)	15,3	13,1

#### 4.6. Pretpostavljena struktura niklovih(II) spojeva

Za spojeve **2** – **7** nije bilo moguće pripremiti jedinične kristale te je u svrhu predviđanja njihove strukture napravljena detaljna pretraga kristalografske baze podataka, Cambridge Structural Database (CSD). Eksperimentalno dobiveni podatci su uspoređeni s onima koji su za slične spojeve poznati iz literature.

Difraktogram praha spoja **3** je uspoređen s generiranim difraktogramom praha strukturno okarakteriziranog spoja **1** te je zaključeno da oba spoja imaju jednaku kristalnu strukturu u kojoj su na niklov(II) ion vezana 4 aminopirazinska liganda i dva halogenidna iona (Slika 28a).

Na temelju analize eksperimentalnih rezultata te usporedbom s ranije strukturno okarakteriziranim spojevima  $\text{CuCl}_2(\text{Cl-pyz})_2$ <sup>21</sup> i  $[\text{ZnCl}_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$ <sup>12</sup> za spojeve **6** i **7** može se pretpostaviti polimerna struktura prikazana na slici 28b. Slična struktura se može pretpostaviti i za spojeve **2**, **4** i **5**. Polimerni lanci nastaju prenosnim vezanjem halogenidnih iona, a oni se dalje u kristalnoj strukturi povezuju nekovalentnim interakcijama. Vrlo slaba topljivost ovih spojeva ide u prilog pretpostavljenoj polimernoj strukturi.



Slika 28. Pretpostavljene strukture spojeva.



## § 5. ZAKLJUČAK

- Istražene su reakcije niklova(II) klorida heksahidrata, niklova(II) bromida monohidrata s aminopirazinom i klorpirazinom te reakcije niklova(II) jodida s aminopirazinom.
- Pripravljene su sljedeći spojevi nikla(II)  $[\text{NiCl}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_4]$  (**1**),  $[\text{NiCl}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_2]_n$  (**2**),  $[\text{NiBr}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_4]$  (**3**),  $[\text{NiBr}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_2]_n$  (**4**),  $[\text{NiI}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_2]_n$  (**5**),  $[\text{NiCl}_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$  (**6**),  $[\text{NiBr}_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$  (**7**).
- Reakcije niklova(II) soli s derivatima pirazina provedene su u otopini (sobna temperatura i solvotermalni uvjeti) te mehanokemijski.
  - Voda kao otapalo pogoduje kod reakcija s aminopirazinom nastanku spojeva **1** i **3** u kojima se niklov(II) halogenid i aminopirazin nalaze stehiometrijskom omjeru 1:4. Kod reakcija s klorpirazinom spojeve 1:4 stehiometrije nije bilo moguće izolirati.
  - Kao rezultat reakcija provedenih u etanolu dobiveni su spojevi 1:2 stehiometrije.
  - Mehanokemijskom sintezom se iz reakcija niklova(II) klorida i niklova(II) bromida s aminopirazinom dobivaju spojevi 1:4 stehiometrije. Produkti mehanokemijskih reakcija niklova(II) jodida s aminopirazinom te niklova(II) klorida i bromida s klorpirazinom su spojevi 1:2 stehiometrije.
  - Najbolji prinosi reakcija dobiveni su mehanokemijskom sintezom.
- Svi spojevi su okarakterizirani kemijskom analizom, infracrvenom spektroskopijom, termogravimetrijskom analizom i difrakcijom rentgenskog zračenja na praškastom uzorku.
- Spoju  $[\text{NiCl}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_4]$  (**1**) je rentgenskom strukturnom analizom određena kristalna i molekulska struktura. U strukturi spoja nalazimo monomerne molekule u kojima je niklov(II) atom oktaedarski koordiniran s 4 molekule aminopirazina vezana preko dušikova atoma pirazinskog prstena te s dva kloridna iona. Monomerne molekule se u kristalnoj strukturi vodikovim vezama povezuju u supramolekulsku 3D-mrežu. Na temelju eksperimentalnih rezultata može se pretpostaviti da spoj  $[\text{NiBr}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_4]$  (**3**) kristalizira na isti način.

- Za kompleksne spojeve 1:2 stehiometrije se pretpostavlja polimerna struktura. Polimerni lanci koji nastaju premosnim vezanjem halogenidnih iona se u kristalnoj strukturi povezuju nekovalentnim interakcijama.
  - Kod spojeva s aminopirazinom su za pakiranje u kristalnoj strukturi zaslužne vodikove veze, a kod spojeva s klorpirazinom halogenske veze.
- Ustanovljena je različita termička stabilnost pripremljenih spojeva. Kod niklovih(II) kompleksa s aminopirazinom termički su najstabilniji kloridni kompleksi, što ukazuje da su vodikove veze u kristalnim strukturama spojeva s  $\text{NiCl}_2$  jače od onih u spojevima s  $\text{NiBr}_2$  i  $\text{NiI}_2$ .

## § 6. LITERATURNI IZVORI

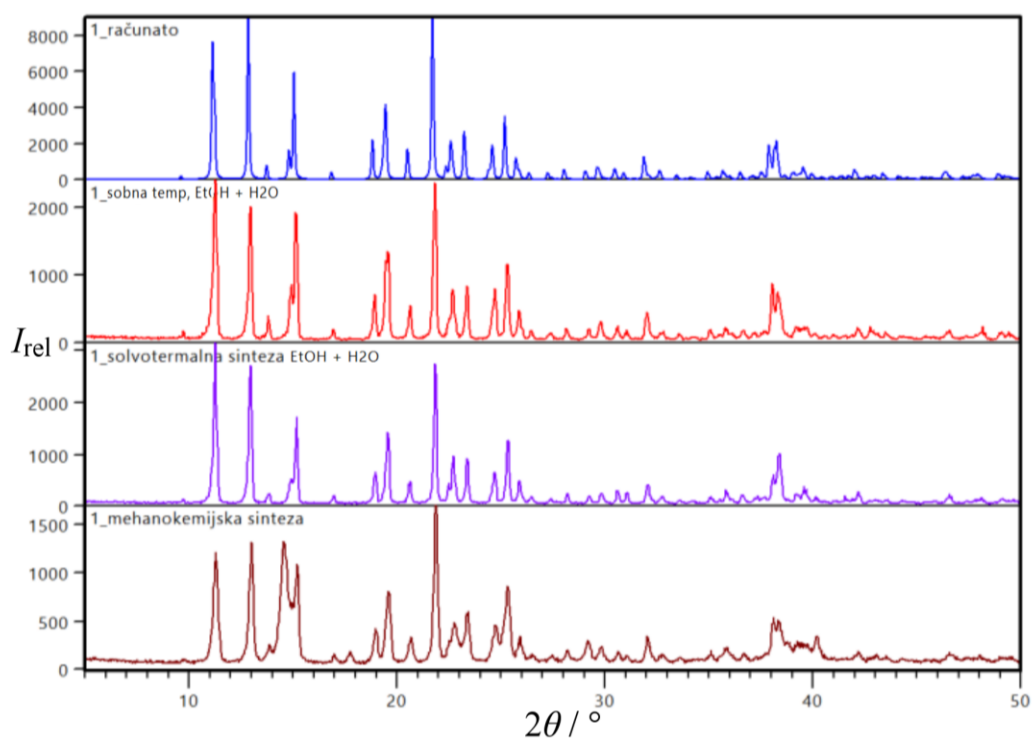
1. G. R. Desiraju, *J. Chem. Sci.* **122** (2010) 667–675.
2. C. B. Aakeröy, M. Baldrighi, J. Desper, P. Metrangolo i G. Resnati, *Chem. Eur. J.* **19** (2013) 16240–16247.
3. F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1980, str. 890–905.
4. S. R. Collinson, M. Schröder u R. B. King, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Vol. 8, Wiley, Waterville, 1994.
5. *Toxicological profile for Nickel*, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, 2005.
6. *Historical statistics for mineral and material commodities in the United States*, U.S. Geological Survey, Reston, 2015.
7. C. E. Housecroft, A. L. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson Education Limited, Chichester, 2008, str. 630–634.
8. U. Müller, *Inorganic Structural Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, 2006, str. 80.
9. P. Patnaik, *Handbook of Inorganic Chemicals*, McGraw–Hill, New York, 2003, str. 605–623.
10. G. Brauer, *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, Academic Press, London, 1963, str. 269.
11. G. B. Barlin, *The Chemistry of Heterocyclic compounds*, John Wiley & Sons, New York, 1982, str. 11.
12. J. A. Joule, K. Mills, *Heterocyclic Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, 2010, str. 249–252.
13. D. J. Brown u E. C. Taylor i P. Wipf, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Vol. 58, John Wiley & Sons, New York, 2002, str. 266.
14. W. Kang, L. Huo, S. Gao, S. W. Ng, *Acta Cryst.* **E65** (2009) 1502.
15. W. Kang, L. Huo, S. Gao, S. W. Ng, *Acta Cryst.* **E65** (2009) 1503.
16. S. Gao, S. W. Ng, *Acta Cryst.* **E67** (2011) 1049–1050.

17. M. A. S. Goher, F. A. Mautner, B. Sodin, B. Bitschnau, *J. Mol. Struct.* **879** (2008) 96–101.
18. S. Pagola, R. D. Pike, K. deKrafft, T. A. Tronic, *Acta Cryst.* **C64** (2008) 134–136.
19. S. Wöhlert, C. Näther, *Inorg. Chim. Acta* **406** (2013) 194–203.
20. G. Bhosekar, I. Jeß, N. Lehnert, C. Näther, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008** (2008) 605–611.
21. S. N. Herringer, A. J. Longendyke, M. M. Turnbull, C. P. Landee, J. L. Wikaira, G. B. Jameson, S. G. Telfer, *Dalton Trans.* **39** (2010) 2785–2797.
22. S. Wöhlert, C. Näther, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013** (2013) 2528–2537.
23. E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, D. J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.* **83** (2011) 1637–1641.
24. C. B. Aakeröy, N. C. Schultheiss, A. Rajbanshi, J. Desper, C. Moore, *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) 432–441.
25. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** (2011) 52–59.
26. G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **116** (4) (2016) 2478–2601.
27. A. Priimagi, G. Cavallo, P. Metrangolo, G. Resnati, *Acc. Chem. Res.* **46** (2013) 2686–2695.
28. D. Braga, S. L. Giaffreda, F. Grepioni, A. Pettersen, L. Maini, M. Curzi, M. Polito, *Dalton Trans.* **10** (2006) 1249–1263.
29. S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 413–447.
30. T. Friščić, D. G. Reid, I. Halasz, R. S. Stein, R. E. Dinnebier, M. J. Duer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 712–715.
31. A. Rabenau, *Angew. Chem. Int. Eng. Ed.* **24** (1985) 1026–1040.
32. S. H. Feng i G. H. Li u R. Xu i Y. Xu, *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, Elsevier, Kidlington, 2017, str. 73.
33. Z. Popović, *Infracrvena spektroskopija*, skripta za internu upotrebu, Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, PMF, Zagreb, 2016.
34. D. A. Skoog, F. J. Holler i S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, Brooks Cole, Belmont, 2006, str. 470–472.

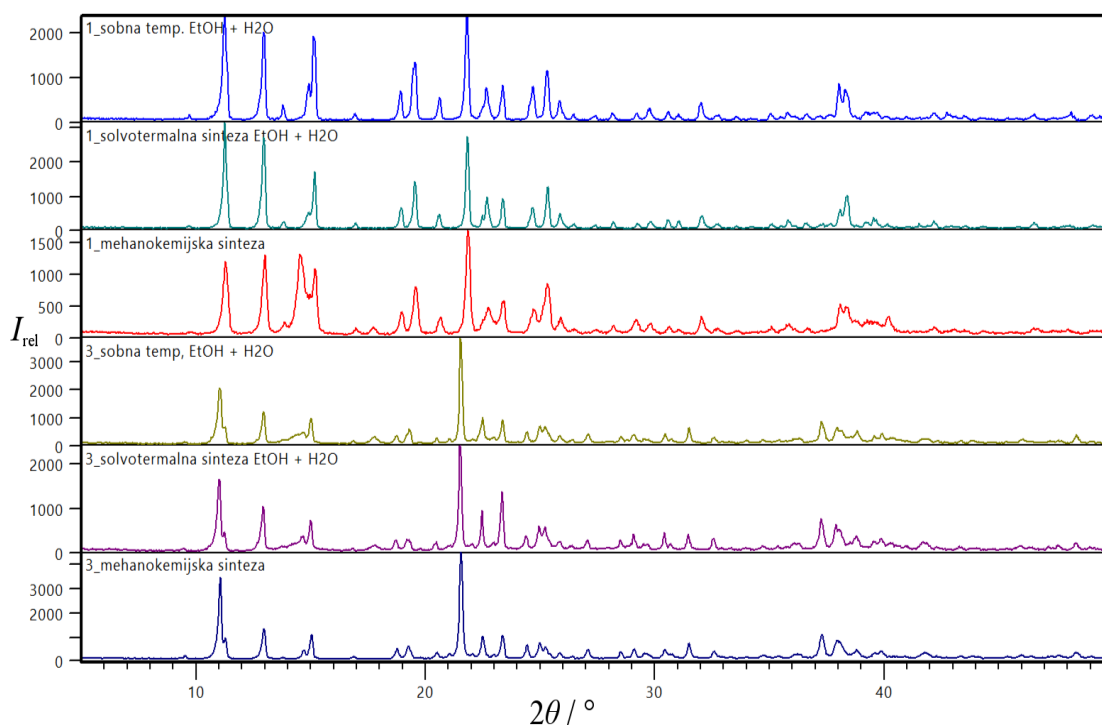
35. P. Gabbott, *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Blackwell Publishing, Singapur, 2008, str. 87–118.
36. B. Fultz, J. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, Springer–Verlag, Berlin, Heidelberg, 2013, str. 289–348.
37. B. Prugovečki, E. Meštrović, Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku, skripta za internu upotrebu, Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, PMF, Zagreb, 2011.
38. C. F. Macrae, P. R. Edginton, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **39** (2006) 453–457.
39. X'Pert Software Suite, Version 1.3e, Pananalytical B. V., Almelo, 2001.
40. T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König, G. Nénert, *The HighScore suite, Powder Diffraction*, **29** S2 (2014) 13–18.
41. STARe Software V.14.00, MettlerToledo GmbH, 2015.
42. M. Borovina, *usmeno priopćenje*

## § 7. DODATAK

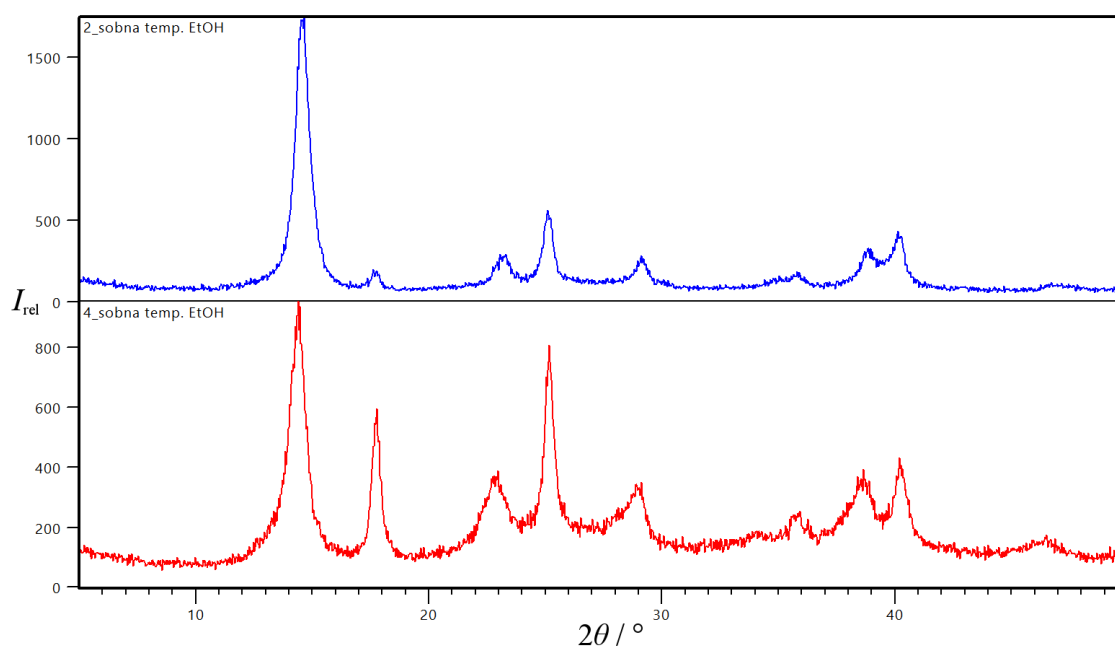
### 7.1. Difraktogrami praškastih uzoraka



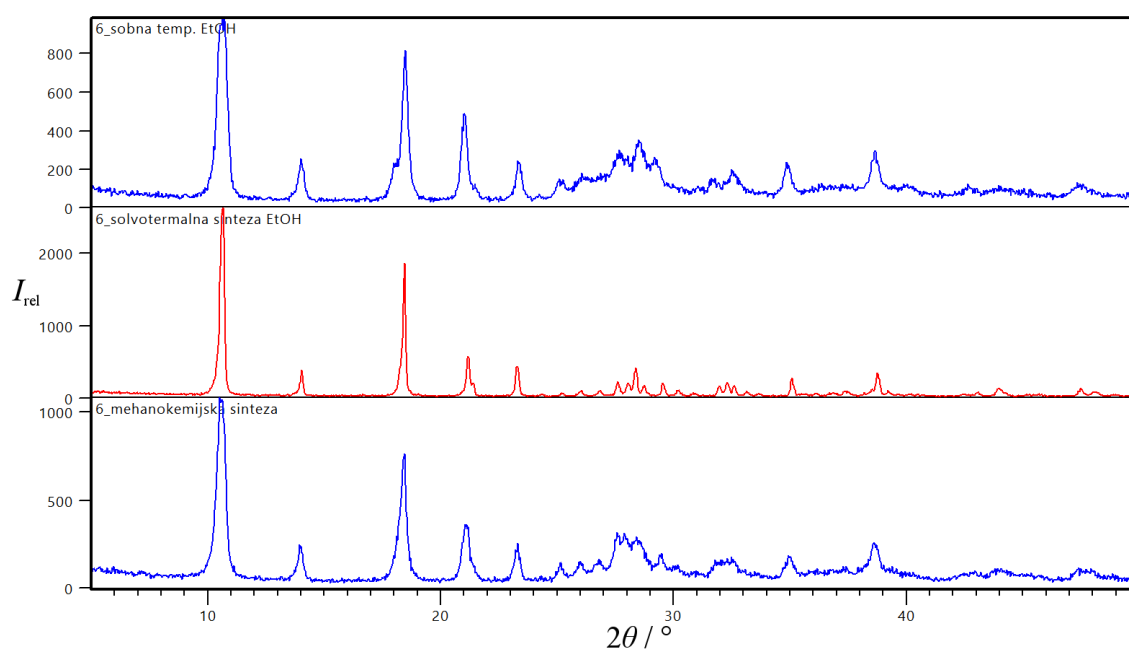
Slika 29. Usporedba difraktograma praha uzoraka spoja **1** s difraktogramom računatim na temelju podataka dobivenih rentgenskom strukturnom analizom.



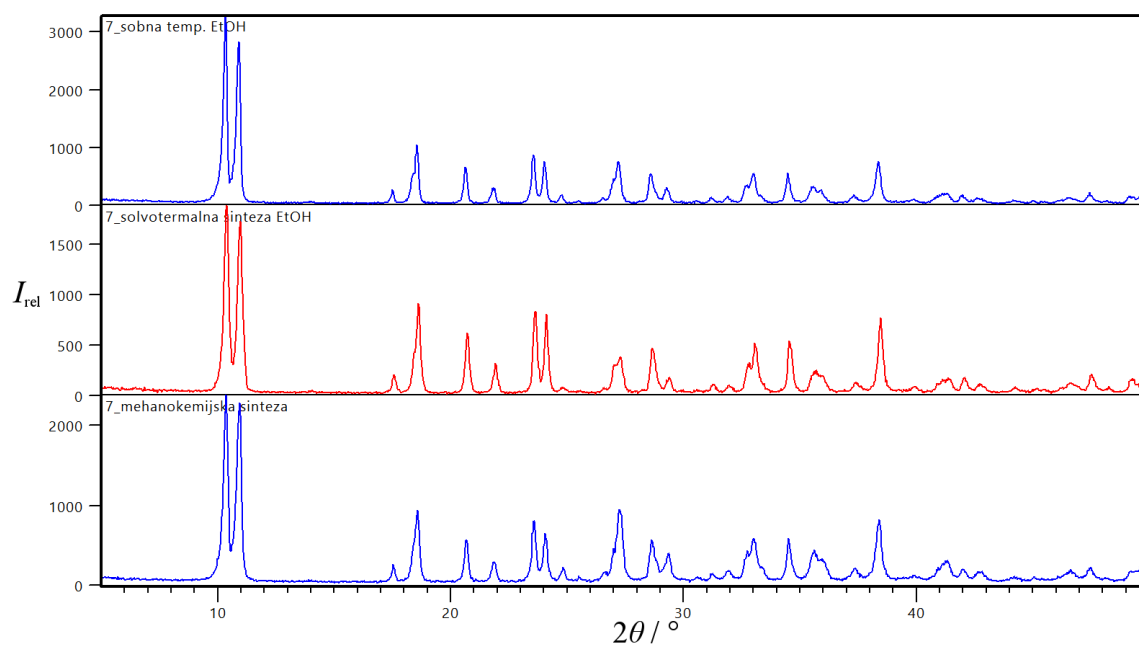
Slika 30. Usporedba difraktograma praha spojeva  $[\text{NiCl}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_4]$  (1) i  $[\text{NiBr}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_4]$  (3) dobivenih otopinskom, solvotermalnom i mehanokemijskom sintezom.



Slika 31. Usporedba difraktograma praha spojeva 2 i 4.



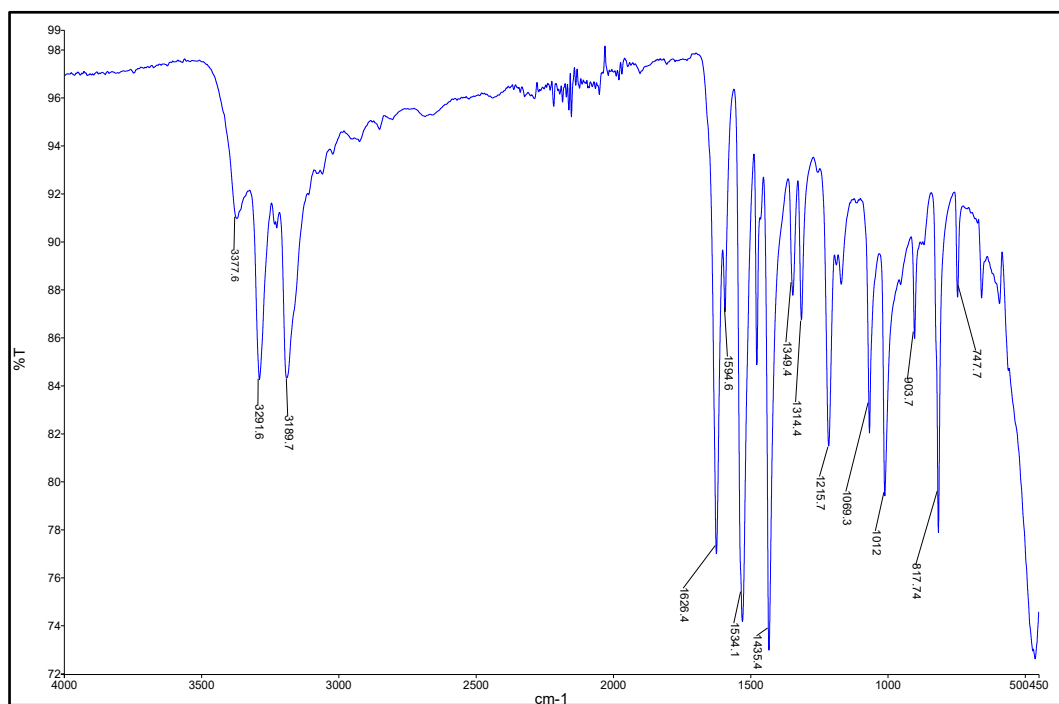
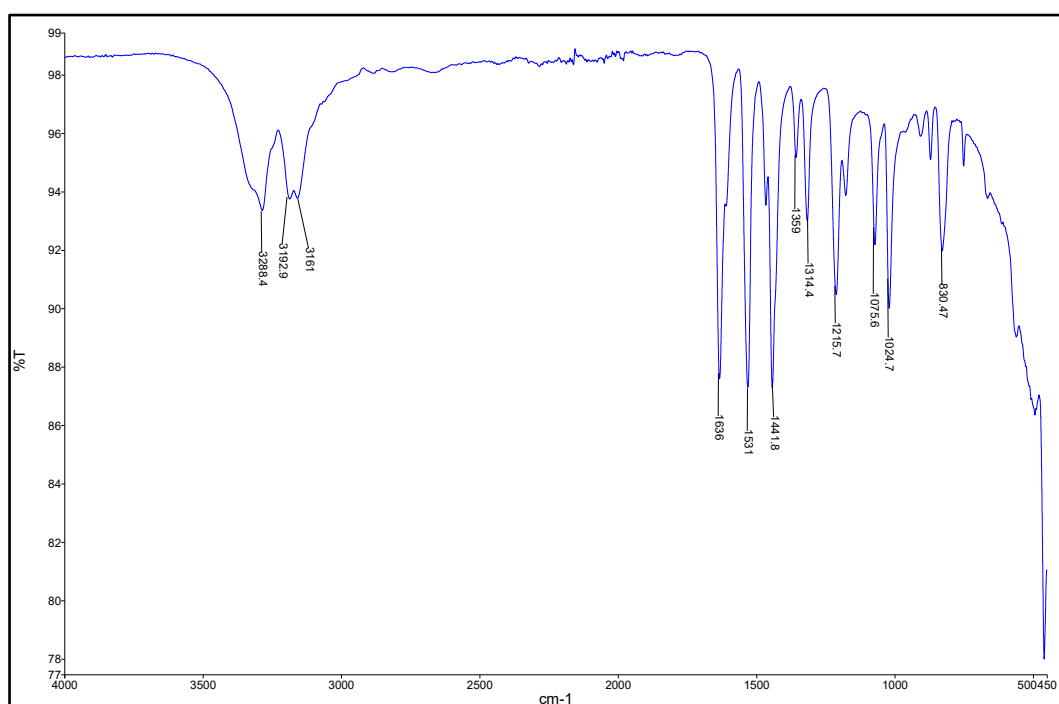
Slika 32. Usporedba difraktograma praha uzoraka spoja 6 dobivenih otopinskom, solvotermalnom i mehanokemijskom sintezom.

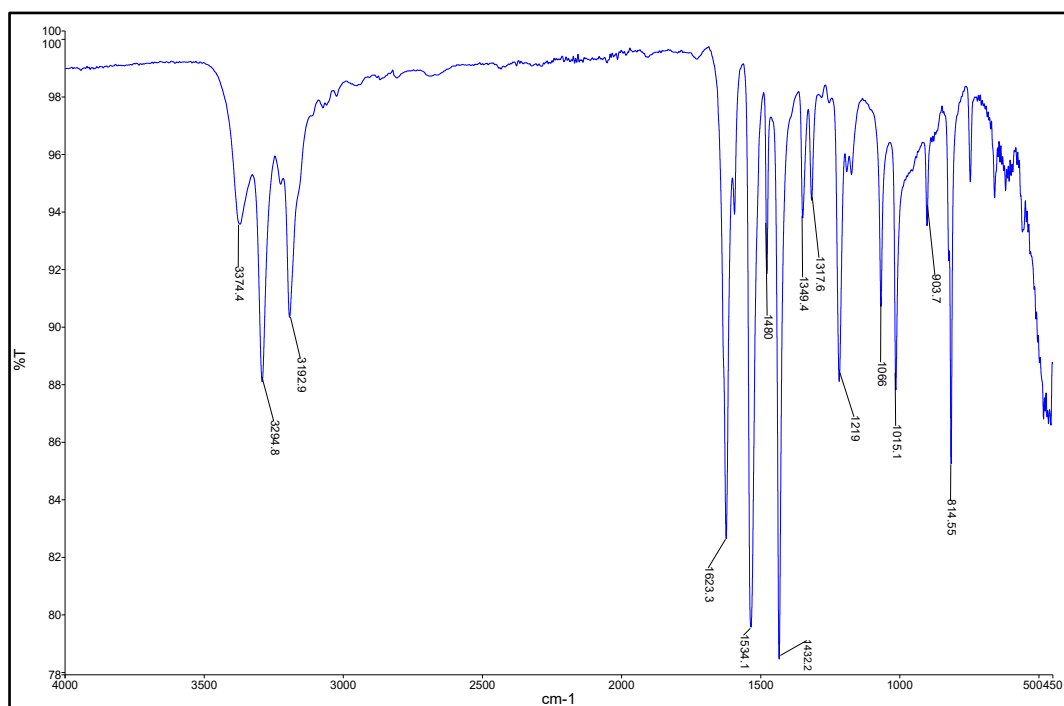
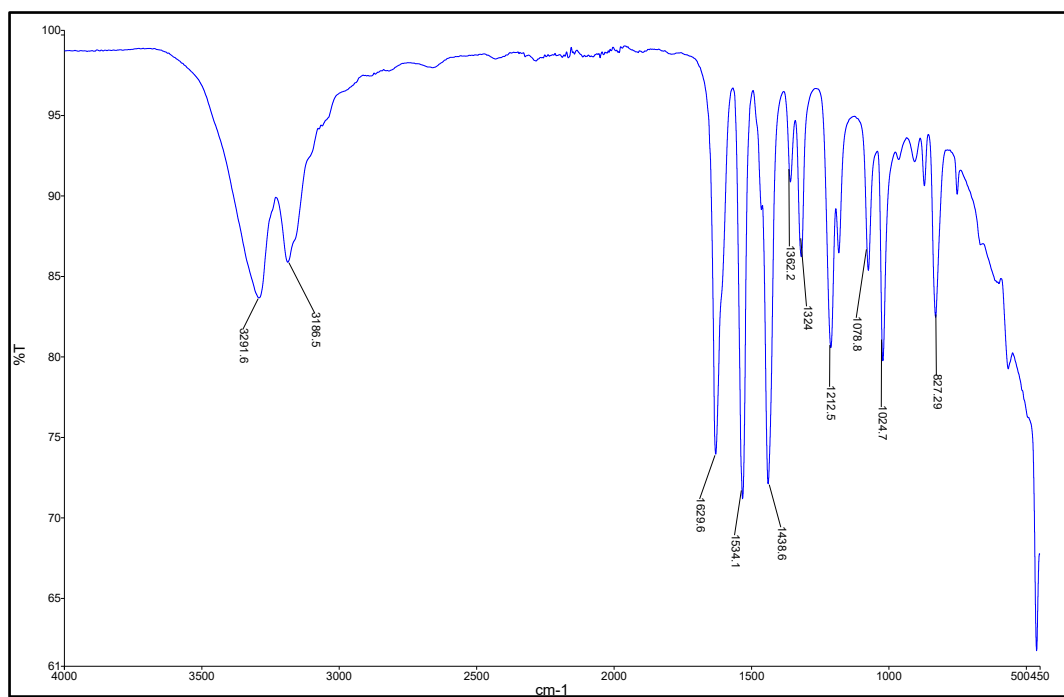


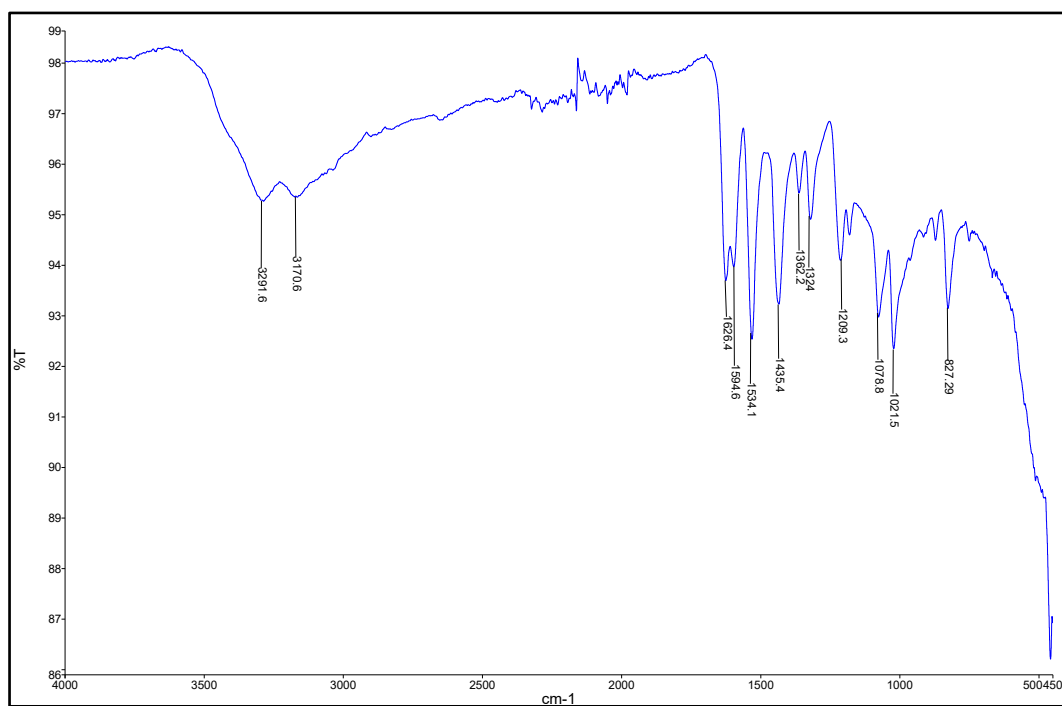
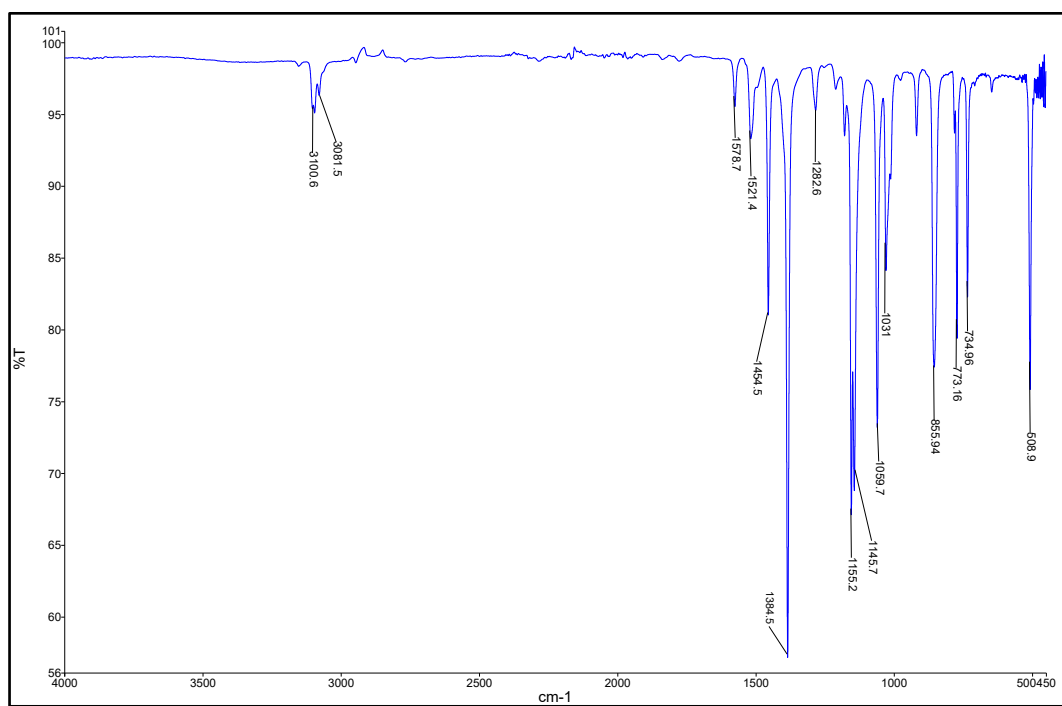
Slika 33. Usporedba difraktograma praha spoja 7 dobivenih otopinskom, solvotermalnom i mehanokemijskom sintezom.

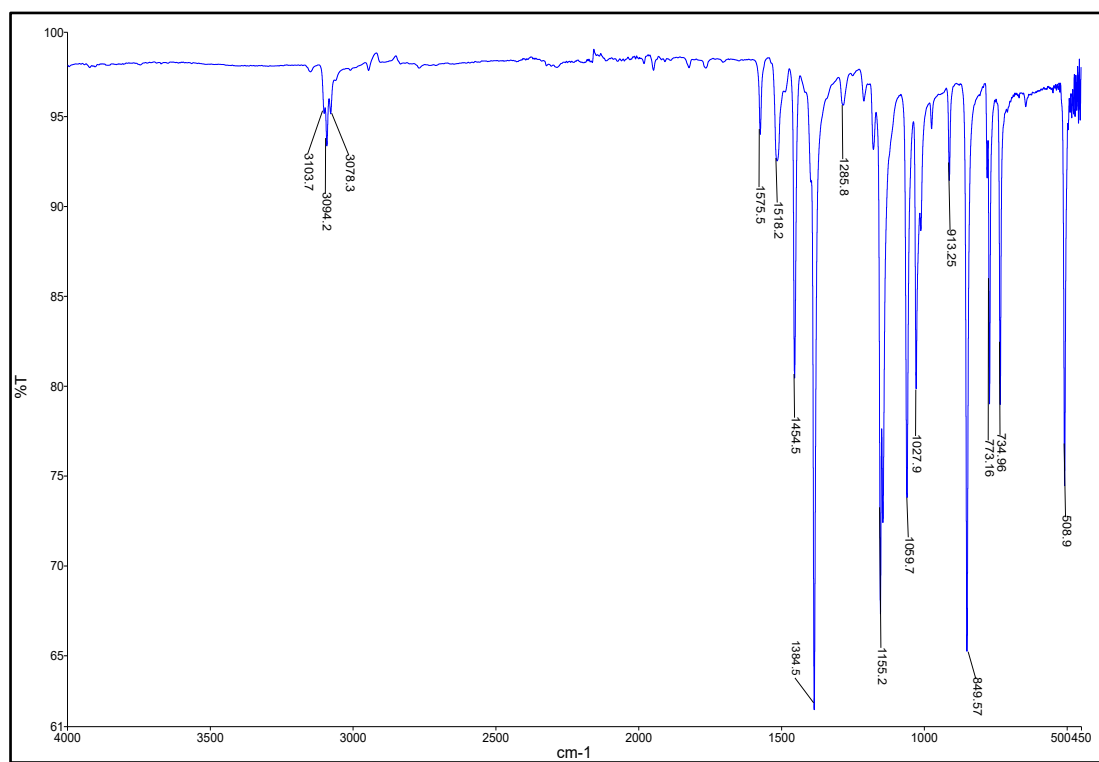


## 7.2. IR spektri

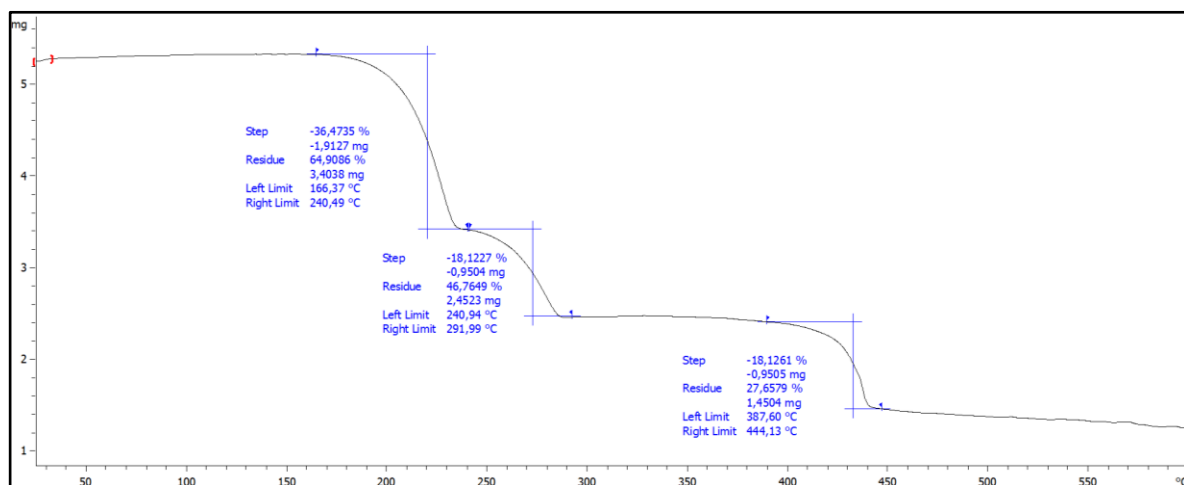
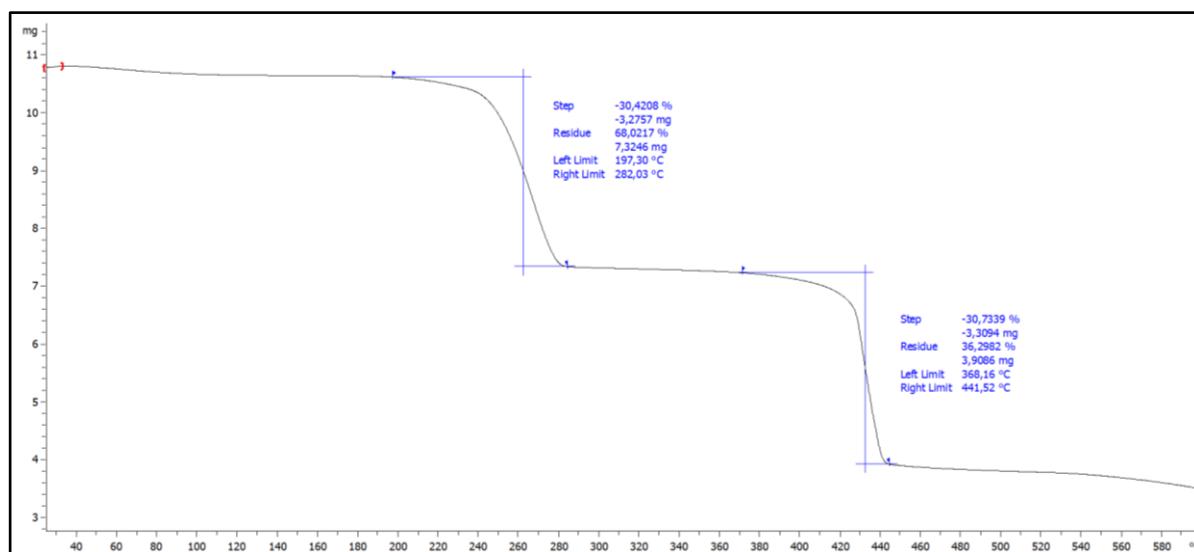
Slika 34. IR spektar spoja  $[\text{NiCl}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_4]$  (1)Slika 35. IR spektar spoja  $[\text{NiCl}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_2]_n$  (2)

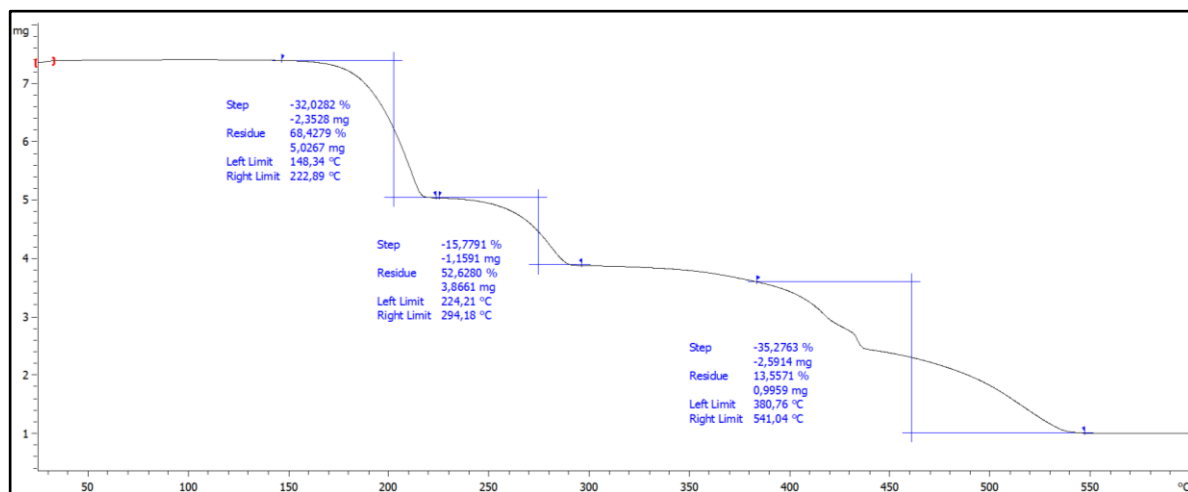
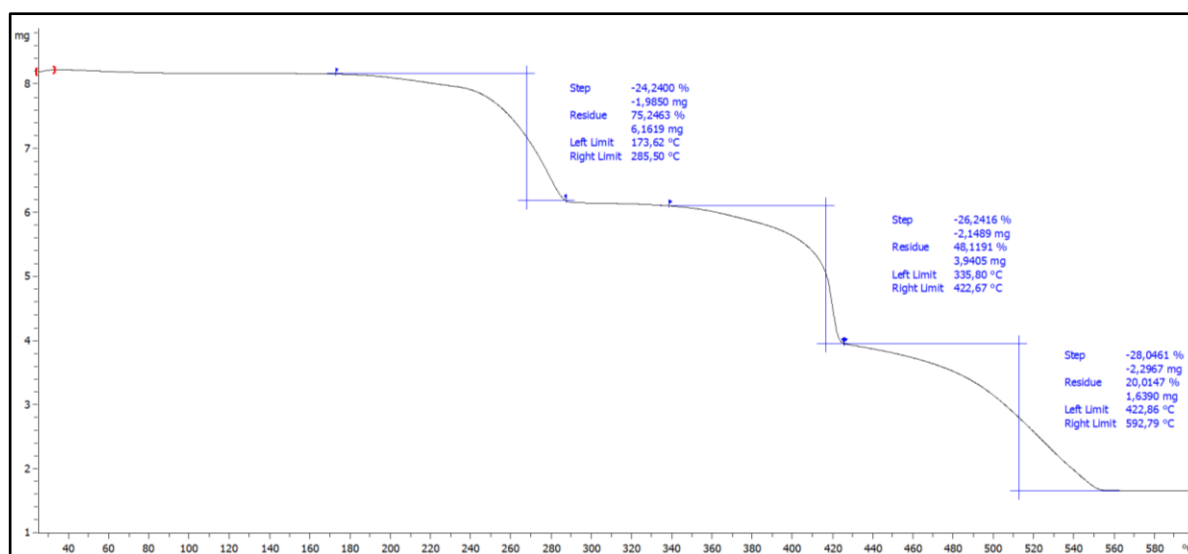
Slika 36. IR spektar spoja  $[\text{NiBr}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_4]$  (3)Slika 37. IR spektar spoja  $[\text{NiBr}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_2]_n$  (4)

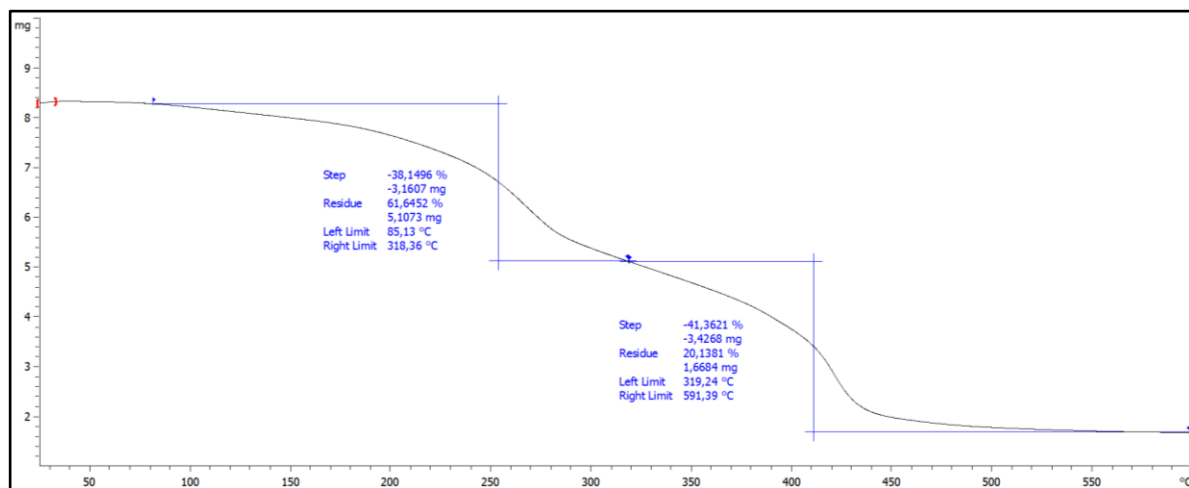
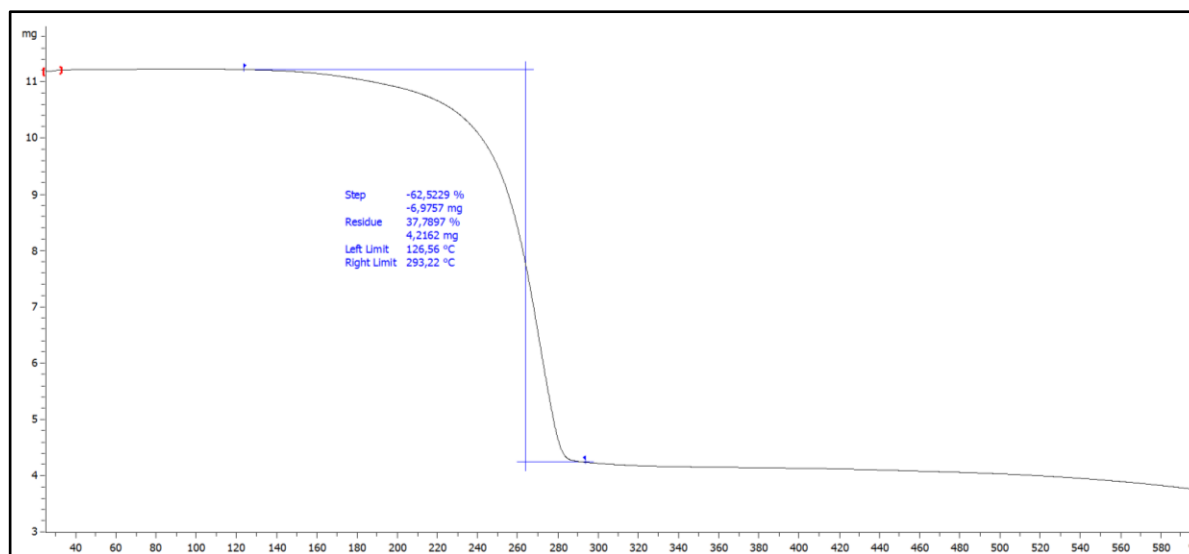
Slika 38. IR spektar spoja  $[\text{NiL}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_2]_n$  (5)Slika39. IR spektar spoja  $[\text{NiCl}_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$  (6)

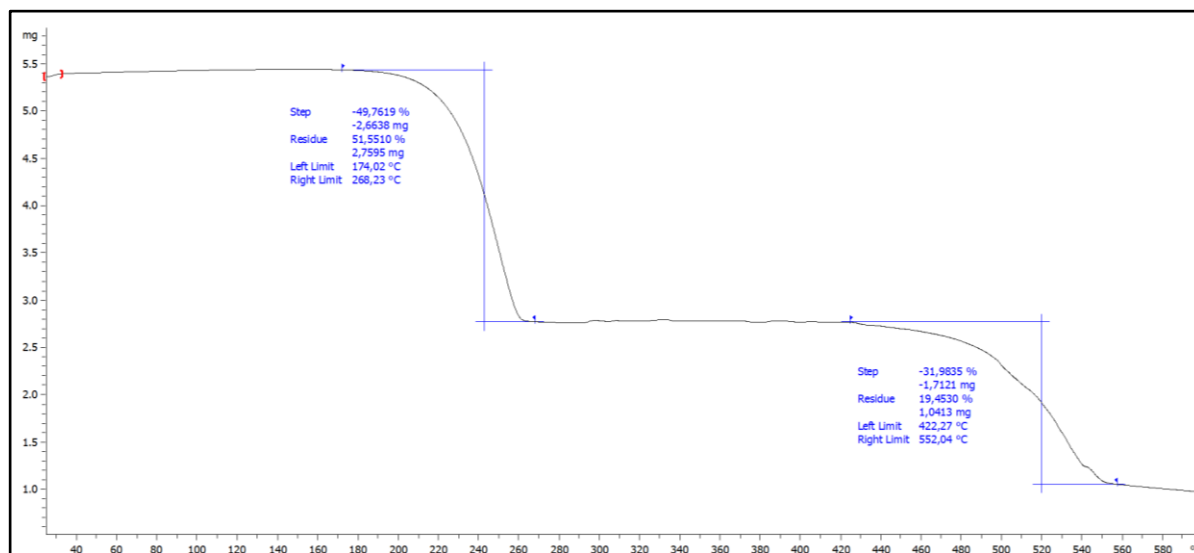
Slika 40. IR spektar spoja  $[\text{NiBr}_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$  (7)

## 7.3. TGA krivulje

Slika 41. TGA krivulja spoja  $[\text{NiCl}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_4]$  (1)Slika 42. TGA krivulja spoja  $[\text{NiCl}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_2]_n$  (2)

Slika 43. TGA krivulja spoja  $[\text{NiBr}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_4]$  (3)Slika 44. TGA krivulja spoja  $[\text{NiBr}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_2]_n$  (4)

Slika 45. TGA krivulja spoja  $[\text{Ni}_2(\text{NH}_2\text{-pyz})_2]_n$  (5)Slika 46. TGA krivulja spoja  $[\text{NiCl}_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$  (6)

Slika 47. TGA krivulja spoja  $[\text{NiBr}_2(\text{Cl-pyz})_2]_n$  (7)



## § 8. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Zorica Kukavica

Datum rođenja: 12. prosinca 1992.

Mjesto rođenja: Bosanski Novi, Bosna i Hercegovina

### Obrazovanje

1999–2007      Osnovna škola Sunja, Sunja

2007–2011      SPOG „Kantakuzina – Katarina Branković“, Zagreb

2011–2015      Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2013.            Otvoreni dani Kemijskog odsjeka

2017.            Otvoreni dani Kemijskog odsjeka

### Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. Ž. Soldin, Z. Kukavica, M. Borovina, M. Đaković, Supramolecular assembly in metal containing architectures - Structural and thermal characterization, 13th Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis - Medicta 2017, Loano, Italija, 24.- 27.09. 2017.