

Supramolekulsko udruživanje kompleksa bakra(I) i bakra(II) s pirazinskim ligandima

Kovačec, Lucija

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:428225>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-18**



Repository / Repozitorij:

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



LUCIJA KOVAČEC

Supramolekulsko udruživanje kompleksa bakra(I) i bakra(II) s pirazinskim ligandima

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog stupnja

magistre kemije

Zagreb, 2017.

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

Provedena istraživanja vezana su uz projekt Hrvatske zaklade za znanost po nazivom „*Engineering crystalline materials using metal complexes and non-covalent interactions*“ (UIP-11-2013-1809).

Iskreno se zahvaljujem prije svega svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Željki Soldin na strpljenju, razumijevanju, uloženom trudu i vremenu, dobroj volji, podršci i na tome što je uvijek bila tu kad sam bilo što trebala, koje mi je pružila od trenutka kad sam je izabrala za svoju mentoricu diplomskog rada, tijekom izrade eksperimentalnog dijela pa sve do završetka pisanja. Jako sam sretna da sam baš nju odabrala za svoju mentoricu. Hvala joj puno na svoj pažnji i posvećenosti koju mi je pružala cijelo vrijeme.

Zahvaljujem se puno doc. dr. sc. Marijani Đaković za rješavanje kristalnih struktura moja četiri spoja za koje sam uspjela dobiti jedinične kristale.

Posebno se želim zahvaliti tehničarki Ljubici Ljubić na strpljenju i pomoći tijekom izrade eksperimentalnog dijela diplomskog rada.

Zahvaljujem se puno svom tati i Tatjani na podršci, savjetima, motivaciji, strpljenju, brizi, tome što su bili uz mene i svemu drugome pozitivnom i lijepom što su mi pružili tijekom studiranja i izrade diplomskog rada.

Puno se zahvaljujem Eugenu na tome što je bio uz mene cijelo vrijeme, podržavao me, motivirao, imao strpljenja sa mnom i vjerovao u mene kad sam znala izgubiti motivaciju i nadu. Puno hvala i Ani na podršci, motivaciji, savjetima i razgovorima. Također, zahvaljujem se svojim dragim prijateljicama Jeleni i Petri, Ivani i Teni na druženju čime su mi znatno olakšale studiranje i pisanje diplomskog rada, na motivaciji, stalnoj podršci i vjeri da će sve biti dobro na kraju.

Također, zahvaljujem se i prijateljicama s faksa, Kristini, Matei, Ivani, Karolini i Ingrid na druženju, kavama i međusobnoj podršci tijekom studiranja.

Zahvaljujem se i svojoj dragoj Nori na svim lijepim druženjima i pivima, na podršci, dobroj volji, savjetima tijekom našeg zajedničkog studiranja.

Hvala svima koji su mi na bilo koji način pomogli u studiranju i diplomskom radu!

Ovaj diplomski posvećujem svojoj mami i baki koje nažalost više nisu sa mnom, ali vjerujem da su uz mene i sada i da sve promatraju s boljeg i mirnijeg mjesta.

Lucija

SADRŽAJ

SAŽETAK	VI
ABSTRACT	VII
1. UVOD	1
2. LITERATURNI PREGLED	2
2.1. BAKAR	2
2.2. HALOGENIDI BAKRA(I) I BAKRA(II)	4
2.3. BAKROV(II) KLORID I BAKROV(II) BROMID	5
2.4. PIRAZINI I HALOGENPIRAZINI	8
2.5. KOMPLEKSNI SPOJEVI NIKLA(II), KOBALTA(II) I CINKA(II) S HALOGENPIRAZINIMA	13
2.5.1. Kompleksni spojevi nikla(II) s klorpirazinom	13
2.5.2. Kompleksni spojevi kobalta(II) s klorpirazinom	15
2.5.3. Kompleksni spojevi cinka(II) s klorpirazinom	16
2.6. KOMPLEKSNI SPOJEVI BAKROVIH(I) I BAKROVIH(II) HALOGENIDA S HALOGENPIRAZINIMA	17
2.7. HALOGENSKE VEZE	21
2.8. IDENTIFIKACIJSKE METODE	22
2.8.1. Infracrvena spektroskopija	22
2.8.2. Rentgenska strukturna analiza	23
2.8.3. Metode termičke analize	24
2.9. MEHANOKEMIJSKA SINTEZA	25
3. EKSPERIMENTALNI DIO	26
3.1. MATERIJALI	26
3.2. METODE IDENTIFIKACIJE	26
3.2.1. IR spektroskopija	26
3.2.2. Difrakcija rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku	26
3.2.3. Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku	26
3.2.4. Termička analiza	27
3.3. PRIPRAVA SPOJEVA BAKROVIH(II) HALOGENIDA S HALOGENPIRAZINIMA	27
3.3.1. Priprava spoja $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]$ (1)	28
3.3.2. Priprava spoja $[\text{CuCl}_2(\text{Br-pz})_2]$ (2)	29
3.3.3. Priprava dvaju polimorfa spoja $[\text{CuCl}_2(\text{I-pz})_2]$, (3a) i (3b)	29
3.3.4. Priprava spoja $[\text{CuBr}_2(\text{Cl-pz})_2]$ (4)	30
3.3.5. Priprava spojeva $[\text{CuBr}_2(\text{Br-pz})_2]$ (5) i $[\text{CuBr}(\text{Br-pz})]_n$ (6)	31
3.3.6. Priprava spojeva $[\text{CuBr}_2(\text{I-pz})_2]$ (7) i $[\text{CuBr}(\text{I-pz})]_n$ (8)	33
4. REZULTATI I RASPRAVA	35
4.1. SINTEZA BAKROVIH KOMPLEKSA S HALOGENPIRAZINIMA	35
4.2. RENTGENSKA STRUKTURNA ANALIZA	36
4.2.1. Kristalna i molekulska struktura spojeva bakra(II)	36
4.2.2. Kristalna i molekulska struktura spojeva bakra(I)	39
4.3. DIFRAKCIJA RENTGENSKOG ZRAČENJA NA POLIKRISTALNOM UZORKU	41
4.4. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA	44
4.5. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA	46

5. ZAKLJUČAK	48
6. LITERATURNI IZVORI	50
7. DODATAK	VIII
7.1. <i>DIFRAKTOGRAMI PRAŠKASTIH UZORAKA</i>	VIII
7.2. <i>IR SPEKTRI</i>	X
7.3. <i>TGA KRIVULJE</i>	XIV
8. ŽIVOTOPIS	XVIII

SAŽETAK

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SUPRAMOLEKULSKO UDRUŽIVANJE KOMPLEKSA BAKRA(I) I BAKRA(II) S PIRAZINSKIM LIGANDIMA

LUCIJA KOVAČEĆ

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

Istražene su reakcije i ispitani uvjeti pripreme novih kompleksnih spojeva bakrovog(II) klorida i bakrovog(II) bromida s klorpirazinom (Cl-pz), brompirazinom (Br-pz) i jodpirazinom (I-pz). Pripremljeni su sljedeći spojevi $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]$ (**1**), $[\text{CuCl}_2(\text{Br-pz})_2]$ (**2**), $[\text{CuCl}_2(\text{I-pz})_2]$ (**3a**), $[\text{CuCl}_2(\text{I-pz})_2]$ (**3b**), $[\text{CuBr}_2(\text{Cl-pz})_2]$ (**4**), $[\text{CuBr}_2(\text{Br-pz})_2]$ (**5**), $[\text{CuBr}(\text{Br-pz})]_n$ (**6**), $[\text{CuBr}_2(\text{I-pz})_2]$ (**7**) i $[\text{CuBr}(\text{I-pz})]_n$ (**8**). Spojevi su okarakterizirani kemijskom analizom, infracrvenom spektroskopijom, termogravimetrijskom analizom i difrakcijom rentgenskog zračenja na praškastom uzorku. Spojevima **3b**, **6**, **7** i **8** je rentgenskom strukturnom analizom određena kristalna i molekulska struktura. Ustanovljeno je da bakar(II) s halogenpirazinima daje jednostavne monomerne molekule u kojima je atom bakra kvadratno-planarno koordiniran, dok bakar(I) polimerizira te nastaju 2D-koordinacijski polimeri. Neovisno o dimenzionalnosti gradbenih jedinica do supramolekulskog udruživanja dolazi preko istog tipa halogenskih veza, osim kod spoja **3b** gdje je pronađen drugačiji supramolekulski motiv.

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

Rad sadrži: 69 stranica, 39 slika, 10 shema, 13 tablica, 43 literaturna navoda; izvornik je na hrvatskom jeziku

Ključne riječi: bakar(I) / bakar(II) / halogenska veza / halogenpirazinski ligandi / infracrvena spektroskopija / rentgenska strukturna analiza / termogravimetrijska analiza

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Željka Soldin
Ocjenjivači: Izv. prof. dr. sc. Željka Soldin
Izv. prof. dr. sc. Vesna Petrović Peroković
Izv. prof. dr. sc. Sanda Rončević
Zamjena: Izv. prof. dr. sc. Biserka Prugovečki
Rad prihvaćen: 10. veljače 2017.

ABSTRACT

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma thesis

SUPRAMOLECULAR ASSEMBLIES OF Cu(I) AND Cu(II) PYRAZINE BASED COMPLEXES

LUCIJA KOVAČEC

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

The reaction conditions of copper(II) chloride and copper(II) bromide with chloropyrazine, bromopyrazine and iodopyrazine were investigated. The following complexes were prepared: $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]$ (**1**), $[\text{CuCl}_2(\text{Br-pz})_2]$ (**2**), $[\text{CuCl}_2(\text{I-pz})_2]$ (**3a**), $[\text{CuCl}_2(\text{I-pz})_2]$ (**3b**), $[\text{CuBr}_2(\text{Cl-pz})_2]$ (**4**), $[\text{CuBr}_2(\text{Br-pz})_2]$ (**5**), $[\text{CuBr}(\text{Br-pz})_n]$ (**6**), $[\text{CuBr}_2(\text{I-pz})_2]$ (**7**) i $[\text{CuBr}(\text{I-pz})_n]$ (**8**). Compounds were characterized by chemical analysis, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis and X-ray powder diffraction. Compounds **3a**, **6**, **7** i **8** were structurally characterized by single crystal X-ray diffraction method. Structural investigation revealed that Cu(II) with halopyrazines form simple monomeric square-planar building units, while Cu(I) polymerizes and gives 2D-layered building blocks. Regardless of their dimensionality, the building units are assembled into supramolecular architectures via the same type of halogen-bonding. Only in the case of **3b** a different supramolecular motif was found.

The thesis is deposited in the Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb

The thesis includes: 69 pages, 39 figures, 10 schemes, 13 tables, 43 references; original in Croatian

Keywords: copper(I)/ copper(II) /crystal structure analysis / halogen bond / halopyrazines / infrared spectroscopy / thermogravimetric analysis

Supervisor: Dr. Željka Soldin, Assoc. Prof.

Reviewers: Dr. Željka Soldin, Assoc. Prof.

Dr. Vesna Petrović Peroković, Assoc. Prof.

Dr. Sanda Rončević, Assoc. Prof.

Substitute: Dr. Biserka Prugovečki, Assoc. Prof.

Thesis accepted: February 10th, 2017

1. UVOD

1. UVOD

Racionalno dizajniranje molekulskih krutina koje je povezano s razumijevanjem i kontrolom međumolekulskih interakcija glavni je predmet istraživanja u području kristalnog inženjeringa.¹ Jaka usmjerenost, dovoljna jačina i selektivnost nekovalentnih interakcija poput vodikove i halogenske veze koristi se kao alat u sintezi supramolekulskih struktura ciljanih svojstava. U posljednjih desetak godina uočen je pojačani interes za izučavanje halogenskih veza. Uloga ovih reverzibilnih međumolekulskih interakcija dobro je poznata kod udruživanja organskih molekula dok je kod metaloorganskih spojeva još uvijek bitno manje istražena.^{2,3,4}

U okviru ovog diplomskog rada ispitane su mogućnosti supramolekulskog udruživanja metaloorganskih spojeva putem halogenskih veza. U postupku sinteze ovakvih spojeva koriste se molekule s funkcionalnim skupinama koje su u mogućnosti sudjelovati u halogenskim vezama te na taj način formirati 1D-, 2D- ili 3D-supramolekulske mreže. U tu svrhu pripremljeni su bakrovi(I) i bakrovi(II) spojevi s halogenpirazinima. Korištenje malih neutralnih molekula poput halogenpirazina omogućava sudjelovanje protuiona u supramolekulskom udruživanju. Mogućnost pripreme bakrovih spojeva ispitana je korištenjem različitih sintetskih metoda. Reakcije u otopini izvedene su pri sobnoj temperaturi te u uvjetima povišene temperature i povišenog tlaka (solvotermalna sinteza). Ispitan je i utjecaj otapala na vrstu i stupanj kristalčnosti priređenih spojeva. Osim sinteze u otopini istražena je i mogućnost mehanokemijske pripreme ovih spojeva. U svrhu karakterizacije priređenih spojeva korištena je elementna analiza, IR-spektroskopija, termogravimetrijska analiza i difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku. Spojevima za koje su pripremljeni jedinični kristali zadovoljavajuće kvalitete rentgenskom strukturnom analizom je određena kristalna i molekulska struktura.

2. LITERATURNI PREGLED

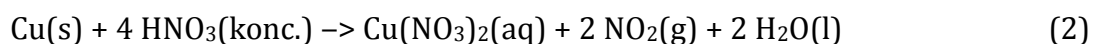
2. LITERATURNI PREGLED

2.1. BAKAR

Bakar je prijelazni metal koji se nalazi u 11. skupini periodnog sustava elemenata i ima elektronsku konfiguraciju valentne ljuske $3d^{10}4s^1$. Najmanje je reaktivan među metalima prve prijelazne serije te je karakteristične crvenosmeđe boje.⁵ Kristalizira u kubičnom sustavu, u prostornoj grupi $Fm3m$.⁶ Najvažnija svojstva bakra su odlična električna vodljivost i velika termička vodljivost. Bakar u prirodi dolazi u obliku dva izotopa, ^{63}Cu i ^{65}Cu , a priređeno je još devet sintetskih izotopa. Važan je biološki element u tragovima dok je u većim koncentracijama toksičan. U ljudskom je organizmu najzastupljeniji od svih metala.

Poznat je od prapovijesti te se vjeruje da je njegovo korištenje počelo 5000. godine prije Krista kada se počeo koristiti za izradu oruđa i alata. Simbol atoma bakra Cu potječe od latinske riječi *cuprum*, što vjerojatno potječe od *aes cyprium*, a znači metal s Cipra. Oko 2500. godine prije Krista Rimljani su koristili rudnik bakra na Cipru, ali se ne može sa sigurnošću znati je li bakar dobio ime po Cipru ili je Cipar nazvan po bakru. Najvažnije legure bakra su mjed i bronca, tj. legure bakra s cinkom odnosno kositrom. U prirodi je rijetko prisutan u elementarnom stanju, a dobiva se obradom njegovih ruda i to najčešće halkopirita (CuFeS_2) i halkozina (Cu_2S). Može se naći u sulfidnim, oksidnim, sulfatnim i silikatnim rudama.

Na zraku i na sobnoj temperaturi je stabilan, ali stvara karakterističnu zelenu patinu koja je po sastavu hidrokso sol bakrova(II) sulfata i bakrova(II) karbonata.⁷ Zbog pozitivne vrijednosti standardnog redukcijskog potencijala ($\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$ $E^\circ = +0,34 \text{ V}$), elementarni bakar u odsutnosti zraka ne reagira s neoksidirajućim kiselinama.⁵ S vrućom koncentriranom sumpornom (1) te s dušičnom kiselinom (2) dolazi do oksidacije bakra.⁷ Pri povišenoj temperaturi s halogenim elementima tvori bakrove(II) halogenide.⁵



Poznata su oksidacijska stanja bakra od 0 do +IV, no najčešće se javlja u spojevima s oksidacijskim stanjima +I i +II.⁶ Od spojeva ostalih oksidacijskih brojeva mogu se spomenuti spojevi bakra(III) opće formule $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($x \approx 0,1$) koji često pokazuju supravodička svojstva pri višim temperaturama. Kritična temperatura ovakvih spojeva tj. temperatura prelaska u supravodljivo stanje je oko 92 K što znači da se za njihovo hlađenje ne mora koristiti tekući helij, već jeftiniji tekući dušik.⁸

Elektronska konfiguracija vanjske ljuske bakra(I) je $3d^{10}$ te su zbog toga njegovi spojevi dijamagnetični i u pravilu bezbojni. Spojevi bakra(I) mogu biti obojeni kada zbog prijenosa naboja dolazi do apsorpcije u vidljivom dijelu spektra elektromagnetskog zračenja. Heksaakvabakrov(I) ion je nestabilan u vodenim otopinama i vrlo brzo disproporcionira na elementarni bakar i bakar(II).⁵ Bakar(I) se u vodenoj otopini može stabilizirati nastajanjem netopljivih spojeva poput primjerice $CuCl$ i $CuCN$.⁷ Drugi način stabilizacije je kompleksiranje, primjerice nastajanjem kompleksnog spoja $[Cu(CN)_4]^{3-}$.⁵ Bakar(I) je u spojevima najčešće tetraedarski koordiniran. Prema HSAB klasifikaciji bakrov(I) kation je meka kiselina te preferencijalno veže meke baze, poput primjerice sumpora i fosfora.⁵ Ovu klasifikaciju predložio je Pearson, a kratica dolazi od engleskog izraza *Hard Soft Acid Base*. Kationi (Lewisove kiseline) i anioni (Lewisove baze) dijele se na tvrde i meke ovisno o njihovom polumjeru, naboju i polarizabilnosti. Tako su, primjerice, tvrde kiseline oni kationi koji imaju mali polumjer, veliku gustoću naboja i jaku polarizacijsku moć (Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+}), a tvrde baze su anioni malog polumjera koji se teško polariziraju (F^- , OH^-). Meke kiseline su stoga kationi većeg polumjera, s manjom gustoćom naboja i slabijom polarizacijskom moći (Ag^+ , Hg^{2+}), dok su meke baze anioni velikog polumjera koje je lako polarizirati (I^- , RS^-). Ova klasifikacija je samo kvalitativna, ali može služiti za predviđanje preferiranosti nastajanja pojedinog kompleksa te njegove stabilnost. Tvrde kiseline stvaraju stabilnije komplekse s tvrdim bazama, a meke kiseline s mekim bazama.

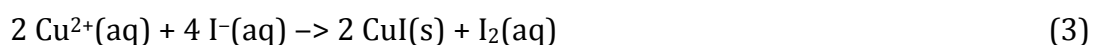
Bakar u spojevima najčešće dolazi u oksidacijskom stanju +II. Elektronska konfiguracija vanjske ljuske bakrova(II) iona je $3d^9$. Najčešća koordinacija bakra(II) u spojevima je nepravilna oktaedarska koja se tumači Jahn-Tellerovim efektom. Naime, kod oktaedarske koordinacije su zbog nejednoliko popunjenih e_g razina, najčešće četiri veze u ekvatorijalnom položaju kraće od dviju veza u aksijalnom položaju što dovodi do izdužene oktaedarske koordinacije. U vodenim otopinama je prisutan heksakvabakrov(II) ion $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$ u kojemu su 4 molekule vode jače vezane.⁷ Spojevi

bakra(II) izrazito su brojni, a jedan od zanimljivijih primjera je plavi dinuklearni kompleks, tetrakis(μ -acetato)diakvadibakar(II), $[\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2(\text{OH}_2)]_2$, gdje je koordinacijski broj bakra pet, a karakterizira ga izrazito kratka udaljenost dvaju iona bakra(II) koja je slična udaljenosti između atoma bakra u strukturi metalnog bakra.^{5,9} Jedan od svakako najpoznatijih spojeva bakra(II) je modra galica, tetraakvabakrov(II) sulfat monohidrat, $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, koja se često koristi kao prekursor pri sintezi kompleksnih spojeva bakra(II), ali i kao fungicid u smjesi s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (tzv. Bordoška juha).⁵ Spojevi bakra(II) najčešće apsorbiraju zračenje iz područja vidljivog dijela spektra (600–900 nm) te su u pravilu plave ili zelene boje.⁵⁻⁷

2.2. HALOGENIDI BAKRA(I) I BAKRA(II)

Od halogenida bakra(I) poznati su klorid, bromid i jodid, dok CuF nije izoliran.^{5,7} CuCl i CuBr mogu se dobiti zagrijavanjem kisele otopine bakrove(II) soli uz suvišak bakra ili redukcijom soli bakra(II) uz dodatak halogenidnih iona kako se najčešće dobiva CuI . CuCl i CuI su bezbojne krutine, dok je CuBr blijedožute boje. CuCl i niskotemperaturni oblici CuBr i CuI kristaliziraju po tipu sfalerita. CuBr i CuI pri povišenoj temperaturi prelaze u vurcitu formu. Svi halogenidi bakra(I) izuzetno su slabo topljivi u vodi, a topljivost im može povećati dodatkom halogenidnih iona (zbog nastajanja kompleksnih halogenida) ili dodatkom kompleksirajućeg reagensa poput primjerice cianidnih iona ili amonijaka. Bakrov(I) klorid i bromid imaju polimernu strukturu u plinovitom stanju.

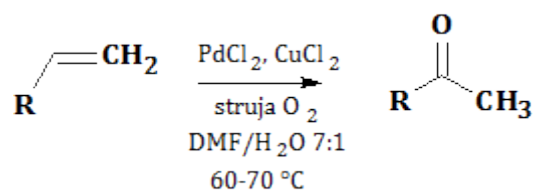
Bakrov(II) klorid i bakrov(II) bromid dobivaju se direktnom reakcijom bakra i halogenog elementa pri povišenoj temperaturi. Bakrov(II) jodid nije moguće izolirati jer jodidni ioni u otopini momentalno reduciraju bakar(II) te ovakvom reakcijom nastaju elementarni jod i bakrov(I) jodid (3). Reakcija oksidacije jodidnih iona temelj je jodometrijske metode. Ovom se volumetrijskom metodom kvantitativno određuje množina vrste koja reagira s jodidnim ionima iz množine nastalog elementarnog joda koji se određuje titracijom sa standardnom otopinom natrijevog tiosulfata.^{6,10}



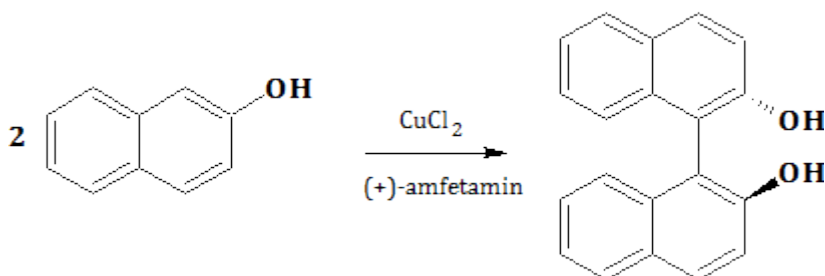
Bezvodni CuCl_2 je žutosmeđe, CuBr_2 crne boje dok je CuF_2 bijel.^{5,7} Bakrov(II) klorid ima nepravilnu strukturu rutila s izduženim CuF_6 oktaedrima. Na zraku veže vodu (postaje dihidrat) i poprima plavu boju. Kristalna struktura CuCl_2 je građena od lanaca u kojima je koordinacijski poliedar oko bakrova(II) iona izrazito nepravilni oktaedar. CuBr_2 ima nepravilnu slojevitú strukturu sličnu CdI_2 .⁵ I bakrov(II) klorid i bakrov(II) bromid su jako dobro topljivi u vodi. Bakrov(II) klorid na zraku veže vodu i postaje dihidrat te poprima plavu boju. Geometrija oko bakrova(II) iona je u strukturi dihidrata *trans*-kvadratno-planarna. Slabim $\text{Cu} \cdots \text{Cl}$ interakcijama između slojeva koordinacijski se broj bakrovog(II) iona proširuje do 6.

2.3. BAKROV(II) KLORID I BAKROV(II) BROMID

Bakrov(II) klorid se često koristi kao prekursor za dobivanje drugih spojeva bakra. Bezvodni bakrov(II) klorid je žutosmeđe boje i stajanjem na zraku poprima plavu boju karakterističnu za spojeve bakra(II) jer vezanjem dviju molekule vode postaje dihidrat. U prirodi se pojavljuje kao vrlo rijetki mineral tolbakit, CuCl_2 . Ovaj mineral je pronađen prvi put blizu Tolbachik kratera na Kamčatki u Rusiji. Kristalizira u monoklinskom sustavu, u prostornoj grupi $C2/m$.¹¹ Ima strukturu nepravilnog kadmijevog jodida, u kojoj su bakrovi(II) ioni nepravilno oktaedarski koordinirani.⁵ Može se dobiti zagrijavanjem elementarnog bakra i klora ili dehidratiranjem bakrovog(II) klorida dihidrata pri 120 °C.^{5,12} Pri temperaturi od 300 °C počinje se raspadati na bakrov(I) klorid i elementarni klor, a pri 993 °C se potpuno raspada.¹² Dobro se otapa u klorovodičnoj kiselini te tvori kompleksne ione $[\text{CuCl}_3]^-$ i $[\text{CuCl}_4]^{2-}$. Koristi se kao kokatalizator u Wackerovom procesu gdje se dodaje paladijevom(II) kloridu u reakcijama pretvorbe 1,2-disupstituiranih alkena ili terminalnih alkena u ketone (Shema 1.).¹³ Osim navedenog, koristi se i kao katalizator u stereoselektivnoj sintezi (*S*)-1,1'-binaft-2-ola iz naft-2-ola u reakciji oksidativnog sprežanja (Shema 2.).¹⁴ Daje karakterističnu plavu boju pirotehničkim sredstvima.



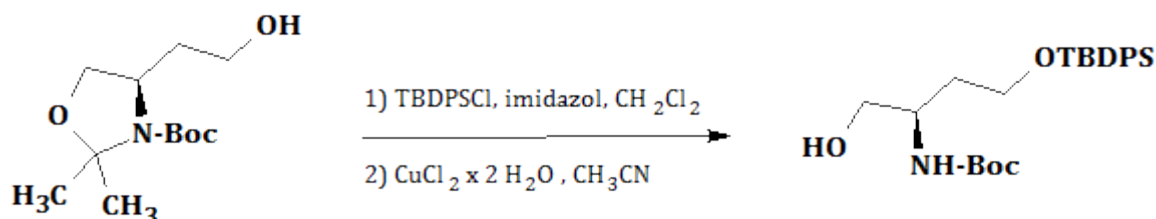
Shema 1. Prikaz Wackerovog procesa kataliziranog s CuCl_2 i PdCl_2 .



Shema 2. Prikaz oksidativnog sprezanja naft-2-ola u (S)-1,1'-binaft-2-ol uz CuCl_2 kao katalizator.

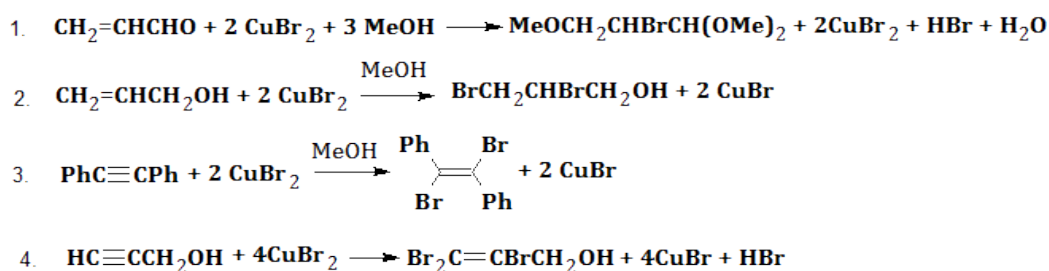
Bakrov(II) klorid dihidrat je krutina intenzivno plave boje. Može se dobiti reakcijom bakrovog(II) oksida, bakrovog(II) karbonata ili bakrovog(II) hidroksida s klorovodičnom kiselinom.¹² U prirodi se pojavljuje kao rijetki plavozeleni mineral eriokalcit, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, koji je dobio ime po grčkim riječima *έρion* (grč. *erion*, vuna) i *χαλκός* (grč. *kalkos*, bakar) jer je prvi puta pronađen u obliku vunastih nakupina, nakon erupcije Vezuva u 19. stoljeću. Eriokalcit kristalizira u rompskom kristalnom sustavu u prostornoj grupi *Pbmn*.¹⁵ Bakrov(II) klorid dihidrat koristi se za dobivanje bakrovog(II) oksiklorida, poznatog fungicida, te u organskim reakcijama kao katalizator u kloriranju, primjerice za dobivanje vinil-klorida i 1,2-dikloretana. Koristi se u tekstilnoj industriji kao fiksator boja u materijalima. Otopine bakrovog(II) klorida dihidrata služe za presvlačenje aluminija bakrom te za bojanje kositra i germanija.¹² Također, bakrov(II) klorid koristi se za očuvanje i zaštitu drva, kao pigment za staklo i keramiku te u spremnicima gdje se čuva voda zbog svojih antibakterijskih svojstava.^{5,12}

U organskoj sintezi koristi se za uklanjanje acetalne zaštite, tj. u ovom slučaju acetonidne, s 1,2–aminoalkohola, kako bi se dobila slobodna hidroksilna skupina (Shema 3.).¹⁶ Paramagnetičan je i kao takav ima povijesnu važnost jer je jedan od prvih spojeva na kojemu su izvršena mjerenja elektronske paramagnetske rezonancije 1944. godine.¹⁷



Shema 3. Uklanjanje acetonidne zaštite s 1,2–aminoalkohola pomoću bakrovog(II) klorida dihidrata u acetonitrilu; Boc- *tert*-butiloksikarbonilna skupina, TBDPS- *tert*-butildifenilsililna skupina

Bakrov(II) bromid crna je krutina. Dobro se otapa u vodi i njegova vodena otopina je zelene boje. Dosta je higroskopan.¹⁸ U plinskoj fazi pri visokim temperaturama prisutan je kao monomer.⁶ Najčešće se dobiva otapanjem bakrovog(II) oksida u bromovodičnoj kiselini ili zagrijavanjem elementarnog bakra i broma.¹² Kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu, u prostornoj grupi *C2/m*.¹⁸ Ima strukturu nepravilnog CdI₂. Bakrov(II) bromid koristi se u sintetskoj organskoj kemiji: kod β -alkoksiliranja i α -halogeniranja α,β -nezasićenih karbonilnih spojeva, u halogeniranju izoliranih dvostrukih veza, *trans*-halogeniranju disupstituiranih etina i trihalogeniranju terminalnih etina (Shema 4.).¹⁹ Također, koristi se kao sredstvo za bromiranje te u fotografiji za izbjeljivanje radi povećanja intenziteta negativa.²⁰

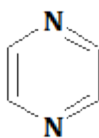


Shema 4. Prikaz najvažnijih reakcija kataliziranih bakrovim(II) bromidom:

1. β -metoksiliranje i α -bromiranje prop-2-enala, 2. bromiranje prop-2-en-1-ola,
3. *trans*-bromiranje difeniletina, 4. tribromiranje prop-2-in-1-ola.

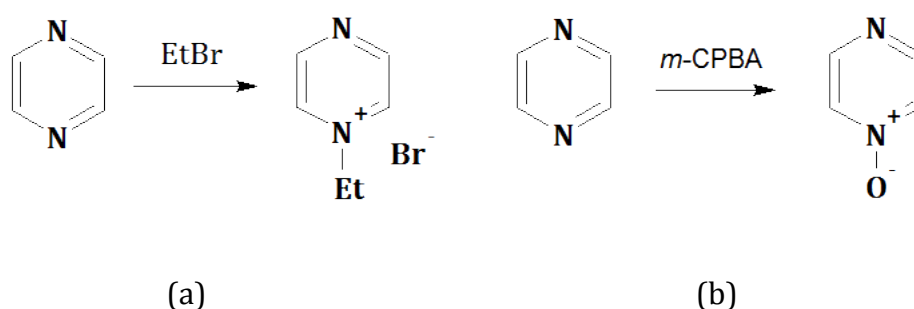
2.4. PIRAZINI I HALOGENPIRAZINI

Pirazin je heterociklički aromatski spoj s dušikovim atomima u položajima 1 i 4 šesteročlanog prstena (Slika 1.). Za razliku od piridina, skup je i rijetko se koristi kao polazni materijal za dobivanje njegovih derivata. Stabilan je na zraku, bezbojan te se dobro otapa u vodi. Pirazin je slabija baza od piridina jer su mu dušikovi atomi manje dostupni za protoniranje (pK_{aH} (piridin) = 5,2; pK_{aH1} (pirazin) = 0,65, pK_{aH2} (pirazin) = -6,6). Smanjenje baznih svojstava pirazina posljedica je destabiliziranja jednostruko nabijenog iona zbog kombinacije rezonantnog i induktivnog odvlačenja elektrona od strane drugog nenabijenog dušikovog atoma. Protoniranje oba dušikova atoma pirazina opaženo je jedino u jako kiselom mediju.²¹



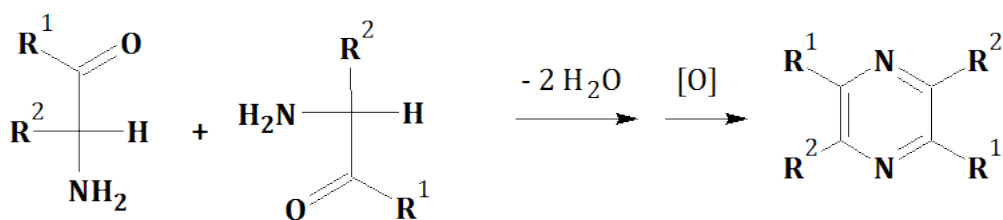
Slika 1. Prikaz molekule pirazina.

Dušikovi atomi u pirazinu jako odvlače elektronsku gustoću pa je pirazinski sustav manje podložan napadu elektrofila odnosno nukleofilniji je od, primjerice, piridina. Pirazin u reakciji s alkil-halogenidima daje *N*-alkil kvaterne soli, a u reakciji s perkiselinama daje *N*-okside (Shema 5.). Ovakve elektrofilne adicije događaju se samo na jednom dušikovom atomu jer prisutnost pozitivnog naboja u pirazinskom sustavu čini drugi dušikov atom izrazito nereaktivnim prema daljnjoj elektrofilnoj adiciji. Podložni su i nukleofilnim supstitucijama vodikovog atoma u α -položaju u odnosu na dušikov atom.

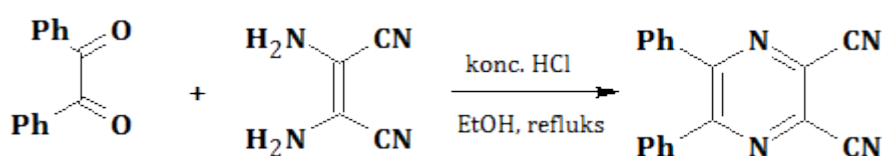


Shema 5. Prikaz reakcije pirazina s etil-bromidom (EtBr) gdje nastaje *N*-etilpirazinijev bromid (a); prikaz reakcije pirazina s *meta*-klorperbenzojevom kiselinom (*m*-CPBA) gdje nastaje *N*-pirazinijev oksid (b).

Pirazini se u laboratoriju ne dobivaju jednostavno. Jedan od načina sinteze simetrično supstituiranih pirazina je kondenzacijska reakcija dva ekvivalenta 2-aminoketona ili 2-aminoaldehida nakon čega slijedi oksidacija (Shema 6.). Drugi način dobivanja je iz 1,2-dikarbonilnog spoja i 1,2-diamina. Kod ovakvog postupka je potrebno oksidirati sustav kako bi se povratila aromatičnost pirazina. Primjer direktne sinteze pirazina bez potrebe za oksidacijom (zbog toga što diamino-nitril sadrži dvostruku vezu) je reakcija između 1,2-difeniletan-1,2-diona (benzila) i diaminomaleinonitrila (Shema 7.).

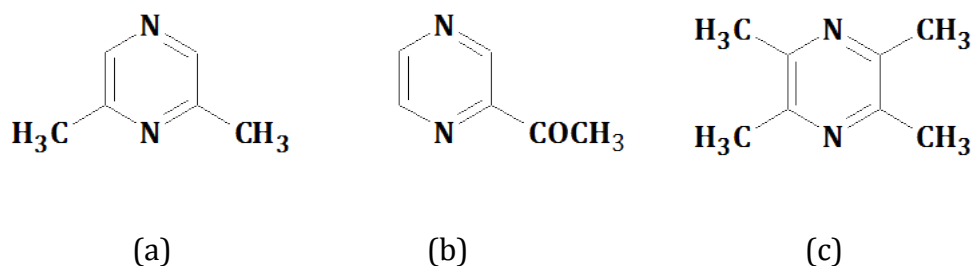


Shema 6. Prikaz reakcije kondenzacije dva ekvivalenta 2-aminokarbonilnog spoja u simetrično supstituirani pirazin.



Shema 7. Prikaz direktne sinteze 2,3-dicijano-5,6-difenilpirazina iz benzila i diaminomaleinonitrila.

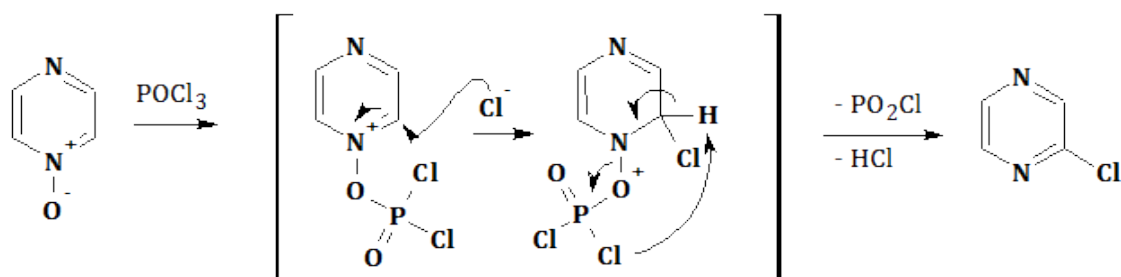
Pirazini se vrlo često javljaju u prirodi. Zbog niskog tlaka para lako isparavaju pa se primjenjuju za pojačavanje aroma u industriji hrane. Vrlo često nastaju grijanjem određene hrane, primjerice, junetine, kaka, kave, kikirikija i kokica, ali su pronađeni i u svježem povrću, primjerice u rajčici i grašku. Dokazano je da pirazini doprinose aromi kave i piva. Primjerice, 2,5-dimetilpirazin povezuje se s aromom krumpira (prag mirisa je 1 ppm u vodi), 2-acetilpirazin s aromom kokica (prag mirisa je 5 ppm), a tetrametilpirazin s aromom soje (prag mirisa je 10 ppm) (Slika 2.).²²



Slika 2. Prikaz molekula 2,5-dimetilpirazina (a), 2-acetilpirazina (b) i tetrametilpirazina (c).

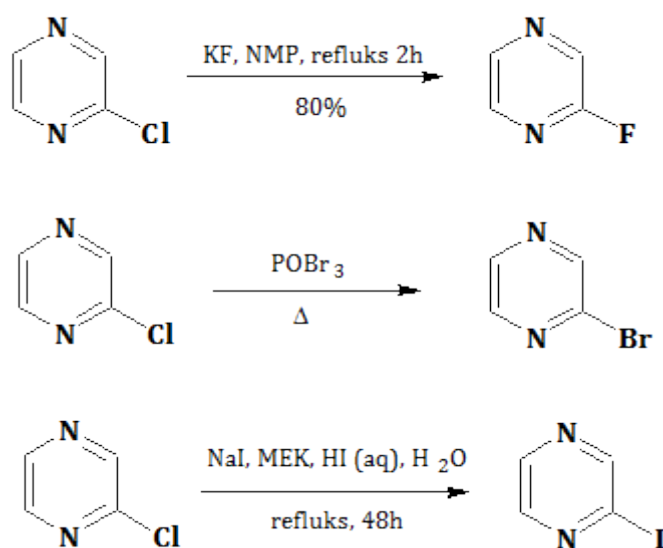
Klorpirazin svijetložuta je tekućina pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku. Ima neugodan miris karakterističan za heterocikličke spojeve koji sadrže dušikove atome. Jako se slabo miješa s vodom, a odlično s etanolom.

Može se dobiti reakcijom *N*-pirazinijevog oksida i fosforil-klorida (Shema 8.). Najprije dolazi do nukleofilnog napada kisikovog atoma *N*-pirazinijevog oksida na fosforov atom fosforil-klorida pri čemu se jedan atom klora iz molekule fosforil-klorida eliminira u obliku kloridnog iona. Nakon toga klorid napada α -položaj *N*-pirazinijevog oksida, elektroni prelaze na elektronima osiromašeni dušikov atom. U šesteročlanom prijelaznom stanju u sljedećem koraku dolazi do deprotoniranja vodikovog atoma u α -položaju, rearomatiziranja te izlaska molekula PO_2Cl i HCl .²¹



Shema 8. Prikaz reakcije nastajanja klorpirazina iz *N*-pirazinijevog oksida.

Ovaj derivat pirazina može se iskoristiti za dobivanje ostalih halogenpirazina. U reakciji klorpirazina s kalijevim fluoridom, u *N*-metil-2-pirolidonu kao otapalu, nastaje fluorpirazin. Zagrijavanjem klorpirazina uz fosforil-bromid nastaje brompirazin, dok se jodpirazin dobiva uz natrijev jodid i etil-metil-keton u otopini jodovodične kiseline (Shema 9.).²³



Shema 9. Prikaz reakcija dobivanja fluor-, brom- i jodpirazina iz klorpirazina (NMP = *N*-metil-2-pirolidon, MEK = metil-etil-keton).

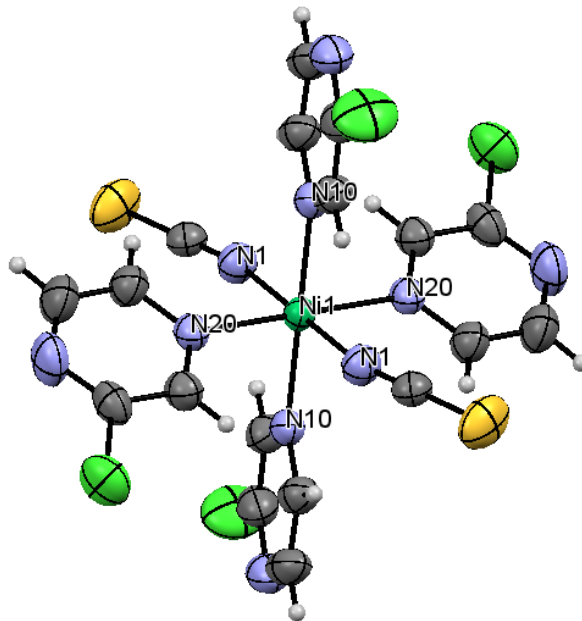
Brompirazin i jodpirazin su također tekućine pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku. Neugodnog su mirisa, hlapljivi su i žutosmeđe su boje.

2.5. KOMPLEKSNI SPOJEVI NIKLA(II), KOBALTA(II) I CINKA(II) S HALOGENPIRAZINIMA

U literaturi su opisani spojevi nikla(II), kobalta(II) i cinka(II) s halogenpirazinima.^{24,26,27} Ovakva istraživanja su usmjerena ka povezivanju strukture spojeva s njihovim svojstvima. Molekula klorpirazina je potencijalno didentatni ligand, koji se često koordinira monodentatno. Pretpostavlja se da atom klora sterički ometa koordiniranje klorpirazina preko dušikovog atoma u položaju 1. U takvom slučaju klorpirazin koordinira metalni ion samo preko dušikovog atoma koji se nalazi na položaju 4 pirazinskog prstena.

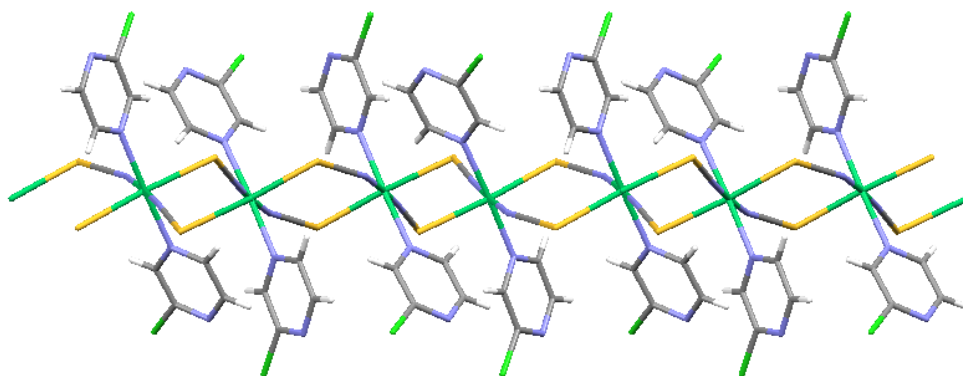
2.5.1. Kompleksi spojevi nikla(ii) s klorpirazinom

Plavi kristalni kompleksni spoj $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{Cl-pz})_4]$ pripremljen je reakcijom vodene otopine niklova(II) tiocianata s klorpirazinom.²⁴ Spoj kristalizira u triklinskom sustavu u $P-1$ prostornoj grupi. Svaki ion nikla(II) je u kristalnoj strukturi koordiniran sa šest dušikovih atoma, od kojih su dva iz tiocianatnih aniona, a četiri iz monodentatno vezanih pirazinskih liganada (Slika 3.).²⁵ Koordinacijski poliedar oko niklovog(II) iona je blago deformirani oktaedar. Spoj je okarakteriziran i metodama termičke analize. U tu svrhu je korišten TGA/DTA analizator spregnut sa spektrometrom masa. Ustanovljeno je da se spoj raspada u dva jasno razlučena koraka. U prvom koraku, koji karakterizira endotermni signal na 125 °C, dolazi do eliminacije dviju molekula klorpirazina. Kao međuprodukt tada nastaje kompleks $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{Cl-pz})_4]_n$. Daljnjim zagrijavanjem dolazi do eliminacije preostalih dviju molekula klorpirazina i kao konačni produkt na 400°C zaostaje niklov(II) tiocianat. Drugi korak termičkog raspada karakterizira signal endotermne promjene na 207 °C.



Slika 3. Prikaz kristalne strukture molekule $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{Cl-pz})_4]$.

Polimerni spoj $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{Cl-pz})_2]_n$, koji nastaje kao međuprodukt termičkog raspada prethodno opisanog spoja $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{Cl-pz})_4]$, dobiven je i sintezom u acetonitrilnoj otopini te je strukturno okarakteriziran. Kristalizira u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi $P2_1/c$. Svaki niklov(II) ion je u kristalnoj strukturi ovog spoja koordiniran sa šest dušikovih atoma. Dva klorpirazinska liganda su vezana monodentatno preko dušikovog atoma u položaju 4. Polimerna struktura u kojoj je atom nikla oktaedarski koordiniran nastaje premosnim vezanjem dvaju tiocianatnih iona (Slika 4.).



Slika 4. Prikaz kristalne strukture spoja $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{Cl-pz})_2]_n$.

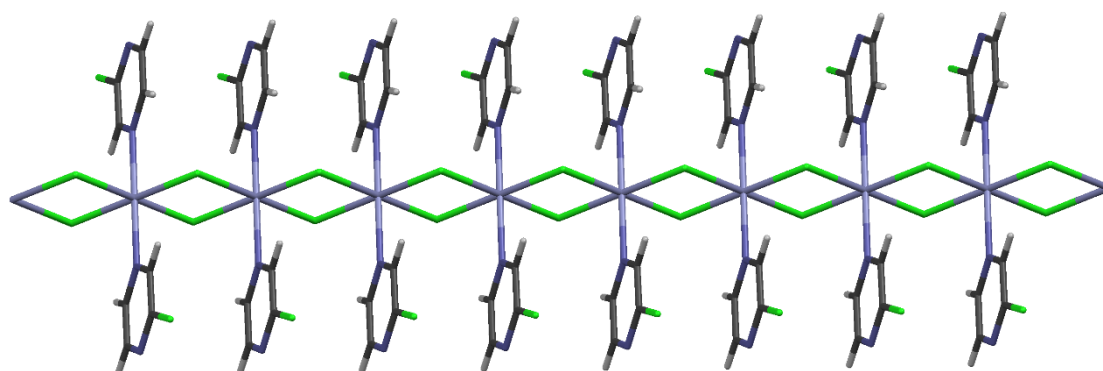
2.5.2. Kompleksni spojevi kobalta(ii) s klorpirazinom

Iz literature su poznati i kompleksni spojevi kobalta(II) s klorpirazinom, $[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{Cl-pz})_4]$ i $[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{Cl-pz})_2]_n$.²⁶ Reakcijom kobaltovog(II) tiocianata i klorpirazina u vodi nastaju tamnocrveni kristali spoja $[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{Cl-pz})_4]$. Kobaltov(II) ion je u kristalnoj strukturi koordiniran sa četiri klorpirazinska liganda koja su vezana preko dušikovog atoma u položaju 4 pirazinskog prstena. Oktaedarska koordinacija se postiže koordiniranjem dvaju tiocianatnih iona vezanih preko dušikovog atoma. Spoj je izostrukturnan s ranije opisanim spojem $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{Cl-pz})_4]$ (Slika 3.). Simultanom TGA/DTA analizom ispitana su termička svojstva spoja. Kompleks se raspada u 3 koraka. U 1. koraku termičkog raspada dolazi do eliminacije dviju molekula klorpirazina (endotermni signal na DTA krivulji pri 114 °C). Eliminacije preostale dvije molekule klorpirazina popraćena je endotermnim signalom na DTA krivulji pri 175 °C. Nastali kobaltov(II) tiocianat se egzotermno raspada u trećem koraku. Pretpostavlja se da nakon 1. koraka termičkog raspada nastaje spoj $[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{Cl-pz})_2]_n$. Crveni polimerni kompleks pripremljen je i reakcijom kobaltovog(II) tiocianata s klorpirazinom u acetonitrilu. Kristalna i molekulska struktura spoja određene su rentgenskom strukturnom analizom. Ustanovljeno je da je spoj izostrukturnan s već opisanim polimernim kompleksom $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{Cl-pz})_2]_n$. (Slika 4.).

2.5.3. Kompleksni spojevi cinka(ii) s klorpirazinom

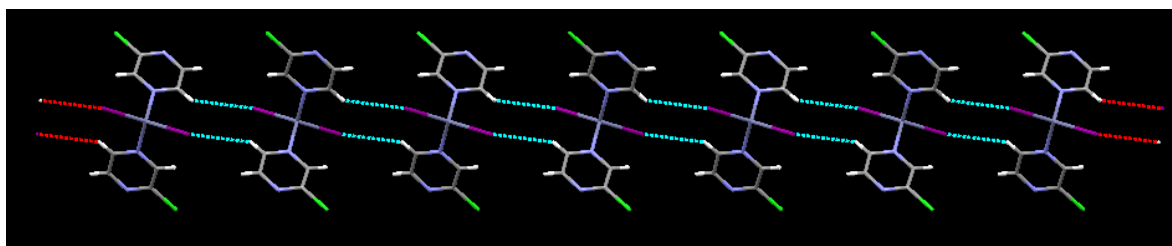
Iz literature je poznata i serija kompleksnih spojeva cinkovih(II) halogenida s klorpirazinom. Reakcijom cinkovih(II) halogenida s klorpirazinom u heksanu pripremljeni su spojevi formule $[ZnX_2(Cl-pz)_2]$ ($X=Cl^-, Br^-, I^-$).²⁷ Na ovaj način su priređeni praškasti produkti, dok su iz etanolne otopine priređeni kristali pogodni za rentgensku strukturnu analizu.

Spoj $[ZnCl_2(Cl-pz)_2]$ kristalizira u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi $P2_1/n$. Svaki cinkov(II) ion je u strukturi spoja koordiniran sa četiri kloridna iona od kojih su dva vezana terminalno, a dva premosno. Dva pirazinska liganda vezana su monodentatno preko dušikovog atoma. Premosnim vezanjem kloridnih iona nastaju polimerni lanci u kojima je koordinacijski poliedar oko cinkova(II) iona nepravilni oktaedar (Slika 5).²⁷



Slika 5. Prikaz pakiranja spoja $[ZnCl_2(Cl-pz)_2]$.

Spojevi $[ZnBr_2(Cl-pz)_2]$ i $[ZnI_2(Cl-pz)_2]$ izostrukturalni su i kristaliziraju u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi $C2/c$. Svaki cinkov(II) ion tetraedarski je koordiniran s dva halogenidna iona te s dva dušikova atoma iz dvije molekule klorpirazina. Diskretne tetraedarske molekule se u kristalnoj strukturi vodikovim vezama povezuju u stupce (Slika 6.).

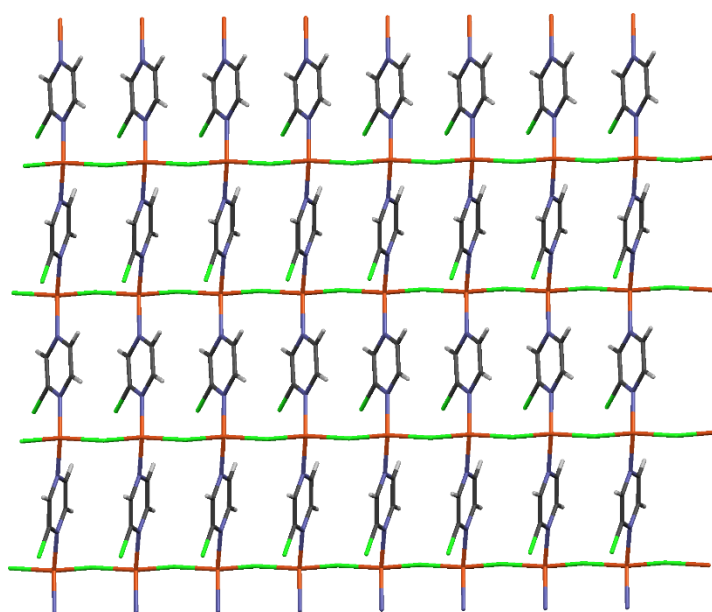


Slika 6. Prikaz pakiranja spoja $[\text{ZnI}_2(\text{Cl-pz})_2]$.

Cinkovi dva kompleksi okarakterizirani su i TGA/DTA metodama termičke analize. Ustanovljeno je da se spojevi raspadaju u tri koraka koji su karakterizirani endotermnim signalima na DTA krivulji. U prvom koraku termičkog raspada dolazi do eliminacije jedne molekule klorpirazinskog liganda. Druga molekula liganda izlazi iz kristalne strukture u drugom i trećem koraku, a na 400 °C zaostaju odgovarajući cinkovi(II) halogenidi.

2.6. KOMPLEKSNI SPOJEVI BAKROVIH(I) I BAKROVIH(II) HALOGENIDA S HALOGENPIRAZINIMA

Do sada je pripravljeno i okarakterizirano nekoliko kompleksnih spojeva bakra(I) i bakra(II) s halogenpirazinima.^{4,28,29} Od spojeva bakra(I) poznati su koordinacijski polimeri s klorpirazinom i jodpirazinom. Spojevi $[\text{CuCl}(\text{Cl-pz})]_n$, $[\text{CuBr}(\text{Cl-pz})]_n$ i $[\text{CuI}(\text{I-pz})]_n$ pripremljeni su reakcijom bakrovog(I) halogenida s halogenpirazinom u acetonitrilu. Izostrukturalni su te kristaliziraju u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi $P2_1/c$. Svaki bakrov(I) ion je u kristalnoj strukturi koordiniran s dva halogenidna aniona te s dva dušikova atoma iz pirazinskog liganada, a geometrija bakrovih(I) iona je nepravilna tetraedarska. Premosnim vezanjem jodidnih iona nastaju polimerni lanci koji se zatim N, N' -premosnim pirazinskim ligandima povezuju u slojeve (Slika 7.).

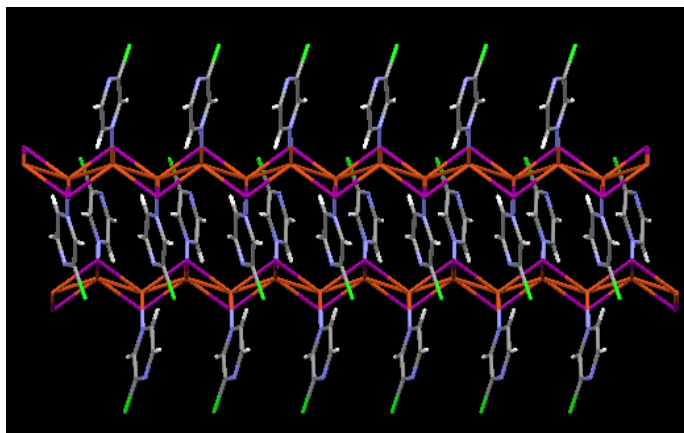


Slika 7. Prikaz povezivanja polimernih lanaca spoja $[\text{CuCl}(\text{Cl-pz})]_n$ u slojeve prenosnim vezanjem pirazinskog liganda.

Provedena su i TGA/DTA istraživanja ovih spojeva. 1. korak termičke razgradnje odgovara eliminaciji halogenpirazinskog liganda. Termička stabilnost spojeva $[\text{CuCl}(\text{Cl-pz})]_n$ i $[\text{CuBr}(\text{Cl-pz})]_n$ ispitana je u struji zraka pa kao konačni produkt raspada zaostaje bakrov(II) oksid. Mjerenja su za spoj $[\text{CuI}(\text{I-pz})]_n$ izvedena u inertnoj atmosferi helija pa u ovom slučaju na temperaturi završetka eksperimenta zaostaje bakrov(I) jodid.

Ustanovljeno je da uz crveni monoklinski spoj $[\text{CuI}(\text{I-pz})]_n$ reakcijom bakrovog(I) jodida s jodpirazinom u acetonitrilu nastaju i žuti kristali koji se kroz 15 minuta transformiraju u termodinamički stabilniji crveni polimorf.

Rentgenskom strukturnom analizom ustanovljeno je da žuti polimorf spoja $[\text{CuI}(\text{I-pz})]_n$ kristalizira u rompskom sustavu u prostornoj grupi $P2_12_12_1$. Ovaj spoj je izostrukturan sa spojem $[\text{CuI}(\text{Cl-pz})]_n$ koji je nastaje reakcijom bakrovog(I) jodida s klorpirazinom u vodi. Svaki bakrov(I) ion je u kristalnim strukturama ova dva spoja tetraedarski koordiniran s tri jodidna iona te s jednim dušikovim atomom iz monodentatno vezane molekule halogenpirazina. Bakrovi tetraedri se preko prenosnih jodidnih iona povezuju u dvostruke CuI lance (Slika 8.).

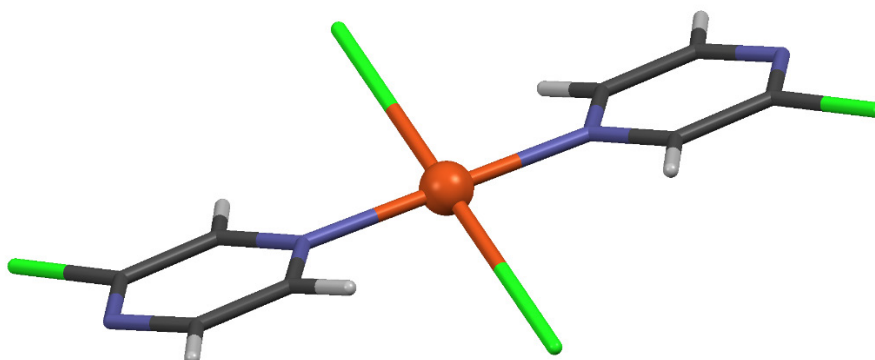


Slika 8. Prikaz dvostrukih lanaca u kristalnoj strukturi $[\text{Cu}(\text{Cl-pz})]_n$.

Do sada su u literaturi strukturno okarakterizirana dva spoja bakrovih(II) halogenida s klorpirazinom i to $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]$ i $[\text{CuBr}_2(\text{Cl-pz})_2]$.⁴

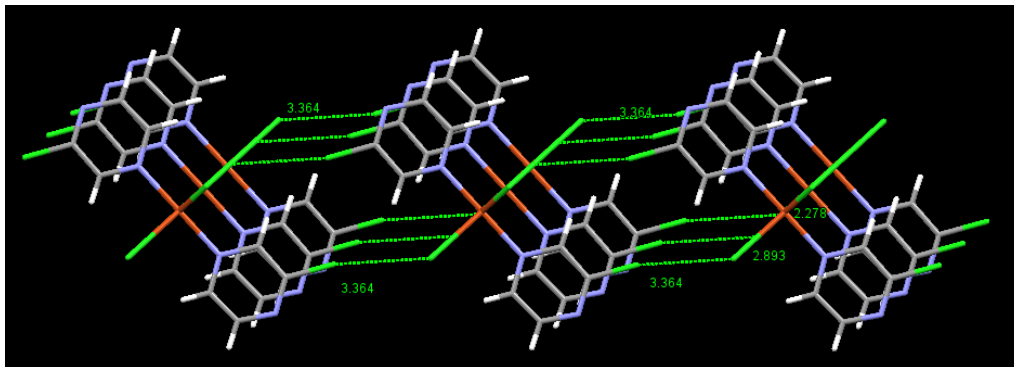
Spojevi su dobiveni reakcijom bakrovih(II) halogenida s klorpirazinom u propanolu. Jedinični kristali pogodni za difrakcijski eksperiment dobiveni difuzijskom kristalizacijom. Spojevi su izostrukturni i kristaliziraju u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi $P2_1/n$.

Geometrija bakrovog(II) iona je kvadratno-planarna. Bakrov(II) ion koordiniran je s dva kloridna iona te s dva dušikova atoma iz dvije monodentatno vezane molekule klorpirazina (Slika 9.).



Slika 9. Prikaz kristalne strukture monomerne $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]$ molekule.

Monomerne $[\text{CuX}_2(\text{Cl-pz})_2]$ jedinice se $\text{Cu}\cdots\text{X}$ kontaktima povezuju u lance koji se dalje halogenskim vezama povezuju u slojeve (Slika 10.).



Slika 10. Prikaz kristalnog pakiranja spoja $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]$.

2.7. HALOGENSKE VEZE

Halogenske veze vrsta su nekovalentnih međumolekulskih interakcija. U zadnjem desetljeću je iznimno poraslo zanimanje za halogenske veze jer su one prepoznate kao vrlo koristan alat u kristalnom inženjerstvu.^{30,31}

Halogenske veze su, uz vodikove veze i $\pi \cdot \pi$ kontakte, najjače poznate međumolekulske interakcije. Jakost halogenskih veza kreće se od 5 kJ/mol pa sve do 180 kJ/mol. Elektrostatske su prirode i karakterizira ih izrazita usmjerenost. Važno svojstvo halogenskih veza njihova je selektivnost koja omogućava predviđanje mogućih međumolekulskih interakcija.

Halogenskom vezom se smatraju privlačne interakcije između elektrofilnog dijela molekule koji sadrži atom halogena i nukleofilnog dijela iste ili druge molekule. Halogenska veza se u fragmentu R–X···Y (Shema 10.) označava sa tri točkice. R–X je donor halogenske veze, a Y akceptor halogenske veze.



Shema 10. Prikaz halogenske veze:
R= C, N, halogen; X=halogeni atom; Y= N, O, S, Cl⁻, Br⁻, I⁻

Jakost halogenskih veza ovisi o halogenom atomu (X) te raste s porastom njegove polarizabilnosti u nizu Cl<Br<I i s povećanjem elektron odvlačeće sposobnosti skupine R na koju je halogeni atom kovalentno vezan.^{30,32}

2.8. IDENTIFIKACIJSKE METODE

2.8.1. Infracrvena spektroskopija

Infracrveno zračenje dio je elektromagnetskog spektra koje obuhvaća valne duljine od 0,7 do 500 μm . Energija zračenja često se izražava u valnom broju, $\tilde{\nu}$, koji je recipročna vrijednost valne duljine i izražava se u mjernoj jedinici recipročnog centimetra (4). Valni broj proporcionalan je indeksu loma sredstva i frekvenciji zračenja, a obrnuto proporcionalan brzini elektromagnetskog zračenja u vakuumu.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{n \nu}{c} \quad (4)$$

$\tilde{\nu}$ - valni broj,
 λ - valne duljine
 n - indeks loma sredstva
 ν - frekvencija zračenja
 c - brzina elektromagnetskog zračenja u vakuumu

Infracrveno zračenje može se podijeliti na blisko, srednje i daleko područje. Blisko obuhvaća valne duljine od 0,7 do 2,8 μm (14000 – 3600 cm^{-1}), srednje valne duljine od 2,8 do 50 μm (3600 – 200 cm^{-1}), a daleko od 50 do 500 μm (200 – 20 cm^{-1}). U bliskom IR-u se najčešće događaju neki elektronski prijelazi nižih energija, neki vibracijski i rotacijski prijelazi, u srednjem se nalaze energije za najveći broj vibracijskih i rotacijskih prijelaza molekula, a u dalekom se događaju uglavnom rotacijski prijelazi.³³

Do apsorpcije zračenja u IR dijelu spektra dolazi ako tijekom vibracije dolazi do promjene dipolnog momenta. U infracrvenom spektru aktivne su vibracije svih molekule osim homonuklearnih dvoatomnih molekula i jednoatomnih plinova, primjerice, Cl_2 , Ne, N_2 , kojima se tijekom vibracija dipolni moment ne mijenja. Do pojave vrpce u infracrvenom spektru dolazi u slučaju kada je energija infracrvenog zračenja jednaka energiji potrebnoj da u molekuli dođe do vibracije.

Svaka molekula ima svoj jedinstven infracrveni spektar koji može služiti kao njezin otisak prsta. Vrpce karakteristične za svaku pojedinu molekule nalaze se u području 1350–900 cm⁻¹.

Infracrveni spektar može se snimiti čvrstim, tekućim i plinovitim uzorcima. Uzorci u čvrstom stanju se najčešće pripremaju tehnikom KBr pastile, no sve se češće koristi ATR tehnika kod koje uzorak nije potrebno posebno pripremati za snimanje.

2.8.2. Rentgenska strukturna analiza

Rentgenska strukturna analiza najvažnija je i najkorisnija metoda za identifikaciju spojeva u čvrstom stanju. Rentgensko zračenje dio je elektromagnetskog spektra s puno kraćim valnim duljinama od vidljivog dijela spektra, od otprilike 10⁻⁸ do 10⁻¹⁰ m. Rentgensko zračenje je otkrio W. C. Röntgen 1895. , a za ovo otkriće je 6 godina kasnije dobio prvu Nobelovu nagradu za fiziku.³⁴

Rentgensko zračenje stupa u interakciju s elektronima u kristalu jer je valna duljina rentgenskog zračenja usporediva s međuatomskim udaljenostima u kristalu. Interakcija rentgenskog zračenja s kristalnim tvarima opisuje se pomoću difrakcije koja kombinira raspršenje i interferenciju zračenja. Najjednostavniji opis difrakcije dali su otac i sin Bragg kroz zakonitost poznatu kao Braggov zakon. Prema njemu će do refleksa odnosno konstruktivne interferencije doći jedino za onaj kut θ i na onom skupu ravnina s međumrežnim razmakom d za koji je razlika u putu dviju zraka reflektiranih s dvije susjedne ravnine jednaka cjelobrojnom umnošku valne duljine upadnog zračenja (5).

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (5)$$

n –cijeli broj $\neq 0$

λ –valna duljina upadnog zračenja

d –međumrežni razmak

θ –kut između upadne i reflektirajuće zrake

Izvori rentgenskog zračenja su rentgenske cijevi i sinkrotroni. U laboratoriju se za rentgensku strukturnu analizu koristi klasična rentgenska cijev. Ona se sastoji od katode (volframova nit) i od anode (najčešće od bakra ili molidbena) koje se nalaze u zataljenoj vakuumskoj cijevi. Katoda je spojena na izvor struje i emitira elektrone koji se

zbog razlike potencijala ubrzavaju do anode. Sudarom brzih elektrona s anodom dolazi do nastajanja rentgenskog zračenja koje kroz berilijeve prozorčice izlazi iz cijevi. Emisijski spektar rentgenskog zračenja koji nastaje u rentgenskoj cijevi sastoji se od nekoliko karakterističnih spektralnih linija i kontinuiranog dijela spektra. Karakterističan spektar ovisi o materijalu od kojeg je načinjena anoda.

Metodom difrakcije rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku moguće je odrediti kristalnu i molekulsku strukturu ispitivane tvari. U slučaju kada jedinični kristal nije moguće pripremiti koristi se metoda difrakcije rentgenskog zračenja na polikristalnom (praškastom) uzorku. Ova tehnika se najčešće koristi za kvalitativnu i kvantitativnu analizu spojeva te za dobivanje informacije o prosječnoj veličini kristala i o naprežanju materijala.

2.8.3. Metode termičke analize

Metode termičke analize proučavaju neko svojstvo uzorka ovisno o temperaturi i/ili vremenu. Postoji cijeli niz tehnika termičke analize, a najčešće se koriste termogravimetrijska analiza (TGA), diferencijalna termička analiza (DTA) i diferencijalna skenirajuća kalorimetrija ili razlikovno pretražna kalorimetrija (DSC). Termogravimetrijskom analizom se mjeri promjena mase uzorka ovisno o temperaturi, a diferencijalna termička analiza temelji se na mjerenju temperaturne razlike između uzorka i referentnog materijala. Kod DSC metode mjeri se snaga primijenjena na grijaču koja je potrebna da se kompenzira temperaturna razlika između uzorka i standarda (snagom kompenzirana DSC).³⁵

Metodama termičke analize moguće je izučavati primjerice fazne prijelaze, entalpije, toplinske kapacitet te kinetičke parametre. Metodama termičke analize moguće je ispitati čistoću uzorka i njegovu termičku postojanost. Faktori koji utječu na rezultat termičke analize su količina uzorka, oblik i materijal posudice, temperaturni interval, odabir plina nosioca i brzina zagrijavanja. Kod odabira materijala i oblika posudice treba voditi računa o mogućoj reakciji uzorka i posudice te o talištu materijala od kojeg je posudica napravljena. Kao plin nosilac se najčešće koristi inertni (dušik, helij, argon) ili reaktivni plin (zrak, kisik). U slučaju reaktivne atmosfere očekuje se reakcija uzorka ili produkata termičkog raspada s plinom nosiocem.

Termogravimetrijska analiza je metoda pomoću koje se prati termički raspad uzorka (koraci, temperature raspada). U slučaju kada na završnoj temperaturi mjerenja

zaostaje spoj definiranog sastava moguće je odrediti udio metala u ispitivanom uzorku. Na oblik termogravimetrijske krivulje utječe brzina zagrijavanja uzorka, priroda uzorka te odabrani plin nosilac.

2.9. MEHANOKEMIJSKA SINTEZA

Mehanokemijska sinteza obuhvaća kemijske reakcije, najčešće krutina, koje se odvijaju primjenom mehaničke energije, primjerice mljevenje u kugličnom mlinu ili u tarioniku.³⁶ Jedna od njezinih glavnih prednosti je to što omogućava reakciju između krutina kvantitativno i brzo, s minimalnom količinom otapala ili ponekad u potpunosti bez otapala. Mehanokemijska je sinteza lako izvediva, selektivna, ekološki prihvatljiva te u pravilu daje visoke prinose reakcija što joj daje značajnu prednost pred klasičnom otopinskom sintezom.

Vjeruje se da je prva mehanokemijska sinteza provedena u 4. stoljeću prije Krista kada je mljevenjem cinabarita s octenom kiselinom u bakrenom lončiću dobivena elementarna živa. 60-ih godina 20. stoljeća počelo je korištenje mehaničkog legiranja za dobivanje različitih anorganskih materijala, dok se 80-ih godina dogodio procvat molekulske mehanokemije koji se nastavlja i danas.

Mehanokemijske metode mogu se podijeliti na dvije kategorije; mljevenje i starenje. Mljevenje može biti suho, potpomognuto kapljevnom i potpomognuto ionima i kapljevnom. U pravilu prisutnost kapljevine povećava kristaličnost produkta jer povećava mobilnost molekula reaktanata. Starenje obuhvaća reakciju potpomognutu parama otapala tako da se reaktanti najprije mehanički usitne pa onda izlože atmosferi otapala.

Cijeli niz parametara utječe na mehanokemijsku sintezu, a neki od njih su materijal i volumen posudice, veličina i broj kuglica te materijal od kojeg su građene, vrijeme i frekvencija mljevenja te odabir otapala i temperature.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

Za pripravu kompleksnih spojeva korištene su bez pročišćavanja sljedeće kemikalije:

- bakrov(II) klorid, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Scharlau)
- bakrov(II) bromid, $\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar)
- klorpirazin, Cl-pz (Acros Organics)
- brompirazin, Br-pz (Acros Organics)
- jodpirazin, I-pz (Acros Organics)
- etanol, 96 % (Gram-mol)
- propan-2-ol (T.T.T.)

3.2. METODE IDENTIFIKACIJE

3.2.1. IR spektroskopija

IR spektroskopska analiza je provedena na PerkinElmer Spectrum Two spektrometru opremljenim s dijamantnim UATR dodatkom. Za obradu spektara 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 MoK_α zračenje valne duljine 0,71073 Å. Za prikaz kristalnih i molekulskih struktura korišten je program Mercury.²⁵

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*³⁷, a za obradu podataka program HighScore³⁸. Uzorak je postavljen na nosač od silicija, a kutno područje snimanja bilo je u rasponu 2θ vrijednosti 5°–50°. Tip pretraživanja bio je

continuous scan, brzina pretraživanja $0,03^{\circ}$ u sekundi, a brojač se na pojedinoj točki zadržavao 1,5 sekundi.

3.2.4. Termička analiza

Simultana TGA/SDTA analiza provedena je na instrumentu Mettler–Toledo TGA/SDTA 851e. Mjerenja su provedena u struji kisika uz brzinu zagrijavanja $10^{\circ}/\text{min}$ u standardnim aluminijskim posudicama. Uzorci su zagrijavani u temperaturnom području od 25 do 600°C (TGA). Rezultati su obrađeni programom Mettler STARe 9,01.

3.3. PRIPRAVA SPOJEVA BAKROVIH(II) HALOGENIDA S HALOGENPIRAZINIMA

Izolirani su produkti reakcija bakrovog(II) klorida dihidrata i bakrovog(II) bromida s halogenpirazinima ($X\text{-pz}$; $X = \text{Cl}^{-}$, Br^{-} i I^{-}). Ispitan je utjecaj različitih reakcijskih uvjeta na iskorištenje reakcije te na tip nastalog spoja. Reakcije su izvedene pri sobnoj temperaturi, u solvotermalnim uvjetima te mehanokemijski. Kao otapala su u postupku pripreve spojeva korišteni voda, etanol i propan–2–ol. Stehiometrijski omjer bakrove(II) soli i halogenpirazina bio je u svim sintezama 1:2.

- **SINTEZA IZ ETANOLA PRI SOBNOJ TEMPERATURI**

Bakrov(II) halogenid (0,1 g) otopi se u 10 mL etanola. Ovako priređenoj otopini polako se dodaje otopina odgovarajućeg halogenpirazina u 10 mL etanola. Priređeni kompleksni spoj se profiltrira pri sniženom tlaku, ispere etanolom i suši iznad NaOH.

- **SOLVOTERMALNA SINTEZA**

Bakrov(II) halogenid (0,10 g) otopi se u 5 mL vode i prebaci u teflonom obloženi aluminijski reaktor. Otopina halogenpirazina u 10 mL etanola polagano se dodaje otopini bakrove(II) soli. Reaktor se hermetički zatvori i zagrijava 6 sati na temperaturi od 110°C . Nakon polaganog hlađenja dobiveni se produkt profiltrira pri sniženom tlaku, ispere s etanolom i suši iznad NaOH.

- **MEHANOKEMIJSKA SINTEZA**

Bakrov(II) halogenid (0,1 g) i odgovarajući halogenpirazin u stehiometrijskom omjeru 1:2 prebačeni su u posudice od nehrđajućeg čelika volumena 14 mL, uz dvije čelične kuglice promjera 7 mm. Mehanokemijska sinteza provedena je pomoću kugličnog mlina Retsch MM 200. Korištena frekvencija mljevenja bila je 25 Hz. Vrijeme mljevenja je bilo 20 minuta.

3.3.1. Priprava spoja $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]$ (1)

Svijetloplavi praškasti produkt je pripravljen reakcijom bakrovog(II) klorida dihidrata (0,10 g; 0,587 mmol) i klorpirazina (105 μL ; 1,17 mmol). Elementna analiza (%); računato za $\text{CuC}_8\text{Cl}_4\text{H}_6\text{N}_4$: C, 26,43; H, 1,66; N, 15,42, nađeno: C, 26,02; H, 1,57; N, 14,99. Iskorištenja su prikazana u Tablici 1.

Tablica 1. Iskorištenja kod priprave spoja $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]$ (1).

Način priprave spoja	Masa dobivenog produkta / g	Iskorištenje / %
Sinteza iz etanola pri sobnoj temperaturi	0,18	85
Solvotermalna sinteza (H_2O + etanol)	0,07	33
Mehanokemijska sinteza	0,19	90

3.3.2. Priprava spoja [CuCl₂(Br-pz)₂] (2)

Svijetloplavi praškasti produkt pripremljen je reakcijom bakrovog(II) klorida dihidrata (0,10 g; 0,587 mmol) i brompirazina (108 µL; 1,17 mmol). Elementna analiza (%); računato za CuBr₂C₈Cl₂H₆N₄: C, 21,24; H, 1,34; N, 12,39, nađeno: C, 21,39; H, 1,52; N, 12,24. Iskorištenja su prikazana u Tablici 2.

Tablica 2. Iskorištenja kod priprave spoja [CuCl₂(Br-pz)₂] (2).

Način priprave spoja	Masa dobivenog produkta / g	Iskorištenje / %
Sinteza iz etanola pri sobnoj temperaturi	0,19	72
Solvotermalna sinteza (H ₂ O + etanol)	0,12	45
Mehanokemijska sinteza	0,21	81

3.3.3. Priprava dvaju polimorfa spoja [CuCl₂(I-pz)₂] (3a) i (3b)

Reakcijom bakrovog(II) klorida dihidrata (0,10 g; 0,587 mmol) i jodpirazina (115 µL; 1,17 mmol) pri sobnoj temperaturi i u solvotermalnim uvjetima nastaje maslinastozeleni spoj **3a**. Nakon nekoliko dana u matičnici nastaje zeleni monokristalni spoj **3b**. Mehanokemijskom sintezom dobiva se samo maslinastozeleni praškasti produkt **3a**. Elementna analiza (%); računato za CuC₈Cl₂H₆I₂N₄: C, 17,58; H, 1,11; N, 10,26, nađeno za **3a**: C, 17,70; H, 0,94; N, 10,12, nađeno za **3b**: 17,55; H, 1,09; N, 10,01. Iskorištenja su prikazana u Tablici 3.

Tablica 3. Iskorištenja kod priprave spojeva [CuCl₂(I-pz)₂] (3a) i (3b).

Način priprave spoja	Masa dobivenog produkta / g	Iskorištenje / %
Sinteza iz etanola pri sobnoj temperaturi	0,16 (spoj 3a) 0,08 (spoj 3b)	75
Solvotermalna sinteza (H ₂ O + etanol)	0,10 (spoj 3a) 0,03 (spoj 3b)	41
Mehanokemijska sinteza	0,25	83

Za spoj **3b** pripremljeni su jedinični kristali pogodni za rentgensku strukturnu analizu te mu je određena kristalna i molekulska struktura. Osnovni kristalografski podatci su prikazani u Tablici 4.

Tablica 4. Osnovni kristalografski podatci za spoj 3b.

kristalni sustav	monoklinski
prostorna grupa	$P2_1/n$
broj molekula u jediničnoj ćeliji, Z	2
parametri jedinične ćelije:	
$a/\text{Å}$	3,9508(3)
$b/\text{Å}$	35,343(2)
$c/\text{Å}$	6,9847(6)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	91,747(7)
$\gamma/^\circ$	90

3.3.4. Priprava spoja $[\text{CuBr}_2(\text{Cl-pz})_2]$ (4)

Reakcijom bakrovog(II) bromida (0,10 g; 0,448 mmol) i klorpirazina (105 μL ; 1,17 mmol) dobiven je sitnokristalni maslinastozeleni produkt. U slučaju otopinske sinteze uz maslinastozeleni spoj nastaje vrlo malo crvenosmeđeg produkta koji je mehanički odvojen iz smjese. Nastala količina bila je nedovoljna za daljnju analizu. Elementna analiza za maslinastozeleni spoj (%); računato za $\text{CuBr}_2\text{C}_8\text{Cl}_2\text{H}_6\text{N}_4$: C, 21,24; H, 1,34; N, 12,39, nađeno: C, 20,88; H, 1,25; N, 12,38. Iskorištenja su prikazana u Tablici 5.

Tablica 5. Iskorištenja kod priprave spojeva $[\text{CuBr}_2(\text{Cl-pz})_2]$ (4).

Način priprave spoja	Masa dobivenog produkta / g	Iskorištenje / %
Sinteza iz etanola pri sobnoj temperaturi	0,16	61
Solvotermalna sinteza (H_2O + etanol)	0,13	49
Mehanokemijska sinteza	0,20	77

3.3.5. Priprava spojeva [CuBr₂(Br-pz)₂] (5) i [CuBr(Br-pz)]_n (6)

Reakcijom bakrovog(II) bromida (0,10 g; 0,448 mmol) i brompirazina (83 µL; 0,898 mmol) u etanolu nastaje maslinastozeleni praškasti produkt. Solvotermalnom sintezom nastaje smjesa maslinastozelenog i crvenosmeđeg produkta, dok se iz matičnice na sobnoj temperaturi nakon nekoliko dana dobiva čisti maslinastozeleni spoj. U solvotermalnim uvjetima u propan-2-olu (15 mL) dobiva se crvenosmeđi monokristalni spoj. Mehanokemijskom sintezom nastaje samo maslinastozeleni spoj. Elementna analiza za maslinastozeleni spoj [CuBr₂(Br-pz)₂] (5) (%); računato za CuBr₄C₈H₆N₄: C, 17,75; H, 1,12; N, 10,35, nađeno: C, 17,88; H, 1,08; N, 10,20. Elementna analiza za crvenosmeđi spoj [CuBr(Br-pz)]_n (6) (%); računato za CuBr₂C₄H₃N₂: C, 15,88; H, 0,99; N, 9,26, nađeno: C, 15,97; H, 1,02; N, 9,35. Iskorištenja su prikazana u Tablici 6.

Tablica 6. Iskorištenja kod priprave spojeva [CuBr₂(Br-pz)₂] (5) i [CuBr(Br-pz)]_n (6).

Način priprave spoja	Masa dobivenog produkta / g	Iskorištenje / %
Sinteza iz etanola pri sobnoj temperaturi	0,18 (spoj 5)	74
Solvotermalna sinteza (H ₂ O + etanol)	0,02 (smjesa spojeva 5 i 6) 0,15 (spoj 5)	/ 62
Solvotermalna sinteza (propan-2-ol)	0,11 (spoj 6)	81
Mehanokemijska sinteza	0,21 (spoj 5)	88

Za spoj **6** pripravljeni su jedinični kristali pogodni za rentgensku strukturnu analizu te mu je određena kristalna i molekulska struktura. Osnovni kristalografski podatci prikazani su u Tablici 7.

Tablica 7. Osnovni kristalografski podatci za spoj $[\text{CuBr}(\text{Br-pz})]_n$ (6).

kristalni sustav	monoklinski
prostorna grupa	$P2_1/c$
broj molekula u jediničnoj ćeliji, Z	4
parametri jedinične ćelije:	
$a/\text{Å}$	3,9351(1)
$b/\text{Å}$	13,2546(4)
$c/\text{Å}$	12,8383(3)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90,402(3)
$\gamma/^\circ$	90

3.3.6. Priprava spojeva $[\text{CuBr}_2(\text{I-pz})_2]$ (**7**) i $[\text{CuBr}(\text{I-pz})]_n$ (**8**)

Reakcijom bakrovog(II) bromida (0,10 g; 0, 448 mmol) i jodpirazina (88 μL ; 0,897 mmol) u etanolu nastaje tamnozeleni kristalni produkt, a solvotermalnom sintezom nastaje smjesa tamnozelenih i crvenosmeđih kristala. Mehanokemijskom sintezom nastaje samo tamnozeleni spoj. Elementna analiza za tamnozeleni spoj $[\text{CuBr}_2(\text{I-pz})_2]$ (**7**) (%); računato za $\text{CuBr}_2\text{C}_8\text{H}_6\text{I}_2\text{N}_4$: C, 15,12; H, 0,95; N, 8,82, nađeno: C, 15,34; H, 0,84; N, 8,71. Elementna analiza spoja **8** nije provedena jer nije dobiven čist, već samo u smjesi sa spojem **7**. Iskorištenja su prikazana u Tablici 8.

Tablica 8. Iskorištenja kod priprave spojeva $[\text{CuBr}_2(\text{I-pz})_2]$ (7**) i $[\text{CuBr}(\text{I-pz})]_n$ (**8**).**

Način priprave spoja	Masa dobivenog produkta / g	Iskorištenje / %
Sinteza iz etanola pri sobnoj temperaturi	0,18 (spoj 7)	74
Solvotermalna sinteza (H ₂ O + etanol)	0,09 (smjesa spojeva 7 i 8)	/
Mehanokemijska sinteza	0,21 (spoj 7)	88

Za spojeve **7** i **8** pripremljeni su jedinični kristali pogodni za rentgensku strukturnu analizu te im je određena kristalna i molekulska struktura. Osnovni kristalografski podatci prikazani su u Tablicama 9 i 10.

Tablica 9. Osnovni kristalografski podatci za spoj $[\text{CuBr}_2(\text{I-pz})_2]$ (7**).**

kristalni sustav	monoklinski
prostorna grupa	$P2_1/c$
broj molekula u jediničnoj ćeliji, Z	2
parametri jedinične ćelije:	
$a/\text{Å}$	4,1809(2)
$b/\text{Å}$	16,5620(8)
$c/\text{Å}$	10,1937(4)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	94,393(5)
$\gamma/^\circ$	90

Tablica 10. Osnovni kristalografski podatci za spoj $[\text{CuBr}(\text{I-pz})]_n$ (8).

kristalni sustav	monoklinski
prostorna grupa	$P2_1/c$
broj molekula u jediničnoj ćeliji, Z	2
parametri jedinične ćelije:	
$a/\text{Å}$	4,0770(3)
$b/\text{Å}$	13,4933(8)
$c/\text{Å}$	12,9408(9)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90,944(6)
$\gamma/^\circ$	90

4. REZULTATI I RASPRAVA

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. SINTEZA BAKROVIH KOMPLEKSA S HALOGENPIRAZINIMA

Istraženi su produkti reakcija bakrovog(II) klorida i bakrovog(II) bromida s halogenpirazinima (X-pz; X = Cl⁻, Br⁻ i I⁻). Ispitani su različiti reakcijski uvjeti (vidi Eksperimentalni dio). Reakcije su provedene u otopini pri sobnoj temperaturi te u solvotermalnim uvjetima (povišena temperatura i povišeni tlak). Ispitana je i mogućnost pripreve spojeva mehanokemijskom sintezom. Stehiometrijski omjer metalne soli i liganda bio je u svim sintezama 1:2. Kao otapala su kod otopinske sinteze korišteni voda, etanol i propan-2-ol. Halogenpirazini su tekućine pri sobnoj temperaturi pa je mehanokemijska sinteza provedena bez dodatka otapala. Iz reakcija bakrovog(II) kloridom s halogenpirazinima izolirani su samo spojevi bakra(II) opće formule [CuCl₂(X-pz)₂]. S druge strane, ako se sinteza izvodi u otopini iz reakcija bakrovog(II) bromida uz spojeve bakra(II) formule [CuBr₂(X-pz)₂] nastaju i spojevi bakra(I) opće formule [CuBr(X-pz)]_n. Nastajanje spojeva bakra(I) može se objasniti redukcijskim djelovanjem bromidnog iona u otopini. Ispitan je i utjecaj otapala na iskorištenje i na tip dobivenog spoja. Povećanjem udjela vode dolazi do smanjenja prinosa reakcije zbog bolje topljivosti bakrovih kompleksa u vodi. Iskorištenje je kod svih ispitanih reakcija veće ukoliko se sinteza provodi u alkoholnoj otopini. Zamjena etanola s propan-2-olom u reakcijama bakrovog(II) bromida pogoduje nastajanju koordinacijskih polimera bakra(I). Uvjeti povišene temperature i povišenog tlaka (solvotermalna sinteza) pogoduju nastanku jediničnih kristala bolje kvalitete. Mehanokemijskom sintezom uvijek nastaju kompleksni spojevi bakra(II) te je prinos reakcije najbolji.

Priredeni su sljedeći spojevi:

1. diklorobis(klorpirazin)bakar(II), [CuCl₂(Cl-pz)₂] (**1**)
2. bis(brompirazin)diklorobakar(II), [CuCl₂(Br-pz)₂] (**2**)
3. bis(jodpirazin)diklorobakar(II), [CuCl₂(I-pz)₂] (**3a**)
4. bis(jodpirazin)diklorobakar(II), [CuCl₂(I-pz)₂] (**3b**)
5. dibromobis(klorpirazin)bakar(II), [CuBr₂(Cl-pz)₂] (**4**)
6. dibromobis(brompirazin)bakar(II), [CuBr₂(Br-pz)₂] (**5**)

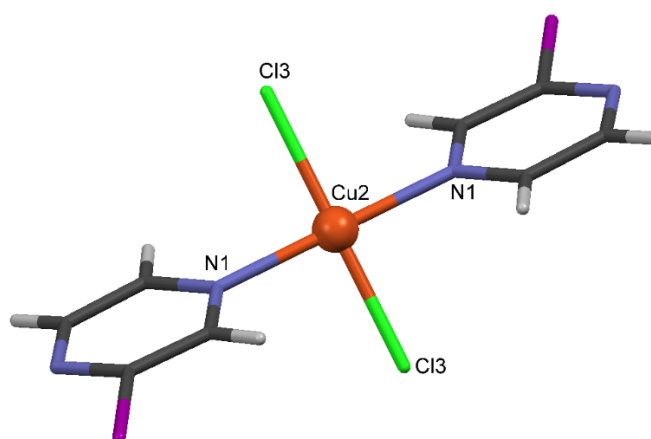
7. *catena*-poli[bakar(I)- μ -bromo- μ -klorpirazin], [CuBr(Br-pz)]_n (**6**)
8. dibromobis(jodpirazin)bakar(II), [CuBr₂(I-pz)₂] (**7**)
9. *catena*-poli[bakar(I)- μ -bromo- μ -jodpirazin], [CuBr(I-pz)]_n (**8**)

Svi pripremljeni spojevi okarakterizirani su kemijskom analizom, infracrvenom spektroskopijom (IR spektri u prilogu), termogravimetrijskom analizom (TGA krivulje u prilogu) te difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (difraktogrami u prilogu). Za spojeve **3b**, **6**, **7** i **8** priređeni su jedinični kristali zadovoljavajuće kvalitete te im je rentgenskom strukturnom analizom određena kristalna i molekulska struktura. Kristalne i molekulske strukture spojeva **1** i **4** poznate su iz literature.⁴

4.2. RENTGENSKA STRUKTURNA ANALIZA

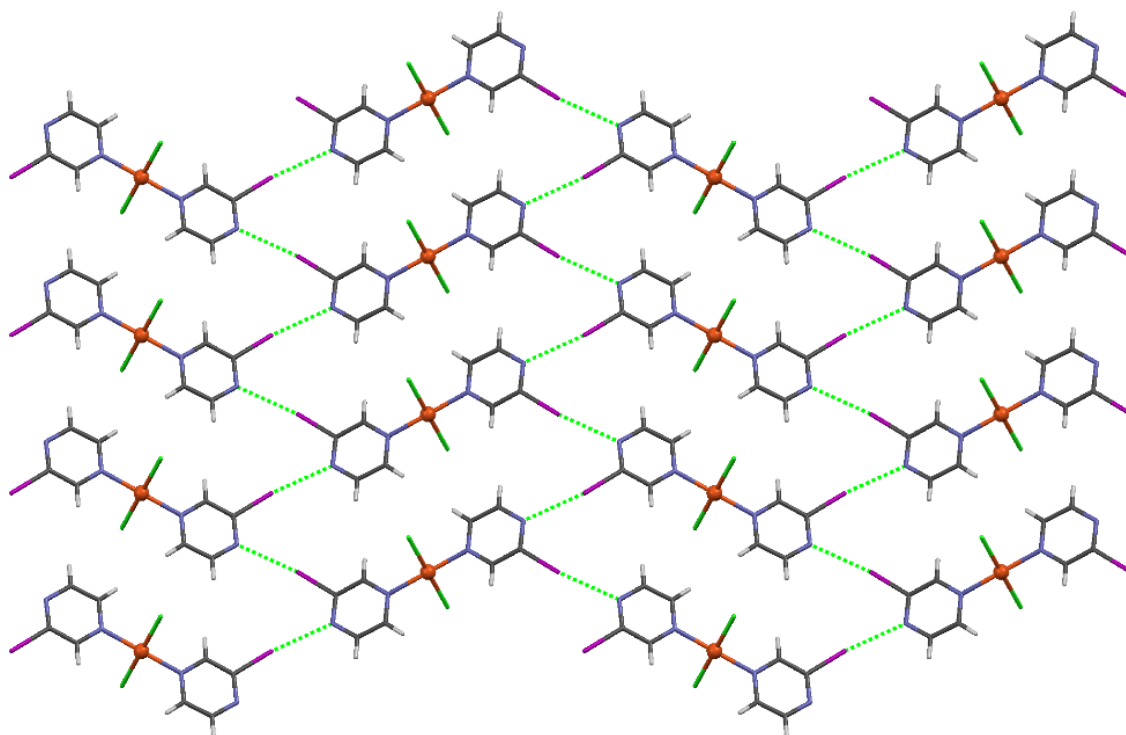
4.2.1. Kristalna i molekulska struktura spojeva bakra(II)

Određena je kristalna i molekulska struktura spoja [CuCl₂(I-pz)₂] (**3b**).³⁹ Kompleksni spoj kristalizira u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi *P2₁/n*. U strukturi spoja pronađene su diskretne molekule u kojima je svaki ion bakra(II) kvadratno-planarno koordiniran s dva kloridna iona ($d(\text{Cu2}-\text{Cl3}) = 2,285 \text{ \AA}$) te s dva dušikova atoma ($d(\text{Cu2}-\text{N1}) = 2,020 \text{ \AA}$) iz monodentatno vezanih jodpirazinskih liganada (Slika 11.).



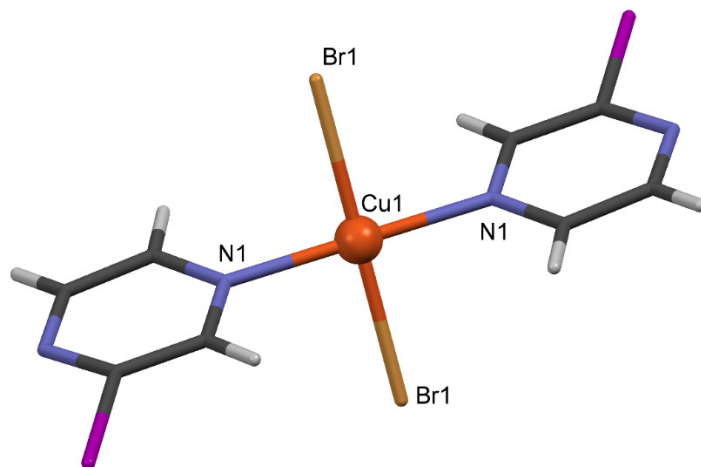
Slika 11. Prikaz molekulske struktura spoja [CuCl₂(I-pz)₂] (**3b**).

U kristalnoj strukturi spoja **3b** molekule se I ⋯ N halogenskim vezama povezuju u 2D-slojeve (Slika 12.). Dušikov atom iz jodpirazinskog liganda je akceptor halogenske veze dok je atom joda iz molekule jodpirazina donor halogenske veze. Udaljenost $d(I1 \cdots N2)$ iznosi 3,117 Å.



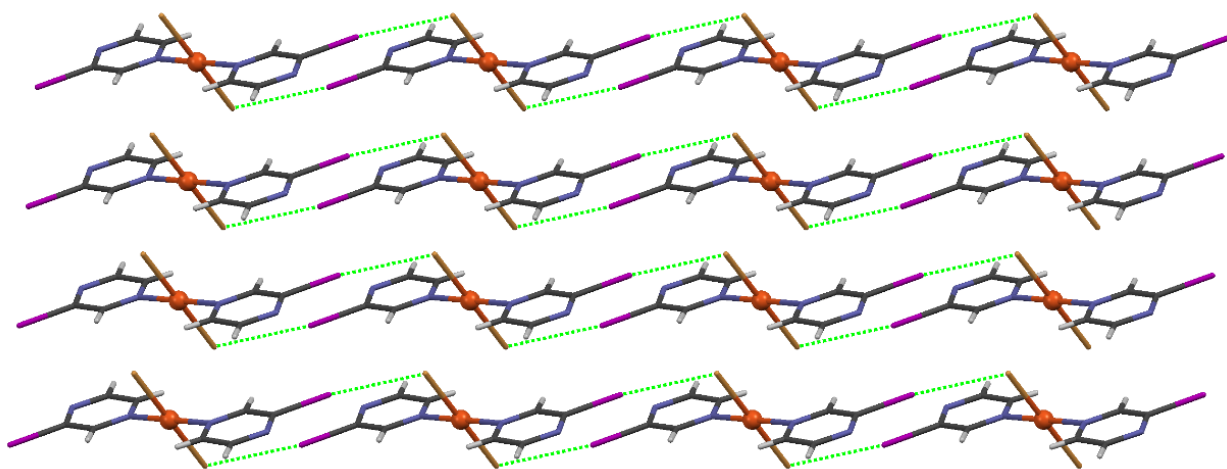
Slika 12. Prikaz povezivanja molekula spoja $[CuCl_2(I-pz)_2]$ (**3b**) u 2D-slojeve pomoću I ⋯ N halogenskih veza.

Strukturno je okarakteriziran i spoj $[CuBr_2(I-pz)_2]$ (**7**). Kristalizira u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi $P2_1/c$. Koordinacija oko bakrova(II) iona u spoju **7** je kvadratno-planarna. Na metalni ion su vezana dva bromidna iona ($d(Cu1-Br1) = 2,433$ Å) i dva jodpirazinska liganda preko jednog dušikovog atoma ($d(Cu1-N1) = 2,032$ Å) pirazinskog prstena (Slika 13.).



Slika 13. Prikaz molekulske strukture spoja $[\text{CuBr}_2(\text{I-pz})_2]$ (**7**).

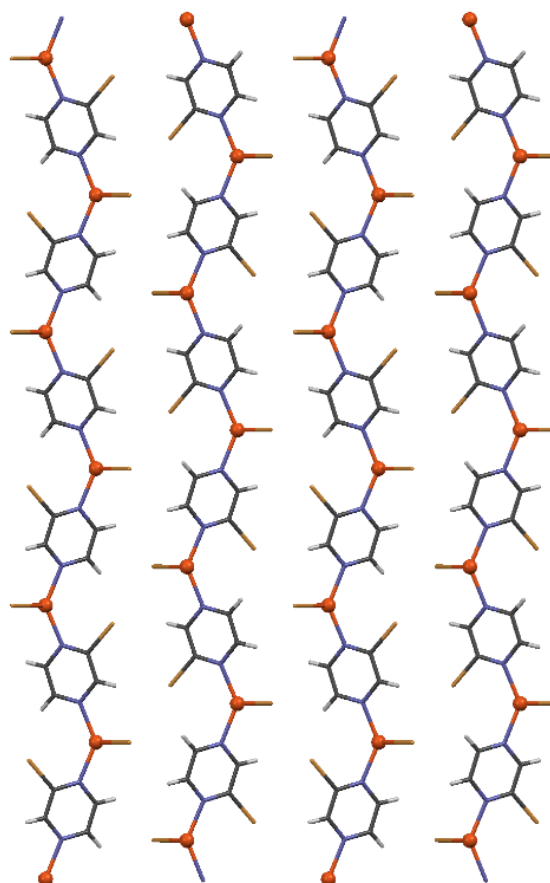
Do supramolekulskog udruživanja dolazi djelovanjem halogenskih veza. Molekule $[\text{CuBr}_2(\text{I-pz})_2]$ se u kristalnoj strukturi međusobno povezuju $\text{I} \cdots \text{Br}$ halogenskim vezama u 1D-lance (Slika 14.). Udaljenost $d(\text{I1} \cdots \text{Br1})$ iznosi iznosi 3,498 Å. Povezivanje molekula preko istog tipa halogenske veze pronađeno je i u spojevima $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]$ (**1**) i $[\text{CuBr}_2(\text{Cl-pz})_2]$ (**4**) čija je kristalna i molekulska struktura poznata iz literature (vidi Literaturni pregled). Za razliku od spoja **3b** gdje je akceptor halogenske veze dušikov atom pirazinskog prstena, kod spojeva **1**, **4** i **7** je akceptor halogenske veze halogenidni ion.



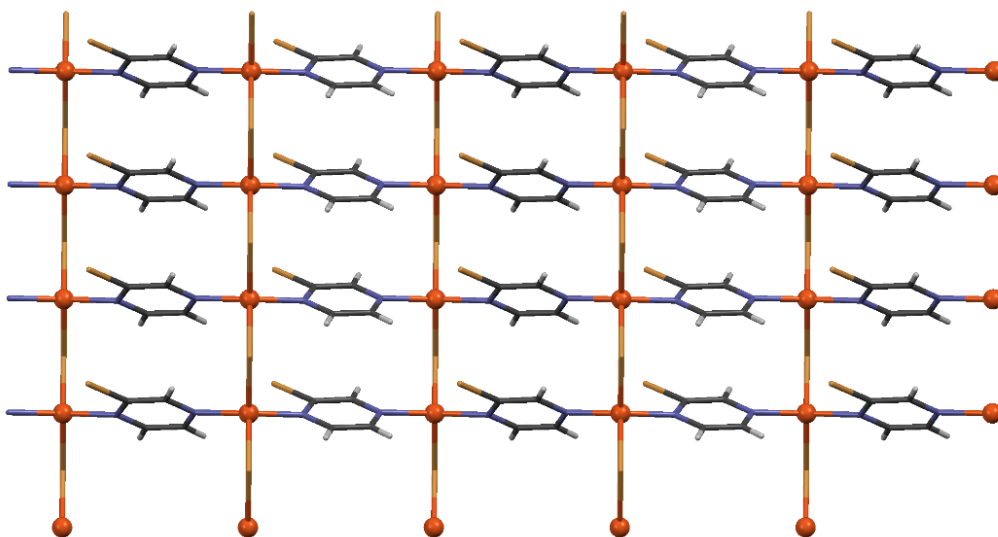
Slika 14. Prikaz povezivanja molekula spoja $[\text{CuBr}_2(\text{I-pz})_2]$ u 1D-lance pomoću $\text{I} \cdots \text{Br}$ halogenskih veza.

4.2.2. Kristalna i molekulska struktura spojeva bakra(I)

Strukturno su okarakterizirani koordinacijski polimeri $[\text{CuBr}(\text{Br-pz})]_n$ (**6**) i $[\text{CuBr}(\text{I-pz})]_n$ (**8**). Ustanovljeno je da su spojevi izostrukturalni te da kristaliziraju u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi $P2_1/c$. Do polimerizacije koja je karakteristična za bakar(I) dolazi prenosnim vezanjem bromidnih i N, N' -halogenpirazinskih liganada. Svaki bakrov(I) kation je tetraedarski koordiniran s dva bromidna iona te s dva halogenpirazinska liganda. Za spoj **6** udaljenosti Cu–Br iznose 2,511 i 2,513 Å, dok su duljine Cu–N veza 2,019 i 2,025 Å. U strukturi spoja **8** opažene su sljedeće vezne udaljenosti: $d(\text{Cu–Br}) = 2,552$ i $2,563$ Å te $d(\text{Cu–N}) = 2,019$ i $2,030$ Å. Bakrovi(I) kationi se u kristalnim strukturama oba spoja preko halogenpirazinskih liganada povezuju u beskonačne 1D-lance (Slika 15.), a prenosnim vezanjem bromidnih iona nastaje 2D-koordinacijski polimer (Slika 16.).

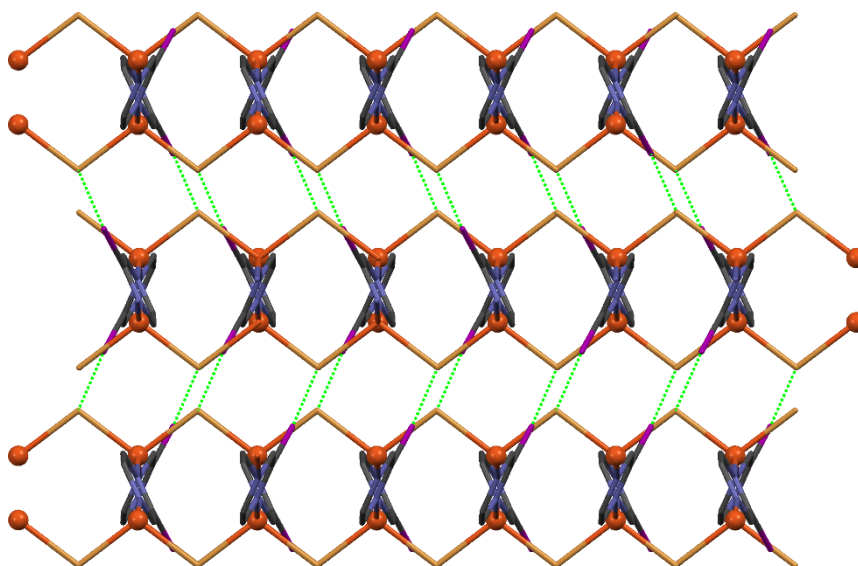


Slika 15. Prikaz povezivanja molekula spoja $[\text{CuBr}(\text{Br-pz})]_n$ (**6**) u 1D-lance.



Slika 16. Prikaz povezivanja molekula spoja $\text{CuBr}(\text{Br-pz})_n$ (**6**) u 2D-koordinacijski polimer.

Kod slaganja u kristalnoj strukturi važnu ulogu imaju i $\text{Br}\cdots\text{Br}$ (spoj **6**) odnosno $\text{I}\cdots\text{Br}$ (spoj **8**) halogenske veze. Djelovanjem ovih nekovalentnih interakcija nastaje supramolekulska 3D-mreža (Slika 17.).

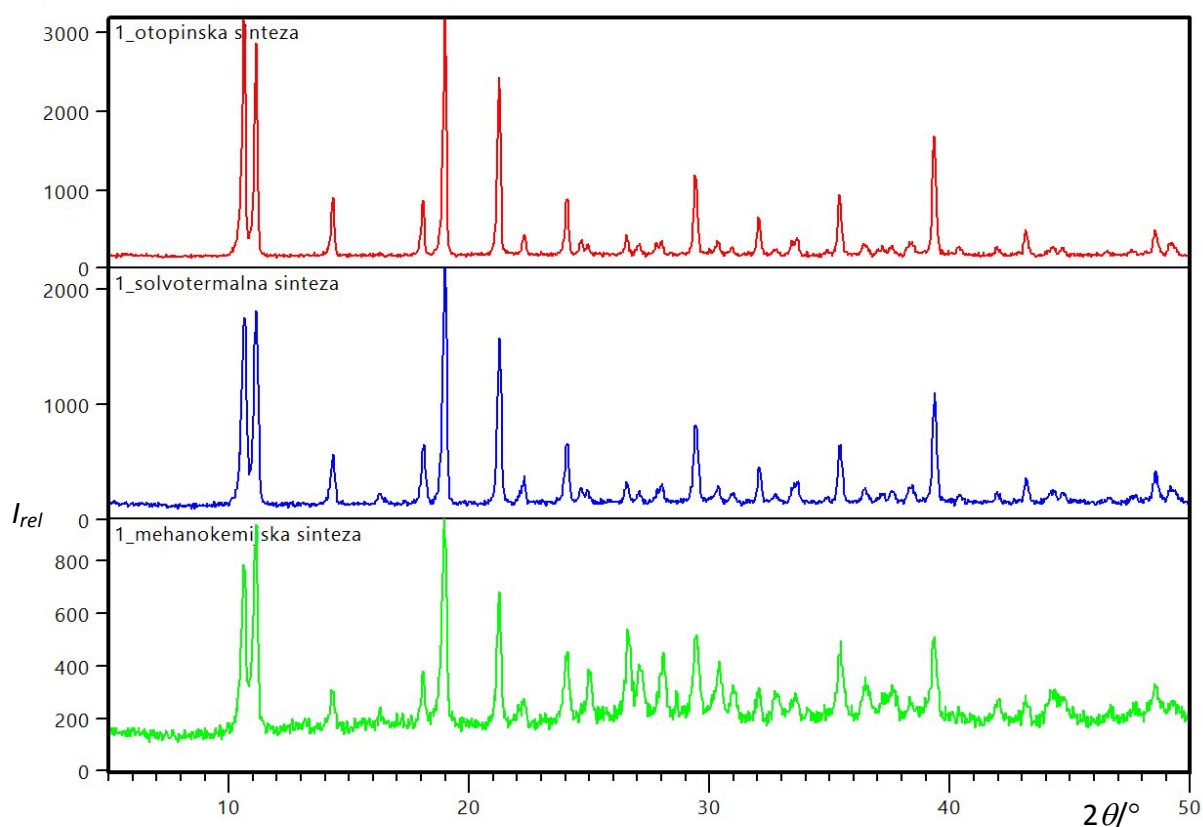


Slika 17. Prikaz supramolekulske 3D-mreže u kristalnoj strukturi spoja $[\text{CuBr}(\text{I-pz})_n$ (**8**)

4.3. DIFRAKCIJA RENTGENSKOG ZRAČENJA NA POLIKRISTALNOM UZORKU

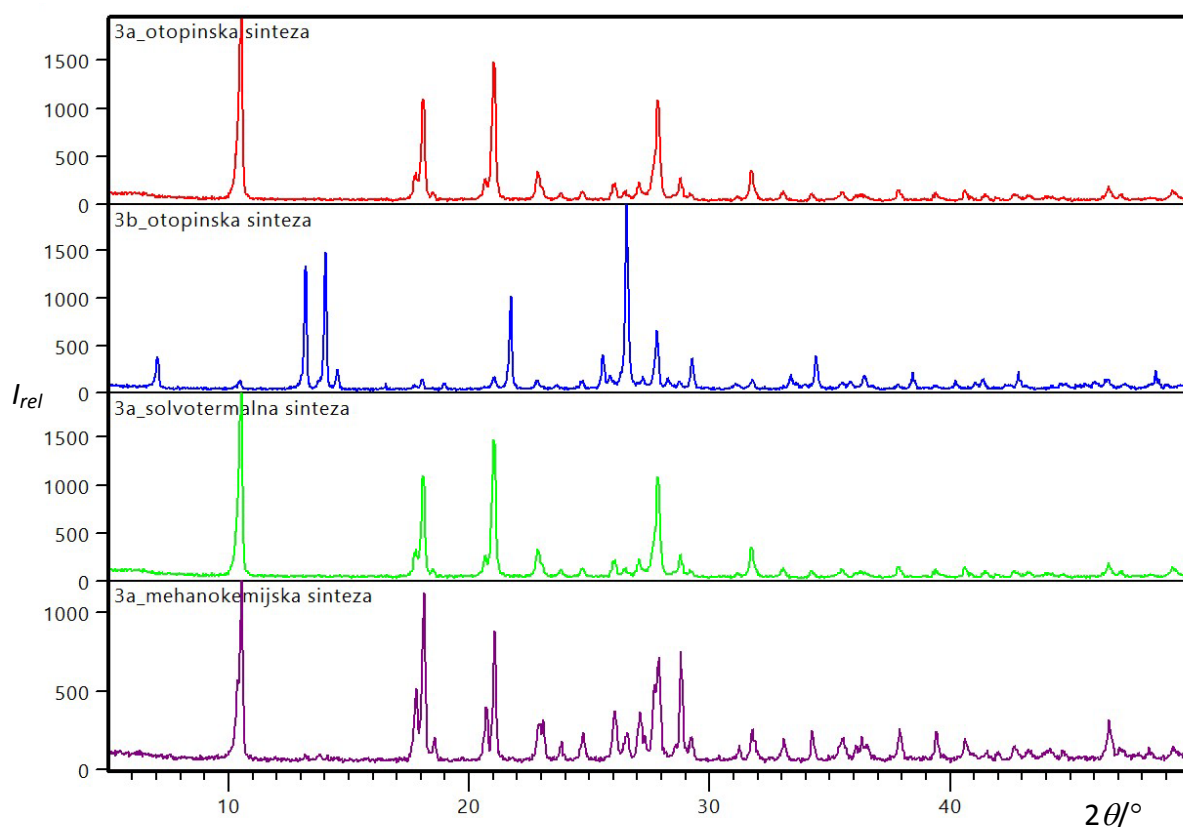
Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (prahu) korištena je za potvrdu čistoće pripremljenih spojeva te za usporedbu produkata koji su dobiveni različitim sintetskim postupcima. Osim navedenog, usporedbom difraktograma praškastih uzoraka moguće je predvidjeti strukturni tip spojeva za koje zbog nemogućnosti pripreve jediničnih kristala nije provedena rentgenska strukturna analiza.

Ustanovljeno je da kod sinteze spojeva **1**, **2**, **4**, **5** i **7**, neovisno o uvjetima sinteze, uvijek nastaje isti spoj. Na slici 18. prikazana je usporedba difraktograma praškastih uzoraka za spoj $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]$ (**1**).



Slika 18. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka spoja $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]$ (**1**) dobivenih mehanokemijskom sintezom, sintezom u solvotermalnim uvjetima i sintezom u etanolnoj otopini.

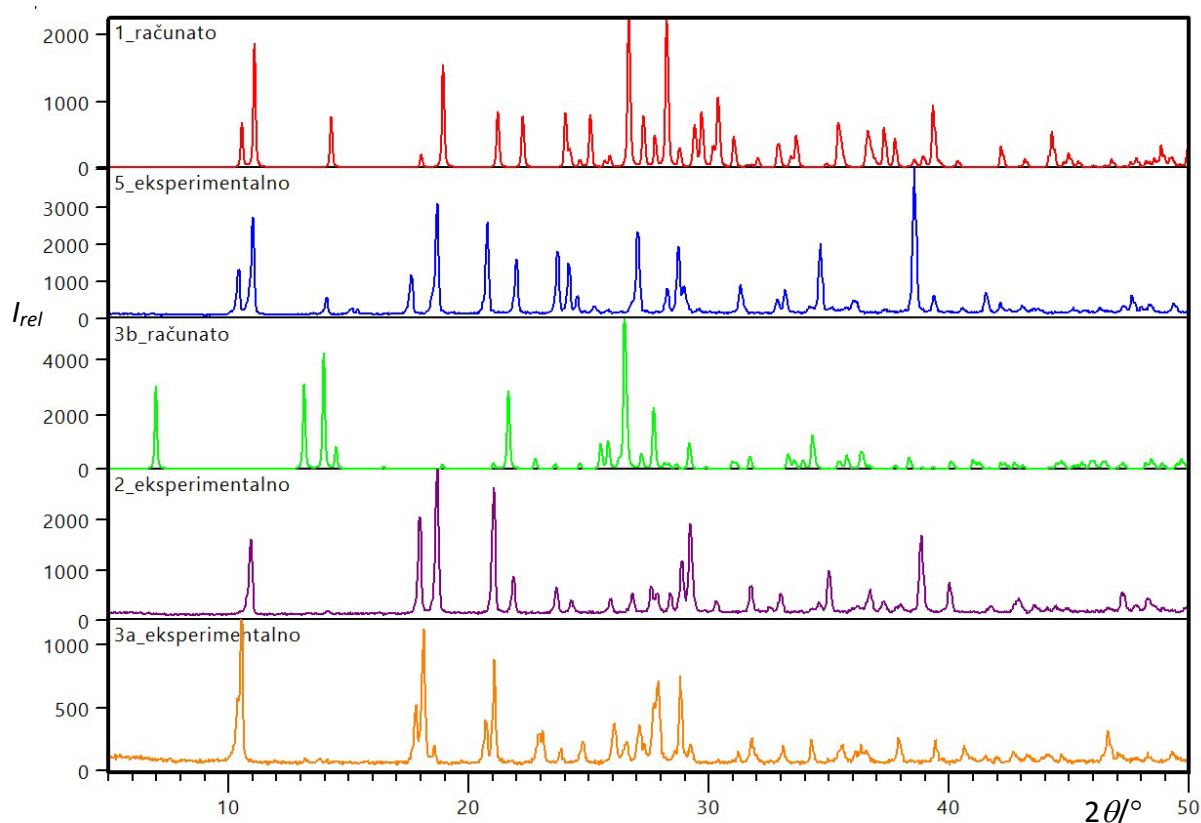
Prvi indikator da reakcijom bakrovog(II) klorida s jodpirazinom nastaju dva različita spoja bila je boja izoliranih kompleksnih spojeva. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka maslinastozelene (**3a**) i tamnozeleno boje (**3b**) to je i potvrdila (Slika 19.). Na temelju rezultata elementne analize može se pretpostaviti da su pripravljena dva polimorfa spoja $[\text{CuCl}_2(\text{I-pz})_2]$.



Slika 19. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka dobivenih iz reakcije bakrovog(II) klorida s jodpirazinom; prikazani su difraktogrami spojeva pripremljenih mehanokemijskom sintezom, sintezom u solvotermalnim uvjetima i sintezom u etanolnoj otopini.

Za spojeve **2**, **3a** i **5** nije bilo moguće pripremiti jedinične kristale dovoljne kvalitete. Zbog toga su u svrhu predviđanja njihove kristalne strukture difraktogrami praha uspoređeni s računatim difraktogramima strukturno okarakteriziranih spojeva **1** i **3b**. Spojeve bakra(II) možemo, na temelju naših istraživanja³⁹ te podataka dostupnih iz literature⁴, prema vrsti supramolekulskih interakcija podijeliti na dva strukturna tipa. Strukturni tip **I** gdje se diskretne $[\text{CuX}_2(\text{X-pz})_2]$ molekule u kristalnoj strukturi povezuju halogen...halogenid halogenskim vezama u 1D-lance (spojevi **1**, **4** i **7**). Strukturni tip **II** je pronađen u kristalnoj strukturi spoja **3b**, gdje se pomoću halogen...dušik halogenskih veza molekule kompleksa povezuju u 2D-slojeve.

Ovakvom usporedbom (Slika 20.) može se zaključiti da spoj **5** kristalizira prema strukturnom tipu **I**, dok načini slaganja molekula u kristalnim strukturama spojeva **2** i **3a** ne odgovaraju niti tipu **I** niti tipu **II**.



Slika 20. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka spojeva **2**, **3a** i **5** s difraktogramima koji su računati na temelju podataka dobivenih rentgenskom strukturnom analizom spojeva **3b** i **1**.

Za spojeve **3b**, **6** i **7** može se uočiti dobro poklapanje eksperimentalnih difraktograma s onima računatima iz podataka dobivenih rentgenskom strukturnom analizom (difraktogrami u prilogu) što potvrđuje čistoću pripremljenih spojeva. Uz spoj **8** neovisno o načinu pripreme uvijek nastaje i spoj **7** što je jasno vidljivo na difraktogramu praškastog uzorka.

4.4. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA

U literaturi se mogu pronaći vrlo oskudni podatci vezani za analizu IR spektara pirazinskih derivata.⁴¹⁻⁴³ Koordinacija halogenpirazinskog liganda na metalni kation preko dušikovog atoma pirazinskog prstena utječe na vibracije veza unutar pirazinskog prstena. Duljine veza Cu–N u svim strukturno okarakteriziranim spojevima su vrlo slične te se ne mogu očekivati značajne razlike u položajima vrpce koje potječu od vibracija C=C i C=N veza za pojedini ligand. Slične udaljenosti Cu–N veza mogu se pretpostaviti i za spojeve kojima nije određena kristalna i molekulska struktura.

Položaj vrpce istezanja veze ugljik–halogen (C–X) ovisi o jakosti halogenskih veza. Činjenica da frekvencije vibracija istezanja veza C–X padaju u područje otisaka prstiju te se u pravilu prekrivaju s drugim vrpcama onemogućava njihovu točnu asignaciju, a samim time i izučavanje utjecaja halogenskih veza na duljinu veze C–X.

Odabrane vrpce u IR spektrima pripremljenih spojeva prikazane su u Tablici 11.

Tablica 11. Odabrane vrpce (cm^{-1}) u IR spektrima pripremljenih spojeva bakra.

Spoj	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=N})$ $\nu(\text{C=C})$
[CuCl ₂ (Cl-pz) ₂] (1)	3093, 3075	1577, 1520, 1457
[CuCl ₂ (Br-pz) ₂] (2)	3095, 3075	1571, 1510, 1448
[CuCl ₂ (I-pz) ₂] (3a)	3085	1565, 1502, 1442
[CuCl ₂ (I-pz) ₂] (3b)	3084, 3065	1568, 1504, 1444
[CuBr ₂ (Cl-pz) ₂] (4)	3094, 3074	1577, 1517, 1457
[CuBr ₂ (Br-pz) ₂] (5)	3086, 3074	1569, 1509, 1449
[CuBr(Br-pz)] _n (6)	3074	1565, 1493, 1441
[CuBr ₂ (I-pz) ₂] (7)	3078	1569, 1501, 1445

4.5. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA

Provedena je termogravimetrijska analiza spojeva **1**, **2**, **3a**, **3b**, **4**, **5**, **6** i **7** (TGA krivulje u prilogu). Kao konačni produkt termičke razgradnje bakrovih spojeva u struji kisika zaostaje bakrov(II) oksid. Iz mase ostatka na završetku eksperimenta računat je maseni udio bakra za svaki okarakterizirani spoj (Tablica 12.). Opaženo je dobro poklapanje računatih i eksperimentalnih vrijednosti.

Tablica 12. Računati ($w_{rač}$) i eksperimentalni udio (w_{exp}) bakra u pripremljenim spojevima.

Spoj	$w_{exp}(\text{Cu}) / \%$	$w_{rač}(\text{Cu}) / \%$
$[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]$ (1)	17,12	17,49
$[\text{CuCl}_2(\text{Br-pz})_2]$ (2)	15,82	14,05
$[\text{CuCl}_2(\text{I-pz})_2]$ (3a)	13,36	11,63
$[\text{CuCl}_2(\text{I-pz})_2]$ (3b)	14,10	11,63
$[\text{CuBr}_2(\text{Cl-pz})_2]$ (4)	14,65	14,06
$[\text{CuBr}_2(\text{Br-pz})_2]$ (5)	12,89	11,74
$[\text{CuBr}(\text{Br-pz})_n]$ (6)	22,84	21,01
$[\text{CuBr}_2(\text{I-pz})_2]$ (7)	11,36	10,00

Iz rezultata termogravimetrijske analize (Tablica 13.) vidljivo je da se spojevi **1**, **2**, **3a** i **3b** raspadaju u tri koraka, dok se raspad spojeva **4**, **5**, **6** i **7** odvija kroz dva koraka. Gubitak mase u 1. koraku na TGA krivuljama spojeva **1**, **3a** i **6** odgovara eliminaciji halogenpirazinskih liganada (Tablica 13.). Kod spojeva **2** i **3b** se eliminacija halogenpirazinskih liganada odvija kroz prvi i drugi korak termičkog raspada. Iz TGA krivulja spojeva **4**, **5**, i **7** može se zaključiti da u dva koraka termičke razgradnje dolazi do kontinuirane eliminacije halogenpirazinskih liganada i halogenidnih iona. Spojevi **4**, **5** i **7** termički su najnestabilniji s najnižim temperaturama početka raspada (147, 148 i 146 °C). Raspad spojeva **1** i **3a** započinje pri najvišim temperaturama (173 odnosno 174 °C).

Tablica 13. Rezultati termogravimetrijske analize za pripravljene spojeve bakra.

Spoj	temperaturno područje / °C	gubitak mase / %	w_{rač}(X-pz) / %; (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻)
[CuCl ₂ (Cl-pz) ₂] (1)	173-260	62,16	63,01
	407-470	6,37	
	486-669	9,55	
[CuCl ₂ (Br-pz) ₂] (2)	150-258	61,69	70,28
	259-364	10,54	
	473-621	7,21	
[CuCl ₂ (I-pz) ₂] (3a)	174-233	73,45	75,39
	254-316	8,02	
	367-482	1,36	
[CuCl ₂ (I-pz) ₂] (3b)	154-217	57,70	75,39
	218-252	19,40	
	302-481	5,31	
[CuBr ₂ (Cl-pz) ₂] (4)	147-235	64,37	50,36
	347-651	16,81	
[CuBr ₂ (Br-pz) ₂] (5)	148-320	71,38	58,74
	328-440	11,73	
[CuBr(Br-pz)] _n (6)	154-246	50,82	52,57
	346-460	20,31	
[CuBr ₂ (I-pz) ₂] (7)	146-232	72,77	64,84
	273-398	11,53	

5. ZAKLJUČAK

5. ZAKLJUČAK

- istražene su reakcije bakrovog(II) klorida i bakrovog(II) bromida s klorpirazinom (Cl-pz), brompirazinom (Br-pz) i jodpirazinom (I-pz) te su ispitani uvjeti pripreve novih kompleksnih spojeva bakra
- pripremljeni su sljedeći spojevi bakra(II): $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]$ (**1**), $[\text{CuCl}_2(\text{Br-pz})_2]$ (**2**), $[\text{CuCl}_2(\text{I-pz})_2]$ (**3a**), $[\text{CuCl}_2(\text{I-pz})_2]$ (**3b**), $[\text{CuBr}_2(\text{Cl-pz})_2]$ (**4**), $[\text{CuBr}_2(\text{Br-pz})_2]$ (**5**), $[\text{CuBr}_2(\text{I-pz})_2]$ (**7**)
- pripremljeni su sljedeći spojevi bakra(I): $[\text{CuBr}(\text{Br-pz})]_n$ (**6**) i $[\text{CuBr}(\text{I-pz})]_n$ (**8**)
- reakcije su provedene u otopini pri sobnoj temperaturi te u solvotermalnim uvjetima; ispitana je i mogućnost pripreve spojeva mehanokemijskom sintezom
 - otopinskom sintezom iz reakcija s bakrovim(II) bromidom uz spojeve bakra(II) opće formule $[\text{CuBr}_2(\text{X-pz})_2]$ (X-pz; X = Cl⁻, Br⁻ i I⁻) nastaju i spojevi bakra(I) opće formule $[\text{CuBr}(\text{X-pz})]_n$; ova činjenica se može objasniti redukcijskim djelovanjem bromidnog iona u otopini
 - solvotermalna sinteza pogoduje nastanku jediničnih kristala bolje kvalitete
 - mehanokemijskom sintezom su priređeni isključivo spojevi bakra(II)
- istražen je utjecaj različitih otapala (voda, etanol, propan-2-ol) na iskorištenje reakcije
 - povećanjem udjela vode dolazi do smanjenja prinosa reakcije zbog bolje topljivosti bakrovih kompleksa u vodi
 - zamjena etanola s propan-2-olom u reakcijama bakrovog(II) bromida pogoduje nastajanju koordinacijskog spoja bakra(I)
- svi spojevi su okarakterizirani kemijskom analizom, infracrvenom spektroskopijom, termogravimetrijskom analizom i difrakcijom rentgenskog zračenja na praškastom uzorku
- spojevima **3b**, **6**, **7** i **8** je rentgenskom strukturnom analizom određena kristalna i molekulska struktura
- bakar(II) s halogenpirazinima daje monomerne molekule u kojima je bakrov(II) ion kvadratno-planarno koordiniran

- kod kompleksnih spojeva bakra(I) dolazi do polimerizacije i nastajanja 2D-koordinacijskih polimera
- neovisno o dimenzionalnosti spoja do supramolekulskog udruživanja dolazi preko istog tipa halogenskih veza $X\cdots X$ (akceptor halogenske veze je halogenidni ion); jedino je kod spoja **3b** pronađen drugačiji supramolekulski motiv odnosno halogenske veze $X\cdots N$ (akceptor halogenske veze je dušikov atom pirazinskog prstena)
- ustanovljena je različita termička stabilnost pripremljenih spojevi, **1** i **3a** su termički najpostojaniji dok su spojevi **4**, **5** i **7** termički najnestabilniji

6. LITERATURNI IZVORI

6. LITERATURNI IZVORI

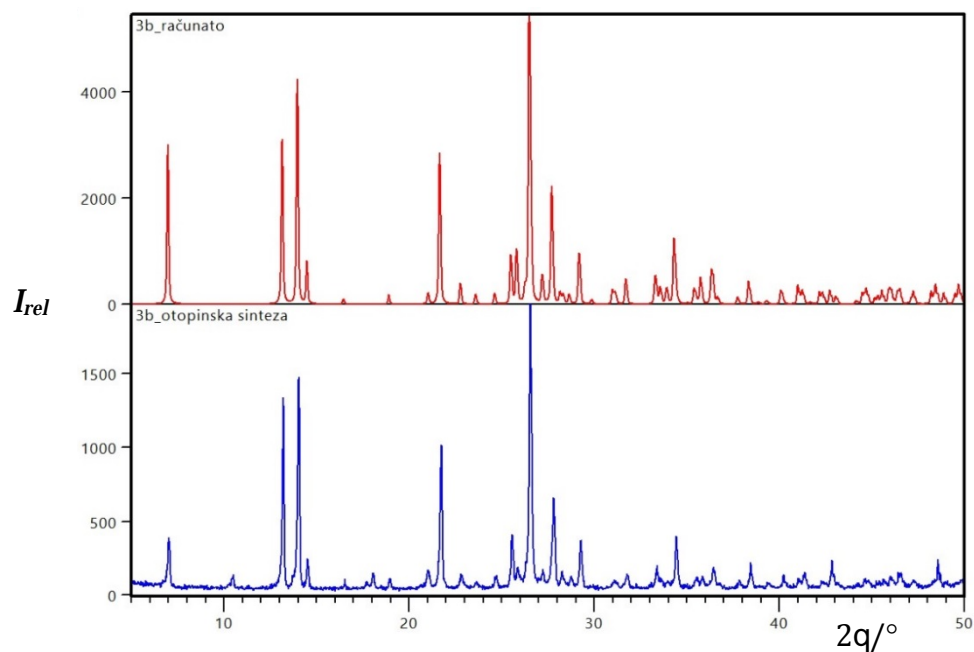
1. G. R. Desiraju, *J. Chem. Sci.* **122** (2010) 667–675.
2. A. Priimagi, G. Cavallo, P. Metrangolo i G. Resnati, *Acc. Chem. Res.* **46** (2013) 2686–2695.
3. C. B. Aakeröy, M. Baldrighi, J. Desper, P. Metrangolo i G. Resnati, *Chem. Eur. J.* **19** (2013) 16240–16247.
4. S. N. Herringer, A. J. Longendyke, M. M. Turnbull, C. P. Landee, J. L. Wikaira, G. B. Jameson i S. G. Telfer, *Dalton Trans.* **39** (2010) 2785–2797.
5. C. E. Housecroft i A. L. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson Education Limited, Essex, 2005.
6. R. R. Conry, Copper: Inorganic and Coordination Chemistry, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 8 Volume Set, Wiley, Waterville, 1994.
7. F. A. Cotton i G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, College Station, 1980.
8. D. Matković-Čalogović, *Supravodljivost*, prezentacija iz kolegija Kemija čvrstog stanja, PMF, Zagreb, 2014.
9. M. Cindrić i M. Rubčić, *Praktikum anorganske kemije 2*, interna skripta Kemijskog odsjeka, PMF, Zagreb, 2012.
10. <http://www.differencebetween.com/difference-between-iodometry-and-vs-iodimetry/> (preuzeto 8.11.2016.)
11. <http://www.mindat.org/min-3990.html> 13.11.2016.
12. H. Wayne Richardson, Copper Compounds, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
13. J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, R. Ruttinger, H. Kojer, *Angew. Chem.* **71** (1959) 176–182.
14. J. Brussee, J. G. L. Groenendijk, J. M. Koppelle i A. C. A. Jansen, *Tetrahedron* **41** (1985) 16 3313–3319.
15. <http://rruff.info/doclib/hom/eriochalcite.pdf> (preuzeto 4.11.2016.)
16. P. Radha Krishna i G. Dayaker, *Tetrahedron Letters* **48** (2007) 7279–7282.
17. M. Brustolon, *Electron paramagnetic resonance: a practitioner's toolkit*, John Wiley and Sons, Hoboken, 2009.
18. L. Helmholz, *J. Am. Chem. Soc.* **69** (1947) 886–889.
19. C. E. Castro, E. J. Gaughan, D. C. Owsley, *J. Org. Chem.* **30** (2) (1965) 587–592.
20. M. R. Peres, *The Focal Encyclopedia of Photography*, Elsevier, Oxford, 2007.
21. J. A. Joule i K. Mills, *Heterocyclic Chemistry*, A John Wiley & Sons, Chichester, 2010.
22. R. Müller i S. Rappert, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **85** (2010) 1315–1320.

23. Y. Yamamoto, *Science of Synthesis, Houben-Weyl Methods of Molecular Transformations, Heteroarenes and Related Ring Systems*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2004.
24. S. Wohler i C. Nather, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013** (2013) 2528–2537.
25. C. F. Macrae, P. R. Edginton, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler i J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **39** (2006) 453–457.
26. S. Wohler i C. Nather, *Inorg. Chim. Acta* **406** (2013) 194–203.
27. G. Bhosekar, I. Jess, N. Lehnert i C. Nather, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008** (2008) 605–611.
28. C. Näther, M. Wriedt i I. Jess, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002) 394–400.
29. C. Näther, M. Wriedt i I. Jess, *Inorg. Chem.* **42** (2003) 2391–2397.
30. X. Ding, M. Tuikka i M. Haukka. *Halogen Bonding in Crystal Engineering*, Recent Advances in Crystallography, InTech, 2012.
31. G. R. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati i K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.* **85** (2013) 1711–1713.
32. P. Metrangolo, G. Resnati, *Halogen Bonding, Fundamentals and Applications*, Springer-Verlag, Leipzig, 2008.
33. Z. Popović, *Infracrvena spektroskopija*, skripta za internu uporabu, Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, PMF, Zagreb, 2016.
34. B. Prugovečki i E. Meštrović, *Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku*, skripta za internu uporabu, Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, PMF, Zagreb, 2011.
35. P. Gabbott, *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Blackwell Publishing, Singapur, 2008.
36. S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed i D. C. Waddelli, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 413–447.
37. X'Pert Software Suite, Version 1.3e, Pananalytical B. V., Almelo, 2001.
38. T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König i G. Nénert, *The HighScore suite, Powder Diffraction*, **29** S2 (2014) 13–18.
39. M. Đaković, usmeno priopćenje
40. J. B. Lambert, *Introduction to Organic Spectroscopy*, Macmillan Publ., New York, 1987.
41. http://studentsrepo.um.edu.my/1991/4/CH_3.pdf (preuzeto 9.2.2017.)
42. H. Endrédi, F. Billes i S. Holly, *J. Mol. Struct.* **633** (2003) 73–82.
43. L. Ushakumari, C. Yohannan Panicker, Hema Tresa Varaghese, Haseena, A.V. Vaidyan, Nisha Sudhakaran i K. Raju, *Orient. J. Chem.* **24** (2008) 849–858.

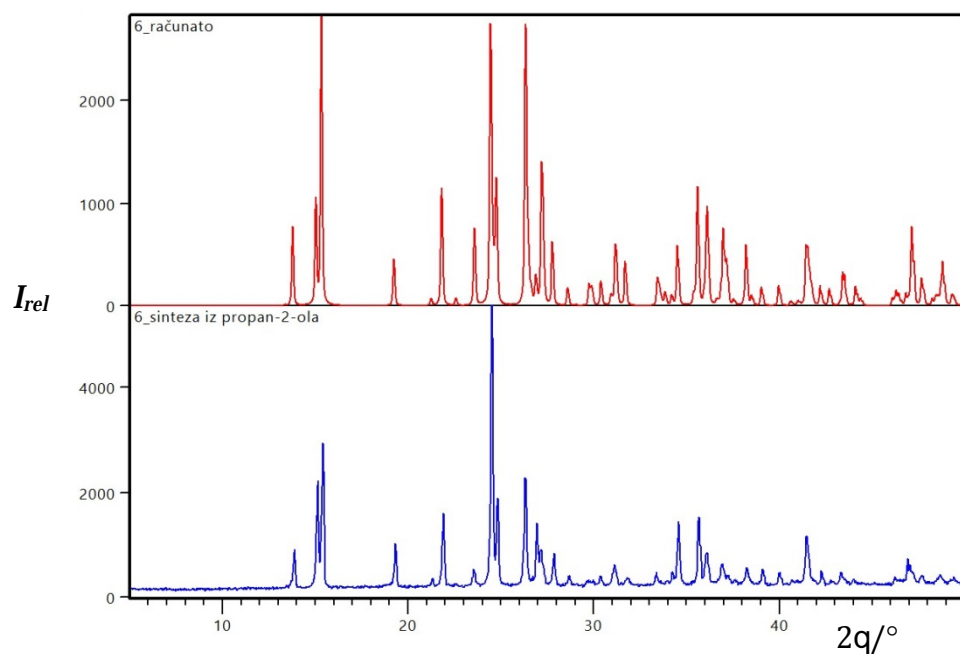
7. DODATAK

7. DODATAK

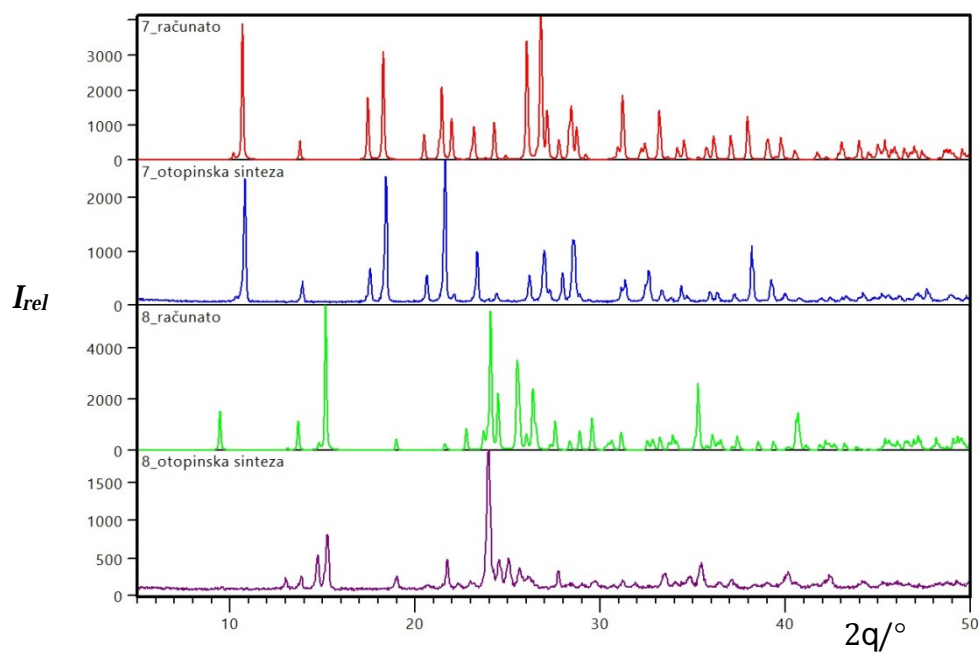
7.1. DIFRAKTOGRAMI PRAŠKASTIH UZORAKA



Slika 21. Usporedba difraktograma praškastog uzorka spoja $[\text{CuCl}_2(\text{I-pz})_2]$ (**3b**) s difraktogramom koji je računat na temelju podataka dobivenih rentgenskom strukturnom analizom.

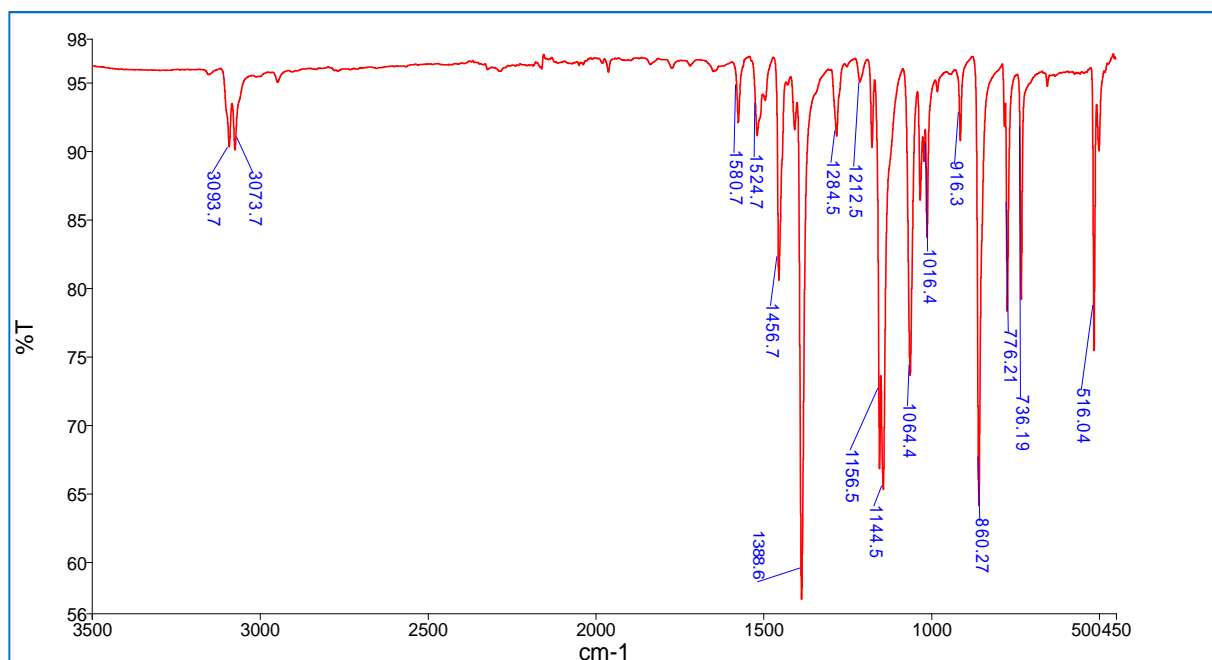


Slika 22. Usporedba difraktograma praškastog uzorka spoja $[\text{CuBr}(\text{Br-pz})]_n$ (**6**) s difraktogramom koji je računat na temelju podataka dobivenih rentgenskom strukturnom analizom.

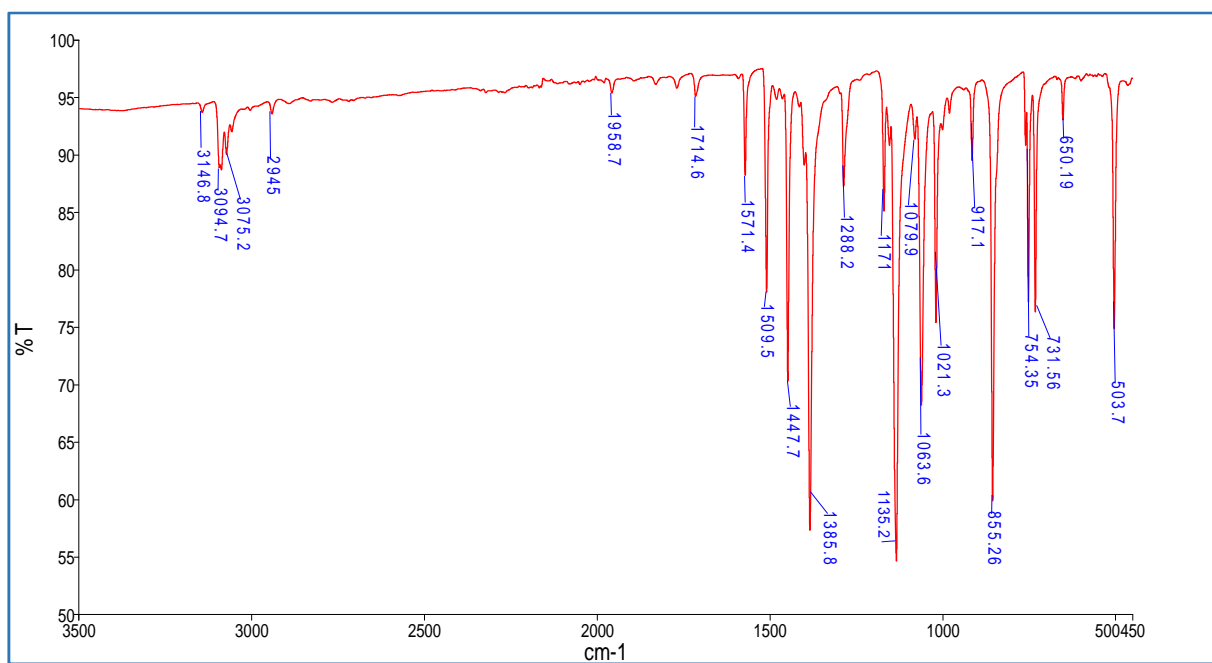


Slika 23. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka spojeva $[\text{CuBr}_2(\text{I-pz})_2]$ (**7**) i $[\text{CuBr}(\text{I-pz})]_n$ (**8**) s difraktogramima koji su računati na temelju podataka dobivenih rentgenskom strukturnom analizom.

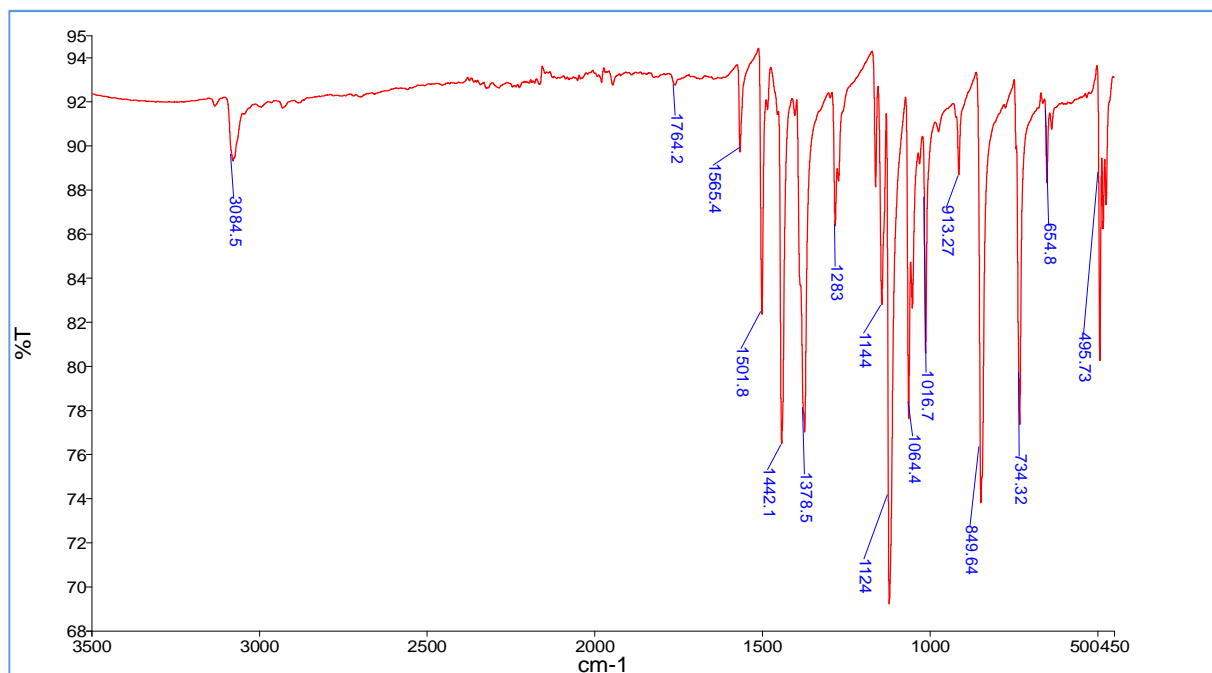
7.2. IR SPEKTRI



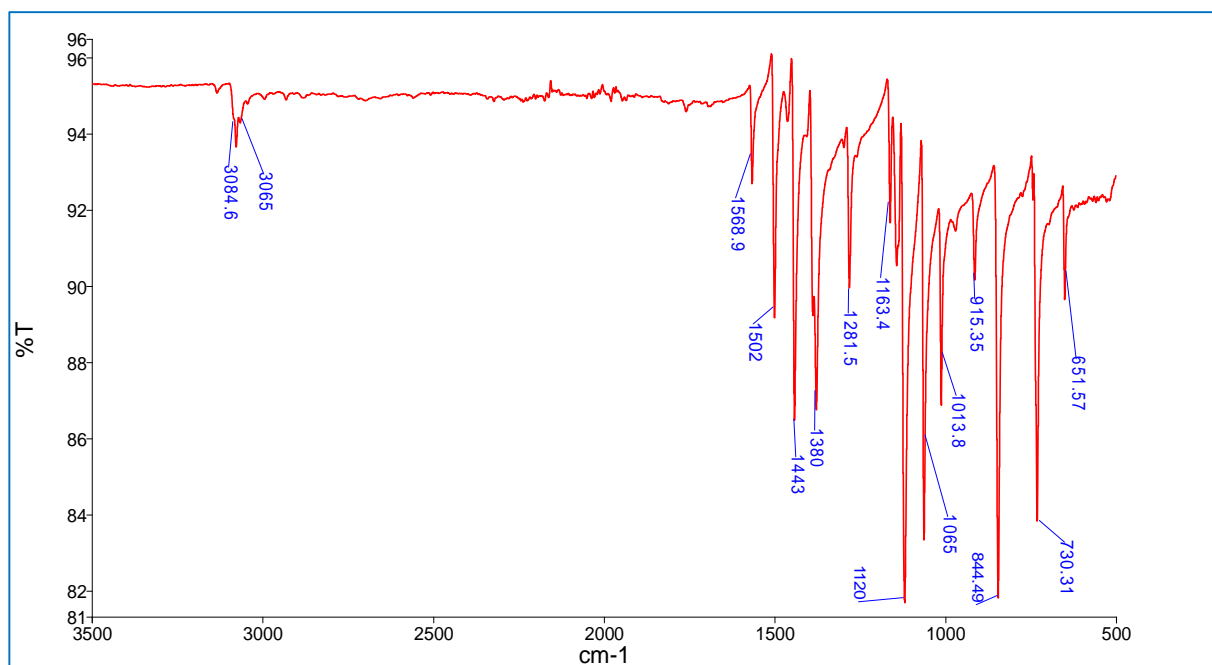
Slika 24. IR spektar spoja $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]$ (1).



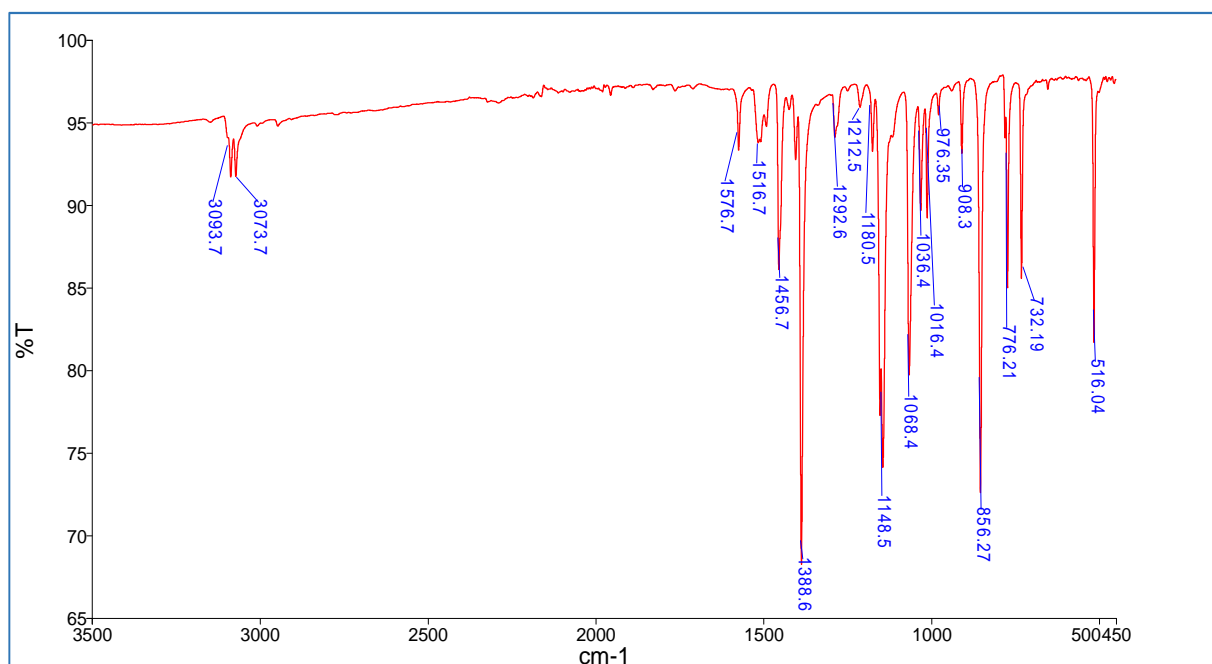
Slika 25. IR spektar spoja $[\text{CuCl}_2(\text{Br-pz})_2]$ (2).



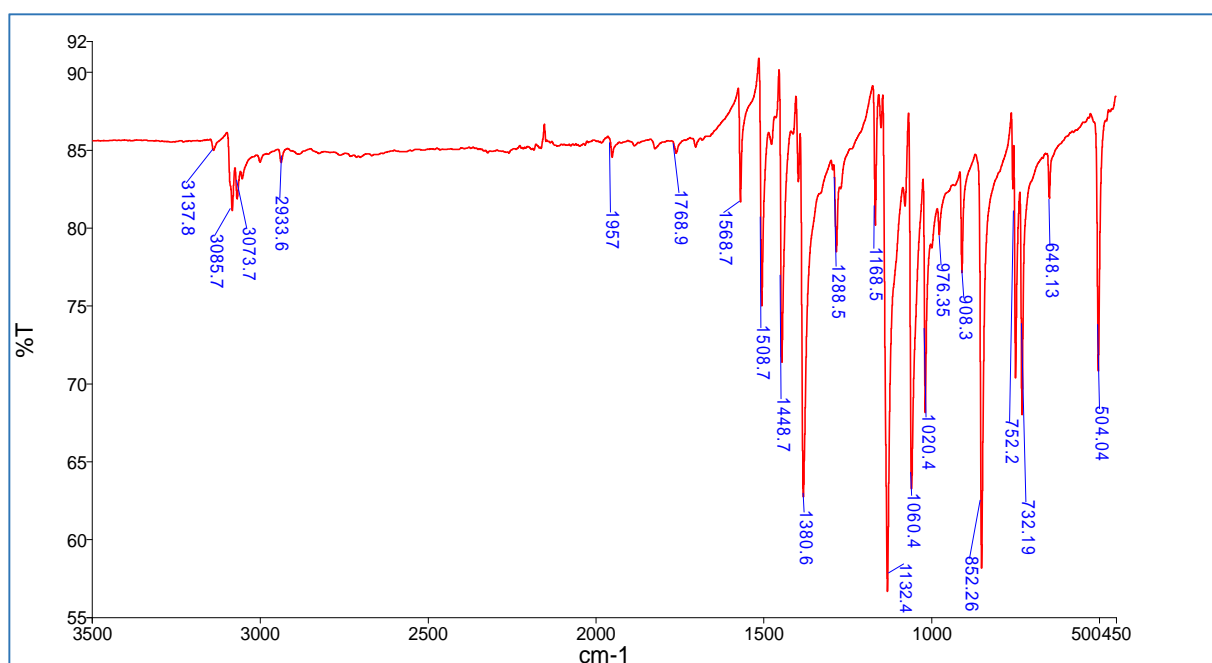
Slika 26. IR spektar spoja $[\text{CuCl}_2(\text{I-pz})_2]$ (**3a**).



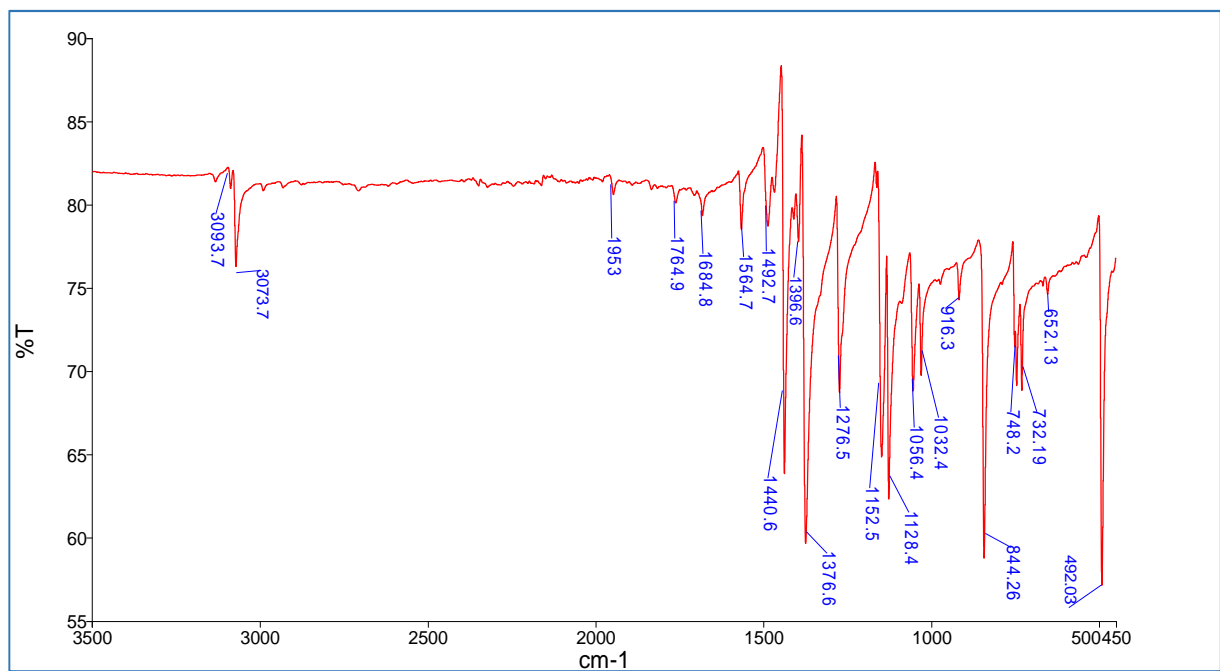
Slika 27. IR spektar spoja $[\text{CuCl}_2(\text{I-pz})_2]$ (**3b**).



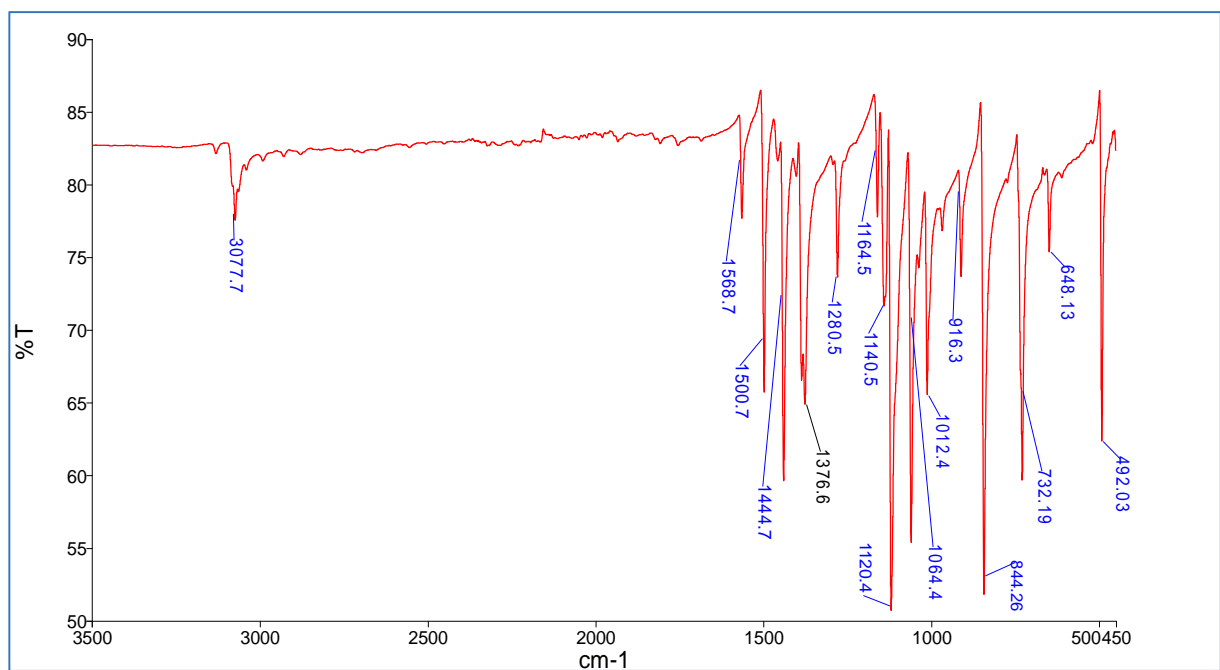
Slika 28. IR spektar spoja $[\text{CuBr}_2(\text{Cl-pz})_2]$ (4).



Slika 29. IR spektar spoja $[\text{CuBr}_2(\text{Br-pz})_2]$ (5).

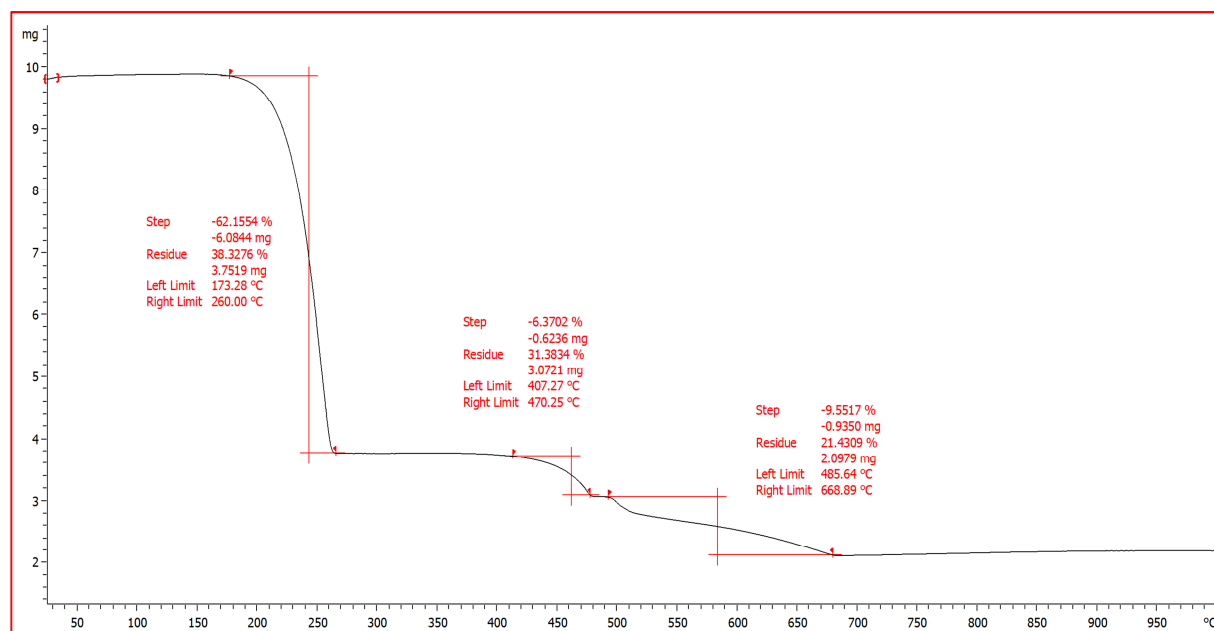


Slika 30. IR spektar spoja $[\text{CuBr}(\text{Br-pz})]_n$ (6).

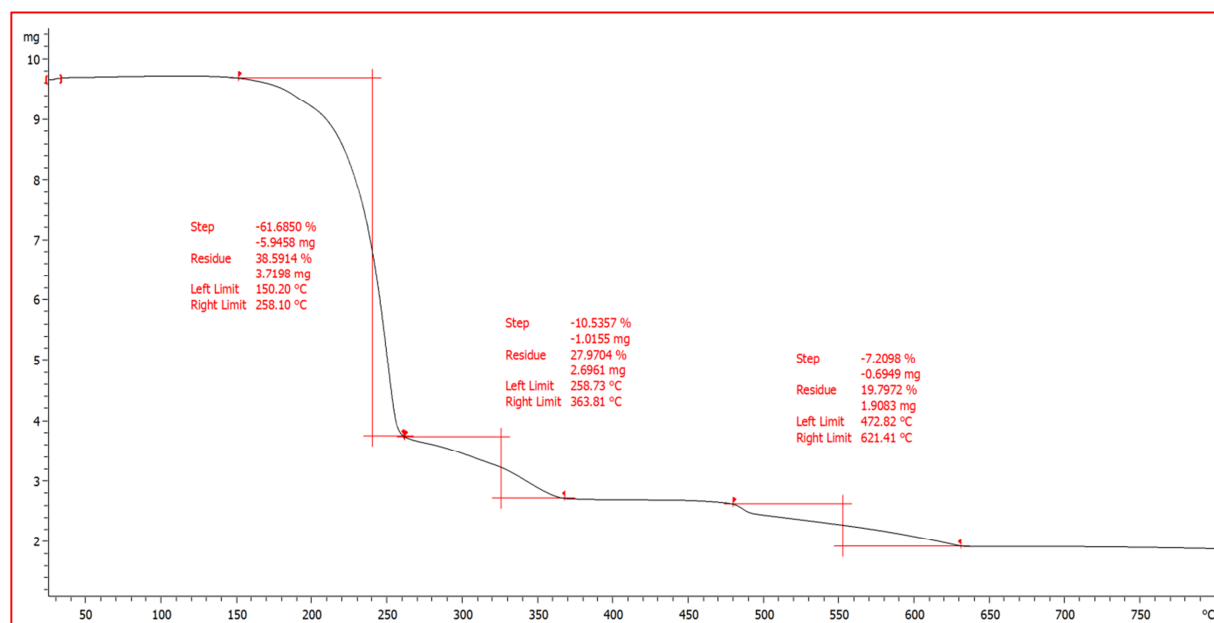


Slika 31. IR spektar spoja $[\text{CuBr}_2(\text{I-pz})_2]$ (7).

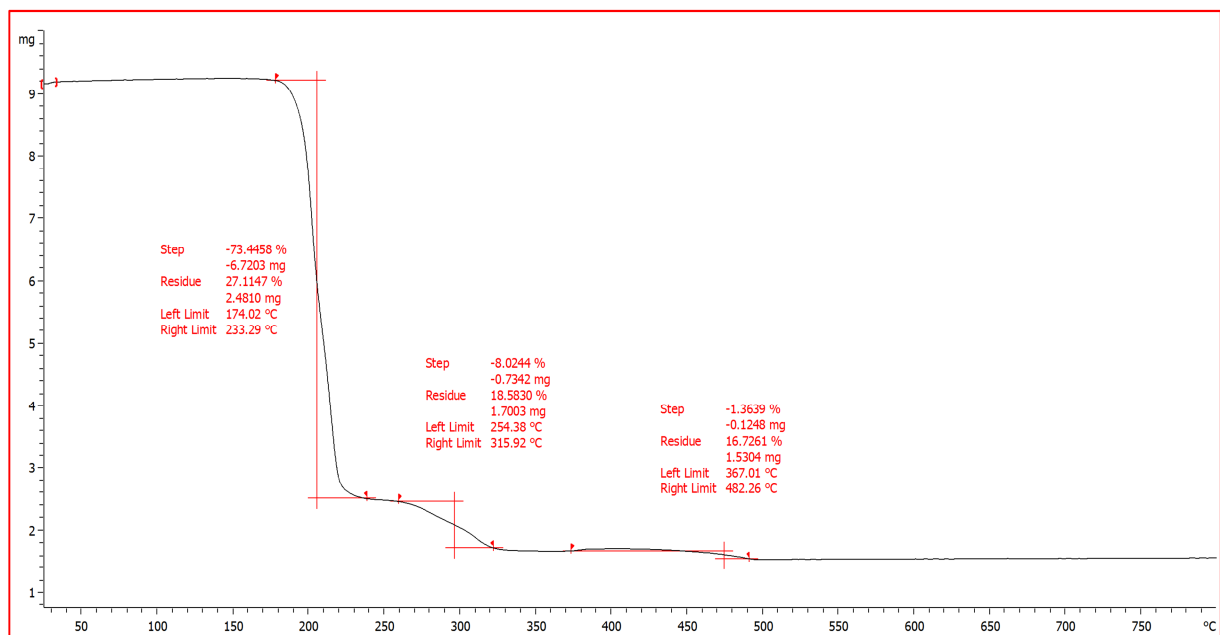
7.3. TGA KRIVULJE



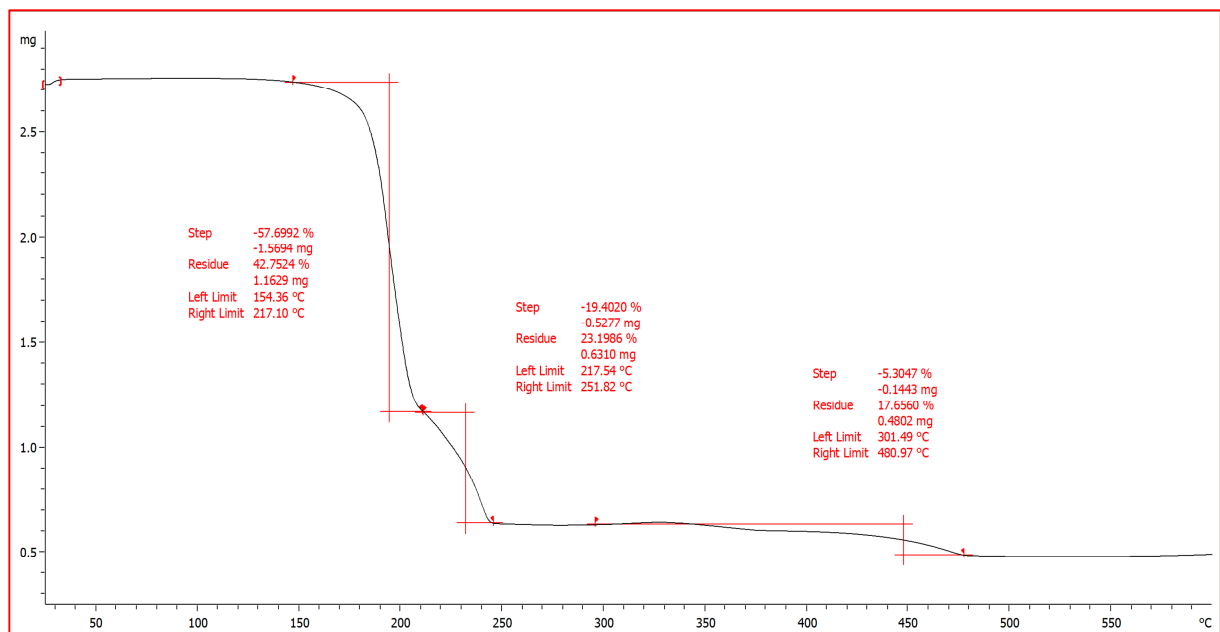
Slika 32. TGA krivulja spoja [CuCl₂(Cl-pz)₂] (1).



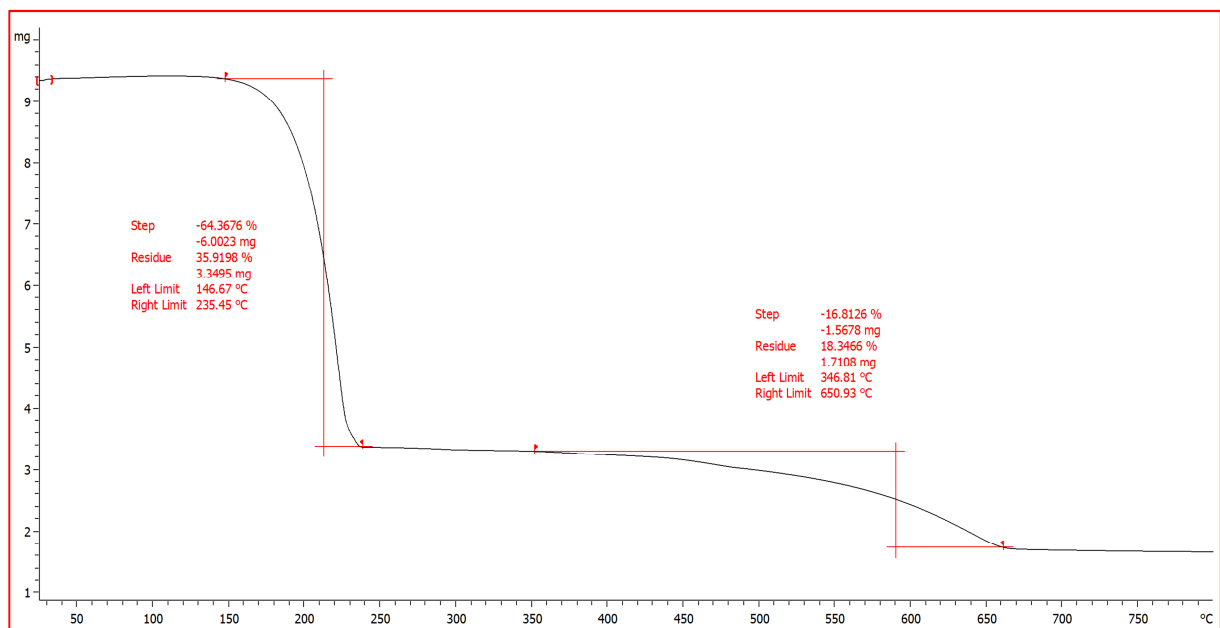
Slika 33. TGA krivulja spoja [CuCl₂(Br-pz)₂] (2).



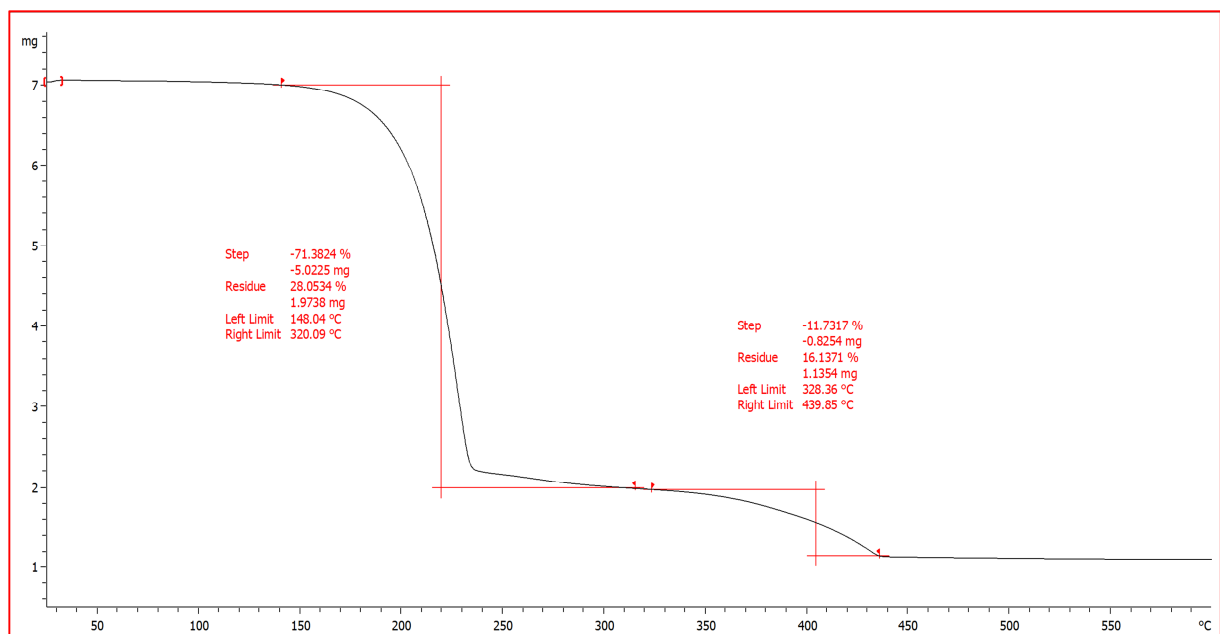
Slika 34. TGA krivulja spoja $[\text{CuCl}_2(\text{I-pz})_2]$ (**3a**).



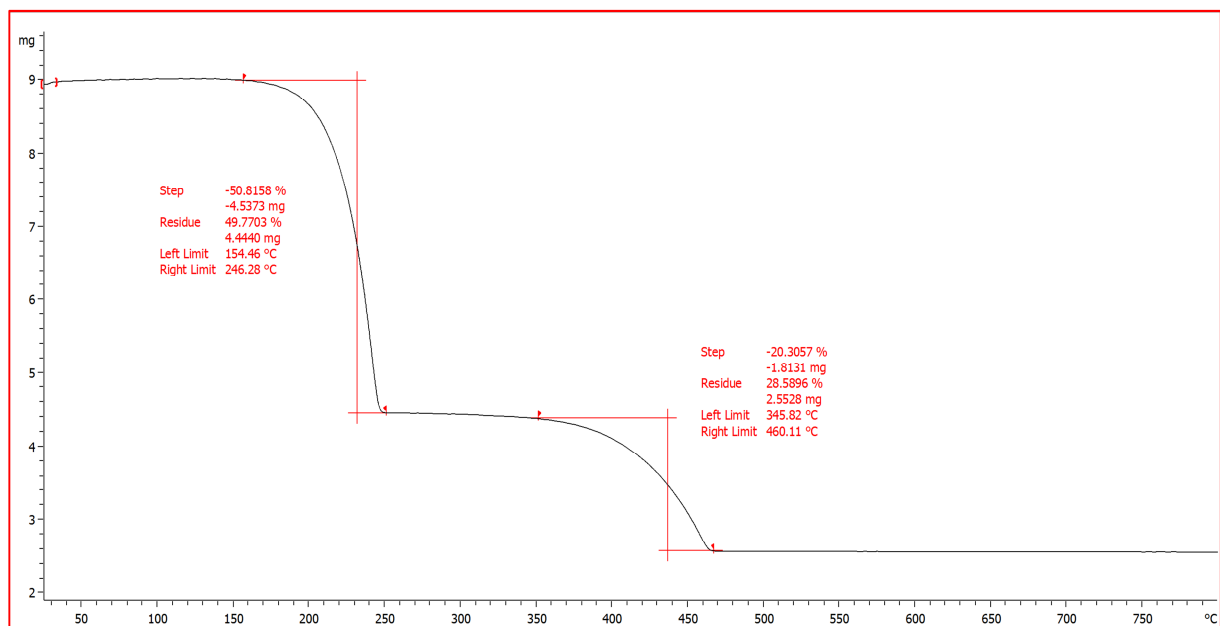
Slika 35. TGA krivulja spoja $[\text{CuCl}_2(\text{I-pz})_2]$ (**3b**).



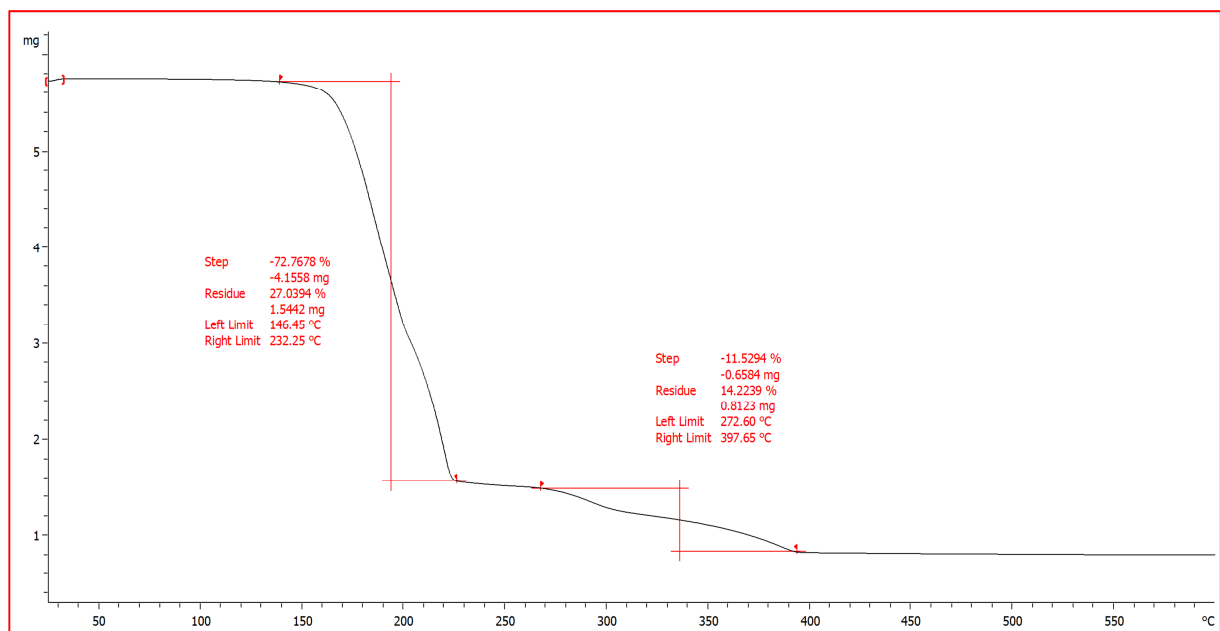
Slika 36. TGA krivulja spoja [CuBr₂(Cl-pz)₂] (4).



Slika 37. TGA krivulja spoja [CuBr₂(Br-pz)₂] (5).



Slika 38. TGA krivulja spoja $[\text{CuBr}(\text{Br-pz})]_n$ (6).



Slika 39. TGA krivulja spoja $[\text{CuBr}_2(\text{l-pz})_2]$ (7).

8. ŽIVOTOPIS

8. ŽIVOTOPIS

Rođena sam 28. svibnja 1992. u Zagrebu. 1999. upisala sam osnovnu školu Cvjetno naselje u Zagrebu koju sam završila 2007. godine. Iste sam godine upisala opću gimnaziju, X. gimnaziju Ivan Supek u Zagrebu koju sam završila 2011. godine s odličnim uspjehom. Iste godine upisala sam Preddiplomski sveučilišni studij kemije na Prirodoslovno–matematičkom fakultetu u Zagrebu kojeg sam 2014. završila s vrlo dobrim uspjehom. Iste godine upisala sam Diplomski sveučilišni studij kemije, smjer istraživački, grane Anorganska i organska kemija. Tijekom studiranja četiri sam puta sudjelovala na manifestaciji Otvoreni dan kemijskog odsjeka, od 2013. do 2016. godine, čiji je cilj popularizacija znanosti. 2013. godine dobila sam Posebnu rektorovu nagradu za sudjelovanje na 6. Otvorenom danu kemijskog odsjeka. 2015. godine četiri sam mjeseca provela volontirajući na Zavodu za fizičku kemiju u Laboratoriju za kinetičku i atmosfersku kemiju pod vodstvom mentorice dr. sc. Mande Ćurić gdje sam se bavila sintezom mono- i diciklopaladiranih spojeva mehanokemijski, metodom starenja i otopinski.

Sudjelovanje na znanstvenom skupu:

1. Ž. Soldin, L. Kovačec, I. Kodrin, M. Đaković, *Supramolecular assemblies of Cu(II) and Cu(I) pyrazine based complexes: different or alike?*, 6th EuCheMS Chemistry Congress, Seville, Spain, September 11-15, 2016.