Halogenska veza u solima halogenpiridina i heksacijanoželjezove(III) te heksacijanokobaltove(III) kiseline

Jakupec, Nikola

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:277840

Rights / Prava: In copyright/Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: 2024-07-27



Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb







Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET Kemijski odsjek

Nikola Jakupec

HALOGENSKA VEZA U SOLIMA HALOGENPIRIDINÂ I HEKSACIJANOŽELJEZOVE(III) TE HEKSACIJANOKOBALTOVE(III) KISELINE

Diplomski rad

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

Zagreb, 2021. godina.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu opće i anorganske kemije Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Vladimira Stilinovića i neposrednim voditeljstvom Luke Fotovića, mag. educ. biol. et. chem.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom *Nove* građevne jedinke u supramolekulskom dizajnu složenih višekomponentnih molekulskih kristala temeljenih na halogenskim vezama (IP-2019-04-1868).

Zahvale

Prije svega moram se zahvaliti izv. prof. dr. sc. Vladimiru Stilinoviću na danoj prilici i mentorstvu. Hvala na strpljenju, danoj slobodi istraživanja i poticanju na razmišljanje. Posebno hvala na kreativnim idejama koje su me puno naučile. Hvala i neposrednom mentoru, Luki Fotoviću na smjernicama i analizama spojeva. Hvala i na tome što je uvijek bio na raspolaganju.

Također se moram zahvaliti izv. prof. dr. sc. Dominiku Cinčiću na motivaciji kroz svoj govor na seminarima Opće Kemije da se isplati uložiti toliko truda, vremena i živaca zato što je biti znanstvenikom najljepši posao na svijetu. Isplatilo se. Hvala cijeloj ekipi u *Crystal Materials Group*, tzv. Labosu 108. Najprije asistentima, dr. sc. Nikoli B., dr. sc. Vinku N., dr sc. Katarini L., Nei B.-T. i Lidiji P. koji su uvijek tu. Ne smijem zaboraviti ni našu *Pokémon trenericu* Mateu Ban koja nas je naučila kako raditi u labosu. Hvala i *Pokémonima* Eriku i Damjanu s kojima sam proveo većinu svojeg vremena tijekom studiranja. Hvala svim bivšim i sadašnjim studentima labosa, među kojima bi istaknuo Marina L., Valentinu M. i Tomislava P. Zahvale pripadaju i dr. sc. Krešimiru Molčanovu s Instituta Ruđer Bošković zbog snimanja uzoraka te vrlo poučnih razgovora o instrumentaciji i načinu razmišljanja prema znanosti do kasno u noć. Hvala asistentima dr. sc. Darku V., dr. sc. Mladenu B. i Mateji P. koji su uvijek veselo društvo. Hvala i Studentskoj Sekciji HKDa na zabavnim i motivacijskim druženjima koja su često predugo trajala.

Posebno hvala Stefani T., osobi koja me naučila većinu onog što znam van znanosti. Također hvala Dominiku P., Ivanu K i Peđi Č. na druženjima kroz godine i smijehu do tri sata ujutro. Hvala mojim roditeljima te bratu Zdravku na beskonačnoj podršci. Na poslijetku, hvala mojoj Lei na svemu.

Sadržaj

SAŽI	ETAK	IX
ABS	ΓRACT	XI
§ 1.	UVOD	
§ 2.	LITERATURNI PREGLED	2
2.1.	Kristalno inženjerstvo	2
2.1.1.	Vodikova veza	3
2.1.2.	Halogenska veza	5
2.2.	Policijanometalati	6
2.2.1.	Geometrija i kristalna struktura	7
2.2.2.	Sinteza i svojstva	
2.2.3.	Heksacijanoferati i heksacijanokobaltati u kristalnom inženjerstvu	
2.2.4.	Primjena policijanometalata	
§ 3.	EKSPERIMENTALNI DIO	
3.1.	Materijali i sinteza	17
3.2.	Kristalizacija	
3.3.	Strukturna analiza	19
3.3.1.	Dikfrakcija rentgenskog zračenja na monokristalu	
§ 4.	REZULTATI I RASPRAVA	
4.1.	Spojevi dobiveni s 2-klorpiridinom	20
4.1.1.	Sol s heksacijanoželjezovom(III) kiselinom	20
4.1.2.	Sol s heksacijanokobaltovom(III) kiselinom	
4.2.	Spojevi dobiveni s 2-brompiridinom	24
4.2.1.	Sol s heksacijanokobaltovom(III) kiselinom	
4.3.	Spojevi dobiveni s 2-jodpiridinom	26
4.3.1.	Sol s heksacijanoželjezovom(III) kiselinom	
4.3.2.	Sol s heksacijanokobaltovom(III) kiselinom	
4.4.	Spojevi dobiveni s 3-klorpiridinom	31
4.4.1.	Sol s heksacijanoželjezovom(III) kiselinom	31
4.5.	Spojevi dobiveni s 3-brompiridinom	
4.5.1.	Sol s heksacijanoželjezovom(III) kiselinom	
4.6.	Spojevi dobiveni s 3-jodpiridinom	34
4.6.1.	Sol s heksacijanoželjezovom(III) kiselinom	

4.7.	Suodnos halogenske veze i supramolekulske strukture	
§ 5.	ZAKLJUČAK	
§ 6.	POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA	
§ 7.	LITERATURNI IZVORI	
§ 8.	DODATAK	XV
§ 9.	ŽIVOTOPIS	XXI

Diplomski rad



Sveučilište u Zagrebu Prirodoslovno-matematički fakultet Kemijski odsjek

SAŽETAK

HALOGENSKA VEZA U SOLIMA HALOGENPIRIDINÂ I HEKSACIJANOŽELJEZOVE(III) TE HEKSACIJANOKOBALTOVE(III) KISELINE

Nikola Jakupec

U sklopu ovog diplomskog pripravljeno pet soli halogenpiridina s rada je heksacijanoželjezovom(III) kiselinom: $(H_5O_2)(C_6H_6Cl)_2[Fe(CN)_6],$ (C₆H₆I)₃[Fe(CN)₆](CH₃OH), $(H_5O_2)(C_6H_6Cl)_3[Fe(CN)_6],$ $(H_5O_2)(C_6H_6Br)_2[Fe(CN)_6],$ Također su pripremljene tri soli halogenpiridina s $(H_5O_2)(C_6H_6I)_2[Fe(CN)_6]_2(H_2O)_2.$ heksacijanokobaltovom(III) kiselinom: $(H_5O_2)(C_6H_6Cl)_2[Co(CN)_6],$ $(H_5O_2)(C_6H_6Br)_2[Co(CN)_6],$ $(H_5O_2)(C_6H_6I)_2[Co(CN)_6](H_2O)_2.$ Korišteni sljedeći su halogenpiridini: 2-klorpiridin, 2-brompiridin, 2-jodpiridin, 3-klorpiridin, 3-brompiridin i 3jodpiridin.

Dobiveni spojevi analizirani su metodom difrakcije rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku u svrhu izučavanja kristalne strukture. Izučen je akceptorski potencijal cijanidnog liganda korištenih policijanometalata za halogensku vezu. Također je proučena supramolekulska kemija nastalih spojeva.

(69 stranica, 38 slika, 14 tablica, 111 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski) 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: halogenska veza, policijanometalatne kiseline, vodikova veza

Mentor: izv. prof. dr. sc. Vladimir Stilinović Neposredni voditelj: Luka Fotović, mag. educ. biol. et. chem.

Ocjenitelji:

- 1. izv. prof. dr. sc. Vladimir Stilinović
- 2. izv. prof. dr. sc. Gordan Horvat
- 3. doc. dr. sc. Ivan Kodrin

Zamjena: izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić

Datum diplomskog ispita



University of Zagreb Faculty of Science Department of Chemistry

ABSTRACT

HALOGEN BONDING IN HALOGENPIRIDINIUM SALTS OF HEXACYANOFERRATE(III) AND HEXACYANOCOBALTATE(III) ACID

Nikola Jakupec

Five new salts of halogenpyridines and hexacyanoferrate(III) acid: $(H_5O_2)(C_6H_6Cl)_2[Fe(CN)_6]$, $(C_6H_6I)_3[Fe(CN)_6](CH_3OH)$, $(H_5O_2)(C_6H_6Cl)_3[Fe(CN)_6]$, $(H_5O_2)(C_6H_6Br)_2[Fe(CN)_6]$, $(H_5O_2)(C_6H_6I)_2[Fe(CN)_6]_2(H_2O)_2$, along with three salts of halogenpyridines and hexacyanocobaltate(III) acid: $(H_5O_2)(C_6H_6Cl)_2[Co(CN)_6]$, $(H_5O_2)(C_6H_6Br)_2[Co(CN)_6]$, $(H_5O_2)(C_6H_6I)_2[Co(CN)_6]$, $(H_5$

The synthesized compounds were analyzed by single crystal X-ray diffraction to study the crystalline structure. The potential of cyano ligands of the polycyanometallates as halogen bond acceptors was also studied as well as the supramolecular chemistry of the prepared compounds.

(69 pages, 38 figures, 14 tables, 111 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: halogen bond, polycyanometallate acids, hydrogen bond

Mentor: Dr. Vladimir Stilinović, Associate Professor Assistant mentor: Luka Fotović, mag. educ. biol. et. chem.

Reviewers:

- 1. Dr. Vladimir Stilinović, Associate Professor
- 2. Dr. Gordan Horvat, Associate Professor

3. Dr. Ivan Kodrin, Assistant Professor

Substitute: Dr. Dominik Cinčić, Associate Professor

Date of exam:

Diploma Thesis

§ 1. UVOD

Kristalno inženjerstvo je interdisciplinarno područje koje se bavi dizajnom kristalnih materijala željenih svojstava.¹ To se postiže korištenjem međumolekulskih interakcija (ponajviše vodikovih i halogenskih veza) kako bi se dobili supramolekulski sustavi željenih svojstava.² Ti sustavi mogu biti jedno- ili višekomponentni.

Policijanometalati su kompleksni anioni metala koordiniranog cijanidnim (CN⁻) skupinama. Spadaju među najstarije poznate koordinacijske spojeve.³ Najčešće postoje kao soli alkalijskih, zemnoalkalijskih i prijelaznih metala.⁴⁻⁶ U pravilu ne oksidiraju pri sobnim uvjetima u čvrstoj fazi i otopini te su otporni na povišene temperature i promjene pH.⁷ Zbog navedenih svojstava, policijanometalatne soli dobro su istražene te nalaze široku primjenu u industriji⁸⁻¹⁴ i medicini.¹⁵⁻²¹ Najviše se koriste u magnetokemijskim istraživanjima,^{22,23} dok se u kristalnom inženjerstvu najčešće koriste kao protuioni,²⁴ premošćujući ligandi²⁵ te kao akceptori vodikove²⁶ i halogenske veze.²⁷ Uz soli, policijanometalati mogu postojati i kao mono- ili poliprotične kiseline.²⁸ One su općenito manje stabilne od soli i raspadaju se na zraku, svjetlu i povišenim temperaturama. Primjenu u industriji ili medicini nisu pronašle, a u fundamentalnim istraživanjima rijetko se koriste.

U ovom je radu sintetizirano osam soli halogenpiridinâ s heksacijanoželjezovom(III) i heksacijanokobaltovom(III) kiselinom. Dobiveni spojevi analizirani su difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu kako bi se odredile njihove molekulske i kristalne strukture. Korišteni su sljedeći halogenpiridini: 2-klorpiridin, 2-brompiridin, 2-jodpiridin, 3-klorpiridin, 3-brompiridin i 3-jodpiridin. Proučeno je koliki utjecaj središnji metalni atom ima na akceptortka svojstva cijanidnog liganda. Također je ispitan utjecaj halogenpiridina i halogenske veze, ukoliko je nastala, na strukturu dobivenih spojeva. Uz to, istražen je utjecaj vrste atoma halogena i njegov položaj u piridinskom prstenu na supramolekulsku strukturu produkta.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Kristalno inženjerstvo

U kristalnom se inženjerstvu željene topologije kristalnih materijala mogu postići korištenjem međumolekulskih interakcija kao "ljepila" za molekule.^{1,2} Najčešće korištene interakcije su vodikova i halogenska veza. Prilikom dobivanja kristalnih materijala ostvaruju se predvidljive interakcije između određenih funkcijskih skupina molekula koje tvore motive koji se u literaturi nazivaju supramolekulski sintoni.²⁹ Oni su najmanje jedinice u kristalu koje opisuju povezivanje molekula. Slaganje i interakcija različitih supramolekulskih sintona dovodi do stvaranja supramolekulskih motiva. Primjer jednog motiva prikazan je na slici 1.³⁰



Slika 1. Primjer motiva dvodimenzijske mreže u kristalu 2,3-dicijano-5,6-diklorbenzena, s označenim dvostrukim sintonom C–N…Cl.³⁰

Kristalni materijali mogu se podijeliti na više načina. Jedna od podjela je na broj komponenti u sustavu. Jednokomponentni sustavi su oni kristalni materijali koji su sastavljeni od samo jedne vrste molekula, kao što je to slučaj za sustav na slici 1. Višekomponentni sustavi su oni koji su sastavljeni od dviju ili više vrsta molekula ili iona.

Druga podjela kristalnih materijala je na kokristale i soli.³¹ Etter i suradnici su 90-ih godina³² 20. stoljeća uveli pojam kokristala kako bi opisali molekulske kristale sastavljene od više kemijskih vrsta u određenom stehiometrijskom odnosu koji nisu solvati ili soli. Od tada su kokristali postali vrlo važno područje istraživanja zato što u teoriji omogućuju ugađanje sustava

željenih svojstava. Sastavnice kokristala nazivaju se koformeri, a podjela kokristala na vrste ovisi o tipu koformera koji se koriste za njihovu izgradnju. Ukoliko su koformeri neutralne molekule, govori se o molekulskih kokristalima, a ukoliko u sustavu postoje nabijene i neutralne molekule govori se o ionskim kokristalima.³³ S druge strane, soli su materijali sastavljeni isključivo od nabijenih vrsta.^{34, 35}

2.1.1. Vodikova veza

Vodikova je veza privlačna nekovalentna interakcija između donorskog atoma vodika i elektronegativnog atoma.³⁶ Ukoliko je taj elektronegativni atom na istoj molekuli, govori se o intramolekulskoj vodikovoj vezi. Ako je elektronegativni atom na susjednoj molekuli, onda se radi o intermolekulskoj vodikovoj vezi. Ovi tipovi vodikove veze prikazani su na slici 2. Molekula na kojoj je vezan elektronegativni atom koji ostvaruje vodikovu vezu zove se akceptor, dok je donor molekula s atomom vodika. Akceptori vodikove veze najčešće su atomi dušika, kisika, sumpora i halogenidni anioni. Vodikova veza je usmjerena interakcija, što znači da se ostvaruje kada su donor i akceptor pod kutem većim od 110°, kako je definirano u literaturi.³⁷

Vodikove veze dijele se na vrlo jake, srednje jake i slabe. Geometrijski parametri ovih tipova vodikovih veza prikazani su u tablici 1.

Tablica 1.	. Parametri	vodikovih	veza r	različitih	jačina,	$\mathbf{D} = \mathbf{i}$	atom r	na koji	je vezan	atom	vodika
koji ostvar	uje vodikov	vu vezu, A	= ator	n akcept	or vodil	kove	veze. ^{3'}	7			

Tip vodikove veze	Raspon udaljenosti, <i>d</i> (D–A) / Å	Raspon kuteva, \angle (D–H–A) / °
Vrlo jaka	2,2–2,5	175–180
Srednje jaka	2,6-3,1	135–180
Slaba	3,0-3,6	110–180



Slika 2. Primjeri vodikove veze: a) Intramolekulska veza; b) Intermolekulska veza.

Vodikova veza također može biti potpomognuta nabojem, a ostvaraje se između nabijenih vrsta.³⁸ Do ovakve vodikove veze može doći kada se potencijalni akceptor, koji je obično srednje jaka ili jaka baza, protonira. Vodikove veze potpomognute nabojem spadaju u jake i vrlo jake (prema tablici 1). Gilli i Gilli su u svojem istraživanju³⁹ definirali vodikove veze potpomognute negativnim nabojem i vodikove veze potpomognute pozitivnim nabojem. U prvom slučaju dolazi do potpune protonacije te se atom vodika premješta na drugi atom, dok prvi ostaje negativan. U drugom slučaju dolazi do nepotpune protonacije, gdje se atom vodika, sada kation, nalazi na jednakoj udaljenosti između dva atoma i s oba tvori vodikove veze. Nabojem potpomognute vodikove veze često su korištene u kristalnom inženjerstvu zato što tvore predvidljive motive.⁴⁰ Shema neutralne vodikove veze i one potpomognute nabojem prikazana je na slici 3, a primjer vodikove veze u kristalnoj strukturi prikazan je na slici 4.



Slika 3. Shema vodikove veze, **a**) neutralna vodikova veza; **b**) nabojem potpomognuta vodikova veza (D = atom na koji je vezan atom vodika koji ostvaruje vodikovu vezu, A = atom akceptor vodikove veze).



Slika 4. O-H…N vodikova veza (čiji je tip prikazan na slici 3.a)) između molekule metanola i 1,4-diazabiciklo[2,2,2]oktana (prikazane plavom bojom) u 1,4-diazabiciklo[2,2,2]oktanovom hidrojodidu monohidratu metanolatu.⁴¹

2.1.2. Halogenska veza

Halogenska veza je privlačna, usmjerena i nekovalentna interakcija, analogna vodikovoj vezi.⁴² Ona se ostvaruje između atoma halogena (donora) i elektronegativne skupine koja se i u ovom slučaju naziva akceptor. Kada se na molekuli donora nalazi skupina koja odvlači elektrone i polarizira halogeni atom nastaje pozitivni elektrostatski potencijal u produžetku kovalentne veze. Kada se u blizini nađe nukleofilna skupina, između atoma halogena i te skupine ostvaruje se privlačna interakcija.^{43,44} U usporedbi s vodikovom vezom, gdje je atom vodika u potpunosti pozitivan, pozitivno područje elektrostatskog potencijala manje je na halogenom atomu zbog čega je halogenska veza usmjerenija interakcija od vodikove. Isti atomi i skupine koji mogu biti akceptori vodikove, mogu biti akceptori halogenske veze. To su najčešće atomi kisika, sumpora, dušika i halogenidni anioni. Jačina halogenske veze ovisi o polarizabilnosti, elektronegativnosti i radijusu halogenog atoma.⁴⁵ Halogeni atom koji je polarizabilniji i manje elektronegativan bit će bolji donor halogenske veze. Zato je jod najbolji donor halogenske veze, dok je fluor najlošiji. Shema halogenske veze prikazana je na slici 5, a primjer je dan na slici 6. Halogenska veza se ostvaruje pod kuta D-X-A većim od 160° na udaljenostima manjima od sume van der Waalsovih radijusa halogenog atoma i atoma akceptora. Energija veze u nekim je slučajevima usporediva s vodikovom vezom, a ponekad je i veća.46



Slika 5. Shema halogenske veze (D = donor, X = djelomično polarizirani halogeni atom, A = akceptor).



Slika 6. Primjer halogenske veze (prikazane narančastom bojom) u molekulskom kompleksu metil-izonikotinata i *N*-bromsukcimida.⁴⁶

6

Halogenska veza može biti i potpomognuta nabojem.⁴⁷ Ona se javlja između nabijenih vrsta te je, kao i vodikova veza, jača od obične halogenske veze te nešto kraća. Nabojem potpomognute halogenske veze prisutne su u anionskim receptorima,^{48,49} molekulskim vodičima⁵⁰ i dr.

Donori halogenske veze mogu biti monotopični ili politopični, tj. mogu imati jedan ili više atom halogena koji mogu ostvariti halogensku vezu s akceptorom. Najčešće korišteni su halogenirani alkani, alkeni i alkini, *N*-halogenimidi i perhalogenirani ugljikovodici.⁴⁵ Halogenpiridini se također mogu koristiti kao donori halogenske veze. Oni mogu biti protonirani ili *N*-alkilirani,⁵¹ što ih čini pozitivno nabijenima i tako povećava njihovu elektrofilnost, a samim time i donorsku sposobnost atoma halogena.

U posljednjem se desetljeću halogenska veza sve češće koristi za izradu kristalnih materijala zbog svoje lake ugodivosti, dok je u slučaju ugađanja vodikove veze ugađanje otežano zato što se najčešće mora modificirati cijela molekula.

2.2. Policijanometalati

Kompleksni anioni čiji su centralni metali prijelazni atomi i koji za ligande imaju cijanidne (CN⁻) skupine vezane preko ugljikovog atoma nazivaju se policijanometalatima.²⁸ Prijelazni metal može biti koordiniran s 2-8 cijanidnih skupina, a najčešće koordinacije su 4, 6 i 8.^{4,7} Ova skupina spojeva spada među prve otkrivene i opisane komplekse anorganske spojeve. Policijanometalati su u literaturi prvi puta spomenuti 1710. godine³ gdje je opisana sinteza berlinskog modrila (željezovog(III) heksacijanoferata(II) trihidrata; Fe4[Fe(CN)₆]·3H₂O; engl. *Prussian blue*). Od tada su sintetizirani mnogi policijanometalatni spojevi, prvi od kojih je bila kalijeva sol heksacijanoferata(II) (K₄[Fe(CN)₆]).⁵² Do početka 20. stoljeća otkriveno je tek nekoliko policijanometalatnih soli i kiselina prijelaznih metala (željeza, srebra i zlata). Najčešće se pripravljaju kao soli alkalijskih, zemnoalkalijskih ili prijelaznih metala.⁴ Jedan od faktora koji je utjecao na ova istraživanja je razvitak rentgenske kristalografije i spektroskopskih metoda koje su bile najčešće korištene metode za analizu ovih spojeva do 1976. godine.²⁸ Prva policijanometalatna sol karakterizirana difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalu 1922. godine,⁵³ bila je kalijev tetracijanomerkurat(II) (K₄[Fe(CN)₆]) 1947. godine.⁵⁴

Policijanometalati također mogu biti protonirani.⁴ Prva takva vrsta, heksacijanoželjezova(II) kiselina (H₄[Fe(CN)₆]), sintetizirana je 1928. godine,⁵⁵ a

kristalografski je analizirana tek 1964. godine.⁵⁶ Kiseline drugih policijanometalata sintetizirane su kroz 20. stoljeće, iako u usporedbi sa solima pokrivaju puno manji raspon prijelaznih metala. Uzeći u obzir homo- i heteroleptične policijanometalate, prema A. G. Sharpeu²⁸ do danas je poznato 28 kiselina. U tim spojevima, metali se najčešće pojavljuju u oksidacijskom stanju +II ili +III, a najčešći broj koordinanih cijanidnih skupina je 6.

2.2.1. Geometrija i kristalna struktura

Policijanometalatni spojevi mogu imati nekoliko konfiguracija uobičajenih za kompleksne spojeve.^{7, 28} Budući da policijanometalati postoje kao spojevi koordinacije od 2 do 8, mogu biti planarni, tetraedarski, piramidalni, oktaedarski, dodekaedarski itd. Ove različite konfiguracije s primjerima prikazane su na slici 7. Policijanometalati koordinacijskog broja 2 linearne su molekule koje se međusobno spajaju u lance (npr. $[Au(CN)_2]^{-})^{57}$ dok su kompleksi koordinacijskog broja 3 trigonski (npr. $[Cu(CN)_3]^{-})^{.58}$ Tetracijanometalati mogu biti planarni (npr. $[Pd(CN)_4]^{2-})^{59}$ ili tetraedarski (npr. $[Hg(CN)_4]^{2-})^{.60}$ Kompleksi koordinacijskog broja 5 mogu biti trigonske bipiramide ili kvadratne piramide, pri čemu se oba oblika ponekad mogu naći u strukturi istog spoja, kao na primjer spoj $[Cr(en)_3][Ni(CN)_5]$ (en = etilendiamin) čiji su pentacijanonikelatni(II) anioni prikazani na slici 7.e) i f).⁶¹ Heksacijanometalati, koji su daleko najproučavaniji policijanometalati, su oktaedri ili su u nekim slučajevima deformirani oktaedri.⁷ Gentil i suradnici su 1991. godine⁶² pokazali kako u heksacijanoferatu(III) duljina veza Fe–C variraju od 1,945 Å do 2,050 Å. Oktacijanometalati su dodekaedri (npr. K4[Mo(CN)8]).⁶⁴



Slika 7. Razne konfiguracije policijanometalatna spojevi: a) linearna ($[Au(CN)_2]^-$; refkod: CIXQAC);⁵⁷ b) planarna ($[Cu(CN)_3]^-$; ICSD broj: 153681);⁵⁸ c) tetraedarska ($[Hg(CN)_4]^{2-}$; ICSD broj: 168524);⁶⁰ d) planarna ($[Pd(CN)_4]^{2-}$; ICSD broj: 26922);⁵⁹ e) kvadratno piramidalna ($[Ni(CN)_5]^{3-}$; refkod: EDCRCN);⁶¹ f) trigonsko bipiramidalna ($[Ni(CN)_5]^{3-}$; refkod: EDCRCN);⁶¹ g) oktaedarska ($[Fe(CN)_6]^{3-}$; ICSD broj: 15817);⁵⁵ h) dodekaedarska ($[Mo(CN)_8]^{4-}$ u K4 $[Mo(CN)_8]$; ICSD broj: 28125);⁶³ i) Arhimedova antiprizma ($[Mo(CN)_8]^{4-}$ u Cd₂ $[Mo(CN)_8]$; ICSD broj: 20519).⁶⁴

Također su proučavane supramolekulske strukture soli i kiseline policijanometalata. Proučavanje ovih struktura krenulo je s prvom uspješnom kristalizacijom i analizom strukture berlinskog modrila.⁶⁵ Prije same analize postojalo je nekoliko modela koji su pokušali objasniti strukturu, svojstva i raspodjelu oksidacijskih stanja željeza unutar te strukture. Prvi model postavili su Keggin i Miles 1936. godine⁶⁶ koji su pretpostavili da berlinsko modrilo kristalizira kao plošno centrirana kubična slagalina. Njihov je model podrazumijevao da postoje instersticijski Fe³⁺ ioni uz Fe²⁺ i Fe³⁺ ione koji kristaliziraju u plošno centriranu kubičnu slagalinu. 1972. godine Buser i suradnici⁶⁵ postavili su novi model kristalne strukture berlinskog modrila koji je uspješno dokazan rentgenskom strukturnom analizom. Njihova pretpostavka također je bila plošno centrirana kubična slagalina, ali razlika od Keggin-Milesovog modela je bila da ne postoje instersticijski Fe³⁺ ioni u strukturi, već voda koordinirana na Fe³⁺ ione koja se nalazi u unutrašnjosti kocke dok je u centru šupljina. Prostorna grupa berlinskog modrila je *Pm3m*, a molekulska formula prema Buseru i suradnicima je Fe₄[Fe(CN)₆]₃·14H₂O. Buserovi eksperimenti kristalizacije bili su vrlo važni u proučavanju berlinskog modrila i njegovih analoga zato što su pokazali kako se različitim tehnikama kristalizacije mogu dobiti strukture s ugodivim brojem šupljina. U sljedećem je desetljeću riješen velik broj struktura analoga berlinskog modrila.⁶⁷⁻⁸⁰ Prilikom analize analoga berlinskog modrila primijećeno je kako je udaljenost M–CN–M' u rasponu od 5,0 Å do 5,6 Å što u slučaju stvaranja trodimenzijske supramolekulske mreže stvara šupljinu polumjera od 3,6 Å do 4,6 Å unutar mreže. Zbog ovog su neki analozi berlinskog modrila (uz samo berlinsko modrilo) rabljeni u sintezi inkluzijskih spojeva.⁷

Strukture kiselina koje su korištene u ovom radu riješene su 1972. godine (H₃[Fe(CN)₆] i H₃[Co(CN)₆] koje kristaliziraju u prostornoj grupi $P\overline{3}1m$).⁸¹ Što se tiče supramolekulskih struktura, obje kiseline tvore trodimenzijske supramolekulske mreže kao spomenuti analozi berlinskog modrila. Trodimenzijski motiv u supramolekulskoj strukturi heksacijanoželjezove(III) i heksacijanokobaltove(III) kiseline prikazan je na slici 8.



Slika 8. Trodimenzijski motiv supramolekulske strukture a) heksacijanoželjezove(III) kiseline;
b) heksacijanokobaltove(III) kiseline, vodikove veze prikazane su plavom bojom.⁸¹

2.2.2. Sinteza i svojstva

Od svojeg otkrića prije tristotinjak godina do danas, razvijeno je nekoliko metoda sinteze alkalijskih policijanometalata i policijanometalatnih kiselina. Korištena metoda ovisi o prijelaznom metalu.^{4,28}

Sinteza soli provodi se jednom od tri metode. Prva metoda⁴ podrazumijeva reakciju metalne soli (halogenida, sulfata, nitrata, karbonata ili fosfata) s kalijevim cijanidom (KCN) u dva koraka. U prvom koraku se vodena otopina KCN doda u otopinu metalne soli. U drugom se koraku dobiveni jednostavni cijanid formule $M(CN)_x$ profiltrira i ispere (najčešće alkoholima ili dietil-eterom). Nakon toga se produkt dodaje u koncentriranu otopinu KCN što rezultira nastankom kompleksnog kalijevog policijanometalata (K_y[M(CN)_{x+y}]).

Druga metoda⁴ uključuje redukciju policijanometalata viših oksidacijskih stanja u niže stanje pomoću elementarnog kalija otopljenog u tekućem amonijaku. U nekim slučajevima (npr. za dobivanje Belluccijeve soli; kalijevog hesacijanodinikelata(I); K₄[Ni₂(CN)₆]) koriste se kalijev ili natrijev amalgam.

Treća metoda⁸³ je oksidacija policijanometalata nižih oksidacijskih stanja u viša stanja. Koristi se za dobivanje kompleksa s većim koordinacijskim brojem od početnog (4 u 6). Međutim, rijetko se koristi zato što ovakva reakcija podrazumijeva stabilnost oba policijanometalata u istim uvjetima, što je rijetko slučaj (iznimka su neki kobaltovi kompleksi).

Soli policijanometalata spadaju među najstabilnije koordinacijske spojeve.²⁸ Većinom su stabilne krutine na zraku u laboratorijskim uvjetima do temperature od 320 °C. Sve su soli topljive u vodi, a neke su topljive u metanolu i tekućem amonijaku.⁸³ Najčešće su obojene te se tako mogu lako raspoznati oksidacijska stanja prijelaznog metala. Na primjer, kalijev heksacijanoferat(III) crvene je boje, dok je kalijev heksacijanoferat(II) žute boje.

Za sintezu kiselina razvijene su četiri metode.⁴ Prva, tzv. HCl-eterska metoda,⁵⁵ uključuje dodavanje koncentrirane klorovodične kiseline u ohlađenu vodenu otopinu kalijeve soli nekog policijanometalata. Dobivena se smjesa ponovo hladi, nakon čega se dodaje dietil-eter koji potiče kristalizaciju produkta i odvajanje od smjese. Ova reakcija prikazana je u jednadžbi 1.

$$K_{x}[M(CN)_{6}](aq) + X HCl(aq) \xrightarrow{\circ} H_{x}[M(CN)_{6}](s) + X KCl(aq)$$
(1)

Druga metoda, u literaturi ponekad zvana H₂SO₄-eterska metoda,⁸⁴ slična je prvoj metodi, ali se razlikuje u tome da se koncentrirana sumporna kiselina dodaje u ohlađenu vodenu otopinu policijanometalata. Nakon toga dodaje se dietil-eter, a ponekad se može koristiti i etanol. Produkt ne kristalizira iz otopine, već se sloj dietil-etera odvoji od ostatka smjese i ostavi da ispari, iz čega se dobije kiselina. Ova metoda najčešće se koristi za sintezu nestabilnih kiselina.

Treća metoda koristi ionsku izmjenu.⁸⁵ Provodi se tako da se koncentrirana otopina kiseline propušta kroz kationski izmjenjivač, nakon čega se kroz istu kolonu provodi vodena otopina alkalijske soli policijanometalata. Prolaskom otopine soli kroz kolonu dolazi do reakcije i nastaje policijanometalatna kiselina koja se izolira isparavanjem efluenta. Ovom se metodom dobivaju najčišći produkti, ali se rijetko koristi zbog dugog vremena isparavanja efluenta, tijekom kojeg može doći do raspada kiseline.

Četvrta metoda⁸⁵ rijetko se koristi budući da uključuje upuhivanje plinovitog ili dokapavanje tekućeg cijanovodika (HCN) u vodenu otopinu policijanometalata. Ponekad se plinoviti HCN provodi preko krute policijanometalatne soli. Koristi se za dobivanje najnestabilnijih kiselina 11. skupine.

Za razliku od soli, policijanometalatne kiseline nisu stabilne na zraku ili svjetlosti.⁴ Uz iznimku heksacijanokobaltove(III) kiseline (H₃[Co(CN)₆]), koja je stabilna u otopini i u krutom obliku u laboratorijskim uvjetima,²⁸ ostale su kiseline podložne raspadu na netopljive produkte. također mnogo nestabilnije pri Kiseline su višim temperaturama od soli. Heksacijanoželjezova(III) kiselina (H₃[Fe(CN)₆]) stajanjem u otopini na zraku prelazi u akvapentacijanoferat(III) te u netopljivo berlinsko modrilo.⁴ Druge kiseline prelaze u jednostavne cijanide te u netopljive produkte. Kiseline policijanometalata također su obojene krutine (osim heksacijanokobaltove(III) kiseline, koja je bezbojna). Topljive su u vodi, metanolu i etanolu. Spadaju među jake kiseline.⁸⁵

Osim kiselo-baznih reakcija, nije mnogo poznato o reakcijama policijanometalatnih kiselina. U literaturi je spomenut neuspjeli pokušaj dodatne protonacije heksacijanoželjezove(II) kiseline pomoću smjese fluorovodika i borovog trifluorida.⁸⁵ J. H. Slater je u svojoj doktorskoj disertaciji iz 1966. godine⁸⁴ opisao dva glavna tipa reakcija s ovim kiselinama. Prvi tip je reakcija Brønsted-Lowryeve baze s kiselinom, čime se dobivaju soli, dok je drugi tip reakcija Lewisove kiseline s policijanometalatnom kiselinom.

2.2.3. Heksacijanoferati i heksacijanokobaltati u kristalnom inženjerstvu

Ovaj će se pregled fokusirati samo na temeljna istraživanja koja uključuju heksacijanoferate i heksacijanokobaltate. U bazi Scopus heksacijanoferati se u naslovima kemijskih znanstvenih radova pojavljuju 1751 puta, a heksacijanokobaltati se pojavljuju 80 puta. Teško je reći u koliko

se istraživanja pojavljuju kiseline, a koliko soli budući da se to u naslovima često ne navodi, a ponekad se kiseline sintetiziraju *in situ* (najčešće dodatkom koncentrirane vodene otopine klorovodične kiseline u smjesu reaktanata).⁸⁶ Na slici 9. prikazan je broj znanstvenih radova objavljen kroz godine u kojima su korišteni heksacijanoferati (a)) i heksacijanokobaltati (b)). Vidljivo je kako su oba spoja privukla pozornost istraživača tijekom 60-ih godina 20. stoljeća.



Slika 9.a) Broj objavljenih radova s heksacijanoferatima u području kemije od 1948. do 2020. godine u bazi Scopus (ukupno 1751); **b**) Broj objavljenih radova s heksacijanokobaltatima u području kemije od 1954. do 2020. godine u istoj bazi podataka (ukupno 80).

Željezovi cijanidi se u bazi ICSD (engl. *Inorganic crystal structural database*)⁸⁷ ukupno pojavljuju 2205 puta, dok se kobaltovi cijanidi pojavljuju 621 puta. S druge strane, u bazi CSD (engl. *Cambridge Structural Database*)⁸³ policijanometalati se ukupno pojavljuju u 2492 strukture, od čega se u 1535 struktura pojavljuju heksacijanometalati. Od tih 1535, njih 791 uključuje heksacijanoferate, dok njih 302 uključuje heksacijanokobaltate. Djelomično protonirani heksacijanoferatni(II) i heksacijanoferatni(III) anioni pojavljuju se u 50 struktura,

dok se heksacijanokobaltatni(III) anion pojavljuje u samo 9 njih. Grafički prikaz ove pretrage s pripadajućim postocima prikazan je na slici 10.



Slika 10. Udio i broj struktura heksacijanometalata, postoci su relativni prema ukupnom broju registriranih struktura s heksacijanometalatima (1535) u bazi CSD.

Policijanometalati se u kristalnim strukturama najčešće pojavljuju kao premošćujući ligandi. U bazi CSD⁸³ registrirano 1721 ovakvih struktura, u njih 439 korišten je heksacijanoferat(II) ili (III), dok je u njih 179 korišten heksacijanokobaltat(III).

Budući da je cijanidna skupina potencijalno dobar akceptor nekovalentnih interakcija, policijanometalati mogu biti akceptori vodikove i halogenske veze. U bazi CSD^{83} postoji 688 struktura u kojima postoji vodikova veza. U njih 209 korišten je heksacijanoferat(II) i (III) dok je u 85 korišten heksacijanokobaltat(III). Jedan od primjera gdje su policijanometalati korišteni kao akceptori vodikove veze je istraživanje koje su proveli Hu i suradnici 2018. godine.⁸⁸ U tome je istraživanju cijanidna skupina heksacijanoferata(III) akceptor vodikove veze. Ukoliko se koristi policijanometalatna kiselina u kristalima nastaju djelomično deprotonirane vrste koje mogu biti donori vodikove veze. Prvo takvo istraživanje proveli su Cvrtila i Stilinović 2017. godine.⁸⁹ Heksacijanoželjezova(II) kiselina kombinirana je s 13 organskih baza. Baze su se razlikovale po vrijednosti p K_a i steričkim svojstvima. Pokazano je kako je najveći broj dobivenih struktura sadržavao djelomično protonirane heksacijanoferatne(II) anione koji su međusobno povezani vodikovim vezama, dok je manji broj struktura sadržavao potpuno

deprotonirane heksacijanoferatne(II) anione. Ti su anioni bili premošteni oksonijevim (H_3O^+) ili Zundelovim ionima ($H_5O_2^+$), a s kationima su također bili povezani vodikovim vezama. Promjenom baze dobiveni su diskretni motivi, lanci, dvodimenzijske i trodimenzijske mreže heksacijanoferatnih(II) aniona.

Policijanometalati također mogu biti akceptori halogenske veze. Takvih struktura u bazi CSD⁸⁴ ima samo 33, od čega je u njih 12 prisutan heksacijanoferat(II) i (III), a u samo 5 struktura je prisutan heksacijanokobaltat(III). U tim je strukturama atom dušika cijanidnog liganda akceptor halogenske veze.⁹⁰⁻⁹² Nedavno je demonstrirano kako se ovo događa i u protoniranim policijanometalatima.93 U potonjem istraživanju za donore halogenske veze korišteni su 2-halogenpiridini, 3-halogenpiridini i 4-jodpiridin (gdje su korišteni halogeni klor, brom i jod). Ovi su halogenpiridini kombinirani s heksacijanoželjezovom(II) kiselinom. Halogenska veza s cijanidnom skupinom ostvarena je u produktima koji su sadržavali sljedeće halogenpiridine: 2-jodpiridin, 3-brompiridin, 3-jodpiridin i 4-jodpiridin. Analizom nastalih produkata primjećeno je kako dolazi do djelomične ili potpune deprotonacije kiseline, a nastali su heksacijanoferatni(II) anioni premošteni direktnom vodikovom vezom ili oksonijevim kationima. Pokazano je kako korištenjem slabog donora (klorpiridina) dolazi do višedimenzijskih supramolekulskih struktura (2D i 3D) definiranim vodikovim vezama dok korištenjem jačeg donora (jodpiridina) dolazi do jednostavnijih struktura (lanaca i 2D mreža) (primjeri su prikazani na slici 11). Zaključeno je kako dodatak halogenpiridina u ovakav sustav ima velik utjecaj na supramolekulsku strukturu.



Slika 11. Neki od spojeva pripremljenih u istraživanju⁹³; **a**) Premoštena trodimenzijska supramolekulska mreža u spoju s 2-klorpiridinom (**NAJVUT**); **b**) Supramolekulski lanac heksacijanoferatnih(II) aniona u spoju s 2-jodpiridinom (**NAJWEE**) (vodikove veze prikazane su plavom, dok su halogenske veze prikazane narančastom bojom).

Imajući na umu ovaj pregled kristalografskih baza podataka, vidljivo je kako su policijanometalatni sustavi često korišteni i dobro istraženi. Također je vidljivo kako se u vrlo malo istraživanja pojavljuju protonirani policijanometalati.

2.2.4. Primjena policijanometalata

Policijanometalati spadaju među najbolje proučavane koordinacijske spojeve, stoga ne čudi da su našle široku primjenu. Berlinsko modrilo najpoznatije je kao plavi pigment. Osim toga, zbog prisutnosti željezovih iona u dva oksidacijska stanja (+II i +III) ima svojstva povoljna za presvlačenje elektroda.⁹⁴ Takve elektrode mogu transportirati elektrone i ione, što ih čini posebno zanimljivima u industriji vodiča i poluvodiča.⁷ Tanki filmovi berlinskog modrila mogu se koristiti kao elektrode koje selektivno reagiraju s ionima kalija.⁹⁵

Policijanometalatne soli primjenu nalaze i u medicini za ekstrakciju radioaktivnih izotopa cezija (¹³⁷Cs) iz okoliša.⁹⁶ Nakon istraživanja^{97, 98} koje je pokazalo kako je (NH₄)Fe[Fe(CN)₆] siguran aditiv u hrani te kako nema negativnih utjecaja na ljudski organizam, kalijev heksacijanoferat(II) i Everittova sol (kalijev željezov(II) heksacijanoferat(II); K₂Fe[Fe(CN)₆]) koriste se za ekstrakciju kadmija iz vina.⁹⁹ Također, trovanje talijem, talotoksikoza, liječi se berlinskim modrilom.¹⁰⁰

Policijanometalatne kiseline, što zbog svoje nestabilnosti što zbog reaktivnosti, nisu našle primjenu u industriji ili medicini.

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali i sinteza

Kalijev heksacijanoferat(III) trihidrat kupljen je od Kemike, kobaltov(II) klorid heksahidrat kupljen je od Fisher Chemical. Odabrani halogenpiridini kupljeni su od sljedećih proizvođača: Acros Organics (2-klorpiridin, 2-jodpiridin, 3-brompiridin, 3-klorpiridin), Apollo Scientific (3-brompiridin, 4-jodpiridin) i Manchester Scientific (3-jodpiridin). Kemikalije su korištene bez dodatnog pročišćivanja.

Kalijev heksacijanokobaltat(III) sintetiziran je dodatkom otopine kalijevog cijanida (2,5 g u 17 ml vode) u otopinu kobaltovog(II) klorida (4 g u 40 ml vode).¹⁰¹ Otopina je miješana do stvaranja smeđeg taloga koji je otfiltriran i otopljen u vodi. U nastalu tamnocrvenu otopinu dodana je otopina kalijeva cijanida (5 g u 14,5 ml vode) i smjesa je miješana do promjene boje u žutu. Otopina je ostavljena na sobnoj temperaturi i unutar tjedan dana iskristalizirali su žuti kristali kalijevog heksacijanobaltata(III).²⁸

Heksacijanokobaltova(III) kiselina dobivena je modifikacijom HCl-eterske metode.²⁸ Sintetizirani kalijev heksacijanokobaltat(III) (2 g) otopljen je u 20 ml vode. U dobivenu žutu otopinu dodano je 10 ml koncentrirane klorovodične kiseline i smjesa je ohlađena na 0 °C. U dobivenu smjesu dodano je 7 ml etanola, te 10 ml dietil etera. Nakon nekoliko minuta pojavio se bijeli talog H₃[Co(CN)₆] koji je otfiltriran i otopljen u 10 ml apsolutnog etanola. Tako dobivena kiselina čuvana je u uvjetima snižene temperature i bez prisutnosti svjetla.

Heksacijanoželjezova(III) kiselina sintetizirana je HCl-eterskom metodom.¹⁰¹ Kalijev heskacijanoferat(III) trihidrat (2 g) otopljen je u destiliranoj vodi (10 ml). Smjesa je ohlađena na 0 °C. U nju je potom dodana koncetrirana klorovodična kiselina (HCl; 10 ml). Smjesa je ponovo ohlađena te je u nju dodan dietil-eter (7 ml) što je dovelo do razdvajanja smjese na tri sloja. Slojevi su odvojeni lijevkom za odjeljivanje, a iz srednjeg je sloja iskristalizirala smeđa heksacijanoželjezova(III) kiselina. Dobivena kiselina stavljena je u dietil-eter i čuvana u uvjetima snižene temperature i bez prisutnosti svjetla.

Za donore halogenske veze odabrani su sljedeći halogenpiridini: 2-klorpiridin (**2-Clpy**), 2-brompiridin (**2-Brpy**), 2-jodpiridin (**2-Ipy**), 3-klorpiridin (**3-Clpy**), 3-brompiridin (**3-Brpy**), i 3-jodpiridin (**3-Ipy**), prikazani na slici 12. Ovi su spojevi odabrani zato što halogenpiridini mogu biti protonirani (kako je spomenuto u potpoglavlju *Halogenska veza*) što znači da mogu biti akceptori vodikove i donori halogenske veze.



Slika 12. Halogenpiridini korišteni u ovom radu: a) 2-klorpiridin (2-Clpy); b) 2-brompiridin (2-Brpy); c) 2-jodpiridin (2-Ipy); d) 3-klorpiridin (3-Clpy); e) 3-brompiridin (3-Brpy);
f) 3-jodpiridin (3-Ipy).

3.2. Kristalizacija

Spojevi analizirani u ovom radu dobiveni su pomoću nekoliko metoda kristalizacije. Soli 2-klorpiridina, 2-jodpiridina, 3-klorpiridina i 3-brompiridina s heksacijanoželjezovom(III) kiselinom dobivene su dokapavanjem razrjeđene vodene ili metanolne otopine heksacijanoželjezove(III) kiseline u tekući halogenpiridin. Smjese su ostavljene na sobnoj temperaturi. Žuti ili žuto-zeleni kristali produkata dobiveni su preko noći ili unutar nekoliko dana. Korištena otapala prikazana su u tablici 2.

Halogenpiridin	Otapalo za halogenpiridin	Otapalo za kiselinu
2-klorpiridin (2-Clpy)	-	Voda
2-jodpiridin (2-Ipy)	-	Metanol
3-klorpiridin (3-Clpy)	-	Metanol
3-brompiridin (3-Brpy)	-	Voda
3-jodpiridin (3-Ipy)	Etanol	Metanol

Tablica 2. Pregled korištenih otapala za halogenpiridine i heksacijanoželjezovu(III) kiselinu.

19

Soli 2-klorpiridina, 2-brompiridina i 2-jodpiridina s heksacijanokobaltovom(III) kiselinom dobivene su dodatkom kapi (10-20 µL) halogenpiridina na 80 µL etanolne otopine kiseline u Petrijevu zdjelicu. Bijeli kristali produkta nastali su unutar nekoliko minuta.

3.3. Strukturna analiza

3.3.1. Dikfrakcija rentgenskog zračenja na monokristalu

Produkti dobiveni kristalizacijskim pokusima analizirani su tehnikom difrakcije rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku. Za analizu soli s heksacijanoželjezovom(III) kiselinom korišten je Oxford Diffraction Xcalibur 3 Kappa CCD četverokružni difraktometar (MoKa zračenje, grafitni monokromator, $\lambda = 0,71073$ Å). Anoda je grijana strujom jakosti I = 40 mA. Radni napon cijevi bio je U = 50 kV. Programski paket CrysAlis CCD 171.26¹⁰² korišten je za upravljanje difraktometrom. Jedinične ćelije određivane su programskim paketom CrysAlis RED 171.32.29.¹⁰³ Prikupljeni podatci obrađeni su u istom programu, a molekulske i kristalne strukture riješene su pomoću programa SHELXS i utočnjene pomoću programa SHELXL.¹⁰⁴ Svi proračuni izvedeni su programskom paketu WINGX.¹⁰⁵

Analiza soli s heksacijanokobaltovom(III) kiselinom izvedena je na Oxford Diffraction Xcalibur Nova R difraktometru (CuK α zračenje, $\lambda = 1,54184$ Å) s Oxford Instruments CryoJet sustavom za hlađenje tekućim dušikom. CrysAlis PRO¹⁰⁶ je korišten za upravljanje uređajem i redukciju podataka te apsorpcijske korekcije. Molekulske i kristalne strukture su u ovom slučaju riješene pomoću programa SHELXT i utočnjene pomoću programa SHELXL¹⁰⁴ u kristalografskom programskom paketu OLEX2 1.3.¹⁰⁷

Svi atomi teži od vodika nađeni su iz mape diferentne elektronske gustoće i utočnjeni su anizotropno. Neki atomi vodika (u slučaju dobrih difrakcijskih podataka) također su pronađeni iz mape elektronske gustoće dok su ostali dodani automatski na računate položaje. Koordinate atoma vodika u Zundelovim ionima bile su fiksirane.

Vizualizacija analiziranih kristalnih struktura odrađena je programskim paketom Mercury,¹⁰⁸ a za analizu Hirshfeldovih ploha i svojstava mapiranih na njih korišten je program Crystal Explorer.¹⁰⁹ Izabrana je visoka rezolucija računate plohe, program računa bio je Tonto, a metoda izračuna DFT s osnovnim skupom 3-21G. Potencijal izmjene i korelacijski potencijal računati su B3LYP funkcionalom.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

Nakon kristalizacijskih pokusa opisanih u prošlom poglavlju i strukturne analize dobivene su kristalne strukture sintetiziranih soli. Sintetizirani produkti prikazani su u tablici 3.

Tablica 3. Rezultati kristalizacije halogenpiridina s heksacijanoželjezovom(III) iheksacijanokobaltovom(III) kiselinom.

Halogenpiridin	Oznaka spoja	Produkt	Postojanje halogenske veze
2-klorpiridin	Ι	$(H_5O_2)(2-ClpyH)_2[Fe(CN)_6]$	Da
(2-Clpy)	II	$(H_5O_2)(2-ClpyH)_2[Co(CN)_6]$	Da
2-brompiridin (2-Brpy)	III	$(H_5O_2)(2-BrpyH)_2[Co(CN)_6]$	Da
2-jodpiridin	IV	(2-Ipy H) ₃ [Fe(CN) ₆](CH ₃ OH)	Da
(2-Ipy)	V	$(H_5O_2)(2-IpyH)_2[Co(CN)_6](H_2O)_2$	Da
3-klorpiridin (3-Clpy)	VI	$(H_5O_2)(\mathbf{3-Clpy}H)_3[Fe(CN)_6]$	Ne
3-brompiridin (3-Brpy)	VII	(H ₅ O ₂)(3-Brpy H) ₂ [Fe(CN) ₆]	Ne
3-jodpiridin (3-Ipy)	VIII	$(H_5O_2)(3-IpyH)_2[Fe(CN)_6]_2(H_2O)_2$	Da

4.1. Spojevi dobiveni s 2-klorpiridinom

4.1.1. Sol s heksacijanoželjezovom(III) kiselinom

Spoj I dobiven je reakcijom heksacijanoželjezove(III) kiseline s 2-Clpy u vodenom mediju. Prema slici 15 vidljivo je kako u ovom spoju postoji halogenska veza (parametara d(Cl2...N1) = 3,137 Å, $\angle(C4-Cl2-N1) = 168,59^{\circ}$, i $RS^* = 4,93\%$). Ona se javlja između atoma klora na **2-Clpy**H⁺ ionu i atoma dušika na heksacijanoferatnom(III) anionu koji je u ovoj soli potpuno deprotoniran. Uz halogensku, pojavljuje se i vodikova veza između Zundelovih kationa i heksacijanoferatih(III) aniona te između kationa **2-Clpy**H⁺ i heksacijanoferata(III). Interakcije koje heksacijanoferatni(III) anion ostvaruje u ovoj soli prikazane su na slici 13.a) te su parametri vodikovih veza prikazani u tablici 4.

Postojanje halogenske veze može se pokazati i analizom elektrostatskog potencijala mapiranog na Hirshfeldovu plohu (slika 13.b)). Budući da je kation **2-Clpy**H⁺ pozitivan, elektrostatski potencijal će na cijeloj Hirshfeldovoj plohi također biti pozitivan, no područja na protoniranom dušiku gdje se ostvaruje vodikova veza i na atomu klora su pozitivnija od ostatka molekule (0,3725 a.u. na atomu vodika koji je vezan na piridinski dušik i 0,1716 a.u. na atomu klora dok je prosječna vrijednost 0,1631 a.u.).



Slika 13. a) Heksacijanoferatni(III) anion u spoju **I** okružen je s četiri Zundelova iona s kojima ostvaruje vodikove veze (prikazane plavom bojom), dva kationa **2-Clpy**H⁺ s kojima također ostvaruje vodikove veze te dva kationa **2-Clpy**H⁺ s kojima ostvaruje halogenske veze (prikazane narančastom bojom); **b**) Elektrostatski potencijal mapiran na Hirshfeldovu plohu kationa **2-Clpy**H⁺, na atomu klora i vodika vidljivo je područje pozitivnijeg potencijala od ostatka molekule.

21

^{*} RS = relativno skraćenje veze koje se računa prema formuli: $1 - \frac{d(X - A)}{r_{vdW}(X) + r_{vdW}(A)}$; r_{vdW} = van der Waalsov radijus atoma

D–H···A	<i>d</i> (H···A) / Å	d(D…A) / Å	∠(D − H −A) / °
O1–H7•••N1	2,631	2,665	81,19
O1–H6•••N2	1,540	2,675	159,06
N4–H1…N1	1,972	2,808	163,88

Tablica 4. Parametri vodikovih veza u spoju I.

Takvo povezivanje uzrokuje slaganje u dvodimenzijske supramolekulske mreže heksacijanoferatnih(III) aniona premoštenih Zundelovim ionima (prikazano na slici 14.a)), dok kationi **2-Clpy**H⁺ međusobno povezuju paralelne dvodimenzijske mreže (prikazano na slici 14.b)).



Slika 14. a) U spoju I heksacijanoferatni(III) anioni premošteni Zundelovim kationima slažu se u dvodimenzijske supramolekulske mreže, okomito na kristalografsku os a; b) Slojevi mreže međusobno su povezani kationima 2-ClpyH⁺ koji s anionima ostvaruju vodikovu i halogensku vezu, pogled niz kristalografsku os c.

4.1.2. Sol s heksacijanokobaltovom(III) kiselinom

Heksacijanokobaltatni(III) analog spoja **I**, spoj **II**, izostrukturan je s heksacijanoferatnim(III) analogom. U ovom je spoju također prisutna vodikova veza između protoniranog piridinskog atoma dušika i dušika anionske cijanidne skupine te između Zundelovog iona i aniona. Halogenska veza, kao i u spoju **I**, ostvaruje se između atoma klora i anionskog dušika cijanidne skupine (parametri veze: \angle (C4–Cl1–N1) = 168,10°, d(Cl1…N1) = 3,118 Å, RS = 5,38%). Navedene međumolekulske interakcije heksacijanokobaltatnog(III) aniona u spoju **II** prikazane su na slici 15.a), a parametri vodikovih veza navedeni su u tablici 5. Analizom elektrostatskog potencijala mapiranog na Hirshfeldovu plohu kationa (slika 15.b)) vidljivo je kako je

elektrostatski potencijal na atomu klora manji od onog u spoju **I** (0,1656 a.u. u usporedbi s 0,1716 a.u., dok je prosječna vrijednost 0,1631 a.u.).



Slika 15. a) Heksacijanokobaltatni(III) anion u spoju **II** okružen je s četiri Zundelova iona s kojima ostvaruje vodikove veze (prikazane plavom bojom), dva kationa **2-Clpy**H⁺ s kojima također ostvaruje vodikove veze te dva kationa **2-Clpy**H⁺ s kojima ostvaruje halogenske veze (prikazane narančastom bojom); **b**) Elektrostatski potencijal mapiran na Hirshfeldovu plohu kationa **2-Clpy**H⁺ gdje je vidljivo pozitivnije područje na atomu vodika koji je vezan na dušik gdje se ostvaruje vodikova veza i na atomu klora koji ostvaruje halogensku vezu.

D–H···A	<i>d</i> (H···A) / Å	d(D…A) / Å	∠(D-H-A) / °
O1–H2…N1	2,504	2,669	91,69
O1–H1…N3	1,829	2,669	169,45
N4—H4•••N2	1,963	2,795	162,41

Tablica 5. Parametri vodikovih veza u spoju II.

Kristalno pakiranje u spoju **II** identično je pakiranju u spoju **I**. Heksacijanokobaltatni(III) anioni međusobno su premošteni Zundelovim kationima te tako stvaraju dvodimenzijsku supramolekulsku mrežu (prikazanu na slici 16.a)). Slojevi mreža povezane kationima **2-Clpy**H⁺ koji s jednom mrežom ostvaruju vodikovu, a s drugom halogensku vezu (prikazano na slici 16.b)).



Slika 16.a) U spoju II heksacijanokobaltatni(III) anioni slažu se u dvodimenzijske supramolekulske mreže premošteni Zundelovim kationima, pogled niz kristalografsku os a; b) Individualni slojevi mreže međusobno su povezani kationa 2-ClpyH⁺ koji s anionima ostvaruju vodikovu i halogensku vezu, pogled niz kristalografsku os c.

4.2. Spojevi dobiveni s 2-brompiridinom

4.2.1. Sol s heksacijanokobaltovom(III) kiselinom

Spoj **III** izostrukturan je sa spojevima **II** i **I**. U ovom je spoju također prisutna vodikova veza između heksacijanokobaltatnog(III) aniona i Zundelovog iona (između atoma dušika cijanidne skupine i atoma vodika na atomu kisika Zundelovog iona) te aniona i kationa **2-Brpy**H⁺ (također između dušika cijanidne skupine i atoma vodika vezanog na dušik piridinske skupine). Halogenska veza ostvaruje se između atoma broma kationa **2-Brpy**H⁺ i cijanidnog dušika heksacijanokobaltatnog(III) aniona (parametri veze: \angle (C4–Br1–N3) = 168,30°, *d*(Br1···N3) = 3,113 Å, *RS* = 8,44%). Navedene međumolekulske interakcije u spoju **III** prikazane su na slici 17.a), s pripadajućim parametrima vodikovih veza u tablici 6.

Analizom elektrostatskog potencijala mapiranog na Hirshfeldovu plohu (prikazanog na slici 17.b)) može se pokazati kako je interakcija bromovog i dušikovog atoma zaista halogenska veza. Na atomu broma postoji područje većeg elektrostatskog potencijala kao i na atomu vodika na piridinskom dušiku (vrijednost oko atoma broma je 0,1856 a.u., oko atoma vodika je 0,3569 a.u. dok je prosječna vrijednost 0,1596 a.u.).



Slika 17. a) Heksacijanokobaltatni(III) anion u spoju III okružen je s četiri Zundelova iona i dva kationa 2-BrpyH⁺s kojima ostvaruje vodikove veze (prikazane plavom bojom), te dva kationa 2-BrpyH⁺ s kojima ostvaruje halogenske veze (prikazane narančastom bojom);
b) Elektrostatski potencijal mapiran na Hirshfeldovu plohu kationa 2-BrpyH⁺ gdje je vidljivo pozitivnije područje na atomu vodika gdje se ostvaruje vodikova veza i na atomu broma koji ostvaruje halogensku vezu.

D–H···A	<i>d</i> (H···A) / Å	<i>d</i> (D····A) / Å	∠(D–H–A) / °
01–H1…N2	1,826	2,648	162,07
O1–H3···N3	1,911	2,673	176,96
N4–H4•••N1	1,940	2,795	152,75

Tablica 6.	Parametri	vodikovih	veza u	spoju	III.
------------	-----------	-----------	--------	-------	------

Kristalno pakiranje u spoju III slično je kao i u spoju II. Heksacijanokobaltatni(III) anioni povezani su u dvodimenzijske supramolekulske mreže. Jedan sloj supramolekulske mreže čine heksacijanokobaltatni(III) anioni povezani Zundelovim ionima preko vodikovih veza (prikazano na slici 18.a)), dok su slojevi mreže međusobno povezani kationima **2-Brpy**H⁺ (prikazano na slici 18.b)). Jedan je sloj vezan za kation **2-Brpy**H⁺ vodikovom, a drugi halogenskom vezom.



Slika 18.a) U spoju III heksacijanokobaltatni(III) anioni slažu se u dvodimenzijske supramolekulske mreže premošteni Zundelovim kationima, pogled niz kristalografsku os a; b) Slojevi mreže međusobno su povezani kationima 2-BrpyH⁺ koji s anionima ostvaruju vodikovu i halogensku vezu, pogled niz kristalografsku os c (vodikova veza prikazana je plavom bojom dok je halogenska veza prikazana narančastom).

4.3. Spojevi dobiveni s 2-jodpiridinom

4.3.1. Sol s heksacijanoželjezovom(III) kiselinom

Spoj **IV** jedina je sol *o*-halogenpirina s heksacijanoželjezovom(III) kiselinom koji je iskristalizirao iz metanolne, a ne vodene otopine. Budući da je jod najjači donor halogenske veze, očekivano je da će u ovom spoju postojati halogenska veza između kationa **2-Ipy**H⁺ i heksacijanoferatnog(III) aniona. Sâm je anion okružen sa šest kationa **2-Ipy**H⁺, s njih tri ostvaruje vodikovu, a s ostala tri halogensku vezu (RS(I1...N6) = 17,68%, RS(I2...N5) = 17,31%, RS(I3...N4) = 17,98%). Međumolekulske interakcije u koje stupa anion u spoju **IV** prikazane su na slici 19.a), a parametri vodikovih i halogenskih veza navedeni su u tablici 7.

Spomenute halogenske veze mogu se dokazati analizom elektrostatskog potencijala mapiranog na Hirshfeldovu plohu protoniranih **2-Ipy** kationa (prikazano na slici 19.b). Na svim atomima joda vidljiva su pozitivnija područja elektrostatskog potencijala od prosječne vrijednosti (0,2453 a.u., 0,2478 a.u. i 0,2552 a.u. dok su prosječne vrijednost 0,1513 a.u., 0,1534 a.u. i 0,1515 a.u.).



Slika 19. a) Heksacijanoferatni(III) anion u spoju **IV** sudjeluje u tri vodikove (označene plavo) i tri halogenske veze (označene narančasto) s kationima **2-Ipy**H⁺; **b**) Elektrostatski potencijal mapiran na Hirshfeldove plohe kationa **2-Ipy**H⁺ u spoju **IV**.

D–X···A	d(X…A) / Å	<i>d</i> (D ···A) / Å	∠(D–X–A) / °	Tip interakcije
N8-H8-N2	1,857	2,705	168,40	Vodikova veza
N7-H7…N3	1,873	2,705	162,15	Vodikova veza
N9-H9N1	1,198	2,741	159,50	Vodikova veza
C12-I1N6	2,895	4,969	172,97	Halogenska veza
C17-I3…N4	2,906	4,984	171,63	Halogenska veza
C17-I2···N5	2,919	4,999	173,43	Halogenska veza

Tablica 7. Parametri vodikovih i halogenskih veza u spoju IV.

Za razliku od ostalih *o*-halogenpiridinskih soli, u ovom spoju heksacijanoferatni(III) anioni nisu premošteni otapalom već kationima **2-Ipy**H⁺ te se tako slažu u lance (prikazano na slici 20 a)) koji su međusobno povezani dodatnim kationima **2-Ipy**H⁺ (prikazano na slici 20 b)).



Slika 20.a) U spoju IV heksacijanoferatni(III) anioni premošteni kationima 2-IpyH⁺ u lance, pogled niz kristalografsku os b; b) Dodatni kationi 2-IpyH⁺ povezuju lance, pogled niz kristalografsku os c, vodikove veze prikazane su plavom, a halogenske veze narančastom bojom.

U supramolekulskoj strukturi ovog spoja prisutne su šupljine polumjera 4,827 Å. Šupljine su omeđene sa šest **2-Ipy**H⁺ kationa i četiri heksacijanoferatna(III) aniona koji su međusobno povezani vodikovim i halogenskim vezama. U šupljinama se nalaze molekule metanola, po jedna u svakoj. Te molekule otapala su u dinamičnom neredu unutar supramolekulske strukture (na slici 21 otapalo je prikazano kalotnim modelom).



Slika 21. U spoju **IV** se u supramolekulskoj strukturi pojavljuju šupljine u kojima se nalazi otapalo (metanol) u dinamičkom neredu, ovdje prikazan bez atoma vodika kalotnim modelom obojenim žutom bojom.

4.3.2. Sol s heksacijanokobaltovom(III) kiselinom

U spoju V molekule vode premošćuju heksacijanokobaltatne(III) anione i katione **2-Ipy**H⁺. Heksacijanokobaltatni(III) anion, koji je deprotoniran, okružen je s četiri Zundelova iona s kojima ostvaruje vodikovu vezu, dvije molekule vode s kojima ostvaruje vodikovu vezu te s dva kationa **2-Ipy**H⁺ s kojima ostvaruje halogensku vezu (RS(I1...N2)=5,38%). Međumolekulske interakcije u kojima sudjeluje heksacijanokobaltatni(III) anion u spoju V prikazane su na slici 22.a), a parametri vodikovih i halogenskih veza navedeni su u tablici 8.

Postojanje halogenske veze može se dodatno pokazati analizom elektrostatskog potencijala mapiranog na Hirshfeldovu plohu kationa **2-Ipy**H⁺ (prikazano na slici 22.b)). Na atomu joda vidljivo je pozitivnije područje elektrostatskog potencijala (0,1988 a.u., dok je prosječna vrijednost 0,1538 a.u.).



Slika 22. a) Heksacijanokobaltatni(III) anion je u spoju V okružen s četiri Zundelova iona i dvije molekule vode s kojima ostvaruje vodikove veze (prikazane plavo) te dva kationa **2-Ipy**H⁺ s kojima ostvaruje halogenske veze (prikazane narančasto); **b**) Elektrostatski potencijal mapiran na Hirshfeldovu plohu kationa **2-Ipy**H⁺ u spoju V.

D–X···A	d(X···A) / Å	d(D…A) / Å	∠(D – X – A) / °	Tip interakcije
O2–H10····O2	1,686	2,489	156,49	Vodikova veza
O2–H8····N3	1,744	2,612	157,00	Vodikova veza
O2–H9…N2	1,819	2,650	163,14	Vodikova veza
N4-H3-O1	1,821	2,672	169,88	Vodikova veza
01–H1…N1	1,977	2,772	155,28	Vodikova veza
C4–I1…N2	3,340	5,452	172,24	Halogenska veza

Tablica 8. Parametri ostvarenih interakcija u spoju V.

Jedan zanimljiv motiv za primijetiti u strukturi ovog spoja su molekule vode koje zajedno sa Zundelovim kationom povezuju šest heksacijanokobaltatna(III) aniona i dva kation **2-Ipy**H⁺ (prikazanog na slici 23). Molekule vode su one koje povezuju kation **2-Ipy**H⁺ s heksacijanokobaltatnim(III) anionom. U ovom motivu sudjeluju Zundelov ion i dvije neutralne molekule vode (međusobne udaljenosti kisikovog atoma vode prema kisikovom atomu Zundelovog kationa od 2,874 Å).



Slika 23. U spoju **V** postoji tetramer voda koje vodikovim vezama (prikazanima plavom bojom) povezuju šest heksacijanokobaltatnih(III) aniona i jedan kation **2-Ipy**H⁺ (koji ostvaruje halogensku vezu s anionom, prikazanu narančastom bojom).

Heksacijanokobaltatni(III) anioni su u spoju V premošteni Zundelovim kationima i slažu se u trodimenzijsku supramolekulsku mrežu. Jedan sloj supramolekulske mreže prikazan je na slici 24 a), dok je povezivanje slojeva prikazano na slici 24 b).



Slika 24. Kristalno pakiranje u spoju V, a) Jedan sloj supramolekulske mreže u kojem su prisutni heksacijanokobaltatni(III) anioni premošteni molekulama vode, pogled duž kristalografsku os b; b) Slojevi mreže (prikazani plavom i crvenom bojom) premošteni su Zundelovim ionima i molekulama vode (prikazanima zelenom bojom), pogled duž kristalografsku os c.

4.4. Spojevi dobiveni s 3-klorpiridinom

4.4.1. Sol s heksacijanoželjezovom(III) kiselinom

U spoju **VI** ne dolazi do stvaranja halogenske veze između protoniranog halogenpiridinskog kationa i heksacijanoferatnog(III) aniona. Svaki heksacijanoferatni(III) anion ostvaruje vodikove veze N-H···N s tri kationa **3-Clpy**H⁺ (parametara: d(N3...N1) = 2,770 Å, $\angle(N3-H3-N2) = 177,59^{\circ})$. Ovaj diskretni motiv prikazan je na slici 25.a). Kao i u drugim solima, heksacijanoferatni(III) anion je potpuno deprotoniran. Otapalo u ovoj soli nije prisutno. Analizom elektrostatskog potencijala mapiranog na Hirshfeldovu plohu kationa **3-Clpy**H⁺ (prikazanog na slici 25.b)) vidljivo je kako je elektrostatski potencijal atoma klora niži od prosječne vrijednosti (0,1347 a.u., dok je prosječna vrijednost 0,1634 a.u.). Ova vrijednost elektrostatkog potencijala objašnjava izostanak halogenske veze u ovoj soli.



Slika 25.a) U spoju VI heksacijanoferatni(III) anion ostvaruje vodikove veze N-H…N s tri kationa 3-ClpyH⁺; b) Elektrostatski potencijal mapiran na Hirshfeldovu plohu kationa 3-ClpyH⁺.

Spomenuti diskretni motivi se međusobno povezuju slabim vodikovim vezama C-H…N.

4.5. Spojevi dobiveni s 3-brompiridinom

4.5.1. Sol s heksacijanoželjezovom(III) kiselinom

Spoj **VII** još je jedna sol heksacijanoželjezove(III) kiseline s halogenpiridinom u kojoj halogenska veza nije prisutna. Prisutan je bliski kontakt Br…N, ali pregledom parametara interakcije (d(Br…N)=3,402 Å i $\angle(C-Br-N)=138,40^\circ$) može se zaključiti kako ovo nije halogenska veza zbog premalog kuta između atoma ugljika na koji je veza donorski atom, donorskog i akceptorskog atoma. Sâm heksacijanoferatni(III) anion ostvaruje vodikove veze s dva kationa **3-Brpy**H⁺ i četiri Zundelova kationa, uz već spomenute bliske kontakte. Ove međumolekulske interakcije prikazane su na slici 26.a), a njihovi su parametri navedeni u tablici 9.

Analizom elektrostatskog potencijala mapiranog na Hirshfeldovu plohu kationa **3-Brpy**H⁺ (prikazano na slici 26.b) vidljivo je kako halogenska veza doista ne postoji, budući da je pozitivan elektrostatski potencijal oko atoma broma (0,1170 a.u.) niži od prosječnog potencijala kroz cijelu molekulu (0,1594 a.u.), izuzevši pozitivno područje oko protoniranog atoma dušika koji ostvaruje vodikovu vezu s heksacijanoferatnim(III) anionom (0,3347 a.u.).



Slika 27.a) U spoju **VII** heksacijanoferatni(III) anion ostvaruje šesti vodikovih veza: dvije s kationima **3-Brpy**H⁺ i četiri sa Zundelovim kationima (prikazane plavo) te dva bliska kontakta Br…N (prikazani zeleno); **b**) Elektrostatski potencijal mapiran na Hirshfeldovu plohu kationa **3-Brpy**H⁺ u spoju **VII**.

D-X···A	d(X…A) / Å	d(D…A) / Å	∠(D – X – A) / °	Tip interakcije
O1–H3•••N2	2,908	2,709	65,15	Vodikova veza
O1–H1…N3	2,110	2,712	169,60	Vodikova veza
N4-H4…N1	2,075	2,842	148,11	Vodikova veza
C5–Br1···N3	3,402	4,916	138,37	Bliski kontakt

Tablica 9. Parametri međumolekulskih interakcija u spoju VII.

Heksacijanoferatni(III) anioni, premošteni Zundelovim ionima, slažu se u dvodimenzijsku supramolekulsku mrežu (prikazano na slici 27 a)). Dodatni Zundelovi kationi između slojeva mreže sudjeluju u premoštavanju slojeva čime se stvara trodimenzijska supramolekulska struktura (prikazano na slici 27 b)). Povezivanje hekscijanoferatnih(III) aniona i Zundelovih kationa u dvodimenzijske supramolekulske mreže slično je kao u spojevima I, II i III, ali je razlika u tome da u ovom spoju postoje dva motiva kako Zundelovi ioni premošćuju heksacijanoferatne(III) anione. Kao što je vidljivo na slici 27.a), u jednom motivu Zundelovi ioni premošćuju dva, a u drugom četiri heksacijanoferatna(III) aniona. U spojevima I, II i III Zundelovi kationi uvijek premošćuju četiri heksacijanoferatna(III) aniona. U ovom je spoju također vidljivo kako je svaki drugi heksacijanoferatni(III) anion (u smjeru okomito na kristalografsku os *b*) nagnut pod kutem od 27,10° u odnosu na druge heksacijanoferatne(III) anione.



Slika 27.a) Heksacijanoferatni(III) anioni, premošteni Zundelovim kationima, u spoju VII slažu se u dvodimenzijske supramolekulske mreže, pogled duž kristalografsku os b; b) Slojevi mreže premošteni su Zundelovim kationima te tako stvaraju trodimenzijsku supramolekulsku strukturu, pogled duž kristalografsku os c (vodikove veze prikazane su plavom bojom).

4.6. Spojevi dobiveni s 3-jodpiridinom

4.6.1. Sol s heksacijanoželjezovom(III) kiselinom

Spoj **VIII** jedina je sol heksacijanoželjezove(III) kiseline s *meta*-halogenpiridinima u kojoj dolazi do nastanka halogenske veze. Također, u kristalnoj strukturi ove soli postoje dva kristalografski neovisna heksacijanoferatna(III) iona koji su okruženi drugačijim brojem Zundelovih iona. Jedan heksacijanoferatni(III) anion okružen je sa četiri Zundelovih iona i dvije molekule vode s kojima ostvaruje vodikove veze O-H…N te dva kationa **3-Ipy**H⁺ s kojima ostvaruje halogenske veze I…N (*RS*(C13–I2…N3)= 5,72%, *RS*(C8–I1…N3)= 6,97%). Drugi heksacijanoferatnog(III) aniona okružen je s četiri Zundelova kationa i četiri molekule vode s kojima ostvaruje vodikove veze O-H…N te dva kationa je na slici 28 a) i b), a parametri međumolekuslkih interakcija prisutnih u spoju prikazani su u tablici 10 a) i b).

Halogenska veza se u oba slučaja može dokazati analizom elektrostatskog potencijala mapiranog na Hirshfeldovu plohu (prikazano na slici 28.c) i d)). Na slici 28.c) vidljivo je kako je iznos elektrostatskog potencijala veći na jodovom atomu u kationu **3-Ipy**H⁺ (0,1848 a.u.) u usporedbi s prosječnom vrijednosti (0,1535 a.u.), dok je najveća vrijednost elektrostatskog potencijala na protoniranom atomu dušika (0,3650 a.u.). Na slici 28.d) vidljivo je kako postoji sličan trend (0,1902 a.u. oko jodovog atoma, prosječna je vrijednost 0,1526 a.u. dok je iznos potencijala oko protoniranog atoma dušika 0,4326 a.u.).



Slika 28.a) Jedan heksacijanoferatni(III) anion je u spoju **VIII** okružen sa četiri Zundelova $(H_5O_2^+)$ kationa i dvije molekule vode s kojima ostvaruje vodikove veze te s dva kationa **3-Ipy**H⁺ s kojima ostvaruje halogenske veze; **b**) Drugi kristalografski neovisni heksacijanoferatni(III) anion je u spoju **V** okružen s četiri Zundelova $(H_5O_2^+)$ kationa i četiri molekule vode s kojima ostvaruje vodikove veze te s dva kationa **3-Ipy**H⁺ s kojima ostvaruje prikazane su plavom, a halogenske narančastom bojom; **c**) Elektrostatski potencijal mapiran na Hirshfeldovu plohu kationa **3-Ipy**H⁺ u spoju **VIII**, prikazana je halogenska veza s jednim kristalografski neovisnim heksacijanoferatni(III) anionom; **d**) Elektrostatski potencijal mapiran na Hirshfeldovu plohu kationa **3-Ipy**H⁺ u spoju **VIII**, nrikazana je halogenska veza s drugim kristalografski neovisnim heksacijanoferatni(III) anionom.

Tablica	10.a)	Parametri	meðumolekulskih	interakcija	prvog	kristalografski	neovisnog
heksacija	anofera	tnog(III) an	iona (prikazanim na	slici 31.a))	u spoju	VIII.	

D–X…A	d(X···A) / Å	d(D…A) / Å	∠(D – X –A) / °	Tip interakcije
O3-H19…N1	1,368	2,532	174,55	Vodikova veza
O2-H14····N2	2,137	2,803	176,59	Vodikova veza
O4-H16····N3	2,024	2,773	168,61	Vodikova veza
C13–I2···N3	3,328	5,394	169,64	Halogenska veza

D–X···A	d(X···A) / Å	d(D…A) / Å	∠(D – X –A) / °	Tip interakcije
01–H12···N4	2,033	2,786	165,47	Vodikova veza
O2-H13····N5	2,097	2,839	163,32	Vodikova veza
O3–H18…N6	1,931	2,635	162,85	Vodikova veza
O4–H15…N5	2,386	3,061	156,30	Vodikova veza
C8–I1…N3	3,284	5,360	174,28	Halogenska veza

Tablica 10.b) Parametri međumolekulskih interakcija drugog kristalografski neovisnog heksacijanoferatnog(III) aniona (prikazanim na slici 32.b)) u spoju **VIII**.

U ovom spoju, slično kao u spoju **V**, postoji premoštenje heksacijanometalatnog aniona i protoniranog halogenpiridinijevog kationa pomoću dvije molekule vode koje s njima ostvaruju vodikovu vezu. Ovo premoštenje prikazano je na slici 29.



Slika 29. U spoju **VIII** dvije molekule vode premošćuju heksacijanoferatni(III) anion i kation **3-Ipy**H⁺ koji ostvaruje halogensku vezu sa sljedećim heksacijanoferatnim(III) anionom, vodikove veze prikazane su plavom bojom dok je halogenska veza prikazana narančastom.

Heksacijanoferatni(III) anioni slažu se u lance premošteni oksonijevim (H_3O^+) ionima i molekulama vode. Kristalno pakiranje prikazano je na slici 30. a). Supramolekulski lanci međusobno se povezuju preko oksonijevih iona, molekula vode i kationa **3-Ipy** H^+ pomoću vodikovih i halogenskih veza. Ovo kristalno pakiranje prikazano je na slici 30. b).



Slika 30. a) Heksacijanoferatni(III) anioni premošteni su oksonijevim ionima i molekulama vode s kojima ostvaruju vodikove veze (prikazanima plavom bojom) i tvoje supramolekulske lance, pogled duž kristalografsku os c; **b**) Supramolekulski lanci međusobno su povezani oksonijevim, Zundelovim i kationima **3-Ipy**H⁺ s kojima ostvaruju vodikove i halogenske veze (prikazane narančastom bojom), lanci su obojeni crvenom i zelenom bojom zbog preglednosti, pogled duž kristalografsku os a.

4.7. Suodnos halogenske veze i supramolekulske strukture

Spojevi heksacijanoželjezove(III) i heksacijanokobaltove(III) kiseline s 2-Clpy (I i II) i **2-Brpy** (III) su izostrukturne soli u kojima je prisutna vodikova i halogenska veza. Halogenska je veza ostvarena između klorovog ili bromovog atoma na halogenpiridinijevom kationu i cijanidnog dušika policijanometalatnog aniona. U ovim se strukturama pojavljuje motiv dvodimenzijske mreže heksacijanometalatnih aniona premoštenih supramolekulske Zundelovim kationima gdje su slojevi premošteni halogenpiridinijevim kationima. Također se može pokazati povezanost između halogenske veze sličnih parametara (vidljivo u tablici 11) i supramolekulske strukture. Iz navedene tablice vidljivo je kako su kutevi i udaljenosti u ovim interakcijama gotovo identični iako se radi o različitim heksacijanometalatima(III) i halogenim atomima. Iz ovih rezultata vidljivo je kako u ovim spojevima halogeni atom i nastala halogenska veza nemaju utjecaj na supramolekulsku strukturu, već je ona uvjetovana steričkim utjecajem halogenpiridina i Zundelovog kationa te vodikovim vezama.

Spoj	d(X…A) / Å	∠(D–X–A) / °	R S / %
Ι	3,137	168,59	4,93
II	3,118	168,10	5,38
III	3,113	168,30	8,44

Tablica 11. Parametri halogenskih veza u spojevima I, II i III.

U spomenutom istraživanju⁹³ u spoju s **2-Clpy** nisu ostvarene halogenske veze kationa s heksacijanoferatom(II). Supramolekulska struktura spoja je deformirana trodimenzijska mreža heksacijanoferatnih(II) aniona premoštena oksonijevim ionima unutar čijih šupljina su smješteni kationi protoniranih piridina i **2-Clpy**. U ovoj soli, kao i u spoju **I** i **II**, utjecaj atoma klora (kao donora halogenske veze) na supramolekulsku strukturu je zanemariv.

U spoju s **2-Brpy**⁹³ slična je supramolekulska struktura kao u spoju s **2-Clpy**, samo što je u ovom slučaju trodimenzijska mreža pravilna, a heksacijanoferatni(II) anioni međusobno su povezani vodikovim vezama N-H…N. Ovdje također postoje bliski kontakti, parametri istih navedeni su u tablici 12.

D–X···A	d(X…A) / Å	∠(D–X···A) / °
C25-Br4…N5	3,566	153,74
C20-Br3…N6	3,640	157,15
C10-Br1···Br2	3,553	153,75

Tablica 12. Parametri bliskih kontakta u 2-brompiridinijevom heksacijanoferatu(II).93

Iz navedenih parametara vidljivo je kako ovo nisu halogenske veze budući da je kut interakcije preoštar. U spoju **III** pokazano je kako nastaje halogenska veza. Isto tako, supramolekulska struktura je drugačijeg motiva (slojevi heksacijanokobaltata(III) i Zundelovih kationa premošteni kationima **2-Brpy**H⁺). Utjecaj halogenog atoma u spoju **III** na supramolekulsku strukturu također je zanemariv.

Soli s **2-Ipy** drugačije su od spojeva **I**, **II** i **III**. To je očekivano budući da je jodov atom najbolji donor halogenske veze te može uzrokovati izobličavanje supramolekulske strukture što znači da u ovom slučaju halogenska veza ima veći utjecaj na supramolekulsku strukturu. Ovo je također slučaj u soli s heksacijanoželjezovom(II) kiselinom gdje se heksacijanoferatni(II) anioni slažu u deformirane lance.⁹³ Svaki drugi heksacijanoferatni(II) anion je nagnut pod

kutem od 29°. Vjerojatni uzrok ovome je bifurkirana halogenska veza koju kationi **2-Ipy**H⁺ ostvaruju s cijanidnom skupinom heksacijanoferatnog(II) aniona. U spoju **IV** jedino premoštenje heksacijanoferatnih(III) aniona događa se preko kationa **2-Ipy**H⁺ dok je otapalo zarobljeno unutar šupljina supramolekulske strukture. Što se tiče same supramolekulske strukture, heksacijanoferatni(III) anioni su kationima **2-Ipy**H⁺ povezani u lance koji su međusobno povezani u nepravilnu dvodimenzijsku supramolekulsku mrežu. Budući da ovdje otapalo ne sudjeluje u premoštenju, može se zaključiti kako ostvarene halogenske veze imaju presudni utjecaj u nastajanju ovakve supramolekulske strukture.

U spoju V dolazi do premoštenja heksacijanokobaltatnih(III) aniona Zundelovim ($H_5O_2^+$) kationima, kao i u ranije navedenim solima (**I**, **II** i **III**). U spoju V pojavljuje se poznati motiv dvodimenzijske supramolekulske mreže heksacijanokobaltata(III) i Zundelovih ($H_5O_2^+$) kationa. Međutim, ti su slojevi premošteni Zundelovim ($H_5O_2^+$) kationom i molekulama vode, a ne halogenpiridinijevim kationima kako je to slučaj za spojeve **I**, **II** i **III**. Kationi **2-Ipy**H⁺ nemaju značajan utjecaj u nastajanju supramolekulske strukture.

U spoju s **2-Ipy** sintetiziranog u spomenutom istraživanju⁹³ prisutna je asimetrična bifurkirana halogenska veza sljedećih parametara: $d(C4-I1\cdots N1) = 3,604$ Å, $\angle(C4-I1-N1) =$ 128,91° i $d(C4-I1\cdots N2) = 3,814$ Å, $\angle(C4-I1-N1) = 152,3°)$, a supramolekulska struktura sačinjena je od defomirane dvodimenzijske mreže heksacijanoferatnih(II) aniona međusobno povezanih vodikovim vezama. Spoj **IV** nije usporediv s ovom soli, ali spoj **V** ima neke sličnosti. Ovdje također postoji halogenska veza (parametara: $d(C4-I1\cdots N2) = 3,340$ Å, $\angle(C4-I1-N2) =$ 172,24°), ali je dvodimenzijska supramolekulska mreža pravilna. Heksacijanokobaltatni(III) anioni nisu međusobno povezani vodikovim vezama, već su premošteni Zundelovim kationima. No, ovdje kao i u slučaju heksacijanoferatnih(II) aniona, kationi **2-Ipy**H⁺ ne sudjeluju u premoštenju slojeva mreže.

Spojevi heksacijanoželjezove(III) kiseline s *meta*-halogenpiridinima također ne pokazuju jasan trend. U spojevima nisu ostvarene halogenske veze, već su u strukturi prisutne isključivo vodikove veze ili bliski kontakti halogenog atoma s dušikom cijanidne skupine. Izuzetak ovome je spoj **VIII**.

U spoju **VI** postoji diskretni motiv sačinjen od heksacijanoferatnog(III) aniona koji ostvaruje vodikove veze s tri kationa **2-Clpy**H⁺. Ovi diskretni motivi međusobno su povezani slabim vodikovim vezama.

Što se tiče *meta*-halogenpiridina u provedenom istraživanju,⁹³ spoj s **3-Clpy** sadrži dvodimenzijske supramolekulske mreže nalik spoju s **2-Ipy**, a kationi **3-Clpy**H⁺ ne sudjeluju u intramolekulskim interakcijama. Spoj **VI** se ne može usporediti s ovom soli zbog prevelike razlike u supramolekulskoj strukturi.

Spoj **VII** sličan je spojevima **I**, **II** i **III** po motivu premoštenja heksacijanoželjezovih(III) aniona u dvodimenzijske supramolekulske mreže Zundelovim kationima. Slojevi mreže su također premošteni Zundelovim kationima, a ne kationima **3-Brpy**H⁺. Oni ostvaruju bliske kontakte halogenog atoma s dušikom cijanidne skupine stoga se može pretpostaviti kako sterički utjecaj ovog kationa utječe na nastajanje supramolekulske strukture, a ne halogenska veza.

Spoj **VIII** je jedini spoj *meta*-halogenpiridina s heksacijanoželjezovom(III) kiselinom u kojem postoje halogenske veze. Ovdje postoje dvije slične, ali kristalografski neovisne halogenske veze. Heksacijanoferatni(III) anioni se pomoću oksonijevih kationa i molekula vode slažu u supramolekulske lance, a ti se lanci međusobno povezuju s još oksonijevih iona i kationa **3-Ipy**H⁺ uz molekule vode. Uzeći u obzir ovaj neobičan motiv povezivanja, može se zaključiti kako je kation **3-Ipy**H⁺ vodeći faktor u nastajanju ovakve supramolekulske strukture. Bila to halogenska veza koju ostvaruje s heksacijanoferatom(III) ili sterički utjecaj samog kationa.

Spojevi s **3-Brpy** i **3-Ipy** u provedenom istraživanju⁹³ su izostrukturni. U njima su prisutne halogenske veze X…N (X=Br, I). U ovim su spojevima također prisutne dvodimenzijske supramolekulske mreže gdje su heksacijanoferatni(II) anioni premošteni molekulama vode. Sličan motiv prisutan je u spoju **VII** gdje također postoje dvodimenzijske supramolekulske mreže, ali su u ovom slučaju heksacijanoferatni(III) anioni premošteni Zundelovim kationima. U spoju **VII**, za razliku od heksacijanoferatnog(II) analoga, halogenska veza nije prisutna. U spoju **VIII**, nalik na heksacijanoferatni(II) analog, heksacijanoferatni(III) anioni su premošteni molekulama vode, ali i oksonijevim (H₃O⁺) kationima. S druge strane, supramolekulska struktura je potpuno drugačija te se teško može usporediti, ali je vidljivo kako u obje soli kation **3-Ipy**H⁺ ima veliki utjecaj.

Najveća razlika između spojeva iz istraživanja⁹³ i spojeva prikazanih u ovom radu je ta da su heksacijanoferatni(II) anioni većinom djelomično protonirani. $H_3[Fe(CN)_6]^-$ anion prisutan je u soli s **2-Brpy**, $H_2[Fe(CN)_6]^{2-}$ anion prisutan je u solima s **2-Ipy**, **3-Clpy**, **3-Brpy**, **3-Ipy** i **4-Ipy** dok je $[Fe(CN)_6]^{4-}$ anion prisutan jedino u soli s **2-Clpy**. U ovom radu su sve soli sadržavale potpuno deprotonirane heksacijanoferatne(III) ili heksacijanokobaltatne(III) anione.

Ovo je očekivano ukoliko se usporede vrijednosti p K_a ovih kiselina. Vrijednosti p K_a za heksacijanoželjezovu(II) kiselinu u vodenom mediju su: $pK_{a1} = -2,54$, $pK_{a2} = -0,07$, $pK_{a3} = 2,65$, $pK_{a4} = 4,18^{110}$ dok su vrijednosti pK_a za heksacijanoželjezovu(III) kiselinu: $pK_{a1} = -6,25$, $pK_{a2} = -3,23$, $pK_{a3} = -0,59$.¹¹¹ Vrijednosti pK_a za heksacijanokobaltovu(III) kiselinu nisu mjerene, ali se može pretpostaviti da su slične heksacijanoželjezovoj(III) kiselini. Još jedna zanimljiva stvar za primijetiti je da u solima s heksacijanoželjezovom(II) kiselinom⁹³ ne postoje Zundelovi kationi česti solima S heksacijanoželjezovom(III) i koji su u heksacijanokobaltovom(III) kiselinom, već su heksacijanoferatni(II) anioni premošteni direktnim vodikovim vezama ili oksonijevim ionima. Što se tiče Zundelovih iona, parametri udaljenosti kisikovih atoma od atoma vodika i međusobno, te kut O-H-O su prikazani u tablici 13.

Tablica 13. Parametri udaljenosti kisikovih atoma od atoma vodika i međusobno te kutevi O-H-O u dobivenim solima.

Spoj	<i>d</i> (O····O) / Å	d(O-H) / Å	<i>d</i> (H···O) / Å	∠(O – H – O) / °
Ι	2,430	1,215	1,215	180
II	2,391	1,195	1,195	180
III	2,307	1,154	1,154	180
V	2,491	0,850	1,689	156,56
VII	2,403	0,847	1,617	153,18
VIII	2,553	0,764	1,791	175,78

Iz navedenih parametara vidljivo je kako su u izostrukturnim solima (**I**, **II** i **III**) Zundelovi ioni gotovo identični. Atomi vodika su na jednakoj udaljenosti od atoma kisika i kut O-H-O je 180°. Ovi parametri se slažu s pretpostavkom da u navedenim solima halogeni atom te nastala halogenska veza nemaju utjecaj na supramolekulsku strukturu. Ono što ima utjecaj na supramolekulsku strukturu je Zundelov kation (njegov sterički utjecaj i vodikove veze koje ostvaruje s heksacijanometalatnim(III) ionima). U solima **V**, **VII** i **VIII** to nije slučaj. Atom vodika je lokaliziran blizu jednog atoma kisika, a kut O-H-O je bliži 155° (u solima **V** i **VII**) ili 175° (u soli **VIII**). U ovim solima Zundelov kation nema toliki utjecaj na supramolekulsku strukuru kao drugi faktori (halogenska veza i bliski kontakti) budući da su parametri Zundelovih kationa donekle slični, a supramolekulske strukture se bitno razlikuju.

§ 5. ZAKLJUČAK

Od planiranih dvanaest uspješno je sintetizirano osam novih soli halogenpiridina s heksacijanometalatnim(III) kiselinama. Pokazano je kako cijanidne skupine heksacijanoželjezove(III) i heksacijanokobaltove(III) kiseline mogu biti akceptori halogenske veze, ali ta veza nije ostvarena u svim dobivenim spojevima. Također je pokazano kako su u svim nastalim spojevima svi heksacijanometalatni anioni potpuno deprotonirani te je čest nastanak Zundelovih ($H_5O_2^+$) iona koji premošćuju heksacijanometalatne anione.

Od *ortho*-halogenpiridina slično ponašanje pokazuju soli s **2-Clpy** i **2-Brpy** koje su međusobno izostrukturne (uz iznimku soli **2-Brpy** s heksacijanoželjezovom(III) kiselinom, koja nije nastala) s prisutnim halogenskim vezama. Soli s **2-Ipy** razlikuju se od ostalih i međusobno uz prisutnost halogenskih veza i drugačijih motiva od ostatka serije. U svim produktima heksacijanometalatni anioni tvore dvodimenzijsku supramolekulsku mrežu, a premošteni su Zundelovim ionima ili halogenpiridinijevim kationima.

U slučaju *meta*-halogenpiridina jedine soli koje su nastale su one S heksacijanoželjezovom(III) kiselinom, dok su svi pokušaji s heksacijanokobaltovom(III) kiselinom rezultirali kristalizacijom same kiseline. U solima s heksacijanoželjezovom(III) kiselinom većinom ne dolazi do nastajanja halogenske veze (osim u slučaju soli s **3-Ipy**, što je očekivano budući da je jod najbolji donor halogenske veze) već do sustava vezanog isključivo vodikovim vezama (u slučaju soli s 3-Clpy) ili do sustava s bliskim kontaktima halogenog atoma i cijanidne skupine (u slučaju soli s **3-Brpy**). U ovoj seriji spojeva dolazi do nastanka različitih motiva (cikličkih ili mrežastih) bez pravilnosti.

Uzeći ove rezultate u obzir, može se zaključiti kako halogeni atom i njegovo mjesto u piridinskom prstenu uvelike utječu na supramolekulsku strukturu spoja, posebice na soli s **2-Ipy**, **3-Clpy**, **3-Brpy** i **3-Ipy** dok u solima s **2-Clpy** i **2-Brpy** Zundelovi kationi imaju puno veći utjecaj od halogenpiridina.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

 $\mathbf{I} = (H_5O_2)(\mathbf{2}\text{-}\mathbf{Clpy}H)_2[Fe(CN)_6]$

 $\mathbf{II} = (H_5O_2)(\mathbf{2}\text{-}\mathbf{Clpy}H)_2[Co(CN)_6]$

 $\mathbf{III} = (H_5O_2)(\mathbf{2}\text{-}\mathbf{Brpy}H)_2[Co(CN)_6]$

 $IV = (2-IpyH)_3[Fe(CN)_6](CH_3OH)$

 $\mathbf{V} = (H_5O_2)(\mathbf{2}-\mathbf{Ipy}H)_2[Co(CN)_6](H_2O)_2$

 $\mathbf{VI} = (H_5O_2)(\mathbf{3}\text{-}\mathbf{Clpy}H)_3[Fe(CN)_6]$

 $\mathbf{VII} = (H_5O_2)(\mathbf{3}\text{-}\mathbf{Brpy}H)_2[Fe(CN)_6]$

VIII = $(H_5O_2)(3-IpyH)_2[Fe(CN)_6]_2(H_2O)_2$

2-Brpy = 2-brompiridin

- **2-Clpy** = 2-klorpiridin
- **2-Ipy** = 2-jodpiridin
- **3-Brpy** = 3-brompiridin
- **3-Clpy** = 3-klorpiridin
- **3-Ipy** = 3-jodpiridin

 $RS = 1 - \frac{d(X - A)}{r_{vdW}(X) + r_{vdW}(A)}$; r_{vdW} = van der Waalsov radijus atoma; relativno skraćenje veze

§ 7. LITERATURNI IZVORI

- 1. G. R. Desiraju, J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 9952–9967.
- D. Braga, F. Grepioni, L. Maini, S. Prosperi, R. Gobetto, M.R. Chierotti, *Chem. Commun.* 46 (2010) 7715-7717.
- 3. J. L. Frisch, *Miscnea Berol. Soc. Sci.*, **1** (1710) 377–378.
- 4. B. M. Chadwick, A. G. Sharpe, *Transition Metal Cyanides and Their Complexes*, Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, London, 1966, str. 83-176.
- 5. F. E. Mabbs, D. J. Machin, *Magnetism and Transitional Metal Complexes*, Chapman and Hall, London, 1973, str. 2–23.
- J. R. Perumareddi, A. D. Liehr, A. W. Adamson, *Phys. Inorg. Chem.*, 85 (1963) 249–259.
- 7. K. R. Dunbar, R. A. Heintz, Prog. Inorg. Chem., 45 (1997) 283–391.
- 8. V. D. Neff, J. Electrochem. Soc., 125 (1978) 886.
- 9. P. A. Christensen, A. Hamnett, S.J. Higgins, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2233 (1990)
- 10. M. R. Deakin, H. Byrd, Anal. Chem., 61 (1989) 290.
- 11. V. Krishnan, A. L. Xidis, V. D. Neff, Anal. Chim. Acta, 239 (1990) 7.
- 12. K. P. Rajan, V. D. Neff, J. Phys. Chem., 86 (1982) 4361.
- 13. J. A. Cox, P. J. Kulesza, Anal. Chem., 56 (1984) 1021.
- 14. K. Honda, J. Ochiai, H. Hayashi, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 168 (1986).
- G. B. Barton, J. L. Hepworth, E. D. McClanhan Jr., R. L. Moore, H. H. Van Tuyl, *Ind. Eng. Chem.*, **50** (1958) 212.
- 16. K. Madshus, A. Strömme, F. Bohne, V. Nigrović, Int. J. Rad. Biol., 10 (1966) 519.
- 17. V. Nigrović, Int. J. Rad. Biol., 7 (1963) 307.
- T. A. Iinuma, M. Izawa, K. Watari, Y. Enomoto, N. Matsusaka, J. Inaba, T. Kasuga, T. Nagai, *Health Physics*, **20** (1971) 11.
- 19. K. Madhus, A. Strömme, Z. Naturforsh, 23b (1968) 391.
- 20. D. Wencker, B. Spiess, P. Laugel, C. Lapp, Food Additives Contaminants, 6 (1989) 351.
- 21. D. F. Thompson, Clin. Toxicol., 18 (1981) 979.
- 22. S. Tanase, J. Reedijk, Coord. Chem. Rev., 250 (2006) 2501–2510.

- H. Z. Kou, G. M. Yang, D. Z. Liao, P. Cheng, Z. H. Jiang, S. P. Yan, X. Y. Huang, G. L. Wang, J. Chem. Crystallogr., 28 (1998) 303.
- 24. R. Koner, M. Nayak, G. Ferguson, J. N. Low, C. Glidewell, P. Misra, S. Mohanta, *CrystEngComm*, 7, (2005), 129.
- Xiaoping Shen, Baolong Li, Jianzhong Zou, Huanming Hu, Zheng Xu, *J.Mol.Struct.*, 657, (2003), 325.
- Bo-Wen Hu, S. Ferlay, N. Gruber-Kyritsakas, M. W. Hosseini, *CrystEngComm*, 20, (2018), 153.
- 27. J. E. Ormond-Prout, P. Smart, L. Brammer, Cryst. Growth. Des., 12 (2012) 205.
- A. G. Sharpe, *The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals*, Academic Press, Cambridge, 1976., str. 1–6.; 100–140.
- 29. G. R. Desiraju, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 34 (1995) 2311–2327.
- D. S. Reddy, Y. E. Ovchinnikov, O. V. Shishkin, Y. T. Struchkov, G. R. Desiraju, J. Am. Chem. Soc., 118 (1996) 4085–4089.
- N. K. Duggirala, M. L. Perry, O. Almarsson, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* 52 (2016) 640–655.
- 32. M. C. Etter i G. M. Frankenbach, Chem. Mater. 1 (1989) 10-12.
- D. Braga, F. Grepioni, L. Maini, S. Prosperi, R. Gobetto, M.R. Chierotti, *Chem. Commun.* 46 (2010) 7715–7717.
- IUPAC, *Compendium of chemical terminology*, drugo izdanje, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997., str. 118.
- T. Wang, J. S. Stevens, T. Vetter, G. F. S. Whitehead, I. J. Vitorica-Yrezabal, H. Hao, A. J. Cruz-Cabeza, *Cryst. Growth Des.*, 18 (2018) 6973–6983.
- 36. A. S. N. Murthy, C. N. R. Rao, J. Mol. Struct., 6 (1970) 253-282.
- 37. T. Steiner, Angew. Chem. Int. Ed., 41 (2002) 48-76.
- 38. P. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti, G. Gilli, J. Am. Chem. Soc., 116 (1993) 909.
- 39. G. Gilli, P. Gilli, J. Mol. Struct., 552 (2000) 1-15.
- 40. M. D. Ward, Chem. Commun., 47 (2005) 5838-5842.
- 41. A. Olejniczak, M. Podsiadlo, A. Katrusiak, New J. Chem., 40 (2016) 2014–2020.
- G. R. Desiraju, J. J. Vittal, A. Ramannan, *Crystal Engineering: A Textbook*, World Scientific Publishing Company, Singapore, 2011., str. 25–53.

- C. B. Aakeröy, M. Baldrighi, J. Desper, P. Metrangolo, G. Resnati, *Chem. Eur. J.*, **19** (2013) 16240–16247.
- 44. P. Politzer, J. S. Murray, Chem. Phys. Chem., 14 (2013) 278-294.
- 45. P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, A. Priimägi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem Rev.*, **116** (2016) 2478–2601.
- V. Stilinović, G. Horvat, T. Hrenar, V. Nemec, D. Cinčić, *Chem. Eur. J.*, 23 (2017) 5244–5257.
- 47. J. Lieffrig, O. Jeannin, A. Frackowiak, I. Olejniczak, R. Swietlik, S. Dahaoui, E. Aubert,
 E. Espinosa, P. Auban-Senzier, M. Fourmigue, *Chem. Eur. J.*, 25 (2013) 14804–14813.
- 48. M. G. Sarwar, B. Dragišić, S. Sagoo, M. S. Taylor, Angew. Chem. 122 (2010) 1718.
- P. Metrangolo, T. Pilati, G. Terraneo, S. Biella, G. Resnati, *CrystEngComm*, **11** (2009) 1187.
- 50. M. Fourmigue, P. Batail, Chem. Rev., 104 (2004) 5379.
- 51. M. Ferytag, P. G. Jones, B. Ahrens, A. K. Fisher, New J. Chem., 23 (1999) 1137–1139.
- 52. G. E. Stahl, *Experimentia, Observationes, Animadversiones CCC numero chymicae et physicae,* Ambrosius Haude, Berlin, 1731, str. 280–283.
- 53. R. G. Dickinson, J. Amer. Chem. Sci., 44 (1922) 774-784.
- 54. G. S. Zhdanov, V. A. Pospelov, J. Chem. Sci, 21 (1947) 521-522.
- 55. W. Biltz, Z. Anorg. Allg. Chem., 170 (1928) 161.
- 56. M. Pierrot, R. Kern, Acta Cryst., 17 (1964) 1612.
- 57. J. Qu, W. Gu, X. Liu, J. Coord. Chem., 61 (2008) 618-626.
- 58. O. Hassel, Zeitschrift fuer Kristallographie, 64 (1926) 218–223.
- 59. L. Dupont, Bull. Soc. Royale Sci. Liege, 36 (1967) 471-475.
- 60. B. Ziegler, D. Babel, J. Chem. Sci., 46 (1991) 47-49.
- 61. K. N. Raymond, P. W. R. Corfield, J. A. Ibers. Inorg. Chem., 7 (1968) 1362.
- 62. L. A. Gentil, A. Navaza, J. A. Olabe, G. E. Rigotti, Inorg. Chim. Acta, 179 (1991) 89-96.
- 63. J. L. Hoard, T. A. Hamor, M. D. Glick, J. Amer. Chem. Sci. 90 (1968) 3177-3184.
- J. Chojanski, J. Grochovski, L. Lebioda, B. Oleksym, K. Stadnicka, *Roc. Chem.*, 43 (1969) 273–280.
- 65. J. H. Buser, A. Ludi, W. Petter, D. Schwarzenbach, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 23 (1972) 1299.
- 66. J. F. Keggin, F. D. Miles, Nature, 137 (1936) 577.

- 67. W. O. Milligan, D. F. Mullica, H. O. Perkins, Inorg. Chim. Acta., 60 (1982) 35.
- 68. D. F. Mullica, E. L. Sappenfield, H. O. Perkins, J. Solid State Chem., 73 (1988) 65.
- 69. D. F. Mullica, E. L. Sappenfield, J. Solid State Chem, 82 (1989) 168.
- W. Petter, V. Gramlich, F. Hulliger, H. Vetsch, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 29 (1992) 65.
- 71. D. F. Mullica, J. T. Zielke, E. L. Sappenfield, J. Solid State Chem., 112 (1994) 92.
- 72. E. Reguera, J. F. Bertrán, L. Nuenz, Polyhedron, 13 (1994) 1619.
- 73. D. F. Mullica, J. L. Gage, E. L. Sappenfield, J. Solid State Chem., 112 (1994) 312.
- 74. F. Hulliger, H. Vetsch, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 31 (1994) 363.
- S. Kumar, K. Maiti, S. Bhattacharya, D. Banerjee, K. C. Das, R. Battacharya, *Phys. Stat.* Sol., 144 (1994) 27.
- 76. F. Hulliger, H. Vetsch, V. Gramlich, X. L. Xu, J. Alloys Compounds, 207 (1994) 192.
- 77. D. F. Mullica, E. L. Sappenfield, D. B. Tippin, D. H. Leschnitzer, *Inorg. Chim. Acta*, **164** (1989) 99.
- 78. D. F. Mullica, D. B. Tippin, E. L. Sappenfield, Inorg. Chim. Acta, 174 (1990) 129.
- 79. D. F. Mullica, D. B. Tippin, E. L. Sappenfield, J. Crystallogr. Spect. Res., 21 (1991) 81.
- E. Reguera, J. Fernandéz-Bertrán, A. Gómez, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **31** (1994) 979.
- 81. R. Haser, C. E. de Broin, M. Pierrot, Acta. Cryst. B, 28 (1972) 2530-2537.
- D. Jones, *Some studies in transition metal organic chemistry*, Doktorski rad, Imperial College, London, 1963.
- A.G. Sharpe, *Comprehensive Coordination Chemistry*, G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, New York, 1987, str 7–14.
- 84. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, Acta Cryst. B, 72 (2016) 171-179.
- 85. J. H. Slater, *Studies on cyanide, amidine and related complexes*, Magistarski rad, Durham University, Durham, 1966.
- F. Krichen, S. Walha, J. Lhoste, A. Bulou, A. Hemon-Ribaud, F. Goutenoire, A. Kabadou, *Inorg. Chim. Acta*, 486 (2019) 36–84.
- 87. R. Allman, R. Hinek, Acta Cryst. A, 63 (2007) 412.
- Bo-Wen Hu, S. Ferlay, N. Gruber-Kyritsakas, M. W. Hosseini, *CrystEngComm*, 20, (2018), 153.
- 89. I. Cvrtila, V. Stilinović, Cryst. Growth Des., 17 (2017) 6793-6800.

- 90. S. Derossi, L. Brammer, C. A. Hunter, M. D. Ward, Inorg. Chem., 48 (2009) 1666–1677.
- 91. J. E. Ormond-Prout, P. Smart, L. Brammer, Cryst. Growth. Des., 12 (2012) 205-216.
- J.-C. Christopherson, K. P. Potts, O. S. Bushuyev, F. Topić, I. Huskić, K. Rissanen, C. J. Barret, T. Friščić, *Faraday Discuss.*, 203 (2017) 441.
- 93. N. Jakupec, L. Fotović, V. Stilinović, CrystEngComm, 22 (2020) 8142-8150.
- 94. V. D. Neff, J. Electrochem. Soc., 125 (1978) 886.
- 95. V. Krishnan, A. L. Xidis, V. D. Neff, Anal. Chim. Acta, 239 (1990) 7.
- 96. G. B. Barton, J. L. Hepworth, E. D. McClanhan Jr., R. L. Moore, H. H. Van Tuyl, *Ind. Eng. Chem.*, **50** (1958) 212.
- 97. V. Nigrovic, Int. J. Rad. Biol., 7 (1963) 307.
- T. A. Iinuma, M. Izawa, K. Watari, Y. Enomoto, N. Matsusaka, J. Inaba, T. Kasuga, T. Nagai, *Health Physics*, **20** (1971) 11.
- 99. D. Wencker, B. Spiess, P. Laugel, C. Lapp, Food Additives Contaminants, 6 (1989) 351.
- 100. D. F. Thompson, Clin. Toxicol., 18 (1981) 979.
- 101. G. Brauer, Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, 2nd Ed., Academic Press, New York, 1963., str. 1509.
- 102. CrysAllis CCD v171.26, Oxford Diffraction (2003.) Oxford Diffraction LTD., Abingdon, Oxfordshire, UK.
- 103. CrysAlis RED v171.29, Oxford Diffraction (2003.) Oxford Diffraction LTD., Abingdon, Oxfordshire, UK.
- 104. G. M. Sheldrick, Acta Cryst. C, 71 (2015.), 3-8.
- 105. L. J. Farrugia, J. Appl. Crystallogr. 1999, 32, 837-838.
- 106. O. D. Rigaku, P.R.O. CrysAlis, Rigaku Oxford Diffraction Ltd. (2018.), Yarnton, Engleska.
- 107. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, J. Appl. Cryst., 42 (2009) 229–341.
- 108. C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van der Streek, J. Appl. Cryst., 39 (2006) 453–457.
- 109. CrystalExplorer (Version 3.1), S.K. Wolff, D.J. Grimwood, J.J. McKinnon, M.J. Turner,D. Jayatilaka, M.A. Spackman, University of Western Australia, 2012.
- 110. P. L. Domingo, B. Garcia, J. M. Leal, Can. J. Chem., 65 (1987) 583-589.

111. P. L. Domingo, B. Garcia, J. M. Leal, Can. J. Chem., 68 (1990) 228-235.

§8. DODATAK

	Ι	II	III	IV	
Molekulska formula	$C_{21}H_{15}FeCl_2N_9$	$C_{16}H_{15}Cl_2CoN_8O_2$	$C_{16}H_{15}Br_2CoN_8O_2$	$C_{16}H_{19}FeI_2N_8O_4$	
Relativna molekulska	520,15	481 19	570.11	697.03	
masa, $M_{\rm r}$		401,17	570,11	077,05	
Kristalni sustav	triklinski	triklinski	triklinski	triklinski	
Prostorna grupa	ΡĪ	ΡĪ	ΡĪ	ΡĪ	
Parametri jedinične će	elije	1			
a / Å	7,7431(17)	7,334(5)	7,7494(6)	9,5397(3)	
<i>b</i> / Å	8,522(2)	8,5541(5)	8,6170(5)	10,1319(3)	
<i>c</i> / Å	9,5452(17)	9,4938(5)	9,5833(6)	13,2303(4)	
lpha / °	75,807(19)	75,806(6)	88,762(5)	88,983(3)	
β /°	72,425(18)	72,615(5)	73,146(6)	88,146(3)	
γ/ °	64,71(2)	63,981(6)	63,887(7)	87,915(3)	
$V/ m \AA^3$	537,951	553,89(6)	545,74(7)	1277,09	
Broj formulskih jedinki u	1	1	1	2	
jediničnoj ćeliji, Z		1	1	2	
Računata gustoća,	1,606	1 497	1 735	1 821	
$D_{\rm calc}$ / g cm ⁻³		1,127	1,100	1,021	
Valna duljina zračenja,	0,71073	1.54184*	1.54184	0.71073	
$\lambda(\mathbf{M}_{0}K_{\alpha})$ / Å		1,0 1101	-,	0,72070	
<i>T /</i> K	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	
μ / mm ⁻¹	0,980	8,863	10,708	3,125	
F(000)	264	244	280	672	
Broj sakupljenih refleksa	4220	2094	1929	5543	
Broj utočnjavanih	138	285	142	323	
parametara		205	1 T2	525	
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0395	0,0380	0,0327	0,0459	
$wR(F^2)$	0,0631	0,1244	0,1244	0,1149	
Faktor slaganja, S	0,615	1,046	1,186	1,036	

Tablica D1. Opći kristalografski podaci analiziranih spojeva

	V	VI	VII	VIII
Molekulska formula	$C_{16}H_{18}CoI_2N_8O_4$	$C_{21}H_{20}FeCl_3N_9O_2$	$C_{16}H_{14}FeBr_2N_8O_2$	$C_{16}H_{19}FeI_2N_8O_4$
Relativna	699 11	592 65	565 99	697.03
molekulska masa, $M_{\rm r}$	077,11	572,05	505,57	0,7,00
Kristalni sustav	triklinski	trigonski	monoklinski	triklinski
Prostorna grupa	ΡĪ	R 3	$P 2_1/n$	ΡĪ
Parametri jedinič	éne ćelije	I	I	
a / Å	7,9225(4)	13,9376(7)	10,9094(6)	9,5397(3)
b / Å	9,0104(6)	13,9376(7)	7,8250(5)	10,1319(3)
c / Å	9,8548(6)	22,1170(12)	12,8620(6)	13,2303(4)
α/ °	107,928(6)	90	90	88,983(3)
β /°	91,559(4)	90	100,674(6)	88,146(3)
γ/°	106,014(5)	120	90	87,915(3)
$V/ m \AA^3$	628,50(7)	3720,77	1078,98	1277,09
Broj formulskih				
jedinki u jediničnoj	1	9	2	2
ćeliji, Z				
Računata gustoća,	1,818	1,515	1,634	1,821
$D_{\rm calc}$ / g cm ⁻³				
Valna duljina				
zračenja,	1,54184	0,71073	0,71073	0,71073
$\lambda(\mathbf{M}_{\mathbf{o}}K_{\mathbf{\alpha}})$ / Å				
<i>T /</i> K	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
μ / mm ⁻¹	24,566	0,931	4,419	3,125
F(000)	335	1746	518	672
Broj sakupljenih	303	1790	2273	5543
refleksa	200	1770	2273	0010
Broj utočnjavanih	2757	107	137	323
parametara				
$R[F^2>4\sigma(F^2)]$	0,0704	0,0544	0,0624	0,0459
$wR(F^2)$	0,1870	0,1377	0,1501	0,1149
Faktor slaganja, S	1,027	1,002	0,806	9,5397(3)

Tablica D1. (Nastavak) Opći kristalografski podaci analiziranih spojeva



Slika D1. ORTEP prikaz asimetrične jedinice spoja **I**, elipsoidi pomaka prikazani su na 50% razini vjerojatnosti.



Slika D6. ORTEP prikaz asimetrične jedinice spoja **II**, elipsoidi pomaka prikazani su na 50% razini vjerojatnosti.

xvii



Slika D7. ORTEP prikaz asimetrične jedinice spoja **III**, elipsoidi pomaka prikazani su na 50% razini vjerojatnosti.



Slika D2. ORTEP prikaz asimetrične jedinice spoja **IV**, elipsoidi pomaka prikazani su na 50% razini vjerojatnosti.



Slika D8. ORTEP prikaz asimetrične jedinice spoja **V**, elipsoidi pomaka prikazani su na 50% razini vjerojatnosti.



Slika D3. ORTEP prikaz asimetrične jedinice spoja **VI**, elipsoidi pomaka prikazani su na 50% razini vjerojatnosti.

xix

Diplomski rad



Slika D4. ORTEP prikaz asimetrične jedinice spoja **VII**, elipsoidi pomaka prikazani su na 50% razini vjerojatnosti.



Slika D5. ORTEP prikaz asimetrične jedinice spoja VIII, elipsoidi pomaka prikazani su na 50% razini vjerojatnosti.

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Nikola Jakupec Datum rođenja: 30. kolovoza 1997. Mjesto rođenja: Virovitica

Obrazovanje

20042012.	Osnovna škola Petra Preradovića, Pitomača				
20122016.	Graditeljska, prirodoslovna i rudarska škola, Varaždin				
20162019.	Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički	fakultet,			
	Sveučilište u Zagrebu, Zagreb				
20192021.	Diplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički	fakultet,			
	Sveučilište u Zagrebu, Zagreb				

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2017., 2018.	Otvoreni dan Kemijskog odsjeka
2019.	Dan i noć na PMF-u

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

- N. Jakupec, V. Stilinović, Halogen Bonding in Halogenopyridinium Hexacyanoferrates, The Twenty-Sixth Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting, Poreč, 2018, Book of Abstracts str. 28.
- 2. N. Jakupec, V. Stilinović, *Utjecaj halogenske veze u kokristalima heksacijanoferata i halogenpiridina*, 5. Simpozij studenata kemičara, Zagreb, 2018, Knjiga sažetaka str. 38.
- N. Jakupec, V. Stilinović, Halogen bonding in cocrystals of hexacyanoferric(III) acid and halogenopyridines, 27th Slovenian – Croatian Crystallographic Meeting, Rogaška slatina, 2019, Book of Abstracts str. 39.

- N. Jakupec, E. Uran, V. Stilinović, *Hydrogen bonding in cocrystals of organic bases* and hexacyanoferric(III) acid, 2nd Solid-State Science & Research Meeting, Zagreb, 2019, Book of Abstracts str. 94.
- E. Uran, N. Jakupec, V. Stilinović, Vodikove veze u solima piridinskih baza i heksacijanoželjezove(III) kiseline, 6. Simpozij studenata kemičara, Zagreb, 2019., Knjiga sažetaka str. 33.
- N. Jakupec, V Stilinović, Utjecaj halogenske veze na mreže heksacijanoferata(III) u halogenpiridinijevim solima, 6. Simpozij studenata kemičara, Zagreb, 2019., Knjiga sažetaka str. 34.
- N. Jakupec, E. Uran, V. Stilinović, *Raznovrsnost intermolekulskih interakcija u solima heksacijanoželjezove(III) kiseline i nekih supstituiranih piridina*, Supramolecular Chemistry 2019, Zagreb, 2019., Knjiga sažetaka str. 21.
- N. Jakupec, V. Stilinović, Halogenska veza u halogenpiridinijevim solima haksacijanoželjezove(III) kiseline, XIII. susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, 2020, Knjiga sažetaka str. 132.
- N. Jakupec, V. Stilinović, Halogen bonding in salts of ortho-halogenpyridines and hexacyanocobaltate(III) acid, 3rd Solid-State Science & Research Meeting, Zagreb, 2021, Book of Abstracts str. 78.

Publikacije

1. N. Jakupec, L. Fotović, V. Stilinović, CrystEngComm, 22 (2020) 8142-8150.