

# Priprava i karakterizacija halogenomanganata(II) izvedenih iz alifatskih triamina i tetraamina te njihovih derivata

---

Rukavina, Luka

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:703025>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-07**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Kemijski odsjek

Luka Rukavina

**PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA  
HALOGENOMANGANATA(II) IZVEDENIH  
IZ ALIFATSKIH TRIAMINA I  
TETRAAMINA TE NJIHOVIH DERIVATA**

**Diplomski rad**

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistra kemije

Zagreb, 2024.



Ovaj diplomski rad izrađen je na Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Mirte Rubčić i neposrednim voditeljstvom dr. sc. Edija Topića.



## Zahvale

Neizrecivu zahvalnost iskazujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Mirti Rubčić i neposrednom voditelju dr. sc. Ediju Topiću. Svojim zalaganjem, trudom i savjetima bili su uvijek spremni pomoći.

Hvala svim profesorima, docentima i asistentima od kojih sam imao čast učiti tijekom studija.

Hvala mojim profesoricama kemije iz osnovne škole i gimnazije: Ljiljani Pavlek i Marijani Žgela Putniković. Vi ste zaslužni da sam upisao studij kemije i postao kemičar!

Hvala velikom prijatelju Goranu, koji je uz mene od prvog razreda osnovne škole.

Hvala prijateljima iz V. gimnazije: Dori i Lovri. Iako nas je odabir studija razdvojio, ostali smo u kontaktu i povezani.

Hvala mom šefu Zoranu, koji me poticao da što prije diplomiram.

Hvala Viktoriji i Kazimiru, mojim prijateljima iz *Kemike*. Otkada sam došao u firmu, prihvatili ste me iskrenog srca. Divni ste i neprocjenjivi!

Hvala svim članovima šire obitelji, posebno Ozani na velikoj pomoći.

Hvala mojim roditeljima, Željku i Ljubici, što me cijelog života usmjeravaju i što su mi podarili brata Lovru. Vaša roditeljska ljubav je neopisiva!

Hvala mojem djedu Branku i baki Ivanki! Cijelog života me *mazite i pazite*, udovoljavate svim mojim željama i prohtjevima! Dočekali ste diplomu svoga unuka Luke!

**Ovaj diplomski rad posvećujem svojoj baki i djedu, koji više nisu sa mnom: Dori i Ivanu. Bili ste predivni i naši zajednički trenuci su mi nezaboravni!**



# Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>IX</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XI</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Hibridni organsko-anorganski spojevi.....</b>	<b>3</b>
2.1.1. Hibridni organsko-anorganski halogenometalati.....	4
2.1.1.1. Dvodimenzijski (2D) ili slojeviti hibridni organsko-anorganski halogenometalati.....	6
2.1.2. Hibridni organsko-anorganski halogenometalati temeljeni na diaminima i poliaminima.....	9
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>12</b>
<b>3.1. Materijali .....</b>	<b>12</b>
<b>3.2. Metode.....</b>	<b>12</b>
3.2.1. Mehanokemijska sinteza .....	12
3.2.2. Difrakcija rendgenskih zraka na jediničnom uzorku .....	12
3.2.3. Difrakcija rendgenskih zraka na praškastom uzorku.....	13
3.2.4. FT-IR spektroskopija.....	13
3.2.5. Termička analiza.....	14
<b>3.3. Opis sintetskih postupaka .....</b>	<b>14</b>
3.3.1. Priprava halogenidnih soli triamina i tetraamina .....	14
3.3.1.1. Priprava dietilentriamonijevog klorida, (H <sub>3</sub> DETA)Cl <sub>3</sub> .....	14
3.3.1.2. Priprava N-(2-aminoetil)propan-1,3-diamonijevog klorida, (H <sub>3</sub> [N-P-1,3-DA])Cl <sub>3</sub> i N-(2-aminoetil)propan-1,3-diamonijevog bromida, (H <sub>3</sub> [N-P-1,3-DA])Br <sub>3</sub> .....	14
3.3.1.3. Priprava trietilentetraamonijevog klorida, (H <sub>4</sub> TETA)Cl <sub>4</sub> ; trietilentetraamonijevog bromida, (H <sub>4</sub> TETA)Br <sub>4</sub> i trietilentetraamonijevog bromida monohidrata, (H <sub>4</sub> TETA)Br <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O.....	15
3.3.2. Priprava kloromanganata(II) i bromomanganata(II).....	15
3.3.2.1. Mehanokemijska sinteza.....	17
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>18</b>
<b>4.1. Sinteza i karakterizacija priređenih spojeva .....</b>	<b>18</b>
4.1.1. Halogenidne soli triamina i tetraamina.....	18
4.1.2. Tetrakloromanganati(II) i tetrabromomanganati(II).....	19
<b>4.2. Strukturna karakterizacija halogenidnih soli TETA .....</b>	<b>19</b>
<b>4.3. Strukturna karakterizacija (6,6''-dibromoterpiridin)(bromido)(klorido)mangana(II) .....</b>	<b>22</b>
<b>4.4. Strukturna karakterizacija kloromanganatnih soli.....</b>	<b>24</b>
<b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>31</b>



---

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	32
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	33
§ 8. DODATAK.....	XV
8.1. Kristalografski podaci .....	xv
8.2. Difraktogrami praha.....	xxx
8.3. IR spektri .....	xxxii
8.4. TG/DSC krivulje .....	xxxvii
§ 9. ŽIVOTOPIS .....	XLI



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

Diplomski rad

## SAŽETAK

### PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA HALOGENOMANGANATA(II) IZVEDENIH IZ ALIFATSKIH TRIAMINA I TETRAAMINA TE NJIHOVIH DERIVATA

Luka Rukavina

Hibridni organsko-anorganski halogenometalati (HOAH) privlače pažnju šire znanstvene zajednice s obzirom na izuzetna svojstva koje ti materijali potencijalno mogu imati, poput fotonaponskih, optičkih, električnih i magnetskih. U okviru ovog diplomskog rada ispitana je sinteza HOAH spojeva s manganom(II) kao metalnim centrom, kloridnim i bromidnim anionima kao ligandima te organskim kationima izvedenima iz odabranih triamina i tetraamina (dietilentriamin, DETA; *N*-(2-aminoetil)propan-1,3-diamin, *N*-P-1,3-DA i trietilentetraamin, TETA). Klasičnom otopinskom sintezom priređeni su hibridni organsko-anorganski halogenomanganati(II):  $(\text{H}_3\text{DETA})[\text{MnCl}_5]$ ,  $(\text{H}_3[\text{N-P-1,3-DA}])[\text{MnCl}_5]$  i  $(\text{H}_4\text{TETA})[\text{MnCl}_6]$ . Uz to, provedena je i sinteza halogenidnih soli (klorida i bromida) istih triamina i tetraamina:  $(\text{H}_3\text{DETA})\text{Cl}_3$ ,  $(\text{H}_3[\text{N-P-1,3-DA}])\text{Cl}_3$ ,  $(\text{H}_3[\text{N-P-1,3-DA}])\text{Br}_3$ ,  $(\text{H}_4\text{TETA})\text{Cl}_4$ ,  $(\text{H}_4\text{TETA})\text{Br}_4$  te  $(\text{H}_4\text{TETA})\text{Br}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Priređeni spojevi okarakterizirani su FT-IR spektroskopijom, metodama termičke analize te difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalu i monokristalu. Pripremljeni kloromanganati(II) pripadaju skupini slojevitih 2D HOAH, gdje se između anorganskih slojeva kloromanganatnih(II) jedinki ugrađuju organski kationi.

(74 stranice, 35 slika, 27 tablica, 47 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi: halogenomanganati(II), rendgenska strukturna analiza, termička analiza, FT-IR spektroskopija

Mentorica: prof. dr. sc. Mirta Rubčić  
Neposredni voditelj: dr. sc. Edi Topić

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Mirta Rubčić
  2. doc. dr. sc. Ivan Nemet
  3. izv. prof. dr. sc. Đani Škalamera
- Zamjena: prof. dr. sc. Marina Cindrić

Datum diplomskog ispita: 27. rujna 2024.





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

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HALOMANGANATES(II) DERIVED FROM ALIPHATIC TRIAMINES AND TETRAMINES AND THEIR DERIVATES

Luka Rukavina

Hybrid organic-inorganic halometalates (HOIHs) are currently in the spotlight of the wider scientific community due to the exceptional photovoltaic, optical, electrical and magnetic properties that these materials might display. Within the framework of this diploma thesis, synthesis of HOIH compounds with manganese(II) metal center, chloride and bromide anions as ligands and organic cations derived from triamines and tetraamines (diethylenetriamine, DETA; *N*-(2-aminoethyl)propane-1,3-diamine, *N*-P-1,3-DA and triethylenetetramine, TETA) was examined. By solution synthesis hybrid organic-inorganic halomanganates(II): (H<sub>3</sub>DETA)[MnCl<sub>5</sub>], (H<sub>3</sub>[*N*-P-1,3-DA])[MnCl<sub>5</sub>] and (H<sub>4</sub>TETA)[MnCl<sub>6</sub>] were prepared. In addition, the halide salts (chlorides and bromides) of the same triamines and tetraamines: (H<sub>3</sub>DETA)Cl<sub>3</sub>, (H<sub>3</sub>[*N*-P-1,3-DA])Cl<sub>3</sub>, (H<sub>3</sub>[*N*-P-1,3-DA])Br<sub>3</sub>, (H<sub>4</sub>TETA)Cl<sub>4</sub>, (H<sub>4</sub>TETA)Br<sub>4</sub> and (H<sub>4</sub>TETA)Br<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O were synthesized. Compounds were characterized by FT-IR spectroscopy, thermal analysis and X-ray diffraction. Prepared hybrid chloromanganates(II) belong to the class of layered HOIHs.

(74 pages, 35 figures, 27 tables, 47 references, original in Croatian)

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

Keywords: halomanganates(II), X-ray structural analysis, thermal analysis, FT-IR spectroscopy

Mentor: Dr. Mirta Rubčić, Full Professor

Assistant mentor: Dr. Edi Topić, Senior research assistant

Reviewers:

1. Dr. Mirta Rubčić, Full Professor
  2. Dr. Ivan Nemet, Assistant Professor
  3. Dr. Đani Škalamera, Associate Professor
- Substitute: Dr. Marina Cindrić, Full Professor

Date of exam: 27 September 2024



## § 1. UVOD

Hibridni organsko-anorganski halogenometalati (HOAH) klasa su funkcionalnih materijala s velikim potencijalom za raznolike primjene u različitim područjima ljudske djelatnosti. Svestranost hibridnih organsko-anorganskih halogenometalata (HOAH) proizlazi iz njihovih struktura u kojima se na jedinstven način isprepliću organske i anorganske komponente kao građevne jedinice. Upravo kombinacija fleksibilnosti organskih građevnih jedinica te robusnost anorganskih komponenti rezultira klasom materijala s podesivim svojstvima. Ova široka klasa spojeva kontinuirano privlači interes znanstvene zajednice, što je povezano s njihovim izvanrednim optičkim, fotonaponskim, električnim i magnetskim svojstvima koja im omogućuje primjenu i razvoj kao poluvodiča te u fotonaponskim ćelijama, spintronici, optičkim i elektroničkim elementima.<sup>1</sup>

U grupi hibridnih organsko-anorganskih materijala osobito su istraženi oni temeljeni na halogenometalnim anionima kao anorganskim građevnim jedinkama. Za to je uveliko zaslužno utvrđivanje povoljnih fotonaponskih svojstava metilamonijevog trijodoplumbata(II),<sup>2</sup> čime je otvoren put za mogućnost njegove primjene u fotonaponskim ćelijama. Istraživanja koja su uslijedila otkrila su kako hibridni organsko-anorganski halogenometalati (HOAH) posjeduju i niz drugih značajnih svojstava, što je razgranalo istraživanja u svrhu njihove primjene kao novih katalizatora, magnetskih materijala i sl.<sup>3</sup> Na temelju mnogih istraživanja ustanovljeno je da dimenzionalnost anorganske okosnice koja izgrađuje hibridni organsko-anorganski spoj ovisi o geometrijskim značajkama organskog kationa.<sup>4</sup> Tako se razlikuju diskretni (0D), jednodimenzijski (1D), dvodimenzijski (2D) te trodimenzijski (3D) hibridni spojevi.<sup>5</sup>

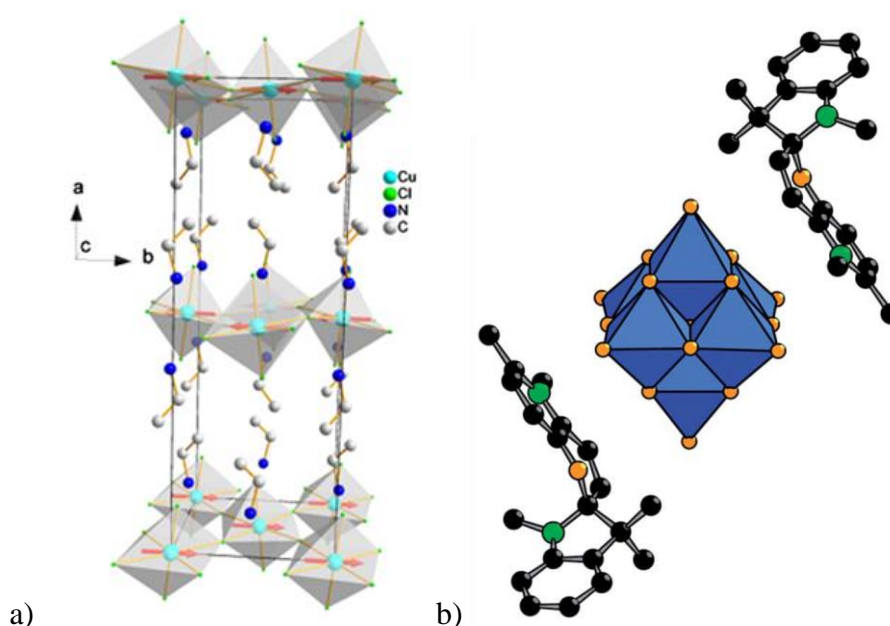
U okviru ovog diplomskog rada provedena je sinteza soli amina te je istražena mogućnost sinteze slojevitih hibridnih organsko-anorganskih halogenomanganata(II). Otopinskom sintezom priređene su halogenidne soli tri amina: dietilentriamina (DETA), *N*-(2-aminoetil)propan-1,3-diamina (*N*-P-1,3-DA) i trietilentetraamina (TETA). Sintezi halogenomanganata(II) pristupilo se kroz otopinsku sintezu koristeći halogenidne soli mangana ( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnBr}_2$ ), halogenovodične kiseline (HCl, HBr) te triamine, odnosno tetraamin (DETA, *N*-P-1,3-DA, TETA). Priređeni spojevi okarakterizirani su FT-IR spektroskopijom, metodama termičke analize te difrakcijom na polikristalnom uzorku. Uspješno priređenim

kristalnim produktima određena je struktura difrakcijom na jediničnom kristalu. Cilj ovoga rada bio je ispitati potencijalna svojstva uspješno priređenih hibridnih organsko-anorganskih halogenomanganata(II) s triaminskim/tetraaminskim organskim kationom, a koja bi bila primjenjiva u raznim znanstvenim te industrijskim granama.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Hibridni organsko-anorganski spojevi

Hibridni spojevi, posebice perovskiti, dugi niz godina istraživani su sa strukturnog aspekta. Zadnjih 15-ak godina istraživanja su se intenzivirala te se danas hibridni spojevi istražuju ubrzano i to u različitim znanstvenim područjima. Razlog tome je izuzetan potencijal primjene hibridnih materijala sa specifičnim optičkim, magnetskim, senzorskim svojstvima.<sup>6</sup> Hibridni organsko-anorganski spojevi su klasa spojeva koja u svojoj strukturi sadrže isprepletene anorganske i organske građevne jedinice. Organske i anorganske komponente takvih spojeva mogu biti različitih vrsta i struktura, poput polioksometalatnih ili halogenometalatnih jedinica (slika 1). Također, i organske mogu biti različite prirode i složenosti, od primjerice kationa jednostavnijih amina, do složenih sustava poput bojila ili površinski aktivnih tvari (slika 1).<sup>7</sup>

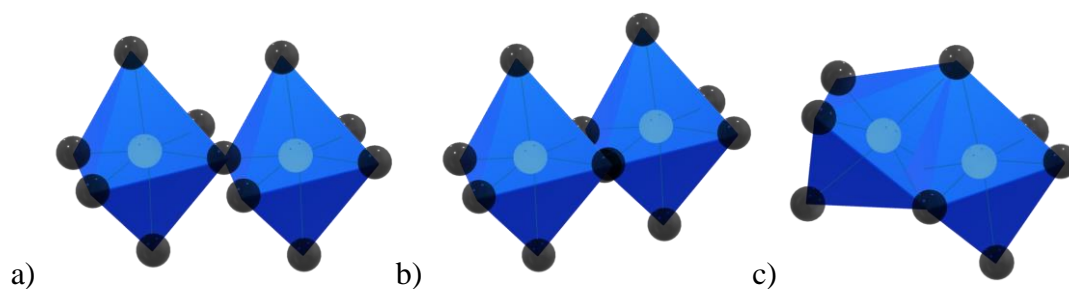




### 2.1.1. Hibridni organsko-anorganski halogenometalati

Pod hibridnim organsko-anorganskim halogenometalatom (HOAH) podrazumijevaju se spojevi stehiometrije  $A_nBX_m$ , gdje je A organski kation, B kation metala, a X halogenidni anion. Zbog strukturnih sličnosti određenih predstavnika ove skupine s perovskitom  $CaTiO_3$ , ova skupina materijala u literaturi se često naziva i hibridnim perovskitima. Prisutnost strukturnih značajki sličnih perovskitu uglavnom rezultira jedinstvenim elektronskim, optičkim i drugim svojstvima pojedinog hibridnog organsko-anorganskog halogenometalata.<sup>10</sup>

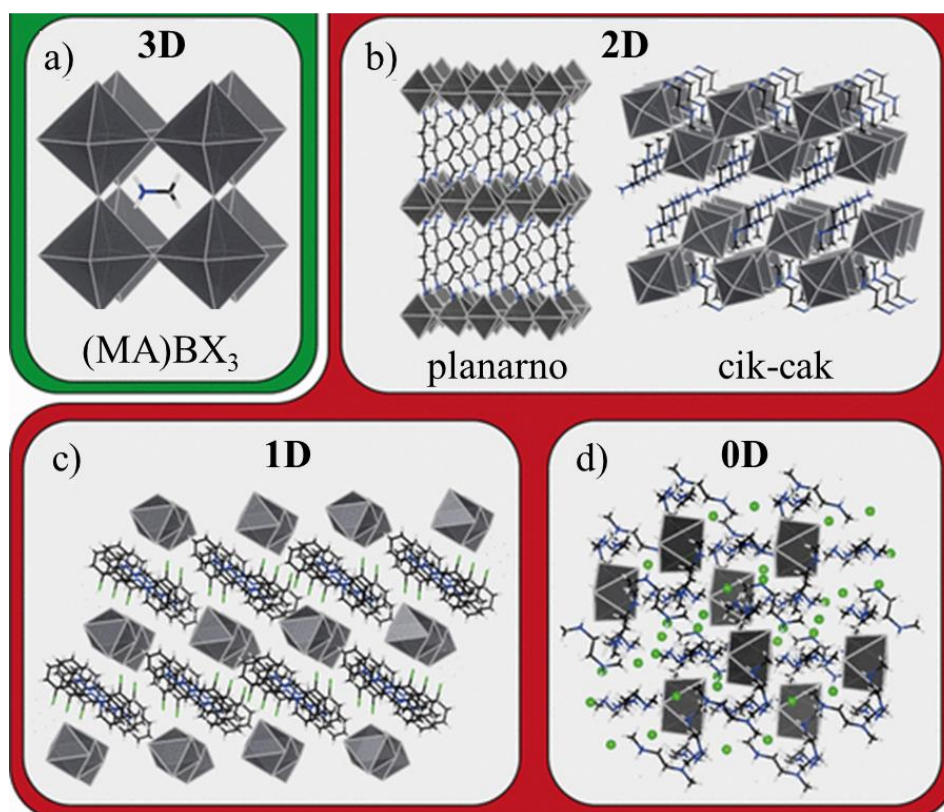
Anorgansku okosnicu hibridnih organsko-anorganskih halogenometalata grade  $\{BX_m\}$  (m ovisi o prirodi kationa metala B kao i o halogenidnom anionu X) jedinice. Kation metala B u strukturama HOAH najčešće ostvaruje koordinacijski broj četiri (kvadratna ili tetraedarska koordinacija) ili šest (oktaedarska koordinacija). U udruženjima se halogenometalate jedinice oktaedarske građe mogu povezivati na različite načine: preko vrhova, bridova ili ploha kao što je prikazano na slici 2.<sup>11</sup>



Slika 2. Različiti načini povezivanja jedinki oktaedarske građe  $\{BX_6\}$  putem: a) vrhova; b) bridova i c) ploha.

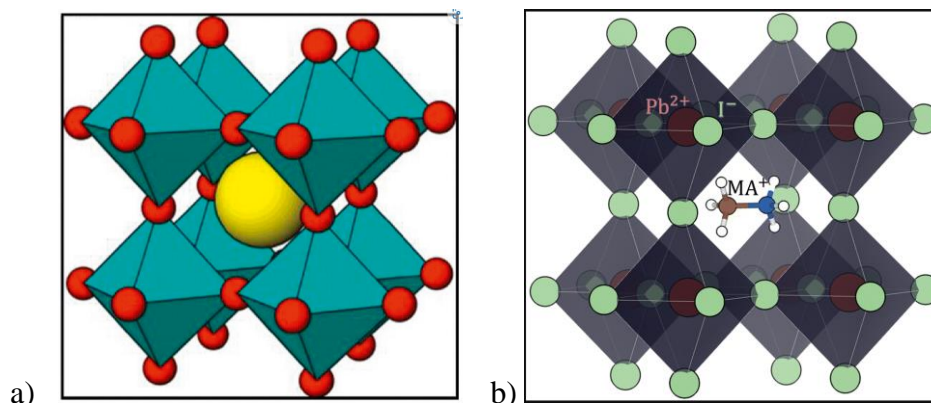
Hibridne organsko-anorganske halogenometalate moguće je razvrstati s obzirom na dimenzionalnost anorganske okosnice na trodimenzijske (3D), dvodimenzijske (2D, slojevite), jednodimenzijske (1D, lančaste) i diskretne (0D), kao što je prikazano na slici 3. Dimenzionalnost samog HOAH značajno će ovisiti o geometriji organskog kationa, iako će na istu utjecati i izbor kationa B te halogenida X. Geometrija i veličina odabranog organskog kationa utjecat će na različitu dimenzionalnost cjelokupnog hibridnog materijala. Odabir metalnog centra B ujedno znači i odabir koordinacijske geometrije s obzirom na to da različiti kationi metala imaju različitu tendenciju ostvarivanja pojedinih koordinacijskih brojeva, ali i različit afinitet prema vezanju odabranih halogenidnih iona. Izbor halogenida X utječe na

izgradnju strukture definirane dimenzije s obzirom na svojstva po kojima se halogenidni ioni razlikuju, na primjer veličina, polarizacijska moć i polarizabilnost. Nastajanje struktura različite dimenzionalnosti također značajno utječe na fizikalna i kemijska svojstva takvih hibridnih organsko-anorganskih materijala.<sup>12</sup>



Slika 3. Podjela hibridnih organsko-anorganskih halogenometalata s obzirom na dimenzionalnost anorganske okosnice na: a) trodimenzijske; b) dvodimenzijske; c) jnodimenzijske i d) diskretne. Preuzeto iz literaturnog izvora i prilagođeno.<sup>12</sup>

Kako je već bilo spomenuto, zasigurno najistaknutiji predstavnik hibridnih organsko-anorganskih halogenometalata je metilamonijev trijodoplumbat(II), MAPbI<sub>3</sub>,<sup>15</sup> čija je struktura usporediva s onom kalcijevog titanata, CaTiO<sub>3</sub>, odnosno perovskita<sup>13</sup> (slika 4). Ovaj se materijal prema dimenzionalnosti anorganske okosnice svrstava u 3D HOAH.



Slika 4. Struktura: a)  $\text{CaTiO}_3$ <sup>14</sup> i b)  $\text{MAPbI}_3$ .<sup>15</sup> Slike preuzete iz literaturnih izvora.

Ovdje treba ujedno istaknuti i geometrijska ograničenja koja se javljaju u strukturama 3D HOAH opće formule  $\text{ABX}_3$ . Naime, veličina kationa  $\text{A}^+$  u strukturama ovog tipa mora biti takva da veličinom odgovara šupljini anorganske okosnice  $\text{BX}_3$  koja je pak definirana veličinom kationa  $\text{B}^{2+}$  te halogenidnih aniona  $\text{X}^-$ . Ovaj geometrijski kriterij opisan je Goldschmidtovim faktorom tolerancije:<sup>16</sup>

$$t = \frac{r_{\text{A}} + r_{\text{X}}}{\sqrt{2}(r_{\text{B}} + r_{\text{X}})}$$

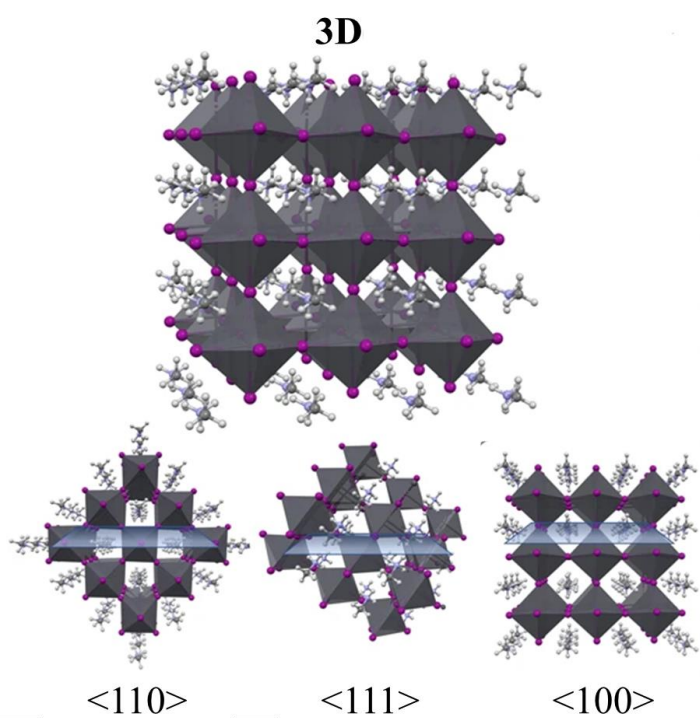
Kriterij za ostvarivanje 3D strukture HOAH materijala definiran je rasponom spomenutog faktora tolerancije od 0,8 do 1,0.<sup>17</sup> Prema prethodnoj formuli vidljivo je da vrijednost faktora direktno ovisi o radijusima odgovarajućih iona prisutnih u strukturi hibridnog 3D materijala.

#### 2.1.1.1. Dvodimenzijski (2D) ili slojeviti hibridni organsko-anorganski halogenometalati

Strukture HOAH niže dimenzionalnosti često se predstavljaju kao izvedenice strukture perovskita. Također, hibridni nižedimenzionalni materijali i perovskiti mogu dijeliti slična svojstva poput elektroničkih i optičkih iako je vrijedno spomenuti da sličnost u osnovnoj strukturalnoj građevnoj jedinici može rezultirati i vrlo različitim svojstvima.<sup>18</sup> Jednaka strukturalna jedinica omogućava da se hibridni materijali dimenzija 0D, 1D i 2D općenito vizualiziraju kao izdvojeni strukturalni segmenti perovskitne 3D strukture.

Anorganska okosnica slojevitih HOAH građena je od  $\{\text{BX}_6\}$  jedinki oktaedarske građe međusobno povezanih vrhovima. Takva se okosnica može opisati kao presjek anorganske

okosnice 3D HOAH, primjerice  $\text{MAPbI}_3$ , dobivene „rezanjem“ ravninom okomitom na  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  ili  $\langle 111 \rangle$  smjer, kako je prikazano na slici 5.<sup>19</sup> Tri se navedena strukturna tipa razlikuju i oblikom slojeva anorganske okosnice. Dok su slojevi kod  $\langle 100 \rangle$  tipa uglavnom planarni, kod  $\langle 110 \rangle$  tipa valoviti su u jednom, a kod  $\langle 111 \rangle$  tipa u dva smjera (slika 5).

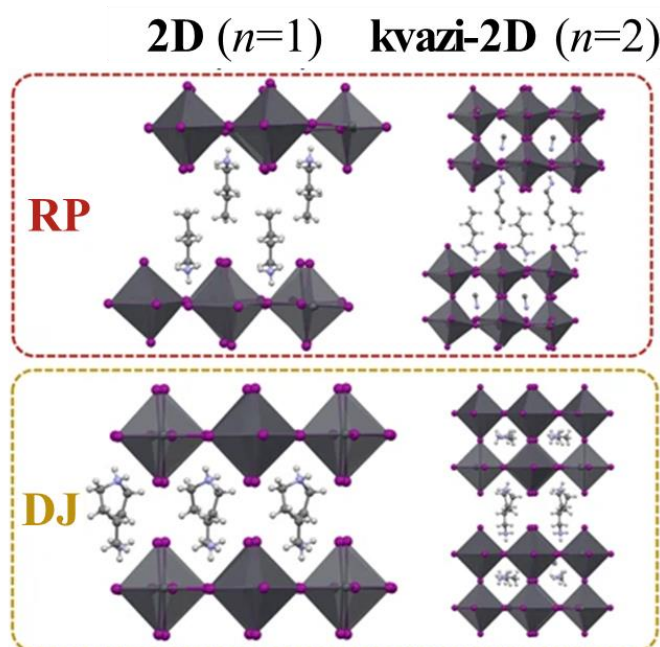


Slika 5. „Rezanje“ strukture perovskita ravninom okomitom na  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  ili  $\langle 111 \rangle$  smjer. Prikaz pakiranja u slojevitim strukturama 2D HOAH tipa  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  ili  $\langle 111 \rangle$ .

Preuzeto iz literaturnog izvora i prilagođeno.<sup>19</sup>

Najmnogobrojnija skupina 2D HOAH je ona tipa  $\langle 100 \rangle$ . Ovaj tip 2D strukture dobro je istražen i opisan u literaturi zbog svoje jednostavne sinteze i povoljnih svojstava u odnosu na skupine  $\langle 110 \rangle$  ili  $\langle 111 \rangle$  orijentacije. Razmatrajući relativni pomak u ravnini između dva susjedna anorganska sloja možemo izvršiti daljnju podjelu struktura u ovoj skupini. Naime, gledajući projekciju nekog sloja na njemu susjedni sloj, oktaedarske jedinice iz susjednih slojeva mogu zauzimati iste položaje ili biti pomaknute u oba smjera u ravnini najviše do polovine udaljenosti između susjednih iona metala. U prvom slučaju, kada oktaedarske jedinice iz susjednih slojeva odnosno susjedni slojevi u projekciji nisu međusobno pomaknute, govorimo o Dion-Jacobsonovim (DJ) fazama. U suprotnom slučaju, strukture u kojima su susjedni slojevi u projekciji međusobno pomaknuti za polovinu udaljenosti između susjednih iona metala riječ je

o Ruddlesden-Popperovim (RP) fazama (slika 6).<sup>20</sup> Između anorganskih oktaedarskih ravnina može se ugraditi različit broj slojeva organskih komponenti (kationa) što se ponekad može ugađati i putem različitog pristupa sintezi.<sup>21</sup>

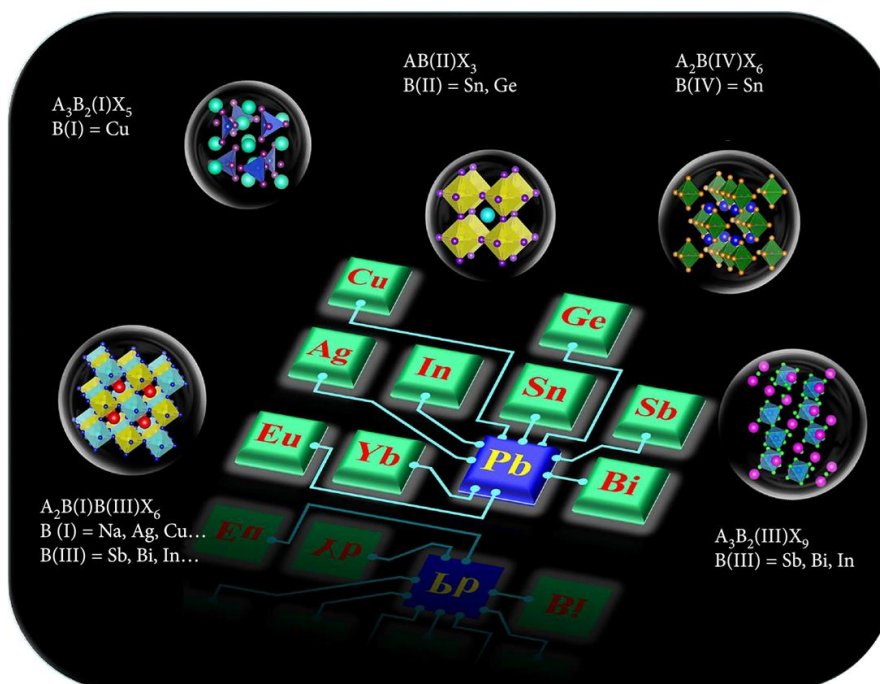


Slika 6. Shematski prikaz RP faze (gore) i DJ faze (dolje). Preuzeto iz literaturnog izvora i prilagođeno.<sup>19</sup>

Prema dostupnim literaturnim podacima moguće je zaključiti kako u skupu slojevitih HOAH tipa  $\langle 100 \rangle$ , monoamonijevi kationi pretežito daju Ruddlesden-Popperove faze, dok diamonijevi kationi, posebice oni alifatski, uglavnom tvore Dion-Jacobsonove faze.<sup>22</sup>

Kako je već bilo spomenuto, zasigurno najviše istražena skupina HOAH je ona opće formule  $A_m B X_n$ , gdje je kation na položaju B kation olova(II). Za takvu situaciju uvelike su zaslužna utvrđena fotonaponska svojstva metilamonijevog trijodoplumbata(II), koja su potakla potom i niz drugih istraživanja na halogenoplumbatima različitih dimenzionalnosti. Međutim, u posljednjih nekoliko godina istraživanja su proširena i na halogenometalate s drugim kationima metala (slika 7). Razlog tome je iznimna toksičnost olova, stoga se pri odabiru drugih metalnih centara najčešće koriste prijelazni metali  $d$ -bloka,<sup>23</sup> poput rutenija, mangana, bakra, srebra, kao i drugi metalni ioni koji formiraju stabilne HOAH strukture. Pri traženju ekološki prihvatljivije alternative prepoznato je i kako ugradnja kationa prijelaznih metala na položaj B može donijeti i nova svojstva takvim materijalima.<sup>24</sup> Osim alterniranja metalnog iona, svojstva

ovih materijala se mogu ugađati i zamjenom organskog kationa.<sup>25</sup> Istraživanja fokusirana na utjecaj različitih organskih i anorganskih komponenata u HOAH spojevima na različita svojstva poput optoelektroničkih, magnetskih i sličnih svojstava proširuju potencijal za primjenu tih materijala u tehnologijama poput fotonaponskih stanica, senzora i katalizatora.<sup>26</sup>



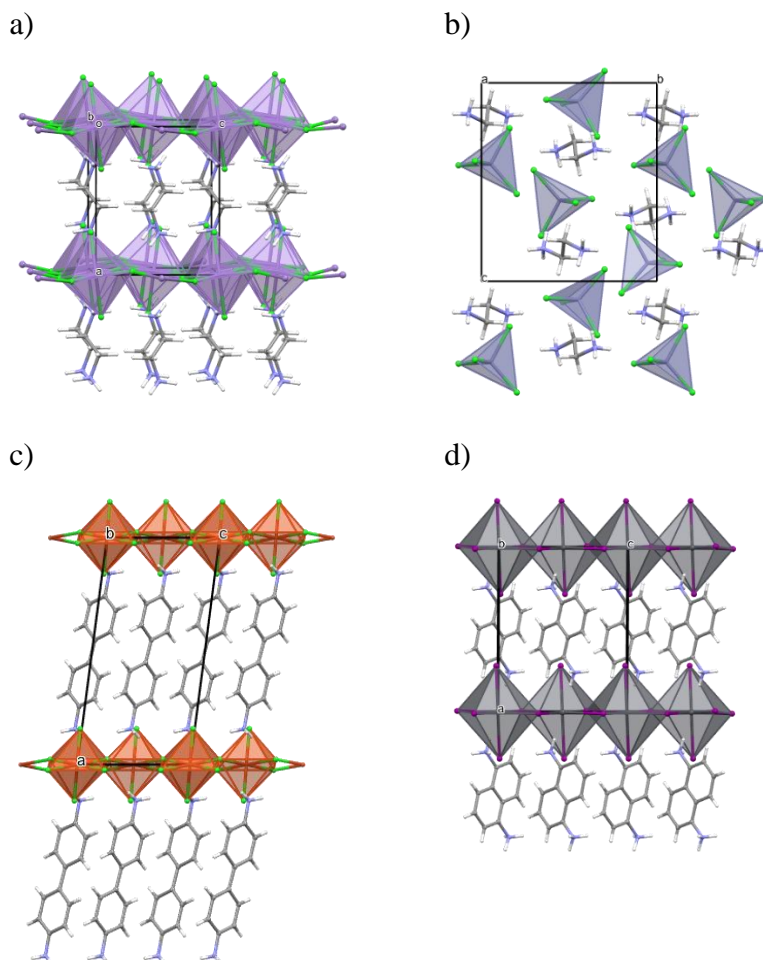
Slika 7. Shematska ilustracija potencijalnih ekoloških prihvatljivih metalnih centara koji se mogu istraživati umjesto olova u materijalima s kristalnom strukturom sličnom perovskitnoj.

Preuzeto iz literaturnog izvora i prilagođeno.<sup>27</sup>

### 2.1.2. Hibridni organsko-anorganski halogenometalati temeljeni na diaminima i poliaminima

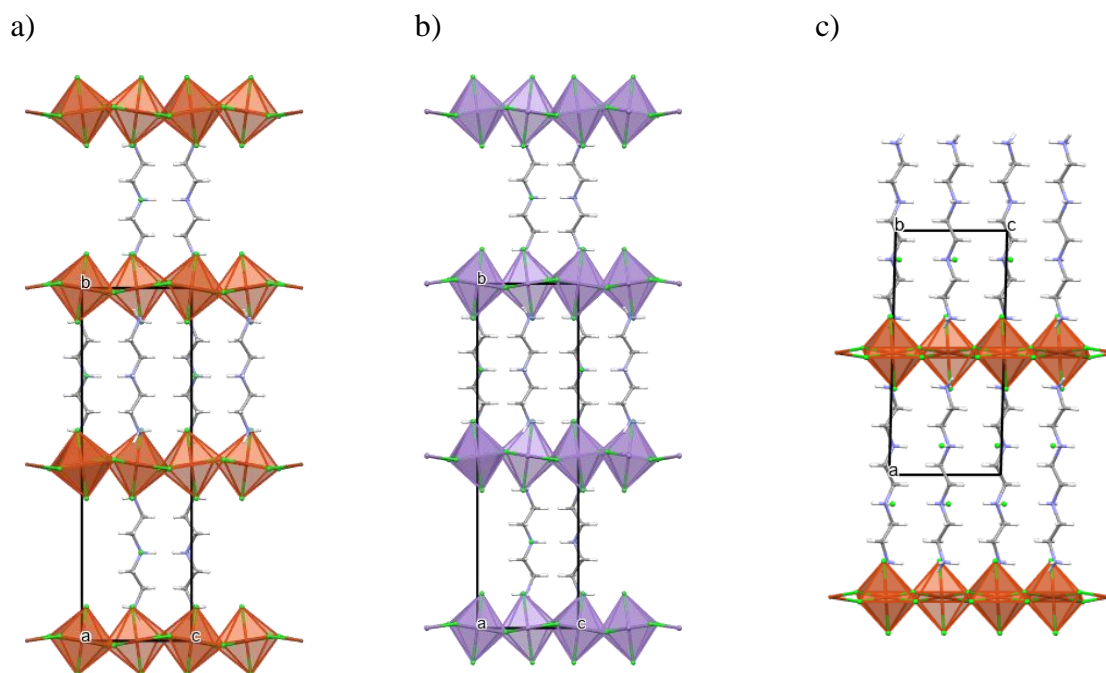
Iako je prethodno bilo spomenuto kako HOAH temeljeni na diamonijevim kationima uglavnom tvore Dion-Jacobsonove faze, svakako treba uzeti u obzir i geometrijska ograničenja samog kationa, utjecaj halogenidnog aniona  $X^-$  kao i koordinacijske preferencije kationa B. Tako primjerice jednostavan etilendiamonijev kation može davati ovisno o prirodi metala na položaju B i slojevite strukture (DJ faza; slika 8a)), ali i strukture nižih dimenzionalnosti poput 0D strukture etilendiamonijevog tetraklorocinkata(II), prikazanog na slika 8b). S druge strane,

sterički prilično zahtjevni 1,4-fenilendiamonijev kao i 1,5-diaminonaftalenijev kation mogu tvoriti slojevite (2D) DJ faze.



Slika 8. Hibridni organsko-anorganski halogenometalati: a) etilendiamonijev tetrakloromanganat(II) (CSD zapis ENDAMN10);<sup>28</sup> b) etilendiamonijev tetraklorocinkat(II) (CSD zapis MAVFOF);<sup>29</sup> c) 1,4-fenilendiamonijev tetraklorokuprat(II) (CSD zapis HAJTES);<sup>30</sup> 1,5-diaminonaftalenijev tetrajodoplumbat(II) (CSD zapis LASGAP).<sup>31</sup>

Kada je riječ o hibridnim organsko-anorganskim halogenometalatima temeljenim na alifatskim triaminima i tetraaminima, primjera nema mnogo. Među literaturno opisanim primjerima treba istaknuti odgovarajuće halogenokuprate(II) i halogenomanganate(II) izvedene iz dietilentriamina (DETA) te trietilentetraamina (TETA) koji su prikazani na slici 9.



Slika 9. Hibridni organsko-anorganski halogenometalati izvedeni iz dietilentriamina te trietilentetraamina: a) dietilentriamonijev tetraklorokuprat(II) klorid (CSD zapis AEATCU01);<sup>32</sup> b) dietilentriamonijev tetrakloromanganat(II) klorid (CSD zapis ETRAMN);<sup>33</sup> c) trietilentetraamonijev tetraklorokuprat(II) diklorid (CSD zapis FOMFUI10).<sup>34</sup>

Ono što je zanimljivo uočiti kod spomenutih struktura jest da u organskom sloju sadrže halogenidni anion „usidren“ vodikovim vezama sa središnjim amonijevim skupinama (slika 9).



## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Materijali

Za postupke sinteze korištene su komercijalno dostupne kemikalije (tablica 1). Kemikalije su korištene bez dodatnog pročišćavanja.

Tablica 1. Kemikalije korištene u okviru ovog rada.

Naziv	Čistoća	Proizvođač
acetone	99 %	Sigma-Aldrich
bromovodična kiselina	p. a.	Alfa Aesar
dietilentriamin	99 %	Sigma-Aldrich
klorovodična kiselina	p. a.	Carlo Erba
manganov(II) bromid	99 %	Fluorochem
manganov(II) klorid tetrahidrat	p. a.	Kemika
magnezijev sulfat	99 %	Sigma-Aldrich
<i>N</i> -(2-aminoetil)propan-1,3-diamin	97 %	Aldrich
natrijev sulfat	p. a.	Kemika
trietilentetraamin	97 %	Fluka

### 3.2. Metode

#### 3.2.1. Mehanokemijska sinteza

Za mehanokemijsku sintezu korišten je mlin marke Retsch, model MM200. Frekvencija mljevenja iznosila je  $25,0 \text{ s}^{-1}$ , a vrijeme mljevenja bilo je 5 min. Koristila se posuda od pleksiglasi i kuglica od korunda.

#### 3.2.2. Difrakcija rendgenskih zraka na jediničnom uzorku

Kristal zadovoljavajuće kvalitete učvršćen je na nosač pomoću najlonske omčice. Podaci su prikupljeni na difraktometru Rigaku XtaLAB Synergy-S opremljenim s četverokružnim *kappa* goniometrom, Dualflex izvorom zračenja ( $\text{Cu-K}_\alpha$  i  $\text{Mo-K}_\alpha$ ) te HyPix detektorom. Redukcija

podataka i apsorpcijska korekcija provedeni su korištenjem softverskog paketa CrysAlisPro.<sup>35</sup> Strukture su riješene putem algoritma *intrinsic phasing* u okviru SHELXT programa,<sup>36</sup> dok je utočnjavanje parametara metodom najmanjih kvadrata provedeno pomoću programa SHELXL,<sup>37</sup> unutar Olex 1.2 softverskog paketa.<sup>38</sup> Atomi vodika vezani za ugljike postavljeni su u geometrijski izračunate položaje i utočnjeni su korištenjem *riding* modela (C–H 0,93 Å, N–H 0,88, Å  $U_{iso} = 1,2U_{eq}$ ). Atomi vodika vezani za heteroatome locirani su u Fourierovim diferentnim mapama u završnim fazama postupka utočnjavanja. Podaci su vizualizirani pomoću programa Mercury<sup>39</sup> i Vesta.<sup>40</sup> Odabrani kristalografski podaci za pripravljene spojeve dani su u Dodatku, poglavlje 8.1. (tablice D1-D24).

### 3.2.3. Difrakcija rendgenskih zraka na praškastom uzorku

Difrakcija rendgenskih zraka na praškastom uzorku provedena je na difraktometru Malvern Panalytical Aeris s Cu- $K_{\alpha}$  zračenjem ( $\lambda = 1,5406$  Å) u Bragg-Brentano geometriji. Uzorci su usitnjeni u tarioniku s tučkom. Usitnjeni uzorak nanesen je u tankom sloju na sredinu nosača od jediničnog kristala silicija. Uzorci su snimani u kutnom području u rasponu od  $2\theta = 5^{\circ}$  do  $2\theta = 40^{\circ}$ . Tip pretraživanja bio je *continuous scan*, brzina snimanja od  $0,05^{\circ}$  u sekundi. Difraktogrami su obrađeni programom DiffractWD.<sup>41</sup> Odabrani difraktogrami praha prikazani su u poglavlju 8.2 (slike D1-D3).

### 3.2.4. FT-IR spektroskopija

FT-IR spektroskopska analiza pripremljenih spojeva provedena je na PerkinElmer Spectrum Two spektrometru. Uređaj je opremljen s dijamantnim UATR dodatkom. Spektri su snimljeni metodom prigušene totalne refleksije (engl. *Attenuated Total Reflectance; ATR*) uz četiri skena po spektru. Spektralno područje bilo je od  $400\text{ cm}^{-1}$  do  $4000\text{ cm}^{-1}$  uz razlučenje od  $2\text{ cm}^{-1}$ . Korekcija za pozadinu napravljena je snimanjem pozadine prije snimanja prvog IR spektra. Uzorci su snimani tako da su direktno postavljeni na dijamantni ATR element, bez prethodne obrade. IR spektri obrađeni su programom Perkin Elmer Spectrum 10.4.2<sup>42</sup> i Spectragryph 1.2.16.1.<sup>43</sup> FT-IR spektri uzoraka dani su u poglavlju 8.3 (slike D4-D9).

### 3.2.5. Termička analiza

Termogravimetrijska analiza (TGA) i razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC) provedene su simultano na termogravimetrijskom analizatoru Mettler-Toledo TGA/DSC3+. Uzorci su snimani u struji dušika uz protok plina od 50 mL/min i u temperaturnom rasponu od 25 °C do 600 °C s brzinom zagrijavanja od 10 °C/min. Uzorci su snimani u aluminijskim posudicama zapremnine 70 µL. Dobivene termičke krivulje obrađene su u programu *STARe Evaluation Software 16.20*.<sup>44</sup> TG/DSC krivulje uzoraka prikazane su u poglavlju 8.4 (slike D10-D17).

## 3.3. Opis sintetskih postupaka

### 3.3.1. Priprava halogenidnih soli triamina i tetraamina

#### 3.3.1.1. Priprava dietilentriamonijevog klorida, $(H_3DETA)Cl_3$

U Erlenmeyerovoj tikvici otopi se dietilentriamin (10 mmol) u prethodno ohlađenom acetonu (10 mL). Pripravljena otopina stavi se na ledenu kupelj te joj se postupno dokapava koncentrirana klorovodična kiselina (33 mmol). Kristalizacija započinje ubrzo nakon početka miješanja reaktanata. Nastali produkt profiltriran je uz sniženi tlak, ispran hladnim acetonom i sušen u eksikatoru iznad magnezijevog sulfata. Ovim postupkom pripravljeno je ukupno 1,43 g kloridne soli dietilentriamina uz iskorištenje od  $\eta = 67\%$ . Sličnim postupkom pristupilo se pripremi analogne soli bromida, no bez uspjeha.

FT-IR spektar pripravljene kloridne soli dietilentriamina prikazan je u poglavlju Dodatak (slika D4).

#### 3.3.1.2. Priprava *N*-(2-aminoetil)propan-1,3-diamonijevog klorida, $(H_3[N-P-1,3-DA])Cl_3$ i *N*-(2-aminoetil)propan-1,3-diamonijevog bromida, $(H_3[N-P-1,3-DA])Br_3$

U Erlenmeyerovoj tikvici otopi se *N*-(2-aminoetil)propan-1,3-diamin (10 mmol) u 10 mL prethodno ohlađenog acetona. Uz daljnje hlađenje na ledenoj kupelji, tako priređenoj otopini postupno se dokapava koncentrirana klorovodična kiselina (33 mmol), da bi se priredila kloridna sol, odnosno bromovodična kiselina (33 mmol), da bi se priredila bromidna sol. Ubrzo

nakon dodatka kiseline dolazi do kristalizacije produkata. Nastali produkti profiltrirani su uz sniženi tlak, isprani hladnim acetonom i sušeni u eksikatoru iznad magnezijevog sulfata. Ovim postupkom pripravljeno je ukupno 1,07 g kloridne soli *N*-(2-aminoetil)propan-1,3-diamina uz iskorištenje od  $\eta = 47\%$  i 0,62 g bromidne soli *N*-(2-aminoetil)propan-1,3-diamina uz iskorištenje od  $\eta = 18\%$ .

IR spektri pripravljene kloridne i bromidne soli *N*-(2-aminoetil)propan-1,3-diamina prikazani su u poglavlju Dodatak (slike D5 i D6).

### 3.3.1.3. Priprava trietilentetraamonijevog klorida, $(H_4TETA)Cl_4$ ; trietilentetraamonijevog bromida, $(H_4TETA)Br_4$ i trietilentetraamonijevog bromida monohidrata, $(H_4TETA)Br_4 \cdot H_2O$

U Erlenmeyerovoj tikvici otopi se trietilentetraamin (10 mmol) u 10 mL prethodno ohlađenog acetona. Uz daljnje hlađenje na ledenoj kupelji u tako pripravljenu otopinu postupno se dokapava koncentrirana klorovodična kiselina (33 mmol) za pripremu kloridne soli, odnosno koncentrirana bromovodična kiselina (33 mmol) za pripremu bromidne soli. Nastali produkti profiltrirani su uz sniženi tlak, isprani hladnim acetonom te osušeni u eksikatoru iznad magnezijevog sulfata. Ovim postupkom pripravljeno je 1,21 g kloridne soli trietilentetraamina uz iskorištenje od  $\eta = 42\%$ .

Priprava bromidne soli rezultirala je s produktom  $(H_4TETA)Br_4$  u nešto nižem iskorištenju (37%). Iz matičnice je izolirano nekoliko kristalića za koje je rendgenskom strukturnom analizom utvrđeno da odgovaraju trietilentetraamonijevom bromidu monohidratu,  $(H_4TETA)Br_4 \cdot H_2O$  (vidi dalje u tekstu).

IR spektar pripravljene trietilentetraamonijeve kloridne i bromidne soli prikazan je u poglavlju Dodatak (slike D7 i D8).

### 3.3.2. Priprava kloromanganata(II) i bromomanganata(II)

Priredi se 50 mL vodenih otopina klorovodične, odnosno bromovodične kiseline množinske koncentracije  $2 \text{ mol/dm}^3$ . U staklene kristalizirke odvažuju se manganov(II) klorid tetrahidrat (2 mmol) i manganov(II) bromid (2 mmol). Potom se u staklene kristalizirke doda prethodno otpipetiran odabrani amin (2 mmol, tablica 2). Zatim se oprezno dokapa prethodno pripremljena koncentrirana klorovodična kiselina za sintezu tetrakloromanganata(II), tj. koncentrirana

bromovodična kiselina za sintezu tetrabromomanganata(II). Zaostali produkt se otopi u maloj količini priređene vodene otopine kiseline: klorid s HCl ( $c = 2 \text{ mol/dm}^3$ ), a bromid s HBr ( $c = 2 \text{ mol/dm}^3$ ). Otopine su ostavljene pri ambijentalnim uvjetima, a dobiveni produkti profiltrirani uz sniženi tlak te sušeni u eksikatoru iznad magnezijevog sulfata (tablica 3).

Tablica 2. Reaktanti za otopinsku sintezu tetrakloromanganata(II) i tetrabromomanganata(II).

amin	$n_{\text{amin}}$ / mmol	$V_{\text{amin}}$ / mL	metalni halogenid	$n_{\text{metalni halogenid}}$ / mmol	$m_{\text{metalni halogenid}}$ / mg	kiselina	$V_{\text{kiselina}}$ / mL
DETA	2	0,216	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2	395,8	HCl	0,8
<i>N</i> -P-1,3-DA	2	0,252	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2	395,8	HCl	0,8
TETA	2	0,298	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2	395,8	HCl	1
DETA	2	0,216	$\text{MnBr}_2$	2	429,5	HBr	1,1
<i>N</i> -P-1,3-DA	2	0,252	$\text{MnBr}_2$	2	429,5	HBr	1,1
TETA	2	0,298	$\text{MnBr}_2$	2	429,5	HBr	1,3

Tablica 3. Dobiveni produkti, njihove mase i iskorištenja reakcije.

spoj	$m$ / mg	$\eta$ / %
$(\text{H}_3\text{DETA})[\text{MnCl}_5]$	358,74	59
$(\text{H}_3[\text{N-P-1,3-DA}])[\text{MnCl}_5]$	315,32	45
$(\text{H}_4\text{TETA})[\text{MnCl}_6]$	239,45	29

FT-IR spektri pripremljenih tetrakloromanganata(II) prikazani su u poglavlju Dodatak (slika D9). Svim priređenim spojevima prikupljen je difraktogram praha koji je uspoređen sa simuliranim difraktogramom odgovarajućeg spoja. Difraktogrami praha prikazani su u poglavlju Dodatak (slike D1, D2 i D3).

U jednom od pokušaja reakcije TETA s  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zabunom je umjesto klorovodične dodana bromovodična kiselina. Iz reakcijske smjese izolirana je manja količina kristalnog produkta za kojeg je rendgenskom strukturnom analizom utvrđeno da je riječ o spoju (6,6''-dibromoterpiridin)(bromido)(klorido)mangan(II).

U slučaju provedenih sinteza amina (DETA i *N*-P-1,3-DA) s  $\text{MnBr}_2$  uz dodatak bromovodične kiseline, nije izoliran niti jedan bromomanganat u obliku krutine. Reakcijske smjese dobivene nakon provedene sinteze bile su amorfni pastasti materijali.

U slučaju reakcije TETA s manganovim(II) bromidom uz dodatak bromovodične kiseline izolirana je sol za koju je rendgenskom strukturnom analizom utvrđeno da je riječ o  $(\text{H}_4\text{TETA})\text{Br}_4$  ( $\eta = 48 \%$ ).

### 3.3.2.1. Mehanokemijska sinteza

U okviru ovog rada provedene su mehanokemijske reakcije pripremljenih amonijevih soli s odgovarajućim halogenidima mangana(II). U svim slučajevima dobiveni su djelomično amorfni materijali nalik pasti za koje nije bilo moguće jednoznačno utvrditi sastav.

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Sinteza i karakterizacija priređenih spojeva

#### 4.1.1. Halogenidne soli triamina i tetraamina

Otopinskom sintezom uspješno su priređene halogenidne soli amina: kloridne soli sva tri amina: dietilentriamina (DETA), *N*-(2-aminoetil)propan-1,3-diamina (*N*-P-1,3-DA) i trietilentetraamina (TETA) te bromidna sol amina *N*-P-1,3-DA. Najviše iskorištenje dobiveno je u sintezi dietilentriamonijevog klorida (67 %), zatim u sintezi *N*-(2-aminoetil)propan-1,3-diamonijevog klorida (47 %) te potom trietilentetraamonijevog klorida (42 %). Bromidne soli nastale su s asimetričnim aminom *N*-P-1,3-DA te s TETA i to u manjim iskorištenjima u odnosu na kloridne soli. Izolirani produkt kloridne soli DETA je kristalna krutine, dok su kloridne soli preostala dva amina kao i bromidna sol *N*-P-1,3-DA praškaste krutine.

Na temelju snimljenih IR spektara priređenih halogenidnih soli triamina i tetraamina, izdvojene su opažene karakteristične vrpce koje odgovaraju vibracijama istezanja: N–H, C–H i C–N te vibracijama deformacije N–H i -CH<sub>2</sub>-.

IR ((H<sub>3</sub>DETA)Cl<sub>3</sub>)/cm<sup>-1</sup>: 3200–2300,  $\nu$ (N–H);  $\nu$ (C–H); 1609, 1525  $\delta$ (N–H); 1502, 1438  $\delta$ (-CH<sub>2</sub>-); 1084  $\nu$ (C–N)

IR ((H<sub>3</sub>[*N*-P-1,3-DA])Cl<sub>3</sub>)/cm<sup>-1</sup>: 3200–2300,  $\nu$ (N–H);  $\nu$ (C–H); 1608, 1518  $\delta$ (N–H); 1488, 1464  $\delta$ (-CH<sub>2</sub>-); 1113  $\nu$ (C–N)

IR ((H<sub>3</sub>[*N*-P-1,3-DA])Br<sub>3</sub>)/cm<sup>-1</sup>: 3200–2300,  $\nu$ (N–H);  $\nu$ (C–H); 1474  $\delta$ (N–H); 1443  $\delta$ (-CH<sub>2</sub>-); 1124  $\nu$ (C–N)

IR ((H<sub>4</sub>TETA)Cl<sub>4</sub>)/cm<sup>-1</sup>: 3300–2300,  $\nu$ (N–H);  $\nu$ (C–H); 1609, 1525  $\delta$ (N–H); 1494, 1474  $\delta$ (CH<sub>2</sub>); 1161  $\nu$ (C–N)

IR ((H<sub>4</sub>TETA)Br<sub>4</sub>)/cm<sup>-1</sup>: 3300–2300,  $\nu$ (N–H);  $\nu$ (C–H); 1459  $\delta$ (N–H); 1428  $\delta$ (CH<sub>2</sub>); 1141  $\nu$ (C–N)

Konačno, valja istaknuti kako je struktura spoja (H<sub>3</sub>DETA)Cl<sub>3</sub> prethodno opisana u literaturi (CSD zapis ETACLB02<sup>45</sup>).

#### 4.1.2. Kloromanganati(II) i bromomanganati(II)

Otopinska i mehanokemijska sinteza halogenomanganata(II) dale su potpuno drugačije ishode. Dok je otopinskom sintezom uspješno priređeno pet produkata, mehanokemijskom sintezom nije izdvojen niti jedan. Mljevenjem su nastajale viskozne smjese nalik pasti te niti jednu nije bilo moguće okarakterizirati difrakcijom na polikristalnom uzorku.

Karakterizacijom dobivenih polikristalnih materijala utvrđeno je da su dobivena tri kloromanganata(II):  $(\text{H}_3\text{DETA})[\text{MnCl}_5]$ ,  $(\text{H}_3[\text{N-P-1,3-DA}])[\text{MnCl}_5]$  i  $(\text{H}_4\text{TETA})[\text{MnCl}_6]$ . Priređenim spojevima asignirane su karakteristične IR vrpce iščitane iz pripadnih IR spektara: vibracije istezanja N–H, C–H i C–N te vibracije deformacije N–H i  $-\text{CH}_2-$ .

IR  $((\text{H}_3\text{DETA})[\text{MnCl}_5])/\text{cm}^{-1}$ : 3030 br  $\nu(\text{N-H})$ ; 2951  $\nu(\text{C-H})$ ; 1584  $\delta(\text{N-H})$ ; 1507  $\delta(-\text{CH}_2-)$ ; 1139  $\nu(\text{C-N})$ ,

IR  $((\text{H}_3[\text{N-P-1,3-DA}])[\text{MnCl}_5])/\text{cm}^{-1}$ : 3031 br  $\nu(\text{N-H})$ ; 2950  $\nu(\text{C-H})$ ; 1582  $\delta(\text{N-H})$ ; 1500  $\delta(-\text{CH}_2-)$ ; 1141  $\nu(\text{C-N})$ ,

IR  $((\text{H}_4\text{TETA})[\text{MnCl}_6])/\text{cm}^{-1}$ : 3050 br  $\nu(\text{N-H})$ ; 2995 i 2952  $\nu(\text{C-H})$ ; 1583  $\delta(\text{N-H})$ ; 1508  $\delta(-\text{CH}_2-)$ ; 1156  $\nu(\text{C-N})$ .

Usporedbom eksperimentalnih i simuliranih difraktograma praha spojeva  $(\text{H}_3\text{DETA})[\text{MnCl}_5]$ ,  $(\text{H}_3[\text{N-P-1,3-DA}])[\text{MnCl}_5]$  i  $(\text{H}_4\text{TETA})[\text{MnCl}_6]$ , može se uočiti da se položaji difrakcijskih maksimuma preklapaju što ukazuje na kemijsku i faznu čistoću priređenih praškastih uzoraka.

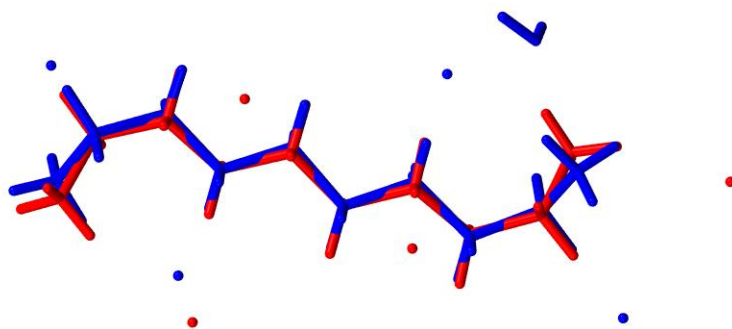
Niti jedna sinteza nije rezultirala bromomanganatima(II), međutim u jednoj sintezi dobiven je mješoviti kompleks mangana(II) s kloridnom i bromidnom komponentom.

## 4.2. Strukturna karakterizacija halogenidnih soli TETA

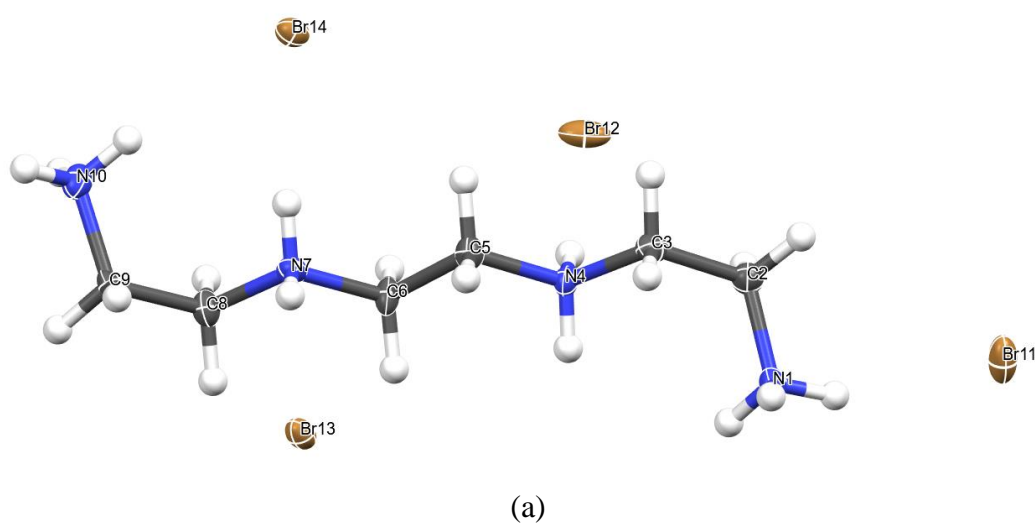
Iz provedenih eksperimenata uspješno su izolirane dvije različite bromidne soli TETA, jedna bezvodna sol,  $(\text{H}_4\text{TETA})\text{Br}_4$  i monohidrat,  $(\text{H}_4\text{TETA})\text{Br}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Monohidrat soli otprije je poznat u literaturi,<sup>46</sup> a istome su pronađene dvije polimorfne forme: monoklinska i rompska. U eksperimentu je izolirana rompska forma prostorne grupe *Aea2* (ekvivalentno objavljenoj strukturi u prostornoj *Aba2* s obzirom na zamjenu osi *a* i *c*) te su prikupljeni podaci rendgenske difrakcije na jediničnom kristalu pri temperaturi od 170 K. S druge strane, bezvodna forma bromidne soli nije opisana u literaturi, a kristalizira u kiralnoj prostornoj grupi  $P2_12_12_1$  s jednim



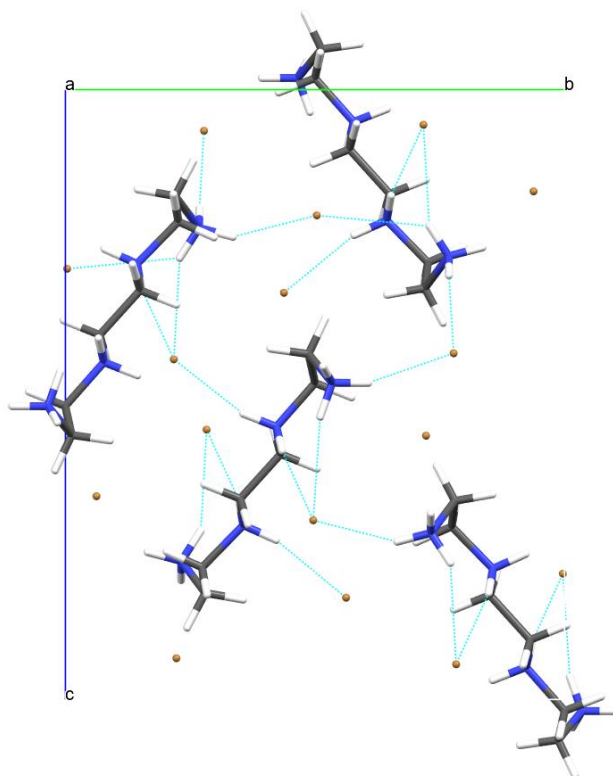
kationom i četiri aniona u asimetričnoj jedinki. Dvije strukture, osim po prisustvu molekule vode, ponešto se razlikuju i u konformaciji kationa (slika 10), te mreži vodikovih veza koje se ostvaruju između protoniranih atoma dušika i bromidnih aniona (slika 11 (b) i slika 12 (b)).



Slika 10. Razlika u konformaciji kationa u bezvodnoj formi (crveno) i hidratu soli  $(\text{H}_4\text{TETA})\text{Br}_4$ .

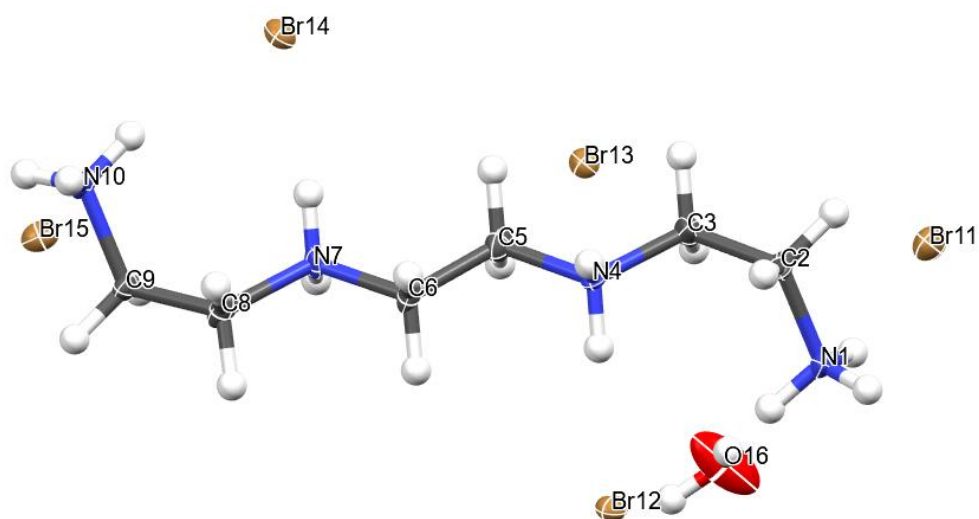


(a)

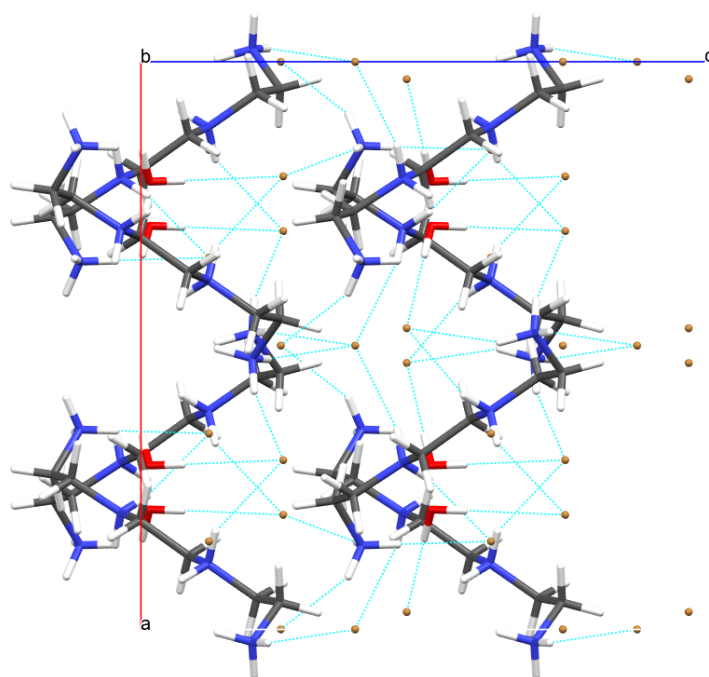


(b)

Slika 11. (a) Asimetrična jedinka kristalne strukture  $(\text{H}_4\text{TETA})\text{Br}_4$ . Atomi su prikazani kao elipsoide pomaka s 50 % vjerojatnosti, (b) pakiranje iona u kristalnoj strukturi  $(\text{H}_4\text{TETA})\text{Br}_4$  prikazano duž osi  $b$ .



(a)



(b)

Slika 12. (a) Asimetrična jedinka kristalne strukture  $(H_4TETA)Br_4 \cdot H_2O$ . Atomi su prikazani kao elipsoide pomaka s 50 % vjerojatnosti, (b) pakiranje iona u kristalnoj strukturi  $(H_4TETA)Br_4 \cdot H_2O$  prikazano duž osi  $b$ .

Termičkom analizom je utvrđeno kako su halogenidne soli amina stabilne do približno 220 °C nakon čega slijedi, sudeći prema odgovarajućim TG i DSC krivuljama, taljenje popraćeno endotermnim raspadom spoja (slike D10-D14). Osim  $(H_4TETA)Br_4$  kod koje razlaganje završava oko 380 °C, kod ostalih soli razlaganje završava pri nešto nižim temperaturama, uglavnom oko 350 °C.

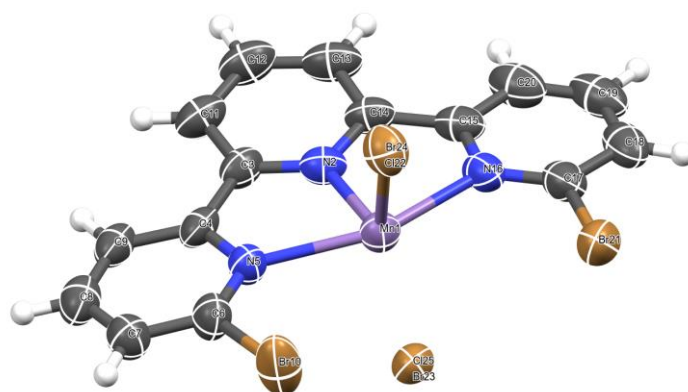
### 4.3. Strukturna karakterizacija (6,6''-dibromoterpiridin)(bromido)(klorido)mangana(II)

Kao nusprodukt jedne od sinteza s TETA, manganovim(II) kloridom tetrahidratom i bromovodičnom kiselinom izolirano je nekoliko kristala neočekivanog produkta (6,6''-dibromoterpiridin)(bromido)(klorido)mangana(II).

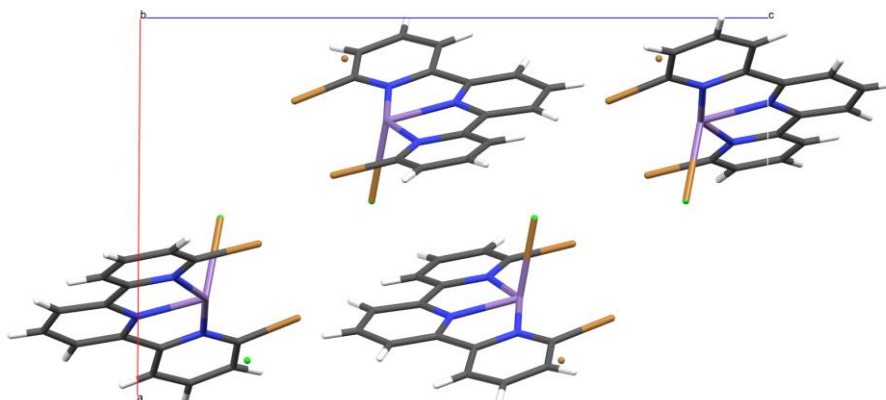
U literaturi nisu pronađene reakcije koje bi davale sličan terpiridinski produkt iz polaznih reagensa, već je poznato da se isti može dobiti kondenzacijom 2,5-dibromopiridina.<sup>1</sup> U

strukturnom modelu su isprobane razne varijante heterocikličkog sustava s dušikovim atomima na drugim mjestima, no pokazalo se da dibromoterpiridinski prsten najbolje odgovara izmjerenim podacima. Druga neočekivana strukturna karakteristika u ovom nusproduktu je djelomična izmjena halogenidnih iona vezanih za manganov ion - najbolje odgovarajući strukturni model sadrži jednak udio kloridnih i bromidnih iona na oba vezna mjesta mangana.

Spoj kristalizira u prostornoj grupi  $P2_1/c$  s jednom molekulom u asimetričnoj jedinki (slika 13, a). Zbog nedostatka prikladnih donora vodikove veze, nisu opažene značajne supramolekulske interakcije u strukturi (slika 13, b).



(a)



(b)

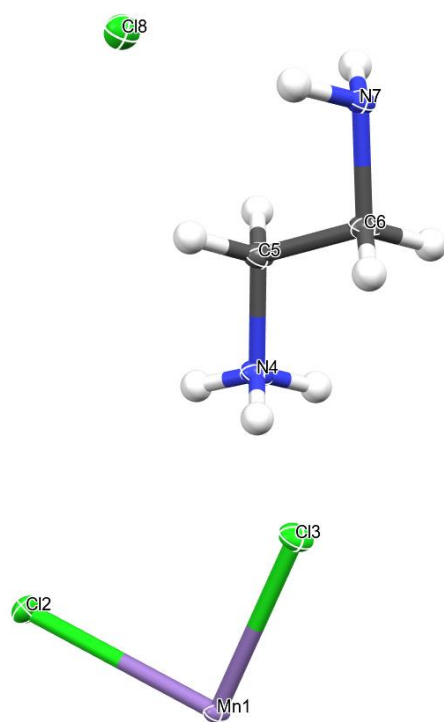
Slika 13. a) Asimetrična jedinka kristalne strukture (6,6''-dibromoterpiridin)(bromido)(klorido)mangana(II). Atomi su prikazani kao elipsoide pomaka s 50 % vjerojatnosti, b) pakiranje molekula (6,6''-dibromoterpiridin)(bromido)(klorido)mangana(II) u kristalnoj strukturi prikazano duž osi *b*.

#### 4.4. Strukturna karakterizacija kloromanganatnih soli

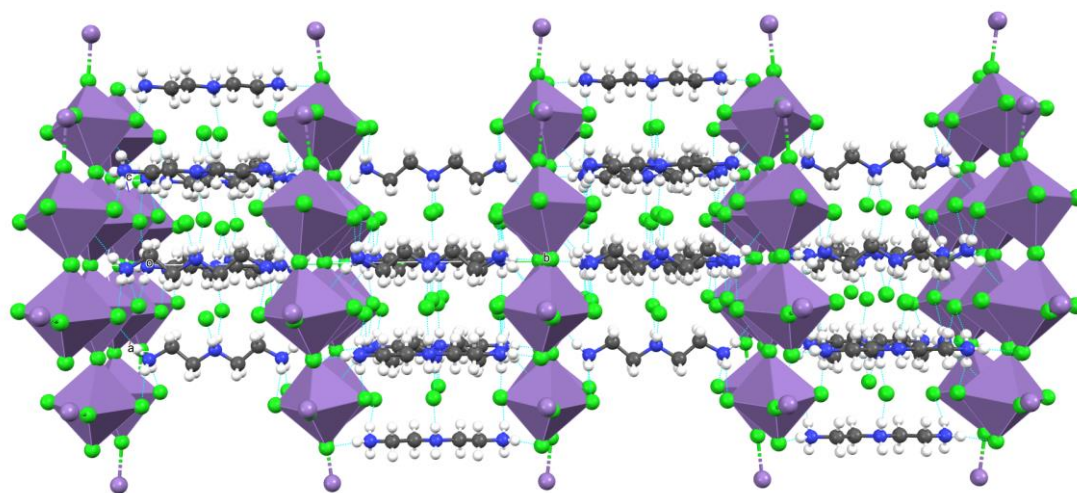
Strukturno su okarakterizirane tri kloromanganatne soli:  $(\text{H}_3\text{DETA})[\text{MnCl}_5]$ ,  $[\text{H}_3(\text{N-P-1,3-DA})][\text{MnCl}_5]$  i  $(\text{H}_4\text{TETA})[\text{MnCl}_6]$ .

Sol  $(\text{H}_3\text{DETA})[\text{MnCl}_5]$  već je opisana u literaturi,<sup>33</sup> kako je već bilo spomenuto u literaturnom pregledu.  $(\text{H}_3\text{DETA})[\text{MnCl}_5]$  kristalizira u centrosimetričnoj rompskoj prostornoj grupi *Pnma*. Kation je raspolovljen ravninom simetrije, na kojoj leži i kloridni ion, dok je ion mangana tetrakloromanganatnog(II) iona na centru inverzije. Stoga, asimetrična jedinka strukture  $(\text{H}_3\text{DETA})[\text{MnCl}_5]$  sadrži polovicu  $\text{H}_3\text{DETA}^{3+}$  kationa, polovicu kloridnog iona i polovicu tetrakloromanganatnog(II) iona (slika 14, a). Ioni se pakiraju u naizmjeničnu slagalinu  $[\text{MnCl}_4]^{2-}$  slojeva i  $[(\text{H}_3\text{DETA})(\text{Cl})]_n^{2n+}$  slojeva (slika 14, b). Međuslojna udaljenost iznosi  $\frac{b}{2} = 12,302 \text{ \AA}$ , a kloromanganatne ravnine potpuno su zasjenjene (slika 14, c), pa ovaj spoj kristalizira po tipu Dion-Jacobsonove faze ( $n = 1$ ). Četiri susjedna iona mangana razapinju romb s duljinom stranice  $\frac{a+c}{2\sqrt{2}} = 5,044 \text{ \AA}$  i oštrim kutom od  $89,34^\circ$ . Oktaedarsko okruženje manganova iona blago je deformirano, s aksijalnim udaljenostima Mn–Cl od  $2,495 \text{ \AA}$ , kraćom ekvatorijalnom udaljenosti od  $2,562 \text{ \AA}$  i dužom ekvatorijalnom udaljenosti od  $2,567 \text{ \AA}$ , što daje vrijednost oktaedarske distorzije od  $\Delta = 0,04 \%$ .

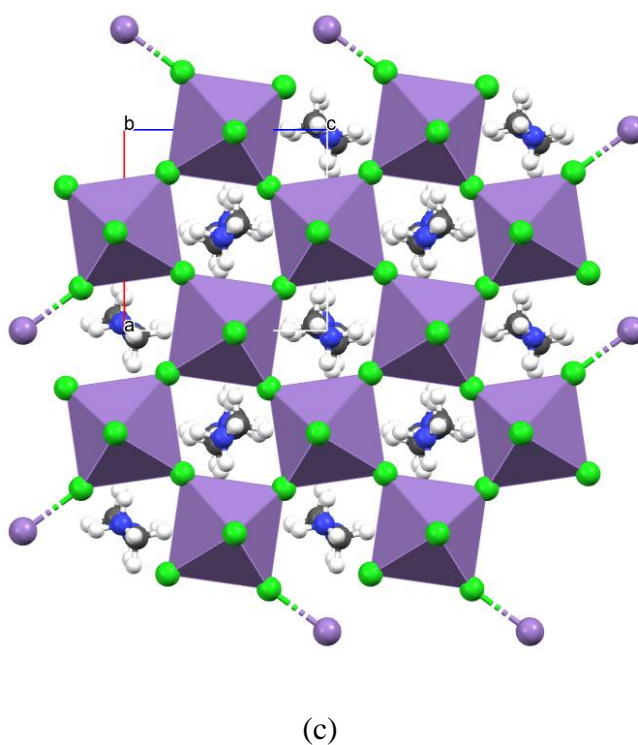
Supramolekulske interakcije kationa  $\text{H}_3\text{DETA}^{3+}$  sastoje se od kratkih i usmjerenih vodikovih veza između terminalnih amonijevih skupina s dva aksijalna te jednog ekvatorijalnog kloridnog iona kloromanganatne ravnine, te isto tako kratkih i usmjerenih vodikovih veza između središnje amonijeve skupine s dva slobodna kloridna iona. Kationi se upravo preko slobodnih kloridnih iona povezuju u supramolekulske lance koji se protežu u smjeru dijagonale baze jedinične ćelije.



(a)

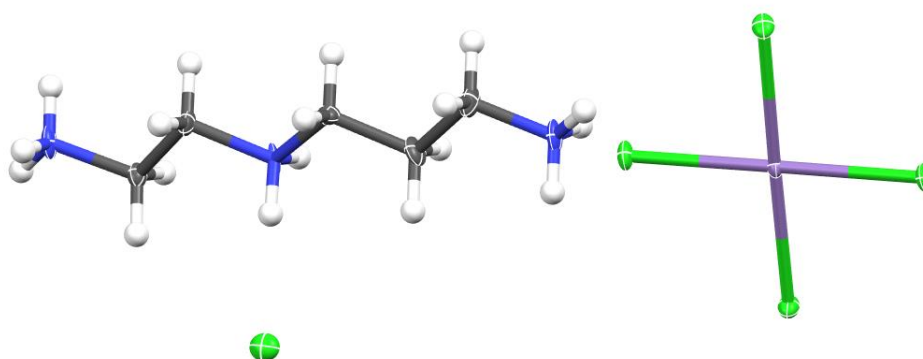


(b)



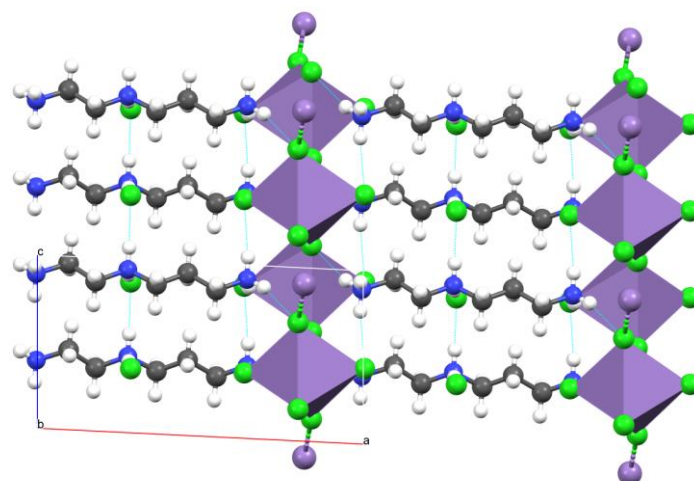
Slika 14. (a) Asimetrična jedinka kristalne strukture  $(\text{H}_3\text{DETA})[\text{MnCl}_5]$ . Atomi su prikazani kao elipsoide pomaka s 50 % vjerojatnosti, (b) pakiranje iona u strukturi  $(\text{H}_3\text{DETA})[\text{MnCl}_5]$  prikazano u smjeru kloromanganatnih slojeva, (c) pakiranje iona u strukturi  $(\text{H}_3\text{DETA})[\text{MnCl}_5]$  prikazano okomito na kloromanganatne slojeve.

Analogna sol s  $[H_3(N-P-1,3-DA)]^{3+}$  kationom nije poznata u literaturi, a ima iste strukturne značajke kao prethodno opisana sol, ali je simetrija kristalne strukture značajno niža. Spoj  $[H_3(N-P-1,3-DA)][MnCl_5]$  kristalizira u polarnoj monoklinskoj prostornoj grupi  $Pc$ , s jednim kationom, jednim tetrakloromanganatnim(II) anionom i jednim kloridnim anionom u asimetričnoj jedinki (slika 15, a). Svi ioni nalaze se na generalnom položaju prostorne grupe. Posljedično, oktaedarsko okruženje manganova(II) iona točkine je grupe 1, pa je svih šest udaljenosti Mn–Cl različito. Usprkos tome, oktaedarska deformacija je usporediva s onom u prethodno opisanoj soli, a iznosi 0,05 %. Susjedni ioni mangana razapinju deltoid sa stranicama duljine  $\frac{b+c}{2\sqrt{2}} \pm \delta$ , odnosno 5,069 Å i 5,081 Å (slika 15, c). Ovaj spoj također kristalizira po tipu Dion-Jacobsonove faze, a međuslojni razmak nešto je veći nego kod  $(H_3DETA)[MnCl_5]$  ( $a = 13,4114$  Å), i to približno za očekivanu duljinu dodatne metilenske skupine u kationu ( $\sim 1,23$  Å) (slika 15, b). Opažene međumolekulske interakcije istovjetne su kao u  $(H_3DETA)[MnCl_5]$  – kationi se povezuju vodikovim vezama s kloridnim ionima u lance.

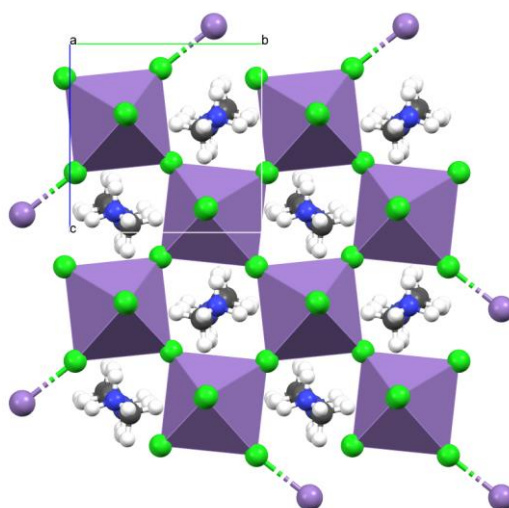


(a)





(b)

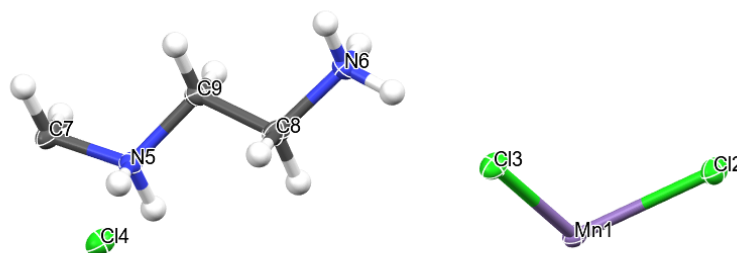


(c)

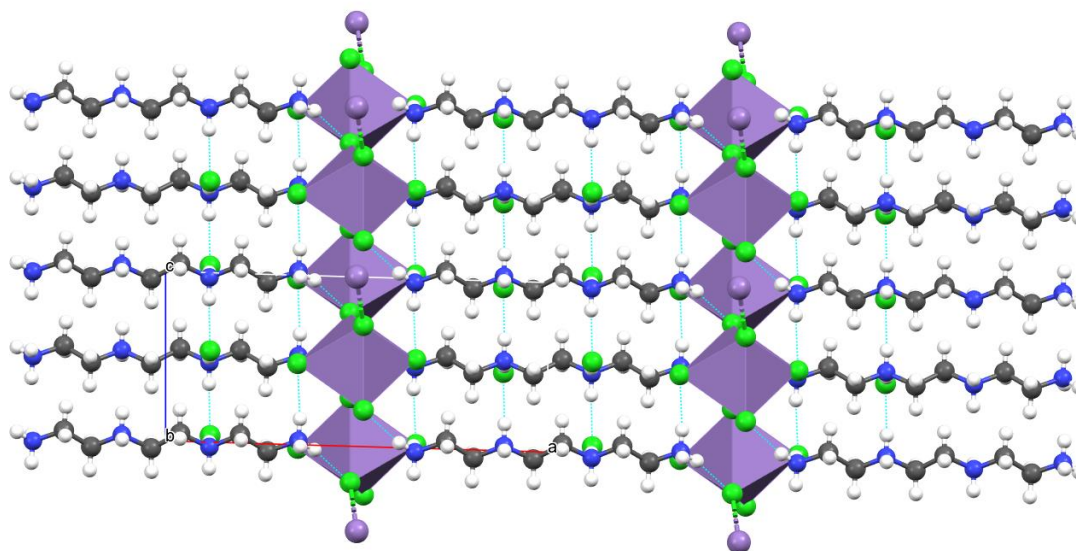
Slika 15. (a) Asimetrična jedinka kristalne strukture  $[\text{H}_3(\text{N-P-1,3-DA})][\text{MnCl}_5]$ . Atomi su prikazani kao elipsoide pomaka s 50 % vjerojatnosti, (b) pakiranje iona u strukturi  $[\text{H}_3(\text{N-P-1,3-DA})][\text{MnCl}_5]$  prikazano u smjeru kloromanganatnih slojeva, (c) pakiranje iona u strukturi  $[\text{H}_3(\text{N-P-1,3-DA})][\text{MnCl}_5]$  prikazano okomito na kloromanganatne slojeve.

Konačno, sol  $(\text{H}_4\text{TETA})[\text{MnCl}_6]$  također nije opisana u literaturi, a kristalizira u monoklinskoj centrosimetričnoj prostornoj grupi  $P2_1/c$ . Asimetrična jedinka slična je onoj u  $(\text{H}_3\text{DETA})[\text{MnCl}_5]$ , uz fragment kationa duži za jednu metilensku skupinu (slika 16, a). Oktaedarsko okruženje manganova iona ima četiri ekvatorijalne udaljenosti Mn–Cl jednake

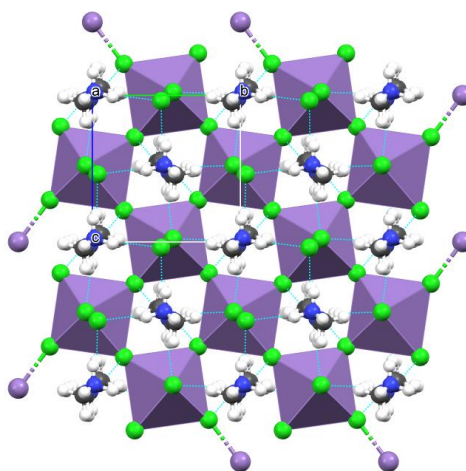
2,560 Å i aksijalne udaljenosti Mn–Cl jednake 2,495 Å, pa je pripadna vrijednost oktaedarske deformacije 0,04 %. Međuslojna udaljenost iznosi  $a = 16,0017$  Å, a manganovi ioni razapinju romb s duljinom stranice od  $\frac{b+c}{2\sqrt{2}} = 5,036$  Å i ostrim kutem od  $89,43^\circ$  (slika 16, b i c). Za razliku od prethodne dvije strukture, u ovoj se kationi vodikovim vezama povezuju u pravokutnu mrežu, odnosno prisustvo dodatnog slobodnog kloridnog iona i protonirane amino skupine omogućuje stvaranje vodikovih veza u dva smjera.



(a)



(b)



(c)

Slika 16. (a) Asimetrična jedinka kristalne strukture  $[\text{H}_4\text{TETA}][\text{MnCl}_6]$ . Atomi su prikazani kao elipsoide pomaka s 50 % vjerojatnosti, (b) pakiranje iona u strukturi  $[\text{H}_4\text{TETA}][\text{MnCl}_6]$  prikazano u smjeru kloromanganatnih slojeva, (c) pakiranje iona u strukturi  $[\text{H}_4\text{TETA}][\text{MnCl}_6]$  prikazano okomito na kloromanganatne slojeve.

Sve pripravljene kloromanganatne(II) soli:  $(\text{H}_3\text{DETA})[\text{MnCl}_5]$ ,  $[\text{H}_3(\text{N-P-1,3-DA})][\text{MnCl}_5]$  i  $(\text{H}_4\text{TETA})[\text{MnCl}_6]$  termički su analizirane. Na temelju termogravimetrijskih krivulja (slike D15–D17) vidljiv je raspad hibridnih kloromanganata(II) u jednom koraku. Raspad  $(\text{H}_3\text{DETA})[\text{MnCl}_5]$  i  $[\text{H}_3(\text{N-P-1,3-DA})][\text{MnCl}_5]$  započinje pri temperaturi od 280 °C, a raspad  $(\text{H}_4\text{TETA})[\text{MnCl}_6]$  pri temperaturi od 260 °C. Na temelju DSC krivulja, razvidno je da taljenje prati endotermni raspad spojeva. DSC krivulje sva tri pripravljena kloromanganata(II) otkrivaju dva egzotermna maksimuma pri približno 350, odnosno 380 °C, što upućuje na drugi dodatni korak raspada.

## § 5. ZAKLJUČAK

U sklopu ovog diplomskog rada pripravljena je i okarakterizirana serija hibridnih kloromanganata(II) izvedenih iz dietilentriamina, *N*-(2-aminoetil)propan-1,3-diamina i tetraetilentriamina, te manganov(II) kompleks s dibromterpiridinom. Također, priređena je i serija halogenidnih soli izvedenih iz dietilentriamina, *N*-(2-aminoetil)propan-1,3-diamina i tetraetilentriamina. Strukturno su okarakterizirane dvije bromidne soli tetraetilentriamina, jedan manganov(II) kompleks s dibromterpiridinom te tri kloromanganatne(II) soli izvedene iz dietilentriamina, *N*-(2-aminoetil)propan-1,3-diamina i tetraetilentriamina. Svi uspješno priređeni spojevi dobiveni su otopinskom sintezom dok naponi uloženi u mehanokemijsku sintezu halogenomanganatnih(II) spojeva nisu bili uspješni. Kloromanganatne soli kristaliziraju po tipu Dion-Jacobsonovih faza s blago oktaedarski deformiranim tetrakloromanganatnim(II) anionskim slojevima i kationskim slojevima u kojima su kationi potpuno protonirani, a vodikovim vezama vezani su na dodatne, slobodne kloridne ione. Priprava bromomanganatnih analoga bila je otežana izuzetnom topljivošću tih soli pri ispitanim sintetskim uvjetima, dok je mehanokemijska sinteza dala amorfne pastaste materijale.

## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

0D	– diskretni
1D	– jednodimenzijski
2D	– dvodimenzijski
3D	– trodimenzijski
ATR	– prigušena totalna refleksija, engl. <i>Attenuated Total Reflectance</i>
DETA	– dietilentriamin
DJ	– Dion-Jacobson
DSC	– razlikovna pretražna kalorimetrija, engl. <i>Differential Scanning Calorimetry</i>
HOAH	– hibridni organsko-anorganski halogenometalati
IR	– spektroskopija u infracrvenom području, engl. <i>Infrared Spectroscopy</i>
N-P-1,3-DA	– N-(2-aminoetil)propan-1,3-diamin
PXRD	– difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalu, engl. <i>Powder X-Ray Diffraction</i>
RP	– Ruddlesden-Popper
SCXRD	– difrakcija rendgenskog zračenja u monokristalu, engl. <i>Single Crystal X-Ray Diffraction</i>
TETA	– trietilentetraamin
TGA	– termogravimetrijska analiza, engl. <i>Thermogravimetry</i>

## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. S. H. Mir, L. A. Nagahara, T. Thundat, P. Mokarian-Tabari, H. Furukawa, A. Khosla, *J. Electrochem. Soc.* **165** (2018) B3137–B3156.
2. A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 6050–6051.
3. S. Sun, M. Lu, X. Gao, Z. Shi, X. Bai, W. W. Yu, Y. Zhang, *Adv. Sci.* **8** (2021) 2102689: 1–23.
4. M. I. Saidaminov, O. M. Mohammed, O. M. Bakr, *ACS Energy Lett.* **2** (2017) 889–896.
5. H. Lin, C. Zhou, Y. Tian, T. Siegrist, B. Ma, *ACS Energy Lett.* **3** (2018) 54–62.
6. M. Faustini, L. Nicole, E. Ruiz-Hitzky, C. Sanchez, *Adv. Funct. Mater.* **28** (2018) 1704158: 1–30.
7. Y. Gao, M. Choudhari, G. K. Such, C. Ritchie, *Chem. Sci.* **13** (2022) 2510–2527.
8. B. Kundys, A. Lappas, M. Viret, V. Kapustianyk, V. Rudyk, S. Semak, C. Simon, I. Bakaimi, *Phys. Rev. B* **81** (2010) 224434: 1–6.
9. K. Hakouk, O. Oms, A. Dolbecq, J. Marrot, A. Saad, P. Mialane, H. E. Bekkachi, S. Jobic, P. Deniard, R. Dessapt, *J. Mater. Chem. C* **2** (2014) 1628–1641.
10. F. Zhang, H. Lu, J. Tong, J. J. Berry, M. C. Beard, K. Zhu, *Energy Environ. Sci.* **13** (2020) 1154–1186.
11. J. M. Richards, K. J. Stevenson, R. A. K. Williams, D. A. Johnson, M. L. Brown, C. H. Davis, S. W. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **142** (2020) 15356–15366.
12. O. J. Weber, K. L. Marshall, L. M. Dyson, M. T. Weller, *Acta Cryst.* **B71** (2015) 668–678.
13. R. Ali, M. Yashima, *J. Solid State Chem.* **178** (2005) 2867–2872.
14. M. Mostafa, Z. A. Alrowaili, M. M. Al Shehri, M. Mobarak, A. M. Abbas, *Journal of Nanotechnology*, **2022** (2022) 1–9.
15. D. Moia, J. Maier, *Mater. Horiz.* **10** (2023) 1641–1650.
16. V. M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften* **14** (1926) 477–485.
17. W. Travis, E. N. K. Glover, H. Bronstein, D. O. Scanlon, R. G. Palgrave, *Chem. Sci.* **7** (2016) 4548–4556.
18. C. Zhou, H. Lin, Q. He, L. Xu, M. Worku, M. Chaaban, S. Lee, X. Shi, M.-H. Du, B. Ma, *Mater. Sci. Eng. R.* **137** (2019) 38–65.
19. T. L. Leung, I. Ahmad, A. A. Syed, A. M. C. Ng, J. Popović, A. B. Đurišić, *Commun. Mater.* **3** (2022) 63: 1–10.
20. R. Liu, X. Hu, M. Xu, H. Ren, H. Yu, *ChemSusChem* **16** (2023) 2023736: 1–16.

21. M. Cresp, M. Liu, M.-N. Rager, D. Zheng, T. Pauporté, *Adv. Funct. Mater.* **34** (2024) 2413671: 1–12.
22. P. Fu, Y. Liu, S. Yu, H. Yin, B. Yang, S. Ahmad, X. Guo, C. Li, *Nano Energy* **88** (2021) 106249: 1–8.
23. N. K. Tailor, S. Kar, P. Mishra, A. These, C. Kupfer, H. Hu, M. Awais, M. Saidaminov, M. I. Dar, C. Brabec, S. Satapathi, *ACS Materials Lett.* **3** (2021) 1025–1080.
24. L. Mao, J. Chen, P. Vishnoi, A. K. Cheetham, *Acc. Mater. Res.* **3** (2022) 439–448.
25. T. D. Huan, V. N. Tuoc, N. V. Minh, *Phys. Rev. B* **93** (2016) 094105: 1–6.
26. Y. Asensio, S. Marras, D. Spirito, M. Gobbi, M. Ipatov, F. Casanova, A. Mateo-Alonso, L. E. Hueso, B. Martín-García, *Adv. Funct. Mater.* **32** (2022) 2207988: 1–13.
27. F. Zhang, Z. Ma, Z. Shi, X. Chen, D. Wu, X. Li, C. Shan, *Energy Mater. Adv.* **2021** (2021) 198145: 1–38.
28. K. Tichy, J. Benes, W. Halg, H. Arend, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **34** (1978) 2970–2981.
29. W. T. A. Harrison, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **61** (2005) m1951–m1952.
30. S. A. Bourne, Z. Mangombo, *CrystEngComm* **6** (2004) 438–442.
31. A. Lemmerer, D. G. Billing, *CrystEngComm* **14** (2012) 1954–1966.
32. T. J. Greenhough, M. F. C. Ladd, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **33** (1977) 1266–1269.
33. G. L. Breneman, R. D. Willett, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **37** (1981) 1292–1294.
34. I. Bernal, J. Cetrullo, G. C. DeFotis, D. B. Losee, *Struct. Chem.* **4** (1993) 33–40.
35. CrysAlisPRO, Rigaku Oxford Diffraction / Agilent Technologies UK Ltd., Yarnton, UK.
36. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **A71** (2015) 3–8.
37. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **C71(1)** (2015) 3–8.
38. Olex2 v1.5 © OlexSys Ltd. 2004–2023.
39. C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler and P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.* **53** (2020) 226–235.
40. K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **44** (2011) 1272–1276.
41. V. Vreshch, *J. Appl. Cryst.* **44** (2011) 219–220.
42. Perkin Elmer Spectrum 10.4.2., Perkin Elmer Ltd., Waltham, Massachusetts, SAD.
43. F. Menges, "Spectragryph - optical spectroscopy software", Version 1.2.14, 2022.
44. STAReSoftware 16.20, MettlerToledoGmbH, 2006.
45. A. Yangui, R. Rocanova, Y. Wu, M.-H. Du, B. Saporov, *J. Phys. Chem. C* **123** (2019) 22470–22477.

- 
46. C. A. Ilioudis, K. S. B. Hancock, D. G. Georganopoulou, J. W. Steed, *New J. Chem.* **24** (2000) 787–798.
47. Y. Uchida, M. Okabe, H. Kobayashi, S. Oae, *Synthesis* **1995** (1995) 939–940.



## § 8. DODATAK

### 8.1. Kristalografski podaci

Tablica D1. Eksperimentalni i kristalografski podaci za spoj (6,6''-dibromoterpiridin)(bromido)(klorido)mangan(II).

Oznaka	1
Empirijska formula	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> Br <sub>3,03</sub> Cl <sub>0,97</sub> MnN <sub>3</sub>
$M_r$	562,59
$T/K$	170,02(10)
Kristalni sustav	monoklinski, žuta prizma
Prostorna grupa	$P 1 2_1/c 1$
$a/\text{Å}$	10,9534(7)
$b/\text{Å}$	8,6030(3)
$c/\text{Å}$	17,9611(10)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90,430(5)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{Å}^3$	1692,46(16)
$Z$	4
$\rho_{\text{cal}}/\text{g cm}^{-3}$	2,208
$\mu/\text{mm}^{-1}$	16,134
$F(000)$	1070
Dimenzije kristala/ $\text{mm}^3$	0,2×0,15×0,05
Zračenje	Cu K $\alpha$ ( $\lambda = 1,54184\text{Å}$ )
$2\Theta$ raspon/ $^\circ$	8,072 do 156,232
Raspon indeksa	$-13 \leq h \leq 13,$ $-10 \leq k \leq 8,$ $-21 \leq l \leq 22$
Izmjereni refleksi	15565
Neovisni refleksi	3547 [ $R_{\text{int}} = 6,65 \%$ , $R_{\text{sigma}} = 8,11 \%$ ]
Broj podataka/ograničenja/parametara	3547/-/210
$g_1, g_2$ u $w^a$	0,0648, 7,6172
Dobrota prilagodbe nad $F^2, S^b$	1,045
Konačne $R$ i $wR^c$ vrijednosti [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 6,49 \%$ , $wR_2 = 15,64 \%$
Konačne $R$ i $wR^c$ vrijednosti [svi podaci]	$R_1 = 8,74 \%$ , $wR_2 = 17,48 \%$
Najveći maks./min. u diferentnoj mapi / $e \text{ Å}^{-3}$	0,786/-0,638

<sup>a</sup> $w = 1/[\sigma F_o^2 + (g_1 P)^2 + g_2 P]$  gdje  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

<sup>b</sup> $S = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(N_r - N_p)\}^{1/2}$  gdje je  $N_r$  = broj neovisnih refleksa,  $N_p$  = broj utočnjenih parametara,

<sup>c</sup> $R = \sum|F_o| - |F_c|/\sum|F_o|$ ;  $wR = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$

Tablica D2. Odabrane duljine veza u strukturi 1.

Atomi	Duljina veze / Å	Atomi	Duljina veze / Å	Atomi	Duljina veze / Å
Br10–C6	1,887(9)	C7–C8	1,369(14)	Mn1–N2	2,052(7)
Br21–C17	1,882(9)	C8–C9	1,375(13)	Mn1–N5	2,223(6)
Br23–Mn1	2,340(2)	C11–C12	1,396(14)	Mn1–N16	2,195(6)
Br24–Mn1	2,4987(17)	C12–C13	1,374(15)	N2–C3	1,333(10)
C3–C11	1,383(12)	C13–C14	1,392(12)	N2–C14	1,339(11)
C4–C9	1,400(11)	Mn1–Cl22	2,4987(17)	N5–C4	1,342(9)
C6–C7	1,389(12)	Mn1–Cl25	2,340(2)		

Tablica D3. Odabrani kutevi u kristalnoj strukturi 1.

Atomi	Kut veze/°	Atomi	Kut veze/°	Atomi	Kut veze/°
C4–C3–C11	124,1(7)	C14–C15–C20	123,1(8)	Cl25–Mn1–N2	109,9(2)
N2–C3–C4	115,5(7)	N16–C15–C14	116,3(7)	Cl25–Mn1–N5	91,98(17)
N2–C3–C11	120,4(7)	N16–C15–C20	120,6(8)	Cl25–Mn1–N16	94,26(18)
C3–C4–C9	122,9(7)	Br21–C17–C18	117,8(7)	N2–Mn1–N5	76,2(2)
N5–C4–C3	115,9(7)	Br21–C17–N16	118,7(6)	N2–Mn1–N16	76,8(3)
N5–C4–C9	121,2(7)	N16–C17–C18	123,5(9)	N5–Mn1–N16	152,9(2)
Br10–C6–C7	117,7(6)	C17–C18–C19	116,7(9)	C3–N2–C14	122,4(7)
Br10–C6–N5	117,3(6)	C18–C19–C20	119,6(10)	Mn1–N2–C3	119,2(5)
N5–C6–C7	124,9(8)	C15–C20–C19	121,2(10)	Mn1–N2–C14	118,1(5)
C6–C7–C8	117,2(8)	Br23–Mn1–N2	109,9(2)	C4–N5–C6	117,7(7)
C7–C8–C9	119,5(8)	Br23–Mn1–N5	91,98(17)	Mn1–N5–C4	112,8(5)
C4–C9–C8	119,5(8)	Br23–Mn1–N16	94,26(18)	Mn1–N5–C6	129,3(5)
C3–C11–C12	118,5(9)	Br24–Mn1–N2	110,85(19)	C15–N16–C17	118,3(7)
C11–C12–C13	119,9(8)	Br24–Mn1–N5	94,61(17)	Mn1–N16–C15	112,9(5)
C12–C13–C14	119,3(9)	Br24–Mn1–N16	97,80(18)	Mn1–N16–C17	128,8(6)
C13–C14–C15	125,3(8)	Cl22–Mn1–N2	110,85(19)		
N2–C14–C13	119,5(8)	Cl22–Mn1–N5	94,61(17)		
N2–C14–C15	115,2(7)	Cl22–Mn1–N16	97,80(18)		

Tablica D4. Parametri vodikovih veza u kristalnoj strukturi 1.

D-H...A	D-H	H...A	D...A	$\angle$ D-H...A	Simetrijski kôd
C11-H11...Br23	0,95	2,83	3,628(10)	143	$2-x, 1-y, 1-z$
C12-H12...Br23	0,95	2,83	3,573(10)	136	$x, 3/2-y, -1/2+z$
C19-H19...Br24	0,95	2,87	3,757(11)	156	$1-x, 2-y, 1-z$
C20-H20...Br10	0,95	2,87	3,759(11)	157	$x, 3/2-y, -1/2+z$

Tablica D5. Eksperimentalni i kristalografski podaci za spoj (H<sub>3</sub>DETA)[MnCl<sub>5</sub>].

Oznaka	(H <sub>3</sub> DETA)[MnCl <sub>5</sub> ]
Empirijska formula	C <sub>4</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>5</sub> MnN <sub>3</sub>
$M_r$	338,39
$T/K$	169,98(10)
Kristalni sustav	rompski, bezbojne pločice
Prostorna grupa	$P n m a$
$a/\text{Å}$	7,09400(10)
$b/\text{Å}$	24,6040(3)
$c/\text{Å}$	7,17340(10)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{Å}^3$	1252,05(3)
$Z$	4
$\rho_{\text{cal}}/\text{g cm}^{-3}$	1,795
$\mu/\text{mm}^{-1}$	18,111
$F(000)$	684
Dimenzije kristala/ $\text{mm}^3$	0,2×0,1×0,05
Zračenje	Cu K $\alpha$ ( $\lambda = 1,54184\text{Å}$ )
$2\Theta$ raspon/ $^\circ$	7,186 to 155,872
Raspon indeksa	$-8 \leq h \leq 8,$ $-30 \leq k \leq 31,$ $-9 \leq l \leq 9$
Izmjereni refleksi	37661
Neovisni refleksi	1366 [ $R_{\text{int}} = 2,6 \%$ , $R_{\text{sigma}} = 8,67 \%$ ]
Broj podataka/ograničenja/parametara	1366/-/66
$g_1, g_2$ u $w^a$	0,0502, 0,5228
Dobrota prilagodbe nad $F^2, S^b$	1,031
Konačne $R$ i $wR^c$ vrijednosti [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 2,78 \%$ , $wR_2 = 6,91 \%$
Konačne $R$ i $wR^c$ vrijednosti [svi podaci]	$R_1 = 2,87 \%$ , $wR_2 = 7,0 \%$
Najveći maks./min. u diferentnoj mapi / $e \text{ Å}^{-3}$	0,559/-0,506

<sup>a</sup> $w = 1/[\sigma F_o^2 + (g_1 P)^2 + g_2 P]$  gdje  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ <sup>b</sup> $S = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)2]/(N_r - N_p)\}^{1/2}$  where  $N_r$  = broj neovisnih refleksa,  $N_p$  = broj utočnjenih parametara,<sup>c</sup> $R = 2\sum|F_o| - |F_c|/\sum|F_o|$ ;  $wR = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)2]/\sum[w(F_o^2)2]\}^{1/2}$

Tablica D6. Odabrane duljine veza u strukturi (H<sub>3</sub>DETA)[MnCl<sub>5</sub>].

Atomi	Duljina veze / Å	Atomi	Duljina veze / Å	Atomi	Duljina veze / Å
C5–C6	1,526(2)	Mn1–Cl2_c	2,5619(4)	N7–C6	1,4926(19)
Mn1–Cl2	2,5620(4)	Mn1–Cl3	2,4955(5)	N7–C6_f	1,4926(19)
Mn1–Cl2_a	2,5667(4)	N4–C5	1,482(2)		

Tablica D7. Odabrani kutevi u kristalnoj strukturi (H<sub>3</sub>DETA)[MnCl<sub>5</sub>].

Atomi	Kut veze / °	Atomi	Kut veze / °	Atomi	Kut veze / °
N4–C5–C6	110,75(12)	Cl2_a–Mn1–Cl2_e	180,00(1)	Cl3–Mn1–Cl2_a	88,54(1)
N7–C6–C5	107,28(14)	Cl2–Mn1–Cl3	90,28(1)	Cl3–Mn1–Cl2_e	91,46(1)
Cl2_a–Mn1–Cl2_c	88,70(1)	Cl2–Mn1–Cl3_c	89,72(1)	Cl3_c–Mn1–Cl2_e	88,54(1)
Cl2–Mn1–Cl2_a	91,30(1)	Cl2_c–Mn1–Cl3_c	90,28(1)	C6–N7–C6_f	115,44(17)
Cl2–Mn1–Cl2_e	88,70(1)	Cl2_a–Mn1–Cl3_c	91,46(1)		
Cl2_c–Mn1–Cl2_e	91,30(1)	Cl3–Mn1–Cl2_c	89,72(1)		

Tablica D8. Parametri vodikovih veza u kristalnoj strukturi (H<sub>3</sub>DETA)[MnCl<sub>5</sub>].

D–H···A	D–H	H···A	D···A	∠D–H···A	Simetrijski kôd
N4–H4A···Cl3	0,91	2,28	3,1757(15)	169	<i>x, y, z</i>
N4–H4B···Cl3	0,91	2,34	3,2266(15)	163	$1/2+x, y, 1/2-z$
N4–H4C···Cl2	0,91	2,32	3,2241(15)	170	$1/2-x, 1-y, 1/2+z$
N7–H7A···Cl8	0,91	2,17	3,077(2)	174	<i>x, y, z</i>
N7–H7B···Cl8	0,91	2,18	3,087(2)	175	$1/2+x, 1/2-y, 3/2-z$
C5–H5B···Cl3	0,99	2,83	3,6976(15)	147	<i>x, y, 1+z</i>

Tablica D9. Eksperimentalni i kristalografski podaci za spoj  $[\text{H}_3(\text{N-P-1,3-DA})][\text{MnCl}_5]$ .

Oznaka	$[\text{H}_3(\text{N-P-1,3-DA})][\text{MnCl}_5]$
Empirijska formula	$\text{C}_5\text{H}_{18}\text{Cl}_5\text{MnN}_3$
$M_r$	352,41
$T/\text{K}$	169,99(10)
Kristalni sustav	monoklinski, roze pločice
Prostorna grupa	$P 1 c 1$
$a/\text{Å}$	13,4114(2)
$b/\text{Å}$	7,23020(10)
$c/\text{Å}$	7,12280(10)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	92,7870(10)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{Å}^3$	689,860(17)
$Z$	2
$\rho_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,697
$\mu/\text{mm}^{-1}$	16,461
$F(000)$	358
Dimenzije kristala/ $\text{mm}^3$	$0,1 \times 0,1 \times 0,02$
Zračenje	$\text{CuK}\alpha$ ( $\lambda = 1,54184\text{Å}$ )
$2\Theta$ raspon/ $^\circ$	6,598 to 154,856
Raspon indeksa	$-16 \leq h \leq 16,$ $-9 \leq k \leq 9,$ $-8 \leq l \leq 9$
Izmjereni refleksi	27203
Neovisni refleksi	2822 [ $R_{\text{int}} = 4,88 \%$ , $R_{\text{sigma}} = 14,98 \%$ ]
Broj podataka/ograničenja/parametara	2822/-/125
$g_1, g_2$ u $w^a$	0,1260, 5,3803
Dobrota prilagodbe nad $F^2, S^b$	1,100
Konačne $R$ i $wR^c$ vrijednosti [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 7,39 \%$ , $wR_2 = 20,45 \%$
Konačne $R$ i $wR^c$ vrijednosti [svi podaci]	$R_1 = 7,39 \%$ , $wR_2 = 20,46 \%$
Najveći maks./min. u diferentnoj mapi / $e \text{ Å}^{-3}$	2,233/-1,185
Flackov parametar	0,30(2)

<sup>a</sup> $w = 1/[\sigma F_o^2 + (g_1P)^2 + g_2P]$  gdje  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ <sup>b</sup> $S = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(N_r - N_p)\}^{1/2}$  where  $N_r$  = broj neovisnih refleksa,  $N_p$  = broj uočenjenih parametara,<sup>c</sup> $R = \sum|F_o| - |F_c|/\sum|F_o|$ ;  $wR = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$

Tablica D10. Odabrane duljine veza u strukturi  $[H_3(N-P-1,3-DA)][MnCl_5]$ .

Atomi	Duljina veze / Å	Atomi	Duljina veze / Å	Atomi	Duljina veze / Å
Mn1–Cl2	2,567(4)	Mn1–Cl5	2,503(3)	N11–Cl2	1,514(17)
Mn1–Cl3	2,562(4)	N7–C8	1,460(18)	N14–Cl3	1,500(17)
Mn1–Cl4	2,490(3)	N11–Cl10	1,486(16)		

Tablica D11. Odabrani kutevi u kristalnoj strukturi  $[H_3(N-P-1,3-DA)][MnCl_5]$ .

Atomi	Kut veze / °	Atomi	Kut veze / °	Atomi	Kut veze / °
N7–C8–C9	110,7(12)	Cl2–Mn1–Cl4	90,37(12)	Cl4–Mn1–Cl3_a	89,07(12)
C8–C9–C10	109,2(11)	Cl2–Mn1–Cl5	89,79(12)	Cl4–Mn1–Cl5	179,80(14)
N11–Cl10–C9	111,1(11)	Cl3–Mn1–Cl2_d	91,42(11)	Cl5–Mn1–Cl2_d	88,01(12)
N11–Cl12–Cl3	108,2(11)	Cl3_a–Mn1–Cl2_d	179,06(14)	Cl5–Mn1–Cl3_a	91,06(12)
N14–Cl13–Cl2	109,7(11)	Cl3–Mn1–Cl3_a	88,73(11)	C10–N11–Cl2	113,5(11)
Cl2–Mn1–Cl2_d	88,29(11)	Cl3–Mn1–Cl4	90,59(12)		
Cl2–Mn1–Cl3	179,01(14)	Cl3–Mn1–Cl5	89,26(12)		
Cl2–Mn1–Cl3_a	91,55(11)	Cl4–Mn1–Cl2_d	91,86(12)		



Tablica D12. Parametri vodikovih veza u kristalnoj strukturi  $[H_3(N-P-1,3-DA)][MnCl_5]$ .

D-H...A	D-H	H...A	D...A	$\angle D-H...A$	Simetrijski kôd
N7-H7A...Cl3	0,91	2,37	3,254(13)	163	$x, 1-y, -1/2+z$
N7-H7B...Cl4	0,91	2,32	3,171(12)	156	$x, y, z$
N7-H7C...Cl4	0,91	2,39	3,294(14)	173	$x, 1-y, 1/2+z$
N11-H11A...Cl6	0,91	2,15	3,059(13)	173	$x, y, z$
N11-H11B...Cl6	0,91	2,20	3,112(11)	175	$x, 1-y, -1/2+z$
N14-H14A...Cl5	0,91	2,37	3,261(14)	169	$-1+x, 1-y, -1/2+z$
N14-H14B...Cl5	0,91	2,32	3,186(11)	159	$-1+x, 1+y, z$
N14-H14C...Cl2	0,91	2,35	3,246(12)	166	$-1+x, 1-y, 1/2+z$
C8-H8A...Cl4	0,99	2,81	3,678(14)	147	$x, 1-y, -1/2+z$
C8-H8B...Cl4	0,99	2,77	3,670(15)	151	$x, 1+y, z$
C10-H10A...Cl6	0,99	2,75	3,647(15)	151	$x, 2-y, -1/2+z$
C10-H10B...Cl6	0,99	2,74	3,681(13)	159	$x, y, -1+z$

Tablica D13. Eksperimentalni i kristalografski podaci za spoj (H<sub>4</sub>TETA)Br<sub>4</sub>.

Oznaka	(H <sub>4</sub> TETA)Br <sub>4</sub>
Empirijska formula	C <sub>6</sub> H <sub>22</sub> Br <sub>4</sub> N <sub>4</sub>
$M_r$	469,91
$T/K$	169,99(10)
Kristalni sustav	rompski, bezbojne prizme
Prostorna grupa	$P 2_1 2_1 2_1$
$a/\text{Å}$	7,85640(10)
$b/\text{Å}$	12,5931(2)
$c/\text{Å}$	15,4062(2)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{Å}^3$	1524,23(4)
$Z$	4
$\rho_{\text{cal}}/\text{g cm}^{-3}$	2,048
$\mu/\text{mm}^{-1}$	12,713
$F(000)$	904
Dimenzije kristala/ $\text{mm}^3$	0,05×0,03×0,02
Zračenje	CuK $\alpha$ ( $\lambda = 1,54184\text{Å}$ )
$2\Theta$ raspon/ $^\circ$	9,07 do 160,028
Raspon indeksa	$-8 \leq h \leq 10,$ $-10 \leq k \leq 15,$ $-19 \leq l \leq 19$
Izmjereni refleksi	7465
Neovisni refleksi	3036 [ $R_{\text{int}} = 6,14 \%$ , $R_{\text{sigma}} = 5,43 \%$ ]
Broj podataka/ograničenja/parametara	3036/-/129
$g_1, g_2$ u $w^a$	0,0478, 0,8450
Dobrota prilagodbe nad $F^2, S^b$	1,090
Konačne $R$ i $wR^c$ vrijednosti [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 3,51 \%$ , $wR_2 = 9,44 \%$
Konačne $R$ i $wR^c$ vrijednosti [svi podaci]	$R_1 = 3,61 \%$ , $wR_2 = 9,53 \%$
Najveći maks./min. u diferentnoj mapi / $e \text{ Å}^{-3}$	0,825/-1,092
Flackov parametar	-0,05(4)

<sup>a</sup> $w = 1/[\sigma F_o^2 + (g_1 P)^2 + g_2 P]$  gdje  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ <sup>b</sup> $S = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(N_r - N_p)\}^{1/2}$  where  $N_r$  = broj neovisnih refleksa,  $N_p$  = broj utočnjenih parametara,<sup>c</sup> $R = \sum[|F_o| - |F_c|]/\sum|F_o|$ ;  $wR = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$

Tablica D14. Odabrane duljine veza u strukturi (H<sub>4</sub>TETA)Br<sub>4</sub>.

Atomi	Duljina veze / Å	Atomi	Duljina veze / Å	Atomi	Duljina veze / Å
C2–C3	1,500(10)	N4–C3	1,498(8)	N7–C8	1,480(8)
C5–C6	1,519(9)	N4–C5	1,494(10)	N10–C9	1,482(9)
N1–C2	1,481(9)	N7–C6	1,488(10)		

Tablica D15. Odabrani kutevi u kristalnoj strukturi (H<sub>4</sub>TETA)Br<sub>4</sub>.

Atomi	Kut veze/°	Atomi	Kut veze/°	Atomi	Kut veze/°
N1–C2–C3	113,8(5)	N7–C6–C5	108,5(6)		
N4–C3–C2	111,4(6)	C3–N4–C5	112,3(5)		
N4–C5–C6	108,5(6)	C6–N7–C8	112,1(5)		

Tablica D16. Parametri vodikovih veza u kristalnoj strukturi (H<sub>4</sub>TETA)Br<sub>4</sub>.

D–H···A	D–H	H···A	D···A	∠D–H···A	Simetrijski kôd
N1–H1A···Br14	0,91	2,89	3,528(6)	129	1+x, y, z
N1–H1B···Br12	0,91	2,91	3,333(6)	110	2–x, –1/2+y, 3/2–z
N1–H1C···Br11	0,91	2,40	3,257(5)	157	x, y, z
N4–H4A···Br12	0,91	2,32	3,185(5)	158	x, y, z
N4–H4B···Br13	0,91	2,36	3,246(5)	163	1/2+x, 1/2–y, 1–z
N7–H7A···Br13	0,91	2,36	3,179(5)	149	x, y, z
N7–H7B···Br14	0,91	2,36	3,245(5)	165	x, y, z
N10–H10A···Br12	0,91	2,41	3,231(6)	150	1/2–x, 1–y, –1/2+z
N10–H10B···Br11	0,91	2,43	3,282(5)	156	3/2–x, 1–y, –1/2+z
N10–H10C···Br14	0,91	2,69	3,554(6)	160	x, y, z
C3–H3A···Br14	0,99	2,87	3,630(6)	134	1–x, –1/2+y, 3/2–z
C9–H9A···Br14	0,99	2,92	3,761(6)	144	1/2–x, 1–y, –1/2+z

Tablica D17. Eksperimentalni i kristalografski podaci za spoj (H<sub>4</sub>TETA)Br<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O.

Oznaka	(H <sub>4</sub> TETA)Br <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O
Empirijska formula	C <sub>6</sub> H <sub>24</sub> Br <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O
$M_r$	487,93
$T/K$	170,00(10)
Kristalni sustav	rompski, bezbojne prizme
Prostorna grupa	<i>A e a 2</i>
$a/\text{Å}$	14,30020(10)
$b/\text{Å}$	16,16410(10)
$c/\text{Å}$	14,19660(10)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{Å}^3$	3281,54(4)
$Z$	8
$\rho_{\text{cal}}/\text{g cm}^{-3}$	1,975
$\mu/\text{mm}^{-1}$	11,885
$F(000)$	1888
Dimenzije kristala/ $\text{mm}^3$	0,1×0,1×0,04
Zračenje	CuK $\alpha$ ( $\lambda = 1,54184\text{Å}$ )
$2\Theta$ raspon/ $^\circ$	10,346 to 155,694
Raspon indeksa	$-18 \leq h \leq 18,$ $-20 \leq k \leq 20,$ $-17 \leq l \leq 17$
Izmjereni refleksi	31912
Neovisni refleksi	3364 [ $R_{\text{int}} = 4,88 \%$ , $R_{\text{sigma}} = 15,06 \%$ ]
Broj podataka/ograničenja/parametara	3364/-/143
$g_1, g_2$ u $w^a$	0,1385, 4,1030
Dobrota prilagodbe nad $F^2, S^b$	1,062
Konačne $R$ i $wR^c$ vrijednosti [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 6,4 \%$ , $wR_2 = 16,05 \%$
Konačne $R$ i $wR^c$ vrijednosti [svi podaci]	$R_1 = 6,41 \%$ , $wR_2 = 16,07 \%$
Najveći maks./min. u diferentnoj mapi / $e \text{ Å}^{-3}$	1,694/-1,218
Flackov parametar	-0,06(8)

<sup>a</sup> $w = 1/[\sigma F_o^2 + (g_1 P)^2 + g_2 P]$  gdje  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ <sup>b</sup> $S = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(N_r - N_p)\}^{1/2}$  where  $N_r$  = broj neovisnih refleksa,  $N_p$  = broj utočnjenih parametara,<sup>c</sup> $R = \sum[|F_o| - |F_c|]/\sum|F_o|$ ;  $wR = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$

Tablica D18. Odabrane duljine veza u strukturi (H<sub>4</sub>TETA)Br<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O.

Atomi	Duljina veze/Å	Atomi	Duljina veze/Å	Atomi	Duljina veze/Å
C2–C3	1,522(14)	N4–C3	1,505(14)	N7–C8	1,505(14)
C5–C6	1,526(15)	N4–C5	1,493(13)	N10–C9	1,500(13)
N1–C2	1,493(13)	N7–C6	1,487(13)		

Tablica D19. Odabrani kutevi u kristalnoj strukturi (H<sub>4</sub>TETA)Br<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O.

Atomi	Kut veze / °	Atomi	Kut veze / °	Atomi	Kut veze / °
N1–C2–C3	112,3(8)	N7–C6–C5	108,9(8)		
N4–C3–C2	110,5(8)	C3–N4–C5	113,0(8)		
N4–C5–C6	108,0(8)	C6–N7–C8	111,7(8)		

Tablica D20. Parametri vodikovih veza u kristalnoj strukturi (H<sub>4</sub>TETA)Br<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O.

D–H···A	D–H	H···A	D···A	∠D–H···A	Simetrijski kôd
N1–H1A···Br11	0,91	2,43	3,264(9)	153	x, y, z
N1–H1B···Br12	0,91	2,53	3,426(10)	170	x, y, z
N1–H1C···Br15	0,91	2,62	3,372(9)	141	1/2+x, 1–y, – 1/2+z
N4–H4A···Br12	0,91	2,31	3,190(8)	161	x, y, z
N4–H4B···Br13	0,91	2,42	3,287(7)	159	x, y, z
N7–H7A···Br15	0,91	2,49	3,266(8)	143	1/2+x, 1/2–y, z
N7–H7B···Br14	0,91	2,35	3,216(8)	159	x, y, z
N10–H10A···Br14	0,91	2,61	3,368(9)	141	x, y, z
N10–H10B···Br15	0,91	2,39	3,256(8)	159	x, y, z
N10–H10C···Br13	0,91	2,62	3,420(8)	147	x, –1/2+y, 1/2+z
O16–H16A···Br12	0,87	2,91	3,384(16)	116	x, y, z
O16–H16B···Br14	0,87	2,58	3,437(17)	169	1–x, 1–y, z
C2–H2A···Br12	0,99	2,88	3,616(10)	131	3/2–x, y, –1/2+z
C9–H9B···Br14	0,99	2,81	3,656(11)	144	1–x, 1/2–y, 1/2+z

Tablica D21. Eksperimentalni i kristalografski podaci za spoj (H<sub>4</sub>TETA)[MnCl<sub>6</sub>].

Oznaka	(H <sub>4</sub> TETA)[MnCl <sub>6</sub> ]
Empirijska formula	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>6</sub> MnN <sub>4</sub>
$M_r$	407,84
$T/K$	169,97(10)
Kristalni sustav	monoklinski, žute prizme
Prostorna grupa	$P 1 2_1/c 1$
$a/\text{Å}$	16,0017(12)
$b/\text{Å}$	7,1574(6)
$c/\text{Å}$	7,0868(7)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	91,666(8)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{Å}^3$	811,31(12)
$Z$	2
$\rho_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,669
$\mu/\text{mm}^{-1}$	1,785
$F(000)$	406
Dimenzije kristala/ $\text{mm}^3$	0,1×0,1×0,1
Zračenje	Mo K $\alpha$ ( $\lambda = 0,71073\text{Å}$ )
$2\theta$ raspon/ $^\circ$	6,236 do 51,976
Raspon indeksa	$-19 \leq h \leq 19,$ $-8 \leq k \leq 8,$ $-8 \leq l \leq 6$
Izmjereni refleksi	2590
Neovisni refleksi	2590 [ $R_{\text{int}} = 3,52 \%$ , $R_{\text{sigma}} = 12,34 \%$ ]
Broj podataka/ograničenja/parametara	2590/-/81
$g_1, g_2$ u $w^a$	0,2000, 0
Dobrota prilagodbe nad $F^2, S^b$	1,181
Konačne $R$ i $wR^c$ vrijednosti [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 8,77 \%$ , $wR_2 = 25,13 \%$
Konačne $R$ i $wR^c$ vrijednosti [svi podaci]	$R_1 = 9,42 \%$ , $wR_2 = 26,55 \%$
Najveći maks./min. u diferentnoj mapi / $e \text{ Å}^{-3}$	1,440/-1,122

<sup>a</sup> $w = 1/[\sigma F_o^2 + (g_1 P)^2 + g_2 P]$  gdje  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ <sup>b</sup> $S = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(N_r - N_p)\}^{1/2}$  where  $N_r$  = broj neovisnih refleksa,  $N_p$  = broj uočenjenih parametara,<sup>c</sup> $R = \sum[|F_o| - |F_c|]/\sum|F_o|$ ;  $wR = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$

Tablica D22. Odabrane duljine veza u strukturi (H<sub>4</sub>TETA)[MnCl<sub>6</sub>].

Atomi	Duljina veze / Å	Atomi	Duljina veze / Å	Atomi	Duljina veze / Å
C7–C7_f	1,521(11)	Mn1–Cl3	2,5599(14)	N5–C9	1,492(9)
Mn1–Cl2	2,4954(16)	Mn1–Cl3_b	2,5601(14)	N6–C8	1,473(9)
Mn1–Cl2_c	2,4954(16)	N5–C7	1,488(10)		

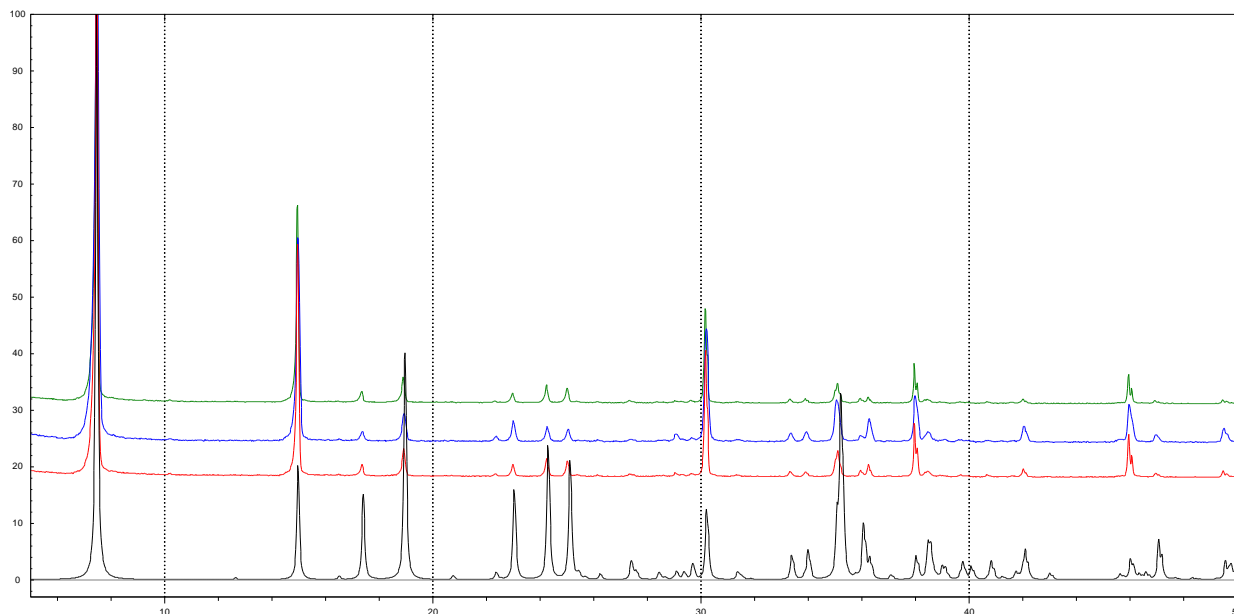
Tablica D23. Odabrani kutevi u kristalnoj strukturi (H<sub>4</sub>TETA)[MnCl<sub>6</sub>].

Atomi	Kut veze / °	Atomi	Kut veze / °	Atomi	Kut veze / °
N5–C7–C7_f	108,6(6)	Cl2–Mn1–Cl3_d	90,31(6)	Cl3–Mn1–Cl3_d	88,76(4)
N6–C8–C9	110,8(6)	Cl2_c–Mn1–Cl3_d	89,69(6)	Cl3_b–Mn1–Cl3_d	180,00(7)
Cl2–Mn1–Cl3	91,36(5)	Cl3–Mn1–Cl2_c	88,64(5)	Cl3_c–Mn1–Cl3_d	91,24(4)
Cl2–Mn1–Cl3_c	88,64(5)	Cl3_b–Mn1–Cl2_c	90,31(6)	C7–N5–C9	114,7(6)
Cl2_c–Mn1–Cl3_c	91,36(5)	Cl3_b–Mn1–Cl3_c	88,76(4)		
Cl2–Mn1–Cl3_b	89,69(6)	Cl3–Mn1–Cl3_b	91,24(4)		

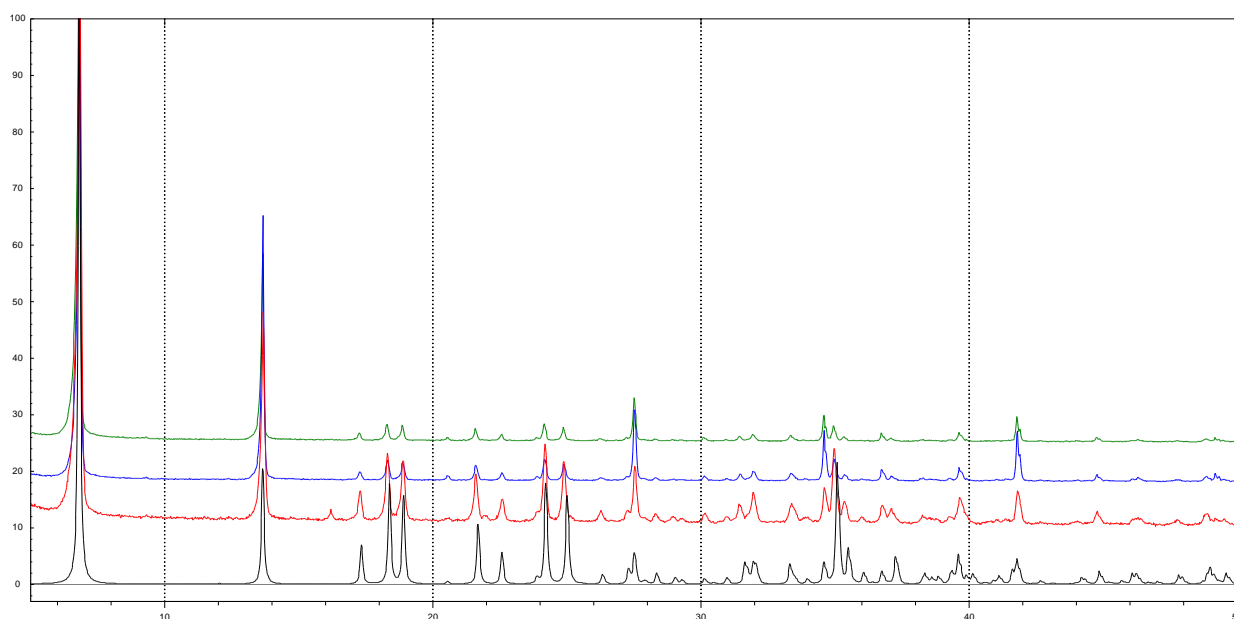
Tablica D24. Parametri vodikovih veza u kristalnoj strukturi (H<sub>4</sub>TETA)[MnCl<sub>6</sub>].

D–H···A	D–H	H···A	D···A	∠D–H···A	Simetrijski kôd
N5–H6···Cl4	0,91	2,17	3,073(6)	174	$x, 3/2-y, -1/2+z$
N5–H7···Cl4	0,91	2,16	3,070(7)	174	$x, y, z$
N6–H8···Cl2	0,91	2,34	3,233(7)	168	$1-x, -1/2+y, 1/2-z$
N6–H9···Cl3	0,91	2,32	3,222(7)	169	$x, y, z$
N6–H10···Cl2	0,91	2,29	3,178(6)	164	$1-x, 1-y, 1-z$
C7–H11···Cl4	0,99	2,82	3,725(8)	152	$x, y, -1+z$
C7–H12···Cl4	0,99	2,82	3,709(7)	149	$x, 1/2-y, -1/2+z$
C8–H14···Cl2	0,99	2,82	3,686(7)	146	$1-x, 2-y, 1-z$

## 8.2. Difraktogrami praha

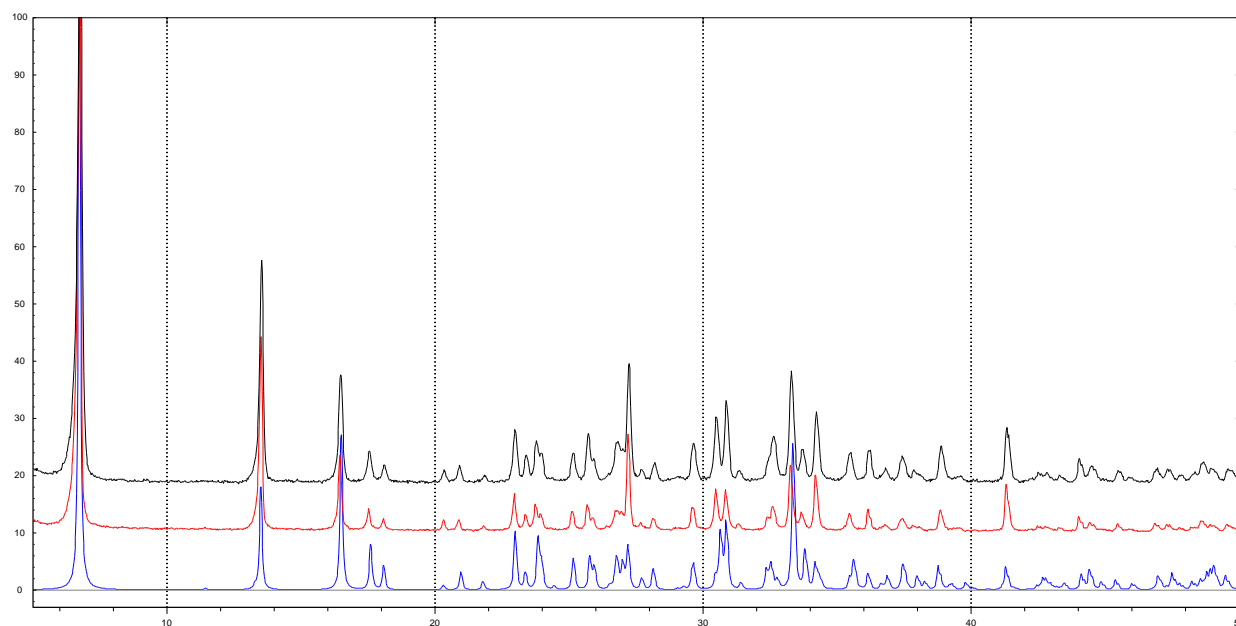


Slika D1. Usporedba difraktograma praha uzoraka sintetiziranih uzoraka (H<sub>3</sub>DETA)[MnCl<sub>5</sub>] (crveni, plavi, zeleni) te simuliranog difraktograma (H<sub>3</sub>DETA)[MnCl<sub>5</sub>] (crni).



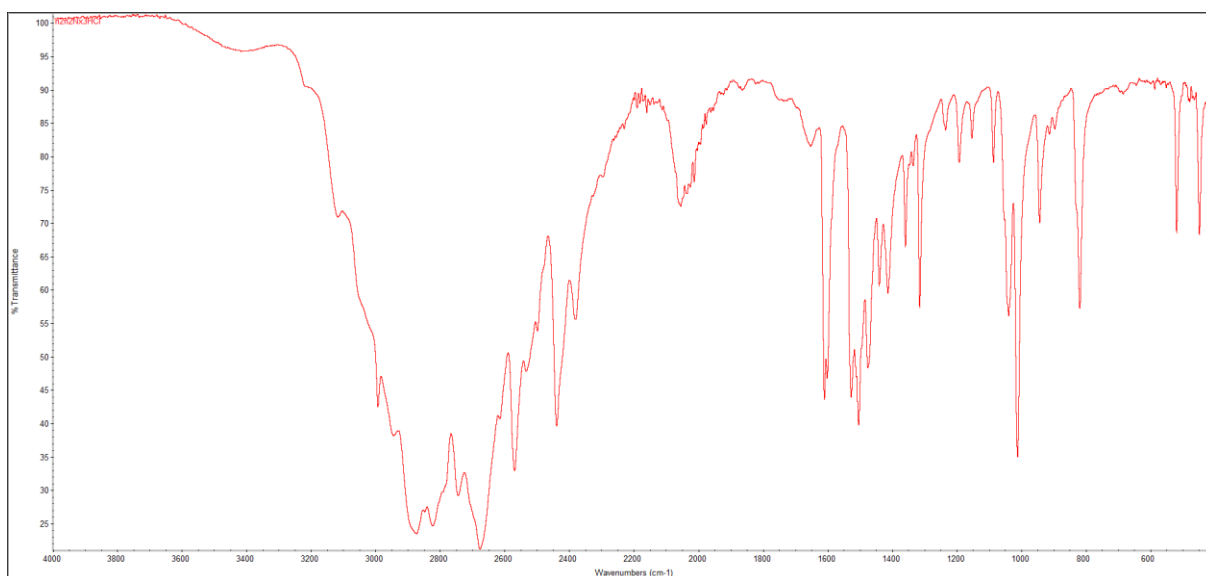
Slika D2. Usporedba difraktograma praha sintetiziranih uzoraka (H<sub>3</sub>[N-P-1,3-DA])[MnCl<sub>5</sub>] (crveni, plavi, zeleni) te simuliranog difraktograma (H<sub>3</sub>[N-P-1,3-DA])[MnCl<sub>5</sub>] (crni).



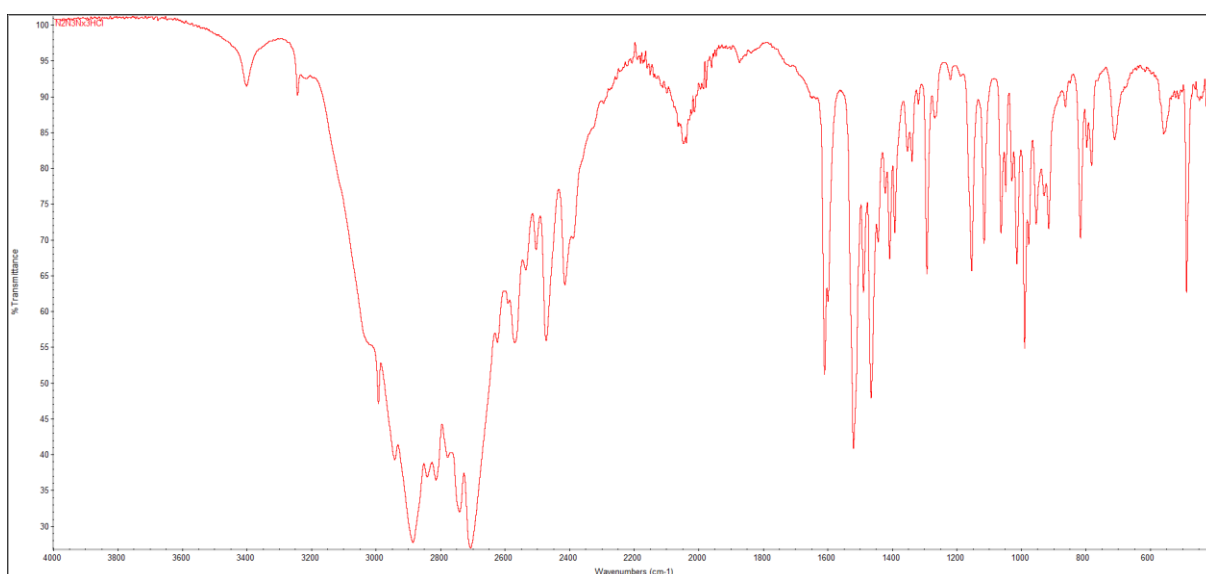


Slika D3. Usporedba difraktograma praha sintetiziranih uzoraka  $(\text{H}_4\text{TETA})[\text{MnCl}_6]$  (crni, crveni) te simuliranog difraktograma  $(\text{H}_4\text{TETA})[\text{MnCl}_6]$  (plavi).

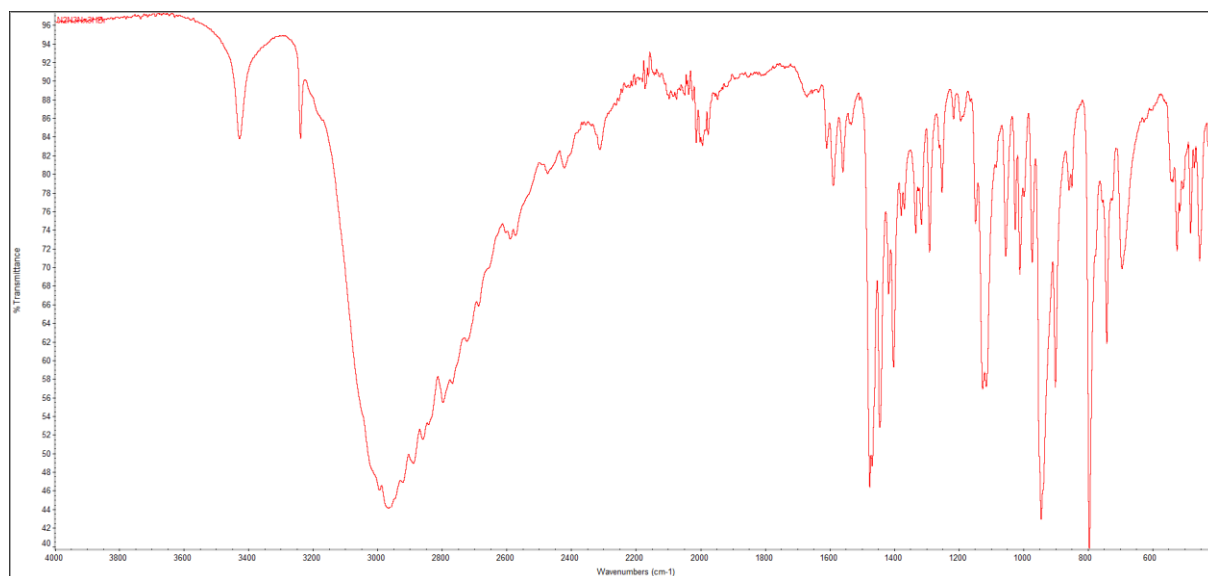
### 8.3. IR spektri



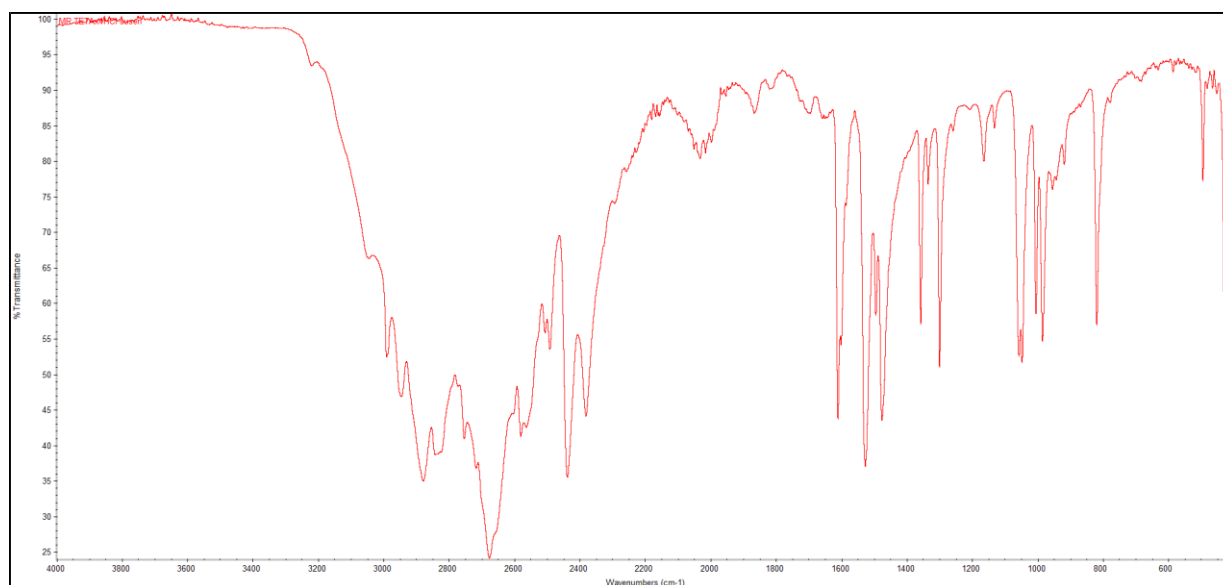
Slika D4. IR spektri pripravljenih soli triamina i tetraamina: dietilentriamonijev klorid,  $(\text{H}_3\text{DETA})\text{Cl}_3$ .



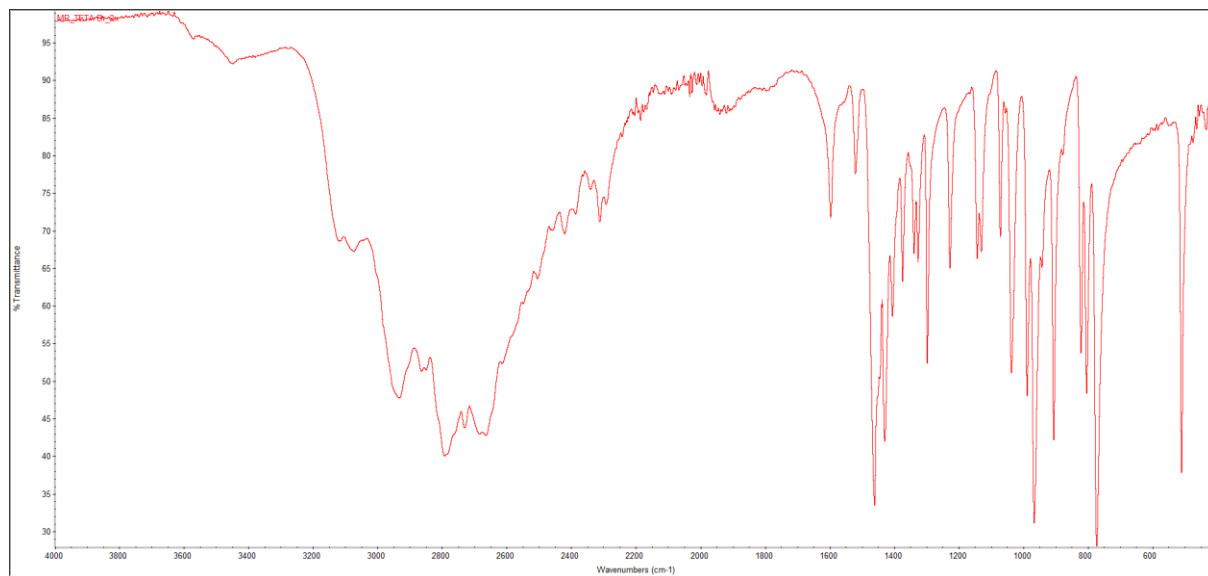
Slika D5. IR spektri pripravljenih soli triamina i tetraamina: *N*-(2-aminoetil)propan-1,3-diamonijevog klorida,  $(\text{H}_3[\text{N-P-1,3-DA}])\text{Cl}_3$ .



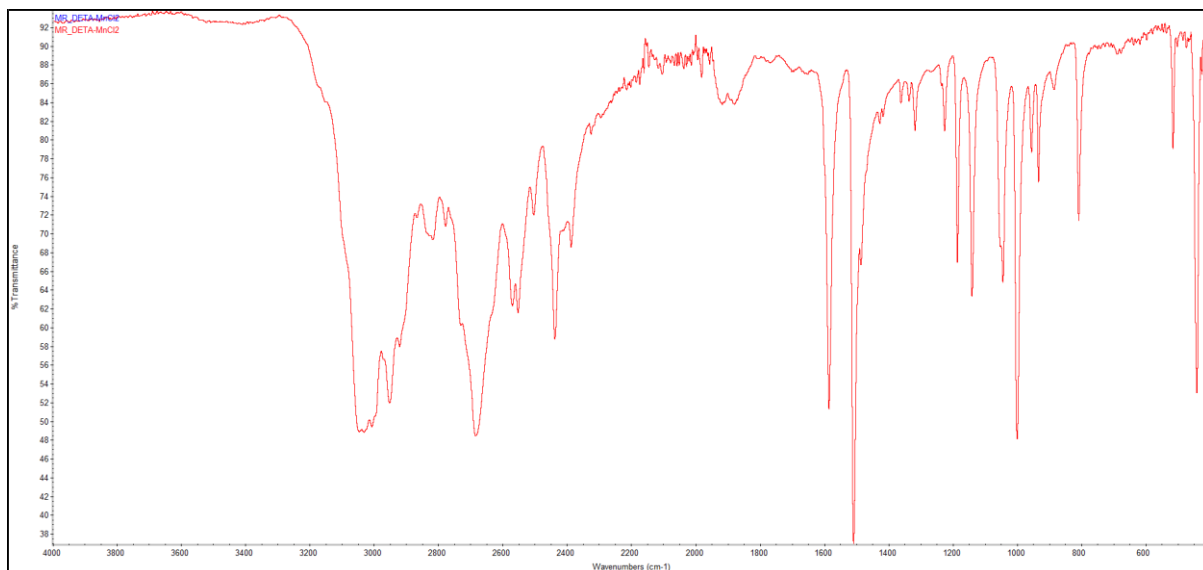
Slika D6. IR spektri pripravljenih soli triamina i tetraamina: *N*-(2-aminoetil)propan-1,3-diamonijevog bromida,  $(\text{H}_3[\text{N-P-1,3-DA}])\text{Br}_3$ .



Slika D7. IR spektri pripravljenih soli triamina i tetraamina: trietilnetetraamonijevog klorida,  $(\text{H}_4\text{TETA})\text{Cl}_4$ .



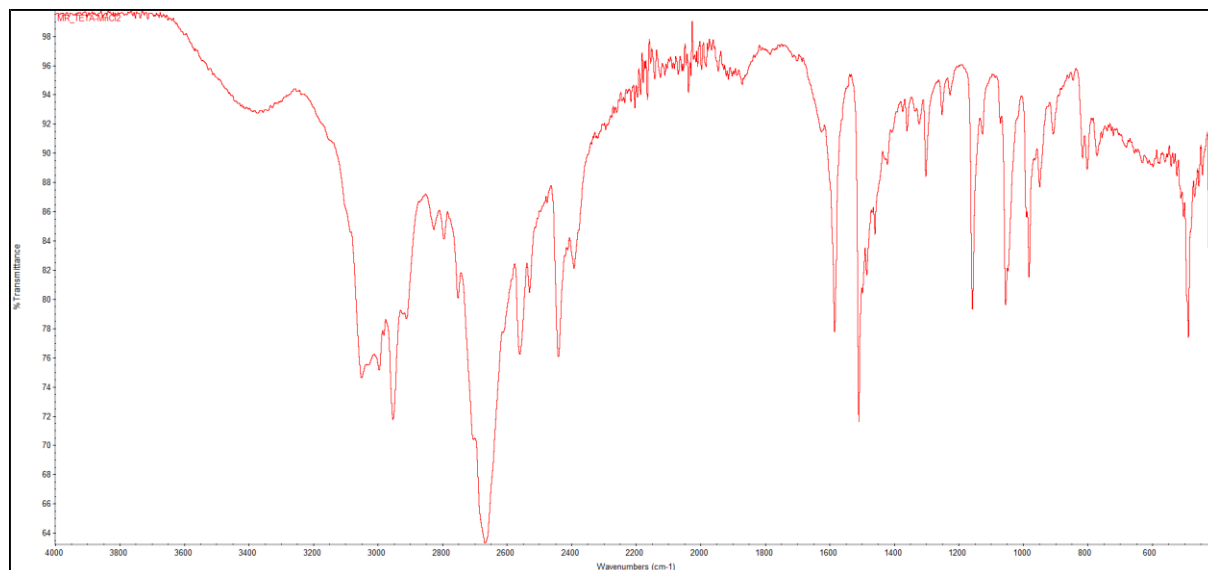
Slika D8. IR spektri pripravljenih soli triamina i tetraamina: trielentetraamonijevog bromida, (H<sub>4</sub>TETA)Br<sub>4</sub>.



(a)



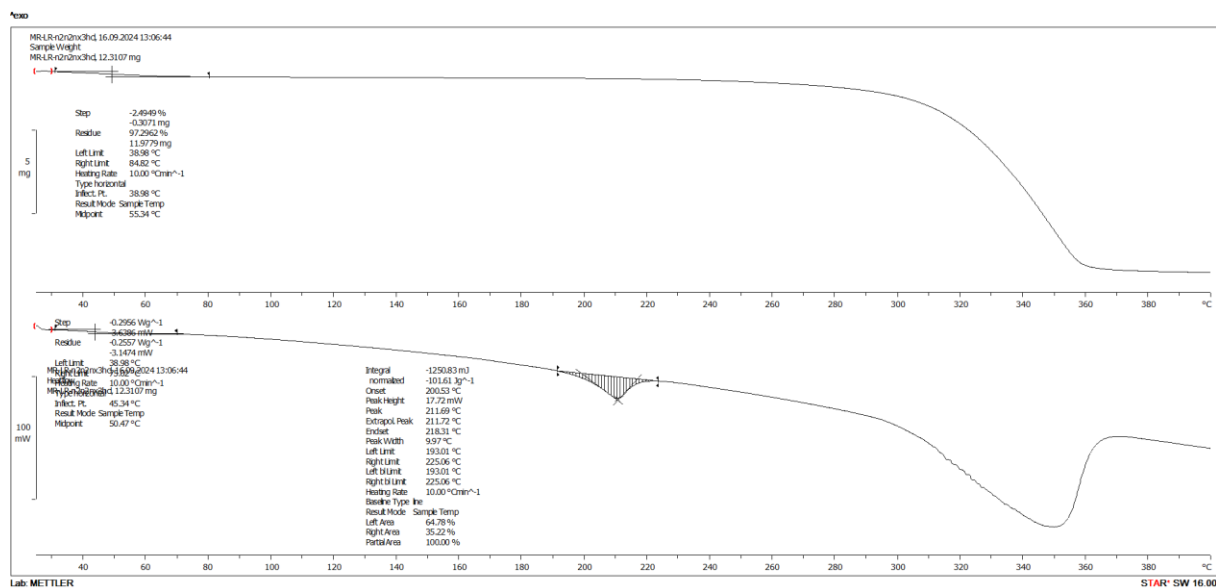
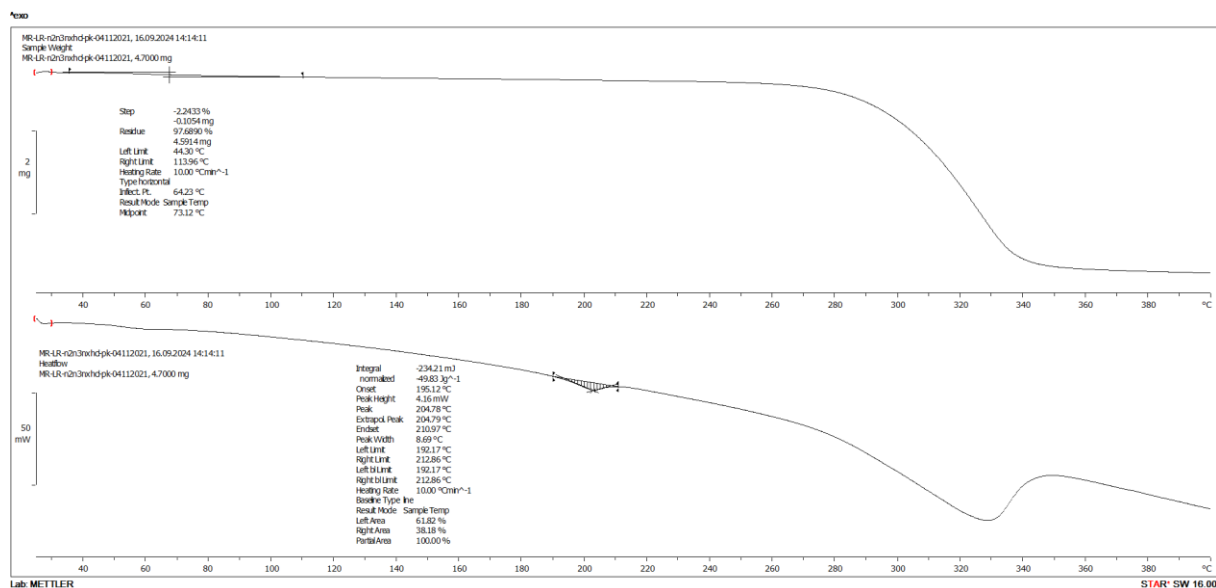
(b)

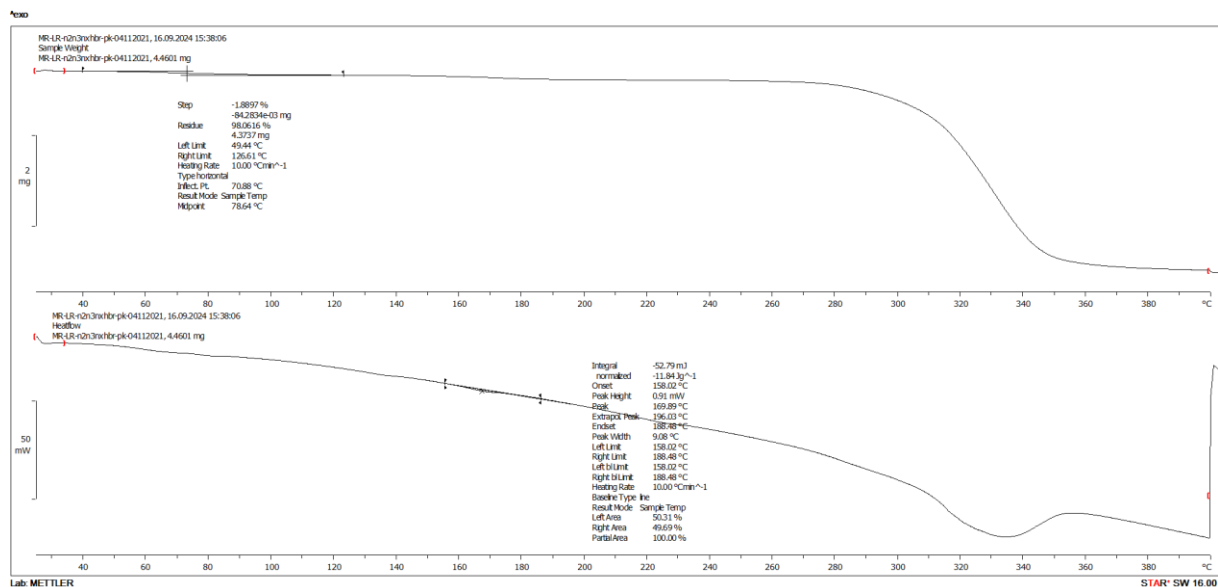


(c)

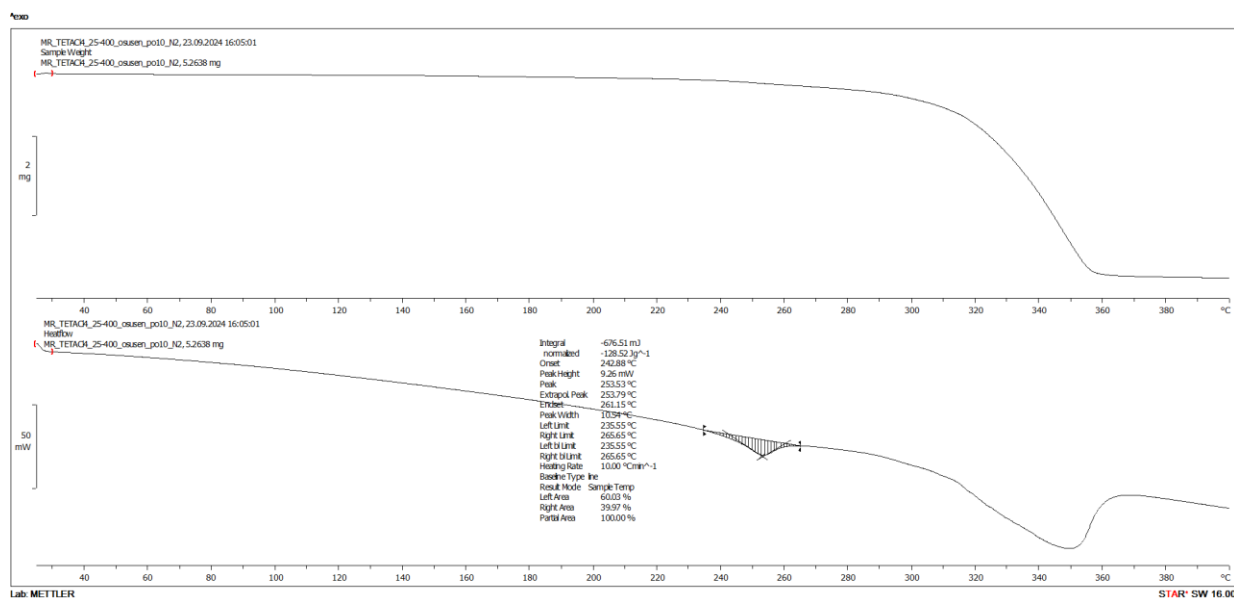
Slika D9. IR spektri pripravljenih kloromanganata(II): a)  $(H_3DETA)[MnCl_5]$ ; b)  $(H_3[N-P-1,3-DA])[MnCl_5]$  i c)  $(H_4TETA)[MnCl_6]$ .

## 8.4. TG/DSC krivulje

Slika D10. TG/DSC krivulja pripravljene kloridne soli dietilentriamina: (H<sub>3</sub>DETA)Cl<sub>3</sub>.Slika D11. TG/DSC krivulja pripravljene kloridne soli N-(2-aminoetil)propan-1,3-diamina: (H<sub>3</sub>[N-P-1,3-DA])Cl<sub>3</sub>.

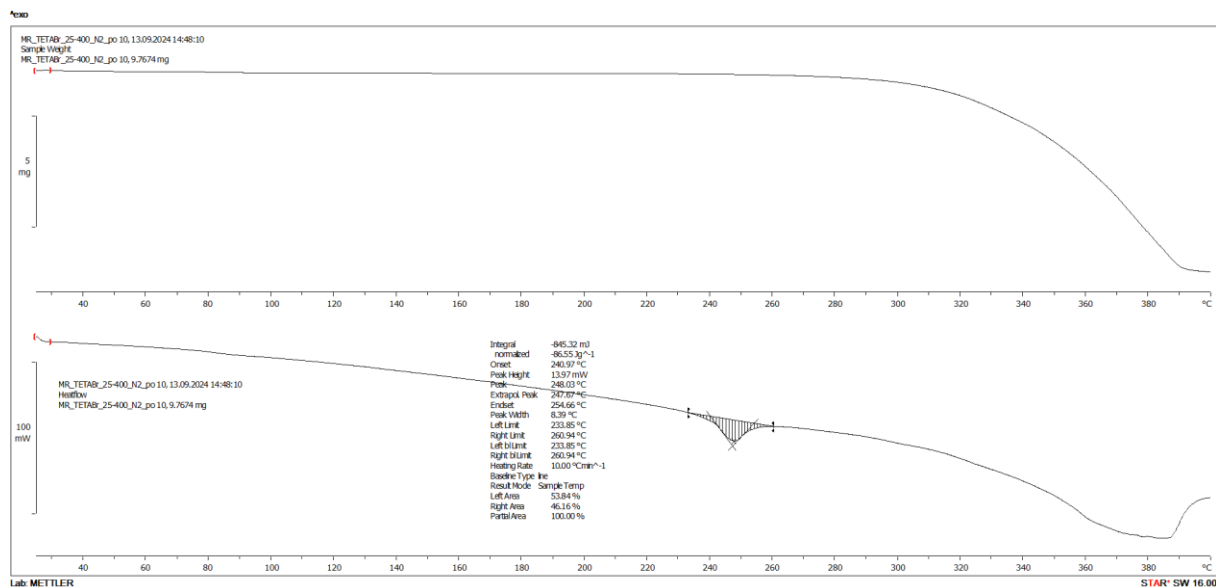
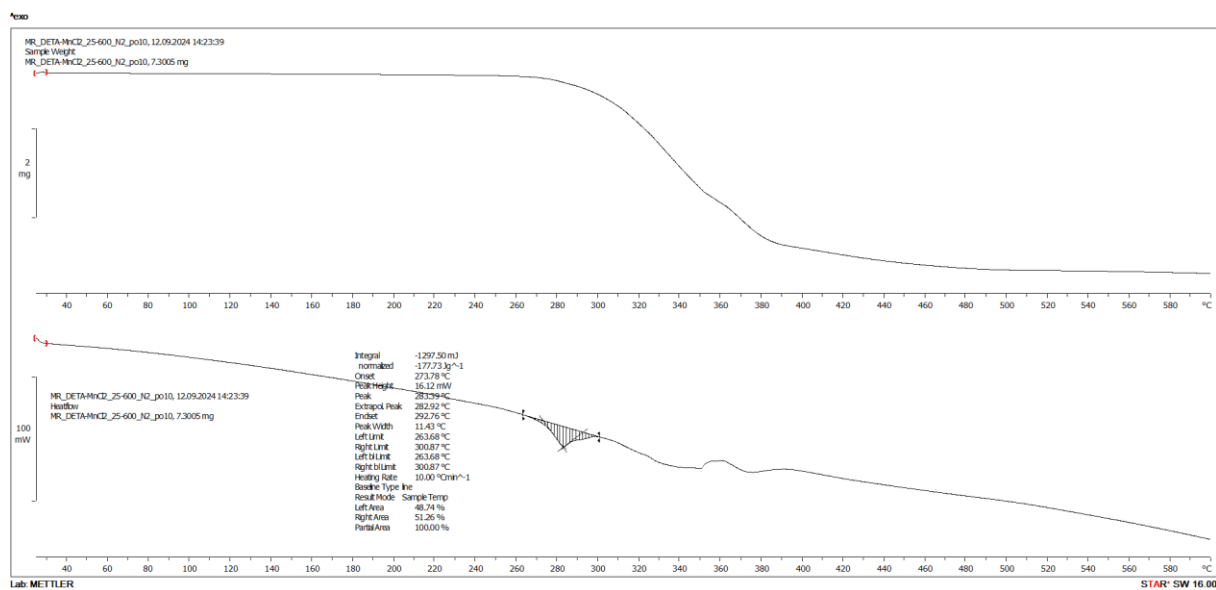


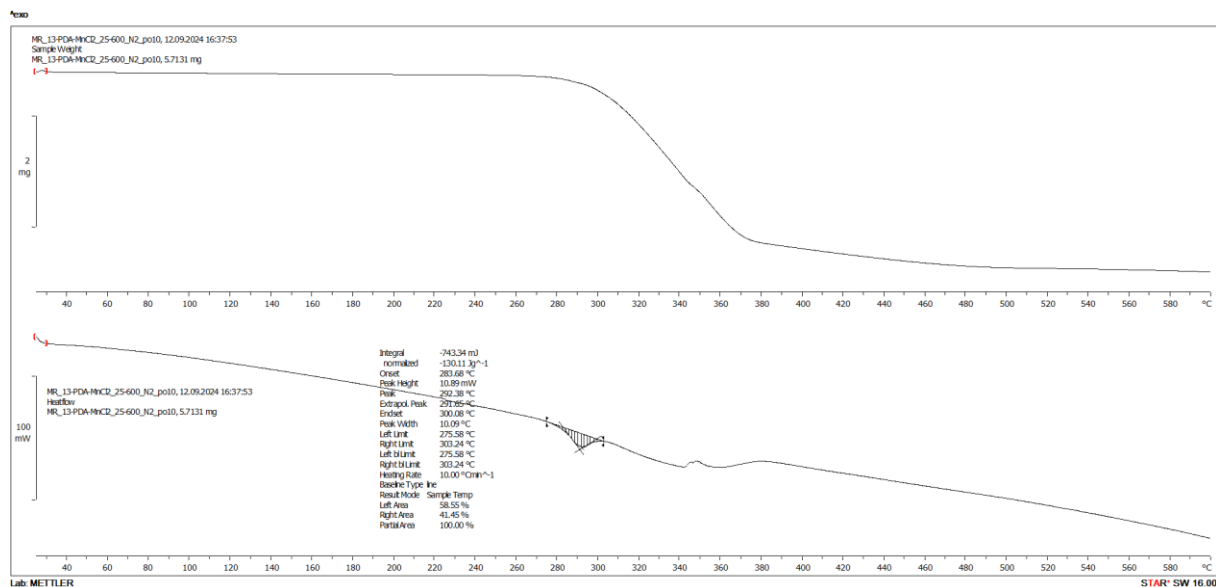
Slika D12. TG/DSC krivulja pripravljene bromidne soli *N*-(2-aminoetil)propan-1,3-diamina:  
(H<sub>3</sub>[*N*-P-1,3-DA])Br<sub>3</sub>.



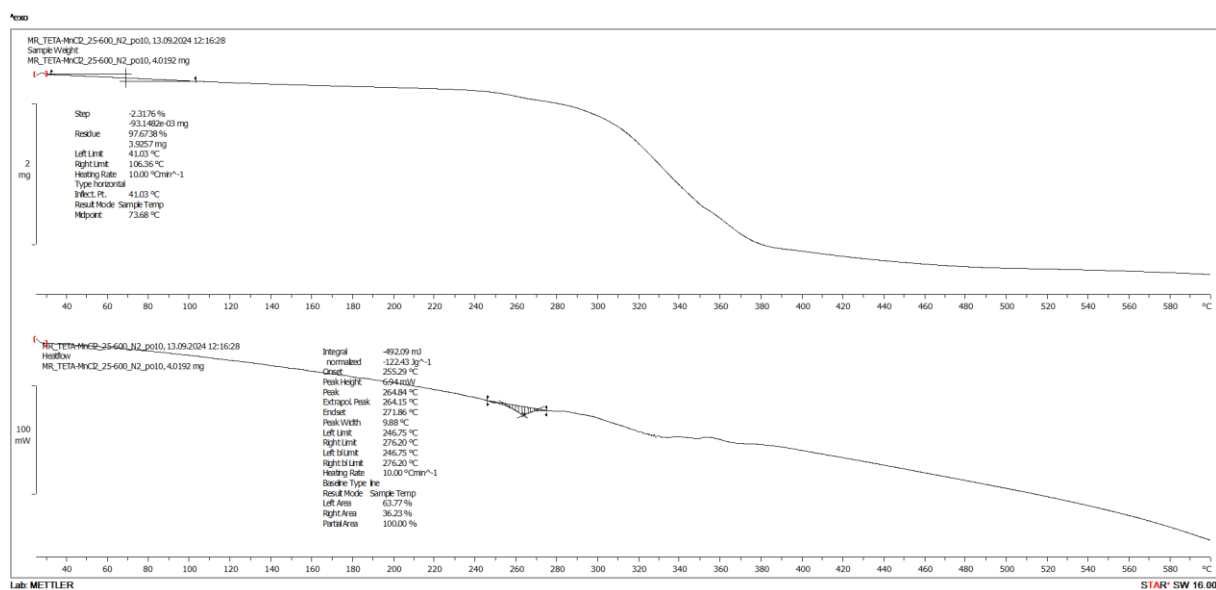
Slika D13. TG/DSC krivulja pripravljene kloridne soli trietilentetraamina: (H<sub>4</sub>TETA)Cl<sub>4</sub>.



Slika D14. TG/DSC krivulja pripravljene bromidne soli trietilentetraamina: (H<sub>4</sub>TETA)Br<sub>4</sub>.Slika D15. TG/DSC krivulja pripravljenog kloromanganata(II): dietilentriamonijevog pentakloromanganata(II), (H<sub>3</sub>DETA)[MnCl<sub>5</sub>].



Slika D16. TG/DSC krivulja pripravljenog kloromanganata(II): *N*-(2-aminoetil)propan-1,3-diamonijevog pentakloromanganata(II), (H<sub>3</sub>[*N*-P-1,3-DA])[MnCl<sub>5</sub>].



Slika D17. TG/DSC krivulja pripravljenog kloromanganata(II): trietilentetraamonijevog heksakloromanganata(II), (H<sub>4</sub>TETA)[MnCl<sub>6</sub>].

## § 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Luka Rukavina

Datum rođenja: 2. rujna 1997.

Mjesto rođenja: Zagreb

### Obrazovanje

2004. – 2012. Osnovna škola braće Radić, Botinec

2012. – 2016. V. gimnazija, Zagreb

2016. – 2020. Preddiplomski sveučilišni studij Kemija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

2020. – 2024. Diplomski sveučilišni studij Kemija, grane: Analitička i Anorganska kemija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2016. – 2019. Otvoreni dan kemije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb