

# Utjecaj nekovalentnih interakcija na strukturu i svojstva koordinacijskih polimera kadmija(II) s halogeniranim piridinima i pirimidinima

---

Popov, Nina

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:895026>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-25**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Nina Popov

**UTJECAJ NEKOVALENTNIH INTERAKCIJA NA  
STRUKTURU I SVOJSTVA KOORDINACIJSKIH  
POLIMERA KADMIJA(II) S HALOGENIRANIM  
PIRIDINIMA I PIRIMIDINIMA**

**Diplomski rad**

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre kemije

Zagreb, 2018.

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

*Željela bih se zahvaliti svojim roditeljima koji, osim što su omogućili moje školovanje, bili su mi ogromna podrška svih ovih godina. Nikada niste izgubili nadu u mene, čak i kada ja jesam.*

*Zahvalila bih se i svojoj mentorici, prof. Željki Soldin, na strpljenju, prenesenom znanju i ugodnoj atmosferi koju je stvorila radeći sa mnom. Bio je pravi užitek biti Vaš student od samog početka pa sve do kraja.*

*Puno hvala mojim prijateljima, onima koji su uz mene još od osnovnoškolskih dana, te novim koje sam stekla u studentskim klupama. Bez vas ništa ne bi bilo isto. Hvala Martini na njenom lektoriranju, bez tebe ovaj rad ne bi bio isti. Hvala na satima i satima razgovora, lijepim riječima, podrške u ključnim situacijama i iskrenom prijateljstvu.*

*Također, hvala mom dečku Jurici, koji je uvijek bio tu za mene čak i kad sam ja bila miljama daleko. Hvala ti što znaš kako sivo pretvoriti u šareno i uvijek mi vratiti osmijeh na lice. ♡*

# 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. Kadmij.....</b>	<b>2</b>
<b>2.2. Kadmijevi(II) halogenidi .....</b>	<b>4</b>
<b>2.3. Piridin i pirimidin .....</b>	<b>6</b>
2.3.1. 5-Brompirimidin.....	8
<b>2.4. Pregled metalnih kompleksa s halogeniranim piridinima i pirimidinima.....</b>	<b>8</b>
2.4.1. Kompleksi kadmija(II) s halogeniranim derivatima piridina .....	8
2.4.2. Kompleksi bakra(I) s 5-brompirimidinom .....	10
2.4.3. Kompleks mangana(II) s 5-brompirimidinom.....	11
<b>2.5. Nekovalentne interakcije.....</b>	<b>13</b>
2.5.1. Vodikova veza .....	13
2.5.2. Halogenska veza .....	14
<b>2.6. Savitljivi kristali .....</b>	<b>15</b>
<b>2.7. Metode sinteze .....</b>	<b>17</b>
2.7.1. Solvotermalna sinteza .....	17
2.7.2. Mehanokemijska sinteza.....	18
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>20</b>
<b>3.1. Materijali .....</b>	<b>20</b>
<b>3.2. Metode identifikacije .....</b>	<b>20</b>
3.2.1. IR spektroskopija.....	20
3.2.2. Difrakcija rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku .....	20
3.2.3. Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku.....	20
3.2.4. Termogravimetrijska analiza .....	21
<b>3.3. Priprava kadmijevih(II) spojeva s 5-brompirimidinom i 3-brompiridinom.....</b>	<b>21</b>
3.3.1. Priprava spojeva $[CdCl_2(5-Brpm)_2]_n$ (1) i $[CdCl_2(5-Brpm)]_n$ (2) .....	22
3.3.2. Priprava spojeva $[CdBr_2(5-Brpm)_2]_n$ (3) i $[CdBr_2(5-Brpm)]_n$ (4).....	23
3.3.3. Priprava spojeva $[CdI_2(5-Brpm)_2]_n$ (5) i $[CdI_2(5-Brpm)]_n$ (6) .....	25
3.3.4. Priprava spojeva $[CdCl_2(3-Brpy)_2]_n$ (7) i $[CdCl_2(3-Brpy)]_n$ (8).....	27
3.3.5. Priprava spojeva $[CdBr_2(3-Brpy)_2]_n$ (9) i $[CdBr_2(3-Brpy)]_n$ (10) .....	28

---

3.3.6. Priprava spojeva $[CdI_2(3-Brpy)_2]_n$ (11) i $[CdI_2(3-Brpy)]_n$ (12) .....	29
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>31</b>
<b>4.1. Sinteza kadmijevih(II) koordinacijskih polimera .....</b>	<b>31</b>
4.1.1. Sinteza kadmijevih(II) kompleksa s 5-brompirimidinom .....	32
4.1.2. Sinteza kadmijevih(II) kompleksa s 3-brompiridinom .....	32
<b>4.2. Infracrvena spektroskopija .....</b>	<b>33</b>
<b>4.3. Rentgenska strukturna analiza .....</b>	<b>34</b>
<b>4.4. Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku .....</b>	<b>37</b>
<b>4.5. Termička analiza .....</b>	<b>41</b>
<b>4.6. Savitljivost kristala .....</b>	<b>44</b>
<b>4.7. Pretpostavka strukture spojeva tipa B .....</b>	<b>47</b>
<b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>48</b>
<b>§ 6. LITERATURNI IZVORI .....</b>	<b>50</b>
<b>§ 7. DODATAK .....</b>	<b>VIII</b>
<b>§ 8. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>XVIII</b>



Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Kemijски odsjek

Diplomski rad

## SAŽETAK

### UTJECAJ NEKOVALENTNIH INTERAKCIJANA STRUKTURU I SVOJSTVA KOORDINACIJSKIH POLIMERA KADMIJA(II) S HALOGENIRANIM PIRIDINIMA I PIRIMIDINIMA

Nina Popov

Ispitana je mogućnost pripreme koordinacijskih polimera kadmijevih(II) halogenida s 5-brompirimidinom (5-Brpm) i 3-brompiridinom (3-Brpy). Pripremljeni su sljedeći spojevi  $[\text{CdCl}_2(5\text{-Brpm})_2]_n$  (**1**),  $[\text{CdCl}_2(5\text{-Brpm})]_n$  (**2**),  $[\text{CdBr}_2(5\text{-Brpm})_2]_n$  (**3**),  $[\text{CdBr}_2(5\text{-Brpm})]_n$  (**4**),  $[\text{CdI}_2(5\text{-Brpm})_2]_n$  (**5**),  $[\text{CdI}_2(5\text{-Brpm})]_n$  (**6**),  $[\text{CdCl}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$  (**7**),  $[\text{CdCl}_2(3\text{-Brpy})]_n$  (**8**),  $[\text{CdBr}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$  (**9**),  $[\text{CdBr}_2(3\text{-Brpy})]_n$  (**10**),  $[\text{CdI}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$  (**11**) i  $[\text{CdI}_2(3\text{-Brpy})]_n$  (**12**). Spojevi su okarakterizirani kemijskom analizom, infracrvenom spektroskopijom, difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku i metodama termičke analize (TGA/SDTA). Spojevima **1**, **3** i **5** je rentgenskom strukturnom analizom određena molekulska i kristalna struktura. Premosnim vezanjem halogenidnih iona nastaju 1D-koordinacijski polimeri s oktaedarski koordiniranim kadmijevim(II) ionima, koji se vodikovim i halogenskim vezama povezuju u supramolekulsku 3D mrežu. Istražena je mehanički uzrokovana fleksibilnost kristala pripremljenih spojeva. Kristali spojeva **1**, **3** i **7** su kod djelovanja vanjske mehaničke sile pokazali elastična, a kristali spojeva **9** i **11** plastična svojstva.

(71 stranica, 59 slika, 14 tablica, 37 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski jezik)

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: 3-brompiridin, 5-brompirimidin, halogenska veza, kadmij(II), koordinacijski polimeri, savitljivost kristala, vodikova veza

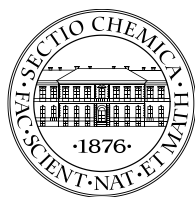
Mentor: izv. prof. dr. sc. Željka Soldin

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Željka Soldin.
2. izv. prof. dr. sc. Vesna Petrović Peroković
3. izv. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić

Zamjena: doc. dr. sc. Marijana Đaković

Datum diplomskog ispita: 23. veljače 2018.



University of Zagreb

Faculty of Science

Department of Chemistry

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### INFLUENCE OF THE NON-COVALENT INTERACTIONS ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF CADMIUM(II) COORDINATION POLYMERS WITH HALOGEN SUBSTITUTED PYRIDINE AND PYRIMIDINE

Nina Popov

The reactions of cadmium(II) halides with 3-bromopyridine and 5-bromopyrimidine were investigated. Following coordination polymers were prepared  $[\text{CdCl}_2(5\text{-Brpm})_2]_n$  (**1**),  $[\text{CdCl}_2(5\text{-Brpm})]_n$  (**2**),  $[\text{CdBr}_2(5\text{-Brpm})_2]_n$  (**3**),  $[\text{CdBr}_2(5\text{-Brpm})]_n$  (**4**),  $[\text{CdI}_2(5\text{-Brpm})_2]_n$  (**5**),  $[\text{CdI}_2(5\text{-Brpm})]_n$  (**6**),  $[\text{CdCl}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$  (**7**),  $[\text{CdCl}_2(3\text{-Brpy})]_n$  (**8**),  $[\text{CdBr}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$  (**9**),  $[\text{CdBr}_2(3\text{-Brpy})]_n$  (**10**),  $[\text{CdI}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$  (**11**) and  $[\text{CdI}_2(3\text{-Brpy})]_n$  (**12**). All compounds were characterized by chemical analysis, infrared spectroscopy, X-ray diffraction and thermal analysis (TGA/SDTA). Single crystal X-ray structure determination of the compounds **1**, **3** and **5** revealed 1D-coordination polymers comprised of halide-bridged Cd(II) octahedra. The building units are assembled into supramolecular 3D frameworks via a combination of hydrogen and halogen bonds. Mechanically induced flexibility of the crystals was investigated. Crystals of the compounds **1**, **3** and **7** showed elastic and crystals of the compounds **7** and **11** plastic properties.

(71 pages, 59 figures, 14 tables, 37 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: 3-bromopyridine, 5-bromopyrimidine, cadmium(II), coordination polymers, halogen bond, hydrogen bond, flexible crystals

Mentor: Dr. Željka Soldin, Assoc. Prof.

Reviewers:

1. Dr. Željka Soldin, Assoc. Prof
  2. Dr. Vesna Petrović Peroković, Assoc. Prof
  3. Dr. Iva Juranović Cindrić, Assoc. Prof
- Substitute: Dr. Marijana Đaković, Assist. Prof

Date of exam: February 23<sup>rd</sup> 2018.



## § 1. UVOD

Dizajniranje i sinteza kristalnih tvari željenih fizikalnih i kemijskih svojstava predstavlja temelj istraživanja u kristalnom inženjerstvu.<sup>1,2</sup> Svojstva tvari u čvrstom stanju nisu povezana samo s njihovim sastavom već i s načinom na koji se gradbene jedinice slažu te međusobno povezuju u kristalu. Izučavanje supramolekulskih interakcija dobro je poznato kod udruživanja organskih molekula dok je kod metalo-organskih spojeva vezano uz:

- istraživanje tvari građenih od 0D gradbenih jedinica koje se u kristalnoj strukturi međusobno povezuju nekovalentnim interakcijama;
- istraživanje tvari čija se kristalna struktura temelji i na koordinacijskoj vezi (1D- ili 2D-koordinacijski polimeri) i na puno slabijim nekovalentnim interakcijama.

Osim vodikove veze koja je predmet znanstvenih istraživanja dugi niz godina, u posljednjih je desetak godina uočen pojačani interes za izučavanje halogenskih veza. Uloga halogenskih veza dobro je poznata kod udruživanja organskih molekula dok je kod metalo-organskih spojeva još uvijek bitno manje istražena.

U svrhu istraživanja supramolekulskog udruživanja koordinacijskih polimera priređeni su kompleksi kadmijevih(II) halogenida s 3-brompiridinom i 5-brompirimidinom. Na temelju dosadašnjih istraživanja pretpostavljeno je da će  $\text{Cd}^{2+}$ -kationi u strukturi ovih spojeva biti premošteni halogenidnim anionima te će doći do formiranja jednodimenzijskih lanaca koji će se preko nekovalentnih interakcija (vodikovih i/ili halogenskih veza) povezivati u supramolekulske mreže. Eksperimentalnom dijelu ovog diplomskog rada prethodila je detaljna pretraga literature i baze strukturnih podataka (Cambridge Structural Database - CSD). Ispitani su optimalni uvjeti sinteze i izolacije kadmijevih(II) spojeva. Reakcije su provedene pri sobnoj temperaturi te u solvotermalnim uvjetima. Spojevi su osim klasičnim otopinskim sintetskim tehnikama pripremljeni i mehanokemijski. Svi priređeni kompleksi kadmija(II) okarakterizirani su kemijskom analizom, IR spektroskopijom, metodama termičke analize (TGA/SDTA) te difrakcijom rendgenskih zraka na polikristalnom uzorku. Spojevima za koje su priređeni jedinični kristali dovoljne kvalitete metodama rendgenske strukturne analize određena je kristalna i molekulska struktura. Predmet istraživanja u okviru ovog diplomskog rada bila je i mehanička fleksibilnost priređenih kristala. Ispitano je hoće li odziv na vanjski mehanički podražaj biti pucanje ili elastično odnosno plastično savijanje kristala.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Kadmij

Kadmij kao prijelazni metal *d*-bloka pripada uz cink i živu 12. skupini periodnog sustava elemenata. Elektronska konfiguracija vanjske ljuske kadmija je  $4d^{10}5s^2$ . U prirodi je pronađeno osam stabilnih izotopa kadmija: 106 (1,25 %), 108 (0,89 %), 110 (12,49 %), 112 (24,13 %), 113 (12,22 %), 114 (28,73 %) i 116 (7,49 %).<sup>3</sup> Srebrnobijele je boje i vrlo mekan pa se može lako oblikovati u tanke listiće i izvlačiti u žice. Zbog gustoće koja iznosi  $8,6 \text{ g cm}^{-3}$  možemo ga svrstati u skupinu teških metala. Tali se pri temperaturi od  $321,1 \text{ }^\circ\text{C}$ , a isparava pri  $767 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Pri sobnoj temperaturi kadmij se kao i svi ostali metali osim žive nalazi u čvrstom agregacijskom stanju. Kristalizira po tipu nepravilne guste heksagonske slagaline, gdje je svaki atom kadmija okružen sa šest kadmijevih atoma na kraćoj udaljenosti te sa šest atoma na većoj udaljenosti.<sup>4</sup>

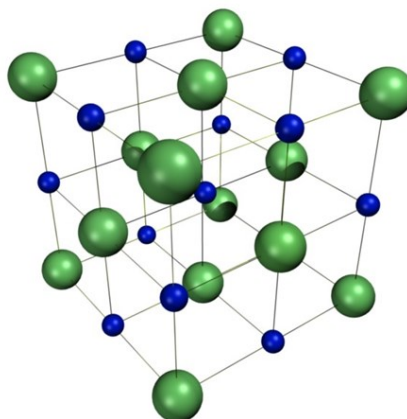
Dobivanje cinka redukcijom cinkova(II) oksida uz pomoć ugljena pri visokoj temperaturi prvi put se spominje i opisuje u Indiji u 13. stoljeću. Izolacija žive iz živinog(II) sulfata te upotreba žive za ekstrakciju drugih metala, spominje se oko 500 godina prije nove ere. Sama se živina ruda cinabarit (eng. *cinnabar*) upotrebljavala kao crveni pigment još tisuću godina ranije. Za razliku od cinka i žive, kadmij se prvi put spominje mnogo kasnije odnosno tek 1817. godine. Tada je u obližnjoj talionici za vrijeme obrade cinkove rude uočena nepoznata tvar žute boje, za koju je F. Stromeyer ustvrdio da se radi o novom elementu kadmiju.<sup>5</sup>

S obzirom na relativno kasno otkriće kadmija, njegova proizvodnja na svjetskoj razini kreće nakon 1920-ih. Ne postoji ruda koja se može koristiti kao početna sirovina već se kadmij u prirodi nalazi u cinkovim ili olovnim rudama. Omjer kadmija i cinka u mineralima može varirati od 1:100 do 1:1000, tako da se kadmij dobiva kao nusprodukt pri preradi cinka ili drugih metala poput bakra i olova. Za ljudski organizam je izrazito toksičan te u niskim koncentracijama može uzrokovati probleme s respiratornim sustavom, dok veće količine dovode do bubrežne disfunkcije. Ostali simptomi trovanja kadmijem su mučnina, glavobolja, probavne smetnje i bol u abdomenu. Letalna doza za miševe jest  $250 \text{ mg kg}^{-1}$ . (ref. 3) Akumulira se u raznim tkivima, mišićima, kostima, bubrezima i jetri. Kroz krv putuje vežući se na skupinu proteina male molekulske mase, metalotioneina, koji zbog velikog broja

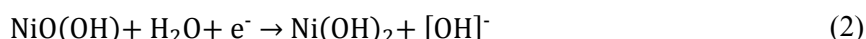
cisteinskih ostataka pogoduju vezanju kako kadmija tako i esencijalnih metala poput bakra i cinka, ali i drugih toksičnih metala. Lako se apsorbira u krv preko respiratornih i probavnih organa, 10 do 50 % inhaliranog kadmija se apsorbira u krvotok, a samo 5 do 10 % putem probavnog trakta. Apsorpcija kroz kožu je također neizbježna kod izlaganja kadmiju. Sve ispod  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$  u krvi se za nepušače smatra normalnim dok su kod pušača moguće veće vrijednosti sve do  $7,6 \mu\text{g L}^{-1}$ , neovisno o prehrani. Prosječna koncentracija u krvi jest  $0,5-1,0 \mu\text{g L}^{-1}$  kod nepušača, dok je kod pušača moguća čak i dvostruko veća koncentracija.<sup>6</sup> U današnje vrijeme kadmijev(II) sulfid se koristi kao žuti pigment za plastiku i razna bojila. Najširu upotrebu ima u nikal-kadmij baterijama, kao stabilizator u polivinil kloridima (kadmijev(II) stearat), za zaštitu drugih metala ili legura poput željeza i čelika. Kadmijev(II) telurid se koristi u solarnim panelima.

Izložen na zraku sporo oksidira, dok uz zagrijavanje nastaje kadmijev(II) oksid. Otapa se u oksidirajućim i neoksidirajućim kiselinama, dok se za razliku od cinka u lužinama ne otapa. Najzastupljenije i najstabilnije oksidacijsko stanje kadmija jest II. U literaturi se mogu pronaći podaci koji ukazuju na moguće nastajanja Cd–Cd veze i formiranje  $[\text{Cd}_2]^{2+}$  kationa. Taljenjem smjese Cd,  $\text{CdCl}_2$  i  $\text{AlCl}_3$  sintetiziran je i izoliran spoj  $\text{Cd}_2[\text{AlCl}_4]$ . Ustanovljeno je da kation  $[\text{Cd}_2]^{2+}$  nije stabilan u vodenim otopinama.<sup>4</sup>

Kadmijev kation,  $\text{Cd}^{2+}$  kao i sam kadmij jest dijamagnetičan zbog sparenih elektrona u *d*-orbitalama. Boje koje krasi njegove spojeve posljedica su prijenosa naboja s liganda na sam metalni kation. Kadmijev(II) oksid,  $\text{CdO}$ , tako može poprimiti boju od žutozelene, smeđe, crvene pa sve do crne.<sup>5</sup> Boja kadmijeva oksida pripisuje se veličini samih čestica, ali i deformaciji kristalne rešetke.  $\text{CdO}$  kristalizira po tipu NaCl. Natrijev klorid kristalizira u kubičnoj slagalini u kojoj se jedna vrsta iona nalazi u vrhovima kocke i u sredini svake plohe (slika 1). Druga vrsta iona se nalazi u središtu kocke te na polovištu svakog brida kocke. Koordinacijski broj kationa i aniona je u strukturi natrijeva klorida 6.

Slika 1. Prikaz jedinične ćelije NaCl. Slika preuzeta<sup>7</sup>.

Kadmijev(II) oksid ne otapa se u vodi i lužinama, već samo u kiselinama. U slabo lužnatom okruženju dolazi do taloženja bijelog  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , koji se otapa samo u koncentriranim lužinama dajući  $[\text{Cd}(\text{OH})_4]^{2-}$ . Kadmijev(II) hidroksid se taloži na anodi u Ni-Cd baterijama. Reakcije do kojih dolazi u ovakvim baterijama prikazane su jednadžbama (1) i (2).



Kadmijev(II) ion je u vodenim otopinama oktaedarski koordiniran i postoji u obliku  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  kompleksnog kationa. Hidratizirani kadmijev kation je akvakiselina te vodena otopina pokazuje kisela svojstva (3).

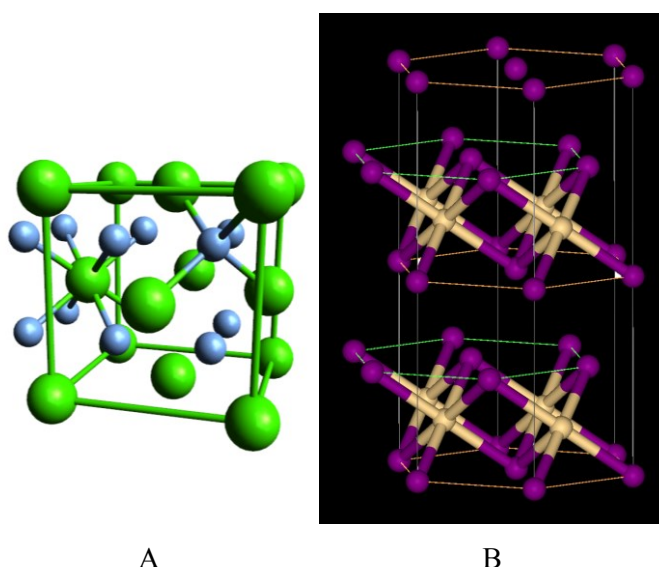


S obzirom na elektronsku konfiguraciju  $\text{Cd}^{2+} 3d^{10}$  (popunjene *d*-orbitale) stereokemija  $\text{Cd}^{2+}$  određena je isključivo njegovom veličinom, elektrostatskim silama i udjelu kovalentnog karaktera u vezi. Koordinacijski broj kadmija(II) u spojevima može biti 4, 5 i 6.<sup>4,8</sup>

## 2.2. Kadmijevi(II) halogenidi

Poznata su sva četiri kadmijeva(II) halogenida. Struktura kadmijeva(II) fluorida se razlikuje od kristalne strukture triju ostalih halogenida. Kadmijev(II) fluorid kristalizira po tipu fluorita,  $\text{CaF}_2$ . Jedinična ćelija spoja je kubična u kojoj se kationi nalaze u vrhovima kocke i u sredini

svake plohe, dok anioni zauzimaju sve tetraedarske šupljine (slika 2A). Svaki je kation u kristalnoj strukturi koordiniran s osam susjednih aniona, dok je svaki anion koordiniran s četiri kationa. Ostali kadmijevi(II) hlogenidi su polimerne molekule te im je struktura slojevita.  $\text{CdBr}_2$  i  $\text{CdI}_2$  kristaliziraju u heksagonskom sustavu te se ovakav strukturni tip i naziva tip  $\text{CdI}_2$ . Kod ovakve se strukture jodidni anioni slažu u heksagonsku gustu slagalinu, dok kadmijev(II) kation zauzima oktaedarske šupljine (slika 2B). Slojevi su međusobno povezani slabim van der Waalsovima, koje su uzrok izraženog cijepanje kristala uzduž ovakvih paralelnih slojeva. U kristalima  $\text{CdI}_2$  slojevi su vidljivi golim okom u obliku tankih listića, dok je kod  $\text{CdCl}_2$  ovo nešto manje izraženo. Polimerni  $\text{CdCl}_2$  kristalizira po tipu guste kubične slagaline.



A

B

Slika 2. Prikaz kristalnih struktura kalcijeva fluorida (fluorita) i kadmijeva(II) jodida. A. prikaz jedinične ćelije  $\text{CaF}_2$  (kalcijevi ioni prikazani zelenom bojom, a fluoridni anioni plavom); B. prikaz dijela slojevite strukture  $\text{CdI}_2$  (kadmijevi atomi prikazani su žutom bojom, a jodidi ljubičastom). Slika 2A preuzeta<sup>9</sup>, a slika 2B preuzeta<sup>10</sup>.

Stabilnost halogenida raste po skupini prema dolje. To se može pripisati činjenici da ion  $\text{Cd}^{2+}$  prema HSAB principu (eng. *hard soft acid basic*) spada u meke metalne centre tj. meke Lewisove kiseline. Zbog svog velikog radijusa, a male gustoće naboja lako se polarizira. Tvrdim kiselinama smatraju se kationi manjeg radijusa te veće gustoće naboja koji nisu polarizabilni poput primjerice  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ . Ligande odnosno Lewisove baze također možemo podijeliti na meke i tvrde. Ion  $\text{F}^-$  zbog malog radijusa i velikog elektronskog afiniteta nije polarizabilan te spada u tvrde baze. Ion  $\text{I}^-$  je meka Lewisova baza jer se zbog većeg radijusa i manjeg afiniteta prema elektronima lako polarizira. Stabilniji kompleksi

nastaju između meke Lewisove kiseline i baze, te analogno između tvrde Lewisove kiseline i baze.

Tablica 1. Tališta i vrelišta kadmijevih(II) halogenida.

Spoj	$t_t / ^\circ\text{C}$	$t_v / ^\circ\text{C}$
CdF <sub>2</sub>	1110	1748
CdCl <sub>2</sub>	560	960
CdBr <sub>2</sub>	568	844
CdI <sub>2</sub> ( $\alpha$ , $\beta$ )	387, 404	481

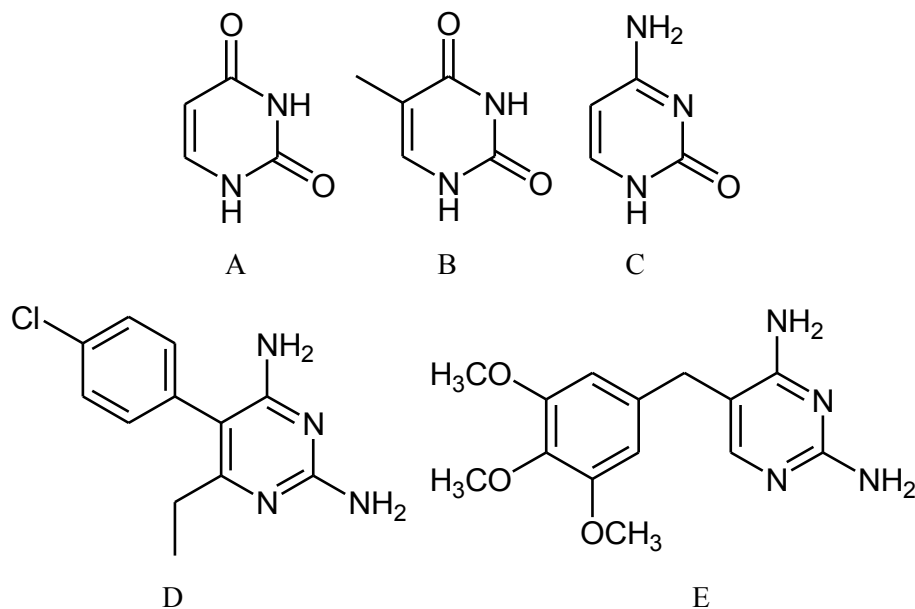
Usporedbom tališta i vrelišta sva četiri kadmijeva(II) halogenida (tablica 1), može se uočiti da CdF<sub>2</sub> ima skoro dvostruko više talište od CdCl<sub>2</sub> i CdBr<sub>2</sub>, što se pripisuje ionskom karakteru u vezi. Kroz skupinu prema dolje talište i vrelište opada kako udio kovalentnog karakteru veze raste. CdCl<sub>2</sub>, CdBr<sub>2</sub> i CdI<sub>2</sub> topljivi su u organskim otapalima, dok CdF<sub>2</sub> nije. Fluoro kompleksi kadmija nisu stabilni u vodi tako da je CdF<sub>2</sub> samo djelomično topljiv u vodi. Ostali halogenidi su topljivi u vodi i formiraju niz stabilnih halogenidnih kompleksa, [CdX<sub>3</sub>]<sup>-</sup> i [CdX<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>).<sup>4</sup>

Sva četiri halogenida mogu se dobiti zagrijavanjem elementarnog kadmija i odgovarajućeg halogenog elementa. Halogenide je moguće prirediti i reakcijom CdO s odgovarajućom halogenovodičnom kiselinom.

### 2.3. Piridin i pirimidin

Piridini i pirimidini se svrstavaju u skupinu heterocikličkih spojeva. Prema IUPAC-u heterociklički spojevi moraju u prstenu sadržavati najmanje dvije vrste atoma.<sup>11</sup> Heterociklički spojevi čine gotovo 2/3 svih organskih spojeva, te ih to čini najvećom skupinom organskih spojeva. Piridin je najbližnji benzenu te sadrži samo jedan dušikov atom, dok se u pirimidinu na položajima 1- i 3- nalaze dušikovi atomi. Ovi spojevi koristili su se još u 13. stoljeću za liječenje malarije. Prvi sintetski lijek za snižavanje temperature i prvi efikasni antibiotik bili su heterociklički spojevi. Danas popularna viagra također pripada istoj skupini organskih spojeva.<sup>12</sup> Derivati pirimidina su vrlo važni biološki spojevi. Uracil, timin i citozin (slika 3A-C) su pirimidinske baze koje su uz još dvije purinske baze adenin i gvanin sastavni dio okosnice deoksiribonukleinske i ribonukleinske kiseline. Derivat pirimidina

možemo naći u vitaminu B1, tiaminu, dok derivat piridina piridoksin nalazimo u vitaminu B6. Osim vrlo važne biološke uloge ovi spojevi pronašli su i svoje mjesto u farmaceutskim preparatima. Pirimetamin i trimetoprim (slika 3D, E), derivati pirimidina se koriste kao kemoterapeutici. Osim toga imaju primjenu u drugim granama medicine.<sup>13</sup>



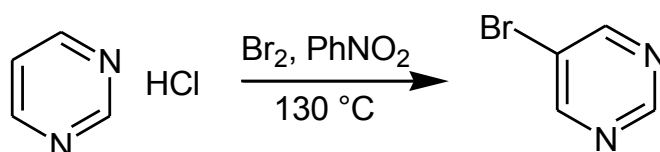
Slika 3. Prikaz molekula uracila (A), timina (B), citozina (C), pirimetamina (D) i trimetoprima (E).

Prema Hückelovom pravilu, planarni konjugirani monociklički sustavi s  $(4n+2)$   $\pi$ -elektrona imaju sparene sve elektrone u veznim orbitalama, iznimno su stabilni i smatraju se aromatičnima. Tako je benzen prema tom pravilu sa svojih 6  $\pi$ -elektrona, aromatičan spoj. Zamjenom jedne ili dviju CH skupina dušikovim atomima ne narušava se planarna struktura i konjugiranost sustava pa ovakvi sustavi i dalje imaju 6  $\pi$ -elektrona te je tako aromatičnost očuvana. Iako aromatičnost ostaje očuvana, uvođenje elektronegativnijeg dušika na mjesto ugljika dovodi do preraspodjele elektronske gustoće. Neki ugljikovi atomi dobivaju parcijalno pozitivni naboj. Tako piridin za razliku od benzena ima stalni dipolni moment i polarna je molekula. Kod pirimidina dolazi do još veće preraspodjele elektronske gustoće. Pirimidin je još slabija baza od piridina,  $pK_a$  vrijednost konjugirane kiseline piridina je 5,5, dok  $pK_a$  vrijednost konjugirane kiseline pirimidina iznosi 1,30.<sup>12</sup> Niža  $pK_a$  vrijednost ukazuje na manju mogućnost protoniranja dušikovog atoma. Kod molekule pirimidina moguće je protoniranje samo jednog dušikovog atoma. Položaji 2-, 4- i 6- pirimidinskog prstena te položaji 1- i 3- piridinskog prstena su zbog smanjene elektronske gustoće reaktivniji i podložniji nukleofilnom napadu. Suprotno ovome položaj 2- na piridinu te položaj 5- na pirimidinu podložniji su elektrofilnom napadu. Vežanje halogenida ili nitro skupine na

položaju 5-, deaktivira ostale položaje te onemogućuje jednostavnu hidrolizu halogenida ili zamjenu amino-skupinom.<sup>13,14</sup>

### 2.3.1. 5-Brompirimidin

5-brompirimidin je blijedo žuta krutina, neugodna mirisa, niskog tališta (75 °C). Reakcijom pirimidin hidroklorida s bromom u nitrobenzenu pri 130 °C nastaje 5-brompirimidin s iskorištenjem i do 85 % (slika 4).<sup>13</sup>



Slika 4. Shematski prikaz reakcije dobivanja 5-brompirimidina (PhNO<sub>2</sub>-nitrobenzen).

## 2.4. Pregled metalnih kompleksa s halogeniranim piridinima i pirimidinima

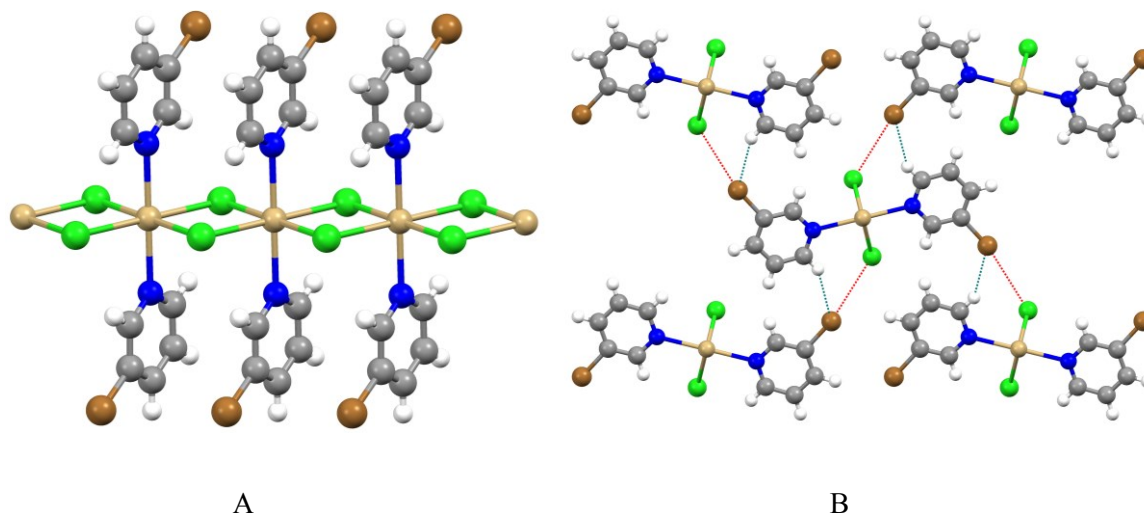
Iz literature je poznato da kadmij(II) preferira formiranje polimernih lanaca u kojima se Cd<sup>2+</sup>-ioni povezuju preko halogenidnih mostova, a preferirana se koordinacija (najčešće oktaedarska) postiže vezanjem dodatnih liganada. Koordinirani se mogu mali ligandi poput primjerice amonijaka u spoju [Cd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] ili nešto veći poput piridina ili njegovih derivata.<sup>4,12</sup> Ustanovljeno je da i drugi metalni kationi poput bakra(I) i mangana(II) s ovakvim ligandima daju koordinacijske spojeve vrlo interesantnih svojstava. Ovisno o načinu vezanja samog liganda moguće je nastajanje supramolekulskih struktura različitih dimenzionalnosti.<sup>16-18</sup>

### 2.4.1. Kompleksi kadmija(II) s halogeniranim derivatima piridina

Priredeni su polimerni spojevi kadmijevih halogenida s 3-klorpiridinom (3-Clpy) i 3-brompiridinom (3-Brpy) opće formule [CdX<sub>2</sub>L<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> ili I<sup>-</sup>; L = 3-Clpy i 3-Brpy).<sup>15</sup> Spojevi su dobiveni reakcijom vodene otopine kadmijevog halogenida s otopinom odgovarajućeg liganda u acetonu. Halogenidni ioni u kristalnoj strukturi ovih spojeva premošćuju kadmijeve katione te nastaju polimerni lanci. Oktaedarska koordinacija Cd<sup>2+</sup> postiže se vezanjem dvaju piridinskih liganada (slika 5A). Svi priredeni spojevi kristaliziraju u monoklinskom kristalnom sustavu u prostornoj grupi P2<sub>1</sub>/c. Svi spojevi, osim onih koji u strukturi sadrže jodidne ione, kristaliziraju u obliku igličastih kristala. Polimerni lanci se

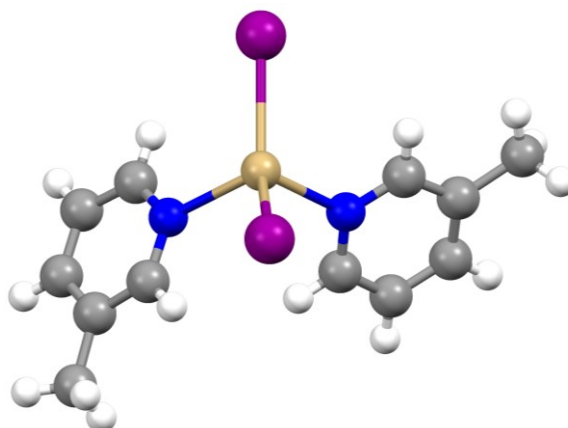


međusobno povezuju nekovalentnim interakcijama odnosno halogenskim i vodikovim vezama te na taj način dolazi do dodatne stabilizacije kristalne strukture (slika 5B).



Slika 5. Prikaz strukture spoja  $[CdCl_2(3-Brpy)_2]_n$ . (A) povezivanje u polimerne lance premostnim vezanjem kloridnih iona; (B) povezivanje lanaca vodikovim i halogenskim vezama (žuto-kadmij, zeleno-klor, plavo-dušik, sivo-ugljik, bijelo-vodik, smeđe-brom).

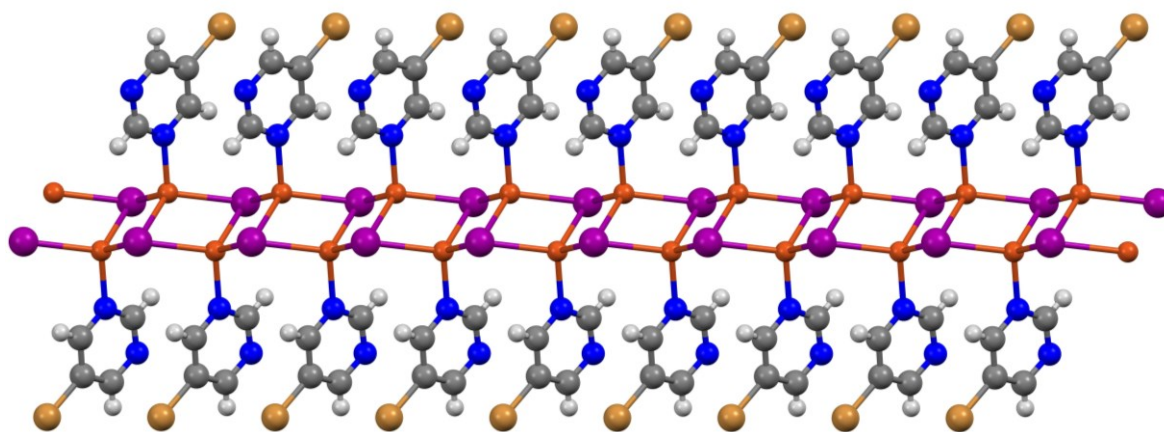
Na identičan način priređeni su i koordinacijski spojevi kadmijevih(II) halogenida s 3-metilpiridinom (3-Mepy). Kloridni i bromidni kompleksi imaju polimernu strukturu kao i prethodno opisani spojevi s 3-Clpy i 3-Brpy (slika 5). Kristalna struktura jodidnog kompleksa građena je od monomernih molekula  $[CdI_2(3-Mepy)_2]$ . Spoj kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu u prostornoj grupi  $P2_1/n$ . Kadmijev(II) ion je tetraedarski koordiniran s dva jodidna iona i dva dušikova atoma iz piridinskog prstena (slika 6). Kristali ovog spoja nisu igličasti, već imaju oblik prizme.<sup>15</sup>



Slika 6. Prikaz strukture spoja  $[CdI_2(3-Mepy)_2]$  (žuto-kadmij, ljubičasto-jod, plavo-dušik, sivo-ugljik, bijelo-vodik).

### 2.4.2. Kompleksi bakra(I) s 5-brompirimidinom

Polimerni kompleksni spoj bakra(I) s 5-brompirimidinom (5-Brpm) pripremljen je tehnikom tekućinske difuzije pri sobnoj temperaturi. Monokristalni produkt dobiven je reakcijom bakrova(I) jodida, CuI u zasićenoj otopini kalijeva jodida s otopinom 5-Brpm u acetonu. Kao međusloj je kod tekućinske difuzije korišten acetonitril. Priređeni kompleksni spoj  $[\text{CuI}(5\text{-Brpm})]_n$  kristalizira u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi  $P2_1/c$ . U strukturi spoja se mogu uočiti polimerni lanci koji nastaju premošćivanjem bakrovih(I) iona s tri jodidna iona. Bakar je koordiniran s tri jodidna iona i s dušikovim atomom iz molekule liganda (slika 7). Koordinacija oko bakra je nepravilna tetraedarska.<sup>16</sup>

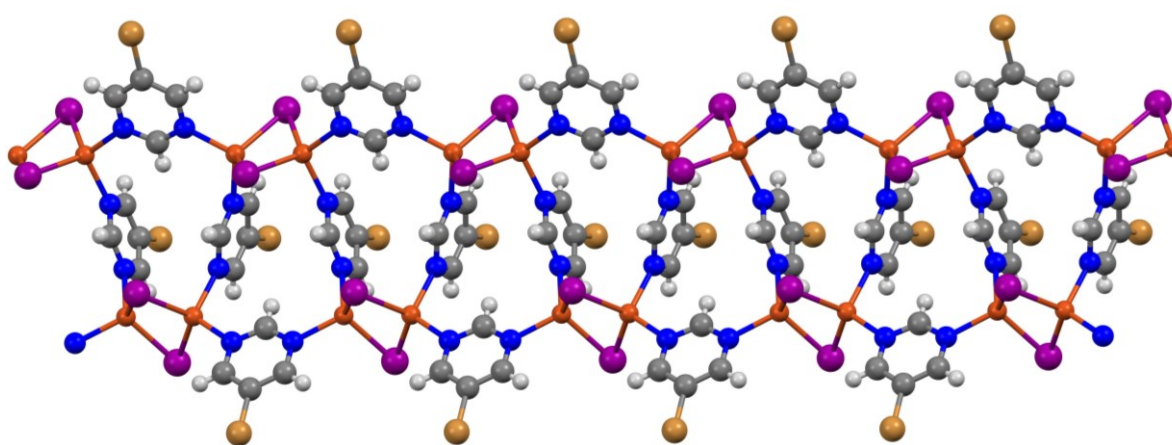


Slika 7. Prikaz strukture polimernog spoja  $[\text{CuI}(5\text{-Brpm})]_n$  (narančasto-bakar, ljubičasto-jod, plavo-dušik, sivo-ugljik, bijelo-vodik, smeđe-brom).

Spoj  $[\text{CuI}(5\text{-Brpm})]_n$  je stabilan na zraku i u vodi, a do njegovog termičkog raspada dolazi u intervalu od otprilike 100-150 °C. Spoj pokazuje zanimljiva optička svojstva odnosno djelovanjem zračenja od 450 nm emitira svjetlost žute boje koja je vrlo slična svjetlosti komercijalno dostupne Ce:YAG svjetleće diode (LED – eng. *light-emitting diode*). Upravo zbog navedenog svojstva ovakvi spojevi predstavljaju potencijalnu zamjenu za postojeće LED diode. Zbog emisije zračenja u vidljivom dijelu spektra LED žarulje su postale vrlo popularne na tržištu te se koriste kao alternativa standardnim žaruljama. Danas komercijalno dostupne LED žarulje sadrže elemente rijetkih zemalja poput cerija, itrija, europija i terbija. Spojevi elemenata rijetkih zemalja predstavljaju veliku opasnost za okoliš zbog nemogućnosti njihova recikliranja te je neophodna potraga za ekološki prihvatljivijim spojevima koji bi ih mogli zamijeniti. Korištenjem koordinacijskih spojeva poput gore navedenog spoja moglo bi se u potpunosti izbjeći korištenje elemenata rijetkih zemalja. Osim navedene opasnosti za okoliš

prednost korištenja ovakvih spojeva je i sama sinteza koja je vrlo jednostavna i lako prenosiva na veće skale. Na valnu duljinu emitiranog može se utjecati zamjenom liganda.<sup>16,17</sup>

Sporom difuzijom 5-Brpm u otopinu  $[\text{Cu}_2\text{I}_2(3\text{-pc})]$  (3-pc - 3-pikolin) u acetonu nakon 3 dana dolazi do nastajanja crvenih štapićastih kristala spoja  $[\text{Cu}_2\text{I}_2(5\text{-Brpm})]$ . Spoj kristalizira u rompskom sustavu u prostornoj grupi *Cmca*. Bakrovi atomi su u strukturi kompleksa premošteni jodidnim ionima i pirimidinskim ligandima. Bakar je tetraedarski koordiniran s dva jodidna iona i dva dušikova atoma iz dvije različite molekule liganda. Premosnim vezanjem jodida i 5-Brpm nastaju 1D dvostruki lanci (slika 8).<sup>17</sup>

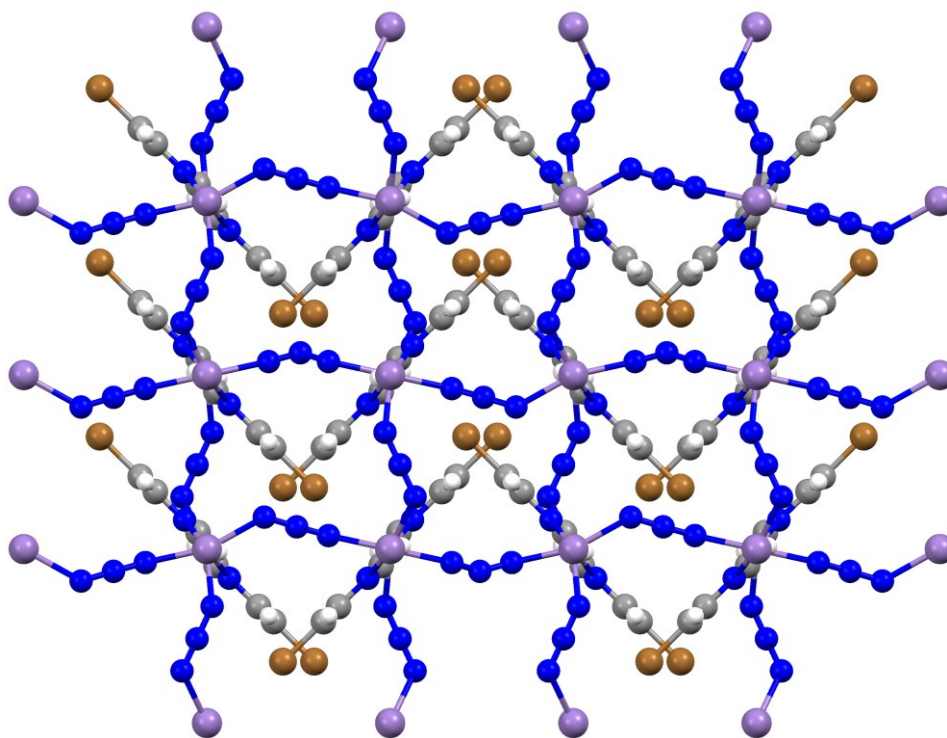


Slika 8. Prikaz strukture polimernog spoja  $[\text{Cu}_2\text{I}_2(5\text{-Brpm})]_n$  (narančasto-bakar, ljubičasto-jod, plavo-dušik, sivo-ugljik, bijelo-vodik, smeđe-brom).

#### 2.4.3. Kompleks mangana(II) s 5-brompirimidinom

Prvi u literaturi poznati kompleks s 5-brompirimidinom kao premosnim ligandnom je  $[\text{Mn}(\text{N}_3)_2(5\text{-Brpm})]_n$ . Zeleni kristali nastaju reakcijom manganova(II) nitrata tetrahidrata, natrijevog azida i 5-brompirimidina u minimalnom volumenu azidovodične kiseline. Polaganim hlađenjem prethodno zagrijane reakcijske smjese nastaje kristalni produkt. Spoj kristalizira u rompskom kristalnom sustavu u prostornoj grupi *Cmca*. Oktaedarska koordinacija mangana postiže se s dva dušikova atoma iz 5-Brpm liganda te s četiri dušikova atoma iz azidnog iona. Azidni anioni premošćuju četiri metalna centra te na taj način nastaje 2D mreža, dok pirimidinski ligandi premošćuju dva iona  $\text{Mn}^{2+}$  te iz 2D mreže nastaje složena 3D mreža (slika 9).<sup>18</sup>

Opisani kompleks mangana(II) pokazuje feromagnetska svojstva ispod 45 K (-228,15 °C).



Slika 9. Prikaz 3D mreže spoja  $[\text{Mn}(\text{N}_3)_2(5\text{-Brpm})]_n$   
(ljubičasto-mangan, plavo-dušik, sivo-ugljik, bijelo-vodik, smeđe-brom).

## 2.5. Nekovalentne interakcije

Zbog supramolekulske sinteze tvari željenih svojstava (luminescencija, magnetska svojstva, fleksibilnost, termička stabilnost...) važno je dobro poznavati i razumjeti mehanizme povezivanja molekula putem nekovalentnih interakcija. Poznato je da su nekovalentne interakcije izravno povezane sa specifičnim svojstvima pojedine tvari. Kod supramolekulske sinteze metalo-organskih spojeva važnu ulogu imaju vodikove i halogenske interakcije. S obzirom na njihove zajedničke karakteristike (jaka usmjerenost, dovoljna jačina, selektivnost...) ponekad je teško unaprijed odrediti koja će od ovih interakcija biti važnija za način pakiranja u kristalnoj rešetci tvari.<sup>19-22</sup>

### 2.5.1. Vodikova veza

Vodikove veze (slika 10.) nastaju zbog privlačnih interakcija između atoma H koji je kovalentno vezan na atom X u fragmentu X–H i atoma ili atomske skupine u istoj ili različitoj molekuli (Y). Fragment X–H se naziva donatorom vodikove veze, dok je atom ili atomska skupina Y akceptor vodikove veze. Tri točkice prikazane na slici 9. predstavljaju vodikovu vezu. Što je X elektronegativniji, to je vodikova veza jača. Jakost vodikove veze ovisi i o kutu X–H...Y te je on za jake vodikove veze blizak 180°. <sup>19</sup>



Slika 10. Shematski prikaz vodikove veze.

Ovisno o jačini ovih interakcija vodikove veze možemo podijeliti na slabe, srednje i jake. Slabe vodikove veze su elektrostatskog karaktera, vrijednosti X–H...Y kuta obično iznose od 90° do 150°, a energija veze kreće se između 1-4 kcal mol<sup>-1</sup>. Jake vodikove veze karakterizira izraženiji kovalentni karakter, kut je bliži 180°, a energija veze obično iznosi 15-45 kcal mol<sup>-1</sup>. (ref. 20)

Jakost vodikove veze raste s produljenjem kovalentne veze X–H. Kovalentna veza slabi s povećanjem elektronegativnosti X, zbog jače polarizacije same kovalentne veze. Poznato je da se IR spektroskopija može koristiti za detekciju vodikove veze. Slabljenje kovalentne veze X–H se može uočiti kao pomak vibracija ove veze prema nižim valnim brojevima. Položaj vrpce u IR spektru ovisi o jačini veze i o masi atoma koji sudjeluju u vezi (4).

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (4)$$

$\bar{\nu}$  – valni broj,  $c$  – brzina svjetlosti u vakuumu,  $k$  – konstanta veze,  $\mu$  – reducirana masa

### 2.5.2. Halogenska veza

Halogenska veza (slika 11) javlja se kao posljedica privlačnih interakcija između elektrofilnog dijela molekule koji sadrži atom halogena i nukleofilnog dijela iste ili druge molekule. U fragmentu R–X···Y, R–X je donor halogenske veze gdje X predstavlja elektrofilni halogeni atom dok je R skupina kovalentno vezana na X. Y je molekulska vrsta koja je zbog slobodnog elektronskog para ili viška elektronske gustoće akceptor halogenske veze.<sup>21</sup>



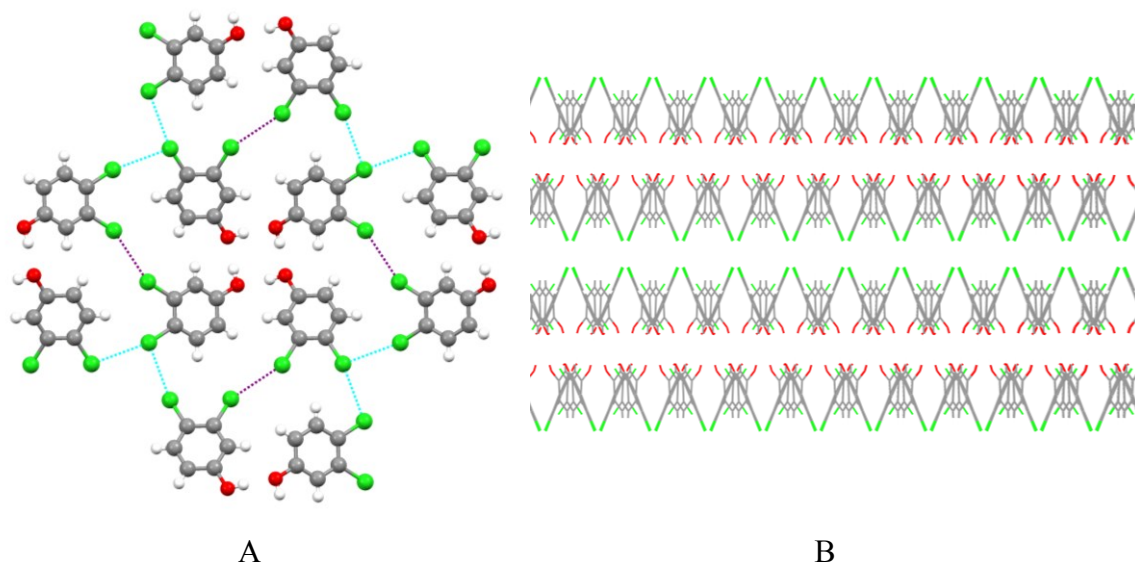
Slika 11. Shematski prikaz halogenske veze, R – C, N, halogeni atom, X – halogeni atom, Y – halogeni atom ili ion, N, O, S.

Halogenske veze su još usmjerenije od vodikovih veza te su im vrlo slične po jakosti. Jakost im iznosi od 1-40 kcal mol<sup>-1</sup>. Jačina veze raste proporcionalno s porastom polarizabilnosti halogenog elementa X (Cl < Br < I) te s porastom elektronegativnosti R. Zbog svoje najmanje polarizabilnosti, atom fluora se tako može ponašati kao donor halogenske veze samo u slučaju kada je vezan na jake elektron-odvlačeće skupine. Kut R–X···Y je kod halogenske veze blizak 180°.<sup>22</sup>

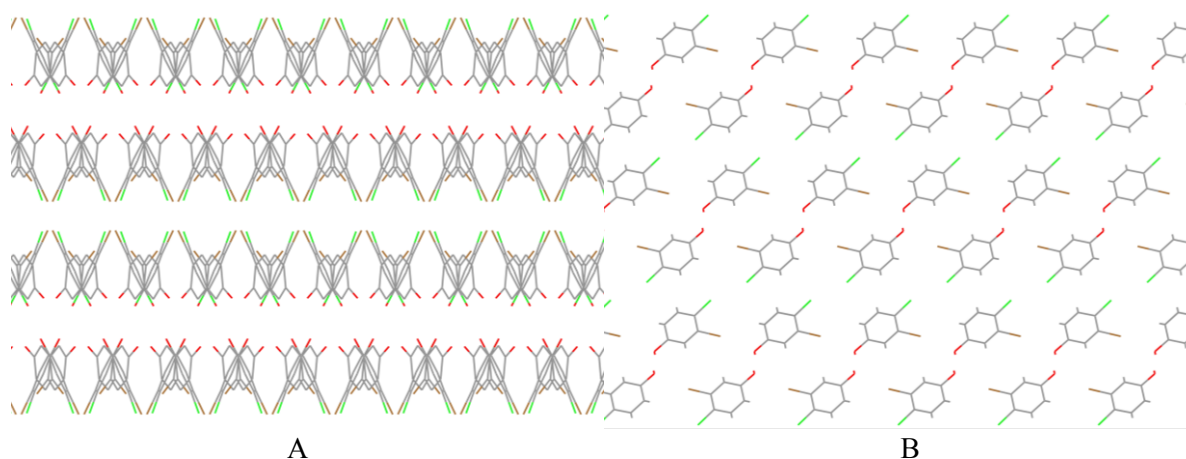
Kao što je već spomenuto vodikove i halogenske veze smatraju se jakim i usmjerenim nekovalentnim interakcijama. Ove interakcije su usporedive jer su i vodik i halogeni element po prirodi elektrofilni, no njihova veličina je bitno drugačija. Vodik je manji od halogenih elemenata, a radijusi halogenih elemenata i njihova polarizabilnost se također međusobno jako razlikuju. Zbog toga je zamjenom atoma halogena moguće utjecati na način povezivanja molekula u kristalnoj strukturi.

S obzirom na njihovu geometriju iz literature su poznate dvije vrste (dva tipa) halogen-halogen interakcija (slika 12). Kemijski i geometrijski je moguća razlikovati ove dvije vrste kontakata. Osim geometrijskih razlika, između tipa I i II postoje i kemijske razlike. Tip I javlja se kao posljedica samog pakiranja te je karakterističan za halogene atome. Ovakav tip interakcije se ne smatra halogenskom vezom. Tip II predstavlja halogensku vezu te nastaje zbog privlačenja elektrofilnog donora i nukleofilnog akceptora. Ukoliko je razlika kuteva  $\theta_1$  i





Slika 13. (A) Prikaz halogenskih veza u kristalnoj strukturi 3,4-diklorfenola (ljubičasto prikazani kontakti tipa I, plavo prikazani kontakti tipa II); (B) prikaz kristalnog pakiranja spoja (pogled duž kristalne osi b).

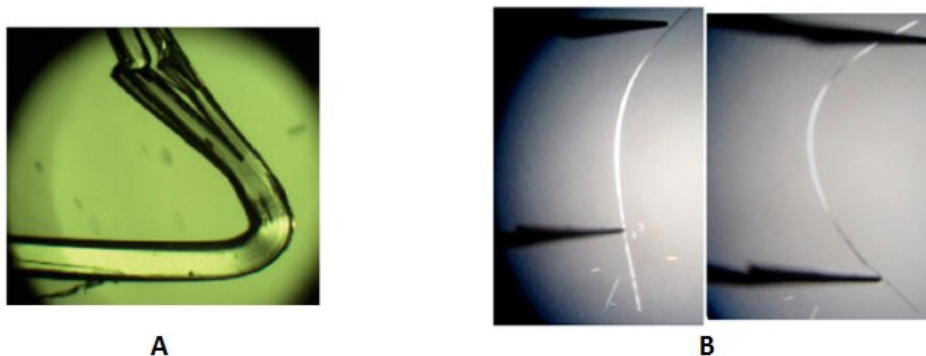


Slika 14. Prikaz pakiranja 4-brom-3-klorofenola (A) i 3-brom-4-klorfenola (B). Pogled duž kristalografske osi b.

Osim halogenskih interakcija u kristalnoj strukturi 3,4-diklorfenola pronađene su i vodikove veze između četiri fenolne skupine susjednih molekula. Između slojeva benzenskih prstenova javljaju se  $\pi \cdots \pi$  interakcije koje zajedno s vodikovim vezama (u okomitom položaju) daju čvrstu središnju okosnicu. Uz ovakvu kombinaciju  $\pi \cdots \pi$  interakcija, vodikovih i halogenskih veza, nastaju kristali koji se svijaju pod utjecajem mehaničke sile (slika 15). Upotreba sile na dvije paralelne stranice kristala, koje zbog tog mehaničkog podražaja gube paralelnost može uzrokovati fleksibilnost kristala. Savijanje može biti plastično (slika 15A),



kada se kristal ne vrati u početni položaj ili elastično (slika 15B) gdje je moguće vraćanje na početni položaj ukoliko nije pređena granica pucanja.



Slika 15. Fotografije svijanja kristala. Plastičnost (A) 3,4-diklorfenol i elastičnost (B) 4-brom-3-klorfenol. Fotografije preuzete<sup>23</sup>.

Postavlja se pitanje je li moguće kontrolirati nastajanje veza u sva tri smjera u prostoru te možemo li odabirom reaktanata i odgovarajućeg sintetskog puta prirediti tvari ciljanih svojstava.

## 2.7. Metode sinteze

### 2.7.1. Solvotermalna sinteza

Sintetski postupak proveden u otopini pri uvjetima povišene temperature i tlaka nazivamo solvotermalna sinteza. Ukoliko se kao otapalo koristi voda sintezu nazivamo hidrotermalnom. Kemijske reakcije se kod ovakvog načina sinteze izvode u vodenoj otopini pri temperaturama iznad vrelišta vode ili u organskim otapalima pri relativno visokim temperaturama. Temperatura u pravilu varira između 100 °C i 1000 °C, a tlak od 1 do 100 MPa.<sup>29</sup>

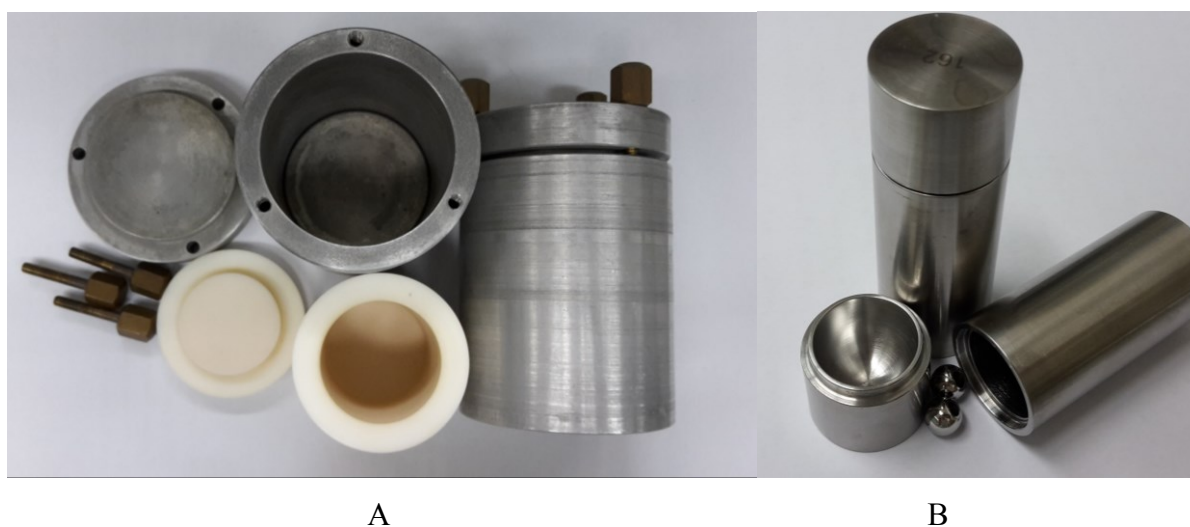
Ova sintetska tehnika se intenzivno razvija u zadnjih 100-tinjak godina. Prvobitno se koristila za sintezu minerala i ekstrakciju elemenata, a danas se najčešće koristi za sintezu zeolita i metalo-organskih mreža.

Za provedbu solvotermalnih reakcija koriste se zatvoreni spremnici koji podnose visoke temperature i tlakove, tzv. autoklavi. Unutarnja posuda spremnika izrađena od inertnog materijala (npr. teflon, Pyrex, kvarc, platina, grafit) smješta se u metalni reaktor obično od nehrđajućeg čelika (slika 16A).

Glavna prednost ove tehnike je činjenica da otapalo i povišenje temperature tijekom reakcije uzrokuje pokretljivost molekula što znatno ubrzava kemijsku reakciju. Dodatna prednost je mogućnost korištenja različitih otapala. Pri uvjetima visoke temperature i tlaka

dolazi do promjene nekih osnovnih svojstava otapala. Gustoća, viskoznost te površinska napetost se smanjuje, dok tlak para i ionski produkt rastu.

Osim otapala moguće je mijenjati i druge parametre te na taj način dodatno optimizirati samo provođenje reakcije. Tako se mogu mijenjati termodinamičkih (temperatura i tlak) te kinetičkih uvjeti (vrijeme). Od kemijskih uvjeta treba spomenuti koncentraciju i stehiometriju reaktanata te pH-vrijednost otopine. Moguće je još varirati i eksperimentalne uvjete koji uključuju vrstu autoklava, provođenje reakcija s ili bez miješanja, brzinu miješanja, volumen same posude te brzinu hlađenja.



Slika 16. Fotografije spremnika za solvotermalnu sintezu, autoklava (A) i lončića za mehanokemijsku sintezu (B).

### 2.7.2. Mehanokemijska sinteza

Mehanokemijska sinteza podrazumijeva kemijsku reakciju, najčešće između krutina, uz minimalnu količinu otapala ili bez otapala. Ovakve reakcije su potaknute mehaničkom silom. Zbog jednostavnosti i efikasnosti reakcije se obično izvode strojno korištenjem primjerice kugličnog mlina, no mogu se izvoditi i ručno mljevenjem u tarioniku.<sup>30</sup>

Metoda se razvija zadnjih 70 godina, iako prvi zapisi datiraju iz 4. stoljeća prije nove ere. Mljevenjem živinog(II) sulfida, u bakrenom lončiću je dobivena elementarna živa.

Mehanokemijska sinteza je ekološka prihvatljiva, energetski nezahtjevna, relativno čista i lako izvediva. Vremenski je jako efikasna jer je za pojedine reakcije potrebno svega nekoliko minuta. Vrlo je jednostavno mijenjati niz eksperimentalnih parametara kao što su:

- materijal i volumen same posudice;
- materijal, veličina i broj kuglica;

- korištenje otapala;
- vrsta otapala;
- temperatura;
- duljina mljevenja;
- frekvencija mljevenja.

Najveći nedostatak ove metode jest nastajanje isključivo praškastih produkata, odnosno nemogućnost dobivanja jediničnog kristala.

Promjenom stehiometrijskih uvjeta moguće je dobiti produkte različite stehiometrije ili različite polimorfe koje ponekad nije moguće prirediti klasičnom sintezom u otopini.<sup>31</sup>

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Materijali

Za pripravu kompleksnih spojeva korištene su sljedeće kemikalije bez pročišćavanja:

- kadmijev(II) klorid hidrat,  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (*Sigma-Aldrich*)
- kadmijev(II) bromid tetrahidrat,  $\text{CdBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (*Sigma-Aldrich*)
- kadmijev(II) jodid,  $\text{CdI}_2$  (*Sigma-Aldrich*)
- 5-brompirimidin, 5-Brpm (*Acros Organics*)
- 3-brompiridin, 3-Brpy (*Tokyo Chemical Industry*)
- etanol, 96 %, (*Gram-mol*)
- 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>32</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>33</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. Termogravimetrijska analiza

Simultana TGA/SDTA analiza provedena je na instrumentu Mettler-Toledo TGA/SDTA 851e. Mjerenja su provedena u struji dušika uz brzinu zagrijavanja  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  u standardnim aluminijskim posudicama. Uzorci su zagrijavani u temperaturnom području od 25 do  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Rezultati su obrađeni programom Mettler STARe 14.00.<sup>35</sup>

### 3.3. Priprava kadmijevih(II) spojeva s 5-brompirimidinom i 3-brompiridinom

Pripravljeni su i izolirani spojevi kadmijevih(II) halogenida,  $\text{CdX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  i  $\text{I}^-$ ) s 5-brompirimidinom (5-Brpm) i 3-brompiridinom (3-Brpy). Ispitan je utjecaj različitih sintetskih tehnika te stehiometrijskog omjera reaktanata. Reakcije su izvedene pri sobnoj temperaturi, u solvotermalnim uvjetima te mehanokemijski. Omjer metalne soli prema ligandu bio je 1:1 ili 1:2. Kao otapala u postupku priprave korišteni su voda, 96 % etanol i apsolutni etanol. Svi priređeni spojevi su bezbojni, različitog oblika i veličine kristalnih čestica.

Za otopinsku sintezu pri sobnoj temperaturi uzme se 0,1 g odgovarajućeg kadmijeva(II) halogenida i otopi u vodi. Otopini metalne soli doda se etanolna otopina liganda. Odmah po miješanju otopina dolazi do taloženja kadmijevih(II) spojeva. Pripravljeni spojevi se ofiltriraju, isperu 96 % etanolom i suše iznad NaOH.

Za solvotermalnu sintezu priredi se vodena otopina odgovarajuće metalne soli (0,05 g) i etanolna otopina željenog liganda. Stehiometrijski omjer metalne soli prema ligandu bio je 1:2. Otopine se prebace u teflonom obloženi aluminijski reaktor koji se ostavi 24 sata na temperaturi od  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nakon polaganog hlađenja reakcijska smjesa se ostavi stajati na sobnoj temperaturi do nastanka produkta. Priređeni produkti se filtriraju, isperu etanolom i suše iznad NaOH.

Za mehanokemijsku sintezu se odgovarajući kadmijev(II) halogenid (0,05 g) i ligand (stehiometrijski omjer reaktanata 1:2 ili 1:1) te dvije čelične kuglice promjera 7 mm prebace u posudice od nehrđajućeg čelika volumena 14 mL. Mehanokemijska sinteza se provodi 30 minuta na frekvenciji od 25 Hz bez prisutnosti otapala ili uz dodatak  $100\text{ }\mu\text{L}$  96 % etanola.

3.3.1. Priprava spojeva  $[CdCl_2(5-Brpm)_2]_n$  (**1**) i  $[CdCl_2(5-Brpm)]_n$  (**2**)▪ **Sinteza pri sobnoj temperaturi**

Priprede se vodena otopina kadmijeva(II) klorida (0,10 g; 0,495 mmol u 2 mL) i alkoholna otopina 5-brompirimidina (0,2045 g; 1,019 mmol, 4 mL 96 % EtOH). Miješanjem otopina trenutno dolazi do taloženja sitnog kristalnog produkta **1**.

U vodenu otopinu kadmijeva(II) klorida (0,1047 g; 0,520 mmol u 2 mL) doda se alkoholna otopina 5-brompirimidina (0,0810 g; 0,509 mmol u 4 mL EtOH). Iz reakcijske smjese dolazi do taloženja spojeva **1** i **2**.

Reakcijom vodene otopine kadmijeva(II) klorida (0,1038 g; 0,516 mmol u 10 mL) i alkoholne otopine 5-brompirimidina (0,0811 g; 0,510 mmol u 10 mL 96 % EtOH) izolirani su vrlo sitni kristali spoja **2**. Dva dana nakon izolacije spoja **2** iz matičnice nastaju nastaje spoj **1**.

▪ **Solvotermalna sinteza**

Reakcijom vodene otopine kadmijeva(II) klorida (0,0503 g; 0,250 mmol u 4 mL) i alkoholne otopine 5-brompirimidina (0,0800 g; 0,503 mmol u 6 mL 96 % EtOH) nakon 4 dana nastaju dugački, igličasti kristali spoja **1**. Elementna analiza za spoj **1** (%); računato za  $C_8H_6CdBr_2Cl_2N_4$ : C, 19,16; H, 1,20; N, 11,18, nađeno: C, 19,01; H, 1,15; N, 11,11.

Nastali kristali bili su dovoljno dobre kvalitete za rentgensku strukturnu analizu monokristala. Osnovni kristalografski podatci za spoj **1** prikazani su u tablici 2.

Tablica 2. Osnovni kristalografski podatci za  $[CdCl_2(5-Brpm)_2]_n$  (**1**).

kristalni sustav	monoklinski
prostorna grupa	$P2_1/c$
broj molekula u jednoj ćeliji, Z	2
parametri jedinične ćelije:	
$a / \text{Å}$	3,8394(3)
$b / \text{Å}$	15,0592(9)
$c / \text{Å}$	11,1648(9)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	92,136(6)
$\gamma / ^\circ$	90

### ▪ Mehanokemijska sinteza

Mehanokemijskom sintezom moguće je prirediti spojeve **1** i **2**. Reakcijom kadmijeva(II) klorida (0,0501 g; 0,249 mmol) i 5-brompirimidina (0,0775g; 0,487 mmol) nastaje spoj **1**.

Reakcijom kadmijeva(II) klorida (0,0501 g; 0,248 mmol) i 5-brompirimidina (0,0399 g; 0,251 mmol) uz dodatak 100  $\mu$ L 96 % etanola nastaje spoj **2**. Elementna analiza za spoj **2** (%); računato za  $C_4H_3CdBrCl_2N_2$ : C, 14,03; H, 0,88; N, 8,19, nađeno: C, 14,25; H, 1,01; N, 8,11.

Eksperimentalni uvjeti za provedene sinteze te dobivena iskorištenja prikazana su u tablici 3.

Tablica 3. Uvjeti sinteze spojeva **1** i **2**, dobivene mase i iskorištenja reakcija.

Sinteza	Omjer reaktanata	Količina otapala	Masa spoja / g	Iskorištenje / %
sobna temperatura	1:2	2 ml H <sub>2</sub> O + 4 ml EtOH	0,1675 ( <b>1</b> )	67,30
sobna temperatura	1:1	2 ml H <sub>2</sub> O + 4 ml EtOH	0,0356 ( <b>1 i 2</b> )	-
sobna temperatura	1:1	10 ml H <sub>2</sub> O + 10 ml EtOH	0,0183 ( <b>2</b> ) 0,0725 ( <b>1</b> )	10,48 63,35
solvotermalna	1:2	4 ml H <sub>2</sub> O + 6 ml EtOH	0,0734 ( <b>1</b> )	58,57
mehanokemijska	1:2	-	0,0718 ( <b>1</b> )	58,90
mehanokemijska	1:1	100 $\mu$ L	0,0621 ( <b>2</b> )	72,90

### 3.3.2. Priprava spojeva $[CdBr_2(5-Brpm)_2]_n$ (**3**) i $[CdBr_2(5-Brpm)]_n$ (**4**)

#### ▪ Sintaza pri sobnoj temperaturi

Prirede se vodena otopina kadmijeva(II) bromida (0,1 g; 0,290 mmol u 2 mL) i alkoholna otopina 5-brompirimidina (0,2045 g; 0,282 mmol u 4 mL 96 % EtOH). Miješanjem otopina dolazi do taloženja sitnog kristalnog spoja **3**.

Vodenoj otopini kadmijeva(II) bromida (0,1062 g; 0,308 mmol u 2 mL) doda se alkoholna otopina 5-brompirimidina (0,0495 g; 0,311 mmol u 4 mL 96 % EtOH). Dolazi do istovremenog taloženja spojeva **3** i **4**.

Čisti spoj **4** moguće je dobiti iz razrijeđene otopine uz stehiometrijski omjera reaktanata 1:1. Vodenoj otopini kadmijeva(II) bromida (0,1005 g; 0,291 mmol u 10 mL) doda se alkoholna otopina 5-brompirimidina (0,0449 g; 0,282 mmol u 10 mL 96 % EtOH). Unutar 30 minuta dolazi do taloženja sitnog kristalnog produkta **4**.

### ▪ Solvotermalna sinteza

Spojevi **3** i **4** pripremljeni su i solvotermalnom sintezom. Reakcijom vodene otopine kadmijeva(II) bromida (0,0543 g; 0,157 mmol u 4 mL) i alkoholne otopine 5-brompirimidina (0,0515 g; 0,324 mmol u 5 mL apsolutnog EtOH) nakon 7 dana dobiveni su igličasti kristali spoja **4**. Elementna analiza za spoj **4** (%); računato za  $C_4H_3CdBr_4N_2$ : C, 11,22; H, 0,70; N, 6,49, nađeno: C, 11,41; H, 0,76; N, 6,57.

Ista sinteza ponovljena je otapanjem liganda u 96 % etanolu. Priređena je vodena otopina kadmijeva(II) bromida (0,0523 g; 0,151 mmol u 4 mL) i alkoholna otopina 5-brompirimidina (0,0481 g; 0,303 mmol u 5 mL 96 % EtOH). Nakon 4 dana dolazi do taloženja dugačkih bezbojnih igličastih kristala spoja **3**. Nakon izolacije spoja **3**, iz matičnice nakon 7 dana nastaju bezbojnih igličasti kristali spoja **4**. Elementna analiza za spoj **3** (%); računato za  $C_8H_6CdBr_2N_4$ : C, 16,27; H, 1,04; N, 9,50, nađeno: C, 16,14; H, 1,15; N, 9,24.

Za spoj **3** priređeni su dovoljno kvalitetni jedinični kristali te mu je određena kristalna i molekulska struktura. Osnovni kristalografski podatci prikazani su u tablici 4.

Tablica 4. Osnovni kristalografski podatci za spoj  $[CdBr_2(5-Brpm)_2]_n$  (**3**).

kristalni sustav	monoklinski
prostorna grupa	$P2_1/c$
broj molekula u jednoj ćeliji, Z	2
parametri jedinične ćelije:	
$a / \text{Å}$	3,9247(4)
$b / \text{Å}$	14,9104(14)
$c / \text{Å}$	11,8013(12)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	92,757(9)
$\gamma / ^\circ$	90



### ▪ Mehanokemijska sinteza

Reakcijom kadmijeva(II) bromida (0,0501 g; 0,145 mmol) i 5-brompirimidina (0,0484 g; 0,304 mmol) dobiven je spoj **3**. Reakcijom kadmijeva(II) bromida (0,0509 g; 0,147 mmol) i 5-brompiridina (0,0228 g; 0,143 mmol) uz dodatak 100  $\mu$ L 96 % etanola nastaje smjesa spojeva **3** i **4**.

Eksperimentalni uvjeti za provedene sinteze te dobivena iskorištenja prikazana su u tablici 5.

Tablica 5. Uvjeti sinteze spojeva **3** i **4**, dobivene mase i iskorištenja reakcija.

Sinteza	Omjer	Količina otapala	Masa spoja / g	Iskorištenje / %
sobna temperatura	1 : 2	2 ml H <sub>2</sub> O + 4 ml EtOH	0,1348 ( <b>3</b> )	65,54
sobna temperatura	1 : 1	2 ml H <sub>2</sub> O + 4 ml EtOH	0,0942 ( <b>3</b> i <b>4</b> )	-
sobna temperatura	1 : 1	10 ml H <sub>2</sub> O + 10 ml EtOH	0,0129 ( <b>4</b> )	10,59
solvotermalna	1 : 2	4 ml H <sub>2</sub> O + 5 ml EtOH	0,0503 ( <b>4</b> )	73,96
solvotermalna	1 : 2	4 ml H <sub>2</sub> O + 5 ml EtOH, aps	0,0373 ( <b>3</b> ) 0,0025 ( <b>4</b> )	41,82 23,86
mehanokemijska	1 : 2	-	0,055 ( <b>3</b> )	64,04
mehanokemijska	1 : 1	100 $\mu$ L	0,0381 ( <b>3</b> i <b>4</b> )	-

### 3.3.3. Priprava spojeva $[CdI_2(5-Brpm)_2]_n$ (**5**) i $[CdI_2(5-Brpm)]_n$ (**6**)

#### ▪ Sinteza pri sobnim uvjetima

Vodenoj otopini kadmijeva(II) jodida (0,1 g; 0,273 mmol u 2 mL) dodana je alkoholna otopina 5-brompirimidina (0,0847 g; 0,533 mmol u 2,5 mL u 96 % EtOH). Nakon nekoliko dana dolazi do kristalizacije spoja **5**.

Vodena otopina kadmijeva(II) jodida (0,0998 g; 0,273 mmol u 2 mL) dodana je alkoholnoj otopini 5-brompirimidina (0,0424 g; 0,267 mmol u 2 mL 96 % EtOH). Momentalno dolazi do taloženja spoja **6**. Elementna analiza za spoj **6** (%); računato za C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>CdBrI<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: C, 9,15; H, 0,57; N, 5,33, nađeno: C, 9,33; H, 0,57; N, 5,35.

### ▪ Solvotermalna sinteza

Vodenoj otopini kadmijeva(II) jodida (0,0505 g; 0,138 mmol u 3 mL) doda se alkoholna otopina 5-brompirimidina (0,0490 g; 0,308 mmol u 5 mL 96 % EtOH). Nakon 7 dana izolirani su štapićasti kristali spoja **5**. Elementna analiza za spoj **5** (%); računato za  $C_8H_6CdBr_2I_2N_4$ : C, 14,04; H, 0,88; N, 8,20, nađeno: C, 14,10; H, 1,01; N, 8,32. Pripravljene su kristali dovoljne kvalitete za rentgensku strukturnu analizu. Osnovni kristalografski podatci za spoj **5** prikazani su u tablici 6.

Tablica 6. Osnovni kristalografski podatci za spoj  $[CdI_2(5-Brpm)_2]_n$  (**5**).

kristalni sustav	monoklinski
prostorna grupa	$P2_1/c$
broj molekula u jednoj ćeliji, Z	2
parametri jedinične ćelije:	
$a / \text{Å}$	4,1164(6)
$b / \text{Å}$	14,7552(19)
$c / \text{Å}$	12,4378(14)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	94,810(13)
$\gamma / ^\circ$	90

### ▪ Mehanokemijska sinteza

Reakcijom kadmijeva(II) jodida (0,0501 g; 0,136 mmol) i 5-brompirimidina (0,0484 g; 0,304 mmol) uz dodatak 100  $\mu$ L 96 %-tnog etanola nastaje smjesa spojeva **5** i **6**. Čisti spoj **6** dobiven je iz stehiometrijskog omjera reaktanata 1:1. Za reakciju je uzeto 0,0518 g kadmijeva(II) jodida (0,141 mmol) i 0,0231 g 5-brompirimidina (0,151 mmol) uz dodatak 100  $\mu$ L 96 %-tnog etanola.

Eksperimentalni uvjeti za provedene sinteze te dobivena iskorištenja prikazana su u tablici 7.

Tablica 7. Uvjeti sinteze spojeva **5** i **6**, dobivene mase i iskorištenja reakcija.

Sinteza	Omjer	Količina otapala	Masa spoja / g	Iskorištenje / %
sobna temperatura	1 : 2	2 ml H <sub>2</sub> O + 2,5 ml EtOH	0,1593 ( <b>5</b> )	90,02
sobna temperatura	1 : 1	2 ml H <sub>2</sub> O + 2 ml EtOH	0,0781 ( <b>6</b> )	5,57
solvotermalna	1 : 2	3 ml H <sub>2</sub> O + 5 ml EtOH	0,0413 ( <b>5</b> )	43,71
mehanokemijska	1 : 2	100 µL	0,0280 ( <b>5 i 6</b> )	-
mehanokemijska	1 : 1	100 µL	0,0381 ( <b>6</b> )	51,39

### 3.3.4. Priprava spojeva $[CdCl_2(3-Brpy)_2]_n$ (**7**) i $[CdCl_2(3-Brpy)]_n$ (**8**)

#### ▪ Sinteza pri sobnim uvjetima

Prirede se i pomiješaju vodena otopina kadmijeva(II) klorida (0,1070 g; 0,531 mmol u 2 mL) i alkoholna otopina 3-brompiridina (97 µL; 0,995 mmol u 10 mL u 96 % EtOH). Nakon 6 dana dolazi do taloženja sitnih kristala spoja **7**.

#### ▪ Solvotermalna sinteza

Vodena otopina kadmijeva(II) klorida (0,0543 g; 270 mmol u 4 mL) pomiješa se s alkoholnom otopinom 3-brompiridina (48,5 µL; 0,479 mmol u 5 mL 96 % EtOH). Momentalno dolazi do taloženja kristalnog produkta **7**.

#### ▪ Mehanokemijska sinteza

Mljevenjem kadmijeva(II) klorida (0,0505 g; 0,251 mmol) i 3-brompiridina (48,5 µL; 0,497 mmol) nastaje spoj **7**.

Reakcijom kadmijeva(II) klorida (0,0507 g; 0,252 mmol) i 3-brompiridina (24 µL; 0,246 mmol) nastaje spoj **8**. Elementna analiza za spoj **8** (%); računato za C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CdBrCl<sub>2</sub>N: C, 17,59; H, 1,18; N, 4,10, nađeno: C, 16,95; H, 4,01; N, 4,47.

Eksperimentalni uvjeti za provedene sinteze te dobivena iskorištenja prikazana su u tablici **8**.

Tablica 8. Uvjeti sinteze spojeva **7** i **8**, dobivene mase i iskorištenja reakcija.

Sinteza	Omjer	Količina otapala	Masa spoja / g	Iskorištenje / %
sobna temperatura	1 : 2	2 ml H <sub>2</sub> O + 10 ml EtOH	0,1722 (7)	62,39
solvotermalna	1 : 2	4 ml H <sub>2</sub> O + 5 ml EtOH	0,0979 (7)	78,74
mehanokemijska	1 : 2	-	0,0688 (7)	55,34
mehanokemijska	1 : 1	-	0,0525 (8)	62,55

### 3.3.5. Priprava spojeva $[CdBr_2(3-Brpy)_2]_n$ (**9**) i $[CdBr_2(3-Brpy)]_n$ (**10**)

#### ▪ Sinteza pri sobnim uvjetima

Vodenoj otopini kadmijeva(II) bromida (0,1131 g; 0,329 mmol u 2 mL) doda se alkoholna otopina 3-brompiridina (64  $\mu$ L, 0,656 mmol u 10 mL 96 % EtOH). Nakon 6 dana nastaju dugački kristali spoja **9**.

#### ▪ Solvotermalna sinteza

Spoj **9** dobiven je reakcijom vodene otopine kadmijeva(II) bromida (0,0512 g; 0,149 mmol u 5 mL) i alkoholne otopine 3-brompiridina (32  $\mu$ L; 0,328 mmol u 5 mL 96 % EtOH). Nakon 4 dana stajanja nastaju igličasti kristali spoja **9**.

#### ▪ Mehanokemijska sinteza

Mljevenjem (0,0519 g; 0,151 mmol) kadmijeva(II) bromida i 3-brompiridina (32  $\mu$ L; 0,328 mmol) priređen je spoj **9**.

Ista reakcija provedena je i za stehiometrijski omjer reaktanata 1 : 1. Kadmijev(II) bromida (0,0590 g; 0,171 mmol) i 3-brompiridina (16,5  $\mu$ L; 0,169 mmol) nastaje spoj **10**. Elementna analiza za spoj **10** (%); računato za C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CdBr<sub>3</sub>N: C, 13,95; H, 0,93; N, 3,25 nađeno: C, 13,50; H, 0,91; N, 3,25.

Eksperimentalni uvjeti za provedene sinteze te dobivena iskorištenja prikazana su u tablici 9.

Tablica 9. Uvjeti sinteze spojeva **9** i **10**, dobivene mase i iskorištenja reakcija.

Sinteza	Omjer	Količina otapala	Masa spoja / g	Iskorištenje / %
sobna temperatura	1 : 2	2 ml H <sub>2</sub> O + 10 ml EtOH	0,0722 ( <b>9</b> )	37,42
solvotermalna	1 : 2	5 ml H <sub>2</sub> O + 5 ml EtOH	0,0528 ( <b>9</b> )	60,24
mehanokemijska	1 : 2	-	0,0696 ( <b>9</b> )	78,36
mehanokemijska	1 : 1	-	0,0498 ( <b>10</b> )	68,49

### 3.3.6. Priprava spojeva $[CdI_2(3-Brpy)_2]_n$ (**11**) i $[CdI_2(3-Brpy)]_n$ (**12**)

#### ▪ Sinteza pri sobnim uvjetima

Reakcijom vodene otopine kadmijeva(II) jodida (0,1001 g; 0,273 mmol u 2 mL ) i alkoholne otopine 3-brompiridina (53,5  $\mu$ L; 0,594 mmol u 10 mL 96 % EtOH) taloži spoj **11**.

#### ▪ Solvotermalna sinteza

Priredi se vodena otopina kadmijeva(II) jodida (0,0517 g; 0,141 mmol u 5 mL) i alkoholna otopina 3-brompiridina (27  $\mu$ L; 0,277 mmol u 5 mL 96 % EtOH). Nakon 4 dana stajanja dobiveni su igličasti kristali spoja **11**.

#### ▪ Mehanokemijska sinteza

Reakcijom kadmijeva(II) jodida (0,0530 g; 0,145 mmol) i 3-brompiridina (27  $\mu$ L; 0,277 mmol) nastaje spoj **11**.

Iz stehiometrijskog omjera reaktanata 1:1 dobiven je spoj **12**. Za reakciju je uzeto 0,0618 g kadmijeva(II) jodida (0,169 mmol) i 16,5  $\mu$ L 3-brompiridina (0,169 mmol). Elementna analiza za spoj **12** (%); računato za C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CdBrI<sub>2</sub>N: C, 11,05; H, 0,76; N, 2,67, nađeno: C, 10,27; H, 0,84; N, 2,37.

Eksperimentalni uvjeti za provedene sinteze te dobivena iskorištenja prikazana su u tablici 10.

Tablica 10. Uvjeti sinteze spojeva **11** i **12**, dobivene mase i iskorištenja reakcija.

<b>Sinteza</b>	<b>Omjer</b>	<b>Količina otapala</b>	<b>Masa spoja / g</b>	<b>Iskorištenje / %</b>
sobna temperatura	1 : 2	2 ml H <sub>2</sub> O + 10 ml EtOH	0,0497 ( <b>11</b> )	26,69
solvothermalna	1 : 2	5 ml H <sub>2</sub> O + 5 ml EtOH	0,0422 ( <b>11</b> )	44,83
mehanokemijska	1 : 2	-	0,0387 ( <b>11</b> )	41,11
mehanokemijska	1 : 1	-	0,0449 ( <b>12</b> )	50,68

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Sinteza kadmijevih(II) koordinacijskih polimera

Pripremljeni su i okarakterizirani produkti kadmijevih(II) halogenida,  $CdX_2$  ( $X = Cl^-$ ,  $Br^-$  i  $I^-$ ) s 5-brompirimidinom (5-Brpm) i 3-brompiridinom (3-Brpy). Priređeno je 12 kompleksnih spojeva kadmija(II). Ispitan je utjecaj koncentracije i stehiometrijskog omjera reaktanata na tip nastalog spoja. Reakcije su u otopini provedene na sobnoj temperaturi te u solvotermalnim uvjetima. Kao otapalo je korištena voda (za metalni halogenid) i apsolutni ili 96 %-tni etanol (za ligand). Istražene su i mogućnosti za mehanokemijsku sintezu koordinacijskih spojeva kadmija(II). Mehanokemijska sinteza omogućava pripravu spojeva bez korištenja otapala te u pravilu bolji prinos reakcije. Iskorištenje mehanokemijske sinteze je kod pripreme ovih spojeva usporedivo s iskorištenjem za otopinske sinteze iz koncentriranih otopina. Razrjeđenjem reakcijske smjese dolazi do snižavanja prinosa reakcije, ali nastaju kristalne čestice većih dimenzija. Sintaza u solvotermalnim uvjetima također u pravilu pogoduje nastajanju kvalitetnijih i većih kristala pogodnijih za strukturalna istraživanja.

Svi priređeni spojevi okarakterizirani su infracrvenom spektroskopijom, termogravimetrijskom analizom, kemijskom analizom i difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku. Za komplekse **1**, **3** i **5** priređeni su kristali dovoljno dobre kvalitete za rentgensku strukturalnu analizu te im je difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalu određena kristalna i molekulska struktura. Kristalne i molekulske strukture spojeva **7**, **9** i **11** poznate su iz literature.<sup>15</sup> Na temelju rezultata dobivenih karakterizacijom priređenih spojeva može se za svih 12 spojeva pretpostaviti polimerna struktura. Ovi rezultati ukazuju da s obzirom na omjer metalne soli i liganda u spoju nastaju dva različita tipa koordinacijskih polimera: tip A (metalna sol:ligand = 1:2) i tip B (metalna sol:ligand = 1:1).

#### 4.1.1. Sinteza kadmijevih(II) kompleksa s 5-brompirimidinom

Otopinskom sintezom pri sobnoj temperaturi, iz koncentriranih vodenih otopina kadmijevih(II) halogenida i alkoholnih otopina 5-brompirimidina u stehiometrijskom omjeru reaktanata 1:2 nastaju spojevi tipa A:

- *catena*-poli[bis(5-bromopirimidin)kadmij(II)- $\mu$ -dikloro],  $[\text{CdCl}_2(5\text{-Brpm})_2]_n$  (**1**);
- *catena*-poli[bis(5-bromopirimidin)kadmij(II)- $\mu$ -dibromo],  $[\text{CdBr}_2(5\text{-Brpm})_2]_n$  (**3**);
- *catena*-poli[bis(5-bromopirimidin)kadmij(II)- $\mu$ -dijodo],  $[\text{CdI}_2(5\text{-Brpm})_2]_n$  (**5**).

Kod stehiometrijskog omjera reaktanata 1:1 priređeni su spojevi tipa B:

- $[\text{CdCl}_2(5\text{-Brpm})]_n$  (**2**);
- $[\text{CdBr}_2(5\text{-Brpm})]_n$  (**4**);
- $[\text{CdI}_2(5\text{-Brpm})_2]_n$  (**6**).

Solvotermalnom sintezom su za spojeve **1**, **3** i **5** priređeni kristali dovoljno dobre kvalitete za rentgensku strukturnu analizu.

Mehanokemijskom sintezom se ovisno o stehiometrijskom omjeru reaktanata te dodatku otapala mogu prirediti spojevi tipa A i B. Spojevi tipa A dobiveni su iz omjera reaktanata 1:2 mljevenjem bez dodatka otapala, dok su spojevi tipa B dobiveni iz omjera reaktanata 1:1 uz dodatak 100  $\mu\text{L}$  96 % etanola.

#### 4.1.2. Sinteza kadmijevih(II) kompleksa s 3-brompiridinom

Otopinskom sintezom pri sobnoj temperaturi te u solvotermalnim uvjetima neovisno o stehiometriji reaktanata i koncentraciji otopine uvijek nastaju spojevi tipa A:

- *catena*-poli[bis(3-bromopiridin)kadmij(II)- $\mu$ -dikloro],  $[\text{CdCl}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$  (**7**);
- *catena*-poli[bis(3-bromopiridin)kadmij(II)- $\mu$ -dibromo],  $[\text{CdBr}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$  (**9**);
- *catena*-poli[bis(3-bromopiridin)kadmij(II)- $\mu$ -dijodo],  $[\text{CdI}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$  (**11**).

Sintezom u solvotermalnim uvjetima dobivaju se veći kristali.

Mehanokemijskom sintezom su ovisno o stehiometriji reaktanata dobiveni spojevi tipa A i tipa B (**7-12**). Mljevenjem reaktanata uzetih u stehiometrijskom omjeru 1:2 dobiveni su spojevi **7**, **9** i **11** dok su u slučaju omjera reaktanata 1:1 izolirani sljedeći kompleksi:

- $[\text{CdCl}_2(3\text{-Brpy})]_n$  (**8**);
- $[\text{CdBr}_2(3\text{-Brpy})]_n$  (**10**);
- $[\text{CdI}_2(3\text{-Brpy})]_n$  (**12**).



## 4.2. Infracrvena spektroskopija

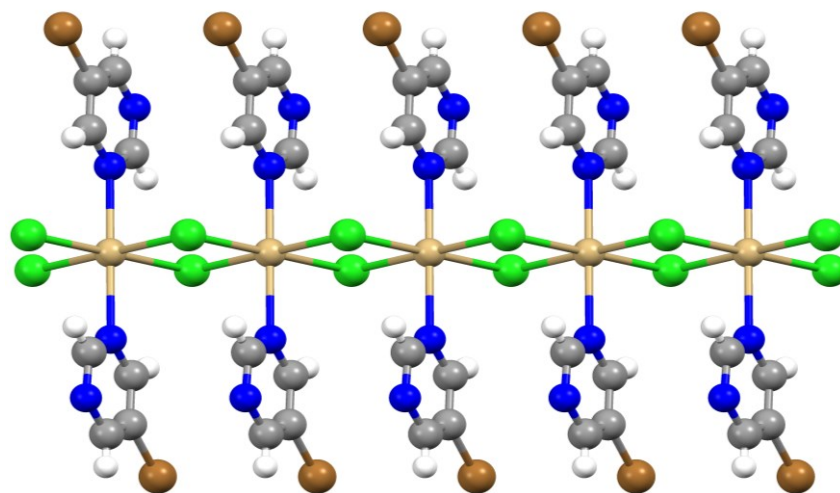
Infracrvenom spektroskopijom okarakterizirani su svi dobiveni spojevi (tablica 11, IR spektri u dodatku). IR spektri su snimljeni u području od 4000-450  $\text{cm}^{-1}$ . Vrpce vibracija Cd–X i Cd–N padaju u područje ispod 400  $\text{cm}^{-1}$  te ih nije bilo moguće opaziti. Vrpce istezanja veze C–H su slabog intenziteta te se u IR spektrima kadmijevih(II) spojeva pojavljuju u području 3100-3000  $\text{cm}^{-1}$ . Područje od 1600-1300  $\text{cm}^{-1}$  karakteristično je za skeletne vibracije pirimidinskog odnosno piridinskog prstena. Intenzivnim i oštrim vrpama između 750-500  $\text{cm}^{-1}$  značajno doprinosi istezanje veze C–Br iz 5-Brpm i 3-Brpy.<sup>35</sup> Koordiniranjem liganda na kadmijev(II) halogenid dolazi do promjene elektronske gustoće unutar pirimidinskog odnosno piridinskog prstena. S druge strane nekovalentne interakcije u kojima sudjeluje atom broma heterocikličkog prstena (halogenske i/ili vodikove veze) utječu na položaj vrpce istezanja veze C–Br. Tako u IR spektrima priređenih spojeva možemo uočiti malu, ali značajnu razliku u položajima vibracijskih vrpce heterocikličkog prstena i vrpce istezanja veze C–Br u spojevima tipa A i tipa B. Vidljivo je da se ova dva strukturalna tipa mogu razlikovati na temelju njihovih IR spektara.

Tablica 11. Odabrane vrpce iz IR spektara priređenih spojeva (u  $\text{cm}^{-1}$ ).

Spoj	$\nu(\text{C-H})$	vibracije heterocikličkog prstena - $\nu(\text{CC})+\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{C-Br})$
$[\text{CdCl}_2(5\text{-Brpm})_2]_n$ (1)	3055	1567, 1431, 1402	705, 633
$[\text{CdCl}_2(5\text{-Brpm})]_n$ (2)	3061	1580, 1434, 1415	698, 656
$[\text{CdBr}_2(5\text{-Brpm})_2]_n$ (3)	3052	1567, 1428, 1402	701, 633
$[\text{CdBr}_2(5\text{-Brpm})]_n$ (4)	3052	1577, 1434, 1411	695, 653
$[\text{CdI}_2(5\text{-Brpm})_2]_n$ (5)	3036	1564, 1424, 1402	705, 633
$[\text{CdI}_2(5\text{-Brpm})]_n$ (6)	3045	1573, 1434, 1408	695, 649
$[\text{CdCl}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$ (7)	3084, 3061	1586, 1466, 1418	692, 636
$[\text{CdCl}_2(3\text{-Brpy})]_n$ (8)	3100	1586, 1470, 1418	688, 640
$[\text{CdBr}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$ (9)	3084, 3055	1586, 1467, 1421	692, 633
$[\text{CdBr}_2(3\text{-Brpy})]_n$ (10)	3091	1589, 1470, 1418	688, 636
$[\text{CdI}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$ (11)	3081	1586, 1466, 1415	688, 629
$[\text{CdI}_2(3\text{-Brpy})]_n$ (12)	3084	1586, 1466, 1415	688, 636

### 4.3. Rentgenska strukturna analiza

Određena je kristalna i molekulska struktura kompleksnih spojeva  $[\text{CdCl}_2(5\text{-Brpm})_2]_n$  (**1**),  $[\text{CdBr}_2(5\text{-Brpm})_2]_n$  (**3**) i  $[\text{CdI}_2(5\text{-Brpm})_2]_n$  (**5**).<sup>36</sup> Sva tri spoja kristaliziraju u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi  $P2_1/c$ . Riječ je o polimernim strukturama gdje je svaki ion kadmija oktaedarski koordiniran s dva dušikova atoma iz pirimidinskog prstena te četiri halogenidna iona. Premosnim vezanjem halogenidnih iona nastaju 1D-koordinacijski polimeri (slika 17). Duljine veza Cd–N i Cd–X (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> i I<sup>-</sup>) prikazane su u tablici 12.



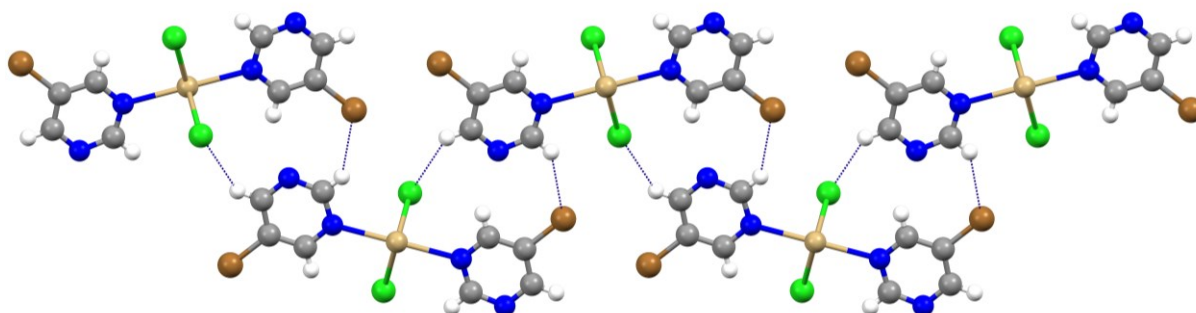
Slika 17. Prikaz polimernog kompleksa  $[\text{CdCl}_2(5\text{-Brpm})_2]_n$  (**1**) (žuto-kadmij, zeleno-klor, plavo-dušik, sivo-ugljik, bijelo-vodik, smeđe-brom).

Tablica 12. Duljine veza Cd–N i Cd–X (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> i I<sup>-</sup>) u kristalnim strukturama spojeva **1**, **3**, **5**.

Spoj	$d(\text{Cd-N}) / \text{Å}$	$d(\text{Cd-X}) / \text{Å}$
$[\text{CdCl}_2(5\text{-Brpm})_2]_n$ ( <b>1</b> )	2,395	2,657
$[\text{CdBr}_2(5\text{-Brpm})_2]_n$ ( <b>3</b> )	2,409	2,758
$[\text{CdI}_2(5\text{-Brpm})_2]_n$ ( <b>5</b> )	2,409	2,937

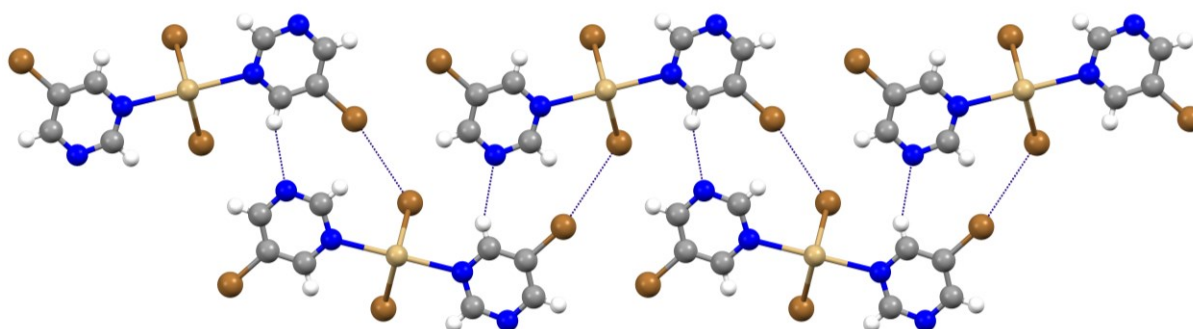
Polimerni lanci se u kristalnim strukturama spojeva **1**, **3**, i **5** povezuju nekovalentnim interakcijama u supramolekulska 3D mrežu. U strukturi spoja **1** pronađene su slabe C–H...Cl (3,610 Å) i C–H...Br (3,775 Å) vodikove veze (slika 18). Kloridni ion je akceptor vodikove veze koja nastaje preko vodika vezanog na položaju 6- pirimidinskog prstena, dok je atom

broma akceptor vodikove veze koja nastaje preko vodika vezanog na položaju 2-pirimidinskog prstena.

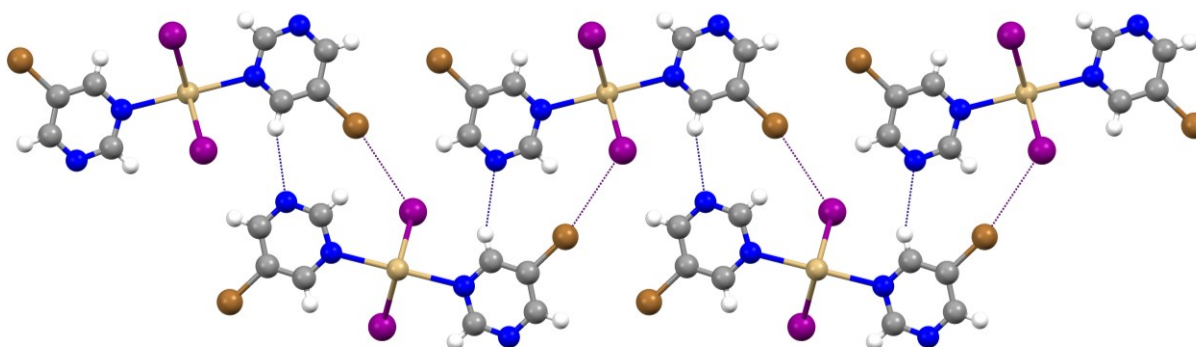


Slika 18. Povezivanje polimernih lanaca spoja **1** u 3D mrežu preko C–H...Cl i C–H...Br vodikovih veza (žuto-kadmij, zeleno-klor, plavo-dušik, sivo-ugljik, bijelo-vodik, smeđe-brom).

U koordinacijskim polimerima **3** i **5** dolazi do povezivanja 1D-koordinacijskih polimera preko vodikovih i halogenskih veza (slike 19 i 20). U vodikovoj vezi C–H...N sudjeluje dušikov atom iz pirimidinskog prstena. Duljine vodikovih veza iznose 3,444 Å (spoj **3**) i 3,578 Å (spoj **5**). Osim vodikove veze u spoju **3** je opažena i Br...Br halogenska veza (3,630 Å). U kristalnom pakiranju spoja **5** opažena je Br...I halogenska veza (3,675 Å)



Slika 19. Povezivanje polimernih lanaca spoja **3** u 3D mrežu preko C–H...N vodikovih i Br...Br halogenskih veza (žuto-kadmij, plavo-dušik, sivo-ugljik, bijelo-vodik, smeđe-brom).



Slika 20. Povezivanje polimernih lanaca spoja **5** u 3D mrežu preko C–H...N vodikovih i Br...I halogenskih veza (žuto-kadmij, ljubičasto-jod, plavo-dušik, sivo-ugljik, bijelo-vodik, smeđe-brom).

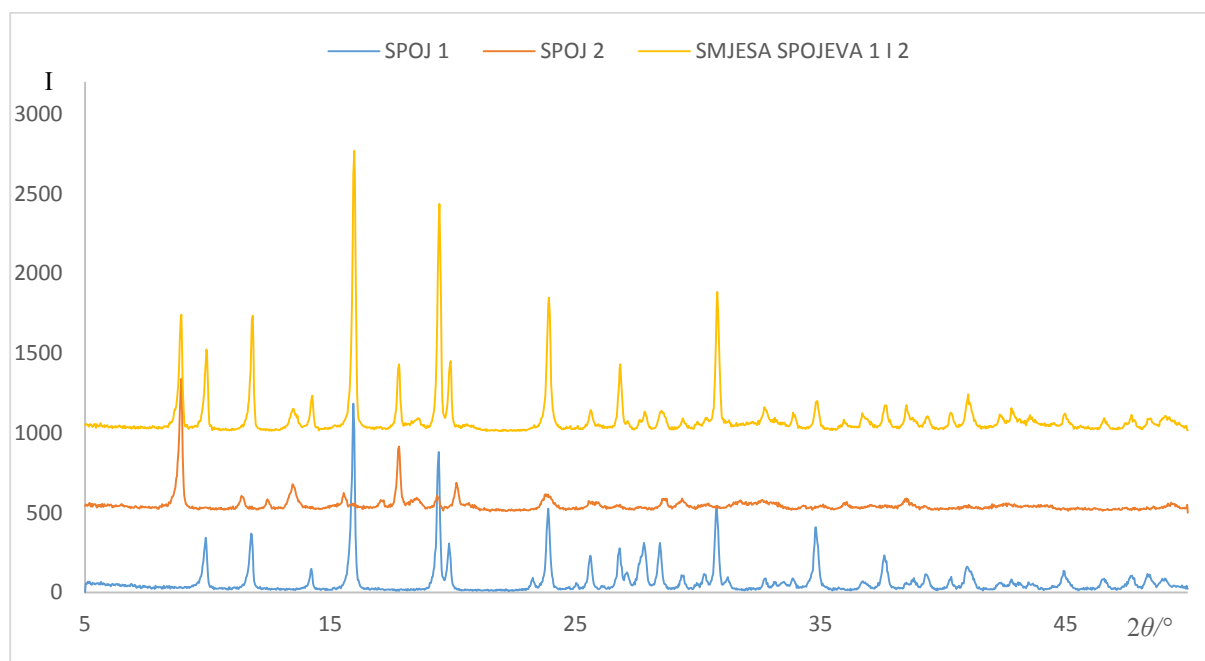
Halogen-halogen kontakti opaženi u strukturama spojeva **3** i **5** su prema geometrijskim parametrima kontakti tipa II s razlikom kuteva  $\theta_1 - \theta_2$  većom od  $30^\circ$ . Ove interakcije javljaju se kao posljedica privlačenja između donora (atom broma) i akceptora (bromidni odnosno jodidni ion) halogenske veze.<sup>23</sup>

Kristalna i molekulska struktura spojeva  $[\text{CdCl}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$  (**7**),  $[\text{CdBr}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$  (**9**) i  $[\text{CdCl}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$  (**11**) poznata je od ranije (vidi *Literaturni pregled*). Spojevi su također koordinacijski polimeri.

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

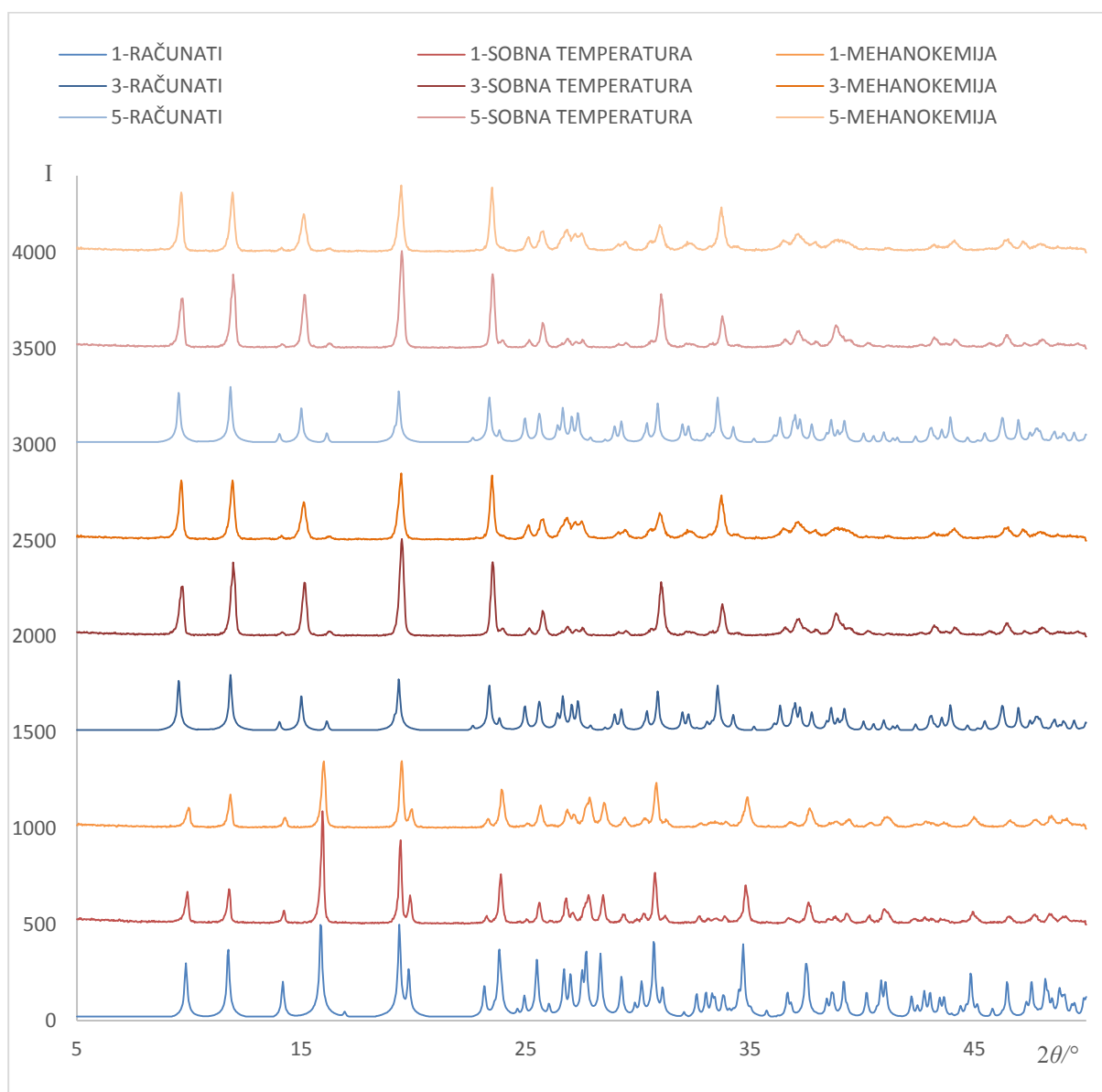
Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku ili prahu vrlo je korisna metoda za provjeru čistoće uzorka i/ili određivanje više različitih faza u ispitivanom uzorku. S obzirom da su svi dobiveni produkti bili bezbojni i u pravilu sitno kristalni, promatranjem uzoraka golim okom ili pod svjetlosnim mikroskopom nije bilo moguće odrediti o kojem se strukturnom tipu radi. Ova metoda je vrlo korisna za usporedbu produkata koji su dobiveni pri različitim reakcijskim uvjetima i korištenjem različitih sintetskih tehnika. Zbog nemogućnosti pripreme dovoljno dobrih i kvalitetnih kristala za rentgensku strukturnu analizu eksperimentalni difraktogrami praškastih uzoraka su uspoređivani međusobno i s difraktogramima koji su računati iz podataka dobivenih difrakcijom na monokristalu. Na ovaj način bilo je moguće odrediti čistoću dobivenih produkata te dobiti informacije o njihovoj kristalnoj i molekularnoj strukturi.

Tako primjerice možemo usporedbom difraktograma jasno detektirati smjesu spojeva **1** i **2** u jednom od pripremljenih produkata (slika 21). Slično se može uočiti i za spojeve **3** i **4** (slika D15, dodatak)



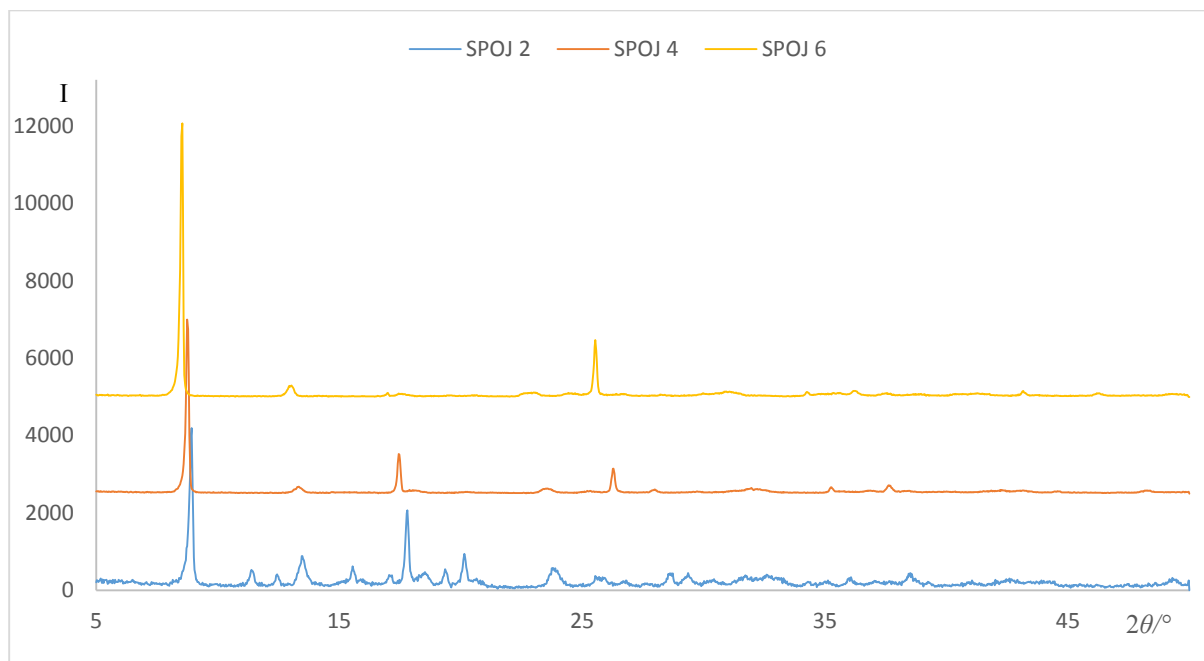
Slika 21. Difraktogrami praha čistih spojeva **1** i **2** te njihove smjese.

Spojevi  $[\text{CdCl}_2(5\text{-Brpm})_2]_n$  (**1**),  $[\text{CdBr}_2(5\text{-Brpm})_2]_n$  (**3**) i  $[\text{CdI}_2(5\text{-Brpm})_2]_n$  (**5**) dobiveni su i otopinskom (sobna temperatura, solvotermalni uvjeti) i mehanokemijskom sintezom. Vidljivo je da se eksperimentalni difraktogrami praškastih uzoraka dobivenih iz sva tri sintetska postupka odlično preklapaju s difraktogramima koji su računati iz podataka dobivenih rentgenskom strukturnom analizom (slika 22). Iako su kristalne strukture ovih spojeva vrlo slične (strukturni tip A), razlika u opaženim nekovalentnim interakcijama u strukturi spoja **1** u odnosu na strukture spojeva **3** i **5** vidljiva je i na njihovim difraktogramima.



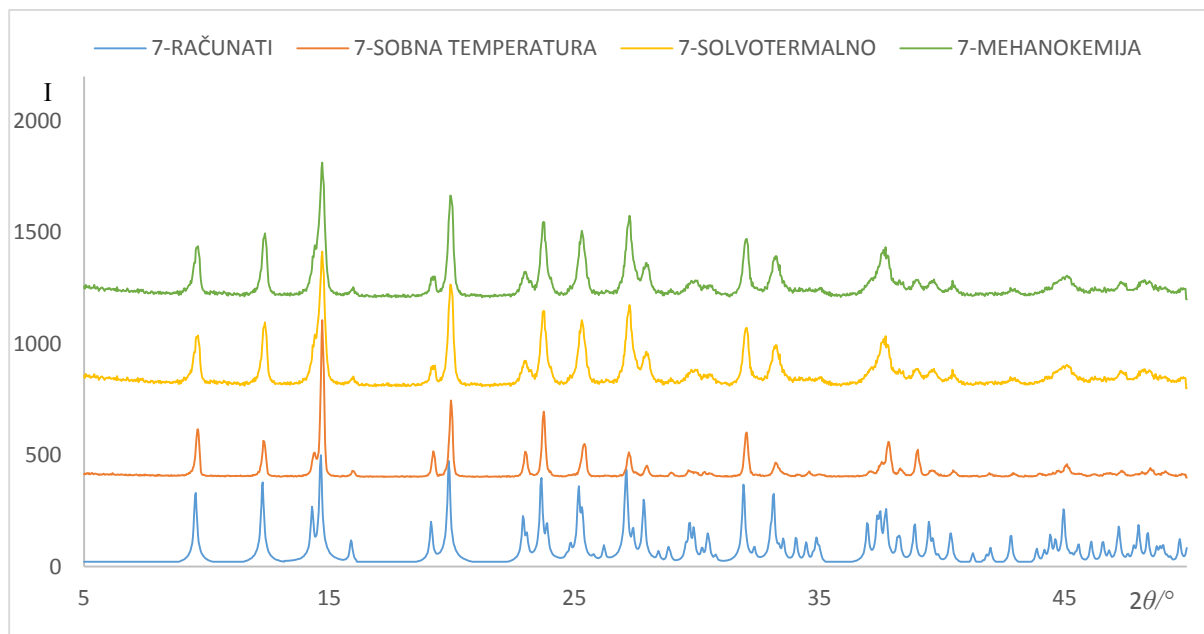
Slika 22. Usporedba difraktograma praha za spojeve **1**, **3** i **5** - difraktogrami generirani iz podataka dobivenih rentgenskom strukturnom analizom i difraktogrami dobiveni različitim sintetskim tehnikama.

Za spojeve  $[\text{CdCl}_2(5\text{-Brpm})]_n$  (**2**),  $[\text{CdBr}_2(5\text{-Brpm})]_n$  (**4**) i  $[\text{CdI}_2(5\text{-Brpm})]_n$  (**6**) se usporedbom njihovih eksperimentalnih difraktograma praha (slika 23) može zaključiti da kristaliziraju na isti način (strukturni tip B). Može se uočiti da praškasti uzorak spojeva **4** i **6** znatno slabije difraktira od spoja **2** što ukazuje na veći udio amorfne faze kod spojeva **4** i **6**.



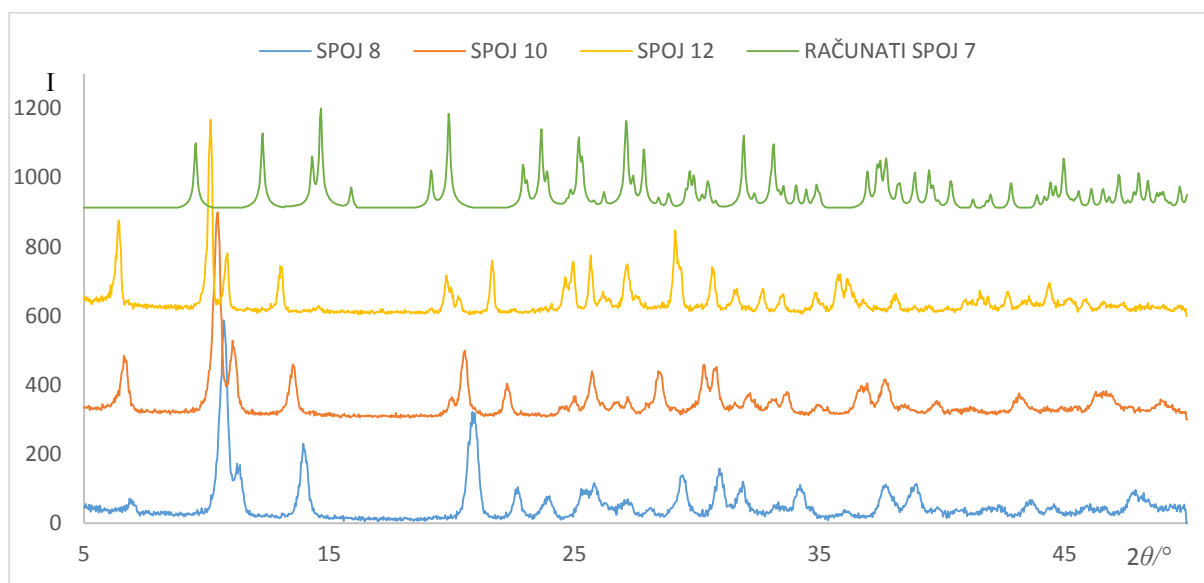
Slika 23. Eksperimentalni difraktogrami praha spojeva **2**, **4** i **6**.

Spojevi  $[\text{CdCl}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$  (**7**),  $[\text{CdBr}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$  (**9**) i  $[\text{CdI}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$  (**11**) su također priređeni i otopinskom (sobna temperatura i solvotermalni uvjeti) i mehanokemijskom sintezom. Usporedbom difraktograma praha koji su generirani iz literaturnih podataka<sup>15</sup> i eksperimentalnih difraktograma praškastih uzoraka za spoj **7** (slika 24) te za spojeve **9** i **11** (slike D14 i D15, dodatak) može se zaključiti da su pripremljeni spojevi strukturnog tipa A.



Slika 24. Usporedba difraktograma praha za spoj 7 - difraktograma generiran iz literaturnih podataka dobivenih rentgenskom strukturnom analizom i difraktograma dobiveni različitim sintetskim tehnikama.

Spojevi  $[\text{CdCl}_2(3\text{-Brpy})]_n$  (**8**),  $[\text{CdBr}_2(3\text{-Brpy})]_n$  (**10**) i  $[\text{CdI}_2(3\text{-Brpy})]_n$  (**12**) dobiveni su samo mehanokemijskom sintezom uz stehiometrijski omjer reaktanata 1:1. Zbog nemogućnosti pripreve monokristala ovim spojevima nije određena molekulska i kristalna struktura, ali se na temelju eksperimentalnih difraktograma praha može zaključiti da su spojevi izostrukturalni (slika 25) te da se njihova struktura (tip B) razlikuje od kristalne strukture spojeva 7, 9 i 11 (tip A).



Slika. 25. Usporedba eksperimentalnih difraktograma praha spojeva 8, 10 i 12 dobivenih mehanokemijskom sintezom.



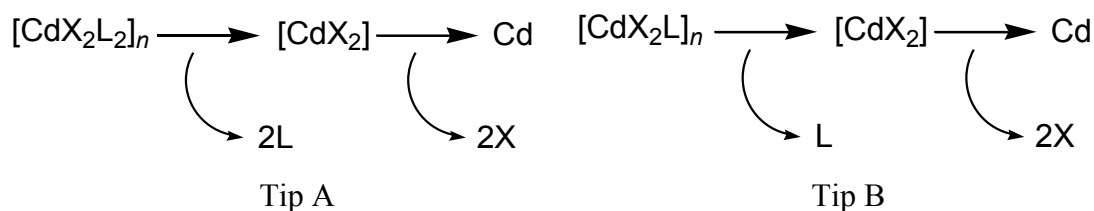
#### 4.5. Termička analiza

Ispitana su termička svojstva priređenih spojeva  $[\text{CdX}_2\text{L}_2]_n$  i  $[\text{CdX}_2\text{L}]_n$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ;  $\text{L} = 3\text{-Brpy}$  ili  $5\text{-Brpm}$ ). Provedena je TGA/SDTA analiza svih 12 spojeva (tablice 13 i 14, TGA/SDTA krivulje u dodatku). Zagrijavanje je provedeno u atmosferi dušika. Zbog korištenja inertne atmosfere nakon eliminacije liganada i halogenidnih iona u posudici zaostaje elementarni kadmij. U tablici 13. uspoređeni su računati i eksperimentalno dobiveni maseni udjeli kadmija u svim pripremljenim spojevima. Eksperimentalne i računate vrijednosti se kod većine spojeva dobro poklapaju. Za spojeve **2** i **8** opažen je manji udio kadmija od računatog što se može pripisati sublimaciji kadmija. U slučaju spoja **7** eliminacija halogenida nije u potpunosti završena.

Tablica 13. Računati i eksperimentalni udio kadmija u pripremljenim spojevima.

Spoj	$W_{\text{rač}} (\text{Cd}) / \%$	$W_{\text{exp}} (\text{Cd}) / \%$
$[\text{CdCl}_2(5\text{-Brpm})_2]_n$ ( <b>1</b> )	22,42	22,95
$[\text{CdCl}_2(5\text{-Brpm})]_n$ ( <b>2</b> )	32,84	27,26
$[\text{CdBr}_2(5\text{-Brpm})_2]_n$ ( <b>3</b> )	19,04	18,73
$[\text{CdBr}_2(5\text{-Brpm})]_n$ ( <b>4</b> )	26,06	26,02
$[\text{CdI}_2(5\text{-Brpm})_2]_n$ ( <b>5</b> )	16,42	17,36
$[\text{CdI}_2(5\text{-Brpm})]_n$ ( <b>6</b> )	21,40	22,04
$[\text{CdCl}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$ ( <b>7</b> )	22,51	28,18
$[\text{CdCl}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$ ( <b>8</b> )	32,93	29,44
$[\text{CdBr}_2(3\text{-Brpy})]_n$ ( <b>9</b> )	19,11	18,98
$[\text{CdBr}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$ ( <b>10</b> )	26,12	25,84
$[\text{CdI}_2(3\text{-Brpy})]_n$ ( <b>11</b> )	16,47	17,90
$[\text{CdI}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$ ( <b>12</b> )	21,44	21,42

Spojevi tipa A raspadaju se u tri koraka (slika 25A). Kroz prva dva slabo razlučiva koraka dolazi do eliminacije dviju molekula liganada. U trećem koraku iz strukture spoja izlaze halogenidni ioni. Spojevi tipa B raspadaju se u dva koraka. Prvi korak odgovara eliminaciji jedne molekule liganada, dok se u 2. koraku eliminiraju halogenidni ioni (slika 25B).



Slika 25. Shema raspada spojeva tipa A i B.

Iz tablice 14 vidljivo je da se maseni udjeli liganada u spojevima dobro poklapaju s računatim vrijednostima. Na svim SDTA krivuljama je ovaj korak karakteriziran endotermnim signalom. Kod eliminacije halogenida ima nešto više odstupanja jer dolazi do sublimacije kadmijevih(II) halogenida. Izlazak halogenida kod spojeva koji sadrže jod (**5**, **6**, **11** i **12**) karakteriziraju dva endotermna signala na SDTA krivulji. Kod ostalih spojeva se na SDTA krivulji može opaziti signal endoternog procesa iza kojeg odmah slijedi egzotermni proces.

Termički su najnestabilniji spojevi **2** i **5** čiji raspad započinje pri temperaturama od 101 °C odnosno 106 °C. Termički su najpostojaniji spojevi **4** i **8** koji se počinju raspadati pri 198 °C, odnosno 194 °C (tablica 14). Na TGA krivuljama spojeva strukturnog tipa A može se kod usporedbe spojeva koji sadrže isti halogenidni ion uočiti nešto veća termička stabilnost spojeva s 3-Brpy (**7**, **9** i **11**) u odnosu na spojeve s 5-Brpm (**1**, **3** i **5**).

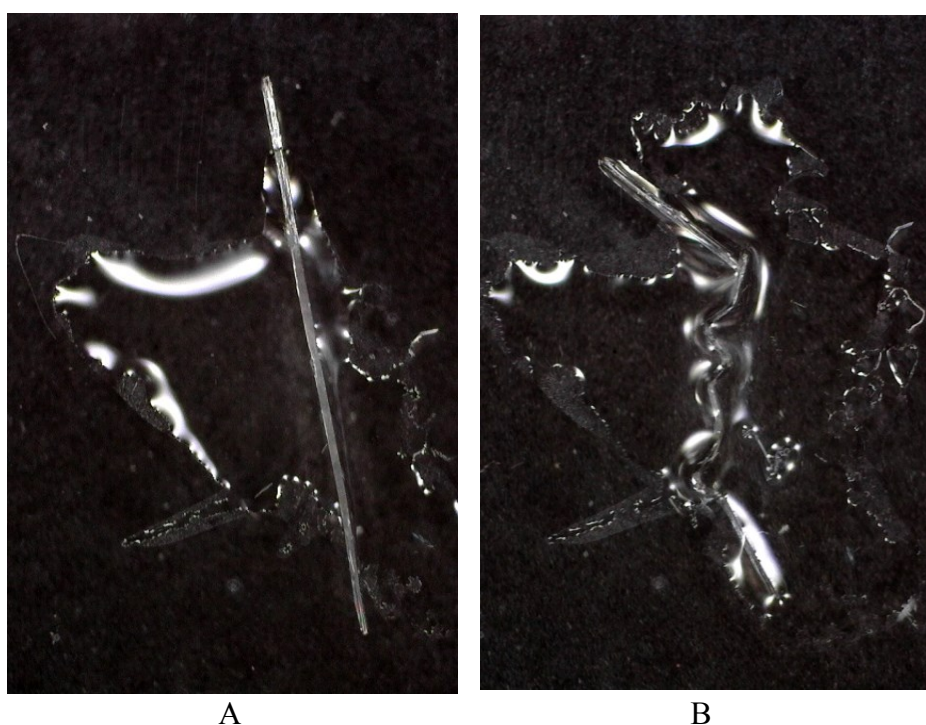
Tablica. 14. Rezultati termogravimetrijske analize za pripravljene koordinacijske polimere kadmija(II)

Spoj	Temperature raspada / °	Udio liganada $W_{\text{exp}}(W_{\text{rač}})$ / %
		Udio halogenida $W_{\text{exp}}(W_{\text{rač}})$ / %
[CdCl <sub>2</sub> (5-Brpm) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (1)	138-331	62,41 (63,42)
	562-571	15,00 (14,14)
[CdCl <sub>2</sub> (5-Brpm)] <sub>n</sub> (2)	106-323	46,89 (46,15)
	561-566	24,78 (20,71)
[CdBr <sub>2</sub> (5-Brpm) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (3)	137-281	53,53 (53,87)
	503-567	25,94 (27,07)
[CdBr <sub>2</sub> (5-Brpm)] <sub>n</sub> (4)	198-309	36,75 (36,77)
	511-567	36,94 (37,05)
[CdI <sub>2</sub> (5-Brpm) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (5)	101-235	45,58 (46,47)
	371-593	37,33 (37,09)
[CdI <sub>2</sub> (5-Brpm)] <sub>n</sub> (6)	143-240	29,96 (30,27)
	381-400	48,30 (48,32)
[CdCl <sub>2</sub> (3-Brpy) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (7)	149-281	58,35 (63,28)
	537-593	16,29 (14,19)
[CdCl <sub>2</sub> (3-Brpy)] <sub>n</sub> (8)	194-318	43,88 (46,29)
	553-570	25,74 (22,77)
[CdBr <sub>2</sub> (3-Brpy) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (9)	163-263	53,16 (53,72)
	515-566	26,52 (27,16)
[CdBr <sub>2</sub> (3-Brpy)] <sub>n</sub> (10)	193-285	33,73 (36,72)
	558-566	36,43 (37,14)
[CdI <sub>2</sub> (3-Brpy) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (11)	127-221	45,33 (46,32)
	379-588	38,25 (37,20)
[CdI <sub>2</sub> (3-Brpy)] <sub>n</sub> (12)	140-228	26,30 (30,34)
	380-557	52,30 (48,41)

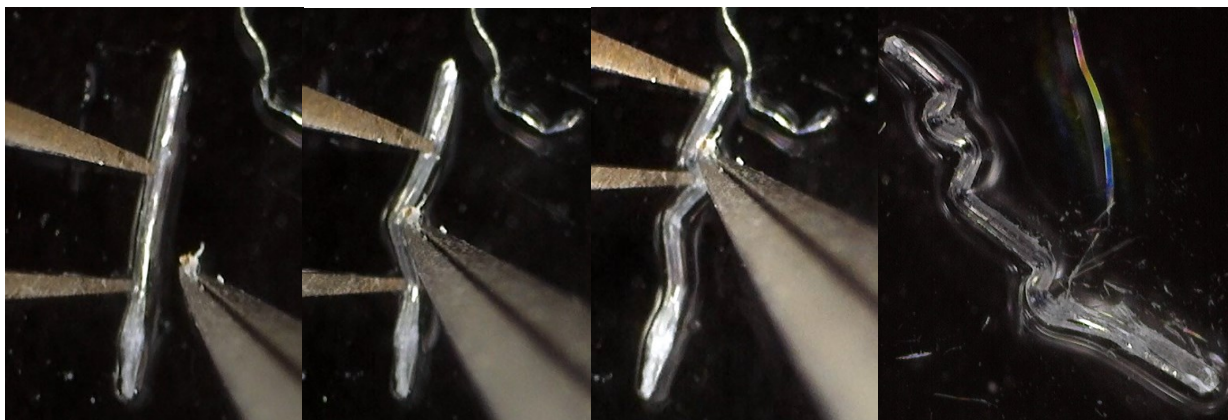
#### 4.6. Savitljivost kristala

Da bi se ispitala savitljivost pripremljenih koordinacijskih polimera bilo je potrebno prirediti dugačke i tanke igličaste kristale. Ovakvi kristali pripremljeni su u solvotermalnim uvjetima za spojeve  $[\text{CdCl}_2(5\text{-Brpm})_2]_n$  (**1**),  $[\text{CdBr}_2(5\text{-Brpm})_2]_n$  (**3**),  $[\text{CdCl}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$  (**7**),  $[\text{CdBr}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$  (**9**) i  $[\text{CdI}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$  (**11**). Za kristale ostalih spojeva nisu dobiveni kristali željenih karakteristika te nije bilo moguće testirati njihovu savitljivost.

Ustanovljeno je da spojevi **9** i **11** (slike 27 i 28 ) pokazuju plastična svojstva te zadržavaju oblik i nakon primjene vanjske mehaničke sile.

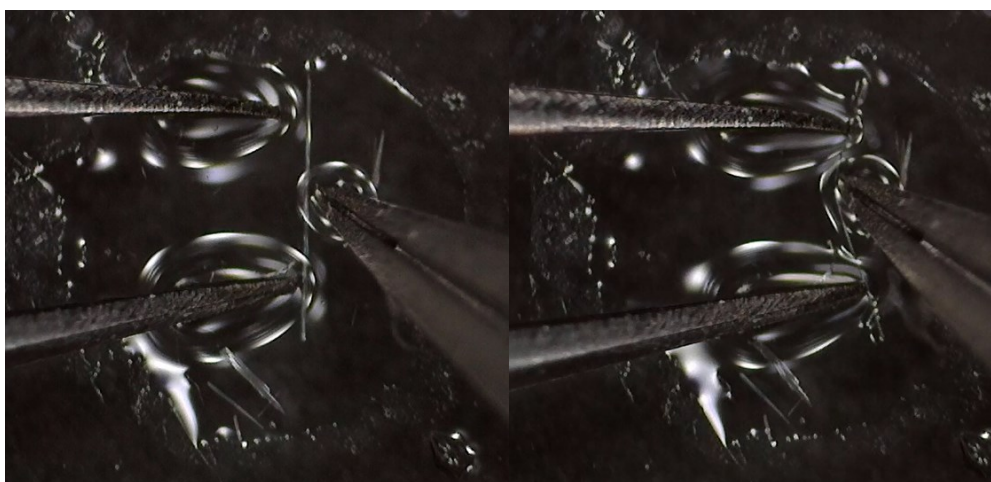


Slika 27. Fotografije kristala spoja **9** (plastičan): A - prije savijanja; B - nakon savijanja.

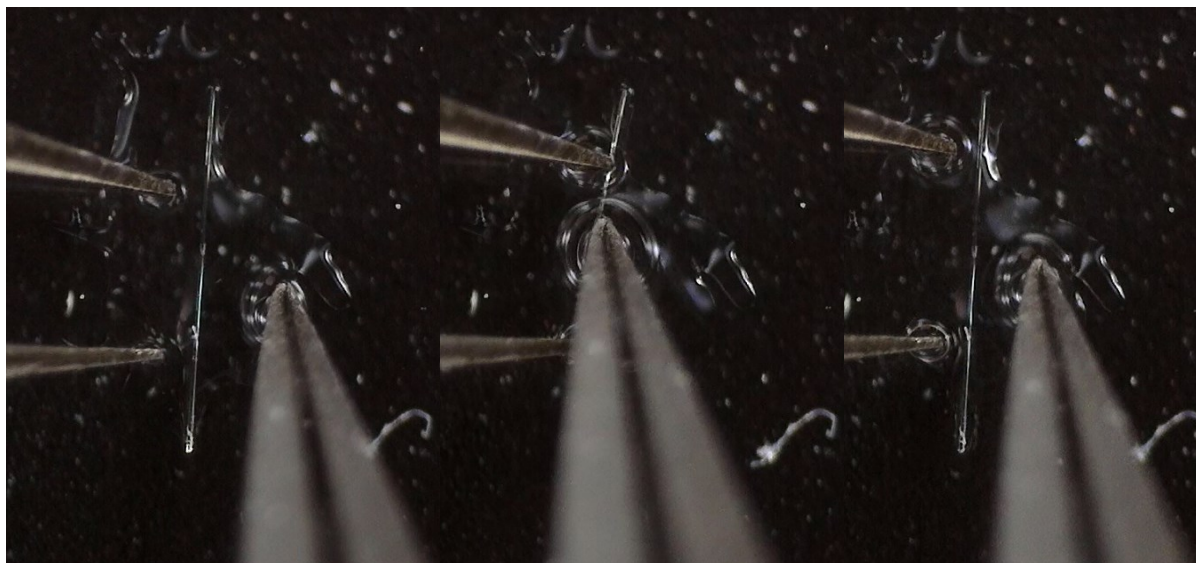


Slika 28. Fotografije kristala spoja **11** (plastičan).

S druge strane kristali spojeva **1**, **3** i **7** (slike 29 i 30) pokazuju slaba elastična svojstva, odnosno nakon primjene mehaničke sile vraćaju se u početni položaj.



Slika 29. Fotografije kristala spoja **1** (elastičan).



Slika 30. Fotografije kristala spoja 7 (elastičan).

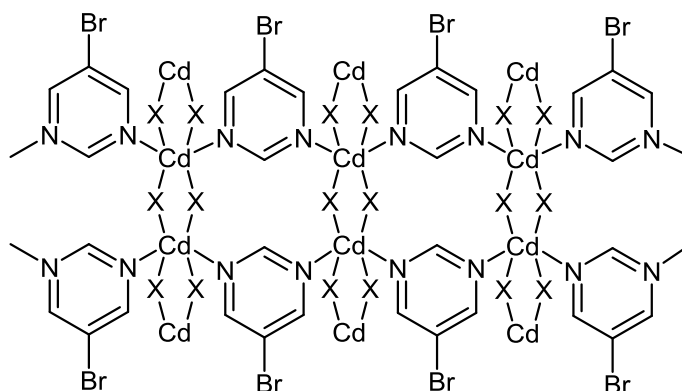
Još uvijek nisu poznate i dovoljno istražene strukturne karakteristike koje uzrokuju njihovu mehaničku fleksibilnost kristala. Ustanovljeno je da se kristali učinkovito svijaju primjenom mehaničke sile u jednom smjeru dok primjenom sile na druge kristalne plohe dolazi do pucanja kristala.

#### 4.7. Pretpostavka strukture spojeva tipa B

Za spojeve tipa B nažalost nije bilo moguće prirediti jedinične kristale pogodne za rentgensku strukturnu analizu. Na temelju rezultata dobivenih elementnom analizom, korištenim instrumentnim analitičkim tehnikama te detaljnom analizom do sada strukturno okarakteriziranih spojeva kadmija(II) za ove se spojeve također može pretpostaviti polimerna struktura.

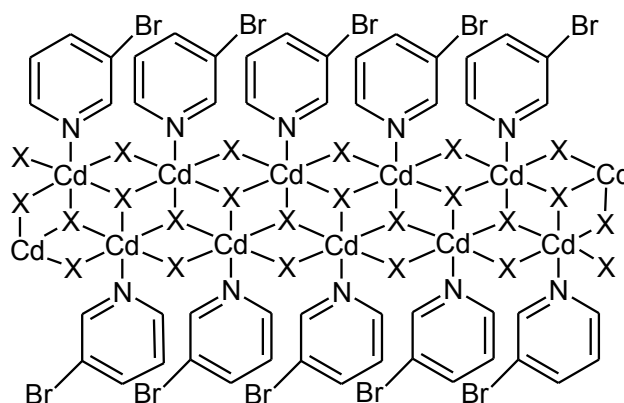
Način slaganja u kristalnoj strukturi bit će određen prvenstveno karakteristikama samog heterocikličkog liganda.

Za spojeve s 5-Brpm se može pretpostaviti struktura u kojoj će kadmijevi(II) ioni biti premošteni halogenidnim ionima, ali i pirimidinskim ligandima.<sup>17,18</sup> Svaki metalni ion će tako biti oktaedarski koordiniran s četiri halogenidna iona i dva dušikova atoma iz dvije različite molekule 5-Brpm (slika 31).



Slika 31. Pretpostavka kristalne strukture spojeva  $[CdX_2(5-Brpm)]_n$  ( $X = Cl^-, Br^-, I^-$ ).

Za spojeve s 3-Brpy se može pretpostaviti struktura prikazana na slici 32.<sup>37</sup> Polimerni lanci nastaju premošnim vezanjem halogenidnih iona na način da tri halogenidna iona premošćuju tri dok dva halogenidna iona premošćuju dva metalna centra.



Slika 32. Pretpostavka kristalne strukture spojeva  $[CdX_2(3-Brpy)]_n$  ( $X = Cl^-, Br^-, I^-$ ).

## § 5. ZAKLJUČAK

- Istražene su reakcije kadmijeva(II) klorida, kadmijeva(II) bromida i kadmijeva(II) jodida s 3-brompiridinom i 5-brompirimidinom.
- Uspješno su priređeni i izolirani spojevi  $[\text{CdCl}_2(5\text{-Brpm})_2]_n$  (**1**),  $[\text{CdCl}_2(5\text{-Brpm})]_n$  (**2**),  $[\text{CdBr}_2(5\text{-Brpm})_2]_n$  (**3**),  $[\text{CdBr}_2(5\text{-Brpm})]_n$  (**4**),  $[\text{CdI}_2(5\text{-Brpm})_2]_n$  (**5**),  $[\text{CdI}_2(5\text{-Brpm})]_n$  (**6**),  $[\text{CdCl}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$  (**7**),  $[\text{CdCl}_2(3\text{-Brpy})]_n$  (**8**),  $[\text{CdBr}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$  (**9**),  $[\text{CdBr}_2(3\text{-Brpy})]_n$  (**10**),  $[\text{CdI}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$  (**11**) i  $[\text{CdI}_2(3\text{-Brpy})]_n$  (**12**).
- Dobivena su dva strukturno različita tipa koordinacijskih polimera. Strukturni tip A u kojem je stehiometrijski omjer metalne soli prema ligandu 1:2 (**1**, **3**, **5**, **7**, **9** i **11**) te strukturni tip B s omjerom metalne soli prema ligandu 1:1 (**2**, **4**, **6**, **8**, **10** i **12**).
- Reakcije kadmijevih(II) soli s halogeniranim piridinima i pirimidinima provedene su u otopini (sobna temperatura i solvotermalni uvjeti) te mehanokemijski u čvrstom stanju.
- Pri sobnoj temperaturi je na strukturni tip spojeva s 5-brompiridinom bilo moguće utjecati promjenom početne koncentracije reaktanata. Niže koncentracije pogoduju nastanku tipa B.
- Otopinskom sintezom su u reakcijama s 3-brompiridinom priređeni spojevi tipa A, dok je mehanokemijskom sintezom ovisno o uzetom stehiometrijskom omjeru reaktanata moguće prirediti spojeve tipa A i spojeve tipa B.
- Spojevi tipa B dobiveni su u nižem iskorištenju u odnosu na spojeve tipa A.
- Svi spojevi su okarakterizirani kemijskom analizom, infracrvenom spektroskopijom, difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku i metodama termičke analize (TGA/SDTA).
- Spojevima  $[\text{CdCl}_2(5\text{-Brpm})_2]_n$  (**1**),  $[\text{CdBr}_2(5\text{-Brpm})_2]_n$  (**3**),  $[\text{CdI}_2(5\text{-Brpm})_2]_n$  (**5**) određena je kristalna i molekulska struktura. Radi se o koordinacijskim polimerima gdje je kadmijev(II) atom oktaedarski koordiniran s dva dušikova atoma iz 5-brompirimidina i s četiri halogenidna iona. Ovako nastali 1D-koordinacijski polimeri se preko nekovalentnih interakcija povezuju u supramolekulsku 3D mrežu. U



kristalnoj strukturi spoja **1** opažene su vodikove veze, a u kristalnim strukturama spojeva **3** i **5** vodikove i halogenske veze.

- Analizom difraktograma praškastih uzoraka moguće je uočiti vrlo male razlike u strukturi spoja **1** u odnosu na strukturu spojeva **3** i **5**.
- Za spojeve strukturnog tipa B može se također pretpostaviti polimerna struktura, a način slaganja u kristalnoj strukturi ovisi o karakteristikama samog heterocikličkog liganda.
- Termičkom analizom spojeva strukturnog tipa A može se kod usporedbe spojeva koji sadrže isti halogenidni ion uočiti nešto veća termička stabilnost spojeva s 3-Brpy (**7**, **9** i **11**) u odnosu na spojeve s 5-Brpm (**1**, **3** i **5**).
- Spojevi **1**, **3** i **7** pokazali su elastičan odziv na primjenu mehaničke sile a, spojevi **9** i **11** plastičan odziv.

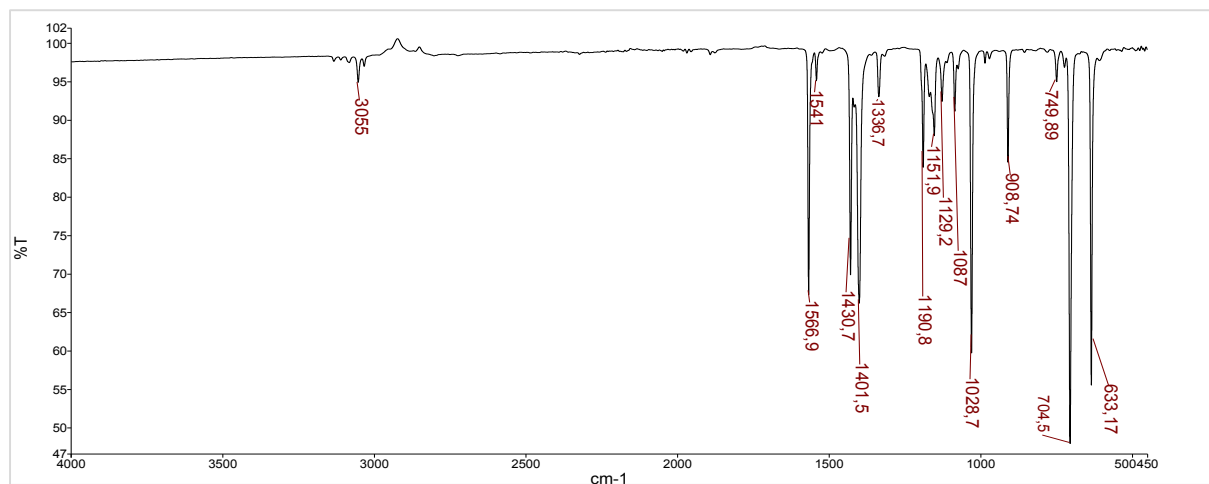
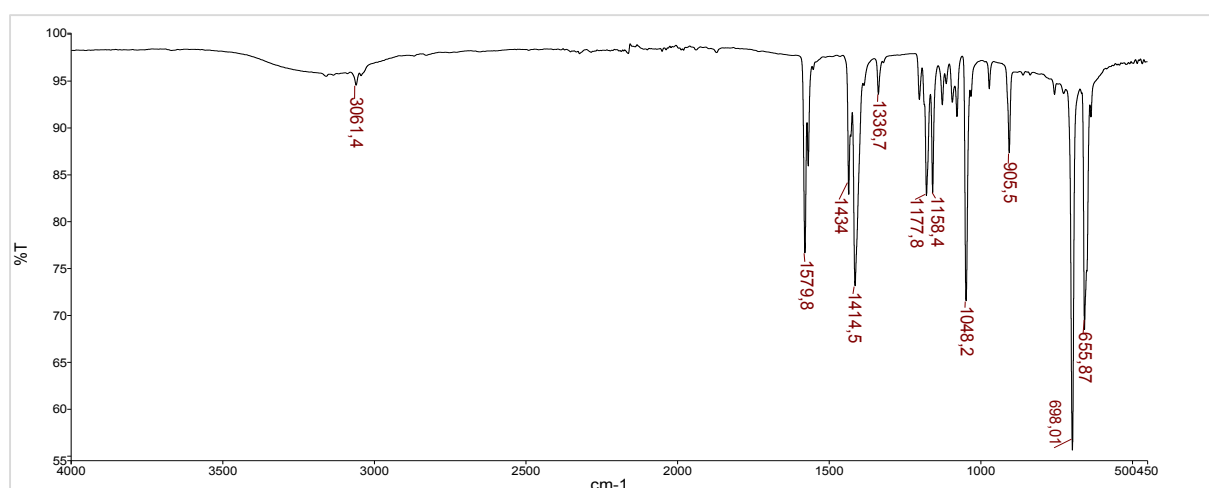
## § 6. LITERATURNI IZVORI

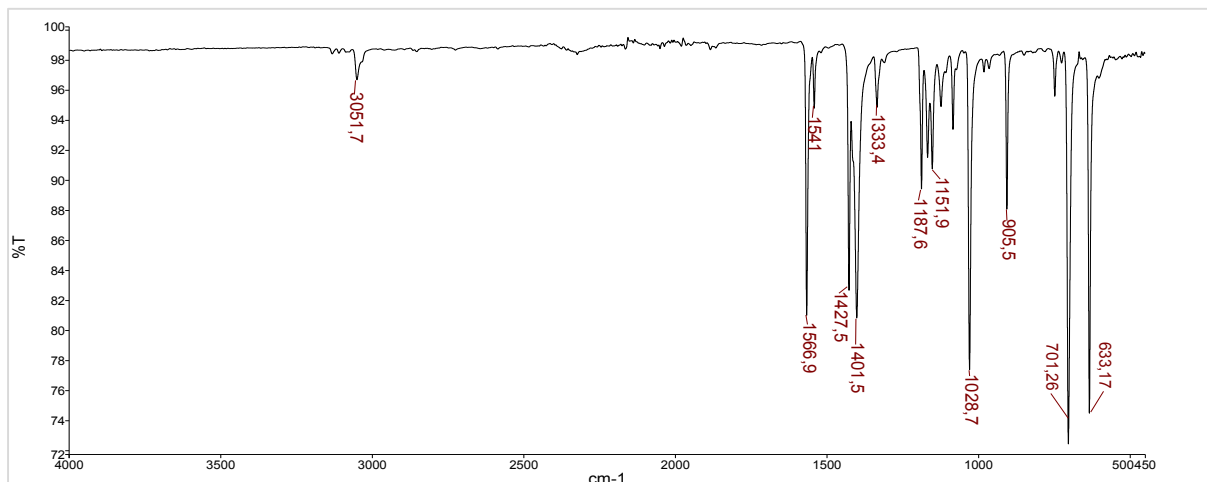
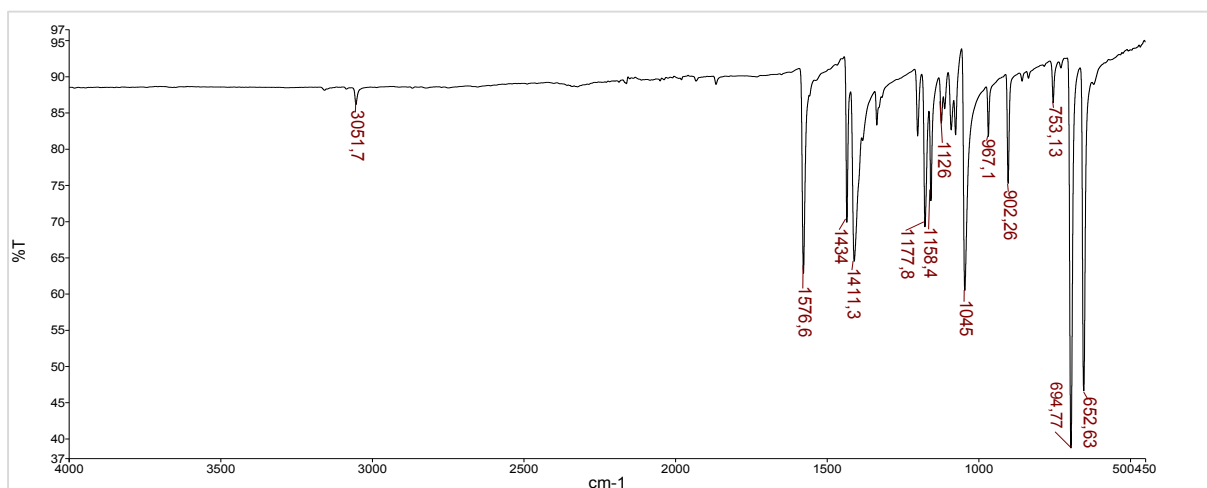
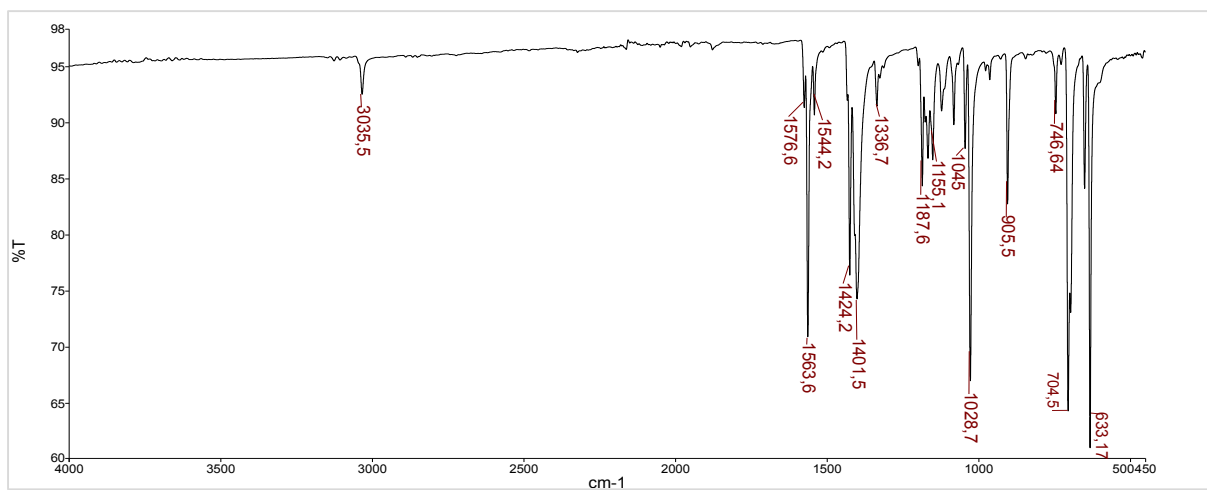
1. L. Brammer, *Chem. Soc. Rev.* **33** (2004) 476–489.
2. G. R. Desiraju, *J. Chem. Sci.* **122** (2010) 667–675.
3. P. Patnaik, *Handbook of Inorganic Chemicals*, McGraw Hill, New York, 2003, str. 140–156.
4. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson Prentice Hall, Essex, 2005, str. 131–699.
5. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements (2<sup>nd</sup> Edition)*, Elsevier B. V., Leeds, 1997, str. 1201–1226.
6. G. F. Nordberg, B. A. Fowler, M. Nordberg, *Handbook on the Toxicology of Metals (4<sup>th</sup> Edition)*, Elsevier B. V, Oxford, 2015, str. 667–716.
7. <https://www.commons.wikimedia.org/wiki/File:Nacl-structure.jpg> (datum pristupa 13. veljače 2018.)
8. F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advance Inorganic Chemistry (4<sup>th</sup> Edition)*, John & Sons, College Station, 1980, str. 589–618.
9. [http://www.minerva.mlib.cnr.it/pluginfile.php?file=/419/mod\\_book/chapter/107/CaF2.fluorite.png](http://www.minerva.mlib.cnr.it/pluginfile.php?file=/419/mod_book/chapter/107/CaF2.fluorite.png) (datum pristupa 13. veljače 2018.)
10. <https://www.upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/76/Cadmium-iodide-3D-layers.png> (datum pristupa 13. veljače 2018.)
11. <https://www.goldbook.iupac.org/html/H/H02798.html> (datum pristupa 3. prosinca 2017.)
12. J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organic Chemistry (2<sup>nd</sup> Edition)*, Oxford University Press, Oxford, 2012, str. 107–757.
13. M. Palucki, J. J. Li i G. W. Gribble (ur.), *Tetrahedron Org. Chem. Ser.*, Vol. 26, Elsevier Ltd., 2007, str. 475–509.
14. D. J. Brown, S. F. Mason, *The Pyrimidines*, John Wiley & Sons, New York, 1962, str. 5–120.
15. C. Hu, Q. Li, U. Englert, *CrysEngComm.* **5** (2003) 519–529.
16. X. Zhang, E. Liu, G. Z. Wie, D. Banerjee, Z. Hu, J. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **136** (2014) 14230–14236.

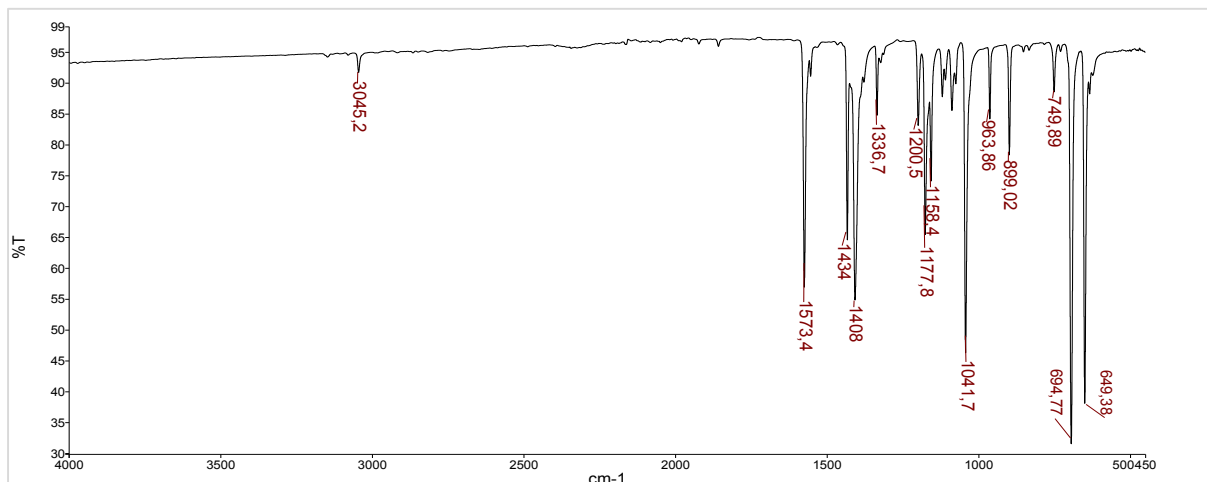
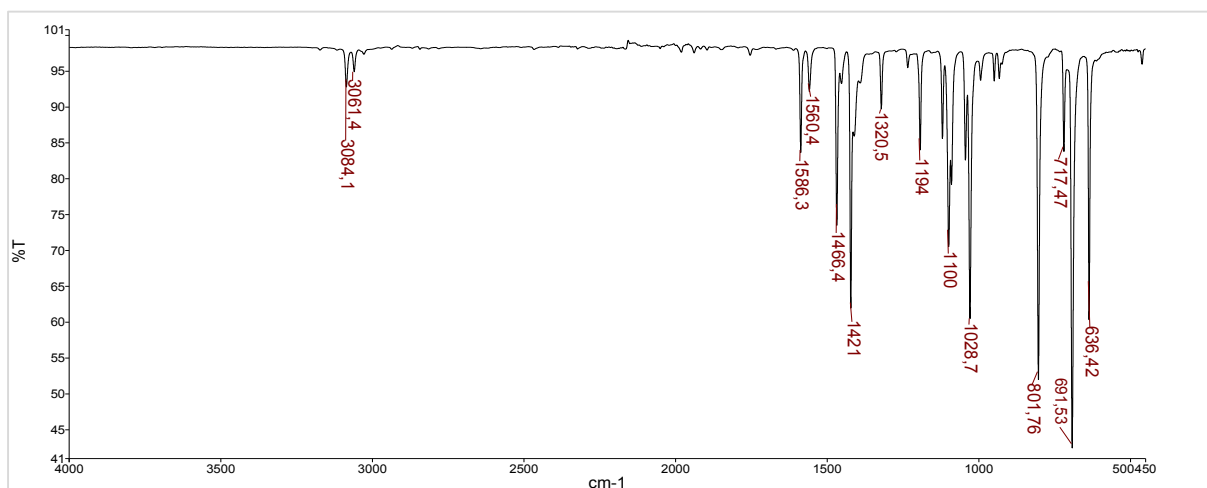
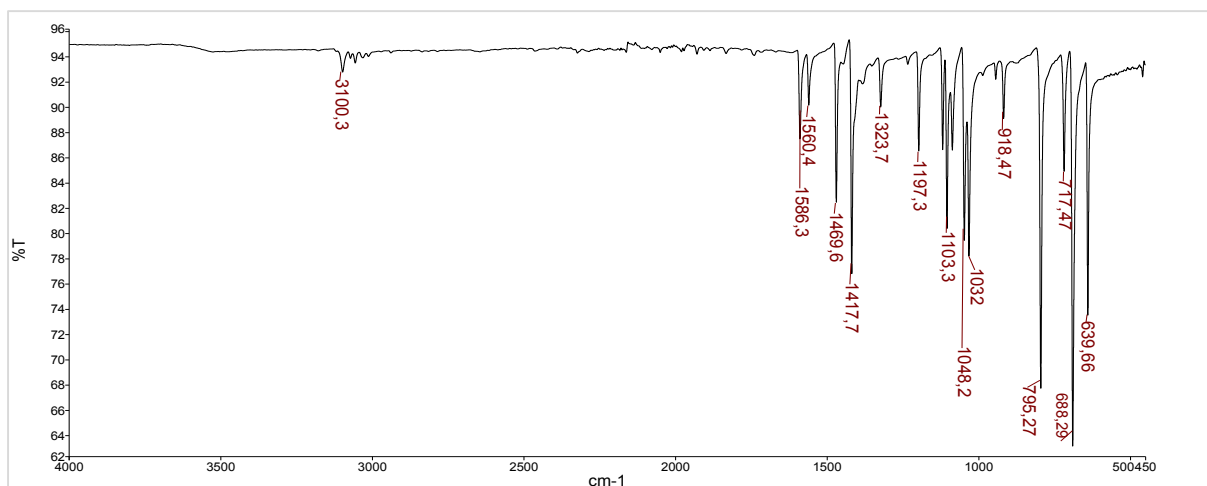
17. W. Liu, Y. Fang, G. Z. Wei, S. J. Teat, K. Xiong, Z. Hu, W. P. Lusting, J. Li *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015) 9400–9408.
18. R. Vincente, B. Bitschnau, A. Egger, B. Sodin, F. A. Mautner, *Dalton Trans.* **26** (2009) 5120–5126.
19. E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, 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.
20. G. Gilli, P. Gilli, *The Nature of the Hydrogen Bond*, Oxford University Press, New York, 2009, str. 6–75.
21. G. R. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.* **85** (2013) 1711–1713.
22. L. C. Gilday, S. W. Robinson, T. A. Barendt, M. J. Langton, B. R. Mullaney, P. D. Beer, *Acc. Chem. Res.* **115** (2015) 7118–7195.
23. A. Mukherjee, S. Tothadi, G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **47** (2014) 2514–2524.
24. M.K. Panda, S. Ghosh, N. Yasuda, T. Moriwaki, C.G. Mukherjee, C.M. Reddy, P. Naumov, *Nature Chem.* **7** (2015) 65–72.
25. B.R. Khandavilli, B.B. Bhogala, A.R. Maguire, S.E. Lawrence, *ChemComm* **53** (2017) 3381–3384.
26. C.M. Reddy, G.R. Krishna, S. Ghosh, *CrystEngComm* **12** (2010) 2296–2314.
27. A. Worthy, A. Grosjean, M.C. Pfunder, Y. Xu, C. Yan, G. Edwards, J.K. Clegg, J. McMurtrie, *Nature Chem.* **10** (2018) 65–69.
28. S. Chizhik, A. Sidelnikov, B. Zakharov, P. Naumov, E. Boldyreva, *Chem. Sci.* (2018), doi:10.1039/C7SC04863G.
29. S. H. Feng, G. H. Li, u R. Xu, Y. Xu (ur.), *Modern Inorganic Synthetic Chemistry (Second Edition)*, Elsevier B.V, Oxford, 2017, str. 73–104.
30. L. Takacs, *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 7649–7659.
31. A. V. Trask, J. Streek, W. D. S. Motherwell, W. Jones, *Cryst. Growth Des.* **5** (2005) 2233–2241.
32. 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.
33. X'Pert Software Suite, Version 1.3e, Pananalytical B. V., Almelo, 2001.
34. STARe Software V.16.00, MettlerToledo GmbH, 2015.

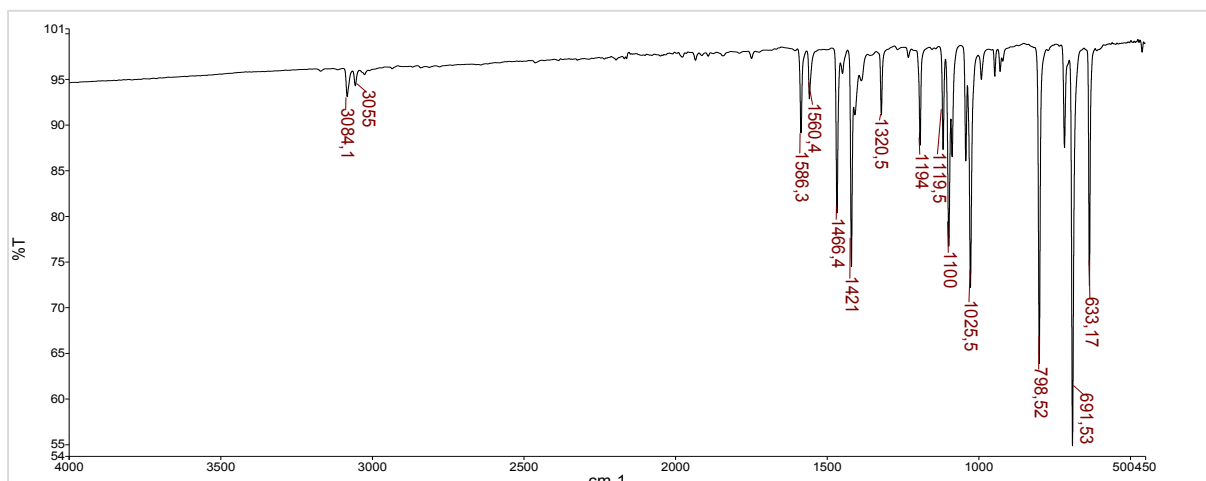
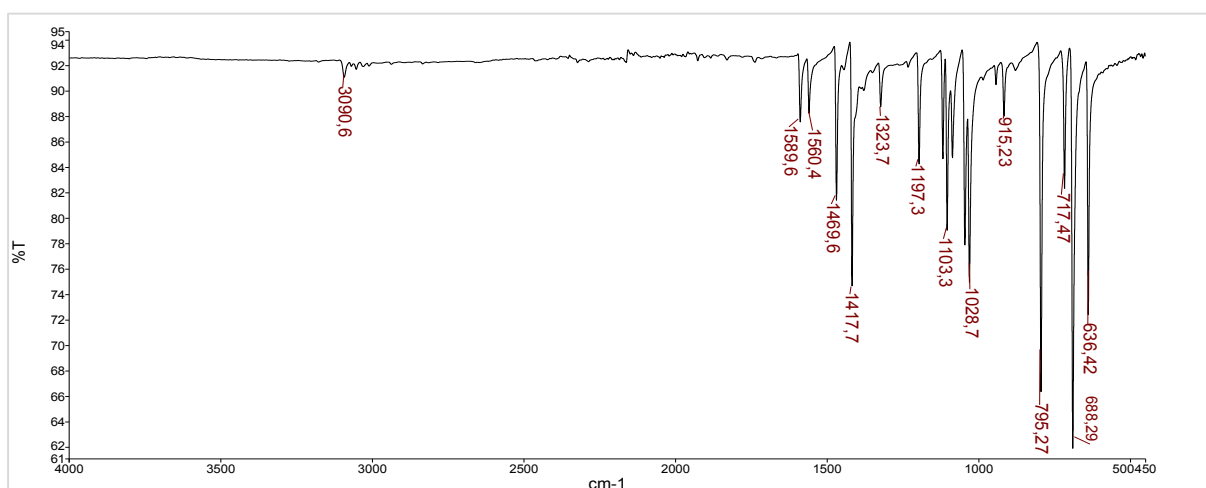
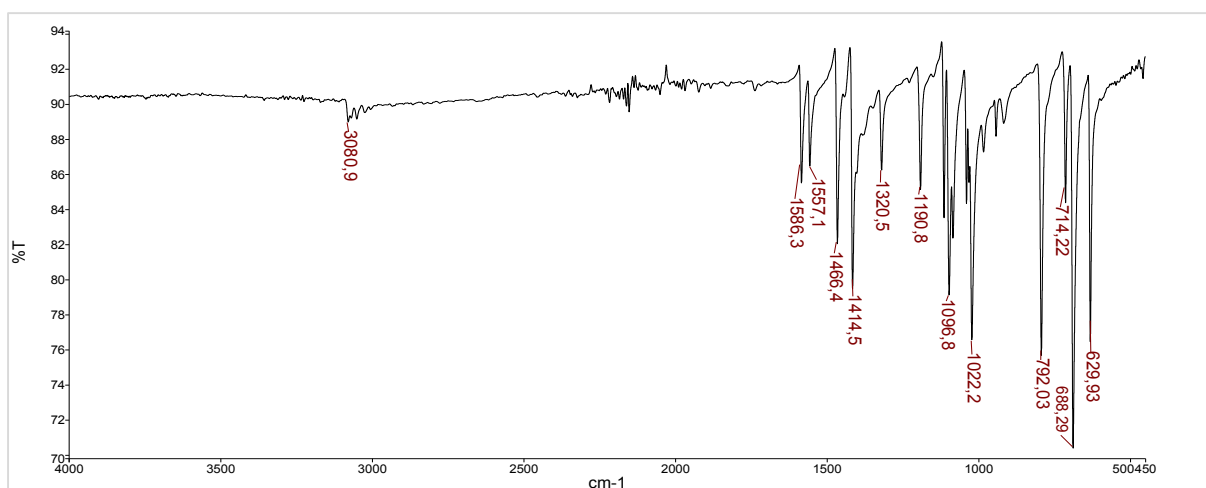
35. B. Raimondi, G. La Manna, *Elsevier B.V.* **69** (2008) 933–938.
36. M. Borovina, usmeno priopćenje
37. L. R. Nassimbeni, A. L. Rodgers, *Acta. Crys.* **32** (1976) 257–260.

## § 7. DODATAK

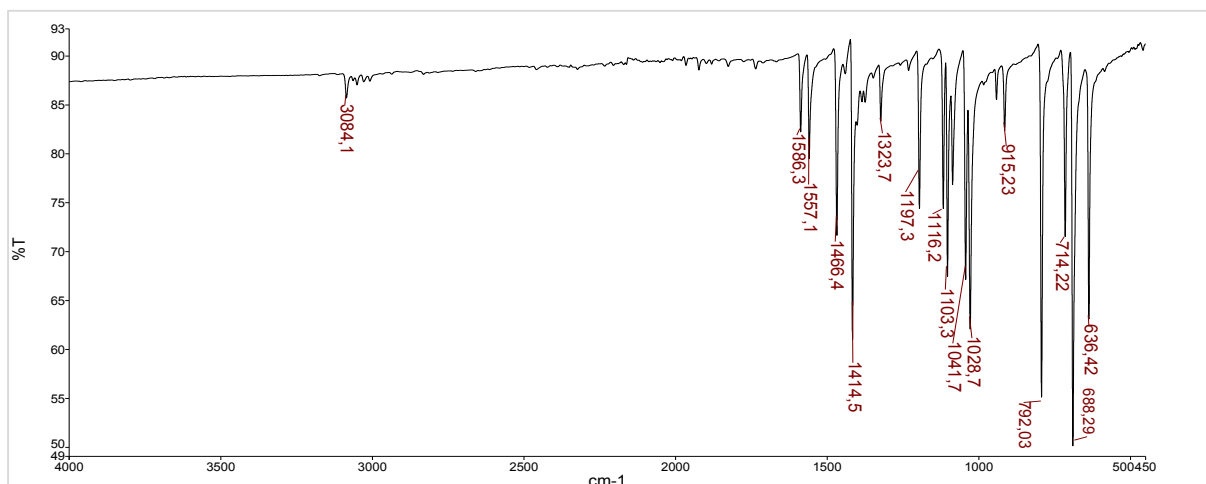
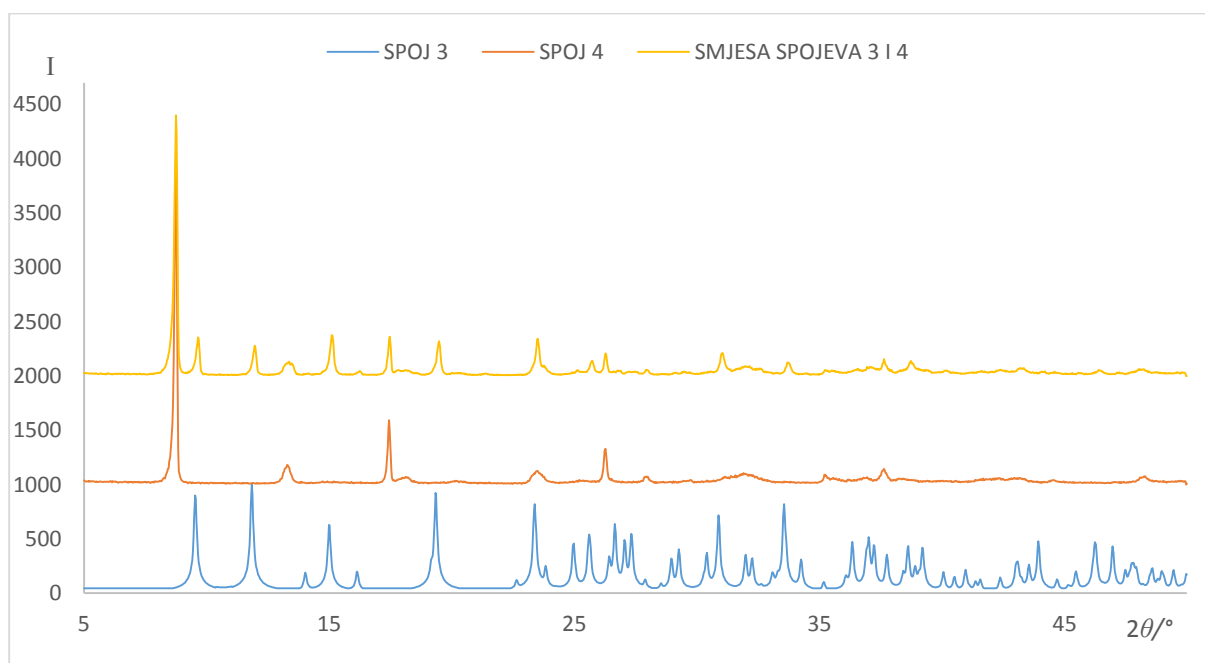
Slika D1. IR spektar spoja  $[\text{CdCl}_2(5\text{-Brpm})_2]_n$  (1).Slika D2. IR spektar spoja  $[\text{CdCl}_2(5\text{-Brpm})]_n$  (2).

Slika D3. IR spektar spoja  $[\text{CdBr}_2(5\text{-Brpm})_2]_n$  (3).Slika D4. IR spektar spoja  $[\text{CdBr}_2(5\text{-Brpm})]_n$  (4).Slika D5. IR spektar spoja  $[\text{CdI}_2(5\text{-Brpm})_2]_n$  (5).

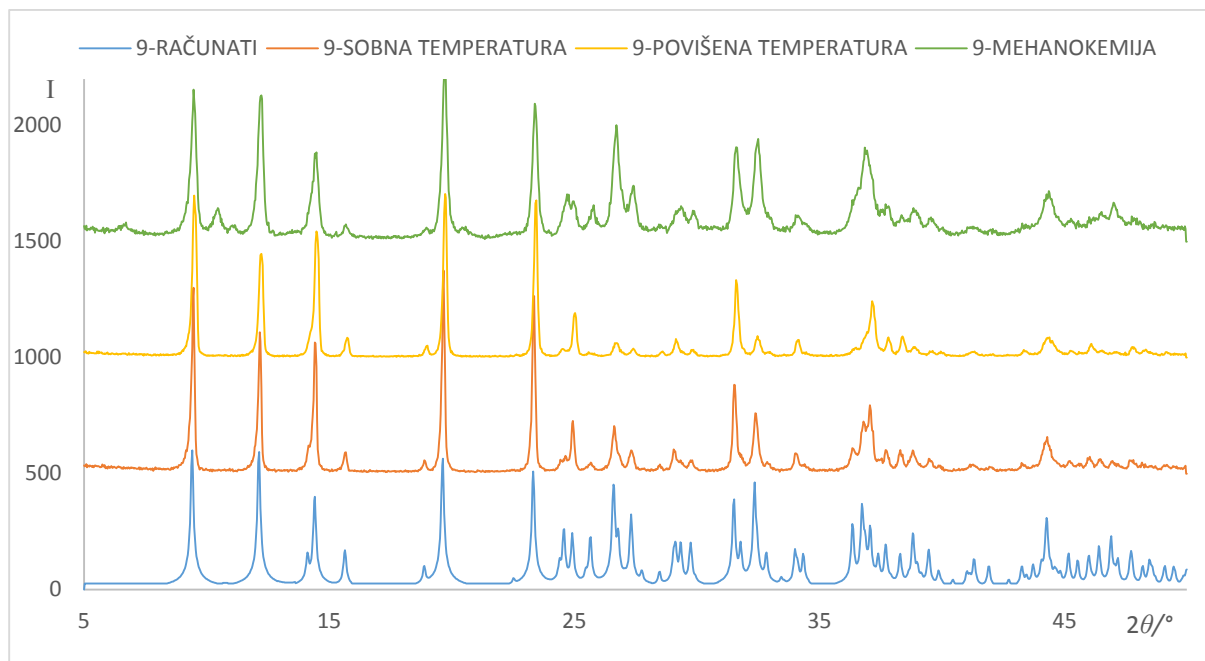
Slika D6. IR spektar spoja  $[\text{CdI}_2(5\text{-Brpm})]_n$  (6).Slika D7. IR spektar spoja  $[\text{CdCl}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$  (7).Slika D8. IR spektar spoja  $[\text{CdCl}_2(3\text{-Brpy})]_n$  (8).

Slika D9. IR spektar spoja  $[\text{CdBr}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$  (9).Slika D10. IR spektar spoja  $[\text{CdBr}_2(3\text{-Brpy})]_n$  (10).Slika D11. IR spektar spoja  $[\text{CdI}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$  (11).

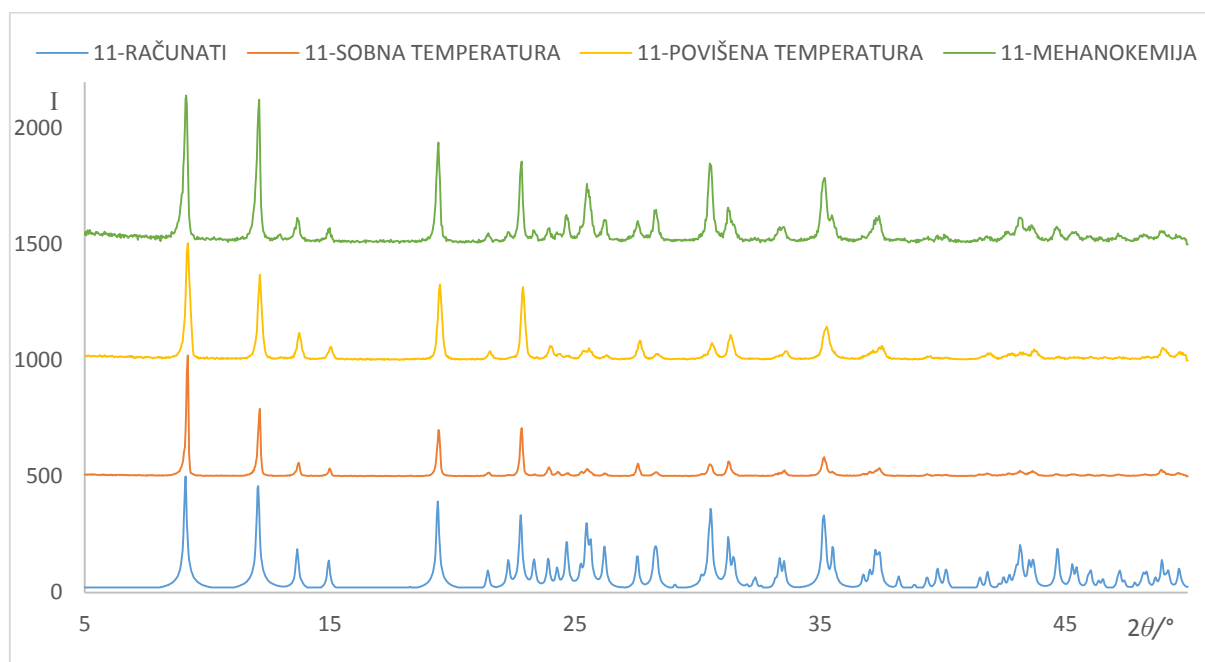


Slika D12. IR spektar spoja  $[\text{CdI}_2(3\text{-Brpy})]_n$  (12).

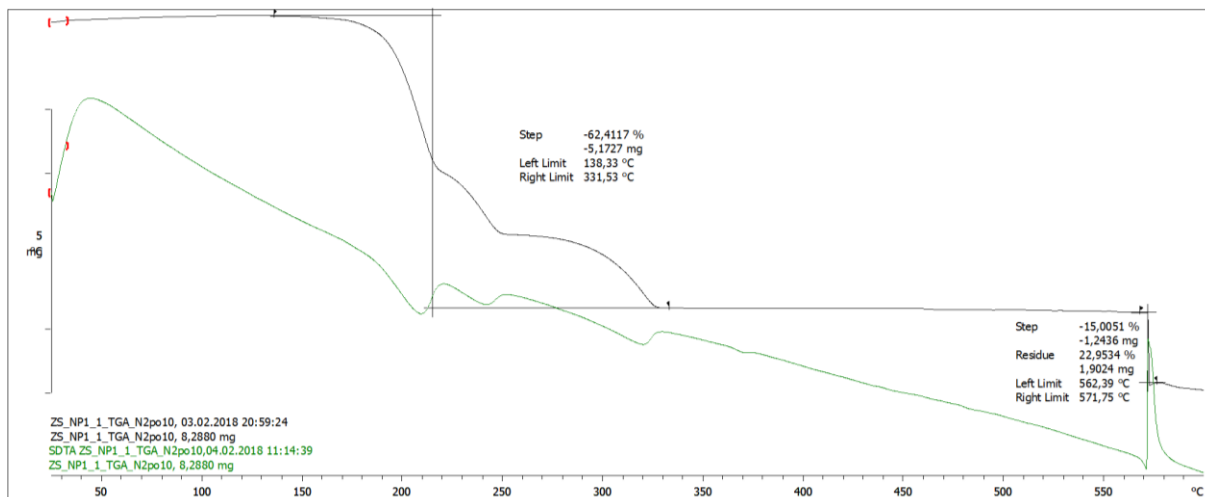
Slika D13. Usporedba difraktograma praha spojeva 3 i 4 i njihove smjese.



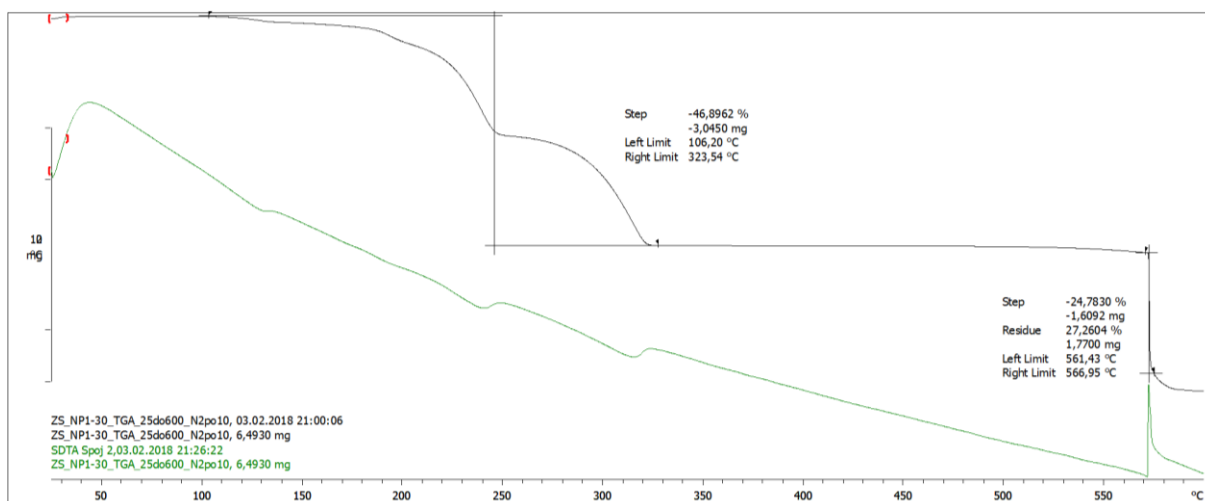
Slika D14. Usporedba difraktograma praha za spoj 9 - difraktogram generiran iz literaturnih podataka dobivenih rentgenskom strukturnom analizom i difraktogrami dobiveni različitim sintetskim tehnikama.



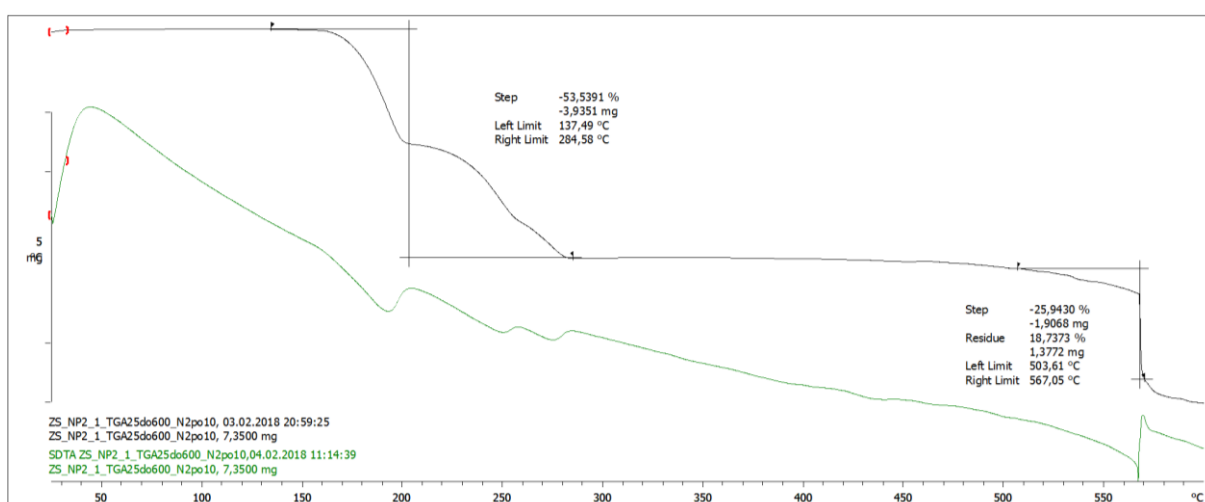
Slika D15. Usporedba difraktogrami praha za spoj 11 - difraktogram generiran iz literaturnih podataka dobivenih rentgenskom strukturnom analizom i difraktogrami dobiveni različitim sintetskim tehnikama.



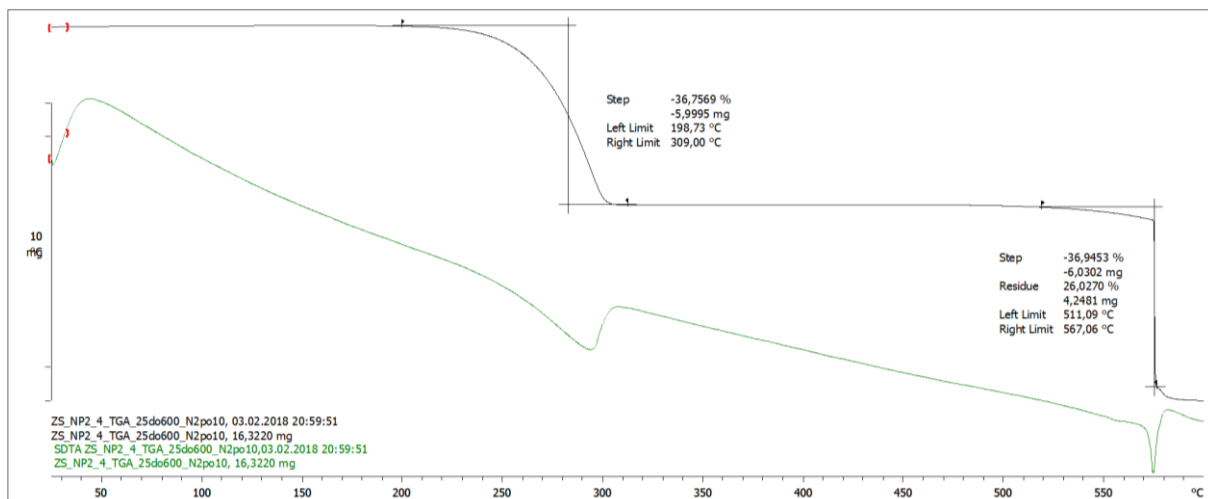
Slika D16. TGA i SDTA krivulje spoja  $[\text{CdCl}_2(5\text{-Brpm})_2]_n$  (1).



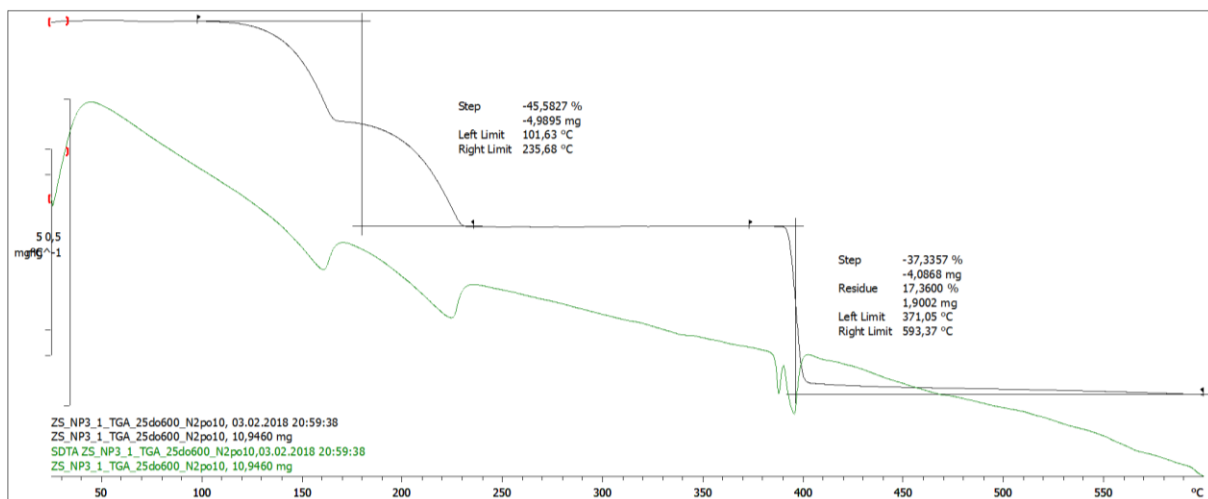
Slika D17. TGA i SDTA krivulje spoja  $[\text{CdCl}_2(5\text{-Brpm})]_n$  (2).



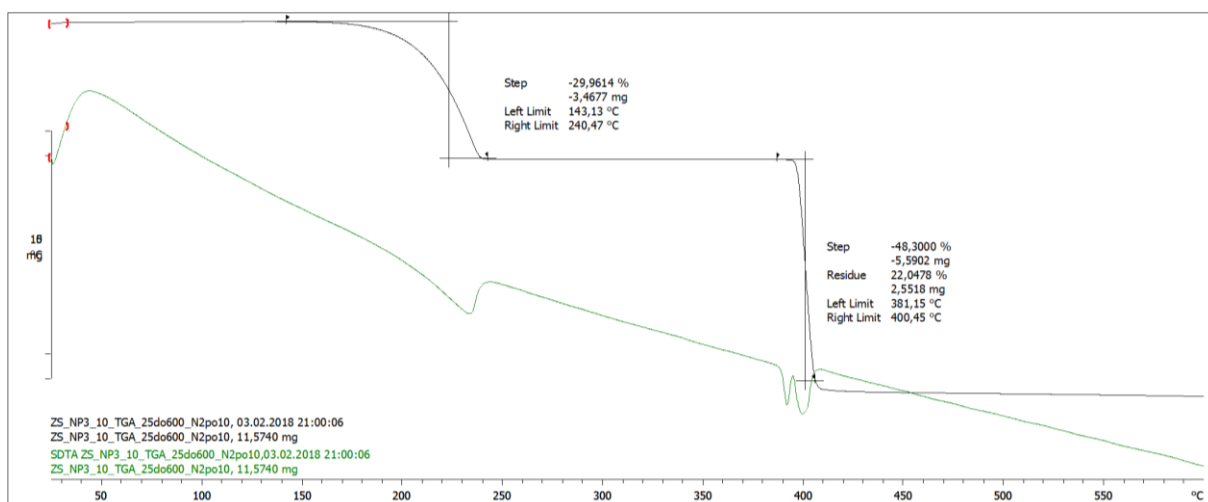
Slika D18. TGA i SDTA krivulje spoja  $[\text{CdBr}_2(5\text{-Brpm})_2]_n$  (3).



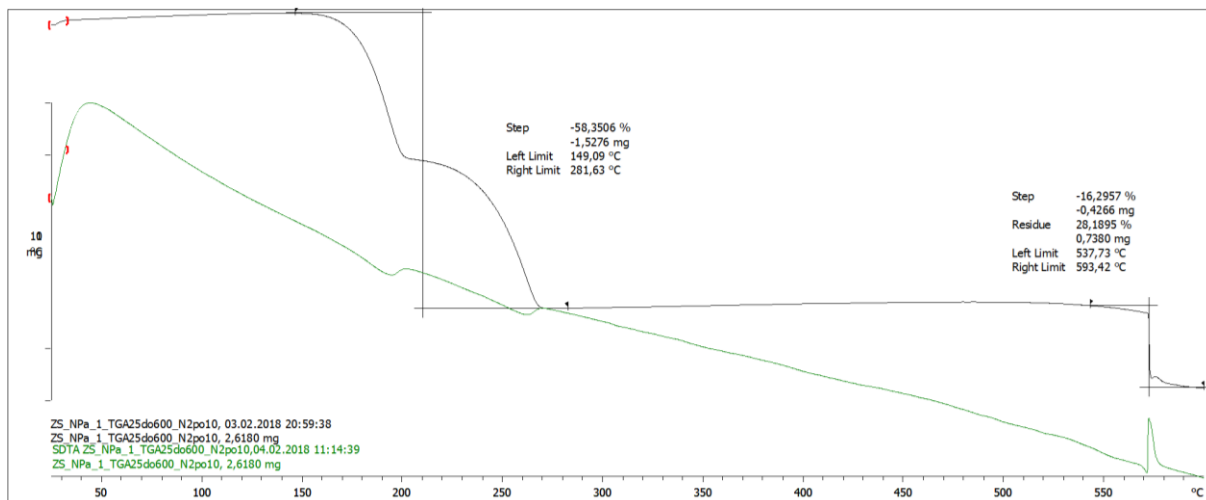
Slika D19. TGA i SDTA krivulje spoja  $[CdBr_2(5-Brpm)]_n$  (4).



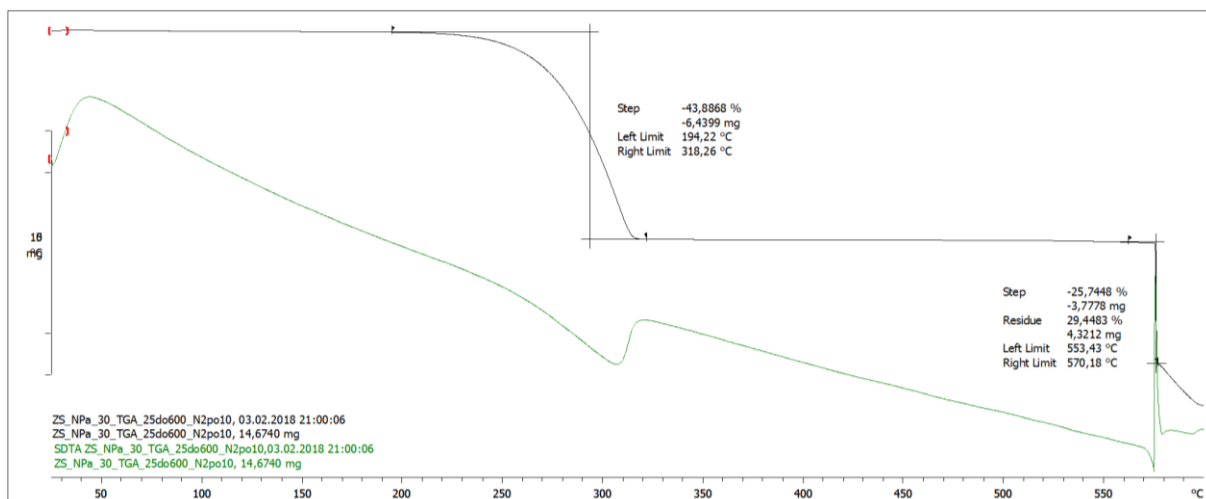
Slika D20. TGA i SDTA krivulje spoja  $[CdI_2(5-Brpm)_2]_n$  (5).



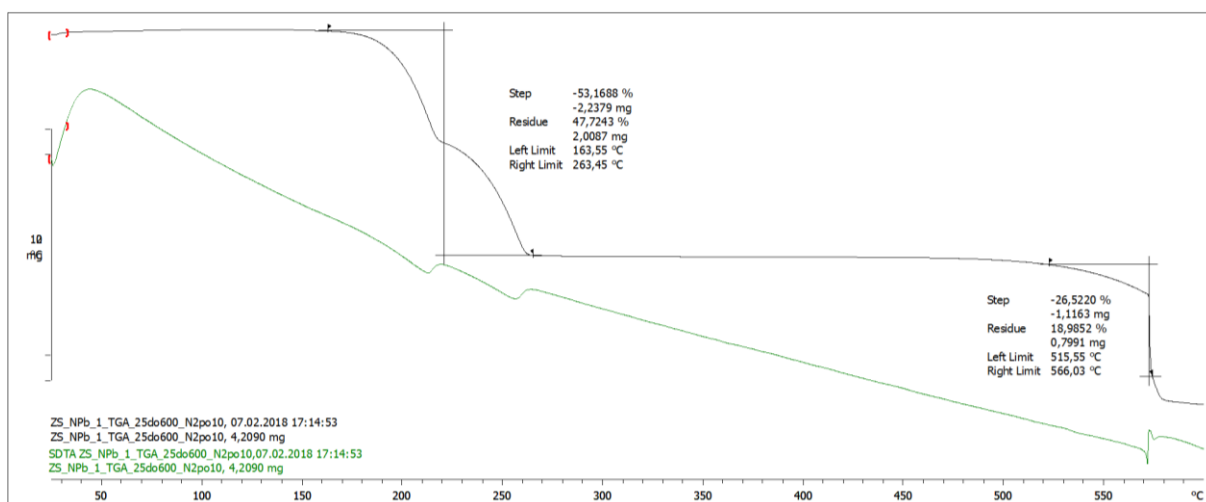
Slika D21. TGA i SDTA krivulje spoja  $[CdI_2(5-Brpm)]_n$  (6).



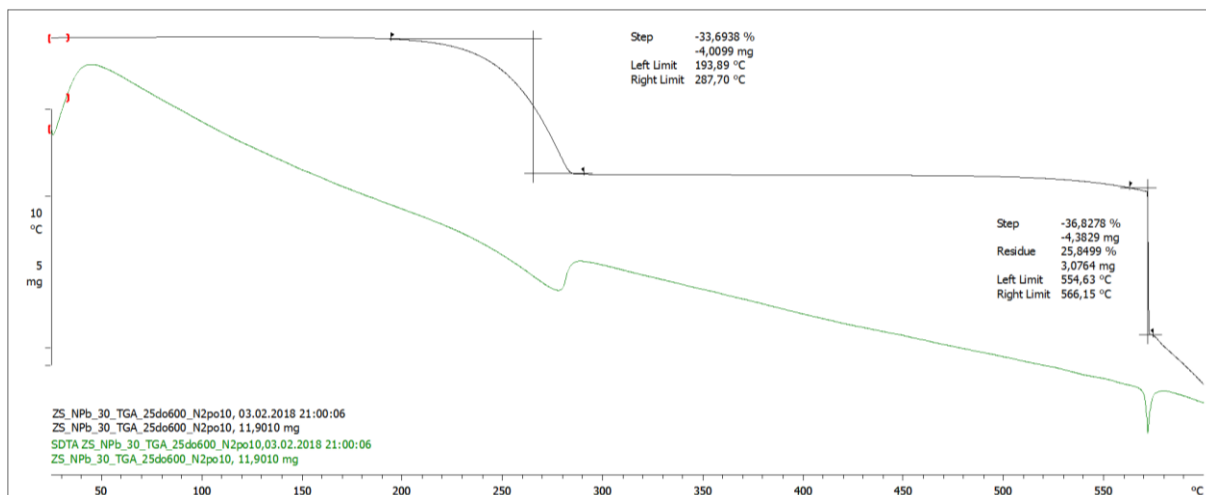
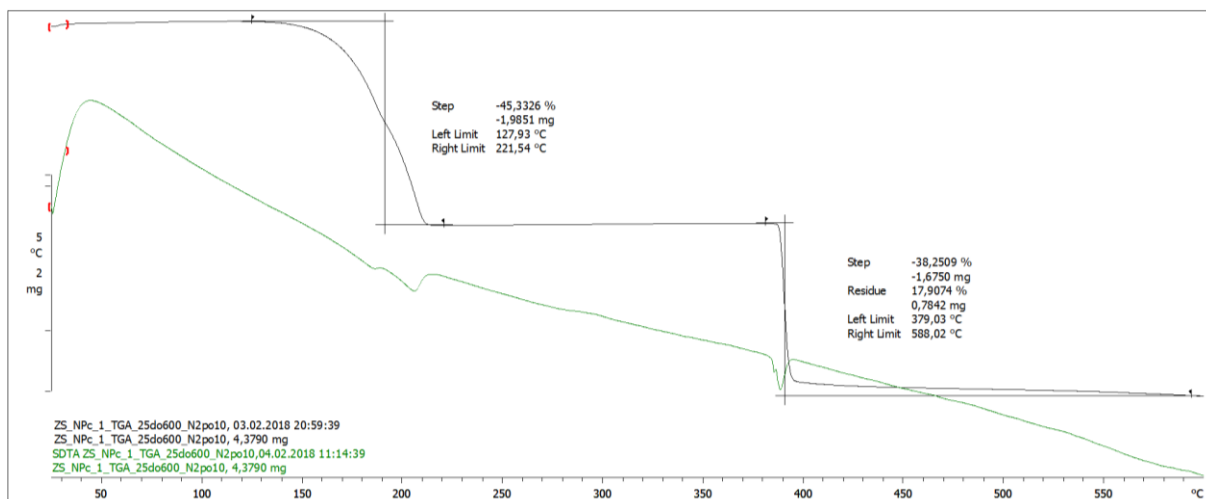
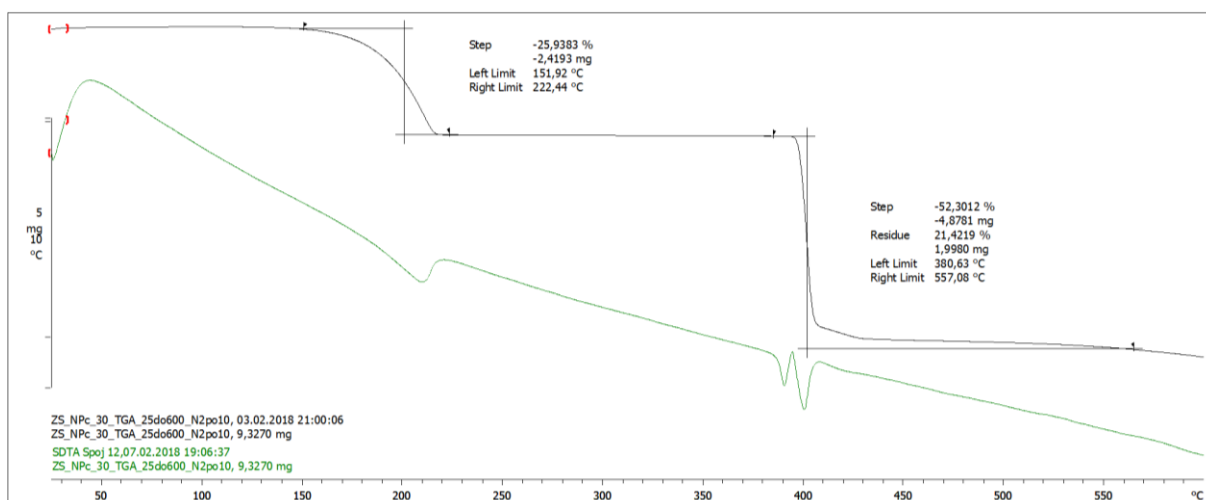
Slika D22. TGA i SDTA krivulje spoja  $[CdCl_2(3-Brpy)_2]_n$  (7).



Slika D23. TGA i SDTA krivulje spoja  $[CdCl_2(3-Brpy)]_n$  (8).



Slika D24. TGA i SDTA krivulje spoja  $[CdBr_2(3-Brpy)_2]_n$  (9).

Slika D25. TGA i SDTA krivulje spoja  $[\text{CdBr}_2(3\text{-Brpy})]_n$  (10).Slika D26. TGA i SDTA krivulje spoja  $[\text{CdI}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$  (11).Slika D27. TGA i SDTA krivulje spoja  $[\text{CdI}_2(3\text{-Brpy})]_n$  (12).

## § 8. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Nina Popov

Datum rođenja: 17. ožujak 1993.

Mjesto rođenja: Rijeka

### Obrazovanje

1999–2007 Osnovna škola Maria Martinolića, Mali Lošinj

2007–2011 Srednja škola Ambroza Haračića, Mali Lošinj

2011–2015 Preddiplomski studij kemije, Prirodolovno-matematički fakultet,  
Zagreb

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2013 Otvoreni dani Kemijskog odsjeka

### Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. Ž. Soldin, N. Popov, M. Borovina, M. Đaković, *Synthesis and structural characterization of Cd(II) coordination polymers: Supramolecular architectures stabilized by noncovalent interactions*, 25. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera s međunarodnim sudjelovanjem i 3. simpozij "Vladimir Prelog" 19.-22.04. 2017., Poreč, Book of abstracts str. 269–269.