

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

POLIMERIZACIJA HALOGENIDNIH I
PSEUDOHALOGENIDNIH
KOMPLEKSA KADMIJA(II) S
IZONIAZIDOM I NIAZIDOM

Nives Matijaković
Nikolina Penić

Zagreb, 2015.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno–matematičkog fakulteta u Zagrebu pod vodstvom doc. dr. sc. Marijane Đaković i neposrednim voditeljstvom dr. sc. Borisa Marka Kukovca i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2014./2015.

Popis i objašnjenje kratica korištenih u radu

iso-nia - izoniazid

nia - niazid

EtOH - etanol

Sadržaj

1. UVOD	1
2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA	3
3. LITERATURNI PREGLED	5
3.1. Koordinacijski polimeri	6
3.1.1. Koordinacijski i supramolekulski polimeri.....	7
3.1.2. Metalo–organske mreže.....	8
3.1.3. Klasifikacija koordinacijskih spojeva.....	9
3.1.4. Primjena koordinacijskih polimera.....	11
3.2. Koordinacijska kemija kadmija	12
3.2.1. Halogenidi i pseudohalogenidi kao ligandi.....	13
3.3. Pregled postojećih monomernih i polimernih kompleksnih struktura kadmijevih halogenida i pseudohalogenida s piridinskim ligandima	14
3.3.1. Strukture kompleksa kadmijevog(II) klorida s <i>meta</i> supstituiranim piridinskim ligandima.....	15
3.3.2. Strukture kompleksa kadmijevog(II) bromida s <i>meta</i> supstituiranim piridinskim ligandima.....	17
3.3.3. Strukture kompleksa kadmijevog(II) jodida s <i>meta</i> supstituiranim piridinskim ligandima.....	19
3.3.4. Strukture kompleksa kadmijevog(II) tiocijanata s <i>meta</i> supstituiranim piridinskim ligandima.....	21
3.3.5. Strukture kompleksa kadmija(II) s <i>para</i> supstituiranim piridinskim ligandima.....	25
3.4. Mehanokemijska sinteza	27
4. MATERIJALI I METODE	28
Opće napomene.....	29
4.1. Sinteza kompleksa	30
4.1.1. $[\text{CdCl}_2(\text{izo-nia})]_n$ (1).....	30
4.1.2. $[\text{CdBr}_2(\text{izo-nia})]_n$ (2).....	30
4.1.3. $[\text{CdI}_2(\text{izo-nia})]_n$ (3).....	30
4.1.4. $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{izo-nia})_2]_n$ (4).....	30
4.1.5. $[\text{CdCl}_2(\text{nia})]_n$ (5).....	31
4.1.6. $[\text{CdBr}_2(\text{nia})]_n$ (6).....	31
4.1.7. $[\text{CdI}_2(\text{nia})]_n$ (7).....	31
4.1.8. $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{nia})]_n$ (8).....	31
4.2. Kristalizacija kompleksa	32

4.2.1. Kristalizacija $[\text{CdCl}_2(\text{izo-nia})]_n$ (1) tekućinskom difuzijom	33
4.2.2. Kristalizacija $[\text{CdBr}_2(\text{izo-nia})]_n$ (2) tekućinskom difuzijom.....	33
4.2.3. Kristalizacija $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{izo-nia})_2]_n$ (4) tekućinskom difuzijom	33
4.2.4. Kristalizacija $[\text{CdI}_2(\text{nia})]_n$ (7) tekućinskom difuzijom.....	34
4.2.5. Kristalizacija $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{nia})]_n$ (8) tekućinskom difuzijom.....	34
4.3. Mehanokemijska sinteza.....	37
4.4. Analiza Hiershfieldovih površina.....	38
5. REZULTATI I RASPRAVA	39
5.1. Analiza kristalografskih podataka.....	40
5.1.1. Kristalna struktura spoja $[\text{CdCl}_2(\text{iso-nia})]_n$ (1)	40
5.1.2. Kristalna struktura spoja $[\text{CdBr}_2(\text{iso-nia})]_n$ (2).....	42
5.1.3. Kristalna struktura spoja $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{iso-nia})_2]_n$ (4)	45
5.1.4. Kristalna struktura spoja $[\text{CdI}_2(\text{nia})]_n$ (7).....	48
5.1.5. Kristalna struktura spoja $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{nia})]_n$ (8).....	51
5.2. Infracrvena spektroskopija kadmijevih kompleksa.....	54
5.3. Infracrvena spektroskopija uzoraka mehanokemijske sinteze	55
5.4. Difraktogrami praha kadmijevih(II) kompleksa s piridinskim ligandima	56
5.5. Topljivost kompleksa	57
6. ZAKLJUČAK	60
7. LITERATURNI VRELA	63
8. ZAHVALE	65
9. PRILOZI	67
10.1. IR spektri kadmija(II) s piridinskim ligandima	68
10.2. Difraktogrami praha	76
10.3. Kristalografske tablice	80
10. SAŽETAK	89
11. ABSTRACT	91
12. ŽIVOTOPISI	93

1. UVOD

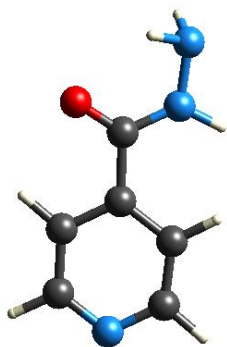
U području anorganske kemije i kristalnom inženjerstvu u zadnjih 15 godina intenzivno se istražuju koordinacijski polimeri i metalo–organske mreže. Koordinacijski spojevi s jednodimenzionalnom polimernom strukturom su dugo bili istraživani kao materijali željenih svojstava.

Začetak istraživanja jednodimenzionalnih koordinacijskih polimera seže u razdoblje prije tridesetak godina kada je profesor John C. Bailar povukao analogiju između organskih polimera i klase anorganskih koordinacijskih spojeva koje je nazvao „koordinacijskim polimerima“. Od tada jednodimenzionalni koordinacijski polimeri se počinju intenzivno istraživati kao materijali za nove tehnologije. Nadalje, električna, optička i magnetska svojstva koordinacijskih polimera rezultat su njihove molekulske i kristalne strukture. Koordinacijski polimeri nalaze primjenu kao feromagnetici, feroelektrici, nelinearni optički materijali drugo.¹

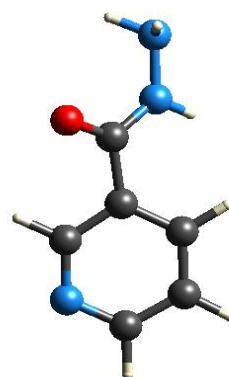
2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA

Cilj ovog rada je sinteza i karakterizacija novih halogenidnih i pseudohalogenidnih kompleksa kadmija(II) s izoniazidom i niazidom kao ligandima u svrhu proučavanja međumolekulskih interakcija u kristalnim strukturama priređenih spojeva.

Specifični ciljevi rada su proučavanje utjecaja liganada na dimenzionalnost kompleksa kadmija(II) kao i proučavanje čimbenika koji utječu na nastajanje polimernih vrsta.



Slika 1. Isoniazid (iso-nia)



Slika 2. Niazid (nia)

Pretpostavka je da će atomi kadmija biti koordinirani s izoniazidom ili niazidom u jednom smjeru, a drugom smjeru halogenidnim ili pseudohalogenidnim ionima stvarajući 2D koordinacijske polimere.

Također, očekuje se da će dvodimenzijski i trodimenzijski koordinacijski polimeri nastati povezivanjem preko halogenida ili pseudohalogenida uključenih u međumolekulske interakcije.

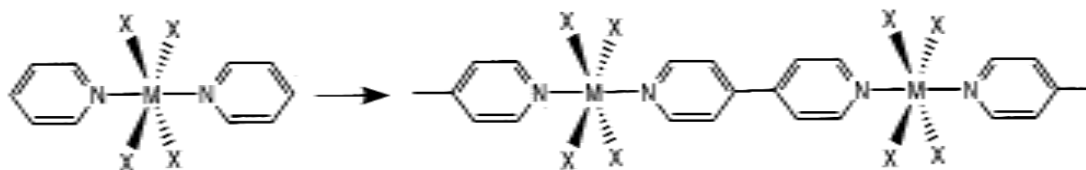
3. LITERATURNI PREGLED

3.1. Koordinacijski polimeri

Koordinacijski polimeri su podskupina velike i raznolike klase spojeva koje nazivamo koordinacijskim spojevima ili kompleksnim spojevima metala.

Koordinacijski spojevi mogu biti neutralni kao što je npr. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$, u kojem su naboji unutar metalnog centralnog iona i aniona uravnoteženi. Također, koordinacijski spoj može biti prisutan i u ionskom obliku, kao npr. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. U tom slučaju će naboj biti kompenziran dodatnim ionom (tzv. protuionom). U oba slučaja, koordinacijski spoj je molekulska jedinica, dok specifično, površina koordinacijskog kompleksa topološki odgovara sferi.

Nadalje, ako ligand sadrži više od jednog donorskog atoma te premošćuje susjedne metalne katione tako tvoreći beskonačne lančaste strukture tada taj koordinacijski kompleks nazivamo koordinacijskim polimerom. Premošćujući ligandi često se nazivaju se i linkerima, poglavito u slučajevima kada premošćuju metalne centre u više dimenzija (2D ili 3D). Pojam koordinacijskog polimera uveo je J. C. Bailar 1964. godine kao beskonačan niz koordinacijskih kompleksa u kojima su metalni ioni premošćeni multidentantnim ligandima. Ovisno o broju donorskih atoma liganada i samoj prirodi metalnog iona, koordinacijski polimeri mogu biti jednodimenzijaki, dvodimenzijski (2D sojevi), trodimenzijski (metalo-organske mreže).²

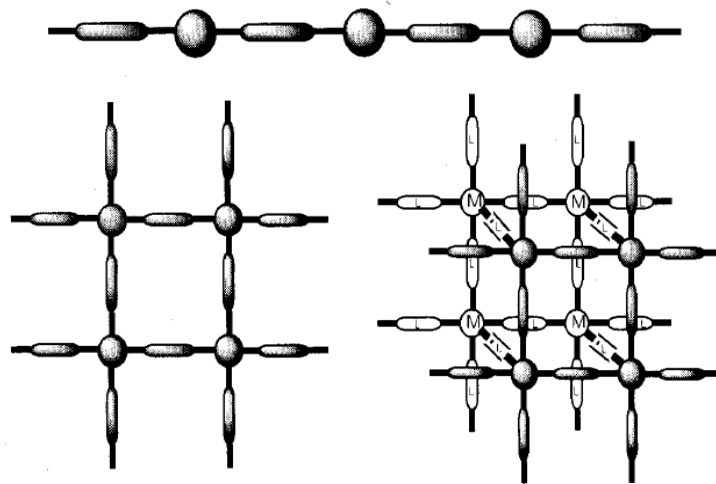


Slika 3. Nastajanje koordinacijskog polimera gdje je X terminalni ligand

3.1.1. Koordinacijski i supramolekulski polimeri

U literaturi se često pod pojmom koordinacijski polimeri uz koordinacijske polimere, spojeve kod kojih su polimerne jedinice povezane samo kovalentnom vezom, nalaze i supramolekulski polimeri, tj. spojevi kod kojih su polimerne vrste međusobno povezane vodikovim vezama u polimere više dimenzionalnosti (2D ili 3D). Od važnosti je uočiti razliku između te dvije klase spojeva. Kod koordinacijskih polimera, koordinacijske (kovalentne) veze su najjače veze unutar te strukture, dok slabije, međumolekulske interakcije imaju bitno manju ulogu i ne bi trebale odlučivati o dimenzionalnosti polimernog spoja.

Prilikom definiranja dimenzionalnosti koordinacijskih polimera, potrebno je dakle uzeti u obzir samo koordinacijske veze iz kojih proizlazi povezanost monomernih jedinica koje tako tvore koordinacijski polimer. Kao primjer supramolekulskog polimera može se navesti jednodimenzionalni polimer koji se dalje vodikovim vezama povezuje u dvodimenzijske slojeve. Takva struktura nije dvodimenzijski polimer nego jednodimenzijski koordinacijski polimer povezan vodikovim vezama.²

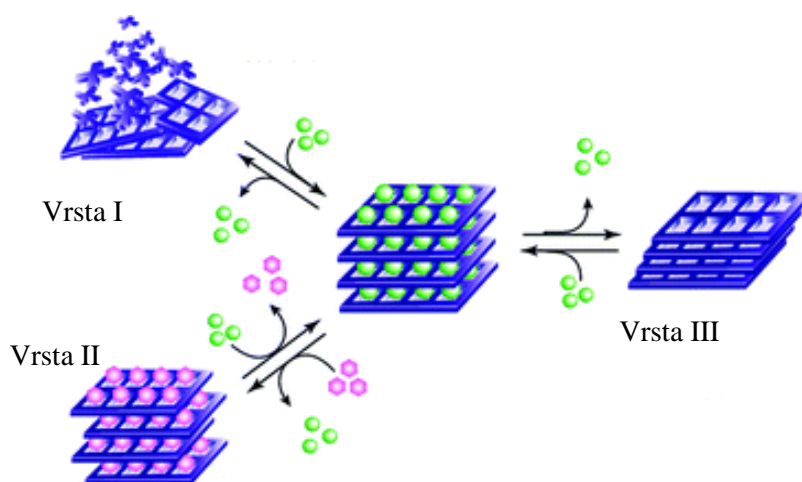


Slika 4. Koordinacijski polimeri različitih dimenzionalnosti

3.1.2. Metalo-organske mreže

Metalno-organska mreža (eng. *metal – organic framework*, MOF) je termin koji se u literaturi uglavnom primjenjuje za trodimenzijske (3D) koordinacijske polimere. Jedno od važnijih svojstava metalno-organskih mreža jest njihova poroznost. Takve porozne kristalinične tvari imaju svoju primjenu kao spremnici plinova ili tekućina te sudjeluju u izmjeni iona, heterogenoj katalizi i drugo. Karakteristike takvih kristalnih polimernih struktura ovisi o ostvarenim šupljinama i kanalima unutar same strukture.

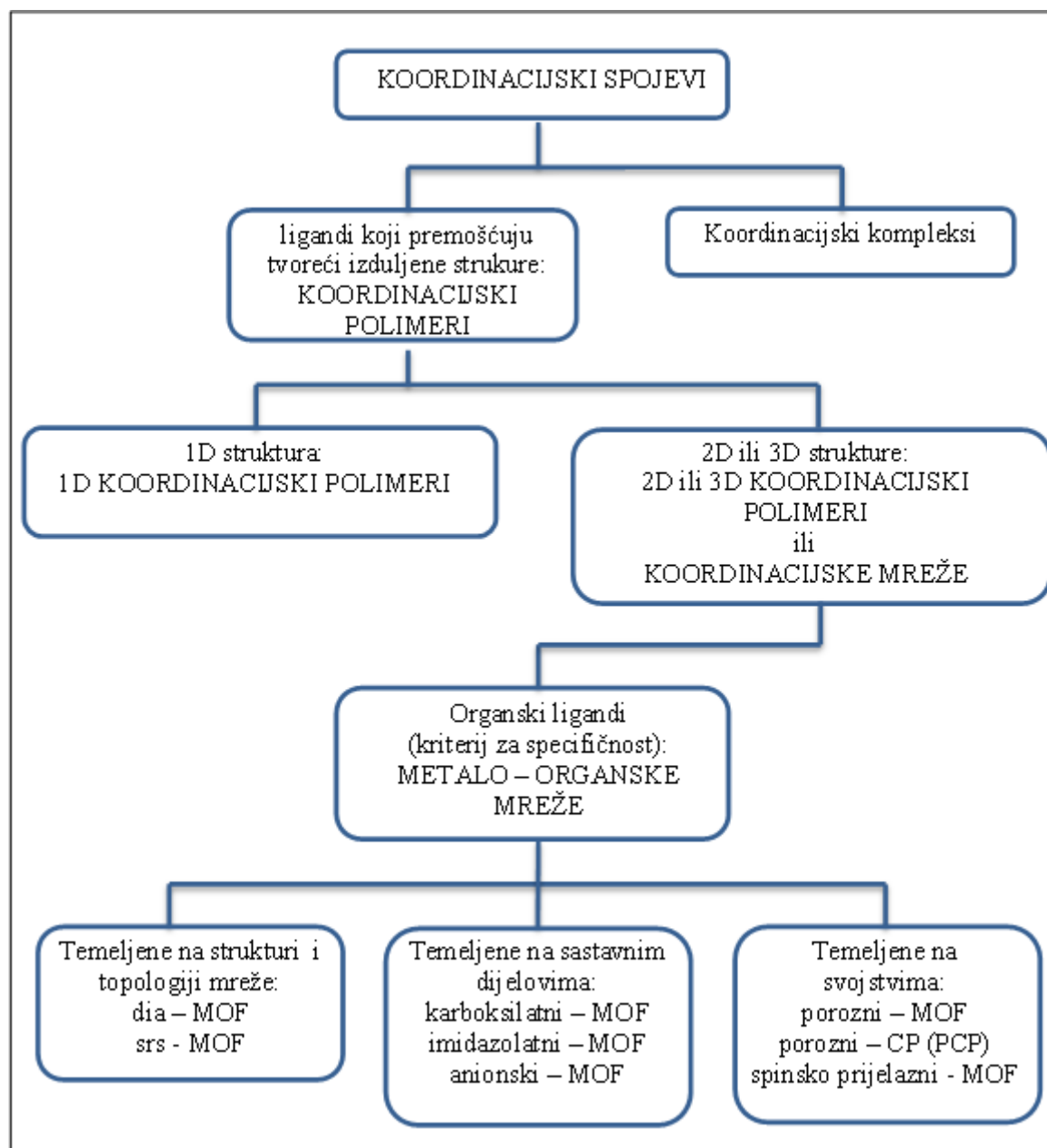
Metalno-organske mreže se klasificiraju na tri vrste (slika 5). Vrsta I (prva generacija) je vrsta metalno-organskih mreža u kojima se poroznost ne može održati bez molekula unutar šupljina te uklanjanjem tih molekula struktura metalno-organskih mreža se narušava. Za razliku od strukture vrste I, struktura vrste II (druga generacija) metalno-organskih mreža je postojana te poroznost same metalno-organske mreže ostaje očuvana unatoč uklanjanju molekula iz šupljina. Uklanjanje molekula iz šupljina se događa reverzibilno bez narušavanja poroznosti i same strukture metalno-organske mreže. Strukture treće generacije metalno-organskih mreža (vrsta III) su vrlo fleksibilne i dinamične te reagiraju na vanjske podražaje kao što su utjecaj svjetla, električnog polja te molekula koje ulaze i izlaze u šupljine strukture. Pod djelovanjem vanjskih utjecaja, pore i kanali metalno-organskih mreža treće generacije se također mijenjaju reverzibilno bez narušavanja strukture. Prva i druga generacija poroznih koordinacijskih polimera su vrlo slične.³



Slika 5. Generacije metalno-organskih mreža; vrsta I, vrsta II i vrsta III

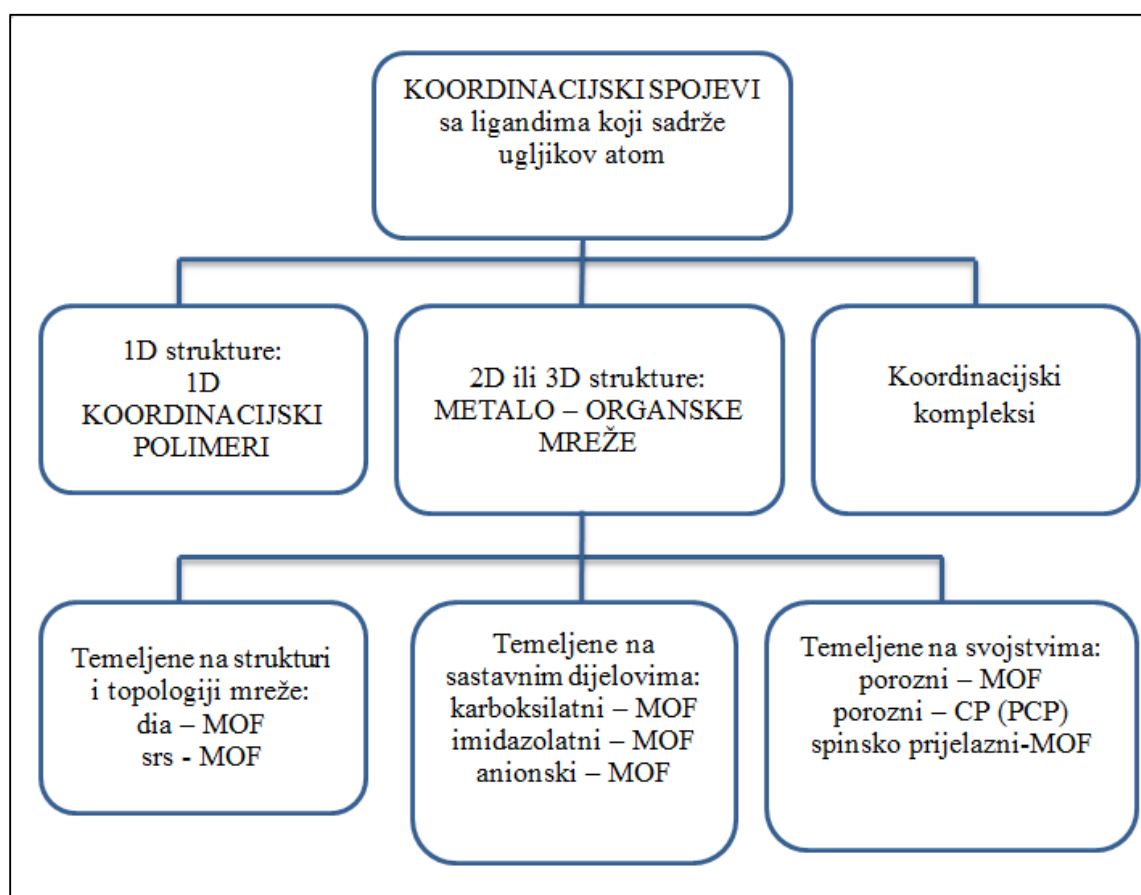
3.1.3. Klasifikacija koordinacijskih spojeva

U različitoj literaturi se često poistovjećuju pojmovi „koordinacijski polimeri“ i „metalo-organske mreže“. Postoje dvije podjele koordinacijskih mreža (slika 6 i 7). U prvoj podjeli se metalo-organske mreže vode kao podskupina koordinacijskih polimera.⁴ Takva podjela je prikazana na slici 6.



Slika 6.: Prva podjela koordinacijskih spojeva⁴

Druga podjela koordinacijskih spojeva izbjegava uvođenje novih pojmova (tj. koordinacijske mreže) na način da se usvoji definicija širokog opsega metalo-organskih mreža kao što je „bilo koji sustav koji tvori 2D ili 3D mreže s prenosnim ligandima koji sadrže ugljikov atom tvoreći mononuklearne, polinuklearne ili 1D koordinirane jedinice.“⁴ U drugoj podjeli koordinacijski spojevi se dijele na koordinacijske komplekse, 1D koordinacijske polimere, 2D ili 3D koordinacijske strukture (slika 7.), za razliku od prve podjele u kojoj su 1D, 2D i 3D strukture podskupina koordinacijskih polimera.



Slika 7.: Druga podjela koordinacijskih spojeva⁴

3.1.4. Primjena koordinacijskih polimera

Koordinacijski polimeri imaju vrlo široku primjenu. Različite primjene se temelje na fizikalnim i kemijskim svojstvima koordinacijskih polimera. Jedan od glavnih ciljeva kristalnog inženjerstva je dobivanje željenih svojstava temeljenih na različitom povezivanju i pakiranju molekula. Koordinacijski polimeri imaju primjenu kao feromagnetici, feroelektrici, kemijski senzori, nelinearni optički materijali, luminescentni materijali i drugo.²

Magnetizam je svojstvo molekule koje ovisi o jakim interakcijama u sve tri dimenzije. Jake koordinacijske veze imaju više utjecaja na magnetičnost od ostalih međumolekulskih veza. Upravo zbog toga se istražuju koordinacijski polimeri koji sadrže metalne ione sa nesparenim *d* i *f* elektronima. Magnetska svojstva se dijele prema niskospinskim i visokospinskim stanjima metalnog centra koordinacijskih polimera, na temelju kojih može doći do spinskog prijelaza (SCO – spin crossover). Da bi uopće došlo do spinskih prijelaza, potrebno je vanjsko pobuđenje. Ova pojava ima veliku primjenu u čipovima i elektronici.

Koordinacijski polimeri, uključujući i metalo-organske mreže, pokazuju svojstva poput luminescencije koja se temelji na metalu, emisije temeljene na ligandu i scintilacije (stvaranje fotona vidljive svjetlosti pod utjecajem ionizirajućeg zračenja). Neka od ovih svojstava nisu do sada izučavana na koordinacijskim polimerima u jednakoj mjeri kao na metalo-organskim mrežama zbog njihove poroznosti. Pore metalo-organskih mreža su najčešće ispunjene molekulama koje se nalaze u neposrednoj blizini luminescentnih centara. Svojstva emisije će također ovisiti o molekulama koja ispunjavaju šupljine metalo-organskih mreža što će dovesti do promjena u valnim duljinama, intenzitetu, ili čak može doći do nastajanja pobuđenih mreža koje su izgrađenih od monomernih jedinki u pobuđenom i osnovnom stanju. S obzirom na čvrstoću metalo-organskih mreža koje sadrže ligande vezane na metalne centre na različite načine nego što je to kod slobodnih kompleksa u otopinama može se promatrati kvantna učinkovitost, odnosno pojava fluorescencije.²

3.2. Koordinacijska kemija kadmija

Elektronska struktura kadmija u osnovnom stanju je $5d^{10}6s^2$. Upravo zbog popunjene d ljuske ne dolazi do stabilizacije ligandnog polja.

Koordinacijska kemija kadmija(II) je vrlo raznolika. Jake interakcije kadmija(II) sa S^{2-} i HS^- anionima vode do stvaranja jako stabilnih kompleksa. Kadmij(II) tvori kompleksne spojeve različite dimenzionalnosti, od jednostavnih monomernih kompleksa (0D) do kompleksnijih 1D, 2D, 3D polimernih struktura zanimljivih svojstava. Koordinacijski brojevi koje nalazimo kod kadmija(II) su 4, 5, 6 i 7. Koordinacijski broj 4 kadmija je uočen u spojevima CdX_4^{2-} . U otopinama, CdX_4^{2-} anioni monomerni te je kadmijev(II) ion tetrakoordiniran halogenidnim ionima. Većina kompleksa CdX_2L_2 pokazuje koordinacijski broj veći od 4 do kojeg dolazi zbog velike tendencije kadmijevog(II) kationa kolimerizaciji.

Koordinacijski broj 5 nalazimo kod kadmijevog(II) kationa u kompleksu $CdCl_5^{3-}$. Kadmij(II) u većini svojih kompleksa ima koordinacijski broj 6, kao što su npr. $[Cd(H_2O)_6]^{2+}$, $[Cd(acac)_2]$ i $[Cd(acac)_3]^-$. U čvrstom stanju, halogenidni kompleksi kadmija(II) s neutralnim ligandima, CdX_2L_2 , najčešće imaju koordinacijski broj 6.

Koordinacijska kemija kadmija(II) bliža je koordinacijskoj kemiji žive(II) nego cinka(II).⁵

3.2.1. Halogenidi i pseudohalogenidi kao ligandi

Halogenidni ioni, F^- , Cl^- , Br^- , I^- , čija polarizabilnost raste od fluoridnog iona do jodidnog iona, dobri su ligandi u koordinacijskoj kemiji kadmija(II). Upravo zbog toga što je jodidni ion najpolarizabilniji, on je ujedno i najjači nukleofil za metalne centre nižih oksidacijskih stanja. Fluoridni ion općenito nije dobar ligand osim za metalne centre viših oksidacijskih stanja. Razlog tome je njegova velika elektronegativnost, nemogućnost da donira dio svoje elektronske gustoće metalnom centru nižeg oksidacijskog stanja. Halogenidi su anionski donori koji općenito doniraju dva elektrona centralnom metalnom ionu. Upravo zbog svoje dosta visoke elektronegativnosti, halogenidni ligandi nisu dobri kao σ -donorni ligandi. Iako se zbog svojih kemijskih svojstava mogu ponašati kao π -donorni ligandi njihova visoka elektronegativnost ih ograničava na jednostavne $2e^-$ -donorne ligande.

Pseudohalogenidni ioni po svojoj su kemiji slični halogenidnim ionima po čemu su i dobili ime. Pseudohalogenidi često zamjenjuju halogenide u određenim vrstama kemijskih spojeva. Neke od pseudohalogenidnih skupina su cijanidna, cijanatna, tiocijanatna i azidna skupina. Prisutnost dvostruke ili trostruke veze u pseudohalogenidima ne utječe na njihovo kemijsko ponašanje.

3.3. Pregled postojećih monomernih i polimernih kompleksnih struktura kadmijevih halogenida i pseudohalogenida s piridinskim ligandima

Pretragom CSD baze pronađene su strukture kadmijevih halogenida i pseudohalogenida s različitim ligandima.⁶ Ligandi od interesa u ovom istraživanju su piridin i piridinski derivati sa skupinama vezanim u *meta* i *para* položaju, kao što su klor, brom, jod te hidroksilna, metilna i amino skupina. Pronađene strukture kadmijevih(II) spojeva s navedenim ligandima te pripadajuća im CSD oznaka (*refcode*) nalaze se u tablicama 1, 2, 3, 4, 5 i 6.

Pretraga baza pokazala je da su kompleksni spojevi kadmija(II) s navedenim ligandima ili polimerni ili monomerni. Potrebno je prokomentirati postojeće strukture te utvrditi moguće razloge postojanja monomernih, odnosno polimernih struktura. Strukture su polimerne za pronađene komplekse kadmijevog(II) klorida s piridinskim ligandima (piridin (**L1**), 3-kloropiridin (**L2**), 3-bromopiridin (**L3**) i 3-metilpiridin (**L4**)), dok monomerni spoj nastaje samo s piridinskim ligandom 3-aminopiridinom (**L5**) (tablica 1).

Strukture kadmijevog(II) bromida sa svim ligandima **L1**, **L2**, **L3** i **L4** su polimerne (tablica 2). Također, pretragom baze pronađene su dvije polimerne i dvije monomerni strukture kompleksa kadmijevog jodida s piridinskim ligandima (tablica 3). Spojevi kadmijevog(II) tiocijanata s ligandima **L1**, **L2**, **L3** daju polimere i monomere (tablica 4), a s ligandima **L4** i **L5** daju isključivo polimere (tablica 5).

Također, kao što je spomenuto, pretragom baze pronađeni su i kadmijevi(II) kompleksi s derivatima piridina u kojima su skupine vezane u *trans* položaju u odnosu na piridinski dušikov atom (tablica 6). Pretragom su pronađene strukture s ligandom 4-bromopiridinom (**L6**) i 4-metilpiridinom (**L7**). Strukture s 3-jodopiridinom, 3-hidroksipiridinom, 4-koropiridinom, 4-aminopiridinom, 4-jodopiridinom i 4-hidroksipiridinom nisu pronađene.

3.3.1. Strukture kompleksa kadmijevog(II) klorida s *meta* supstituiranim piridinskim ligandima

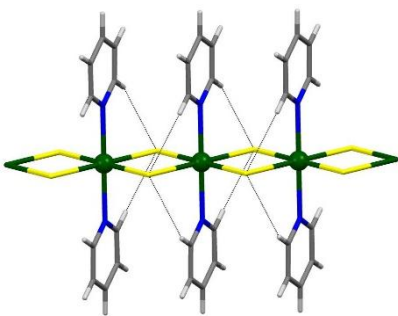
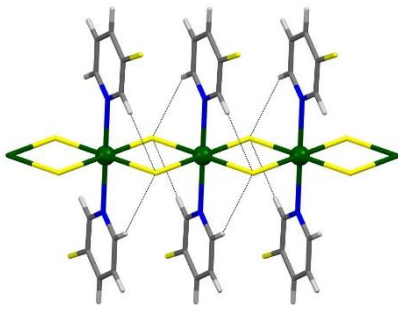
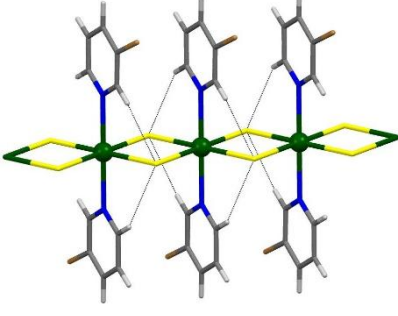
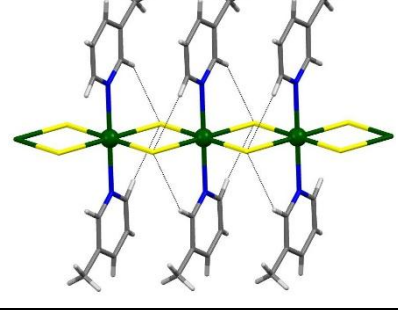
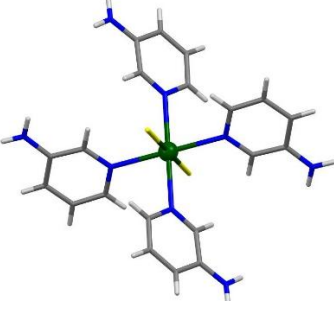
Pretragom baze Cambridge Structural Database (CSD) pronađeni su kompleksi kadmijeva(II) bromida s *meta* supstituiranim piridinskim derivatima. U bazi su pronađeni kompleksi s piridinom (**L1**), 3-kloropiridinom (**L2**), 3-bromopiridinom (**L3**), 3-metilpiridinom (**L4**) i 3-aminopiridinom (**L5**). Njihove strukture prikazane su u tablici 1.

U polimernim kompleksima $[\text{CdCl}_2(\text{L})_2]_n$ kadmijevi(II) kationi premošteni su s dva kloridna aniona i stvaraju jednodimenzijski polimerni lanac (tablica 1). Kadmijevi(II) kationi unutar 1D polimernog lanca dodatno su koordinirani s dvije molekule liganda (piridin (**L1**), 3-klorpiridin (**L2**), 3-brompiridin (**L3**), 3-metilpiridin (**L4**)).

U svim polimernim kompleksima unutar 1D lanca zamijećene su C–H \cdots Cl vodikove veze za koje se pretpostavlja da su odgovorne za stabilizaciju polimerne vrste. U kompleksu $[\text{CdCl}_2(\text{L1})_2]_n$ 1D polimerni lanci međusobno se povezuju preko C–H \cdots Cl i C–H \cdots π interakcija, dok se u kompleksu $[\text{CdCl}_2(\text{L2})_2]_n$ polimerni lanci se povezuju samo preko C–H \cdots Cl vodikovih veza. Jednodimenzijski polimerni lanci u kompleksu $[\text{CdCl}_2(\text{L4})_2]_n$ međusobno se povezuju pomoću C–H \cdots π interakcija. U kompleksu $[\text{CdCl}_2(\text{L3})_2]_n$ 1D lanci se povezuju preko C–Br \cdots Cl halogenske veze te preko C–H \cdots Br i C–H \cdots Cl vodikove veze. Halogenske veze pojavljuju se u jednom kompleksu kadmijevog(II) klorida.

Reakcijom kadmijevog(II) klorida i 3-aminopiridina (**L5**) nastaje monomerni kompleks $[\text{CdCl}_2(\text{L5})_4]$ (tablica 1). U tom kompleksu kadmijevi(II) kationi oktaedarski su koordinirani s dva kloridna aniona i četiri molekule liganda **L5**. Monomerne jedinice međusobno se povezuju preko N–H \cdots Cl i N–H \cdots π interakcija.

Tablica 1. Strukture kompleksa kadmijevog(II) klorida s piridinskim ligandima iz CSD baze⁶

	CdCl ₂	
Piridin (L1)		[CdCl ₂ (L1) ₂] _n CDPYCL
3-kloropiridin (L2)		[CdCl ₂ (L2) ₂] _n IPAYED
3-bromopiridin (L3)		[CdCl ₂ (L3) ₂] _n IPAYUT
3-metilpiridin (L4)		[CdCl ₂ (L4) ₂] _n BASQOC
3-aminopiridin (L5)		[CdCl ₂ (L5) ₄] LAJXAW

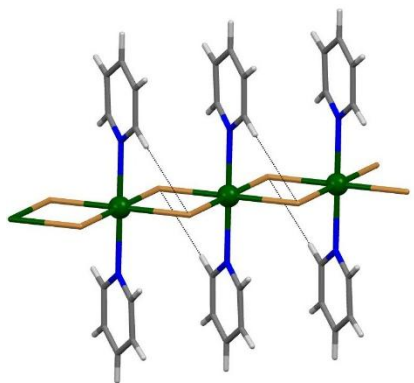
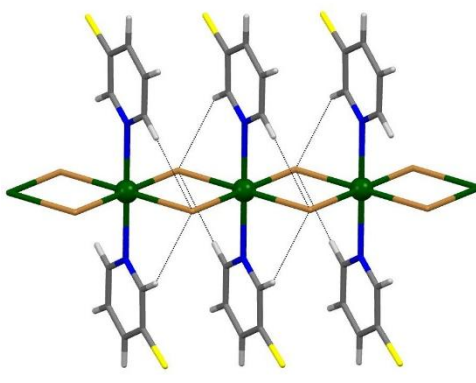
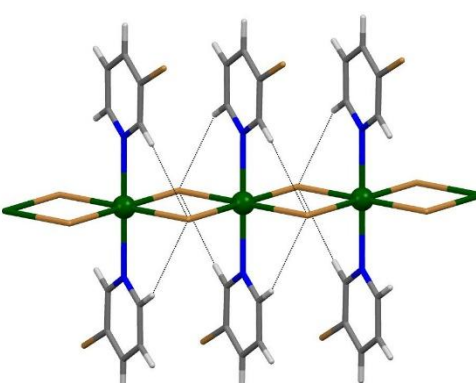
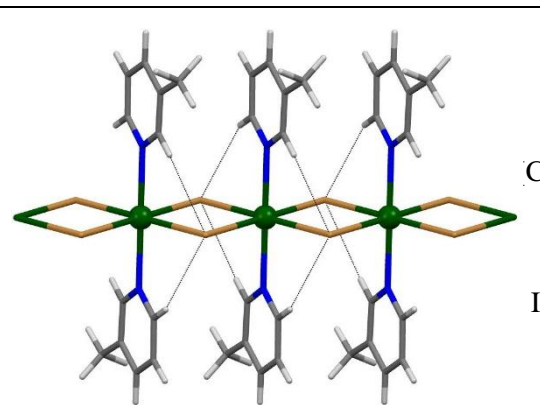
3.3.2. Strukture kompleksa kadmijevog(II) bromida s *meta* supstituiranim piridinskim ligandima

Pretragom baze Cambridge Structural Database (CSD) pronađeni su kompleksi kadmijevog(II) bromida s *meta* supstituiranim piridinskim derivatima. U bazi su pronađeni kompleksi s piridinom (**L1**), 3-klorpiridinom (**L2**), 3-brompiridinom (**L3**), 3-metilpiridinom (**L4**) i 3-aminopiridinom (**L5**). Njihove strukture prikazane su u tablici 2.

Sve strukture kompleksa kadmijevog(II) bromida s piridinskim ligandima su polimerne (tablica 2). U kompleksima kadmijevi(II) kationi premošteni su s dva bromidna aniona i tvore jednodimenzijski polimerni lanac. Unutar jednodimenzijskih polimernih lanaca kadmijevi(II) kationi dodatno su koordinirani s dvije molekule liganda (**L1**, **L2**, **L3** i **L4**). Također, unutar 1D polimernih lanaca zamijećene su C–H...Br vodikove veze za koje se ovdje pretpostavlja da znatnije doprinose stabilizaciji polimerne vrste.

U kompleksu $[\text{CdBr}_2(\text{L1})_2]_n$ i $[\text{CdBr}_2(\text{L4})_2]_n$ jednodimenzijski polimerni lanci međusobno se povezuju preko C–H...Br vodikovih veza. Jednodimenzijski lanci kompleksa $[\text{CdBr}_2(\text{L2})_2]_n$ se osim preko C–H...Br vodikovih veza međusobno povezuju i preko C–Cl...S halogenskih veza, dok se u kompleksu $[\text{CdBr}_2(\text{L3})_2]_n$ 1D lanci povezuju preko C–H...Br vodikovih veza i preko C–Br...S halogenskih veza. Struktura kompleksa kadmijeva bromida s 3-aminopiridinom nije pronađena u CSD bazi.

Tablica 2. Strukture kompleksa kadmijevog(II) bromida s piridinskim ligandima iz CSD baze⁶

	CdBr_2
Piridin (L1)	 <p style="text-align: right;">$[\text{CdBr}_2(\text{L1})_2]_n$ PYCDBR</p>
3-kloropiridin (L2)	 <p style="text-align: right;">$[\text{CdBr}_2(\text{L2})_2]_n$ IPAYIH</p>
3-bromopiridin (L3)	 <p style="text-align: right;">$[\text{CdBr}_2(\text{L3})_2]_n$ IPAZAA</p>
3-metilpiridin (L4)	 <p style="text-align: right;">$\text{CdBr}_2(\text{L4})_2]_n$ IPAZOO</p>
3-aminopiridin(L5)	-

3.3.3. Strukture kompleksa kadmijevog(II) jodida s *meta* supstituiranim piridinskim ligandima

Pretragom baze Cambridge Structural Database (CSD) ustanovljeno je da su kompleksi kadmijevog(II) jodida s *meta* supstituiranim piridinskim derivatima do sada istraženi. U bazi su pronađeni kompleksi s piridinom (**L1**), 3-klorpiridinom (**L2**), 3-brompiridinom (**L3**) i 3-metilpiridinom (**L4**). Njihove strukture prikazane su u tablici 3.

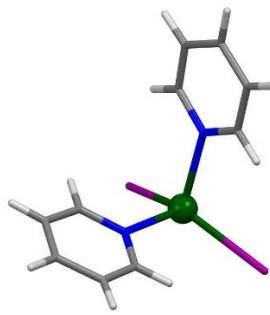
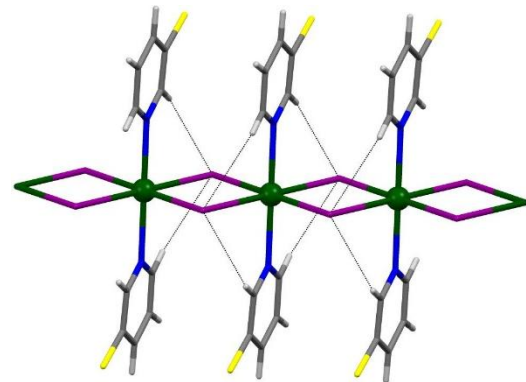
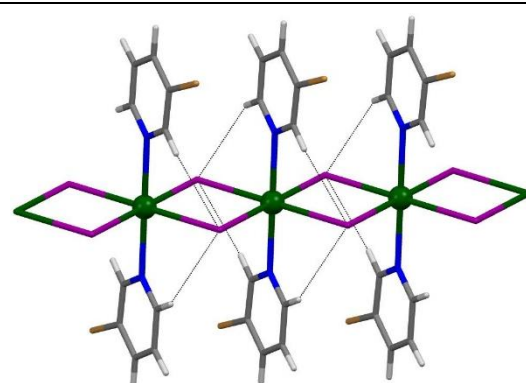
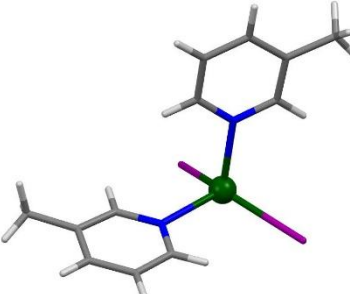
Kadmijev jodid s piridinom (**L1**) i 3-metilpiridinom (**L4**) daje monomerne spojeve opće formule $[CdI_2(L)_2]$ (tablica 3). U oba kompleksa kadmijevi(II) kationi koordinirani su s dva aniona joda i dvije molekule liganda (**L1** i **L4**). Unutar kompleksa $[CdI_2(L1)_2]$ i $[CdI_2(L4)_2]$ monomerne jedinice međusobno se povezuju preko C–H⋯I i C–H⋯π interakcija.

Strukture kadmijeva jodida s 3-klorpiridinom (**L2**) i 3-brompiridinom (**L3**) su polimerne (tablica 3). U oba kompleksa kadmijevi(II) kationi premošteni su s dva aniona joda i tvore jednodimenzijski polimerni lanac. Unutar 1D lanca kadmijevi(II) kationi dodatno su koordinirani s dvije molekule liganda (**L2** i **L3**). Također, unutar 1D lanaca oba kompleksa prisutne su C–H⋯I vodikove veze koje doprinose stabilizaciji polimerne vrste.

Jednodimenzijski polimerni lanci u kompleksu $[CdI_2(L2)_2]_n$ povezuju se preko C–H⋯I vodikove veze i C–Cl⋯I halogenske veze. U kompleksu $[CdI_2(L3)_2]_n$ 1D lanci povezani su preko C–H⋯I vodikovih veza i C–Br⋯I halogenskih veza. Struktura spoja s ligandom **L5** do sada nije objavljena.

Polimerne strukture kadmija(II) s jodidnim ionima ne nastaju s nesupstituiranim piridinom i 3-metilpiridinom zbog veličine jodidnog aniona. Također, navedeni ligandi nemaju polarizabilne atome na periferiji te H⋯H, C⋯H ili C⋯C interakcije nisu dovoljne za stabilizaciju polimerne strukture. S druge strane piridinski derivati s vezanim halogenskim skupinama doprinose stabilizaciji pa su kompleksi s jodidnim anionima polimerni⁷.

Tablica 3. Strukture kompleksa kadmijevog(II) jodida s piridinskim ligandima iz CSD baze⁶

	CdI ₂	
Piridin (L1)		<p>[CdI₂(L1)₂] IPAYAZ</p>
3-klorpiridin (L2)		<p>[CdI₂(L2)₂]_n IPAYON</p>
3-brompiridin (L3)		<p>CdI₂(L3)₂]_n IPAZEE</p>
3-metilpiridin (L4)		<p>[CdI₂(L4)₂] IPEBAG</p>
3-aminopiridin (L5)	-	

3.3.4. Strukture kompleksa kadmijevog(II) tiocijanata s *meta* supstituiranim piridinskim ligandima

Pretragom baze Cambridge Structural Database (CSD) ustanovljeno je da su tiocijanatni kompleksi kadmija(II) s *meta* supstituiranim piridinskim derivatima u velikoj mjeri istraženi. U bazi su pronađeni kompleksi s piridinom (**L1**), 3-klorpiridinom (**L2**), 3-brompiridinom (**L3**), 3-metilpiridinom (**L4**) i 3-aminopiridinom (**L5**). Njihove strukture prikazane su tablici u 4 i 5. Spojevi kadmijevog(II) tiocijanata i piridinskih liganda postoje kao monomeri $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{L})_4]$ ali i kao polimeri $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{L})_2]_n$. U monomernim kompleksima kadmijevi(II) kationi koordinirani su s dva tiocijanatna aniona i četiri molekule liganda (**L1**, **L2** i **L3**). U polimernim kompleksima kadmijevi(II) kationi premošteni su preko dva tiocijanatna aniona i tvore jednodimenzijski polimerni lanac. Unutar 1D lanca kadmijevi(II) kationi dodatno su koordinirani s dvije molekule liganda (**L1**, **L2** i **L3**). U kompleksima s ligandima **L2** i **L3** unutar 1D polimernih lanaca zamijećene su C–H \cdots S vodikove.

U kompleksu $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{L1})_2]_n$ jednodimenzijski polimerni lanci međusobno su povezani preko C–H \cdots S vodikovih veza. Monomerne jedinice kompleksa $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{L1})_4]$ također su povezane preko C–H \cdots S vodikovih veza. Jednodimenzijski polimerni lanci kompleksa $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{L2})_2]_n$ povezani su C–Cl $\cdots\pi$ interakcija, dok se monomerne jedinice kompleksa $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{L2})_4]$ povezuju preko C–H \cdots S i C–Cl \cdots S interakcija. U kompleksu $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{L3})_2]_n$ jednodimenzijski lanci povezuju se preko π – π i C–Br $\cdots\pi$ interakcija, a monomerne jedinice kompleksa $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{L3})_4]$ međusobno su povezane preko π – π , C–Br $\cdots\pi$ i C–H \cdots S interakcija.

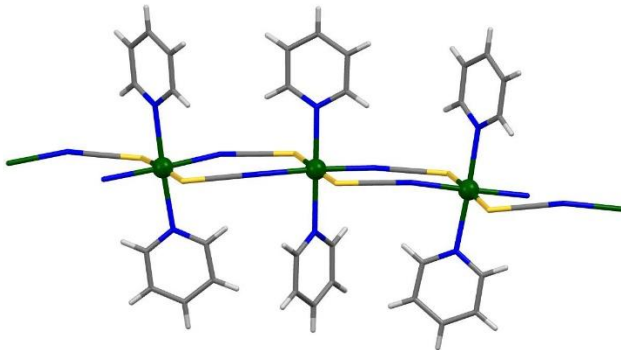
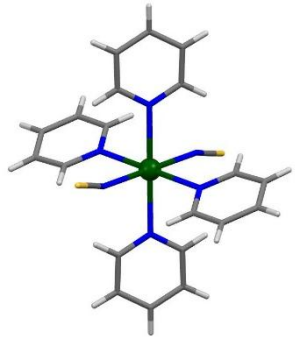
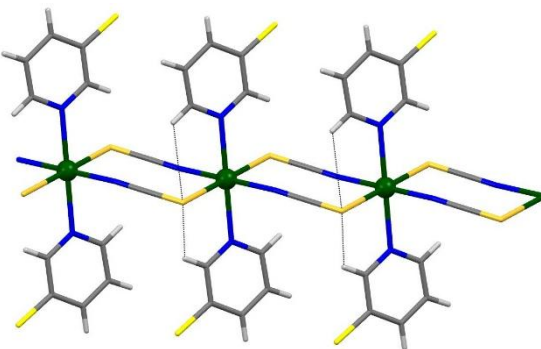
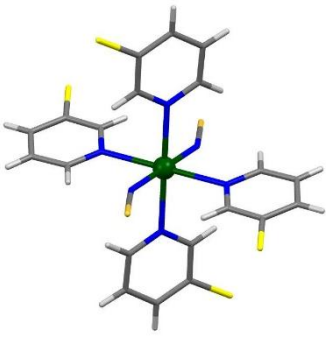
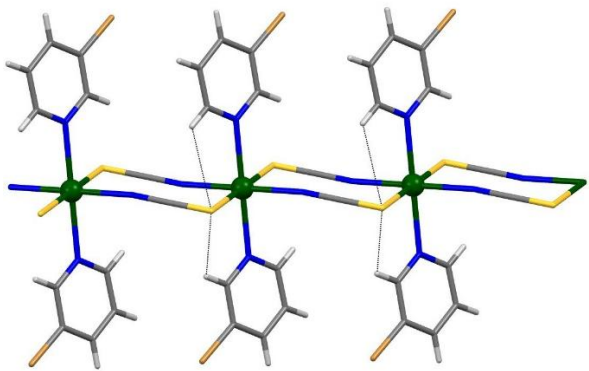
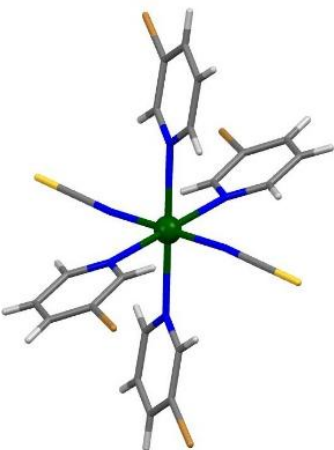
Wöhlert i suradnici su iz različitih molarnih omjera reaktanata (1:4 i 1:2) dobili monomerne i polimerne komplekse. Dobiveni monomerni kompleksi bili su onečišćeni spojevima opće formule $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{L})_2]_n$. Oni u svom radu navode da su polimerne strukture mnogo stabilnije. Kadmijevi(II) ioni pokazuju značajan afinitet vezanja sa sumporom pa je μ -1,3-premosna koordinacija energetski povoljnija. Struktura spojeva je nestabilna ako je tiocijanatni anion terminalno vezan na kadmijev(II) kation⁸.

Kompleksi kadmijeva(II) tiocijanata s ligandima **L4** i **L5** su polimerni. U kompleksu $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{L4})_2]_n$ kadmijevi(II) kationi premošteni su preko dva tiocijanatna aniona i tvore jednodimenzijski polimerni lanac te su dodatno koordinirani s dvije molekule liganda **L4**. Unutar 1D lanca zamijećene su C–H \cdots N i C–H \cdots S vodikove veze. Jednodimenzijski polimerni lanci međusobno su povezani C–H \cdots N, C–H \cdots S i C–H $\cdots\pi$ interakcijama.

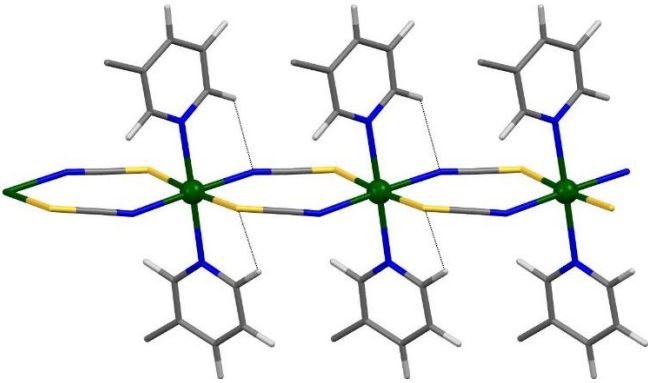
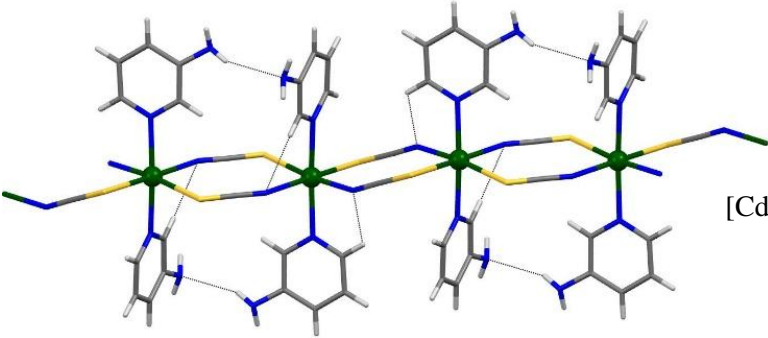
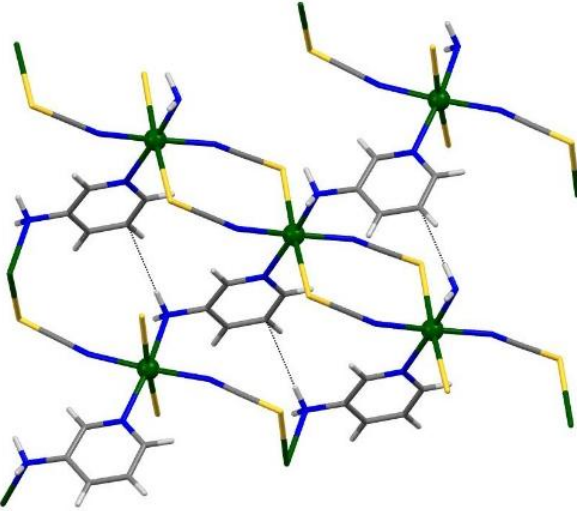
Pretragom baze pronađene su dvije polimerne strukture kadmijeva tiocijanata s 3-aminopiridinom (**L5**) (tablica 5). U kompleksu $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{L5})_2]_n$ kadmijevi(II) kationi premošteni su preko dva tiocijanatna aniona i tvore 1D polimerni lanac. Kadmijevi(II) kationi dodatno su koordinirani s dvije molekule liganda. Unutar 1D polimernog lanca postoje C–H \cdots N vodikove veze između tiocijanatnog aniona i piridinskog prstena te N–H \cdots N vodikove veze između amino skupina piridinskih prstena. Jednodimenzijски polimerni lanci međusobno su povezani C–H \cdots S, N–H \cdots N i C–H \cdots π interakcijama.

Kompleks $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{L5})]_n$ također je polimeran. U kompleksu kadmijevi(II) kationi premošteni su preko dva tiocijanatna aniona i jedne molekule liganda te tvore dvodimenzijски polimerni lanac unutar kojeg postoje N–H \cdots π interakcije. Kadmijevi(II) kationi premošteni su preko dušikova atoma iz piridinskog prstena i dušikova atoma iz amino skupine vezane na piridinski prsten. Dvodimenzijски polimerni lanci međusobno su povezani N–H \cdots S vodikovim vezama. Pretragom baza nisu pronađene strukture kadmijevih halogenida i pseudohalogenida s 3-hidroksipiridinom i 3-jodpiridinom.

Tablica 4. Strukture kompleksa kadmijevog(II) tiocijanata s piridinskim ligandima iz CSD baze⁶

	Cd(SCN) ₂	
Piridin (L1)	 <p>[Cd(SCN)₂(L1)₂]_n AFEYAL</p>	 <p>[Cd(SCN)₂(L1)₄] BEVMEV</p>
3-kloropiridin (L2)	 <p>[Cd(SCN)₂(L2)₂]_n TIGWUD</p>	 <p>[Cd(SCN)₂(L2)₄] TIGWIR</p>
3-bromopiridin (L3)	 <p>[Cd(SCN)₂(L3)₂]_n TIGWOX</p>	 <p>[Cd(SCN)₂(L3)₄] TIGWEN</p>

Tablica 5. Strukture kompleksa kadmijevog(II) tiocijanata s piridinskim ligandima iz CSD baze⁶

	Cd(SCN) ₂	
3-metilpiridin (L4)		$[Cd(SCN)_2(L4)_2]_n$ FIYGUP
3-aminopiridin (L5)		$[Cd(SCN)_2(L5)_2]_n$ QAVRIQ
		$[Cd(SCN)_2(L5)]_n$ NOPFAA

3.3.5. Strukture kompleksa kadmija(II) s *para* supstituiranim piridinskim ligandima

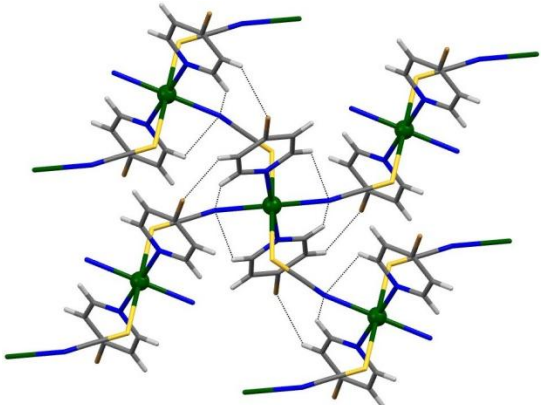
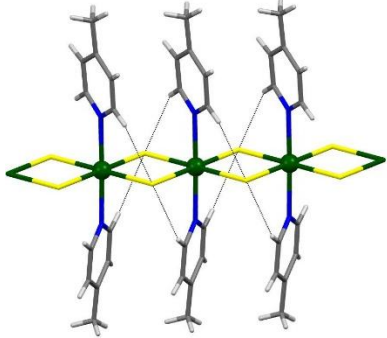
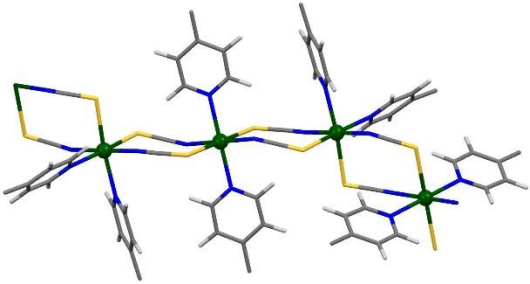
Pretragom baze Cambridge Structural Database (CSD) ustanovljeno je da su halogenidni i pseudohalogenidni kompleksi kadmija(II) s *para* supstituiranim piridinskim derivatima manje istraženi. U bazi su pronađeni kompleksi samo s dva liganda, 4-bromopiridinom (**L6**) i 4-metilpiridinom (**L7**). Njihove strukture prikazane su u tablici 6.

S kadmijevim kloridom pronađena je samo kompleks s 4-metilpiridinom (**L7**). U kompleksu $[\text{CdCl}_2(\text{L7})_2]_n$ kadmijevi(II) kationi premošteni su preko dva aniona klora i tvore jednodimenzijски polimerni lanac, unutar kojeg su kadmijevi(II) kationi dodatno koordinirani s dvije molekule liganda **L7** (tablica 6). Između piridinskog prstena i aniona klora u 1D lancu zamijećene su C–H...Cl vodikove veze. Jednodimenzijски polimerni lanci međusobno su povezani preko C–H... π interakcija.

S kadmijevim(II) tiocijanatom pronađena su dva kompleksa i to jedan s 4-bromopiridinom (**L6**) i jedan s 4-metilpiridinom (**L7**). U kompleksu $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{L6})_2]_n$ kadmijevi(II) kationi premošteni su preko dva tiocijanatna aniona i tvore dvodimenzijски polimerni lanac (tablica 6). Unutar 2D lanca kadmijevi(II) kationi dodatno su koordinirani s dvije molekule liganda **L6**. Između molekule liganda i tiocijanatnog aniona u 2D polimernom lancu zamijećene su C–H...N i C–H...Br vodikove veze. Dvodimenzijски polimerni lanci međusobno su povezani preko C–H...Cl vodikovih veza i C–Cl...S halogenskih veza.

U kompleksu $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{L7})_2]_n$ kadmijevi(II) kationi premošteni su preko dva tiocijanatna aniona i tvore jednodimenzijски polimerni lanac, unutar kojeg su kadmijevi(II) kationi dodatno koordinirani s dvije molekule liganda **L7** (tablica 6). U 1D lancu kadmijevi(II) kationi koordinirani su s dvije molekule liganda u trans položaju, dok su kadmijevi(II) kationi pored koordinirani s dvije molekule liganda naizmjenice ispod ili iznad ekvatorijalne ravnine jednodimenzijskog lanca. Jednodimenzijски polimerni lanci međusobno su povezani C–H...S i C–H... π interakcijama.

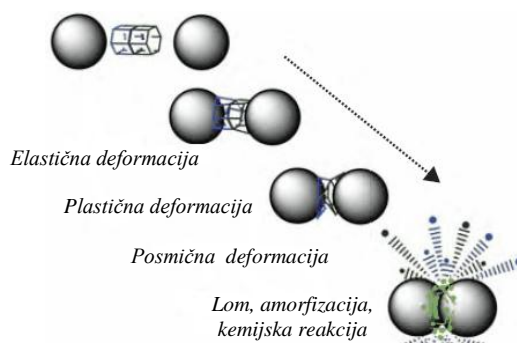
Tablica 6. Strukture kompleksa kadmijevog(II) klorida i kadmijevog(II) tiocijanata s *para* supstituiranim piridinskim ligandima iz CSD baze⁶

	CdCl_2	$\text{Cd}(\text{SCN})_2$
4-bromopiridin (L6)		 $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{L6})_2]_n$ EHEYOF
4-metilpiridin (L7)	 $[\text{CdCl}_2(\text{L7})_2]_n$ BASQUI	 $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{L7})_2]_n$ FAOCOO

3.4. Mehanokemijska sinteza

Temelj mehanokemijske sinteze jest upotreba mehaničkog djelovanja (tarenja ili mljevenja) za sintezu različitih spojeva, uključujući organske, supermolekulske i organometalne spojeve. Posljednjih godina je porastao interes za ovu metodu jer je to metoda koja je čišća, brža, učinkovitija te je ovom metodom moguće i prirediti produkte koje je teško ili čak nemoguće sintetizirati u otopini. Mehanokemijska sinteza pokazuje prednost u odnosu na konvencionalne metode sinteze jer su u njoj izbjegnuta povišenja temperature i upotreba velikih količina otapala. Mehanokemijska sinteza daje veliko iskorištenje reakcije, veliku kristaliničnost produkta, nastanak produkta u kratkom vremenu te je omogućena lakša stehiometrijska kontrola.

Prilikom same metode je korištena mehanička energija na temelju koje se odvija kemijska interakcija krutina. Prema osnovnim zakonima termodinamike kemijska interakcija se odvija preko nestanka reaktanta i nastanka produkta. Kinetika ovakvih reakcija je određena vremenom u kojem je reaktant u kontaktu s kuglicom mlina (izvorom mehaničke energije). Prilikom kontakta s kuglicom mlina površine reaktanata se mehanički aktiviraju na način da nastaju različite vrste defekata koje mogu dovesti do raznih fizikalno-kemijskih reakcija (slika 9). Vrijeme kontakta izvora mehaničke energije i reaktanata povezano je s povećanjem temperature prilikom sudara reaktanta i kuglice mlina te je također važno napomenuti da to vrijeme nije ukupno vrijeme mljevenja. Upotrebom mehaničkog pulsa u jednakim vremenskim intervalima nastaje stres i relaksacija kojima je materijal u mlinu podložan. Tretirana regija je okarakterizirana stresom svakog mehaničkog pulsa, a nakon stresa slijedi relaksacija tijekom koje može doći do različitih fizikalno-kemijskih pretvorbi. Prilikom same metode je ponekad potrebno i dodati kap otapala kako bi sama mehanokemijska reakcija mogla biti započeta. Postoje dvije vrste mehanokemijskih reakcija: suho mljevenje (eng. *neat grinding*, NG) i mljevenje potpomognuto tekućinom (eng. *liquid assisted grinding*, LAG).^{9,10}



Slika 9. Deformacija (stres) materijala zarobljenog između dvije kuglice tijekom procesa mljevenja

4. MATERIJALI I METODE

Opće napomene

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

IR spektri snimljeni su FT-IR spektrometrom Spectrum Two, proizvođača PerkinElmer, tehnikom KBr pastile. Valni brojevi su izraženi u cm^{-1} , a područje snimanja obuhvaća interval od 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1} .

Difraktogrami svih praškastih uzoraka snimljeni su na rentgenskom difraktometru PHILIPS PW 1840. Za upravljanje difraktometrom i samo prikupljanje podataka korišten je programski paket Philips X'Pert Data Collector 1.3e. Prije pokusa uzorak je smrvljen u sitan prah te je kao takav nanesen na nosač uzorka.

Intenziteti difrakcijskih maksimuma za dobivene komplekse u radu su prikupljeni pomoću difraktometra Oxford Diffraction Xcalibur pri temperaturi od 296 K uz korištenje molibdenskog zračenja $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$). Za prikupljanje podataka korišten je programski paket CrysAlis Software system.¹¹

Metodom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu određene su molekulske i kristalne strukture spojevima (1), (2), (4), (5) i (7). Prilikom rješavanja kristalnih struktura i utočnjavanja njihovih osnovnih strukturnih modela korišten je programski paket SHELX¹² u sklopu WinGX-a.¹³

Za obradu spektara je korišten program PerkinElmer Spectrum, a za analizu i vizualizaciju riješene kristalne strukture korišteni su programi Mercury¹⁴ i CrystalExplorer^{15,16}.

Mehanokemijski pokusi provodili su se u kugličnom mlinu Retsch mm 200, u posudici od nehrđajućeg čelika volumena 10 mL uz dvije kuglice promjera 7 mm od istog materijala. Frekvencija mljevenja bila je 25 Hz, a vrijeme mljevenja 30 minuta.

4.1. Sinteza kompleksa

4.1.1. $[\text{CdCl}_2(\text{izo-nia})]_n$ (1)

Pripremi se vodena otopina kadmijeva klorida (0,045 g; 0,25 mmol; 2 mL) u koju se zatim dodaje etanol (2 mL). Tako priređenoj otopini dodaje se otopina izoniazida (0,07 g; 0,5 mmol; 2 mL H₂O; 2 mL EtOH) uz lagano miješanje. Kroz 3-4 dana dolazi do taloženja bijelog praha. Filtracijom preko plave vrpce izolirano je 0,80 g produkta bijele boje uz iskorištenje od 80 %. Elementna analiza računata za C₆H₇CdCl₂N₃O (1): C, 22,49; H, 2,20; N, 13,11, a nađeno je: C, 22,12; H, 2,46; N, 12,98.

4.1.2. $[\text{CdBr}_2(\text{izo-nia})]_n$ (2)

Pripremi se vodena otopina kadmijeva bromida (0,07 g; 0,25 mmol; 2 mL) u koju se zatim dodaje etanol (2 mL). Tako priređenoj otopini dodaje se otopina izoniazida (0,07 g; 0,5 mmol; 1 mL H₂O; 2 mL EtOH), uz lagano miješanje. Kroz 1-2 dana dolazi do taloženja bijelog praha. Filtracijom preko plave vrpce izolirano je 0,68 g produkta bijele boje uz iskorištenje od 68%. Elementna analiza računata za C₆H₇Br₂CdN₃O (2): C, 17,60; H, 1,72; N, 10,27, a nađeno je: C, 17,62; H, 2,03; N, 10,24.

4.1.3. $[\text{CdI}_2(\text{izo-nia})]_n$ (3)

Pripremi se vodena otopina kadmijeva jodida (0,09 g; 0,25 mmol; 2 mL) u koju se zatim dodaje etanol (2 mL). Tako priređenoj otopini dodaje se otopina izoniazida (0,07 g; 0,5 mmol; 1 mL H₂O; 2 mL EtOH), uz lagano miješanje. Kroz 1-2 dana dolazi do taloženja bijelog praha. Filtracijom preko plave vrpce izolirano je 0,80 g produkta bijele boje uz iskorištenje od 80 %. Elementna analiza računata za $[\text{CdI}_2(\text{izo-nia})]_n$ (3): C, 14,32; H, 1,40; N, 8,35, a nađeno je: C, 14,19; H, 1,71; N, 8,21.

4.1.4. $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{izo-nia})_2]_n$ (4)

Vodenoj otopini kadmijeva nitrata tetrahidrata (0,07 g; 0,25 mmol; 1-2 kapi vode) dodaje se etanol (2 mL). Tako priređenoj otopini dodaje se otopina izoniazida (0,07 g; 0,05 mmol, 1 mL H₂O; 2 mL EtOH). Zatim se u dobivenu smjesu dodaje otopina natrijeva tiocijanata (0,04 g; 0,5 mmol; 0,2 mL H₂O; 2,5 mL EtOH). Kroz 3-4 dana dolazi do taloženja pahuljastog bijelog produkta. Filtracijom preko plave vrpce izolirano je 0,47 g produkta uz iskorištenje od 47 %. Elementna analiza računata za C₁₄H₁₂CdN₈O₂S₂ (4): C, 33,57; H, 2,42; N, 22,37, a nađeno je: C, 33,26; H, 2,37; N, 22,14.

4.1.5. $[\text{CdCl}_2(\text{nia})]_n$ (5)

Pripremi se vodena otopina kadmijeva klorida (0,045 g; 0,25 mmol; 2 mL) u koju se zatim dodaje etanol (2 mL). Tako priređenoj otopini dodaje se otopina niazida (0,07 g; 0,5 mmol; 1 mL H₂O; 2 mL EtOH), uz lagano miješanje. Kroz 3-4 dana dolazi do taloženja bijelog praha. Filtracijom preko plave vrpce izolirano je 0,86 g produkta bijele boje uz iskorištenje od 86 %. Elementna analiza računata za $[\text{CdCl}_2(\text{nia})]_n$ (5): C, 22,49; H, 2,20; N, 13,11, a nađeno je: C, 22,31; H, 2,51; N, 13,02.

4.1.6. $[\text{CdBr}_2(\text{nia})]_n$ (6)

Pripremi se vodena otopina kadmijeva bromida (0,07 g; 0,25 mmol; 2 mL) u koju se zatim dodaje etanol (2 mL). Tako priređenoj otopini dodaje se otopina niazida (0,07 g; 0,5 mmol; 1 mL H₂O; 2 mL EtOH), uz lagano miješanje. Kroz 3-4 dana dolazi do taloženja bijelog praha. Filtracijom preko plave vrpce izolirano je 0,63 g produkta bijele boje uz iskorištenje od 63 %. Elementna analiza računata za $[\text{CdBr}_2(\text{nia})]_n$ (6): C, 17,60; H, 1,72; N, 10,27, a nađeno je: C, 17,54; H, 1,97; N, 10,14.

4.1.7. $[\text{CdI}_2(\text{nia})]_n$ (7)

Pripremi se vodena otopina kadmijeva jodida (0,09 g; 0,25 mmol; 2 mL) u koju se zatim dodaje etanol (2 mL). Tako priređenoj otopini dodaje se otopina niazida (0,07 g; 0,5 mmol; 1 mL H₂O; 2 mL EtOH), uz lagano miješanje. Kroz 3-4 dana dolazi do taloženja bijelog praha. Filtracijom preko plave vrpce izolirano je 0,68 g produkta bijele boje uz iskorištenje od 68 %. Elementna analiza računata za C₆H₇CdI₂N₃O (7): C, 14,32; H, 1,40; N, 8,35, a nađeno je: C, 14,25; H, 1,59; N, 8,27.

4.1.8. $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{nia})]_n$ (8)

Vodenoj otopini kadmijeva nitrata tetrahidrata (0,07 g; 0,25 mmol; 1-2 kapi vode) dodaje se etanol (2 mL). Tako priređenoj otopini dodaje se otopina niazida (0,07 g; 0,05 mmol, 1 mL H₂O; 2 mL EtOH). Zatim se u dobivenu smjesu dodaje otopina natrijeva tiocijanata (0,04 g; 0,5 mmol; 0,2 mL H₂O; 2,5 mL EtOH). Kroz 3-4 dana dolazi do taloženja pahuljastog bijelog produkta. Filtracijom preko plave vrpce izolirano je 0,41 g produkta, uz iskorištenje od 41 %. Elementna analiza računata za C₈H₇CdN₅OS₂ (8): C, 26,27; H, 1,23; N, 19,15, a nađeno je: C, 24,98; H, 1,44; N, 18,77.

4.2. Kristalizacija kompleksa

Za sve priređene spojeve provedena je kristalizacija tekućinskom difuzijom. U tablicama se nalazi popis svih izvedenih kristalizacijskih pokusa uz navedene mase reaktanata, korištena otapala i metode te rezultat kristalizacijskog eksperimenta.

Tablica 7. Kristalizacijski pokusi kadmijevih(II) halogenida i pseudohalogenida s izoniazidom (1–4)

	CdX₂	izonikotinhidrazid	omjer reaktanata	Metoda	rezultat
CdCl₂	0,25 mmol 0,045 g 2 mL H ₂ O 2 mL EtOH	0,5 mmol 0,07 g 1 mL H ₂ O 2 mL EtOH	1 : 2	tekućinska difuzija	dobiven jedinični kristal, riješena struktura
CdBr₂	0,25 mmol 0,07 g 2 mL H ₂ O 2 mL EtOH	0,5 mmol 0,07 g 1 mL H ₂ O 2 mL EtOH	1 : 2	tekućinska difuzija	dobiven jedinični kristal, riješena struktura
CdI₂	0,25 mmol 0,09 g 2 mL H ₂ O 1,5 mL EtOH	0,5 mmol 0,07 g 1 mL H ₂ O 2 mL EtOH	1 : 2	tekućinska difuzija	bijeli sitni kristalići
CdI₂	0,25 mmol 0,09 g 2,5 mL H ₂ O 2 mL EtOH	0,5 mmol 0,07 g 1 mL H ₂ O 2 mL EtOH	1 : 2	tekućinska difuzija	bijeli igličasti kristalići
CdI₂	0,25 mmol 0,09 g 2,5 mL H ₂ O 3 mL EtOH	0,5 mmol 0,07 g 1 mL H ₂ O 2 mL EtOH	1 : 2	tekućinska difuzija	dobiveni kristali, no nedovoljno kvalitetni za difrakcijski eksperiment
Cd(NO₃)₂ NaSCN	0,25 mmol 0,07 g 3 kapi H ₂ O 2 mL EtOH 0,5 mmol 0,04 g 0,2 mL H ₂ O 2,5 mL EtOH	0,5 mmol 0,07 g 1 mL H ₂ O 2 mL EtOH	1 : 2 : 2	tekućinska difuzija	bijeli sitni kristalići
Cd(NO₃)₂ NaSCN	0,25 mmol 0,07 g 5 kapi H ₂ O 2 mL EtOH 0,5 mmol 0,04 g 1 kap H ₂ O 2,5 mL EtOH	0,5 mmol 0,07 g 1 mL H ₂ O 2 mL EtOH	1 : 2 : 2	tekućinska difuzija	dobiven jedinični kristal, riješena struktura

4.2.1. Kristalizacija [CdCl₂(izo-nia)]_n (1) tekućinskom difuzijom

U epruveti se pripremi vodena otopina kadmijeva klorida (0,045 g; 0,25 mmol; 2 mL) u koju se zatim dodaje etanol (2 mL). Uz stijenke epruvete na prvotni sloj otopine se lagano nadslojava otopina izoniazida (0,07 g; 0,5 mmol; 1 mL H₂O; 2 mL EtOH). Tako priređeni slojevi ostave se stajati. Iz bistre otopine su kroz desetak dana dobiveni kristalići pogodni za difrakciju rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu.

4.2.2. Kristalizacija [CdBr₂(izo-nia)]_n (2) tekućinskom difuzijom

U epruveti se pripremi vodena otopina kadmijeva bromida (0,07 g; 0,25 mmol; 2 mL) u koju se zatim dodaje etanol (2 mL). Uz stijenke epruvete na prvotni sloj otopine se lagano nadslojava otopina izoniazida (0,07 g; 0,5 mmol; 1 mL H₂O; 2 mL EtOH). Tako priređeni slojevi ostave se stajati. Iz bistre otopine su kroz nekoliko dana dobiveni kristalići pogodni za difrakciju rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu

4.2.3. Kristalizacija [Cd(SCN)₂(izo-nia)₂]_n (4) tekućinskom difuzijom

U epruveti se pripremi vodena otopina kadmijeva nitrata tetrahidrata (0,07 g; 0,25 mmol; 5 kapi vode) kojoj se dodaje etanol (2,5 ml). Tako priređenoj otopini dodaje se otopina izoniazida (0,07 g; 0,05 mmol, 1 mL H₂O; 2 mL EtOH). Dobivena smjesa se zatim lagano uz stijenke epruvete nadslojava otopinom natrijeva tiocijanata (0,04 g; 0,5 mmol; 1 kap H₂O; 2,5 mL EtOH).

Tablica 8. Kristalizacijski pokusi kadmijevog(II) jodida s izoniazidom (3)

	CdX₂	izonikotinhidrazid	omjer reaktanata	Metoda	rezultat
CdI₂	0,25 mmol 0,09 g 2 mL H ₂ O 2,5 mL EtOH	0,5 mmol 0,07 g 1 mL H ₂ O 2 mL EtOH	1 : 2	tekućinska difuzija	sitni bijeli kristalići
CdI₂	0,25 mmol 0,09 g 2,5 mL H ₂ O 3 mL EtOH	0,5 mmol 0,07 g 1,5 mL H ₂ O 3 mL EtOH	1 : 2	tekućinska difuzija	igličasti bijeli kristalići
CdI₂	0,25 mmol 0,09 g 3 mL H ₂ O 3,5 mL EtOH	0,5 mmol 0,07 g 2 mL H ₂ O 4 mL EtOH	1 : 2	tekućinska difuzija	dobiveni kristali, no nedovoljno kvalitetni za difrakcijski eksperiment

Tablica 9. Kristalizacijski pokusi kadmijevih(II) halogenida i pseudohalogenida s niazidom (5–8)

	CdX_2	nikotinhidrazid	omjer reaktanata	Metoda	rezultat
$CdCl_2$	0,25 mmol 0,045 g 2 mL H ₂ O 2 mL EtOH	0,5 mmol 0,07 g 1 mL H ₂ O 2 mL EtOH	1 : 2	tekućinska difuzija	sitni bijeli kristalići na stijenkama
$CdBr_2$	0,25 mmol 0,07 g 2 mL H ₂ O 2 mL EtOH	0,5 mmol 0,07 g 1 mL H ₂ O 2 mL EtOH	1 : 2	tekućinska difuzija	sitni bijeli kristalići na stijenkama
CdI_2	0,25 mmol 0,09 g 2 mL H ₂ O 2 mL EtOH	0,5 mmol 0,07 g 1 mL H ₂ O 2 mL EtOH	1 : 2	tekućinska difuzija	bijeli pločasti kristalići
CdI_2	0,25 mmol 0,09 g 2,5 mL H ₂ O 2 mL EtOH	0,5 mmol 0,07 g 1 mL H ₂ O 2 mL EtOH	1 : 2	tekućinska difuzija	dobiven jedinični kristal, riješena struktura
$Cd(NO_3)_2$	0,25 mmol 0,07 g 3 kapi H ₂ O 2 mL EtOH	0,5 mmol 0,07 g 1 mL H ₂ O 2 mL EtOH	1 : 2 : 2	tekućinska difuzija	dobiven jedinični kristal, riješena struktura
NaSCN	0,5 mmol 0,04 g 0,2 mL H ₂ O 2,5 mL EtOH				

4.2.4. Kristalizacija $[CdI_2(nia)]_n$ (7) tekućinskom difuzijom

U epruveti se pripremi vodena otopina kadmijeva jodida (0,09 g; 0,25 mmol; 2 mL) u koju se zatim dodaje etanol (2 mL). Uz stijenke epruvete na prvotni sloj otopine se lagano nadslojava otopinom niazida (0,07 g; 0,5 mmol; 1 mL H₂O; 2 mL EtOH). Tako priređeni slojevi ostave se stajati. Iz bistre otopine su kroz mjesec dana dobiveni kristalići pogodni za difrakciju rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu.

4.2.5. Kristalizacija $[Cd(SCN)_2(nia)]_n$ (8) tekućinskom difuzijom

U epruveti se pripremi vodena otopina kadmijeva nitrata tetrahidrata (0,07 g; 0,25 mmol; 5 kapi H₂O) kojoj se dodaje etanol (2,5 mL). Tako priređenoj otopini dodaje se otopina niazida (0,07 g; 0,05 mmol, 1 mL H₂O; 2 mL EtOH). Dobivena smjesa se zatim lagano uz stijenke epruvete nadslojava otopinom natrijeva tiocijanata (0,04 g; 0,5 mmol; 1 kap H₂O; 2,5 mL EtOH).

Tablica 10. Kristalizacijski pokusi kadmijevog(II) klorida s niazidom (4)

	CdX₂	nikotinhidrazid	omjer reaktanata	Metoda	rezultat
CdCl₂	0,25 mmol 0,045 g 2 mL H ₂ O 2,5 mL EtOH	0,5 mmol 0,07 g 1 mL H ₂ O 2 mL EtOH	1 : 2	tekućinska difuzija	nije došlo do kristalizacije
CdCl₂	0,25 mmol 0,045 g 2,5 mL H ₂ O 3 mL EtOH	0,5 mmol 0,07 g 1,5 mL H ₂ O 3 mL EtOH	1 : 2	tekućinska difuzija	nije došlo do kristalizacije
CdCl₂	0,25 mmol 0,045 g 3 mL H ₂ O 3,5 mL EtOH	0,5 mmol 0,07 g 2 mL H ₂ O 4 mL EtOH	1 : 2	tekućinska difuzija	opaženi su kristalići na stijenci

Tablica 11. Kristalizacijski pokusi kadmijevog(II) bromida s niazidom (5)

	CdX₂	nikotinhidrazid	omjer reaktanata	Metoda	rezultat
CdBr₂	0,25 mmol 0,07 g 2 mL H ₂ O 2,5 mL EtOH	0,5 mmol 0,07 g 1 mL H ₂ O 2 mL EtOH	1 : 2	tekućinska difuzija	nije došlo do kristalizacije
CdBr₂	0,25 mmol 0,07 g 2,5 mL H ₂ O 3 mL EtOH	0,5 mmol 0,07 g 1,5 mL H ₂ O 3 mL EtOH	1 : 2	tekućinska difuzija	nije došlo do kristalizacije
CdBr₂	0,25 mmol 0,07 g 3 mL H ₂ O 3,5 mL EtOH	0,5 mmol 0,07 g 2 mL H ₂ O 4 mL EtOH	1 : 2	tekućinska difuzija	opaženi su kristalići na stijenci

Tablica 12. Kristalizacijski pokusi kadmijevog(II) klorida s niazidom (4)

	CdX₂	nikotinhidrazid	omjer reaktanata	Metoda	rezultat
CdCl₂	0,25 mmol 0,045 g 2 mL H ₂ O 2,5 mL A	0,5 mmol 0,07 g 1 mL H ₂ O 2 mL acetona	1 : 2	tekućinska difuzija	nije došlo do kristalizacije
CdCl₂	0,25 mmol 0,045 g 2,5 mL H ₂ O 3 mL A	0,5 mmol 0,07 g 1,5 mL H ₂ O 3 mL acetona	1 : 2	tekućinska difuzija	opaženi su kristalići na stijenci
CdCl₂	0,25 mmol 0,045 g 3 mL H ₂ O 3,5 mL A	0,5 mmol 0,07 g 2 mL H ₂ O 4 mL acetona	1 : 2	tekućinska difuzija	sitni bijeli kristalići

Tablica 13. Kristalizacijski pokusi kadmijevog(II) bromida s nikotinhidrazidom (5)

	CdX₂	nikotinhidrazid	omjer reaktanata	Metoda	rezultat
CdBr₂	0,25 mmol 0,07 g 2 mL H ₂ O 2,5 mL A	0,5 mmol 0,07 g 1 mL H ₂ O 2 mL acetona	1 : 2	tekućinska difuzija	nije došlo do kristalizacije
CdBr₂	0,25 mmol 0,07 g 2,5 mL H ₂ O 3 mL A	0,5 mmol 0,07 g 1,5 mL H ₂ O 3 mL acetona	1 : 2	tekućinska difuzija	sitni bijeli kristalići
CdBr₂	0,25 mmol 0,07 g 3 mL H ₂ O 3,5 mL A	0,5 mmol 0,07 g 2 mL H ₂ O 4 mL acetona	1 : 2	tekućinska difuzija	opaženi su kristalići na stijenci

4.3. Mehanokemijska sinteza

Prilikom izvedbe ovog rada korištena je LAG metoda. U posudice za mehanokemijsku sintezu su usipavani su reaktanti u množinskom omjeru 1 : 2, a pregled uporabljenih masa i volumen otapala prikazan je u tablici 14.

Tablica 14. Mehanokemijske sinteze kadmijevih(II) halogenida i pseudohalogenida s izoniazidom (1–4)

	CdX₂	izoniazid	EtOH	omjer reaktanata
CdCl₂	0,874 mmol 0,175 g	1,748 mmol 0,239 g	100 µL	1 : 2
CdBr₂	0,731 mmol 0,199 g	1,46 mmol 0,2007 g	100 µL	1 : 2
CdI₂	0,624 mmol 0,228 g	1,249 mmol 0,1712 g	100 µL	1 : 2
Cd(NO₃)₂	0,795 mmol 0,245 g	1,590 mmol 0,218 g	100 µL	1 : 2 : 2
NaSCN	1,590 mmol 0,128 g			

Tablica 15. Mehanokemijske sinteze kadmijevih(II) halogenida i pseudohalogenida s niazidom (5–8)

	CdX₂	niazid	EtOH	omjer reaktanata
CdCl₂	0,874 mmol 0,175 g	1,748 mmol 0,239 g	100 µL	1 : 2
CdBr₂	0,731 mmol 0,199 g	1,46 mmol 0,2007 g	100 µL	1 : 2
CdI₂	0,624 mmol 0,228 g	1,249 mmol 0,1712 g	100 µL	1 : 2
Cd(NO₃)₂	0,795 mmol 0,245 g	1,590 mmol 0,218 g	100 µL	1 : 2 : 2
NaSCN	1,590 mmol 0,128 g			

4.4. Analiza Hiershfieldovih površina

Analiza Hiershfieldovih površina dobivenih kompleksa nalazi se u prilogu rada. .

U prikazima je korišten d_{norm}^* plot. D_{norm} plot određuje normaliziranu udaljenost između kontakata (uzima se u obzir van der Waalsov radijus atoma koji sudjeluju u kontaktu). Raspon d_{norm} plota varira plavim, bijelim i crvenim regijama. Plave regije označavaju dijelove površine u kojima su udaljenosti do najbližih jezgara unutar i izvan površine veće od zbroja van der Waalsovog radijusa njihovih atoma. U bijelim i crvenim regijama su te udaljenosti kraće od zbroja van der Waalsovih radijusa njihovih atoma.^{15,16}

Uspoređene mapirane površine daju približne vrijednosti kontakata unutar molekula.

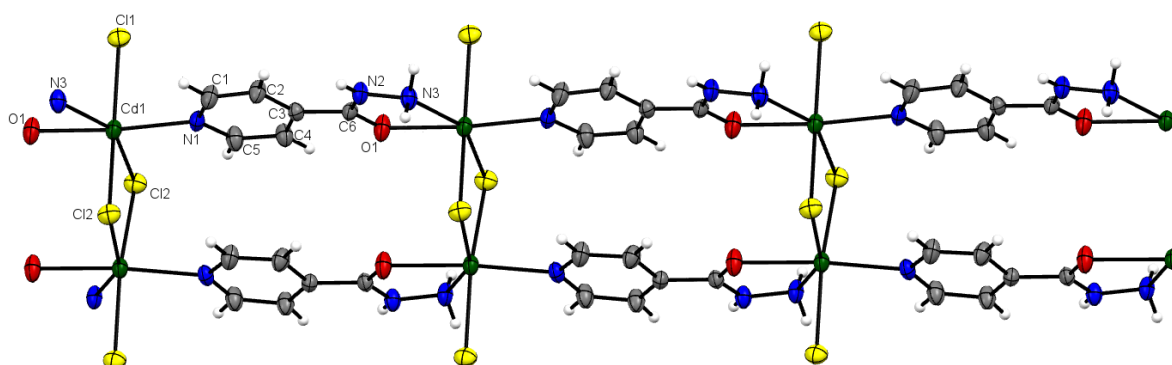
* $d_{\text{norm}} = \frac{d_i - r_{i,\text{vdW}}}{r_{i,\text{vdW}}} + \frac{d_e - r_{e,\text{vdW}}}{r_{e,\text{vdW}}}$; d_i – udaljenost do najbliže jezgre unutar površine; d_e – udaljenost do najbliže jezgre izvan površine, r_{vdW} Van der Waalsov radijus atoma

5. REZULTATI I RASPRAVA

5.1. Analiza kristalografskih podataka

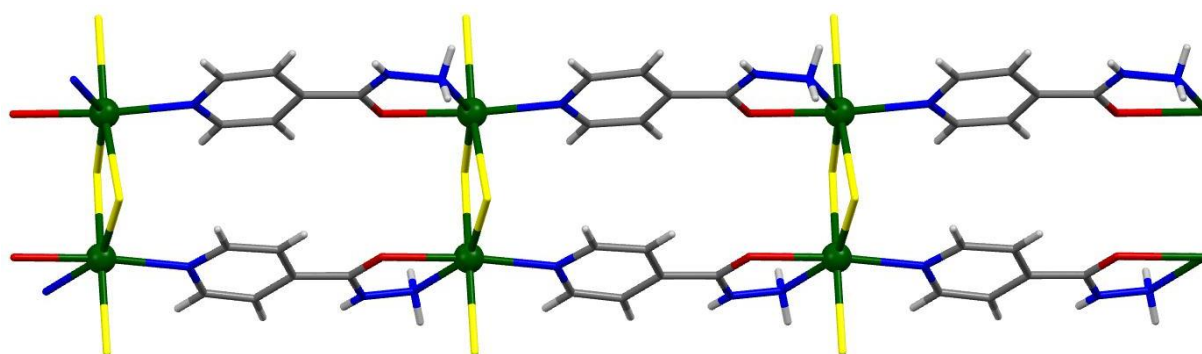
5.1.1. Kristalna struktura spoja $[\text{CdCl}_2(\text{iso-nia})]_n$ (**1**)

Metodom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu određena je kristalna struktura spoja **1**. Kompleks kristalizira u monoklinskom sustavu u $P2_1/n$ prostornoj grupi. Kristalografski podaci spoja nalaze se u prilogu u tablici D1. Popis duljina veza kadmija i susjednih atoma (slika 10) nalazi u tablici D3, dok se popis svih vodikovih veza s pripadajućom geometrijom u kristalnoj strukturi spoja **1** nalazi se u tablici D8.



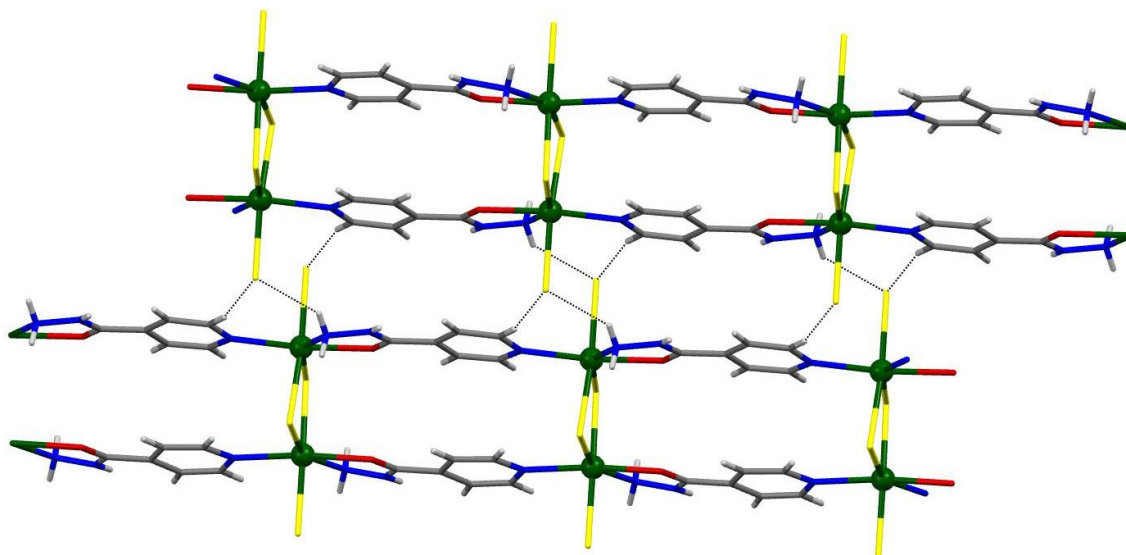
Slika 10. ORTEP3 prikaz polimerne strukture spoja $[\text{CdCl}_2(\text{iso-nia})]_n$ (**1**) s numeriranim atomima (vibracijski elipsoidi nevodikovih atoma odgovaraju 50% vjerojatnosti elektronske gustoće)

Kadmijevi(II) kationi oktaedarski su koordinirani s dvije molekule liganada i dva kloridna aniona. Susjedni kadmijevi(II) kationi premošteni su preko dva kloridna aniona tvoreći dvostruki jednodimenzijanski polimerni lanac. Unutar jednostrukog polimernog lanca kadmijevi(II) kationi premošteni su izoniazidnim ligandima u ekvatorijalnoj ravnini (slika 11).

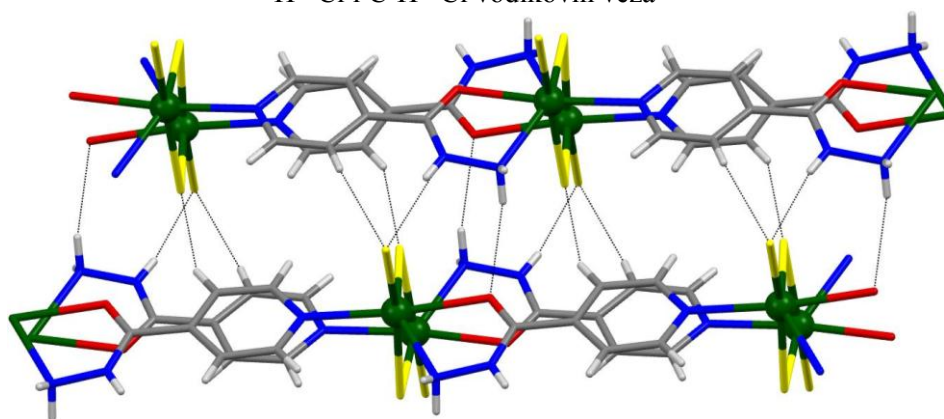


Slika 11. Dvostruki jednodimenzijanski polimerni lanac kompleksa $[\text{CdCl}_2(\text{iso-nia})]_n$ (**1**)

Susjedni antiparalelni polimerni lanci se međusobno povezuju preko $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ i $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ vodikovih veza stvarajući dvodimenzionalne slojeve (slika 12). Trodimenzionalna struktura se ostvaruje preko dodatnih $\text{N-H}\cdots\text{O}$, $\text{N-H}\cdots\text{S}$ i $\text{C-H}\cdots\text{S}$ veza između dvodimenzionalnih slojeva (slika 13).



Slika 12. Povezivanje antiparalelnih polimernih lanaca kompleksa $[\text{CdCl}_2(\text{iso-nia})]_n$ (**1**) preko $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ i $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ vodikovih veza

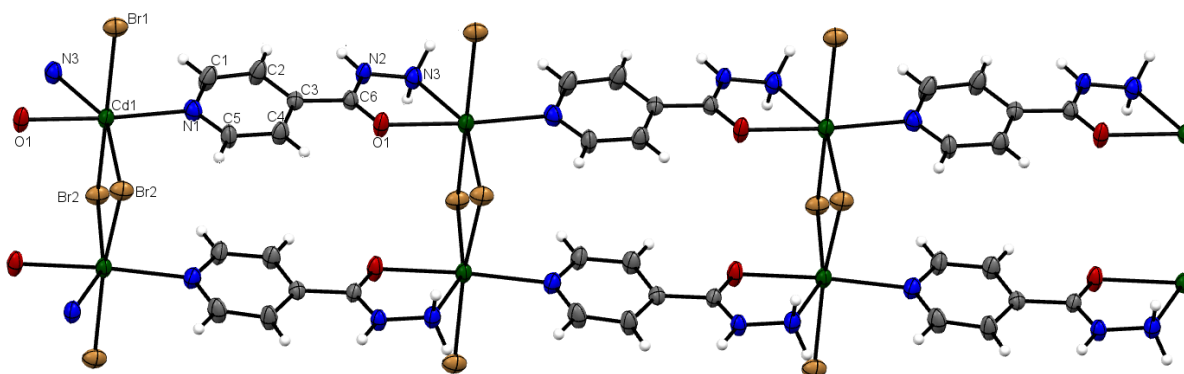


Slika 13. Povezivanje 2 D slojeva ostvareno je preko $\text{N-H}\cdots\text{O}$, $\text{N-H}\cdots\text{S}$ i $\text{C-H}\cdots\text{S}$ interakcija između polimernih lanaca kompleksa $[\text{CdCl}_2(\text{iso-nia})]_n$ (**1**)

Udjeli kontakata u molekuli $[\text{CdCl}_2(\text{izo-nia})]_n$ iznose: Cl-H ; 42,1 %, Cl-C ; 8,3 %, H-H ; 20,2 % dok udio kontakta O-H iznosi 7,1 %. Hirshfieldova površina molekule na kojima su prikazane atomske udaljenosti d_{norm} te grafički prikaz ovisnosti d_e o d_i prikazani su u tablici D13.

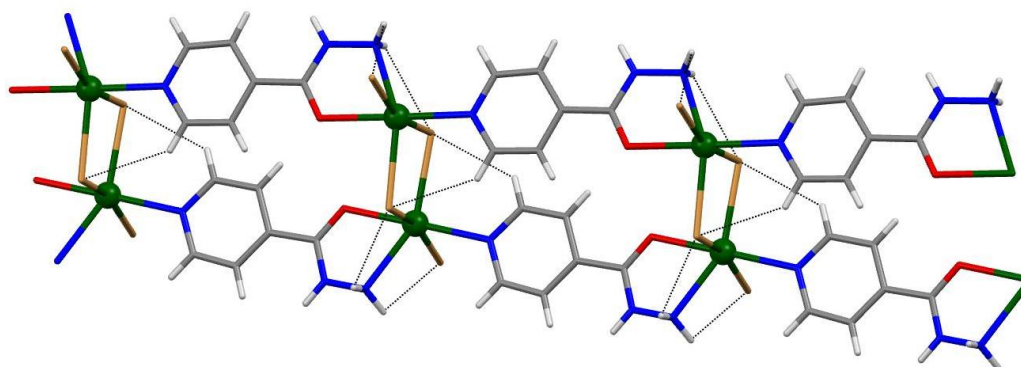
5.1.2. Kristalna struktura spoja $[\text{CdBr}_2(\text{iso-nia})]_n$ (**2**)

Metodom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu određena je kristalna struktura spoja **2**. Kompleks kristalizira u monoklinskom sustavu u $P2_1/n$ prostornoj grupi i izostrukturnan je sa spojem **1**. Kristalografski podaci spoja **2** nalaze se u prilogu u tablici D1. Popis duljina veza kadmija i susjednih atoma (slika 14) nalazi se u tablici D4, dok se popis svih vodikovih veza s pripadajućom geometrijom u kristalnoj strukturi spoja **2** nalazi se u tablici D9.



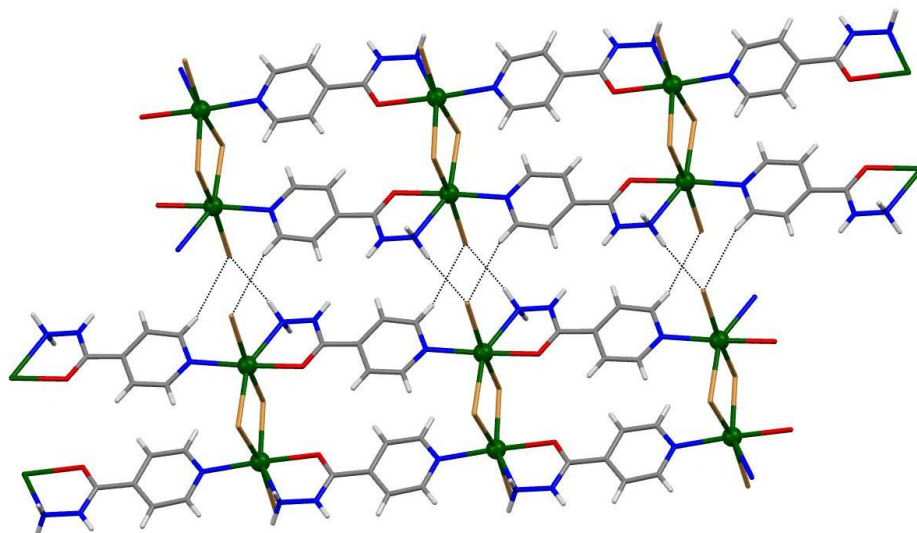
Slika 14. ORTEP3 prikaz polimerne strukture spoja $[\text{CdBr}_2(\text{iso-nia})]_n$ (**2**) s numeriranim atomima (vibracijski elipsoidi nevodikovih atoma odgovaraju 50% vjerojatnosti elektronske gustoće)

U kompleksu $[\text{CdBr}_2(\text{iso-nia})]_n$ kadmijevi(II) ioni oktaedarski su koordinirani s dvije molekule liganda i dva bromidna aniona. Susjedni kadmijevi(II) kationi premošteni su preko dva bromidna aniona tvoreći dvostruki jednodimenzijски polimerni lanac. Unutar jednostrukog jednodimenzijskog polimernog lanca kadmijevi(II) kationi premošteni su izoniazidnim ligandima u ekvatorijalnoj ravnini. Dvostruki polimerni lanac je stabiliziran preko $\text{C-H}\cdots\text{Br}$ i $\text{N-H}\cdots\text{Br}$ interakcija unutar samog lanca. (slika 15).

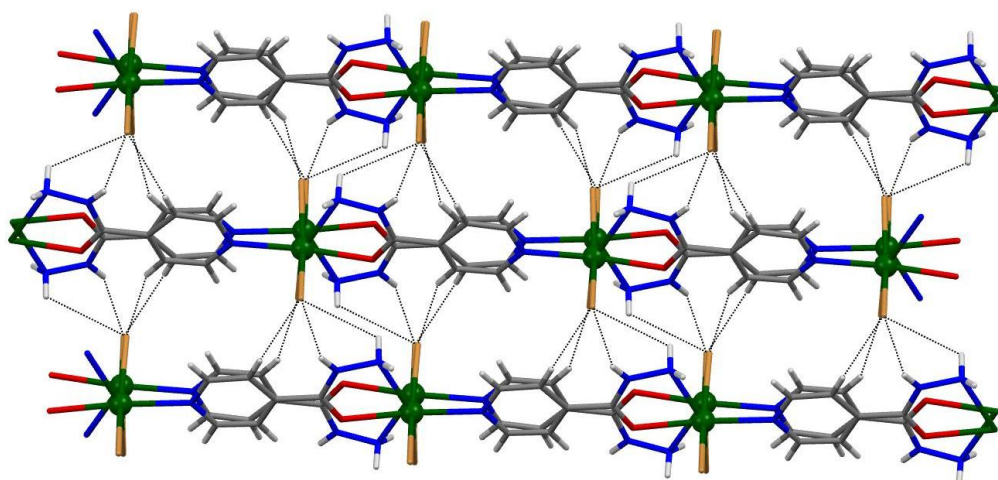


Slika 15. Dvostruki jednodimenzionalni polimerni lanac kompleksa $[\text{CdBr}_2(\text{iso-nia})]_n$ (**2**) stabiliziran pomoću $\text{C-H}\cdots\text{Br}$ i $\text{N-H}\cdots\text{Br}$ interakcija unutar lanca

Nadalje, susjedni polimerni lanci se međusobno povezuju preko C–H⋯Br i N–H⋯Br interakcija stvarajući dvodimenzijske slojeve (slika 16). Dvodimenzijski slojevi također se povezuju C–H⋯Br i N–H⋯Br interakcijama te se na taj način ostvaruje trodimenzionalna struktura kompleksa [CdBr₂(iso-nia)]_n (slika 17).



Slika 16. Povezivanje dvostrukih jednodimenzijskih polimernih lanaca kompleksa [CdBr₂(iso-nia)]_n (2) ostvareno preko C–H⋯Br i N–H⋯Br interakcija u dvodimenzijske slojeve



Slika 17. Povezivanje dvostrukih jednodimenzijskih polimernih lanaca kompleksa [CdBr₂(iso-nia)]_n (2) ostvareno preko C–H⋯Br i N–H⋯Br interakcija pri čemu nastaje trodimenzionalna struktura

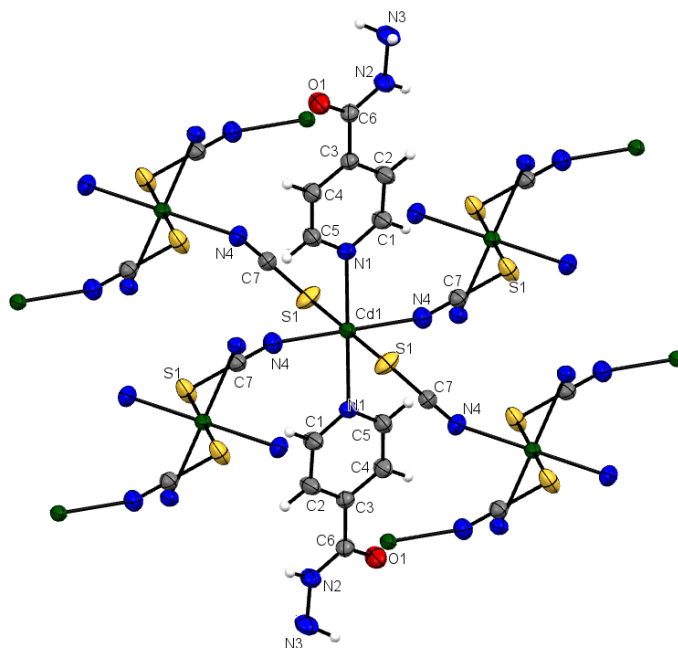
Udjeli kontakata u molekuli [CdBr₂(izo-nia)]_n iznose: Br–H; 41,4 %, Br–C; 10,4 %, H–H; 21,7 % dok udio kontakta O–H iznosi 6,7 %. Hirshfieldova površina molekule na kojima su prikazane atomske udaljenosti d_{norm} te grafički prikaz ovisnosti d_e o d_i prikazani su u tablici D14.

Dvostruki jednodimenzijski polimerni lanci kadmijeva klorida (1) i kadmijeva bromida (2) s izoniazidom nastaju zahvaljujući molekulama izoniazida. Zbog građe liganda omogućeno je *N,O*-bidentantno i *N*-premosno vezanje na kadmijev(II) kation prilikom čega nastaju

polimerni lanci. Manji ioni pogoduju stvaranju dvostrukih jednodimenzijskih lanaca jer su steričke smetnje, unutar lanca, manje nego kod polimera s anionima većeg promjera.

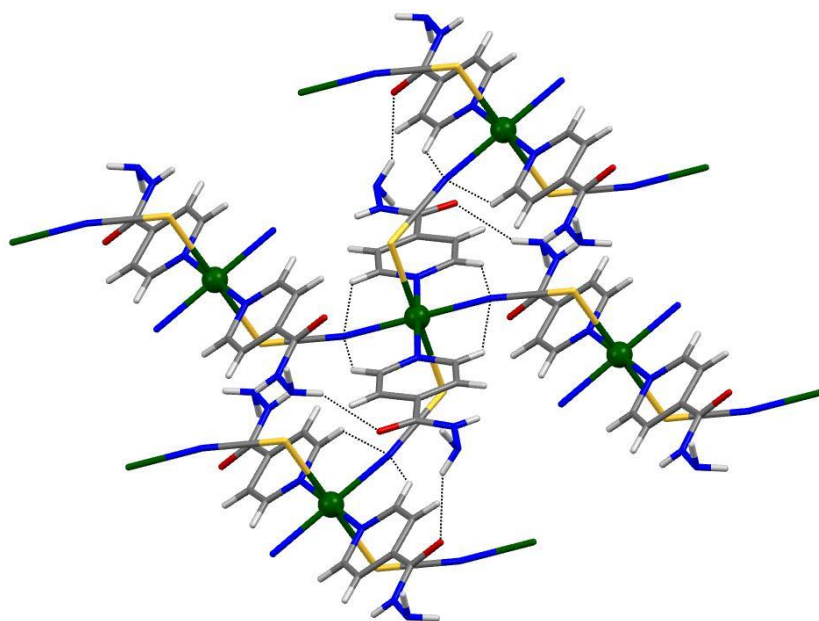
5.1.3. Kristalna struktura spoja $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{iso-nia})_2]_n$ (**4**)

Metodom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu određena je kristalna struktura spoja **4**. Kompleks kristalizira u monoklinskom sustavu u $P2_1/c$ prostornoj grupi. Kristalografski podaci spoja nalaze se u prilogu u tablici D2. Popis duljina veza kadmija i susjednih atoma (slika 18) nalazi se u tablici D5, dok se popis svih vodikovih veza s pripadajućom geometrijom u kristalnoj strukturi spoja **4** nalazi se u tablici D10.



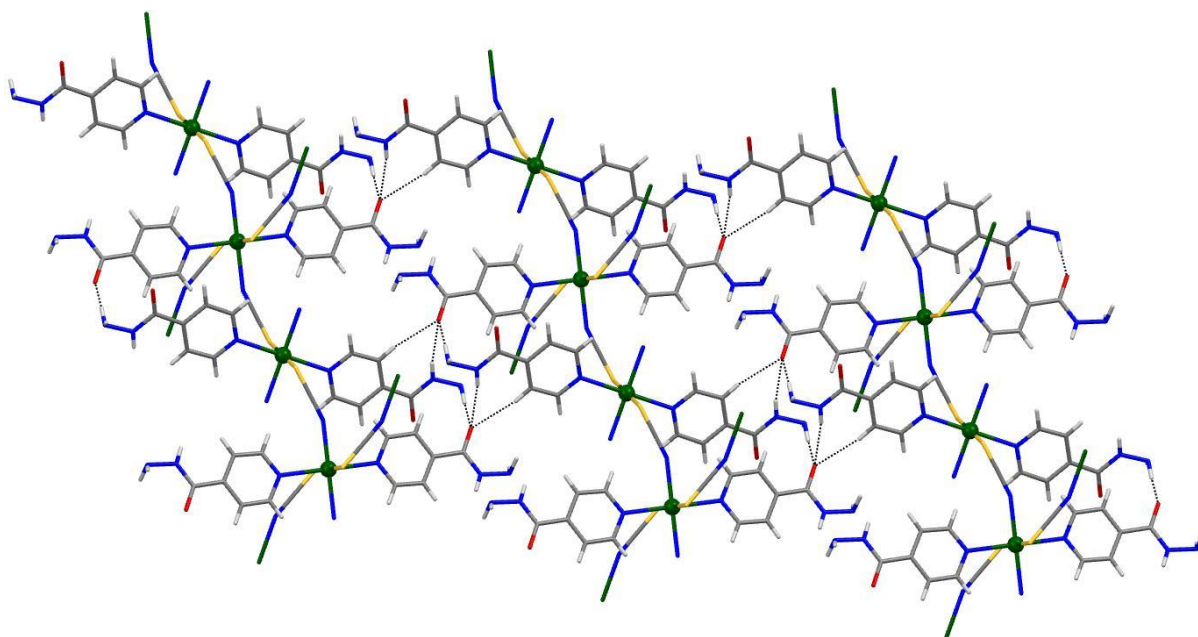
Slika 18. ORTEP3 prikaz polimerne strukture spoja $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{iso-nia})_2]_n$ (**4**) s numeriranim atomima (vibracijski elipsoidi nevodikovih atoma odgovaraju 50% vjerojatnosti elektronske gustoće)

U kompleksu $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{iso-nia})_2]_n$, kadmijevi(II) kationi oktaedarski su koordinirani s dvije molekule liganda i dva tiocijanatna aniona. Susjedni kadmijevi(II) kationi premošteni su preko dva tiocijanatna aniona i tvore dvodimenzionalni polimerni lanac. Unutar dvodimenzionalnog polimernog lanca zamijećene su $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ i $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$ vodikove veze (slika 19).

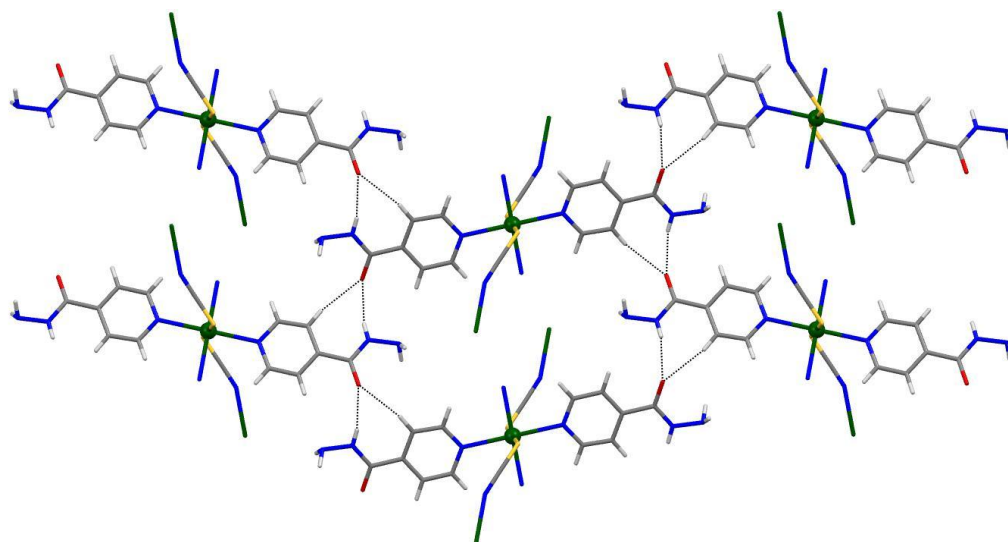


Slika 19. Dvodimenzijski polimerni lanac kompleksa $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{iso-nia})_2]_n$ (**4**) stabiliziran pomoću $\text{N-H}\cdots\text{O}$ i $\text{C-H}\cdots\text{N}$ interakcija

Susjedni dvodimenzionalni polimerni lanci međusobno se povezuju preko $\text{N-H}\cdots\text{O}$ i $\text{C-H}\cdots\text{O}$ interakcija stvarajući ploče (slika 20). Trodimenzionalna struktura kompleksa ostvarena je preko $\text{C-H}\cdots\text{O}$ i $\text{C-H}\cdots\text{O}$ vodikovih veza (slika 21).



Slika 20. Povezivanje dvodimenzijskih lanaca kompleksa $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{iso-nia})_2]_n$ (**4**) preko $\text{N-H}\cdots\text{O}$ i $\text{C-H}\cdots\text{O}$ interakcija



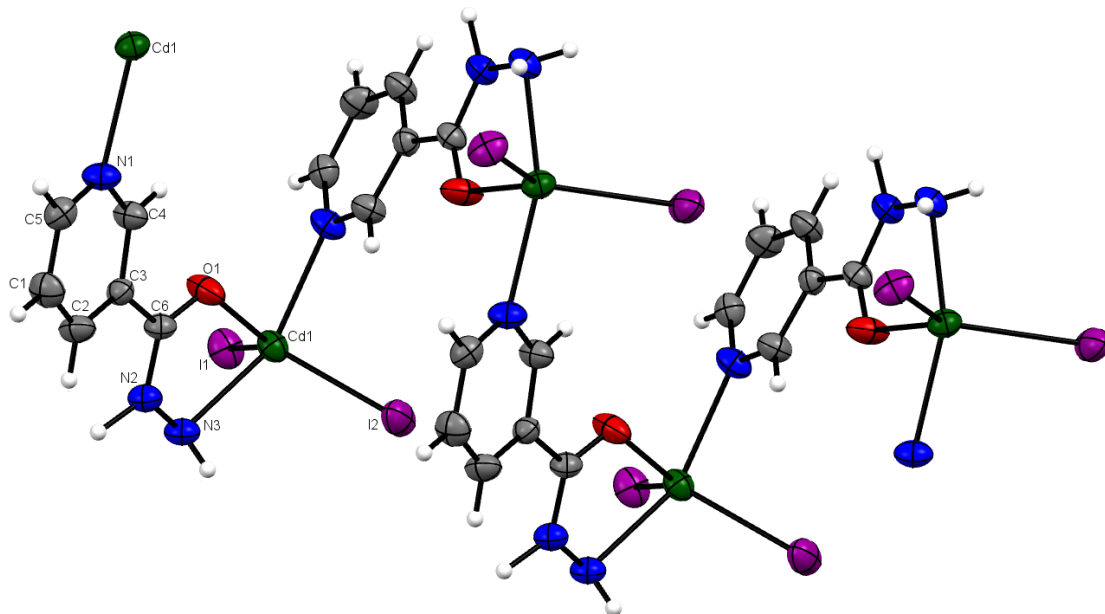
Slika 21. Povezivanje dvodimenzionalnih lanaca kompleksa $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{izo-nia})_2]_n$ (**4**) u trodimenzionalnu strukturu ostvareno je pomoću N–H···O i C–H···O interakcija

Udjeli kontakata u molekuli $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{izo-nia})_2]_n$ iznose: N–H; 14,8 %, S–H; 12,2 %, C–H; 21,7 % dok udio kontakata O–H iznosi 9,0 %. Hirshfeldova površina molekule na kojima su prikazane atomske udaljenosti d_{norm} te grafički prikaz ovisnosti d_e o d_i prikazani su u tablici D15.

U kompleksu kadmijeva tiocijanata s izoniazidom nastaju dvodimenzionalni polimerni lanci, odnosno mreže. Kadmijevi(II) kationi u kompleksu s izoniazidom (**4**) premošteni su preko dva tiocijanatnih aniona, dok su molekule liganda vezane *N*-terminalno, odnosno ne sudjeluju u premošćivanju kadmijevih(II) kationa. Kadmijevi kationi pokazuju značajan afinitet vezanja sa sumporom pa je μ -1,3-premosna koordinacija energetski povoljnija⁸. Navedeno može doprinijeti nastanku strukture koja je dodatno stabilizirana jakim interakcijama između dvodimenzionalnih polimernih lanaca kompleksa.

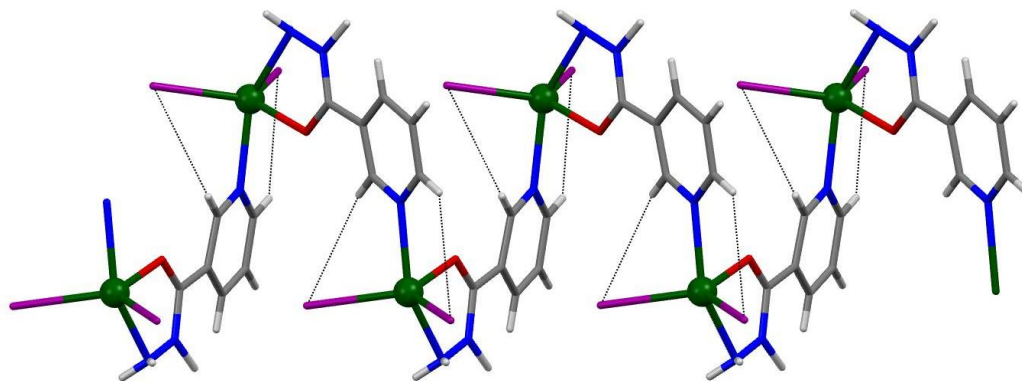
5.1.4. Kristalna strukturna spoja $[\text{CdI}_2(\text{nia})]_n$ (7)

Metodom difrakcije rentgenog zračenja na jediničnom kristalu određena je kristalna struktura spoja 7. Kompleks kristalizira u monoklinskom sustavu u $I2/a$ prostornoj grupi. Kristalografski podaci spoja nalaze se u prilogu u tablici D2. Popis duljina veza kadmija i susjednih atoma (slika 22) nalazi se u tablici D6, dok se popis svih vodikovih veza s pripadajućom geometrijom u kristalnoj strukturi spoja 7 nalazi se u tablici D11.



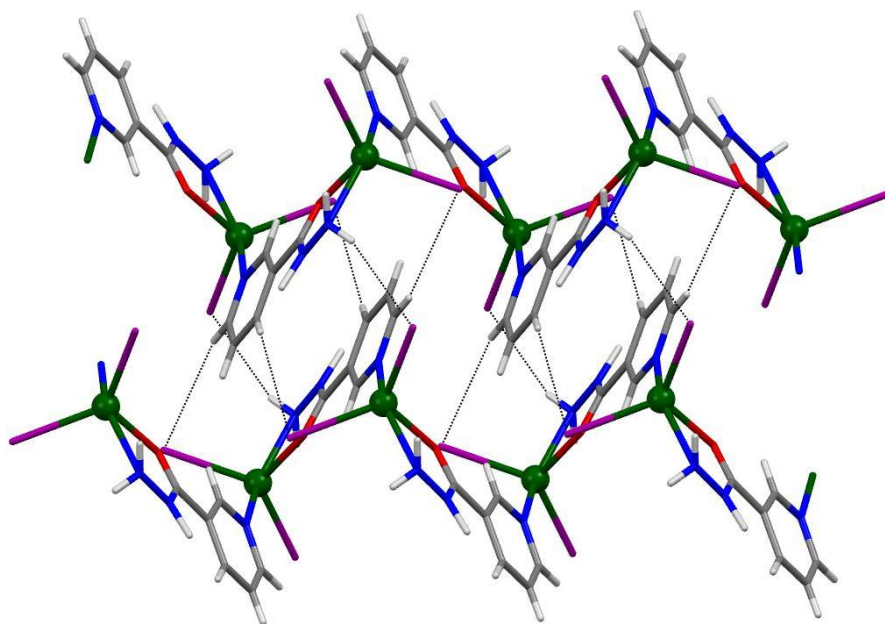
Slika 22. ORTEP3 prikaz polimerne strukture spoja $[\text{CdI}_2(\text{nia})]_n$ (7) s numeriranim atomima (vibracijski elipsoidi nevodikovih atoma odgovaraju 50% vjerojatnosti elektronske gustoće)

U kompleksu $[\text{CdI}_2(\text{nia})]_n$, kadmijevi(II) kationi koordinirani su s dva jodidna aniona te su premošteni preko jedne molekule liganda stvarajući jednodimenzionalni polimerni lanac. U ovoj strukturi kadmijevi(II) kation oktaedarski su koordinirani. Jednodimenzijanski polimerni lanac stabiliziran je pomoću C–H \cdots I interakcija između piridinskog prstena i jodidnog aniona (slika 23).

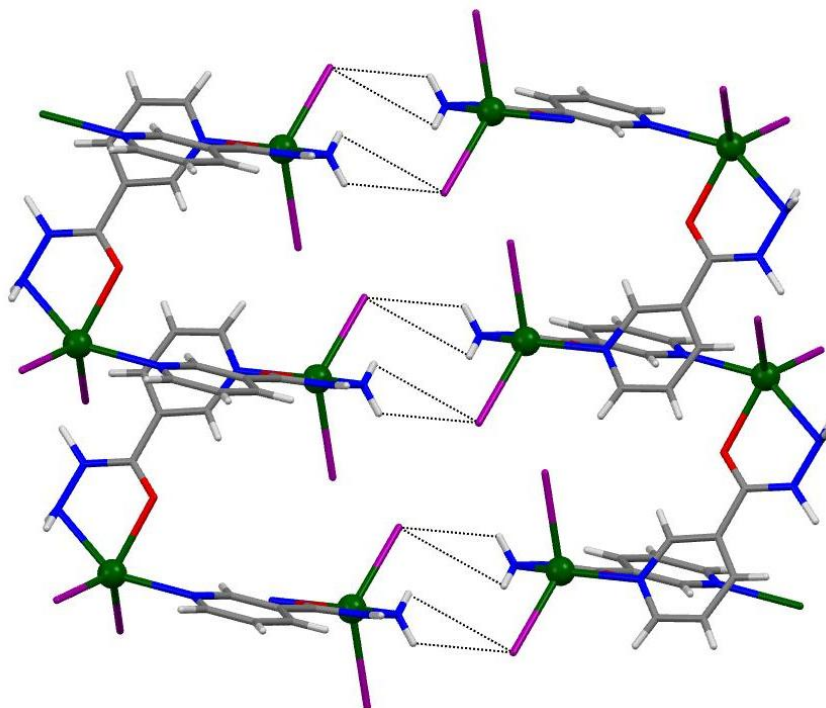


Slika 23. Jednodimenzijanski polimerni lanac kompleksa $[\text{CdI}_2(\text{nia})]_n$ (7) stabiliziran je preko C–H \cdots I interakcija

Dva jednodimenzijaska polimerna lanca međusobno su povezana preko C–H⋯I i N–H⋯I interakcija u dvodimenzijaska slojeve (slika 24). Trodimenzionalna struktura kompleksa ostvarena je preko N–H⋯I interakcija između 2D slojeva (slika 25).



Slika 24. Povezivanje jednodimenzijaskih polimernih lanaca kompleksa $[\text{CdI}_2(\text{nia})]_n$ (7) ostvareno je preko N–H⋯I i C–H⋯I interakcija u dvodimenzijaska slojeve



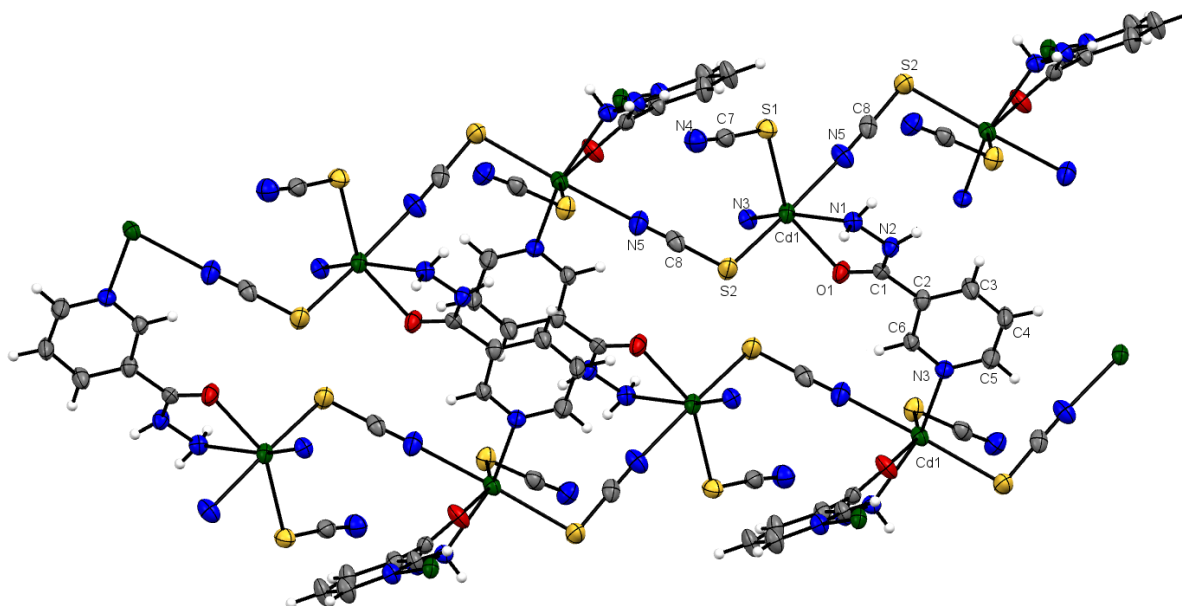
Slika 25. Povezivanje polimernih lanca iz 2D slojeva kompleksa $[\text{CdI}_2(\text{nia})]_n$ (7) preko N–H⋯I interakcija u trodimenzionalnu strukturu

Udjeli kontakata u molekuli $[\text{CdI}_2(\text{nia})]_n$ iznose: I-H; 35,7 %, I-C; 1,0 %, H-H; 20,4 % dok udio kontakata O-H iznosi 6,1 %. Hirshfieldova površina molekule na kojima su prikazane atomske udaljenosti d_{norm} te grafički prikaz ovisnosti d_e o d_i prikazani su u tablici D16.

U kompleksu kadmijeva jodida s niazidom (7) nastaju jednodimenzijski cik-cak polimerni lanci. Kadmijevi(II) kationi nisu premošteni preko jodidnog aniona zbog prevelikih steričkih smetnji. Jednodimenzijski polimerni lanci nastaju tako da se kadmijevi(II) kationi premošćuju molekulama liganda. Molekula liganda se na kadmijeve(II) katione veže *N,O*-bidentantno i *N*-premosno. Koordinacijski polimeri ne ovise samo o veličini premošćujućih liganda, već i o steričkim zahtjevima aksijalnih liganda. U slučaju jodidnih aniona, udaljenost između dva kationa kadmija pogodna je za vezanje liganda jer bi steričke smetnje u polimernom lancu bile minimalne⁷. U našim kompleksima to nije moguće jer je ligand velik i steričke smetnje ne dozvoljavaju premošćivanje preko aniona joda.

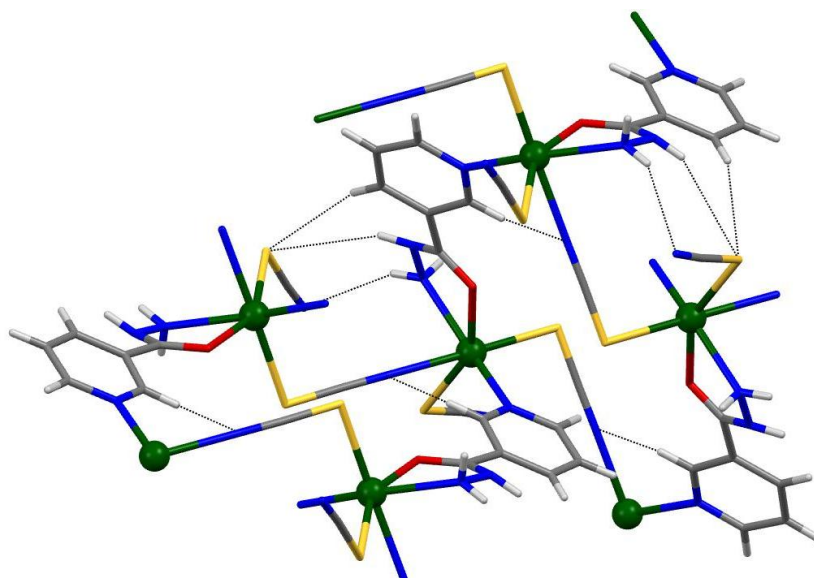
5.1.5. Kristalna struktura spoja $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{nia})]_n$ (**8**)

Metodom difrakcije rentgenkog zračenja na jediničnom kristalu određena je kristalna struktura spoja **8**. Kompleks kristalizira u monoklinskom sustavu u $P2_1/c$ prostornoj grupi. Kristalografski podaci spoja nalaze se u prilogu u tablici D2. Popis duljina veza kadmija i susjednih atoma (slika 26) nalazi se u tablici D7, dok se popis svih vodikovih veza s pripadajućom geometrijom u kristalnoj strukturi spoja **8** nalazi se u tablici D12.



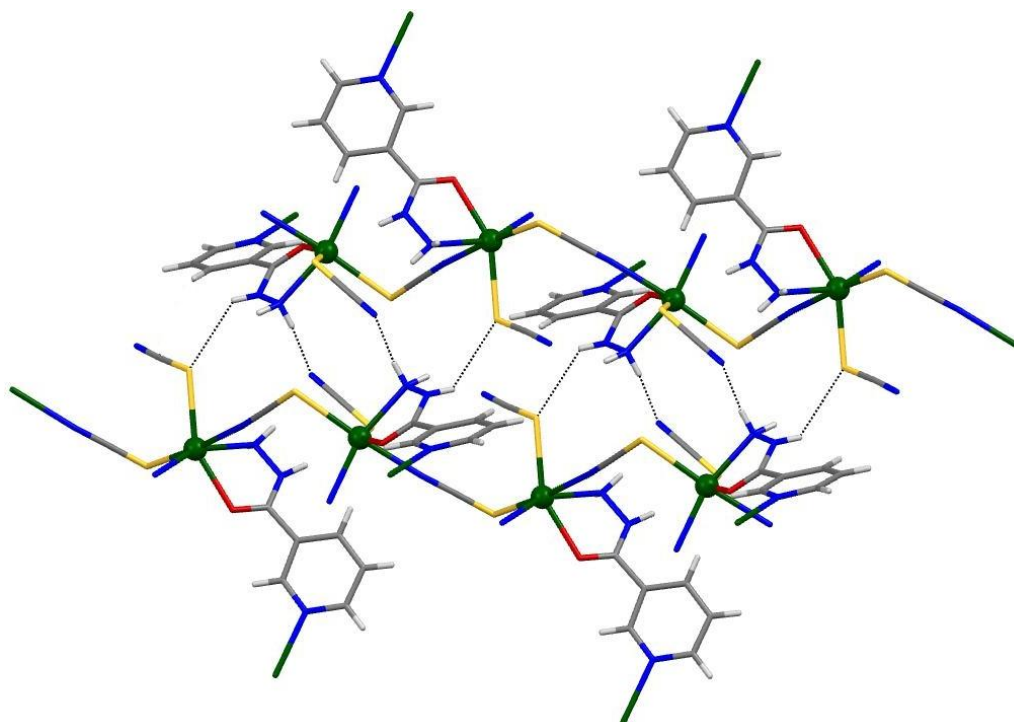
Slika 26. ORTEP3 prikaz polimerne strukture spoja $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{nia})]_n$ (**8**) s numeriranim atomima (vibracijski elipsoidi nevodikovih atoma odgovaraju 50% vjerojatnosti elektronske gustoće)

U kompleksu $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{nia})]_n$, kadmijevi(II) kationi su koordinirani s dva tiocijanatna liganda i jednom molekulom niazida. Susjedni kadmijevi(II) kationi premošteni su tiocijanatnim ionom i stvaraju dvodimenzijski polimerni lanac. Dvodimenzijski polimerni lanac je stabiliziran $\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}$, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{S}$ i $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$ interakcijama unutar samog lanca (slika 27).

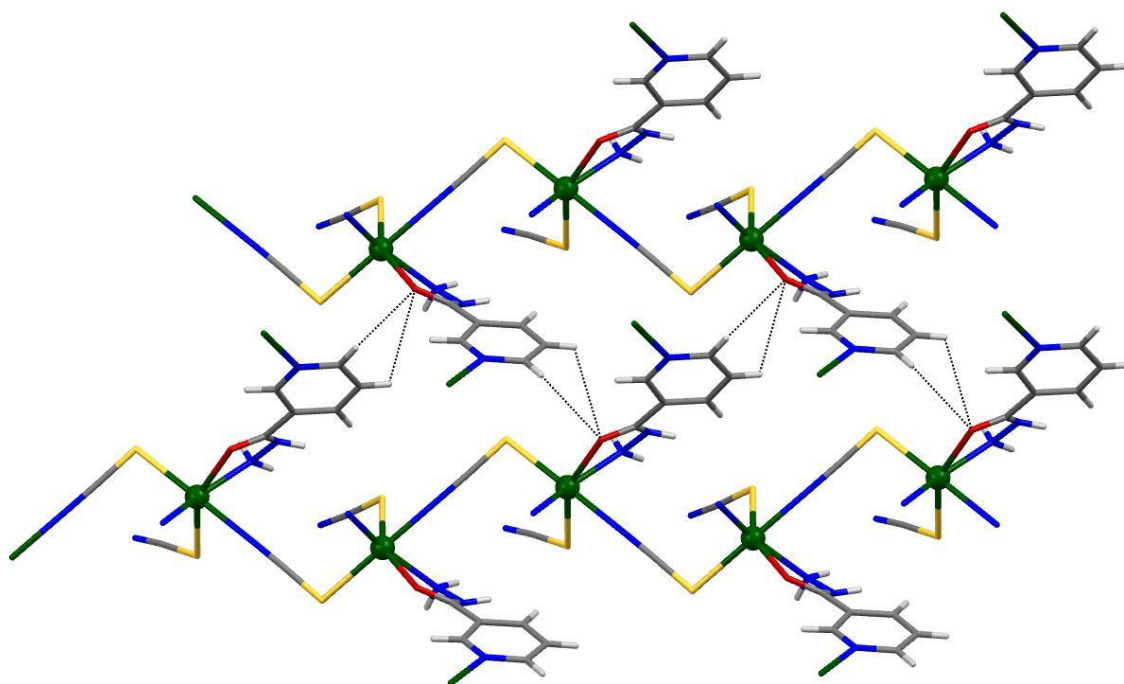


Slika 27. Dvodimenzionalni polimerni lanac kompleksa $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{nia})]_n$ (**8**) stabiliziran je C–H...S, N–H...S, C–H...N i N–H...N interakcijama

Dvodimenzijski slojevi povezuju se preko N–H...N i N–H...S interakcija između dvodimenzijskih polimernih lanaca (slika 28). Trodimenzionalna struktura ostvarena je povezivanjem dvodimenzijskih lanaca preko C–H...O vodikovih veza (slika 29).



Slika 28. Povezivanje dvodimenzijskih polimernih lanaca kompleksa $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{nia})]_n$ (**8**) u slojeve pomoću N–H...N i N–H...S interakcije



Slika 29. Povezivanje dvodimenzijjskih lanaca kompleksa $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{nia})]_n$ (**8**) u trodimenzionalnu strukturu pomoću C–H···O vodikovih veza

Udjeli kontakata u molekuli $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{nia})]_n$ iznose: N–H; 19,4 %, S–H; 14,4 %, C–H; 13,2 % dok udio kontakata O–H iznosi 5,4 %. Hirshfieldova površina molekule na kojima su prikazane atomske udaljenosti d_{norm} te grafički prikaz ovisnosti d_e o d_i prikazani su u tablici D17.

U kompleksu kadmijeva tiocijanata s niazidom nastaju dvodimenzionalni polimerni lanci, odnosno mreže. U kompleksu kadmijeva tiocijanata s niazidom (**8**) kadmijevi(II) kationi premošteni su anionom tiocijanata i molekulom niazida. Kadmijevi(II) kationi dodatno su koordinirani s jednim anionom tiocijanata koji se zbog položaja i *N,O*-bidentantnog vezanja molekula liganda ne premošćuje. Tiocijanatni anion terminalno je vezan i sudjeluje u povezivanju mreža jakim vodikovim vezama. Molekule niazida *N,O*-bidentantno i *N*-premosno premošćavaju kadmijeve ione što povećava entropiju sustava te je struktura energetski stabilnija.

5.2. Infracrvena spektroskopija kadmijevih kompleksa

Iz IR spektra kadmijevih kompleksa odabrani su apsorpcijski maksimumi istezanja tiocijanatne, amino i karbonilne skupine te istezanje aromatske C–H veze i Cd–X veze (tablica 16). Usporedbom s postojećim podacima o apsorpcijskim maksimumima navedenih skupina okarakterizirani su kompleksi kadmija(II) s piridinskim ligandima^{17,18,19}.

Istezanje amino skupine zabilježeno je u rasponu od 3215 – 3353 cm⁻¹ za komplekse **1** – **8** (slika D1-D8). Na temelju dobivenih vrpca vidljivo je da je N–H veza očuvana u svim kompleksima, ligandi su prisutni u neutralnom obliku. Istezanje karbonilne skupine zabilježeno je u rasponu od 1652–1698 cm⁻¹, a istezanje aromatskih C–H veza piridinskog prstena zabilježeno je u rasponu od 3104–3003 cm⁻¹ (tablica 16). U kompleksu **8** (slika D8) apsorpcijski maksimum pri 2095 cm⁻¹ i 2073 cm⁻¹ odgovara istezanju C–N veze u tiocijanatnoj skupini. Različiti apsorpcijski maksimumi mogu postojati zbog drugačijeg vezanja tiocijanatnog aniona na kadmijev(II) kation. Anioni tiocijanata mogu biti vezani premosno ili terminalno što je i potvrđeno strukturom kompleksa **8**. U kompleksu **4** apsorpcijski maksimum zabilježen pri 2098 cm⁻¹ odgovara istezanju C–N veze u tiocijanatnoj skupini (slika D4). Na temelju dobivenog spektra može se zaključiti da se tiocijanatni anion veže na kadmijev(II) anion na jedan način, što je potvrđeno strukturom kompleksa. Tiocijanatni anion premosno povezuje kadmijeve(II) katione.

Na temelju spektra određeno je istezanje Cd–X veze. Apсорpcijski maksimum pri 587 cm⁻¹ odgovara istezanju Cd–I veze kompleksa **3** (slika D3) te pri 529 cm⁻¹ u kompleksu **7** (slika D7). Istezanje Cd–S (SCN) veze u kompleksu **4** (slika D4) zabilježeno je pri 691 cm⁻¹, a u kompleksu **8** (slika D8) pri 699 cm⁻¹. Apсорpcijski maksimumi istezanja Cd–X veze ovise o vrsti halogenida/pseudohalogenida vezanih na kadmijev(II) kation.

Tablica 16. Odabrani apsorpcijski maksimumi IR spektra kadmijevih kompleksa

	ν (C–N)/ cm ⁻¹	ν (N–H)/ cm ⁻¹	ν (C=O)/ cm ⁻¹	ν (C–H)/ cm ⁻¹	ν (Cd–X)/ cm ⁻¹
[CdCl ₂ (iso-nia)] _n (1)		3352	1698	3088-3045	
[CdBr ₂ (iso-nia)] _n (2)		3327	1684	3104-3037	
CdI ₂ (iso-nia) ₂ (3)		3353	1656	3067	587
[Cd(SCN) ₂ (iso-nia) ₂] _n (4)	2098	3258	1652	3056-3030	691
CdCl ₂ (nia) ₂ (5)		3349	1681	3088-3059	
CdBr ₂ (nia) ₂ (6)		3215	1656	3052-3019	
[CdI ₂ (nia)] _n (7)		3251	1653	3057	529
[Cd(SCN) ₂ (nia)] _n (8)	2095, 2073	3223	1652	3090-3003	699

5.3. Infracrvena spektroskopija uzoraka mehanokemijske sinteze

Uzorci priređeni mehanokemijskom sintezom na temelju infracrvene spektroskopije uspoređeni su s infracrvenim spektrima kompleksa priređenih sintezom u otopini. Uzorcima dobivenim nakon 10, 20 i 30 minuta infracrveni spektri se ne razlikuju, apsorpcijski maksimumu skupina od interesa su dobiveni pri istim valnim duljinama (slika D9-D16). U tablici 17 navedeni su apsorpcijski maksimumi skupina od interesa za uzorke priređene mehanokemijskom sintezom nakon 30 minuta.

Usporedbom apsorpcijskih maksimuma kompleksa dobivenih sintezom u otopini i kompleksa dobivenih mehanokemijskom sintezom zamijećeno je odstupanje apsorpcijskih maksimuma istezanja karbonilne skupine za komplekse **1**, **4**, **6** i **8**. Odstupanje je zamijećeno i za istezanje N–H veze za komplekse **2**, **4**, **6**, **7** i **8** (tablica 17). Apсорpcijski maksimum istezanja amino i karbonilne skupine za komplekse dobivene sintezom u otopini naveden je u zagradi. Apсорpcijski maksimum karbonilne skupine zamijećen je pri 1657 (1698) cm^{-1} za kompleks **1**, 1639 (1652) cm^{-1} za kompleks **4**, 1675 (1656) cm^{-1} za kompleks **6** i 1668 (1652) cm^{-1} za kompleks **8**. Apсорpcijski maksimum amino skupine zamijećen je pri 3295 (3327) cm^{-1} za kompleks **2**, 3252 (3353) cm^{-1} za kompleks **3**, 3338 (3258) cm^{-1} za kompleks **4**, 3302 (3215) cm^{-1} za kompleks **6** i 3331 (3225) cm^{-1} za kompleks **7** (tablica 17).

Tablica 17. Odabrani apsorpcijski maksimumi IR spektra uzorka mehanokemijske sinteze

	ν (C–N)/ cm^{-1}	ν (N–H)/ cm^{-1}	ν (C=O)/ cm^{-1}
[CdCl ₂ (iso-nia)] _n (1)	-	3352	1657
[CdBr ₂ (iso-nia)] _n (2)	-	3295	1686
CdI ₂ (iso-nia) ₂ (3)	-	3252	1657
[Cd(SCN) ₂ (iso-nia) ₂] _n (4)	2104	3338	1639
CdCl ₂ (nia) ₂ (5)	-	3349	1682
CdBr ₂ (nia) ₂ (6)	-	3302	1675
[CdI ₂ (nia)] _n (7)	-	3331	1654
[Cd(SCN) ₂ (nia)] _n (8)	2104, 2075	3259	1668

5.4. Difraktogrami praha kadmijevih(II) kompleksa s piridinskim ligandima

Snimljeni difraktogrami praškastih uzoraka dobivenih sintezom u otopini i mehanokemijskom sintezom uspoređeni su s računatim difraktogramima na monokristalu. Difraktogrami praha kompleksa **3** (slika D19), **5** (slika D21) i **6** (slika D22) nisu preklapljeni s računatim difraktogramima na monokristalu, jer monokristali kompleksa nisu dobiveni.

Snimljeni difraktogram praha, dobiven sintezom u otopini, preklapa se s računatim difraktogramom na monokristalu za komplekse $[\text{CdI}_2(\text{nia})]_n$ (**7**) (slika D23) i $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{nia})]_n$ (**8**) (slika D24). Navedeni difraktogram ne preklapaju se za komplekse **1** (slika D17), **2** (slika D18) i **4** (slika D20).

Snimljeni difraktogram praha, koji je dobiven mehanokemijskom sintezom, preklapa se s računatim difraktogramom na monokristalu za komplekse $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{iso-nia})_2]_n$ (**4**) (slika D20) i $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{nia})]_n$ (**8**) (slika D24). Snimljeni difraktogram praha dobiven mehanokemijskom sintezom ne poklapa se s računatim difraktogramom na monokristalu za komplekse **1** (slika D17), **2** (slika D18) i **7** (slika D23). Difraktogrami praha kompleksa, kojima nije određena struktura, **3** (slika D19) i **6** (slika D. 22) ne poklapaju se s difraktogramima praha koji su dobiveni mehanokemijskom sintezom. Navedeni difraktogrami praha preklapaju se za kompleks **5** (slika D21) kojemu nije određena struktura i kompleksu $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{nia})]_n$ (**8**) (slika D24), kojemu je struktura određena.

Na temelju preklapljenih difraktograma praha, koji je dobiven sintezom u otopini, i difraktograma na monokristalu možemo zaključiti da je dobiven spoj iste strukture. Objašnjenje nepoklapanja računatih i snimljenih difraktograma ne možemo dati bez dodatnog istraživanja. Potrebno je dobiti kristale kompleksa čiji difraktogrami praha i monokristala se ne poklapaju te snimiti difraktogram kristala i ustanoviti hoće li se tada poklapati. Također, potrebno je prirediti kristale zadovoljavajuće kvalitete za difrakcijski pokus i odrediti strukture kompleksa koje nedostaju i preklopiti difraktograme od interesa.

Utvrđeno je da se mehanokemijskom sintezom mogu sintetizirati samo kompleksi $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{iso-nia})]_n$ (**4**) i $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{nia})]_n$ (**8**). Analizom difraktograma može se zaključiti da se različitim sintetskim postupcima može utjecati na pripravu različitih koordinacijskih polimera kadmija(II) što izlazi iz okvira našeg istraživanja.

5.5. Topljivost kompleksa

Topljivost kompleksa **1** - **8** određena je na temelju topljivosti kompleksa u vodi pri sobnoj temperaturi te je izražena masom otopljenog kompleksa u 100 mL vode. Vrijednosti su prikazane u tablici 18.

Općenito, topljivost spojeva usko je povezana s jakošću međumolekulskih interakcija u čvrstom stanju. Za topljivost spojeva u polarnim otapalima, čiji najbolji predstavnik je voda, možemo reći da su najodgovornije vodikove veze. Stoga ćemo se ovdje usredotočiti na tu vrstu međumolekulskih interakcija. Veći broj, jakost i linearanost vodikovih veza smanjuje topljivost kompleksa.

Kompleksi **1** i **2** su izostrukturalni i njihovu kristalnu strukturu sačinjavaju jednodimenzijски polimerni lanci. Očekivano, kompleksi pokazuju različitu topljivost. Kompleks **1** pokazuje topljivost od 445 mg na 100 mL vode, dok kompleks **2** pokazuje nešto veću topljivost u vodenoj otopini od 587 mg u 100 mL vode. Do razlike u topljivosti dolazi zbog razlike u jakosti vodikovih veza kojima se povezuju susjedni polimerni lanci u kristalnoj strukturi. Susjedni jednodimenzijски polimerni lanci kod spoja **1** povezani su setom N–H...Cl interakcijama (tablica 19) ostvarenim između dušikovog atoma azidne skupine jednog lanca i kloridnog aniona vezanog na kadmijev(II) kation susjednog lanca, dok su kod kompleksa **2** susjedni polimerni lanci povezani setom N–H...Br interakcija ostvarenih između dušikovog atoma azidne skupine jednog lanca i bromidnog aniona vezanog na kadmijev(II) kation drugog lanca.

Vodikove veze N–H...Br tipa kod kompleksa **2** očekivano su slabije od vodikovih veza N–H...Cl tipa kod kompleksa **1** što se očituje ne samo u produljenju udaljenosti između donora i akceptora vodikove veze (3,199(3) – 3,383(3) Å **1**; 3,343(4) – 3,515,(5) Å **2**) već i u smanjenju linearanosti veze, tj. odstupanju vrijednosti $\angle(\text{D-H}\dots\text{A})$ od kuta 180° (tablica 19).

Kod oba kompleksa ostvarena je i jedna N–H...O vodikova veza po polimernoj jedinki. Zanimljivo je da i ta vodikova veza pokazuje isti trend smanjenja jakosti (povećanje N...O udaljenosti i odstupanje vrijednosti kuta $\angle(\text{N-H}\dots\text{O})$ od kuta 180°) kod kompleksa **2** u odnosu na kompleks **1**. Ukupan efekt smanjenja jakosti vodikovih veza kod kompleksa **2** u odnosu na kompleks **1** rezultira u znatnom povećanju topljivosti kompleksa **2** u odnosu na kompleks **1**, okvirno 30%.

Kompleks **3** pokazuje topljivost po vrijednosti između topljivosti kompleksa **1** i kompleksa **2**. Nažalost, struktura kompleksa **3** nije određena, pa nije moguće direktno povezati

strukturu sa svojstvom topljivosti kompleksa **3**. No, za očekivati je da se ukupna jakost vodikovih veza kompleksa **3** po vrijednosti nalazi između ukupne jakosti vodikovih veza kompleksa **1** i **2**.

Kompleks **4** pokazuje najmanju topljivost, 396 mg / 100 mL vode, zbog toga što se dvodimenzionalni lanci kompleksa povezuju jakim N–H···O vodikovim vezama čija $d(D\cdots A)$ iznosi 3,122(3) Å. Navedena veza kraća je od istoimenih vodikovih veza u ostalim kompleksima (tablica 19). Također, dvodimenzionalni lanci kompleksa šire se u dvije dimenzije i dodatno otežavaju topljivost kompleksa. Dvodimenzionalni lanci koji tvore dvodimenzionalne slojeve u vodenoj otopini trebali bi se teže otapati u usporedbi s jednodimenzionalnim polimernim lancima. Polimerni lanci kompleksa **4** povezuju se i slabim C–H···N i C–H···O interakcijama koje pridonose smanjenju topljivosti.

Kod kadmijevih(II) kompleksa s niazidom uočen je sličan trend u topljivosti kompleksa u vodi pri sobnoj temperaturi. Na žalost, kristalne strukture kadmijevog(II) kompleksa s kloridnim (**5**) i bromidnim (**6**) ligandima nisu određene pa nije moguće direktno povezati strukturu sa svojstvom topljivosti tih kompleksa. No, i ovdje je kompleks s bromidnim ligandima (**5**) bolje topljiv od kompleksa s kloridnim ligandima (**6**) (Tablica 18). Jedino odstupanje od trenda topljivosti izoniazidnih kompleksa koje je uočeno kod topljivosti kadmijevih(II) kompleksa s niazidom je topljivost jodidnog kompleksa (**7**) koja je ovdje manja od topljivosti kloridnog kompleksa (**5**) i iznosi 288 mg. Jednodimenzionalni polimerni lanci kompleksa **7** povezuju se N–H···I vodikovim vezama u kojima udaljenost između atoma donora i akceptora iznosi 3,788(7) i 3,761(8) Å. Polimerni lanci dodatno se povezuju slabim C–H···I interakcijama.

Topljivost kompleksa **8** vrlo je slična topljivosti analognog kompleksa s izoniazidom (**4**). Dvodimenzionalni polimerni lanci povezani su N–H···S i N–H···N vodikovim vezama u kojima je udaljenost atoma donora i akceptora manja u usporedbi s udaljenostima istih u kompleksu **7** (tablica 19). Također, polimerni lanci povezani su i slabim C–H···N, C–H···O i C–H···S interakcijama. Ukoliko se uspoređuje kut vodikovih veza kompleks **8** ima stabilnije i jače veze. U ovom primjeru dolazi do odstupanja te kompleks **7** pokazuje slabiju topljivost od kompleksa **8**.

Tablica 18. Topljivost kadmijevih kompleksa **1 - 8** u 100 mL vode pri sobnoj temperaturi

	Izoniazid		Niazid	
	<i>m(kompl.)</i> / mg	<i>br. komp.</i>	<i>m(kompl.)</i> / mg	<i>br. komp.</i>
CdCl₂	445	1	340	5
CdBr₂	587	2	804	6
CdI₂	505	3	288	7
Cd(SCN)₂	396	4	395	8

Tablica 19. Udaljenost atoma donora i akceptora u interakcijama, kut navedene interakcije te elektronegativnost atoma donora i akceptora²⁰ koje utječu na jakost interakcija u [CdCl₂(iso-nia)]_n (**1**), [CdBr₂(iso-nia)]_n (**2**), [Cd(SCN)₂(iso-nia)₂]_n (**4**), [CdI₂(nia)]_n (**7**) i [Cd(SCN)₂(nia)]_n (**8**)

	Interakcije	Elektronegativnost D/A	<i>d</i> (D···A)/Å	\angle (D-H···A)/Å
1	N2-H12N···Cl1	3,04/3,16	3,199(3)	169,8
	N3-H13N···Cl1	3,04/3,16	3,383(3)	143,1
	N3-H23N···O1	3,04/3,44	3,245(4)	159,4
2	N2-H2···Br1	3,04/2,96	3,343(4)	153,2
	N3-H13N···Br1	3,04/2,96	3,515(5)	139(4)
	N3-H23N···Br2	3,04/2,96	3,436(5)	113(7)
	N3-H23N···O1	3,04/3,44	3,375(6)	144(8)
4	N3-H23N···O1	3,04/3,44	3,122(3)	142,5
7	N3-H13···I1	3,04/2,66	3,788(7)	117,6
	N3-H13···I1	3,04/2,66	3,761(8)	154,9
8	N2-H21···S1	3,04/2,58	3.362(2)	162.3
	N1-H12···N4	3,04/3,04	3.138(4)	164.8
	N1-H12···N5	3,04/3,04	3.176(4)	95.8

6. ZAKLJUČAK

Priredeno je osam novih koordnacijskih spojeva kadmija(II) s izonijazidom (iso-nia) i niazidom (nia), $[\text{CdCl}_2(\text{iso-nia})]_n$ (1), $[\text{CdBr}_2(\text{iso-nia})]_n$ (2), $[\text{CdI}_2(\text{iso-nia})]_n$ (3), $[\text{Cd}(\text{CSN})_2(\text{iso-nia})_2]_n$ (4), $[\text{CdCl}_2(\text{nia})]_n$ (5), $[\text{CdBr}_2(\text{nia})]_n$ (6), $[\text{CdI}_2(\text{nia})]_n$ (7), $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{nia})]_n$ (8). Uočeno je da različite metoda pripreme monokristala odgovarajuće kvalitete za difrakcijski eksperiment ne utječu na konačnu molekulsku strukturu te polimerizaciju istraživanih kompleksa.

U pripremljenim spojevima kadmijevi(II) ioni oktaedarski su koordinirani u svim spojevima osim u spoju kadmijevog(II) jodida s niazidom (nia), u kojem su kadmijevi(II) ioni koordinirani tetraedarski. Kompleksne spojeve kadmijevog(II) klorida i kadmijevog(II) bromida s izoniazidom grade dvostruki jednodimenzijски polimerni lanci. Molekule liganda u navedenim kompleksima vežu se *N*-premosno i *N,O*-bidentantno na kadmijeve(II) ione, koji se dodatno premošćuju kloridnim/bromidnim anionima. Spoj kadmijevog(II) jodida s niazidom građen je od cik-cak jednodimenzijских polimernih lanaca unutar kojih se molekule liganda vežu *N*-premosno i *N,O*-bidentantno na kadmijeve(II) ione i stvaraju polimerne lance. Anioni joda u strukturi vezani su terminalno i ne premošćuju kadmijeve(II) katione. Kompleksni spojevi kadmijevog(II) tiocijanata s izoniazidom i niazidom građeni su od dvodimenzijских polimernih lanaca. Unutar dvodimenzijских polimernih lanaca molekule izoniazida vezane su terminalno, dok su molekule niazida vezane *N*-premosno i *N,O*-bidentantno na kadmijeve(II) katione.

Ustanovljeno je da strukture priređenih kadmijevih(II) kompleksa ovise o položaju supstituenta na piridinskom prstenu, steričkim smetanjama te veličini halogenidnog/pseudohalogenidnog aniona. Pretpostavlja se da međumolekulske interakcije imaju znatan utjecaj na stabilizaciju polimernih vrsta što također ima utjecaja na ostvarivanje različitih načina koordiniranja liganada te dimenzionalnosti polimernih jedinki.

Povezivanje 2D slojeva u trodimenzijску strukturu je ostvareno međumolekulskim interakcijama koje uključuju halogenidne i pseudohalogenidne ione. Međumolekulske interakcije i dimenzionalnost kompleksa utječu na topljivost u vodenoj otopini. Broj i jakost međumolekulskih interakcija značajno utječu na topljivost te se na temelju strukture i interakcija može pretpostaviti topljivost kompleksa. Ustanovljeno je da su bromidni kompleksi kadmija(II) s oba liganda, i izoniazidom i niazidom, najbolje topljivi u vodi pri sobnoj temperaturi u nizu istraživanih kompleksa. Rezultat se objašnjava najslabijim međumolekulskim interakcijama prisutnim u tim kompleksima.

Mehanokemijskom sintezom moguće je sintetizirati komplekse $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{iso-nia})_2]_n$ i $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{nia})]_n$. Različitim sintetskim postupcima može se utjecati na pripremu različitih

koordinacijskih polimera kadmija(II), što omogućuje kontrolu polimerizacije, odnosno kontrolu načina premoštavanja odabranih liganda. Na takav način otvaraju se mogućnosti za ciljanu sintezu novih spojeva željenih svojstava.

7. LITERATURNA VRELA

1. C.-T. Chen and K. S. Suslick, *Coord. Chem. Rev.* **128** (1993) 293-322.
2. G. R. Desiraju, J. J. Vittall and A. Ramanan, *Crystal Engineering: A Textbook*, World Scientific Publishing Company, Inc., Hackensack, New Jersey, 2011.
3. S. Kitagawa and K. Uemura, *Chem. Soc. Rev.* **34** (2005) 109-119.
4. S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. P. Suh and J. Reedijk, *CristEngComm*, **14** (2012) 3001.
5. M. Borsari, *Cadmium: Coordination Chemistry, Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, 1-16, 2014.
6. H. F. Allen, W. D. S. M H. F. Motherwell, *Acta Crystallogr.* **B58** (2002) 380.
7. C. Hu, Q. Li and U. Englert, *CrystEngComm*. **5**(49) (2003) 519-529.
8. S. Wöhlert, I. Jess and C. Näther, *Inorg. Chim. Acta* **407** (2013) 243-251.
9. L. R. Macgillivray, G. S. Papaefstathiou, T. Friščić, T. D. Hamilton, D. –K. Bučar, Q. Chu, D. B. Varshney and I. G. Georgiev, *Acc. Chem. Res.* **41** (2008) 280-291.
10. P. Karkanis and G. Stratouli, *BSA* **103** (2008) 24-41.
11. Oxford Diffraction, *Xcalibur CCD System, CrysAlis, Version 171.31*, Oxford Diffraction Ltd., 2004
12. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, Sect. **A64** (2008) 112-122.
13. L. J. Farrugia, WinGX, *J. Appl. Cryst.*, **32** (1999) 837-838.
14. C. F. Macrae, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M.Towler and J.van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **39** (2006) 453-457.
15. M. A. Spackman and D. Jayatilaka, *CrystEngComm*, **11** (2009) 19-32.
16. J.J. McKinnon, M. A. Spackman and A. S. Mitchell, *Acta Cryst.*, **B60** (2004) 627-668.
17. K. Nakamoto, *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*, John Wiley & sons, INC., New York, 1963.
18. R. M. Silverstein, G. C. Bassler and T. C. Morrill, *Spectrometric identification of organic compounds*, John Wiley & sons, INC., New York, 1963.
19. G. Mukherjee and K. Biradha, *Cryst. Growth Des.* **11** (2011) 5649-5658.
20. D. R. Lide (ed), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th Edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2003.

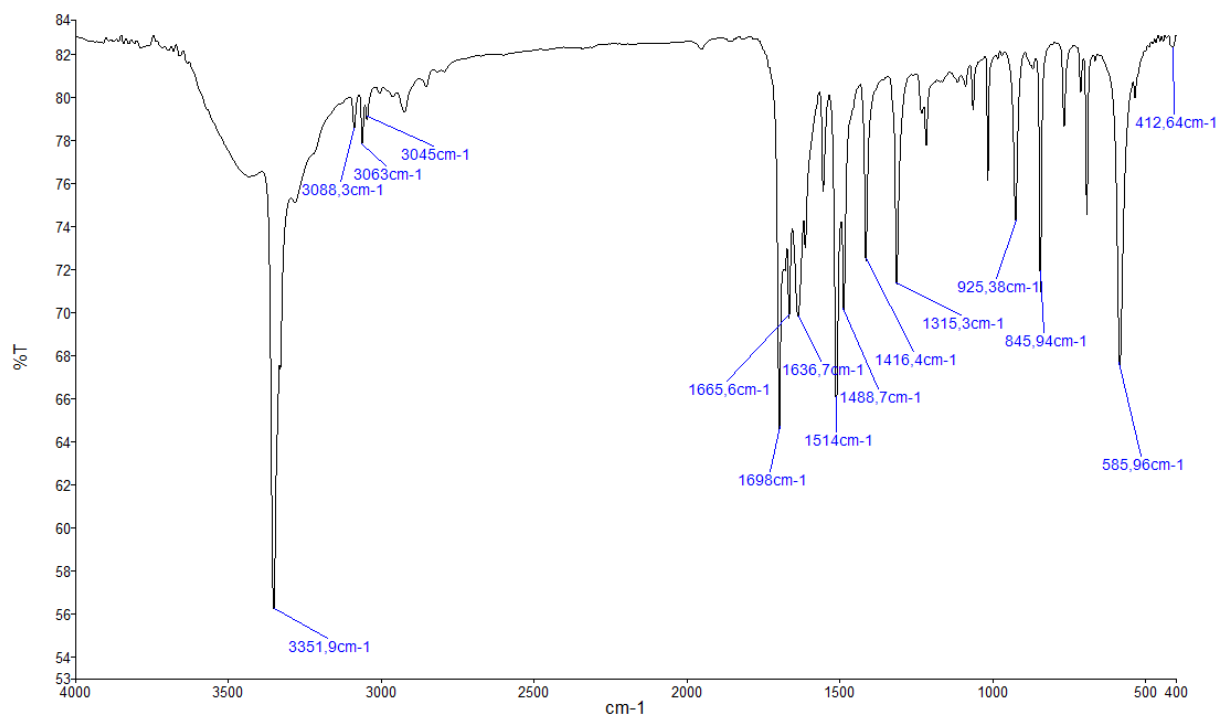
8. ZAHVALE

Ovim putem se zahvaljujemo našoj mentorici doc. dr. sc. Marijani Đaković na mogućnosti ulaska u prekrasan svijet kristala. Hvala Vam na pruženoj prilici, izuzetno velikom strpljenju, razumijevanju, potpori, pruženom znanju i na pronalaženju vremena unatoč svim svojim obvezama.

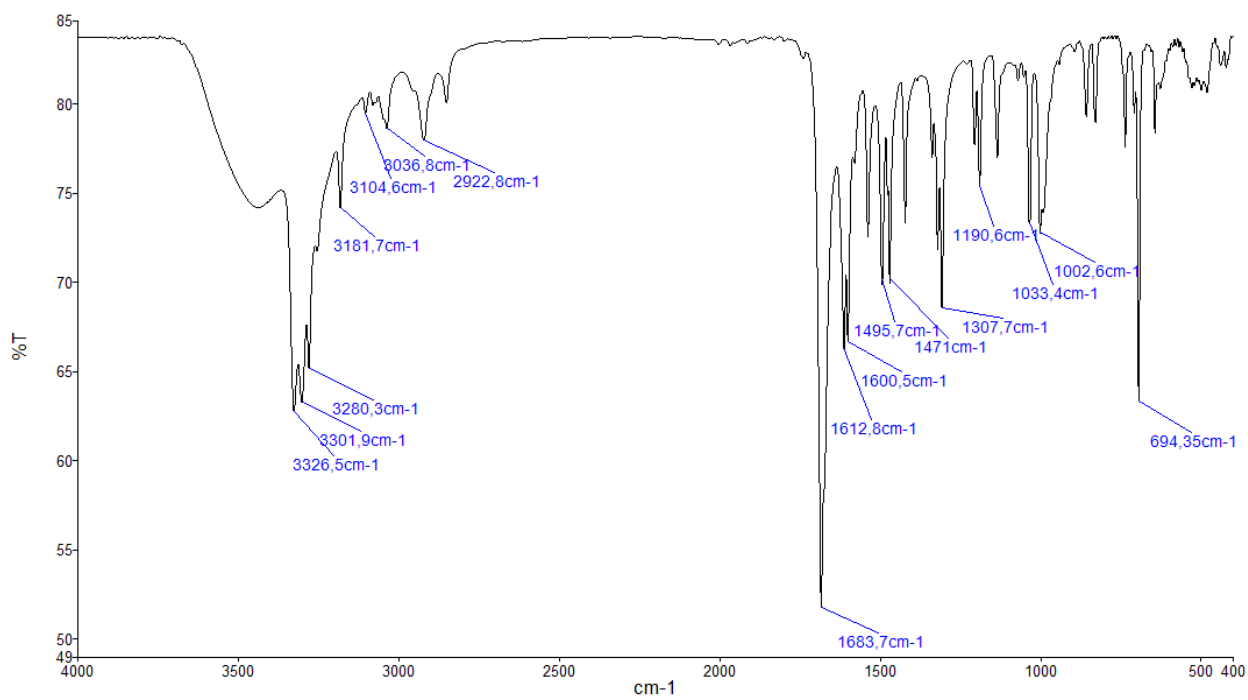
Hvala dr. sc. Borisu Marku Kukovcu na svim konstruktivnim kritikama, savjetima i pruženoj pomoći prilikom pisanja ovog rada.

9. PRILOZI

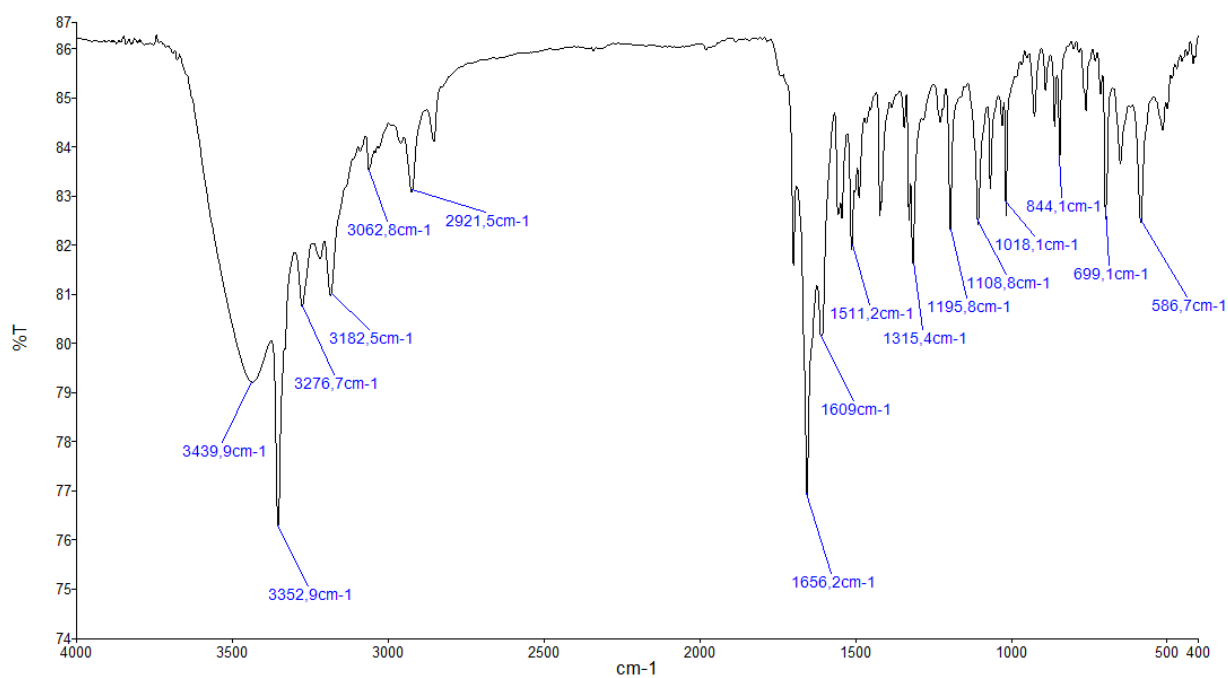
10.1. IR spektri kadmija(II) s piridinskim ligandima



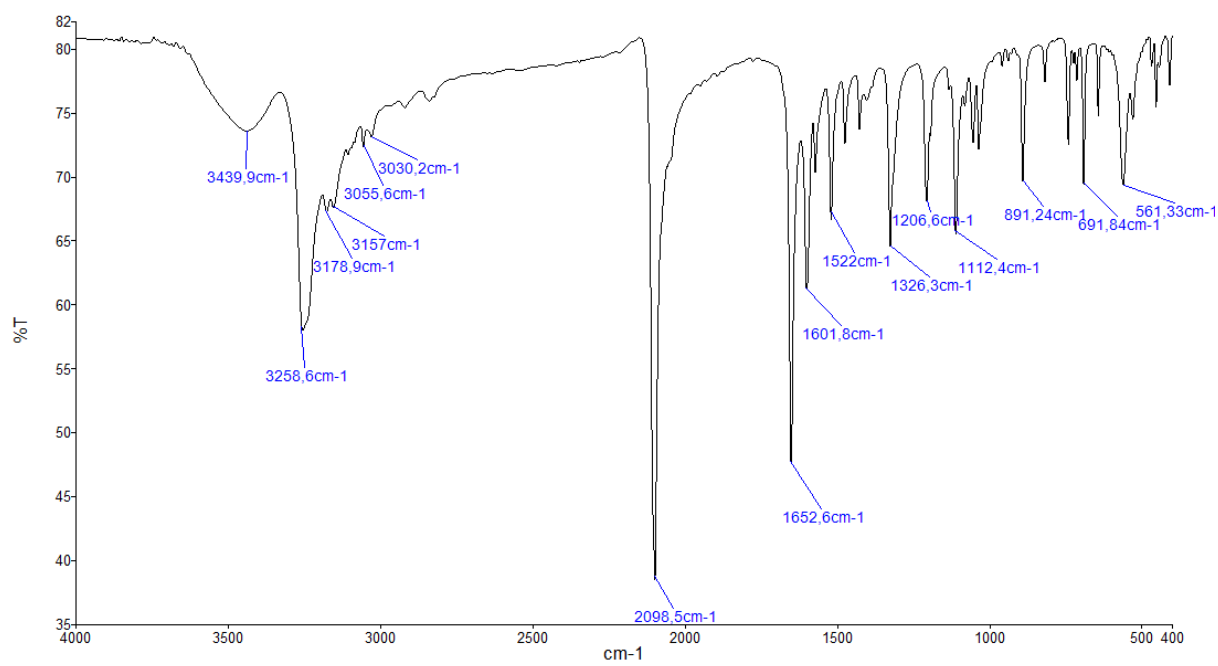
Slika D1. IR spektar spoja $[\text{CdCl}_2(\text{iso-nia})]_n$ (1)



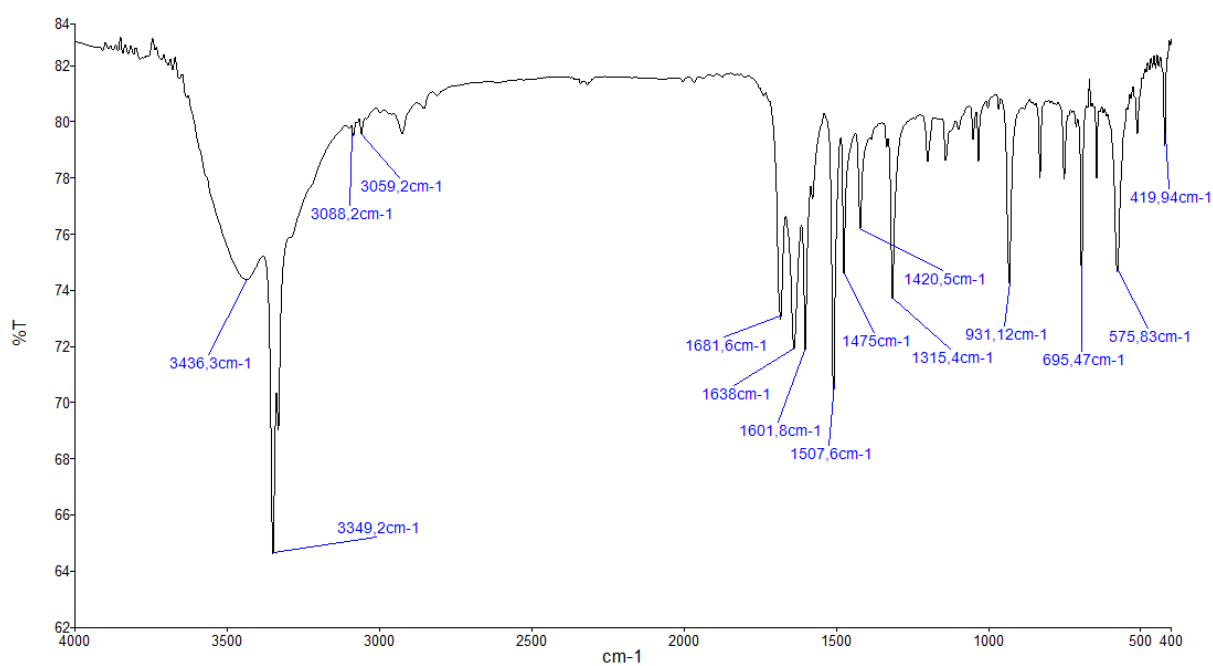
Slika D2. IR spektar spoja $[\text{CdBr}_2(\text{iso-nia})]_n$ (2)



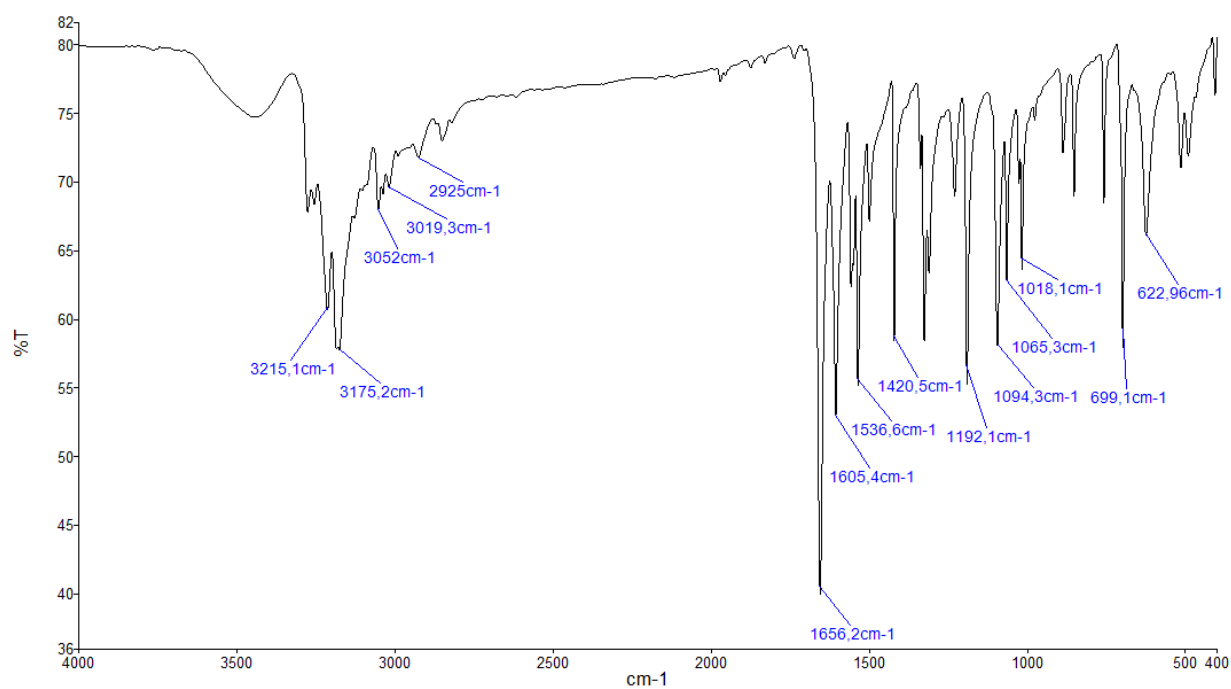
Slika D3. IR spektar spoja $[\text{CdI}_2(\text{iso-nia})]_n$ (3)



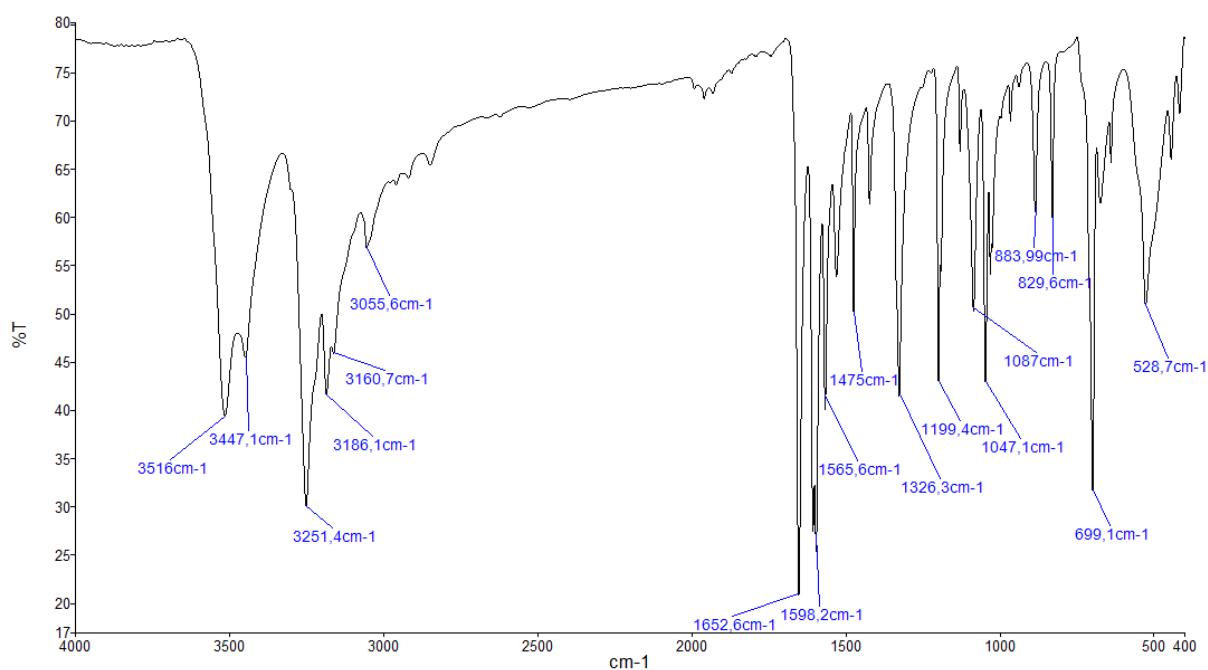
Slika D4. IR spektar spoja $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{iso-nia})_2]_n$ (4)



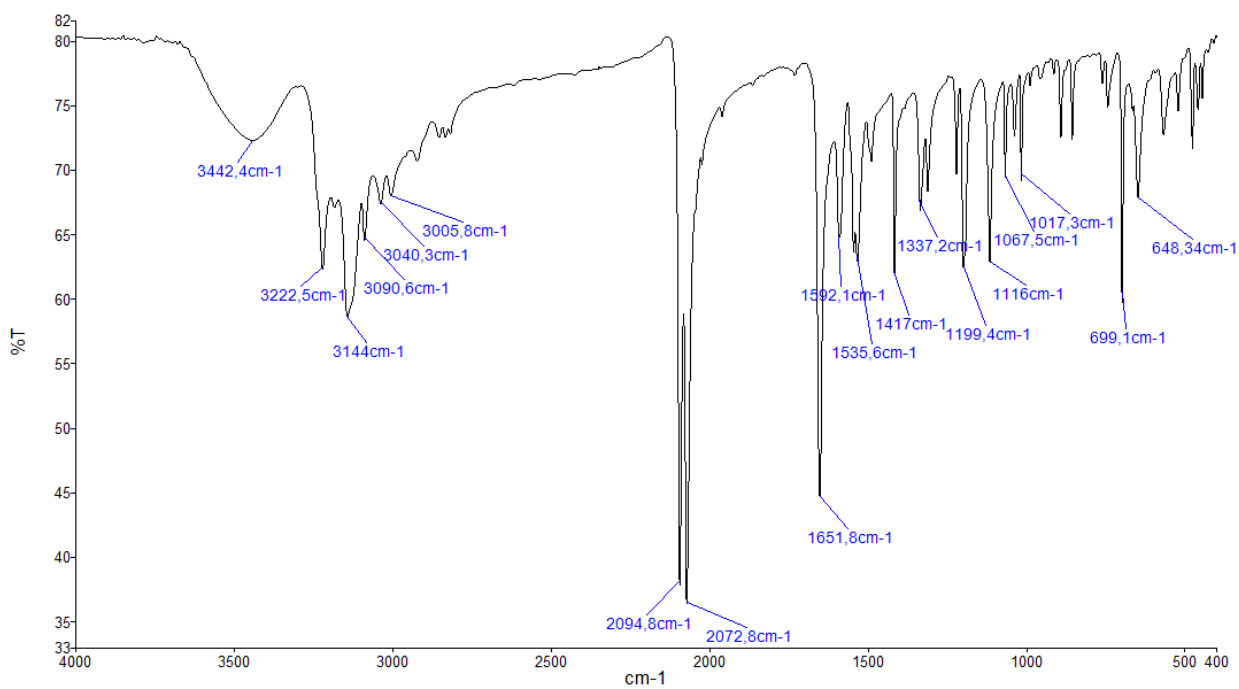
Slika D5. IR spektar spoja $[\text{CdCl}_2(\text{nia})]_n$ (**5**)



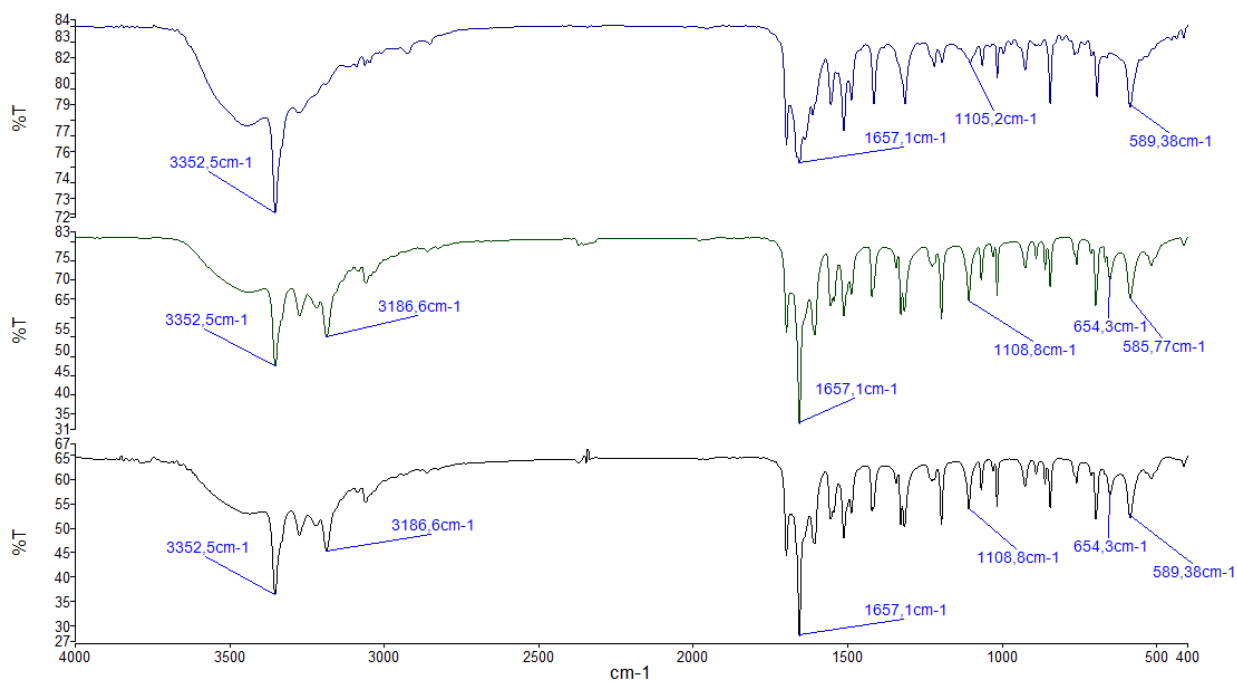
Slika D6. IR spektar spoja $[\text{CdBr}_2(\text{nia})]_n$ (**6**)



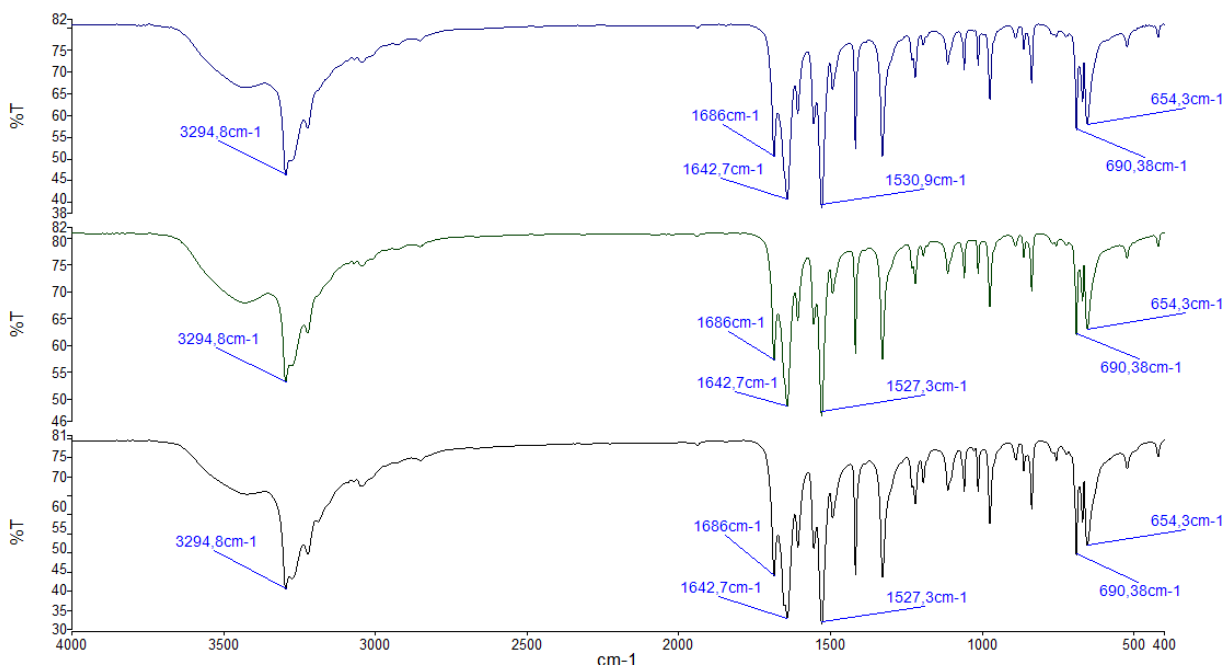
Slika D7. IR spektar spoja $[\text{CdI}_2(\text{nia})]_n$ (7)



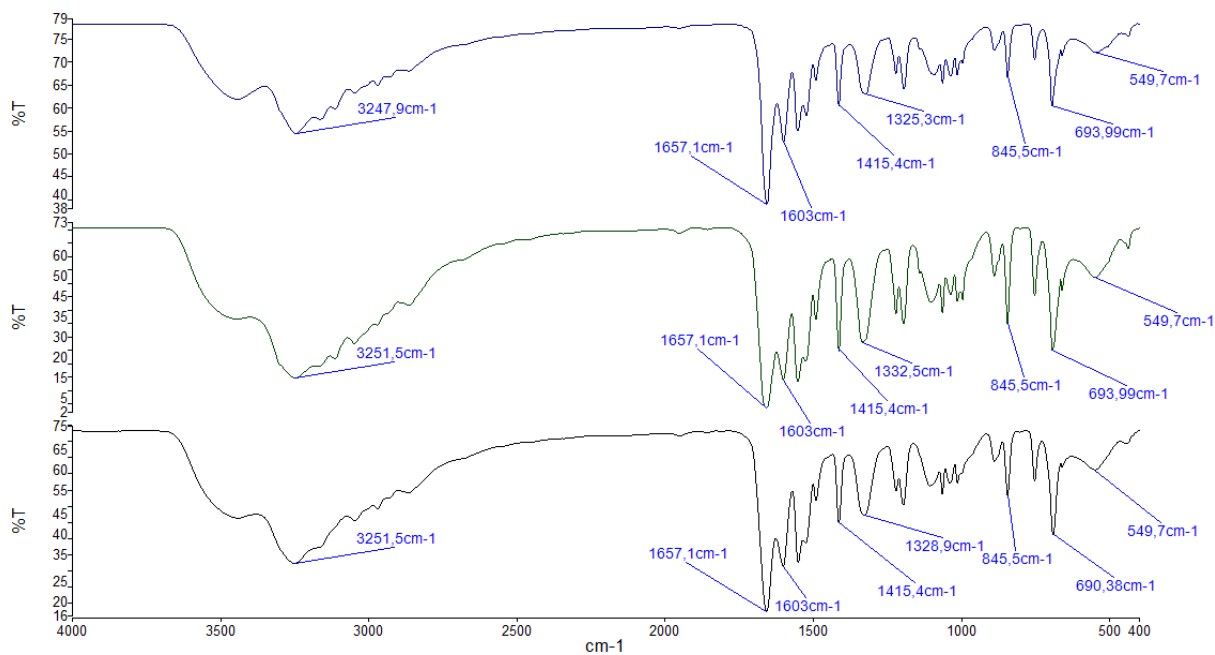
Slika D8. IR spektar spoja $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{nia})]_n$ (8)



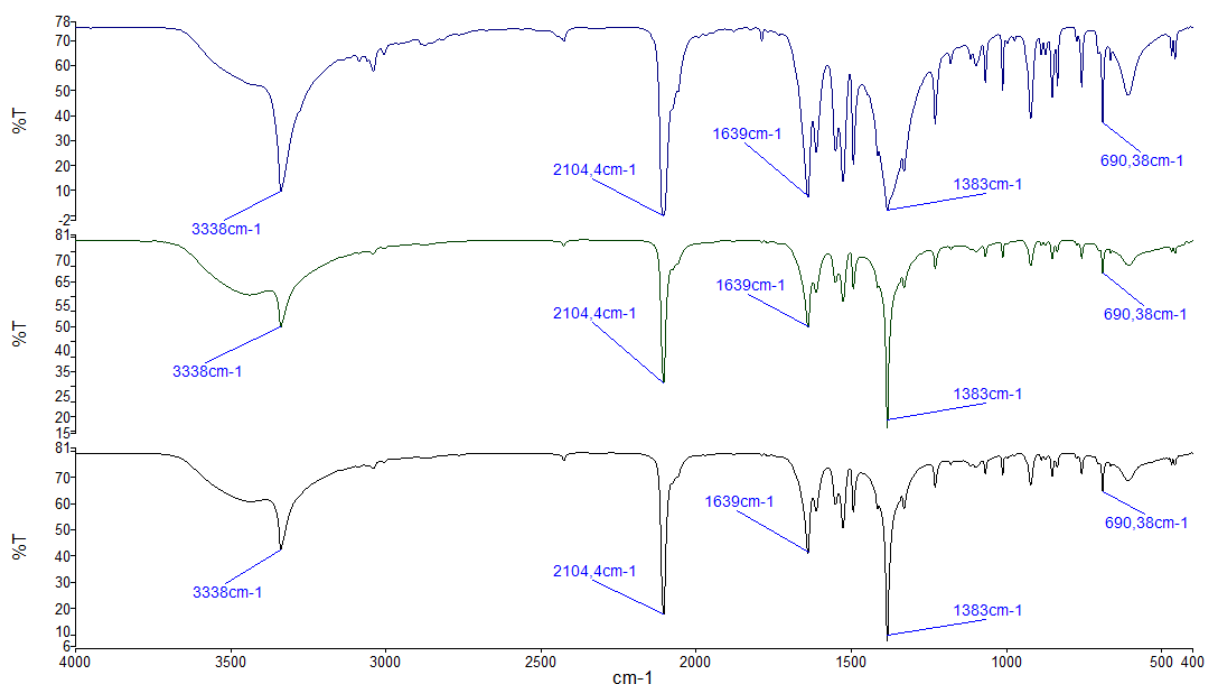
Slika D9. IR spektar kompleksa $[\text{CdCl}_2(\text{iso-nia})]_n$ (1) dobivenog mehanokemijskom sintezom nakon 10 min (plavo), 20 min (zeleno) i 30 min (crno)



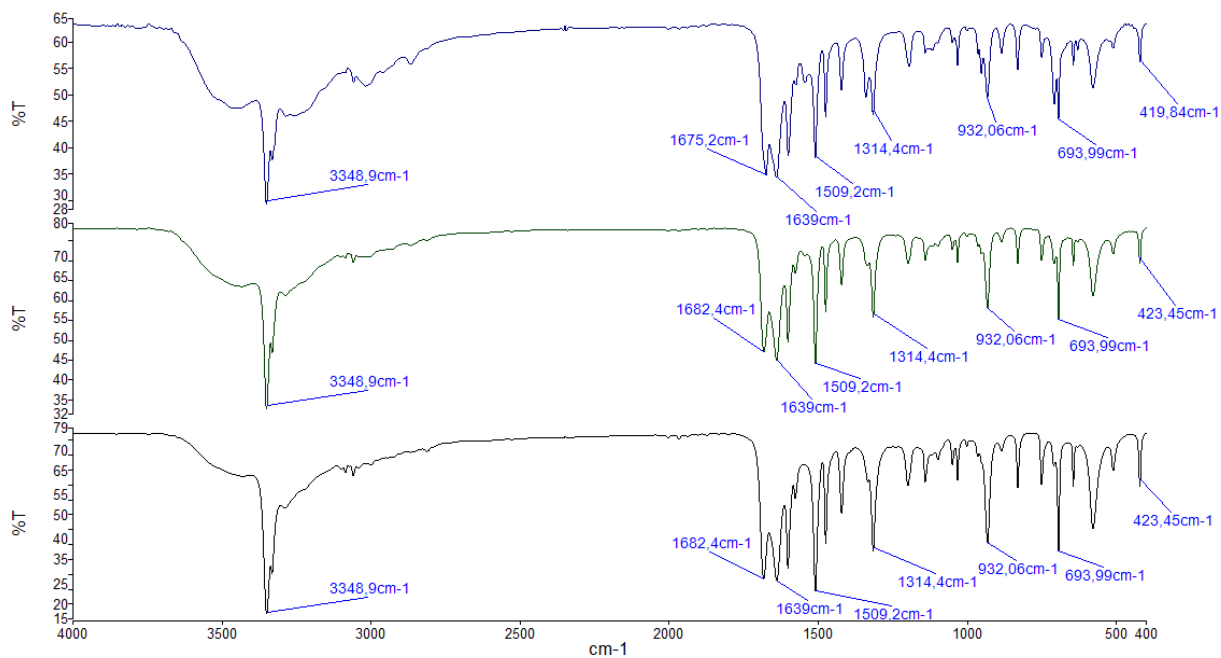
Slika D10. IR spektar kompleksa $[\text{CdBr}_2(\text{iso-nia})]_n$ (2) dobivenog mehanokemijskom sintezom nakon 10 min (plavo), 20 min (zeleno) i 30 min (crno)



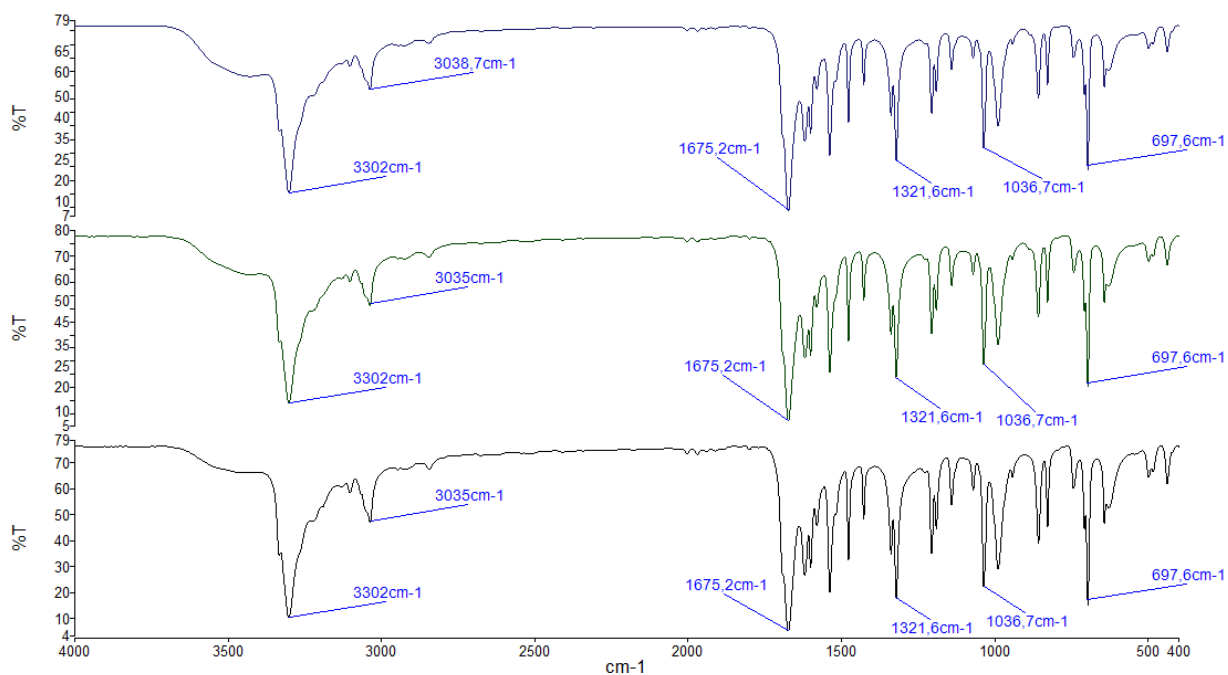
Slika D11. IR spektar kompleksa $[CdI_2(iso-nia)]_n$ (3) dobivenog mehanokemijskom sintezom nakon 10 min (plavo), 20 min (zeleno) i 30 min (crno)



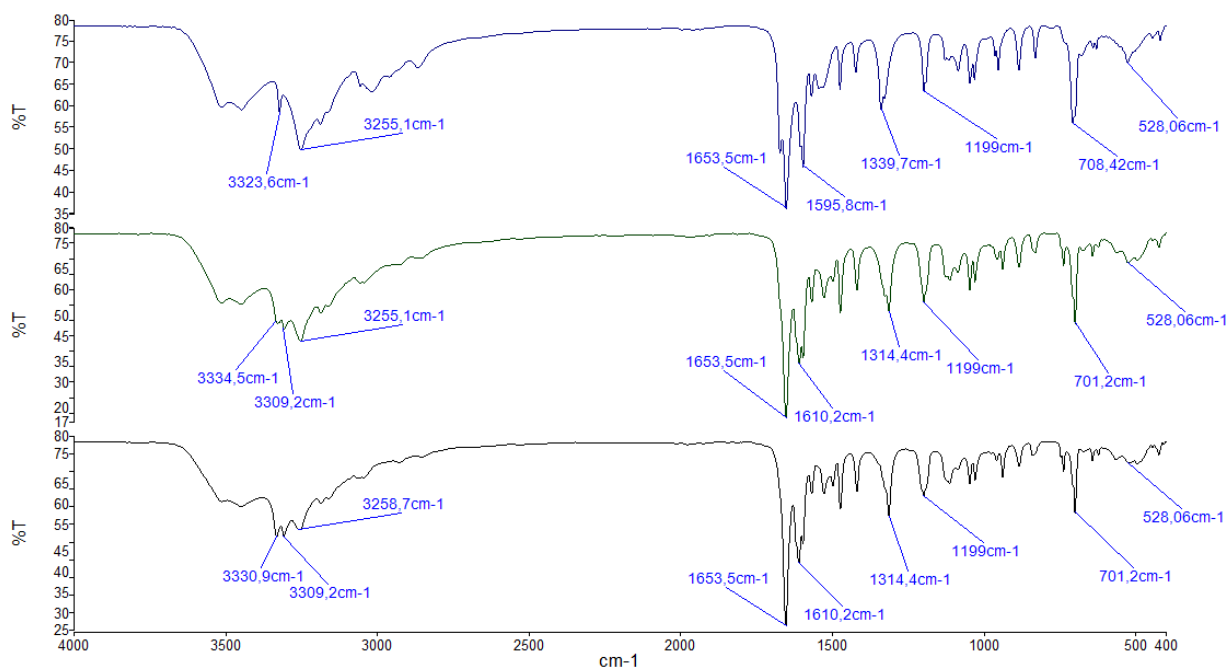
Slika D12. IR spektar kompleksa $[Cd(SCN)_2(iso-nia)_2]_n$ (4) dobivenog mehanokemijskom sintezom nakon 10 min (plavo), 20 min (zeleno) i 30 min (crno)



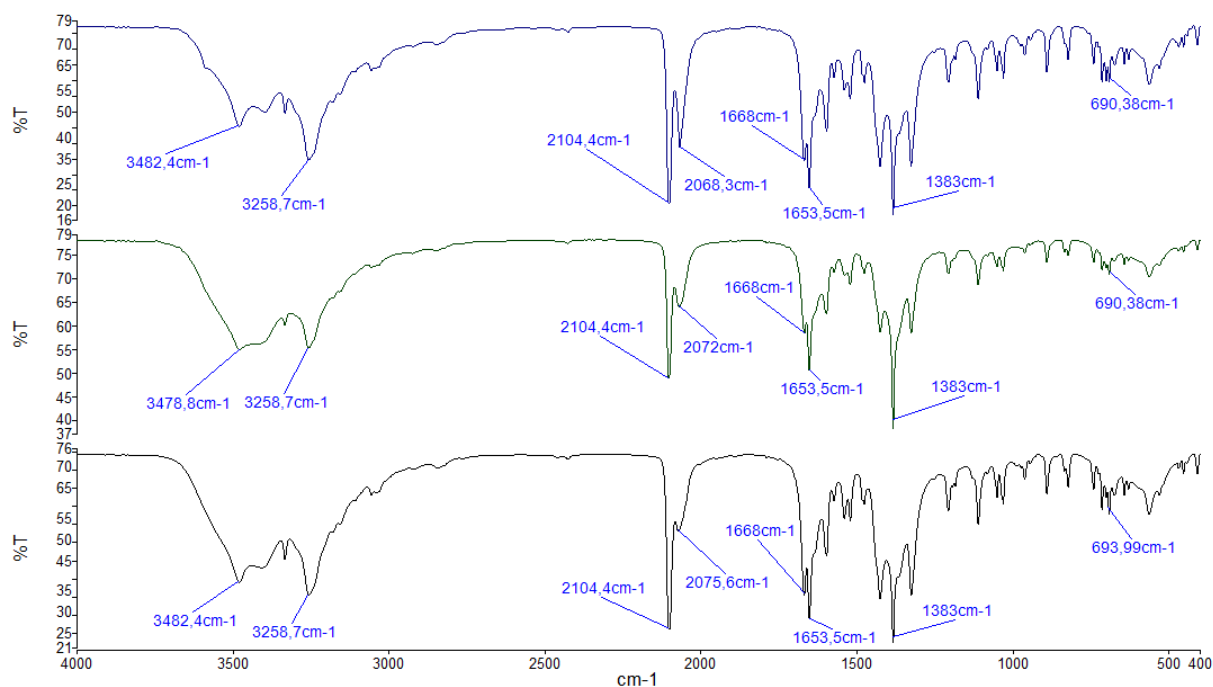
Slika D13. IR spektar kompleksa $[\text{CdCl}_2(\text{nia})]_n$ (**5**) dobivenog mehanokemijskom sintezom nakon 10 min (plavo), 20 min (zeleno) i 30 min (crno)



Slika D14. IR spektar kompleksa $[\text{CdBr}_2(\text{nia})]_n$ (**6**) dobivenog mehanokemijskom sintezom nakon 10 min (plavo), 20 min (zeleno) i 30 min (crno)

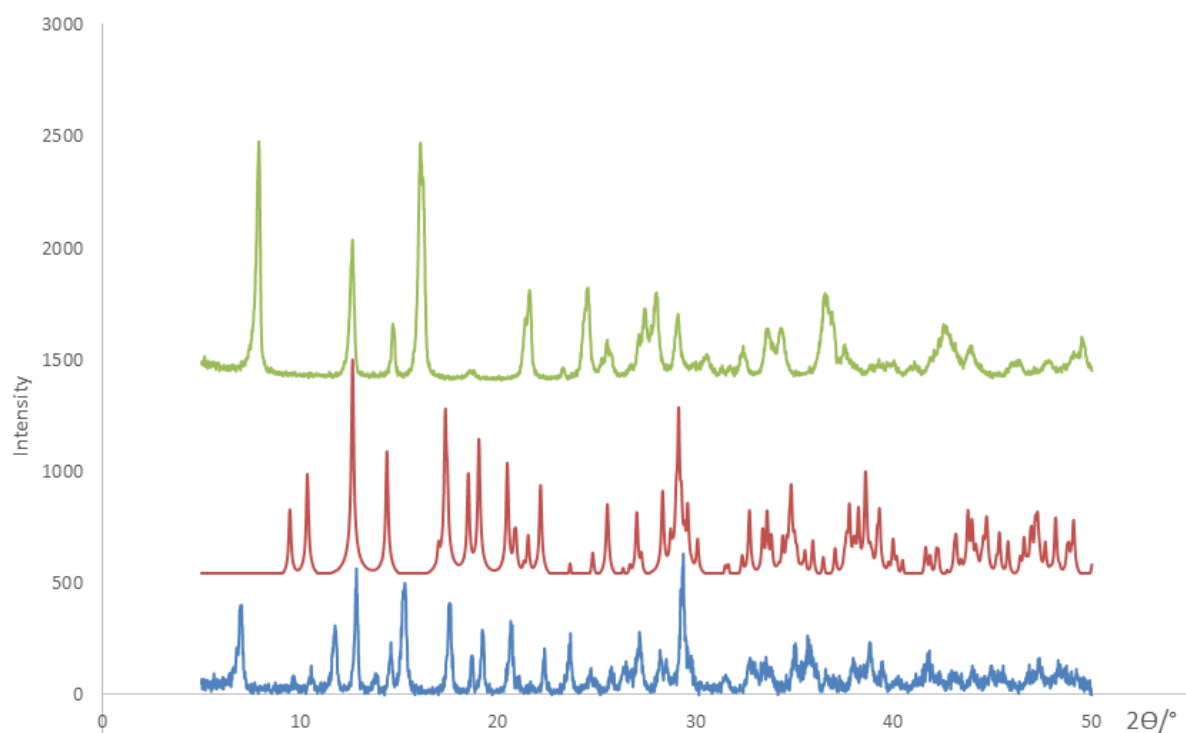


Slika D15. IR spektar kompleksa $[\text{CdI}_2(\text{nia})]_n$ (**7**) dobivenog mehanokemijskom sintezom nakon 10 min (plavo), 20 min (zeleno) i 30 min (crno)

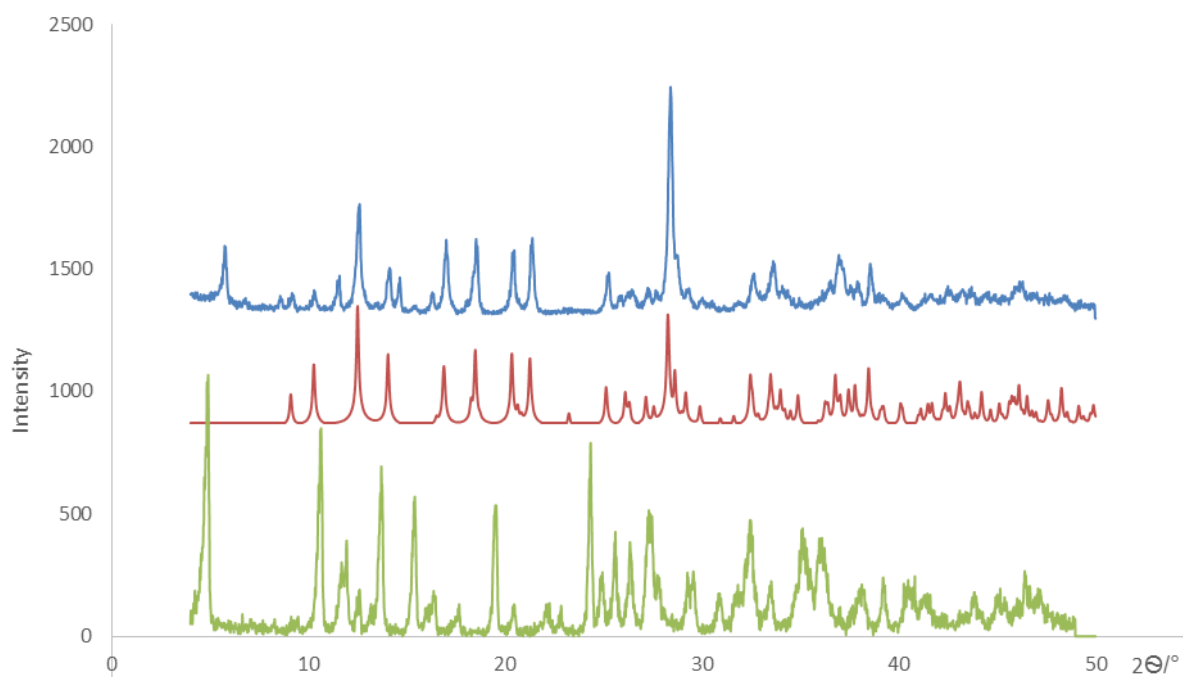


Slika D16. IR spektar kompleksa $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{nia})]_n$ (**8**) dobivenog mehanokemijskom sintezom nakon 10 min (plavo), 20 min (zeleno) i 30 min (crno)

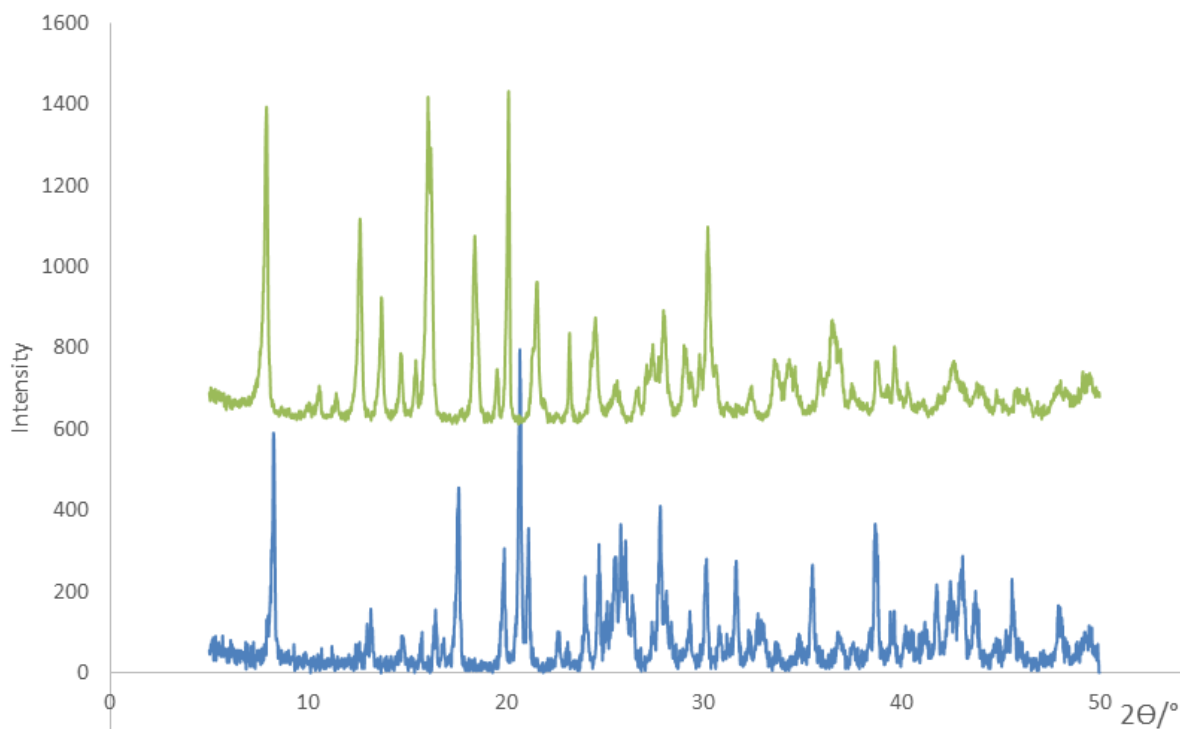
10.2. Difraktogrami praha



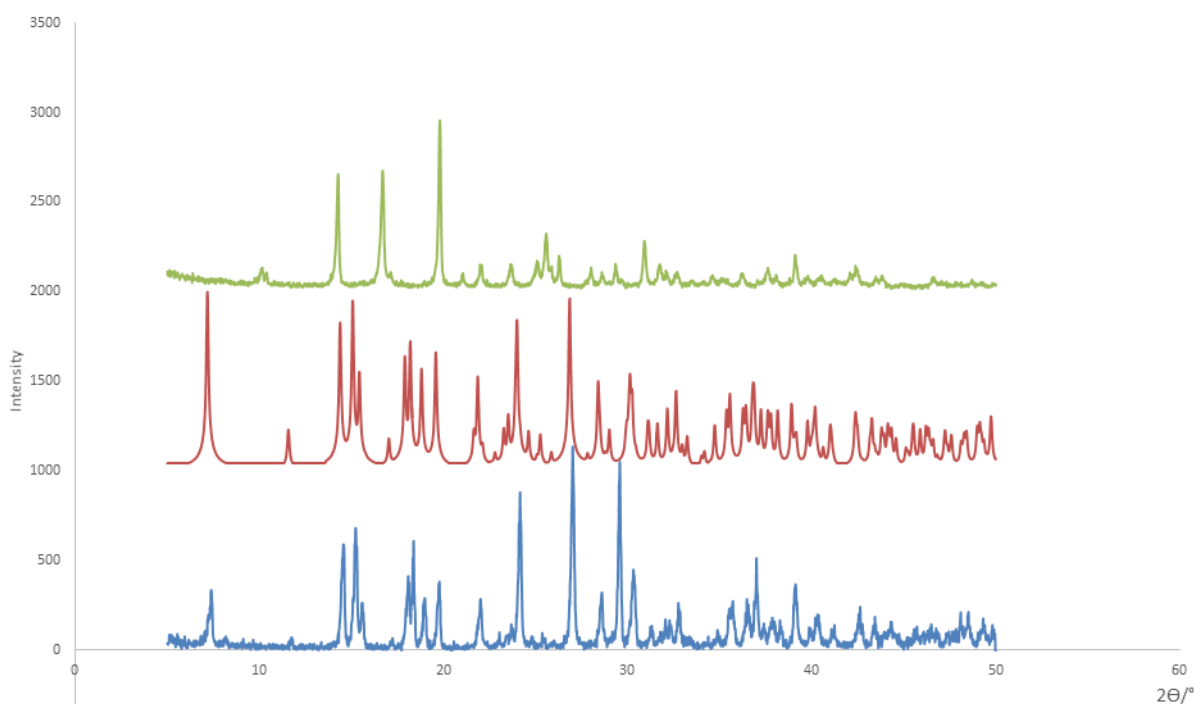
Slika D17. Preklopljeni difraktogrami praha kompleksa $[\text{CdCl}_2(\text{iso-nia})]_n$ (**1**) – mehanokemijska sinteza (plavi), računati prema podacima monokristala (crveni) i otopinska sinteza, prah (zeleno)



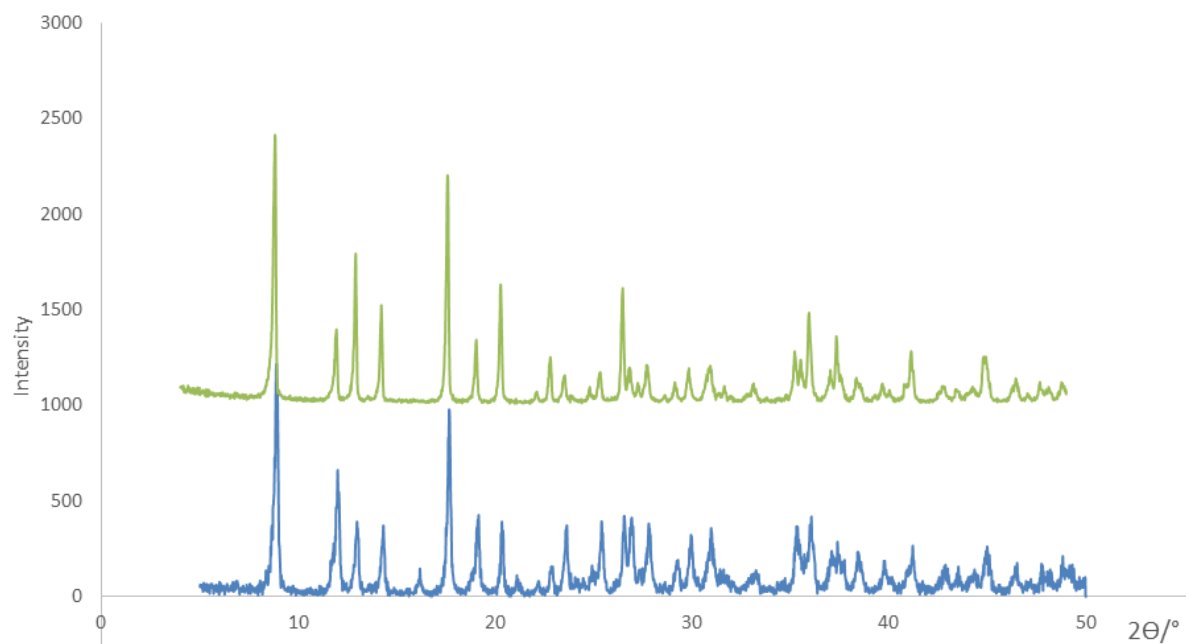
Slika D18. Preklopljeni difraktogrami praha kompleksa $[\text{CdBr}_2(\text{iso-nia})]_n$ (**2**) – mehanokemijska sinteza (plavi), računati prema podacima monokristala (crveni) i otopinska sinteza, prah (zeleno)



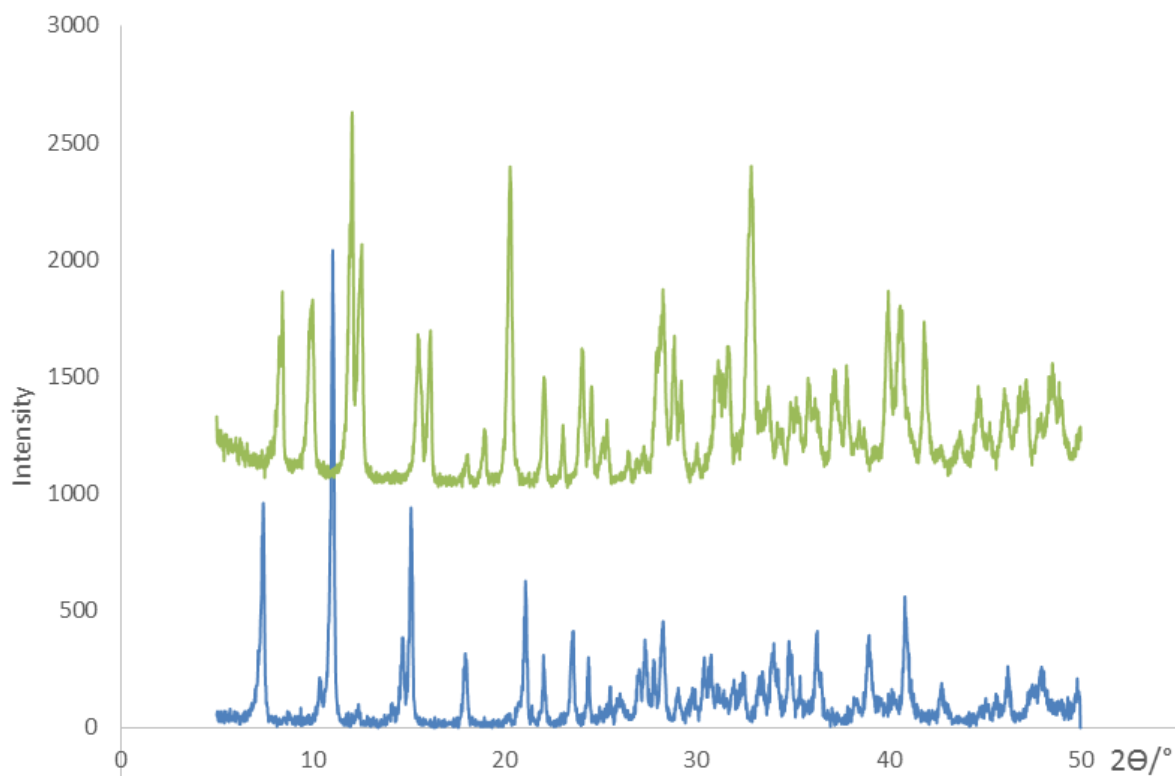
Slika D19. Difraktogram praha kompleksa $[\text{CdI}_2(\text{iso-nia})]_n$ (**3**) - mehanokemijska sinteza (plavi) i otopinska sinteza, prah (zeleno)



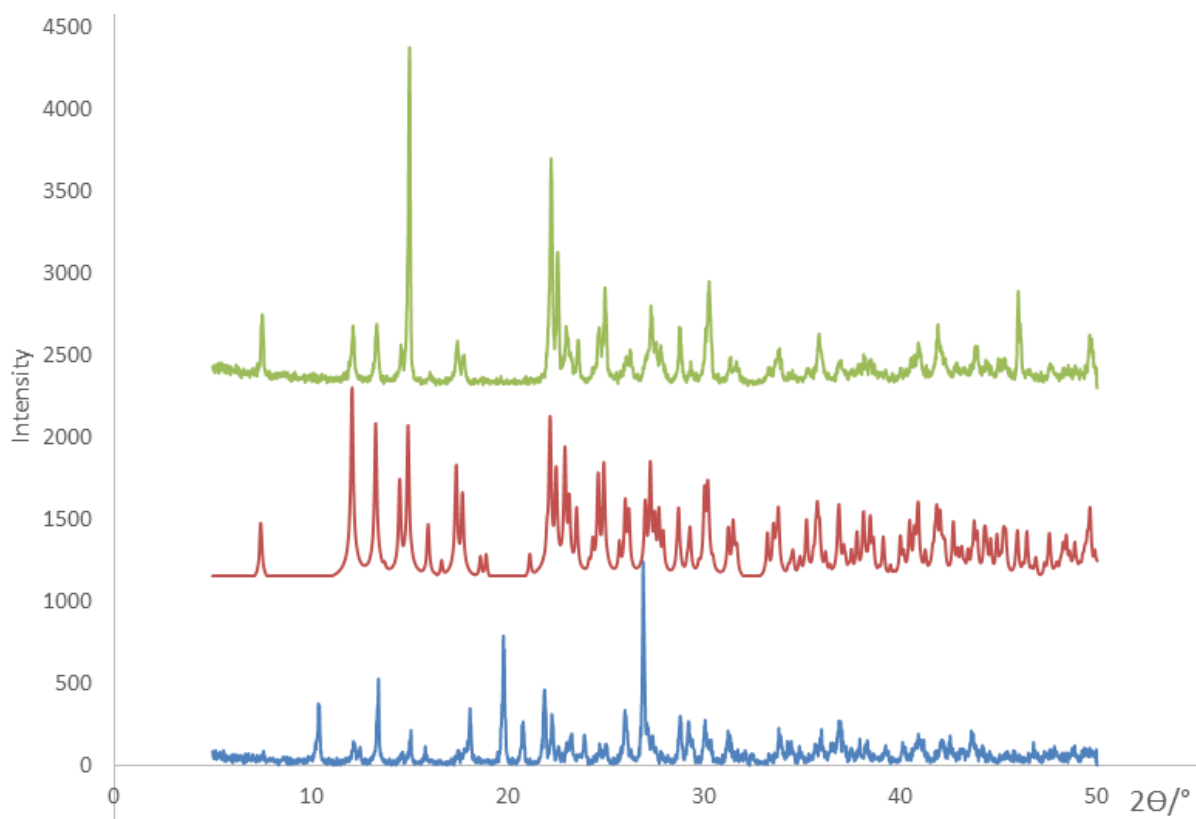
Slika D20. Preklopljeni difraktogrami praha kompleksa $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{iso-nia})_2]_n$ (**4**) — mehanokemijska sinteza (plavi), računati prema podacima monokristala (crveni) i otopinska sinteza, prah (zeleno)



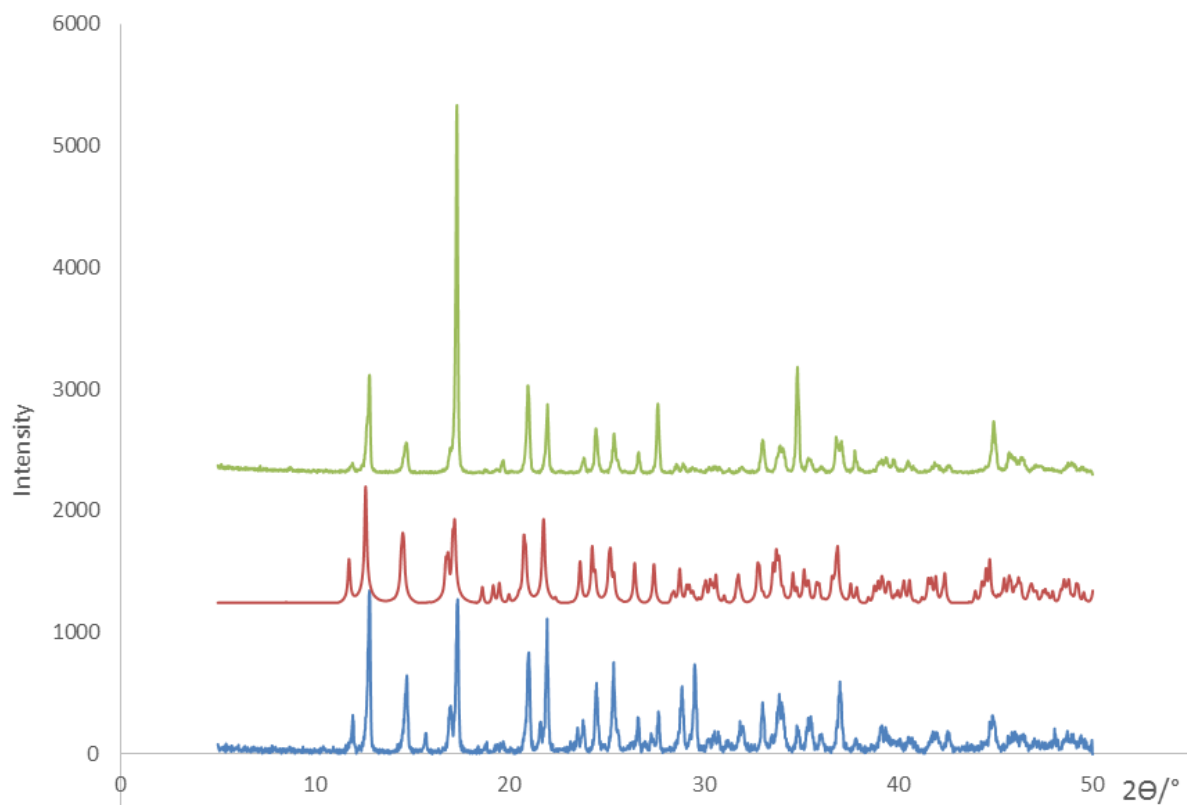
Slika D21. Difraktogram praha kompleksa $[\text{CdCl}_2(\text{nia})]_n$ (**5**) - mehanokemijska sinteza (plavi) i otopinska sinteza, prah (zeleno)



Slika D22. Difraktogram praha kompleksa $[\text{CdBr}_2(\text{nia})]_n$ (**6**) - mehanokemijska sinteza (plavi) i otopinska sinteza, prah (zeleno)



Slika D23. Preklopljeni difraktogrami praha kompleksa $[\text{CdI}_2(\text{nia})]_n$ (**7**) — mehanokemijska sinteza (plavi), računati prema podacima monokristala (crveni) i otopinska sinteza, prah (zeleno)



Slika D24. Preklopljeni difraktogrami praha kompleksa $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{nia})]_n$ (**8**) — mehanokemijska sinteza (plavi), računati prema podacima monokristala (crveni) i otopinska sinteza, prah (zeleno)

10.3. Kristalografske tablice

Tablica D1. Kristalografski podaci za spojeve **1** i **2**

Spoj	1	2
Kemijska formula	$C_6H_7CdCl_2N_3O$	$C_6H_7Br_2CdN_3O$
Molekulska masa	320,452	409,360
Kristalni sustav	Monoklinski	Monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/n$	$P2_1/n$
$a / \text{Å}$	10,5947(5)	20,1308(7)
$b / \text{Å}$	9,5838(4)	9,5913(3)
$c / \text{Å}$	19,3171(10)	10,8918(4)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	105,310(5)	105,436(3)
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / \text{Å}^3$	1891,8	2027,14
Z	8	8
R; wR	0,0349; 0,0082	0,0395; 0,1057

Tablica D2. Kristalografski podaci za spojeve **4**, **7** i **8**

Spoj	4	7	8
Kemijska formula	$C_{14}H_{12}CdN_8O_2S_2$	$C_6H_7CdI_2N_3O$	$C_8H_7CdN_5OS_2$
Molekulska masa	500,846	503,352	365,720
Kristalni sustav	Monoklinski	Monoklinski	Monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/c$	$I2/a$	$P2_1/c$
$a / \text{Å}$	12,6562(4)	13,6285(8)	10,3644(9)
$b / \text{Å}$	9,7391(3)	7,6809(4)	9,5269(8)
$c / \text{Å}$	7,5717(3)	24,2766(14)	12,2558(6)
$\alpha / ^\circ$	90	90	90
$\beta / ^\circ$	103,650(3)	102,717(6)	90,407(5)
$\gamma / ^\circ$	90	90	90
$V / \text{Å}^3$	906,927	2478,91	1210,11
Z	2	8	4
R, wR	0,0288; 0,0749	0,0559; 0,1697	0,0406; 0,1055

Tablica D3. Vezne udaljenosti u kristalnoj strukturi spoja 1

kemijska veza	<i>d</i> / Å
Cd1–N1	2,326(3)
Cd1–O1	2,343(2)
Cd1–N3	2,395(3)
Cd1–Cl1	2,5909(9)
Cd1–Cl2	2,6808(9)

Tablica D4. Vezne udaljenosti u kristalnoj strukturi spoja 2

kemijska veza	<i>d</i> / Å
Cd1–N1	2,356(4)
Cd1–O1	2,334(4)
Cd1–N3	2,439(5)
Cd1–Br1	2,7203(7)
Cd1–Br2	2,8189(6)

Tablica D5. Vezne udaljenosti u kristalnoj strukturi spoja 4

kemijska veza	<i>d</i> / Å
Cd1–N4	2,293(2)
Cd1–N1	2,3870(2)
Cd1–S1	2,7174(7)
S1–C7	1,638(2)
N4–C7	1,151(3)

Tablica D6. Vezne udaljenosti u kristalnoj strukturi spoja 7

kemijska veza	<i>d</i> / Å
Cd1–N1	2,397(7)
Cd1–O1	2,317(7)
Cd1–N3	2,429(8)
Cd1–I2	2,7557(9)
Cd1–I1	2,7232(8)
Cd1–H23N	2,1406

Tablica D7. Vezne udaljenosti u kristalnoj strukturi spoja 8

kemijska veza	$d / \text{Å}$
Cd1–N1	2,3548(4)
Cd1–O1	2,3663(4)
Cd1–S1	2,6089(1)
S1–C7	1,6660(5)
C7–N4	1,1546(7)
Cd1–S2	2,6533(1)
S2–C8	1,6559(6)
C8–N5	1,1507(7)

Tablica D8. Geometrija vodikovih veza u kristalnoj strukturi spoja 1

Vodikova interakcija	$d(\text{D–H})/\text{Å}$	$d(\text{H}\cdots\text{A})/\text{Å}$	$d(\text{D}\cdots\text{A})/\text{Å}$	$\angle (\text{D–H}\cdots\text{A})/\text{Å}$	Simetrija na A
N2–H12 \cdots Cl1	0,76	2,45	3,199(3)	169,8	$x+\frac{1}{2}, -y, z$
N3–H13 \cdots Cl1	0,87	2,65	3,383(3)	143,1	$x+\frac{1}{2}, -y-\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$
N3–H23 \cdots O1	0,87	2,41	3,245(4)	159,4	$x+\frac{1}{2}, -y, z$
C1–H1 \cdots Cl1	0,93	2,69	3,592(4)	164,7	$x+\frac{1}{2}, -y-\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$
C2–H2 \cdots Cl1	0,93	2,69	3,583(4)	162,2	$x+\frac{1}{2}, -y-1, z$
C4–H4 \cdots Cl2	0,93	2,88	3,752(4)	155,8	$-x, -y-1, 1-z$
C5–H5 \cdots Cl2	0,93	2,83	3,506(3)	130,7	x, y, z

Tablica D9. Geometrija vodikovih veza u kristalnoj strukturi spoja 2

Vodikova interakcija	$d(\text{D–H})/\text{Å}$	$d(\text{H}\cdots\text{A})/\text{Å}$	$d(\text{D}\cdots\text{A})/\text{Å}$	$\angle (\text{D–H}\cdots\text{A})/\text{Å}$	Simetrija na A
N2–H2 \cdots Br1	0,86	2,55	3,343(4)	153,2	$x, -y, z+\frac{1}{2}$
N3–H13 \cdots Br1	0,95(6)	2,74(6)	3,515(5)	139(4)	$-x+\frac{1}{2}, -y+\frac{1}{2}, 2-z$
N3–H23 \cdots Br2	0,91(9)	2,98(9)	3,436(5)	113(7)	$-x, y, -z+3/2$
N3–H23 \cdots O1	0,91(9)	2,60(9)	3,375(6)	144(8)	$x, -y, z+\frac{1}{2}$
C1–H1 \cdots Br1	0,93	2,83	3,732(6)	164,5	$-x+\frac{1}{2}, -y+\frac{1}{2}, 2-z$
C2–H2A \cdots Br1	0,93	2,86	3,760(6)	163,0	$x, 1-y, z+\frac{1}{2}$
C4–H4 \cdots Br2	0,93	3,00	3,863(6)	155,7	$-x, 1-y, 1-z$
C5–H5A \cdots Br2	0,93	2,90	3,617(5)	134,4	x, y, z

Tablica D10. Geometrija vodikovih veza u kristalnoj strukturi spoja 4

Vodikova interakcija	$d(D-H)/\text{Å}$	$d(H\cdots A)/\text{Å}$	$d(D\cdots A)/\text{Å}$	$\angle(D-H\cdots A)/\text{Å}$	Simetrija na A
N3-H23 \cdots O1	0,86	2,40	3,124(3)	142,5	$x, 3/2-y, z^{-1/2}$
C1-H1 \cdots N4	0,93	2,70	3,340(3)	126,9	x, y, z
C5-H5 \cdots N4	0,93	2,61	3,255(3)	127,1	$-x-1, 1+y, -z$
C2-H2 \cdots O1	0,93	2,47	3,380(3)	167,5	$-x, y^{-1/2}, -z^{-1/2}$

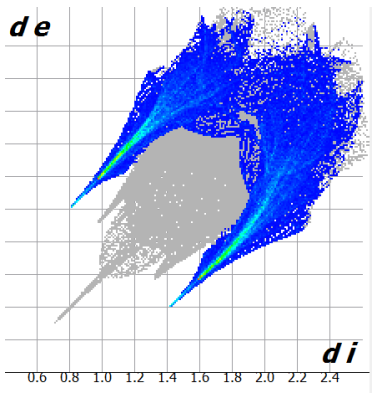
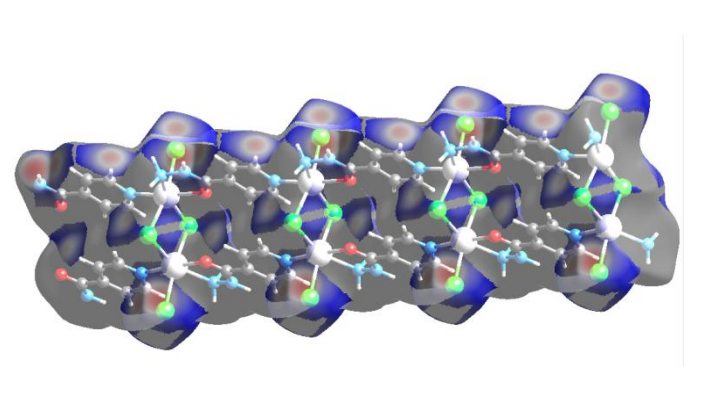
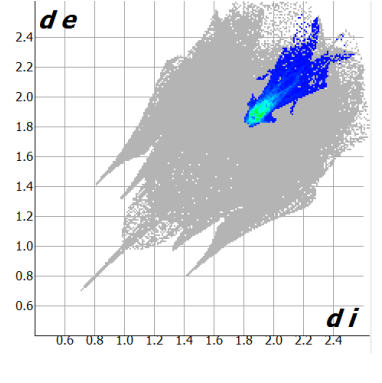
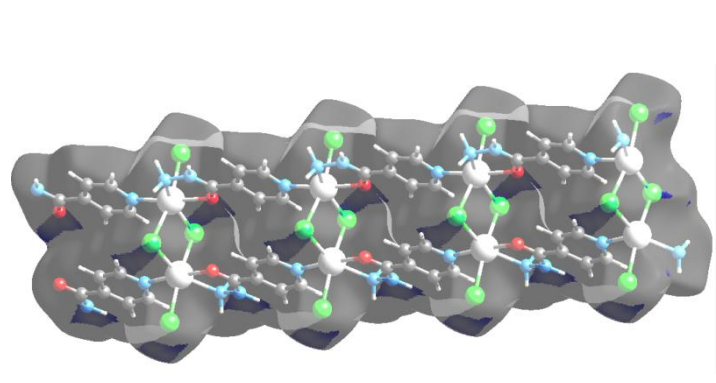
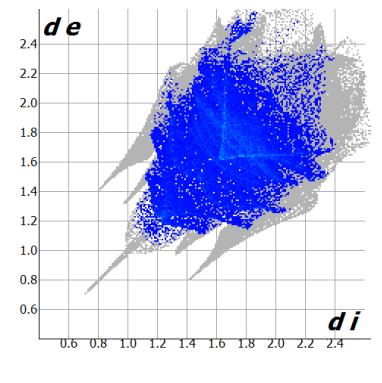
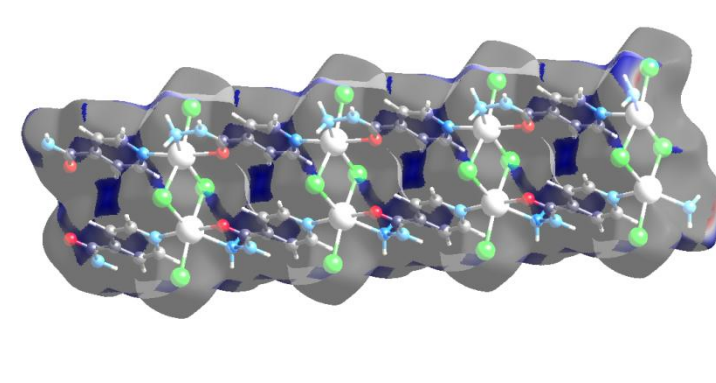
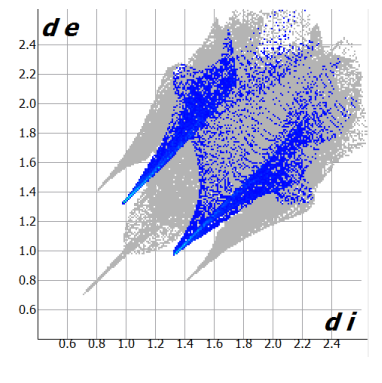
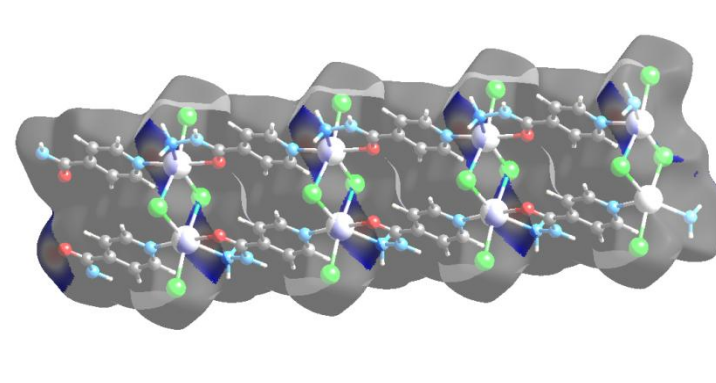
Tablica D11. Geometrija vodikovih veza u kristalnoj strukturi spoja 7

Vodikova interakcija	$d(D-H)/\text{Å}$	$d(H\cdots A)/\text{Å}$	$d(D\cdots A)/\text{Å}$	$\angle(D-H\cdots A)/\text{Å}$	Simetrija na A
N3-H13 \cdots I1	0,86	3,31	3,788(7)	117,6	$2-x, -y, -z$
N3-H13 \cdots I1	0,86	2,96	3,761(8)	154,9	x, y, z
C4-H4 \cdots I2	0,93	3,24	3,782(9)	119,2	$2-x, y+1/2, 1/2-z$

Tablica D12. Geometrija vodikovih veza u kristalnoj strukturi spoja 8

Vodikova interakcija	$d(D-H)/\text{Å}$	$d(H\cdots A)/\text{Å}$	$d(D\cdots A)/\text{Å}$	$\angle(D-H\cdots A)/\text{Å}$	Simetrija na A
C3-H3 \cdots N2	0,930(3)	2,674(2)	2,896(4)	94,29(2)	x, y, z
C6-H6 \cdots O1	0,930(3)	2,516(2)	2,816(3)	99,06(2)	x, y, z
C3-H3 \cdots N4	0,930(3)	2,973(3)	3,483(4)	116,04(2)	$-x, y+1/2, -z+3/2$
N2-H21 \cdots S1	0,83(3)	2,57(3)	3,362(2)	162,33(3)	$-x, y+1/2, -z+3/2$
C3-H3 \cdots S1	0,930(3)	2,888(1)	3,758(3)	156,31(2)	$x, -y+1/2, z+1/2$
C5-H5 \cdots N5	0,930(3)	2,798(3)	3,618(4)	156,31(2)	$-x+1, y+1/2, -z+3/2$
N1-H12 \cdots N4	0,83(3)	2,33(3)	3,138(4)	164,78(3)	$x, -y+1/2, z+1/2$
N1-H11 \cdots N4	0,83(3)	2,25(2)	2,983(4)	146,36(2)	$-x, -y+1, -z+2$
N1-H12 \cdots N5	0,83(3)	2,98(3)	3,176(4)	95,84(2)	$x, -y+1/2, z+1/2$

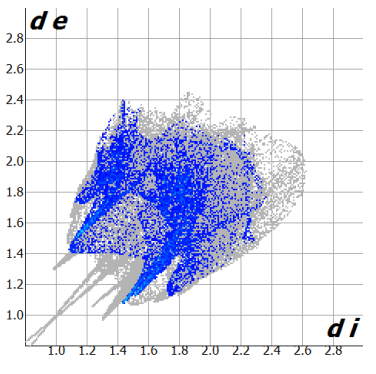
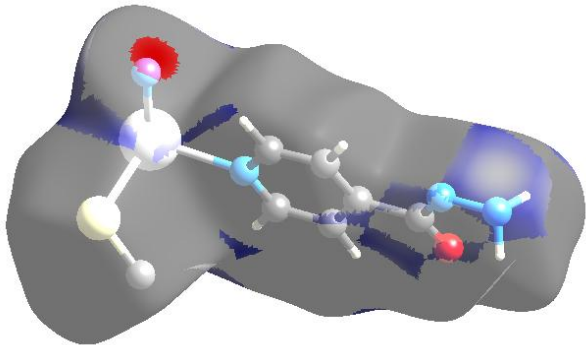
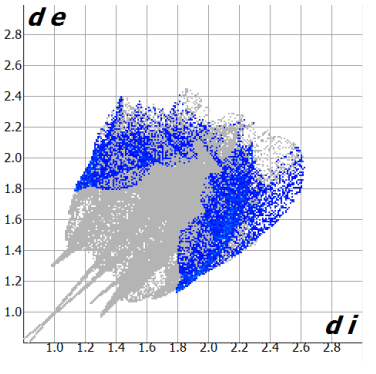
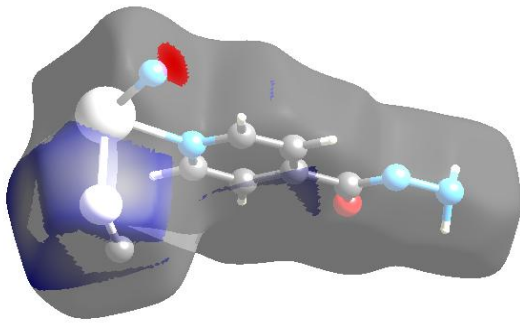
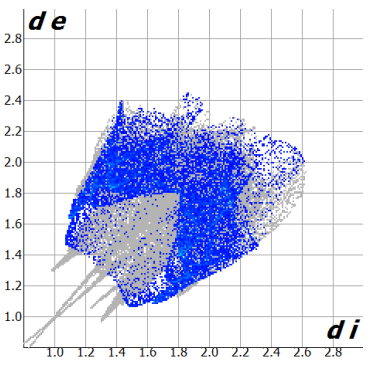
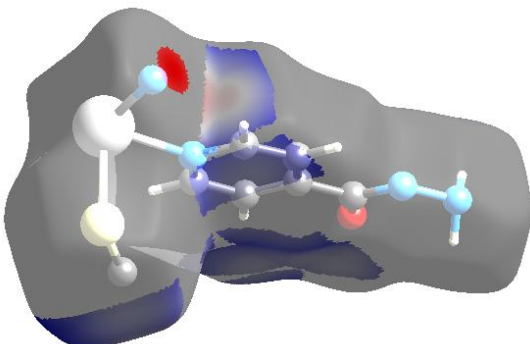
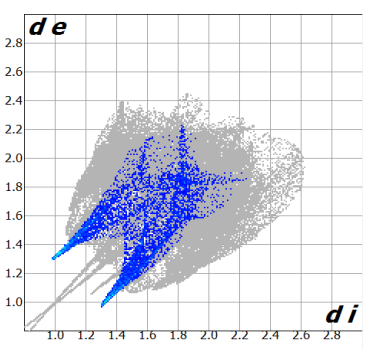
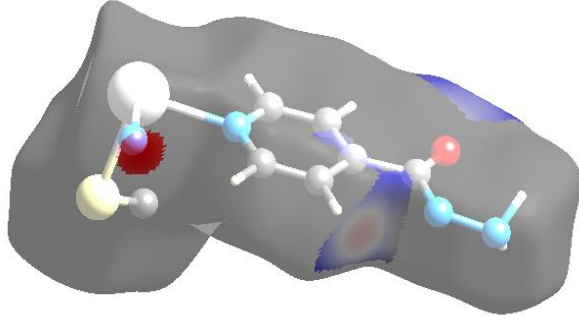
Tablica D13. Hirshfeldova površina spoja **1** s naglašenim regijama međumolekulskih kontakata

Kontakt	d_i, d_e plot	Hirshfeldove površine koje odgovaraju tim kontaktima
Cl-H		
Cl-C		
H-H		
O-H		

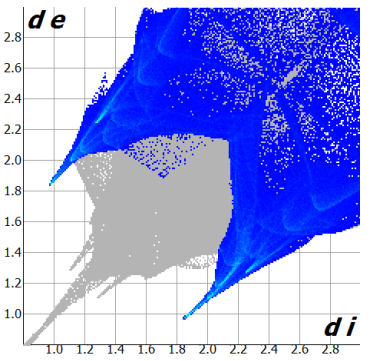
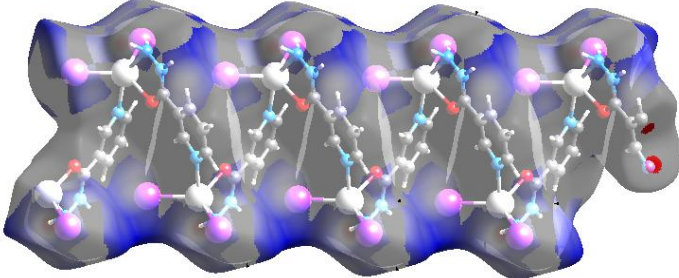
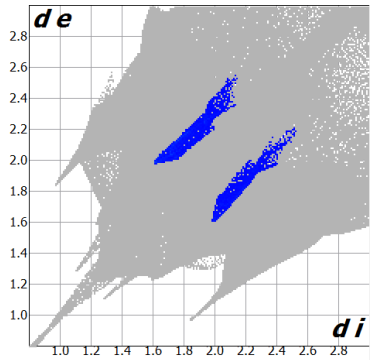
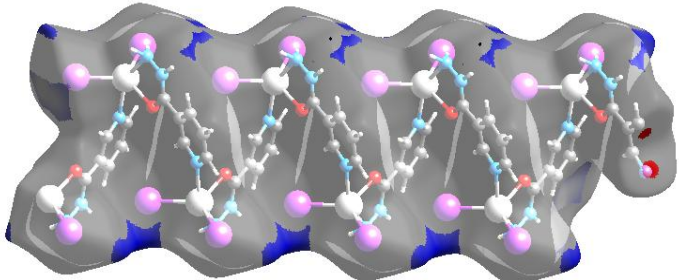
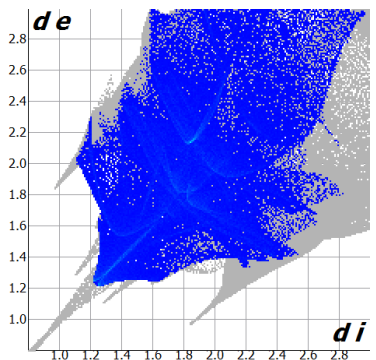
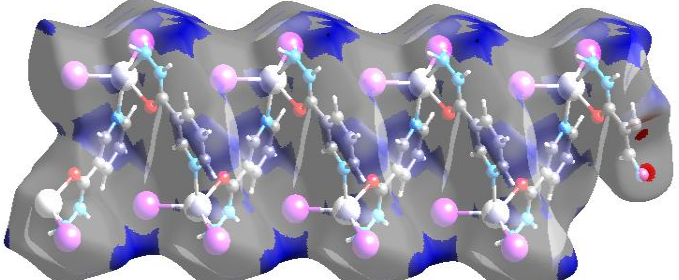
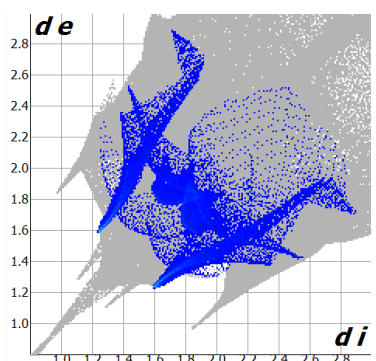
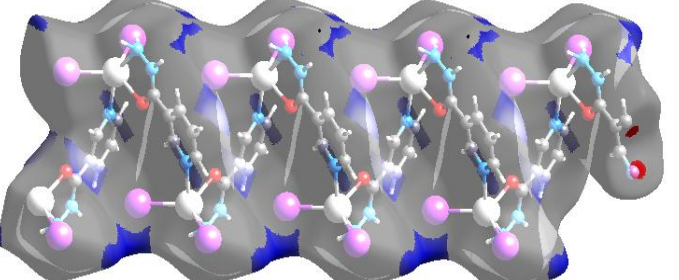
Tablica D14. Hirshfeldova površina spoja **2** s naglašenim regijama međumolekulskih kontakata

kontakt	d_i, d_e plot	Hirshfeldove površine koje odgovaraju tim kontaktima
Br-H		
Br-C		
H-H		
O-H		

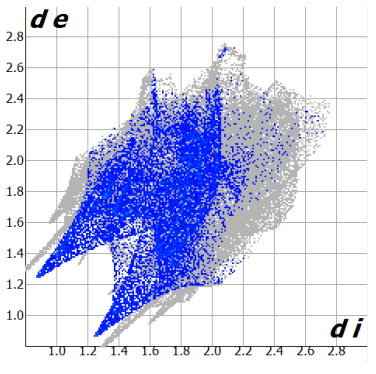
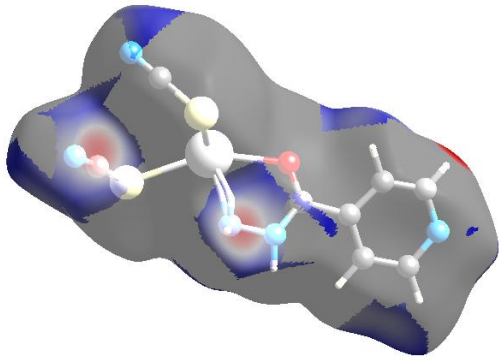
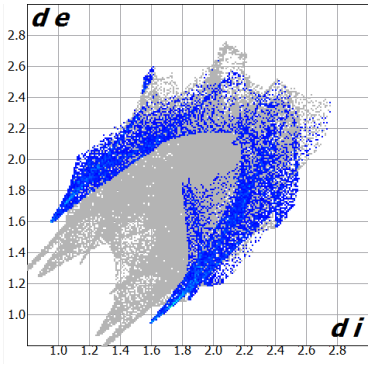
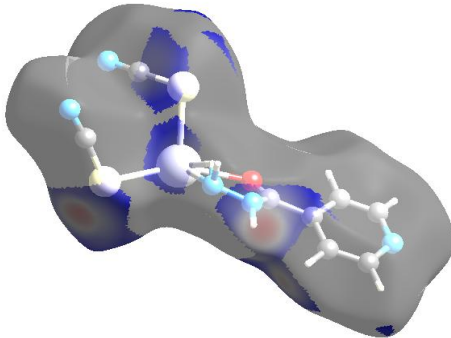
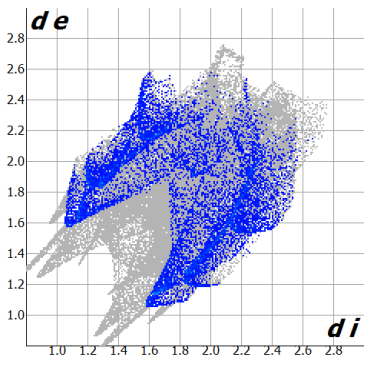
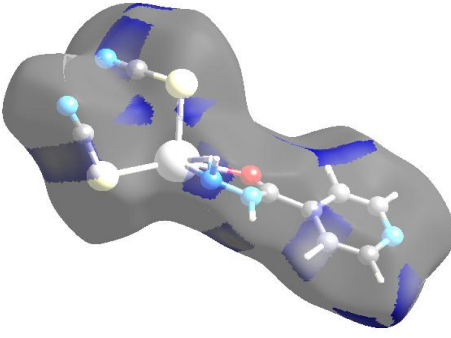
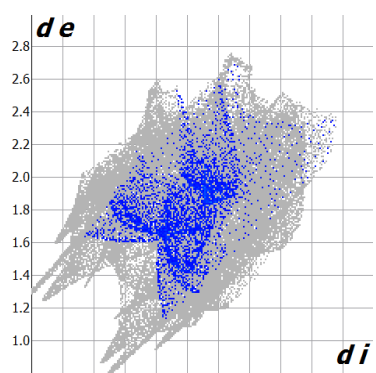
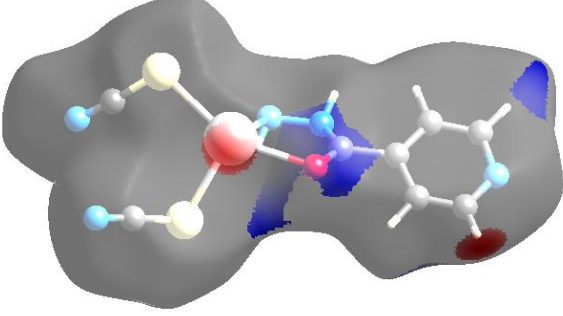
Tablica D15. Hirshfeldova površina spoja **4** s naglašenim regijama međumolekulskih kontakata

kontakt	d_i, d_e plot	Hirshfeldove površine koje odgovaraju tim kontaktima
N-H	 <p>The plot shows a distribution of points in the d_i vs d_e plane. A prominent blue region is centered around $d_i \approx 1.8$ and $d_e \approx 2.2$, indicating a strong N-H...N contact. The axes range from 1.0 to 2.8.</p>	 <p>The Hirshfeld surface is shown with a red lobe on the nitrogen atom and a blue lobe on the nitrogen atom of the adjacent molecule, highlighting the N-H...N contact. The surface is semi-transparent, revealing the ball-and-stick model of the molecule.</p>
S-H	 <p>The plot shows a distribution of points. A blue region is centered around $d_i \approx 1.8$ and $d_e \approx 2.2$, indicating a strong S-H...N contact. The axes range from 1.0 to 2.8.</p>	 <p>The Hirshfeld surface shows a red lobe on the sulfur atom and a blue lobe on the nitrogen atom of the adjacent molecule, highlighting the S-H...N contact.</p>
C-H	 <p>The plot shows a distribution of points. A blue region is centered around $d_i \approx 1.8$ and $d_e \approx 2.2$, indicating a strong C-H...N contact. The axes range from 1.0 to 2.8.</p>	 <p>The Hirshfeld surface shows a red lobe on the carbon atom and a blue lobe on the nitrogen atom of the adjacent molecule, highlighting the C-H...N contact.</p>
O-H	 <p>The plot shows a distribution of points. A blue region is centered around $d_i \approx 1.8$ and $d_e \approx 2.2$, indicating a strong O-H...N contact. The axes range from 1.0 to 2.8.</p>	 <p>The Hirshfeld surface shows a red lobe on the oxygen atom and a blue lobe on the nitrogen atom of the adjacent molecule, highlighting the O-H...N contact.</p>

Tablica D16. Hirshfeldova površina spoja **7** s naglašenim regijama međumolekulskih kontakata

kontakt	d_i, d_e plot	Hirshfeldove površine koje odgovaraju tim kontaktima
I-H	 <p>The d_i, d_e plot for the I-H contact shows a dense blue region of points in the upper right quadrant, indicating a high frequency of intermolecular contacts between iodine (I) and hydrogen (H) atoms. The axes range from 1.0 to 2.8 Å.</p>	 <p>The Hirshfeld surface for the I-H contact shows a prominent blue region on the surface, corresponding to the high density of I-H contacts observed in the d_i, d_e plot.</p>
I-C	 <p>The d_i, d_e plot for the I-C contact shows a blue region of points in the upper right quadrant, indicating intermolecular contacts between iodine (I) and carbon (C) atoms.</p>	 <p>The Hirshfeld surface for the I-C contact shows a blue region on the surface, corresponding to the I-C contacts.</p>
H-H	 <p>The d_i, d_e plot for the H-H contact shows a dense blue region of points in the upper right quadrant, indicating a high frequency of intermolecular contacts between hydrogen (H) atoms.</p>	 <p>The Hirshfeld surface for the H-H contact shows a blue region on the surface, corresponding to the H-H contacts.</p>
O-H	 <p>The d_i, d_e plot for the O-H contact shows a blue region of points in the upper right quadrant, indicating intermolecular contacts between oxygen (O) and hydrogen (H) atoms.</p>	 <p>The Hirshfeld surface for the O-H contact shows a blue region on the surface, corresponding to the O-H contacts.</p>

Tablica D17. Hirshfeldova površina spoja **8** s naglašenim regijama međumolekulskih kontakata

kontakt	d_i, d_e plot	Hirshfeldove površine koje odgovaraju tim kontaktima
N–H		
S–H		
C–H		
O–H		

10. SAŽETAK

POLIMERIZACIJA HALOGENIDNIH I PSEUDOHALOGENIDNIH KOMPLEKSA KADMIJA(II) S IZONIAZIDOM I NIAZIDOM

Nives Matijaković, Nikolina Penić

SAŽETAK

Sintetiziran je niz kadmijevih(II) koordinacijskih polimera s izoniazidom (iso-nia) i niazidom (nia) s raznim protuionima (klorid, bromid, jodid, tiocijanat): $[\text{CdCl}_2(\text{iso-nia})]_n$, $[\text{CdBr}_2(\text{iso-nia})]_n$, $[\text{CdI}_2(\text{nia})]_n$, $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{iso-nia})_2]_n$ i $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{nia})]_n$. Spojevi $[\text{CdCl}_2(\text{iso-nia})]_n$ i $[\text{CdBr}_2(\text{iso-nia})]_n$ grade 1D polimere s dvostrukim lancima. Spoj $[\text{CdI}_2(\text{nia})]_n$ je građen od cik-cak 1D polimernih lanca. Kompleksi kadmijeva(II) tiocijanata s izoniazidom $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{iso-nia})_2]_n$ i niazidom $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{nia})]_n$ grade 2D mreže. Molekule liganda vežu se *N,O*-bidentantno i *N*-premosno na kadmijeve(II) ione, osim u kompleksu $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{iso-nia})_2]_n$ u kojem se molekule liganda vežu terminalno. Kristalna struktura kompleksa određena je rentgenskom strukturnom analizom na monokristalu. Kompleksi su proučavani IR spektroskopijom, metodom rentgenske difrakcije na prahu te je utvrđeno da se neki od spojeva mogu prirediti i mehanokemijskom sintezom. Također, određena je i topljivost kompleksa u vodi.

Ključne riječi: koordinacijski polimeri, kadmij, izoniazid, niazid, kristalna struktura, slabe vodikove veze

11. ABSTRACT

POLYMERIZATION OF HALIDE AND PSEUDOHALIDE COMPLEXES OF CADMIUM(II) WITH ISONIAZID AND NIAZID

Nives Matijaković, Nikolina Penić

ABSTRACT

A series of cadmium(II) coordination polymers with isoniazid and niazid and various counterions (chloride, bromide, iodide, thiocyanate) was prepared: $[\text{CdCl}_2(\text{iso-nia})]_n$, $[\text{CdBr}_2(\text{iso-nia})]_n$, $[\text{CdI}_2(\text{nia})]_n$, $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{iso-nia})_2]_n$ and $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{nia})]_n$. In case of cadmium chloride $[\text{CdCl}_2(\text{iso-nia})]_n$ and cadmium bromide $[\text{CdBr}_2(\text{iso-nia})]_n$ 1D polymers with double chains are obtained. In case of cadmium iodide $[\text{CdI}_2(\text{nia})]_n$ a 1D polymer with zig-zag chain was formed. 2D polymers were obtained by using thiocyanate ions and isoniazide $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{iso-nia})_2]_n$ and niazide ligands $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{nia})]_n$. The ligand molecules are bound to cadmium(II) ions in an *N,O*-bidentate and *N*-bridging mode, except in $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{iso-nia})_2]_n$ where they are terminally bounded. The crystal structures were determined by the single crystal X-ray structure analysis. The polymers were also studied by IR spectroscopy and PXRD methods. Some of the complexes can also be obtained by mechanochemical synthesis. The solubility of prepared complexes in water is determined.

Keywords: coordination polymer, cadmium, isoniazid, niazid, crystal structure, weak interactions

12. ŽIVOTOPISI

Nives Matijaković

Rođena sam 23. srpnja 1991. godine u Koprivnici. Osnovnoškolsko obrazovanje završila sam u OŠ „Đuro Ester“ s odličnim uspjehom. Srednjoškolsko obrazovanje završila sam u gimnaziji „Fran Galović“ u Koprivnici također s odličnim uspjehom. Od 2010. godine pohađam integrirani preddiplomski i diplomski studij biologije i kemije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu s prosjekom do sada svih položenih ispita 4,58 i 256 ECTS boda. Tijekom studiranja bila sam uključena u projektima vezanima za popularizaciju znanosti (Otvoreni dan kemije i Noć biologije). Sudjelovala sam na XXIV. Hrvatskom skupu kemičara i kemijskih inženjera održanom na FKIT u Zagrebu u trajanju od 21.04.-24.04.2015. (N. Matijaković, B.-M. Kukovec, I. Kodrin i M. Đaković, *Hierarchy of intermolecular interactions in ternary complexes of cadmium(II)*). Suradnik sam na projektu (CRYSTIN) *Engineering crystalline materials using metal complexes and non-covalent interactions* pod vodstvom doc.dr.sc. Marijane Đaković kojeg financira Hrvatska zaklada za znanost u trajanju od 01.09.2014.-31.08.2017. Govorim i pišem engleski jezik te znam osnove njemačkog jezika.

Nikolina Penić

Rođena sam u Zagrebu 1989. godine. Pohađala sam osnovnu školu Luka II u Sesvetama te sam paralelno završila osnovnu muzičku školu Zlatka Grgoševića 2003. godine. Nakon osnovnoškolskog obrazovanja upisujem VII. gimnaziju. Sudjelovala sam na državnom natjecanju iz biologije sa radom „Utjecaj propolisa na Hep2 stanice“ te sam osvojila četvrto mjesto. Nakon gimnazije upisujem integrirani preddiplomski i diplomski studij fizike i kemije, nastavnički smjer, na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

Sudjelovala sam 2011. (Budimpešta) i 2013. (Edinburgh) na ICPS-u (the International Conference of Physics Students), 2012. godine sam vodila radionicu na ljetnoj tvornici znanosti, 2014. godine sam sudjelovala na I. Simpoziju studenata kemičara u Zagrebu.

Sudionica sam projekta „Fizika ekspres“ Studentske sekcije Hrvatskog fizičkog društva čiji je cilj popularizacija znanosti među djecom i mladeži (od 2010. godine). Sudjelovala sam također u raznim projektima vezanim za popularizaciju znanosti (Otvoreni dan Fizičkog odsjeka, Otvoreni dan Kemijskog odsjeka, Sveučilišna smotra).