

UNIVERZITET U BEOGRADU
HEMIJSKI FAKULTET



Predrag G. Ristić

**Sinteza, karakterizacija, fotoluminescentna i
fotokatalitička svojstva koordinacionih
polimera Ag(I) sa ditopnim ligandima na bazi
piridina, piperazina i tiomorfolina**

doktorska disertacija

Beograd, 2022.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF CHEMISTRY



Predrag G. Ristić

**Synthesis, characterization,
photoluminescent and photocatalytic
properties of Ag(I) coordination polymers
with ditopic ligands based on pyridine,
piperazine and thiomorpholine**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2022.

Mentor

dr Tamara Todorović

vanredni profesor Univerziteta u Beogradu - Hemijskog fakulteta

Članovi komisije

dr Katarina Anđelković

redovni profesor Univerziteta u Beogradu - Hemijskog fakulteta

dr Ilija Brčeski

vanredni profesor Univerziteta u Beogradu - Hemijskog fakulteta

dr Nenad Filipović

vanredni profesor Univerziteta u Beogradu - Poljoprivrednog fakulteta

Datum odbrane: __. __. 2022. godine

Zahvalnica

Ova doktorska disertacija je urađena pri katedri za opštu i neorgansku hemiju Univerziteta u Beogradu – Hemijskog fakulteta, pod rukovodstvom dr Tamare Todorović, vanrednog profesora.

Svojoj mentorki dr Tamari Todorović dugujem zahvalnost na prenesenom znanju i brojnim idejama tokom svih godina rada u njenoj istraživačkoj grupi. Najpre Vam hvala što ste mi ukazali poverenje još od perioda volontiranja u Vašoj istraživačkoj laboratoriji pa do današnjeg dana. Hvala Vam što ste uvek očekivali mnogo i time me učili strpljenju, upornosti i odlučnosti.

Članovima komisije, dr Katarini Anđelković, redovnom profesoru Hemijskog fakulteta, dr Iliji Brčeskom, vanrednom profesoru Hemijskog fakulteta i dr Nenadu Filipoviću, vanrednom profesoru Poljoprivrednog fakulteta se najpre zahvaljujem što su prihvatili učešće u komisiji za pregled, ocenu i odbranu disertacije. Takođe, zahvaljujem se na brojnim korisnim savetima tokom pisanja ovog rada.

Dodatno se zahvaljujem dr Nenadu Filipoviću na dugogodišnjoj saradnji i brojnim savetima počev od izrade diplomskog rada pa do izrade doktorske disertacije.

dr Veljku Đokiću, višem naučnom saradniku Inovacionog centra Tehnološko-metalurškog fakulteta dugujem veliku zahvalnost što mi je omogućio da naučim i osposobim se za samostalno izvođenje fotokatalitičkih eksperimenata. Hvala na izdvojenom vremenu i prenesenom znanju.

Svojim kolegama iz laboratorije 559 (Jovani, Sanji i Pavlu) i društvu sa studija zahvaljujem se na lepim studentskim danima, korisnim savetima i pruženoj pomoći tokom svih nivoa studija.

Marici Burzan, mojoj profesorki hemije iz srednje Hemijsko-tehnološke škole u rodnom Kruševcu zahvaljujem se na neiscrpoj energiji i prenetom znanju koje mi je bilo prvi veliki stepenik na putu od njenog takmičara do doktora hemijskih nauka.

Mojoj Jovani dugujem veliku zahvalnost na ogromnoj podršci, razumevanju i velikoj ljubavi koju mi je pružila.

Na kraju, ali ne i najmanje važno, zahvaljujem se svojim roditeljima Jeleni i Goranu na neiscrpoj podršci i veri u mene tokom mog odrastanja i školovanja.

Peđa

Lista skraćenica

1	diskretan kompleks Ag(I) sa ligandom 2-piridintiocijanatom
2	koordinacioni polimer Ag(I) sa ligandom 2-piridintiocijanatom
3	koordinacioni polimer Ag(I) sa ligandom tiomorfolin-4-karbonitrilom i tetrafluoroboratom kao kontrajonom
4	koordinacioni polimer Ag(I) sa ligandom tiomorfolin-4-karbonitrilom i nitratom kao kontrajonom
5	koordinacioni polimer Ag(I) sa ligandom tiomorfolin-4-karbonitrilom i perhloratom kao kontrajonom
6	koordinacioni polimer Ag(I) sa ligandom tiomorfolin-4-karbonitrilom i ko-ligandom 1,3,5-benzentrikarboksilnom kiselinom
7	koordinacioni polimer Ag(I) sa ligandom tiomorfolin-4-karbonitrilom i ko-ligandom 1,2,4,5-benzentetrakarboksilnom kiselinom
8	koordinacioni polimer Ag(I) sa ligandom tiomorfolin-4-karbonitrilom i ko-ligandom 5-sulfosalicilnom kiselinom
9	koordinacioni polimer Ag(I) sa ligandom piperazin-1,4-dikarbonitrilom i nitratom kao kontrajonom
10	koordinacioni polimer Ag(I) sa ligandom piperazin-1,4-dikarbonitrilom i perhloratom kao kontrajonom
1D	jednodimenzionalno
2D	dvodimenzionalno
3D	trodimenzionalno
AcOEt	etil-acetat
ATR	prigušena totalna refleksija (engl. <i>Attenuated Total Reflection</i>)
CIF	kristalografski informacioni fajl (engl. <i>Crystallographic Information File</i>)

CSD	Kembrička kristalografska baza podataka (engl. <i>Cambridge Structural Database</i>)
DFT	teorija funkcionala gustine (engl. <i>Density Functional Theory</i>)
dia	oznaka dijamantske topologije
DMSO	dimetil-sulfoksid
DSC	diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (engl. <i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
DTG	diferencijalna termogravimetrija
etb	topologija jednodimenzionalnih heksagonalnih kanala
EtOH	etanol
fes	oznaka topologije FeS
FW	formulska masa (engl. <i>Formula weight</i>)
H₃SSA	5-sulfosalicilna kiselina
H₃BTC	1,3,5-benzentrikarboksilna kiselina
H₄BTEC	1,2,4,6-benzentetrakarboksilna kiselina
HOMO	najviša popunjena molekulska orbitala (engl. <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
HRMS (ESI)	masena spektrometrija visoke rezolucije (elektron-sprej jonizaciona tehnika)
HSAB	teorija tvrdih i mekih kiselina i baza (engl. <i>Hard and Soft Acids and Bases</i>)
IC	infracrvena spektroskopija
irl	oznaka topologije „Irskih merdevina” (engl. <i>Irish Ladder net</i>)
L	2-piridintiocijanat
L1	tiomorfolin-4-karbonitril
L2	piperazin-1,4-dikarbonitril
LCD	ekran na bazi tečnih kristala (engl. <i>Liquid Crystal Display</i>)
LUMO	najniža prazna molekulska orbitala (engl. <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
MB9	mordant 9 plava (engl. <i>Mordant Blue 9</i>)
MO	molekulska orbitala

MOF	metal-organska umrežena struktura (engl. <i>Metal Organic Framework</i>)
MS	masena spektrometrija
NMR	nuklearno-magnetna rezonantna spektroskopija
OLED	svetleće diode na bazi organskih materijala (engl. <i>Organic Light Emitting Diode</i>)
pcu	topologija primitivne kubne jedinične ćelije
pts	oznaka topologije PtS
QTAIM	kvantna teorija atoma u molekulu (engl. <i>Quantum Theory of Atoms In Molecules</i>)
qtz	oznaka topologije minerala kvarca
sod	oznaka topologije minerala sodalita
sra	oznaka topologije minerala SrAl ₂
TD-DFT	vremenski zavisna teorija funkcionala gustine (engl. <i>Time Dependent Density Functional Theory</i>)
TG	termogravimetrija
ths	oznaka topologije ThS
TMEDA	tetrametiletildiamin
ZIF	zeolitske imidazolske umrežene strukture (engl. <i>Zeolitic Imidazole Framework</i>)

Sinteza, karakterizacija, fotoluminescentna i fotokatalitička svojstva koordinacionih polimera Ag(I) sa ditopnim ligandima na bazi piridina, piperazina i tiomorfolina

SAŽETAK

Hemija koordinacionih polimera predstavlja multidisciplinarno polje istraživanja koje obuhvata razvoj sintetičkih strategija, ispitivanje svojstava i potencijalne primene ovih jedinjenja. Zbog svoje $4d^{10}$ elektronske konfiguracije, mogućnosti ostvarivanja koordinacionih brojeva od dva do šest, formiranja različitih koordinacionih geometrija i ostvarivanja različitih tipova interakcija, Ag(I) jon dobija na značaju u sintezi koordinacionih polimera. Strukturna raznovrsnost i specifična svojstva koordinacionih polimera Ag(I) omogućavaju širok spektar primene, npr. u katalizi, proizvodnji OLED materijala i uklanjanju polutanata iz životne sredine.

Osnovni cilj rada je sinteza i potpuna strukturna karakterizacija koordinacionih polimera Ag(I) sa odabranim ditopnim ligandima: 2-piridintiocijanatom, tiomorfolin-4-karbonitrilom i piperazin-1,4-dikarbonitrilom, kao i ko-ligandima na bazi polioksokiselina. Organski tiocijanati/nitrili koji sadrže minimum još jedan heteroatom u alkil/aril ostatku pokazuju tendenciju ka *bis*-monodentatnoj koordinaciji, što je i potvrđeno u slučaju devet od ukupno deset novosintetisanih jedinjenja. Sva sintetisana jedinjenja su strukturno okarakterisana u čvrstom agregatnom stanju. U detaljnu kristalografsku analizu uključeni su proračuni energija i distribucija intermolekulskih interakcija. Pokazano je da priroda anjona polazne soli diktira ne samo geometriju, već koordinacioni broj Ag(I) i dimenzionalnost. Distribucija, priroda i jačina intermolekulskih interakcija je takođe direktno zavisna od prirode anjona, ali i vrste ko-liganda. Rezultati termičke analize su pokazali da su koordinacioni polimeri stabilni do 150 °C, a dalji tok termičke dekompozicije je u korelaciji sa rezultatima kristalografske analize. Budući da su sintetisani koordinacioni polimeri poluprovodnici širokog opsega, ispitana je mogućnost primene kao fotokatalizatora u reakciji razgradnje azo-boje mordant 9 plava. Osam novosintetisanih koordinacionih polimera Ag(I) ima uporedivu ili veću fotokatalitičku aktivnost od standarda TiO₂. Ispitivanje mehanizma fotokatalize upotrebom hvatača aktivnih vrsta je pokazalo da se fotokatalitički procesi dešavaju posredstvom stvaranja fotoekscitovanih elektrona ili superoksidnih jona kao

reaktivnih vrsta. Najaktivniji koordinacioni polimer se može koristiti i regenerisati tri puta u sukcesivnim fotokatalitičkim ciklusima bez promene strukture. Ispitana su i fotofizička svojstva četiri koordinaciona polimera, od kojih tri sadrže ko-ligande na bazi polioksikiselina, kao i jednog predstavnika koordinacionih polimera bez ko-liganda. Rezultati su pokazali da dva koordinaciona polimera koja sadrže ko-ligand ispoljavaju fotoluminescentna svojstva, a poreklo luminescentnih svojstava je razjašnjeno pomoću DFT i TD-DFT proračuna.

Rezultati ove studije mogu doprineti kako racionalnom dizajnu novih koordinacionih polimera Ag(I), tako i proceni njihove potencijalne primene kao efikasnih fotokatalizatora i OLED materijala.

Ključne reči: srebro(I), koordinacioni polimeri, kristalografska analiza, intermolekulske interakcije, termička analiza, fotokataliza, fotoluminescencija.

Naučna oblast: Hemija

Uža naučna oblast: Opšta i neorganska hemija

Synthesis, characterization, photoluminescent and photocatalytic properties of Ag(I) coordination polymers with ditopic ligands based on pyridine, piperazine and thiomorpholine

ABSTRACT

The chemistry of coordination polymers is a multidisciplinary field of research that includes the development of synthetic strategies, testing the properties and potential applications of these compounds. Due to its $4d^{10}$ electronic configuration, the possibility of achieving coordination numbers from two to six, the formation of different coordination geometries, and the realization of different types of interactions, Ag(I) ion gained importance in the synthesis of coordination polymers. Structural diversity and specific properties of Ag(I) coordination polymers allow a wide range of applications, e.g., in catalysis, production of OLED materials, and removal of pollutants from the environment.

The primary goal of the work was the synthesis and complete structural characterization of Ag(I) coordination polymers with selected ditopic ligands: 2-pyridinthiocyanate, thiomorpholine-4-carbonitrile, and piperazine-1,4-dicarbonitrile, as well as co-ligands based on polyoxoacids. Organic thiocyanates / nitriles containing at least one more heteroatom in the alkyl / aryl residue tend to coordinate as *bis*-monodentates, which was confirmed in the case of nine out of ten newly synthesized compounds. All synthesized compounds are structurally characterized in the solid-state. The detailed crystallographic analysis includes energy calculations and distribution of intermolecular interactions. It has been shown that the nature of the anion of the starting salt dictates not only the geometry but also the Ag(I) coordination number and dimensionality. The distribution, nature, and strength of intermolecular interactions are also directly dependent on the nature of the anion and the type of co-ligand. The thermal analysis results showed that the coordination polymers are stable up to 150 °C, and the further course of thermal decomposition is correlated with the results of the crystallographic analysis. Since the synthesized coordination polymers are semiconductors of a wide range, the possibility of application as a photocatalyst in the decomposition reaction of azo-dye mordant 9 blue was investigated. Eight newly synthesized Ag(I) coordination polymers have comparable or higher photocatalytic activity than TiO₂ standard. Investigation of the mechanism of photocatalysis using active species traps has shown that photocatalytic processes occur through the formation of

photoexcited electrons or superoxide ions as reactive species. The most active coordination polymer can be used and regenerated three times in successive photocatalytic cycles without changing the structure. The photophysical properties of four coordination polymers were also examined, three of which contain polyoxy acid-based co-ligands and one representative of coordination polymers without co-ligands. The results showed that the two coordination polymers containing co-ligands exhibit photoluminescent properties, and the origin of the luminescent properties were elucidated using DFT and TD-DFT calculations.

The results of this study can contribute both to the rational design of new coordination polymers of Ag(I) and the assessment of their potential applications as efficient photocatalysts and OLED materials.

Keywords: silver(I), coordination polymers, crystallographic analysis, intermolecular interactions, thermal analysis, photocatalysis, photoluminescence.

Scientific field: Chemistry

Scientific subfield: General and Inorganic Chemistry

Sadržaj

1. UVOD	1
2. OPŠTI DEO	3
2.1. Koordinacioni polimeri	3
2.2. Metal-organske umrežene strukture (MOF-ovi)	7
2.3. Topološki opis strukture koordinacionih polimera	9
2.4. Ag(I) kompleksi: geometrija i koordinacioni brojevi.....	11
2.5. Ag(I) koordinacioni polimeri: struktura i potencijalna primena	12
2.6. Fotokatalitička svojstva Ag(I) koordinacionih polimera.....	13
2.7. Luminescentna svojstva Ag(I) koordinacionih polimera	15
2.8. Organski tiocijanati i nitrili kao ligandi u koordinacionim polimerima.....	16
2.8.1. Organski tiocijanati.....	17
2.8.2. Tiomorfolini.....	17
2.9. Ko-ligandi.....	19
3. CILJEVI	23
4. EKSPERIMENTALNI DEO	25
4.1. Materijali i metode	25
4.1.1. Supstance korišćene u sintezama.....	25
4.1.2. Elementalna analiza.....	25
4.1.3. IC spektroskopija.....	25
4.1.4. NMR spektroskopija.....	25
4.2. Sinteze liganada.....	26
4.2.1. Sinteza 2-piridintiocijanata (L)	26
4.2.2. Sinteza tiomorfolin-4-karbonitrila (L1).....	26
4.2.3. Sinteza piperazin-1,4-dikarbonitrila (L2).....	27
4.3. Sinteze kompleksa.....	27
4.3.1. Sinteza $[\text{Ag}(\text{NO}_3)(\text{L})_2]$ (1) i $[\text{Ag}(\text{ClO}_4)(\text{L})_2]_\infty$ (2)	27
4.3.2. Sinteza $\{[\text{Ag}(\text{L1})_2](\text{BF}_4)\}_\infty$ (3), $\{[\text{Ag}(\text{L1})_2]\text{NO}_3\}_\infty$ (4) i $\{[\text{Ag}(\text{L1})_2]\text{ClO}_4\}_\infty$ (5).....	28
4.3.3. Sinteza $\{[\text{Ag}(\text{H}_2\text{BTC})(\text{L1})] \times (\text{H}_3\text{BTC})\}_\infty$ (6).....	29
4.3.4. Sinteza $\{[\text{Ag}_2(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{L1})_2] \times 3,33\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ (7)	29
4.3.5. Sinteza $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{SSA})(\text{L1})]_\infty$ (8)	29
4.3.6. Sinteza $\{[\text{Ag}(\text{L2})_2]\text{NO}_3 \times \text{H}_2\text{O}\}_\infty$ (9)	30
4.3.7. Sinteza $\{[\text{Ag}(\text{L2})_2]\text{ClO}_4\}_\infty$ (10)	30

4.4. Rendgenska strukturna analiza monokristala	31
4.5. Rendgenska strukturna analiza uzoraka prahova.....	32
4.6. Računarski detalji	32
4.6.1. Konstrukcija Hiršfeldovih površina i 2D grafikona otisaka prstiju	32
4.6.2. DFT i TD-DFT proračuni	32
4.6.3. Proračuni energija intermolekulskih interakcija	33
4.6.4. Proračuni elektronske gustine za topološku analizu primenom kvantne teorije atoma u molekulu (QTAIM)	33
4.7. Termička merenja.....	33
4.8. UV/Vis difuzno-refleksiona spektroskopija	34
4.9. Fotokatalitička svojstva.....	34
4.10. Fotofizička svojstva.....	35
5. REZULTATI I DISKUSIJA	36
5.1. Sinteza i karakterizacija liganada	36
5.2. Sinteze kompleksa 1 i koordinacionih polimera 2–10	37
5.3. Infracrvena spektroskopija	38
5.4. Rendgenska strukturna analiza monokristala	40
5.4.1. Molekulske i kristalne strukture 1 i 2	40
5.4.2. Molekulske i kristalne strukture 3–5	47
5.4.3. Molekulske i kristalne strukture 6–8	51
5.4.4. Kristalne strukture 9 i 10	56
5.5. Rendgenska strukturna analiza uzoraka prahova	61
5.6. Analiza Hiršfeldovih površina i 2D pseudosimetričnih grafikona otisaka prstiju	63
5.7. Energetska distribucija intermolekulskih interakcija	67
5.7.1. Energije intermolekulskih interakcija u kristalnim strukturama 1 i 2	67
5.7.2. Interakcije –SCN grupe sa piridinskim prstenom – CSD analiza.....	74
5.7.3. Energije intermolekulskih interakcija u kristalnim strukturama 3–8	77
5.8. Termička analiza	80
5.9. Difuziono-refleksioni spektri u čvrstom agregatnom stanju	86
5.10. Fotokatalitička svojstva.....	88
5.11. Fotofizička svojstva.....	97
5.11.1. Računarska analiza porekla fotoluminescentnih svojstava 7 i 8	98
6. ZAKLJUČCI	103
7. LITERATURA	106

PRILOG	123
Biografija	141

1. UVOD

Ubrzan naučno-tehnološki razvoj je, samo u poslednjih par decenija, rezultovao multifunkcionalnim materijalima naročito u oblasti elektronike i rasterske grafike. Jedna od aktuelnih tema istraživanja predstavlja unapređenje svojstava postojećih uređaja na bazi svetlećih dioda zasnovanih na organskim materijalima (OLED, eng. *Organic Light Emitting Diode*) upotrebom novih, hibridnih organsko-neorganskih materijala, kakve predstavljaju koordinacioni polimeri. Ekрани bazirani na OLED tehnologiji pružaju daleko veći odnos kontrasta, veću skalu boja i uglove gledanja u poređenju sa ekranima zasnovanim na tehnologiji tečnih kristala (LCD, engl. *Liquid Crystal Display*). Počev od diverziteta na molekulskom nivou (koordinacioni brojevi i geometrije), preko fizičkih svojstava (stabilnost na vazduhu i povišenim temperaturama), opravdano je ispitivanje koordinacionih polimera kao novih materijala za primenu u OLED tehnologiji. Zbog svojih poznatih fotohemijskih svojstava, Ag(I) jon je pogodan centralni metalni jon, a uz pogodan izbor liganada i ko-liganada koji su bogati konjugovanim vezama, može se postići sinergijski efekat.

Paralelno tehnološkom razvoju, razvoj tekstilne industrije i industrije hrane, pored željenih gotovih proizvoda, sa sobom nosi i opasnosti po životnu sredinu u pogledu tretiranja hemijskog otpada koji nastaje u velikim količinama. Organske boje, koje se naširoko koriste za bojenje tekstila i određene vrste hrane, često završavaju u prirodnim vodotokovima i kao takve predstavljaju opasnost po životnu sredinu. Upravljanje otpadom treba izvesti na način kojim se obezbeđuje najmanji rizik za celokupni ekosistem, uz dovoljnu efikasnost smanjenja zagađenja koje hemijski otpad može proizvesti. S tog aspekta, heterogena fotokataliza predstavlja jednu od metoda izbora za ireverzibilno uklanjanje organskih boja (polutanata) iz vodene sredine koje vode poreklo iz tekstilne industrije i industrije hrane. Zbog svoje velike hemijske stabilnosti i veoma male rastvorljivosti u većini poznatih rastvarača, koordinacioni polimeri predstavljaju odlične kandidate za ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti. Upotreba solarne energije, fotokatalizatora na bazi spršenog koordinacionog polimera velike dodirne površine koji se lako uklanja iz vodenog medijuma, kao i mogućnosti višestruke upotrebe u sukcesivnim fotokatalitičkim ciklusima opravdava isplativost testiranja ovih jedinjenja u svrhu bioremedijacije.

Imajući u vidu dvojaku mogućnost primene, tema ove doktorske disertacije su istraživanja usmerena ka sintezi novih Ag(I) koordinacionih polimera različite dimenzionalnosti, njihova detaljna karakterizacija u čvrstom agregatnom stanju, kao i ispitivanje njihovih fotokatalitičkih i fotoluminescentnih svojstava. Kao ligandi su odabrani derivati piridina, tiomorfolina i piperazina (2-

piridintiocijanat, tiomorfolin-4-karbonitril i piperazin-1,4-dikarbonitril), koji zbog svoje pogodne distribucije donorskih atoma pokazuju tendenciju ka građenju koordinacionih polimera. S druge strane, kao ko-ligandi su korišćena komercijalno dostupna jedinjenja na bazi polioksokiselina.

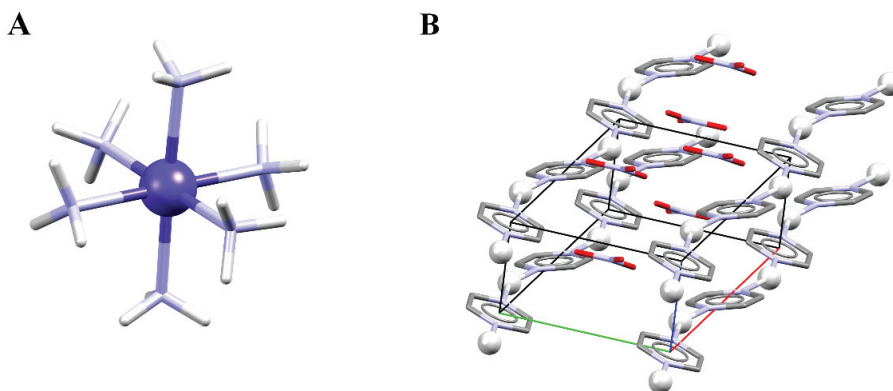
Ovaj rad se nadalje sastoji iz pet delova:

- U **Opštem delu** je dat pregled literature u kome su opisane osnovne karakteristike koordinacionih polimera. Prikazana je strukturna raznovrsnost i potencijalna primena Ag(I) koordinacionih polimera. Opisana je topološka karakterizacija i interpretacija fenomena interpenetracije. Takođe, napravljen je osvrt na podskupove trodimenzionalnih (3D) koordinacionih polimera: metal-organske umrežene strukture (MOF, engl. *Metal-organic frameworks*) i zeolitske imidazolske umrežene strukture (engl. *Zeolitic Imidazole Framework*). Opisana je njihova strukturna raznolikost i primena.
- U **Ciljevima** je dat opis opšteg naučnog cilja studije, kao i nekoliko specifičnih ciljeva koji su postavljeni.
- U **Eksperimentalnom delu** su opisane sinteze Ag(I) koordinacionih polimera i detaljno su opisane tehnike i metode koje su korišćene za strukturnu karakterizaciju, proračune i ispitivanje potencijalne primene.
- U okviru **Rezultata i diskusije** predstavljeni su rezultati detaljne kristalografske analize sintetisanih koordinacionih polimera, njihova karakterizacija u čvrstom stanju, kao i rezultati ispitivanja fotokatalitičke i fotoluminescentne aktivnosti.
- U odeljku **Zaključci** je dat pregled najvažnijih rezultata ostvarenih tokom izrade ove doktorske disertacije.

2. OPŠTI DEO

2.1. Koordinacioni polimeri

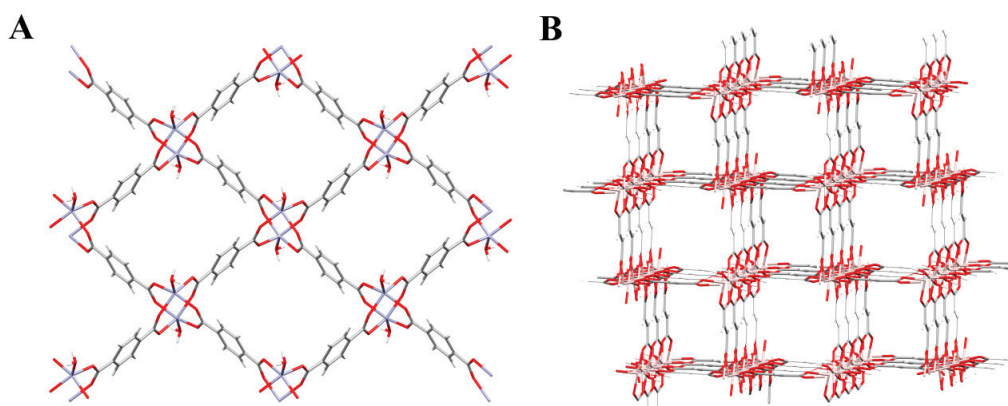
Pod koordinacionim jedinjenjem podrazumeva se jonski ili neutralni entitet koji se sastoji od centralnog atoma ili jona (najčešće metala) za koji je koordinativno-kovalentnom vezom povezan ligand preko ligatorskih atoma ili jona. Koordinaciono jedinjenje koje sadrži ponavljajuće, međusobno povezane koordinacione entitete uzrokovane strukturom liganada naziva se **koordinacioni polimer**. Termin koordinacioni polimer se prvi put pominje šezdesetih godina prošlog veka kada je ustanovljeno da i neorganska jedinjenja mogu imati polimernu strukturu, dok je moderna hemija koordinacionih polimera ustanovljena 30 godina kasnije, kada je ova vrsta jedinjenja nazvana hibridnim neorgansko-organskim materijalima [1]. Time su iz ove klase jednoznačno isključena neorganska jedinjenja poput oksida, halogenida, sulfida i drugih jednostavnih binarnih jedinjenja. Hemija koordinacionih polimera predstavlja rastuće, multidisciplinarno polje istraživanja koje obuhvata sintetičke strategije, svojstva i ispitivanja potencijalne primene ovih jedinjenja. Prilikom izgradnje koordinacionih polimera, koordinacioni entiteti se povezuju u beskonačne nizove (Slika 1).



Slika 1. Primer strukture diskretnog koordinacionog jedinjenja (A) i beskonačnih lanaca u kristalnoj strukturi koordinacionog polimera (B).

Kako se prilikom koordinacije uspostavlja jaka veza i formira složena arhitektura kristalnog pakovanja, reakcije sinteze koordinacionih polimera su gotovo ireverzibilne. Prema zvaničnoj IUPAC definiciji koordinacioni polimeri se definišu kao jednodimenzionalni (1D) [2], međutim ukoliko se dva ili više pojedinačnih lanaca povezuju unakrsnim vezama (petljama ili spiro-vezama)

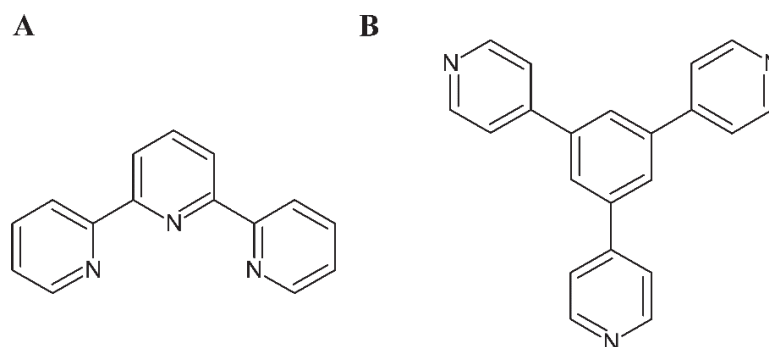
ili se koordinaciono jedinjenje proteže kroz koordinacione entitete tako da nastaje dvodimenzionalna (2D) ili 3D struktura, onda se takva struktura naziva koordinaciona mreža (Slika 2) [3].



Slika 2. Primer 2D (A) i 3D (B) koordinacione mreže.

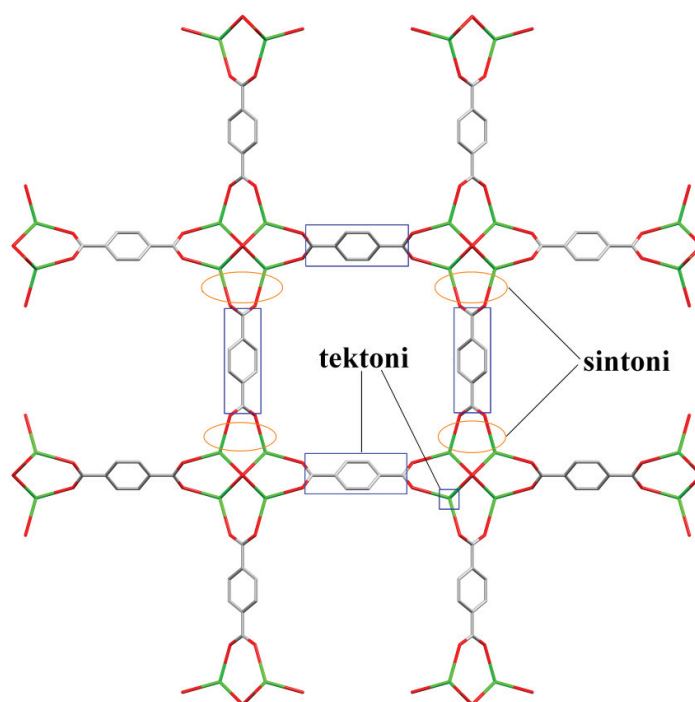
Kristalno pakovanje diskretnih koordinacionih jedinjenja zasniva se na klasičnim i neklasičnim vodoničnim interakcijama, kao i na nekim specifičnim kontaktima koji uključuju i jone metala, dok u slučaju 3D koordinacionih polimera ove interakcije mogu, ali ne moraju da postoje. Ukoliko se radi o 3D koordinacionom polimeru može se desiti da se ne ostvari nijedna interakcija u kristalnoj strukturi već da postoje samo koordinativno-kovalentne veze. Na kristalnu strukturu i dimenzionalnost koordinacionih polimera utiču razni faktori, od kojih su najznačajniji funkcionalnost liganda i sposobnost ostvarivanja različitih koordinacionih brojeva jona ili atoma metala čime se postiže ciljano podešavanje veličine pora i određivanje potencijalne specifične primene ovih jedinjenja [4]. Postojanje rigidne arhitekture koordinacionih polimera iziskuje posebne načine sinteze i uslove kristalizacije, koji često znaju biti agresivniji i vremenski zahtevniji, za razliku od onih kod diskretnih kompleksa. U zavisnosti od odabira metode sinteze (klasična sinteza uz refluks, solvotermalna, mikrotalasna, sonohemijska, mehanohemijska i elektrohemijaska sinteza) temperatura reakcione smeše se kreće od sobne do 200 °C, dok pritisak može biti atmosferski ili pak nekoliko puta povišen. Zajednička karakteristika većine liganada korišćenih za sintezu koordinacionih polimera je postojanje minimum dva divergentna mesta za koordinaciju, kao i njihova rigidnost odnosno fleksibilnost. Postojanje konvergentnih mesta za koordinaciju dovešće do formiranja

helatnih prstenova što će dalje rezultovati sintezom metalosupramolekula umesto koordinacionog polimera (Slika 3.)



Slika 3. Ligand sa konvergentnim (A) i divergentnim (B) koordinacionim mestima.

Istraživanje i razumevanje intermolekulskih interakcija ubrzalo je razvoj kristalnog inženjeringa tumačenjem poznatih kristalnih struktura i zakonitosti kojom molekuli međusobno interaguju. Na ovaj način omogućeno je predviđanje i dizajniranje novih materijala za različite namene. Gradivni blokovi koji se koriste za stvaranje strukture u terminologiji kristalnog inženjeringa se nazivaju **tektoni**, dok međumolekulske interakcije, koje usmeravaju način pakovanja tektona, predstavljaju supramolekulske **sintone**. U slučaju koordinacionih polimera tektonima se smatraju joni metala i ligandi, dok su glavni sintoni koordinacione veze, a pored njih i vodonične i van der Valsove interakcije (Slika 4). Izučavanje hemijskih informacija konzerviranih u tektonima (položaj i interakcije koje ostvaruje jon metala ili funkcionalne grupe liganada) predstavlja osnovu planiranja sinteze novih koordinacionih polimera. Generalno, intermolekulske interakcije mogu biti anizotropne (klasične i neklasične vodonične interakcije) i da kao takve učestvuju u molekulskom prepoznavanju, ili izotropne (van der Valsove interakcije), tj. slabije interakcije koje se ostvaruju tokom procesa nukleacije, a koje u sumi, zbog velike brojnosti preovladavaju i dominantnije utiču na kristalno pakovanje.

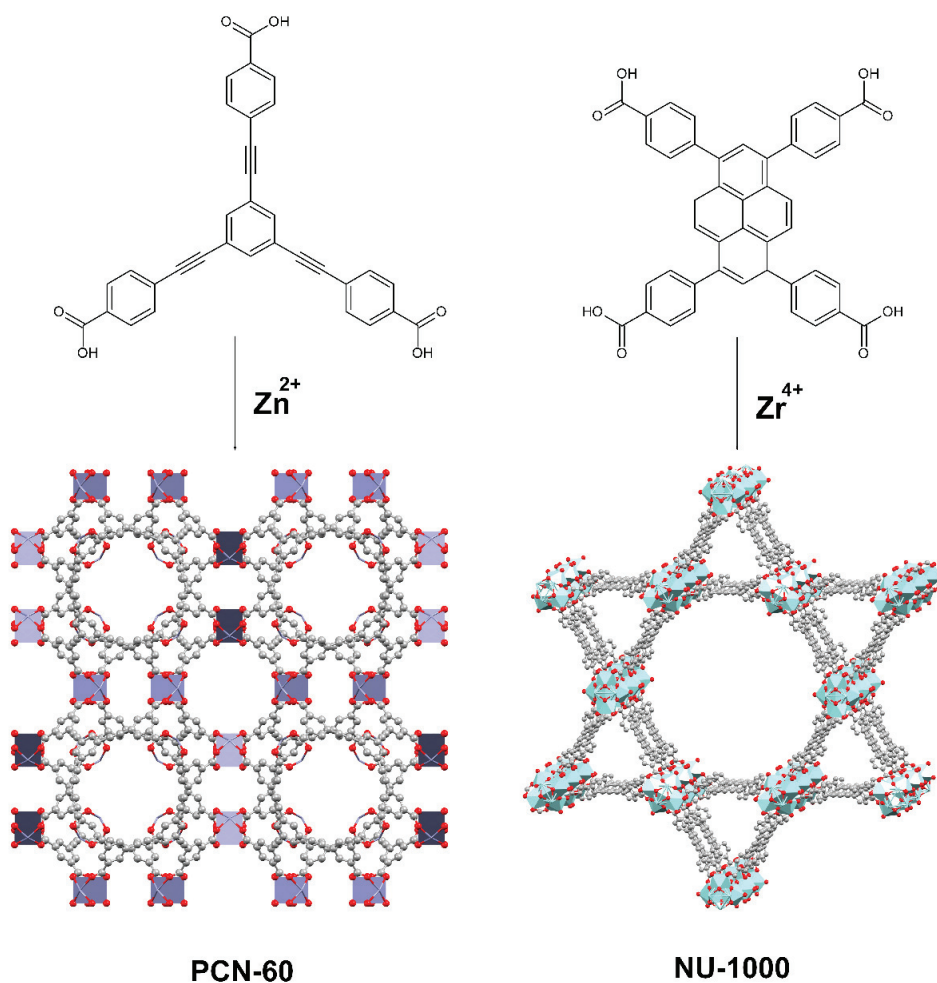


Slika 4. Prikaz tektona i sintona, gradivnih jedinica koordinacionih polimera.

Budući da koordinacioni polimeri postoje samo u čvrstom agregatnom stanju, za razliku od diskretnih koordinacionih jedinjenja koja strukturu mogu zadržavati i u rastvoru, značaj razvoja istraživanja hemije koordinacionih polimera direktno se reflektuje na razvoj kristalnog inženjeringa, supramolekulske hemije i hemije materijala. Činjenica da postoje samo u čvrstom agregatnom stanju donekle ograničava primenu ovih jedinjenja zbog male rastvorljivosti (npr. u biološkim eksperimentima), a takođe je ograničen broj i tip metoda koje se mogu primeniti za njihovu strukturnu karakterizaciju. Od metoda karakterizacija najčešće se koriste nedestruktivne metode kao što je infracrvena (IC) spektroskopija, rendgenska strukturna analiza monokristala i praha i skenirajuća elektronska mikroskopija. Od destruktivnih metoda analize, u upotrebi je elementalna analiza koja se koristi za proveru čistoće i kvantitativnog sastava, kao i termogravimetrijska analiza najčešće kuplovana sa masenom spektrometrijom. U zavisnosti od specifične primene koordinacionih polimera mogu se koristiti i dodatne metode karakterizacije kao što je nuklearno-magnetna rezonantna (NMR) spektroskopija u čvrstom stanju, za praćenje apsorpcije i desorpcije gasova, pri čemu neretko treba koristiti nestandardne frekvencije kako bi se povećala osetljivost.

2.2. Metal-organske umrežene strukture (MOF-ovi)

Kao posebna klasa 3D koordinacionih polimera, u poslednjih 20 godina ističe se nova vrsta neorganskih materijala na bazi MOF-ova [4,5]. Glavna karakteristika MOF-ova je njihova strukturna raznovrsnost i visoka poroznost koja je rezultat pažljivog odabira liganada, kao i upotrebe različitih jona metala tokom sinteze. Donekle, nije pogrešno reći da su MOF-ovi nastali po ugledu na zeolite, prirodne visokoporozne materijale, ali zbog svoje strukturne kompleksnosti i raznovrsnosti MOF-ovi daleko prednjače u odnosu na zeolite. Činjenicu da se MOF-ovi zaista intenzivno proučavaju potvrđuju statistički podaci gde je MOF podskup kristalnih struktura Kembričke kristalografske banke podataka (CSD, engl. *Cambridge Crystallographic Databank*) 2017. godine sadržao 70.000, a krajem 2021. godine sadrži gotovo 105.000 kristalnih struktura [6]. U proseku se ovom podskupu mesečno doda 750 novih kristalnih struktura. Ova količina i propagacija kristalnih struktura MOF-ova svakodnevno pomera granice hemije materijala, ali i računarske hemije i organske sinteze. Računarskim metodama se može predvideti najpovoljnija struktura MOF-a za određenu primenu, čime se veoma efikasno koreliše odnos strukture i svojstava, što predstavlja putokaz za racionalni dizajn liganada i sintezu MOF-ova. Ligandi se dizajniraju tako da imaju što veću simetriju i negativno naelektrisane funkcionalne grupe, kako bi se formirale jake metal-ligand veze. Najčešće se koriste ditopni, tritopni, tetratopni, heksatopni i oktatopni ligandi koji su izgrađeni iz tri jedinice: osnovne, produžujuće i vezujuće. Postupcima organske sinteze, tj. transformacijom postojećih i sintezom novih liganada, omogućena je sinteza velikog broja različitih MOF-ova pri čemu se pažljivim odabirom tektona postiže ciljano poroznost MOF-a (Slika 5).



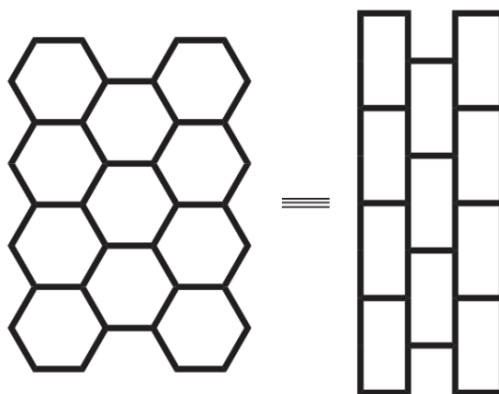
Slika 5. Primer tritopnog i tetratopnog liganda korišćenih u sintezi MOF-ova na bazi Zn^{2+} (**PCN-60**) i Zr^{4+} (**NU-1000**).

Kako se prilikom koordinacije uspostavlja jaka veza, reakcije su gotovo ireverzibilne što rezultuje smanjenjem kvaliteta proizvoda i povećanjem amornosti, pa su stoga sinteze MOF-ova često praćene dodatkom modulatora. Modulator je mali molekul koji zauzima koordinaciono mesto na centralnom jonu metala pa se reakcije dešavaju sporije, čime se omogućava smanjivanje grešaka i povećanje kvaliteta proizvoda u smislu kristaličnosti. Najčešće korišćeni modulatori su rastvarači voda i metanol, dok ulogu modulatora mogu imati i amonijak, hlorovodonik i drugi.

2.3. Topološki opis strukture koordinacionih polimera

Topologija, kao jedna od najmlađih grana matematike, predstavlja veoma koristan alat koji olakšava razumevanje topološki složenih prostora, kakve predstavljaju kristalne strukture koordinacionih polimera. Pomoću ovog matematičkog alata kristalne strukture se mogu redukovati na nivo mreže i opisati pomoću tzv. „čvorova i veza” [7]. Pojam mreža je čisto topološki pojam i u ovom slučaju se razlikuje od analognog geometrijskog pojma. Pojam čvor se u najvećem broju slučajeva odnosi na jon metala, mada se čvorom mogu smatrati klasteri atoma, sam ligand ili jon metala i ligand zajedno, ukoliko se razmatra topologija nekog heteropolinuklearnog kompleksa. Povezanost čvora se može veoma razlikovati od lokalne hemijske geometrije u kristalnoj strukturi. Pod pojmom „ivica“ podrazumeva se ligand.

Pod mrežom se podrazumeva polimerna kolekcija međusobno povezanih čvorova, pri čemu svaka veza povezuje dva čvora, a svaki čvor je povezan sa minimum tri susedna čvora (Slika 6). Mreže mogu biti 1–3D.



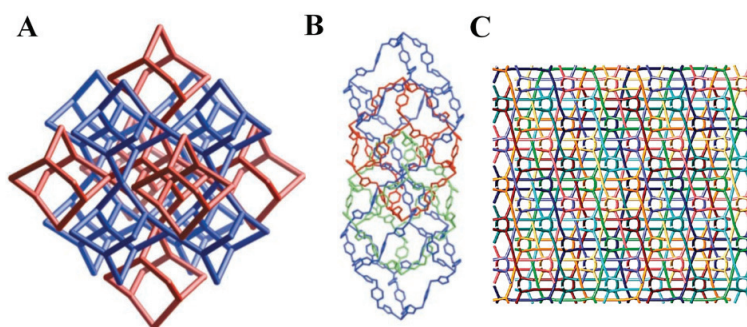
Slika 6. Prikaz geometrijski različitih, ali topološki istih mreža.

U slučaju mreža prikazanih na Slici 6, svaki čvor je povezan sa tri susedna čvora, iako je u jednom slučaju geometrija oko čvora trigonalna (Slika 6, levo), dok je u drugom slučaju oblika slova T (Slika 6, desno). Ipak, ove mreže se smatraju topološki identičnim iz razloga što se distorgovanjem jedne od njih može dobiti druga, bez raskidanja veza između čvorova. Na taj način se geometrijski različite kristalne strukture mogu smatrati topološki identičnim.

Ovakav matematički aparat nosi sa sobom posebnu vrstu nomenklature mrežnih topologija koja je u direktnoj vezi sa hemijskom logikom koja stoji iza kristalne strukture posmatranog koordinacionog polimera. Nomenklatura mrežnih topologija koristi tri slova koda koja opisuju

mrežu jedne kristalne strukture, pri čemu mreža nastaje dekonstrukcijom kristalne strukture. Tako npr., kristalna struktura dijamanta se topološki označava kao **dia**, struktura minerala sodalita kao **sod**, a kvarca kao **qtz** itd. Pored slovnih, u upotrebi su i brojčane oznake (Šlefijeva notacija) koje se koriste za opisivanje pravilnih poliedara, pri čemu je matematički zapis notacije u obliku $\{p,q,r,\dots\}$. Prvo slovo p predstavlja p -stranični mnogougao koji postoji u poliedru. Tako npr., jednakostranični trougao bi Šlefijevom notacijom bio označen kao $\{3\}$, kvadrat kao $\{4\}$, pravilni petougao kao $\{5\}$ itd. Drugo slovo q označava koliko poligona se sastaje na svakom čvoru jednog poliedra. Tako bi pravilan tetraedar imao topološku oznaku $\{3,3\}$, pravilan oktaedar $\{3,4\}$, kocka $\{4,3\}$ itd. Treće slovo r označava broj poliedara koji se dodiruju na svakoj ivici jedinične ćelije. Tako npr., u kristalnoj strukturi NaCl, svaka jedinična ćelija (kocka) je u kontaktu sa još tri susedne kocke preko jedne svoje ivice pa bi pun topološki opis bio prikazan kao $\{4,3,4\}$. Treba napomenuti da, pored pomenutih, postoji još nekoliko vrsta notacija topoloških mreža, ali je preporuka da se 2D i 3D periodične mreže notiraju upotrebom Šlaflijeve notacije ili troslovnog koda [7]. Sistematičan prikaz notacije mrežnih topologija je dostupan na internetu.¹

Interesantan fenomen koji se može javiti u kristalnim strukturama koordinacionih polimera je **interpenetracija**. Ovaj fenomen se javlja kada se kristalna struktura sastoji od dve ili više mreža koje su delimično isprepletane na molekulskoj skali, ali nisu međusobno povezane kovalentnim vezama i ne mogu se razdvojiti osim ako se ne raskinu hemijske veze (Slika 7). U zavisnosti od broja mreža koje se međusobno prepliću, koristi se terminološki opis kao npr: interpenetracija drugog, trećeg, četvrtog reda, itd.



Slika 7. Prikaz interpenetracije drugog (A), trećeg (B) i 27. reda (C). Preuzeto iz [8,9].

¹ *Reticular Chemistry Structure Resource*, <http://rcsr.anu.edu.au/>

Povećanje broja interpenetrirajućih mreža se direktno odražava na smanjenje veličine pora koje postoje u kristalnim strukturama i na taj način se dodatno ograničava primena koordinacionih polimera (npr. za skladištenje ili uklanjanje gasova). Trenutno je svetski rekord u broju interpenetrirajućih mreža 54 [9].

Uvođenjem topologije u hemiju koordinacionih polimera postiže se jednostavnije označavanje koordinacionih polimera, pojednostavljivanje i lakša interpretacija njihove kristalne strukture i, verovatno ono najvažnije, racionalni dizajn koordinacionih polimera [4]. Racionalni dizajn i predviđanje topoloških karakteristika kristalnih struktura materijala zasnovanih na koordinacionim polimerima predstavlja veliki izazov, budući da se ovakav način planiranja sinteze umnogome razlikuje od organske retrosinteze. Naime, strukturni integritet i rigidnost gradivnih blokova kristalne strukture koordinacionog polimera ostaje nepromenjen tokom čitavog procesa izgradnje kristalne strukture. Ovakav način dizajna poznat je pod nazivom **retikularna sinteza** i može se smatrati podvrstom kristalnog inženjeringa. Takođe, sinteze srodnih materijala, koji imaju istu topologiju kao osnovni materijal, predmet je **izoretikularne sinteze**. Nažalost, fenomen interpenetracije se gotovo ne može predvideti i planirati prilikom sinteze, ali takva pojava nije neočekivana budući da u kristalografiji važe principi najgušćeg pakovanja i ostvarivanja maksimalnog broja interakcija.

2.4. Ag(I) kompleksi: geometrija i koordinacioni brojevi

Srebro je element 11. grupe i pete periode Periodnog sistema elemenata. Zbog svoje elektronske konfiguracije i jonskog radijusa, koji je vrlo blizak jonskom radijusu katjona Na^+ (1,14 Å za Ag^+ ; 1,13 Å za Na^+), često se smatra katjonom pseudoalkalnog metala [4]. U prilog tome ide i činjenica da AgCl kristališe u halitnom tipu strukture, sa dimenzijom stranice jedinične ćelije $a = 5,549 \text{ Å}$ ($a_{\text{NaCl}} = 5,639 \text{ Å}$). S druge strane, neka fizička svojstva halogenida srebra i natrijuma se drastično razlikuju. Najveća razlika postoji u rastvorljivosti [$R(\text{AgCl}) = 1,88 \cdot 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$; $R(\text{NaCl}) = 358 \text{ g L}^{-1}$; podaci dati za temperaturu od 25°C] i interakciji sa svetlošću, tj. dobro poznatoj fotodestrukciji kojoj podleže AgCl .

Koordinaciona hemija srebra je znatno složenija i raznovrsnija od koordinacione hemije alkalnih metala. Postoji veliki broj kompleksnih soli koje kao katjon sadrže $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ što ide u

prilog teoriji tvrdih i mekih kiselina i baza (HSAB, engl. *Hard and Soft Acids and Bases*) kojom se može potvrditi afinitet Ag^+ katjona ka *N*-ligatorskim atomima [10]. Najčešći koordinacioni broj $\text{Ag}(\text{I})$ je 2, nešto ređe 3 ili 4, ali postoje slučajevi diskretnih kompleksa srebra sa 2,6-(piridil)-iminodiadamantanom i 2,6-(piridil)-iminoditriazaadamantanom u kojima su ostvareni koordinacioni brojevi 5 i 6, redom [11]. Mali broj kompleksa $\text{Ag}(\text{I})$ sa koordinacionim brojem većim od 4 rezultat je nedostatka stereohemijskih preferencija povezanih sa elektronskom konfiguracijom d^{10} . U kompleksu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{ClO}_4$, kompleksni katjon $[\text{H}_3\text{N}-\text{Ag}-\text{NH}_3]^+$ je linearne geometrije i na povišenoj i na sniženoj temperaturi, pri čemu $\text{Ag}-\text{N}$ rastojanje iznosi 2,14 Å na 170 K. U kristalnoj strukturi, katjoni su spakovani tako da su ostvareni najkraći $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ kontakti (3,02 Å) koji su po vrednosti duži od $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ kontakata koji postoje u metalnom srebru (2,889 Å), ali kraći u odnosu na zbir van der Valsovih poluprečnika (3,440 Å). Ovako kratka rastojanja zaslužna su za vezivne $d^{10}-d^{10}$ interakcije koje su energetski reda veličine slabih vodoničnih interakcija i koje se nazivaju **argentofilne interakcije**. Znatno kraća $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ rastojanja sreću se u ograničenim sistemima, pri čemu je najinteresantniji primer dimerna struktura srebro-acetata u kome se $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ rastojanja kreću u opsegu od 2,79 do 2,81 Å [4].

2.5. $\text{Ag}(\text{I})$ koordinacioni polimeri: struktura i potencijalna primena

Postoji nekoliko razloga koji opravdavaju izbor srebra kao centralnog jona metala u koordinacionim polimerima. Analizom kristalnih struktura deponovanih u CSD ustanovljeno je da 8% svih koordinacionih polimera (1–3D) u MOF podskupu predstavljaju $\text{Ag}(\text{I})$ koordinacioni polimeri [12]. Zbog $4d^{10}$ elektronske konfiguracije, mogućnosti ostvarivanja koordinacionih brojeva od 2 do 6, formiranja različitih koordinacionih geometrija (od linearne do oktaedarske) i ostvarivanja različitih tipova interakcija ($\text{Ag}\cdots\text{ligand}$, $\text{Ag}\cdots\pi$, $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$, $\text{Ag}\cdots\text{C}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$, $\pi-\pi$, klasične vodonične interakcije), $\text{Ag}(\text{I})$ jon dobija na značaju u sintezi koordinacionih polimera [13–15]. Dodatno, postoje i primeri koordinacionih polimera $\text{Ag}(\text{I})$ sa koordinacionim brojevima većim od 6 [16,17]. Međutim, kristalne strukture $\text{Ag}(\text{I})$ koordinacionih polimera veoma zavise od prirode anjona polazne soli srebra [18–22]. U slučaju 1D $\text{Ag}(\text{I})$ koordinacionih polimera najpoznatiji tipovi struktura su linearna, cikcak, helikoidna struktura, struktura „merdevina” i tuba [23], dok su strukture 2D i 3D polimera veoma raznovrsne. Najzastupljenija topologija 1D $\text{Ag}(\text{I})$ koordinacionih polimera je tzv. „trakasta”, dok neki 2D koordinacioni polimeri $\text{Ag}(\text{I})$ imaju **sql**, **hcb**, i **fes** topologiju [24–28], a 3D **pcu**, **ths**, **pts**, **sra**, i **irl** topologiju [29–33].

Strukturna raznovrsnost i svojstva koordinacionih polimera Ag(I) omogućavaju širok spektar primene, npr. u dostavi lekova, skladištenju gasova, katalizi, luminescenciji, redoks-aktivnim materijalima za ugljenične elektrode i uklanjanje polutanata iz životne sredine [34–37]. Pored primene u hemiji materijala, pokazuju i potencijal za primenu kao antibakterijski agensi [38,39].

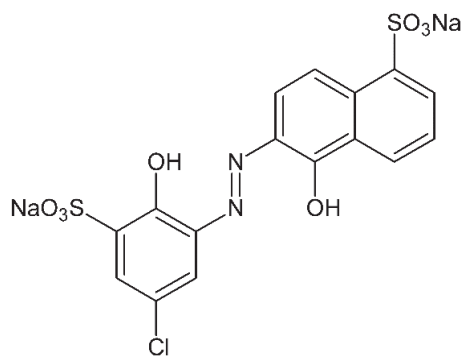
2.6. Fotokatalitička svojstva Ag(I) koordinacionih polimera

Sa aspekta očuvanja životne sredine, fotokataliza je jedna od najobećavajućih tehnologija za uklanjanje zagađujućih supstanci iz vodene sredine koje vode poreklo iz tekstilne industrije i industrije hrane. Azo-boje predstavljaju najzastupljeniju grupu sintetičkih boja koje sa udelom od 60 do 70% od više od 10.000 boja koje se koriste u tekstilnoj industriji. Štaviše, azo-boje se često nalaze u papiru, proizvodima od kože, prehrambenoj i kozmetičkoj industriji [40]. Strukturno, azo-boje sadrže jednu ili više azo grupa ($-N=N-$) povezanih sa aromatičnim sp^2 -hibridizovanim C atomima [41]. Uzimajući u obzir da neke od ovih boja mogu biti veoma toksične i mutagene [42,43], važno je razviti efikasne tehnike za njihovu uspešnu degradaciju i uklanjanje iz industrijskih otpadnih voda. Uklanjanje ovih supstanci iz vode predstavlja veliki izazov zbog pronalaska fotokatalizatora koji će imati veliku hemijsku stabilnost, a ujedno malu biorazgradivost pod uticajem vodenog ekosistema. Veliki značaj ove tehnologije ogleda se u korišćenju solarne energije kao neiscrpnog energetskog izvora i fotokatalizatora na bazi jedinjenja koji sadrže netoksične jone metala. U laboratorijskim uslovima, izbor odgovarajućeg izvora svetlosti zavisi od tipa fotokatalizatora koji se primenjuje. Verovatno je najkorišćeniji fotokatalizator TiO_2 visoke čistoće (Degussa P25 nanoprah, $\geq 99,5\%$) koji ispoljava fotokatalitičku aktivnost pod UV svetlom talasne dužine 370–415 nm. Razlog za široku upotrebu Degussa P25 kao fotokatalizatora leži u njegovoj netoksičnosti, velikoj oksidacionoj moći i dugoročnoj fotostabilnosti. Vidljiva svetlost se takođe može koristiti u svrhu ekscitacije, ali problem predstavlja pronalaženje pogodnog fotokatalizatora koji apsorbuje svetlost u tom opsegu talasnih dužina. Reakcije molekula boje na površini TiO_2 kao fotokatalizatora se, prema proizvodima fotokatalize, mogu svrstati u reakcije fotodekolorizacije [44–46], fotodegradacije [47–49] i fotomineralizacije [50–52]. Fotodekolorizacija podrazumeva jednostavnu reakciju fotooksidacije ili fotoredukcije, pri čemu molekuli boje mogu reverzibilno menjati oblik. Fotodegradacija predstavlja razgradnju molekula boje do stabilnih proizvoda i predstavlja ireverzibilan proces. Fotomineralizacija podrazumeva agresivniju degradaciju boje pod uticajem fotokatalizatora do CO_2 , H_2O , N_2 , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} itd. TiO_2 je prah bele boje, poluprovodnik širokog opsega (3,0–3,2 eV). Treba

napomenuti da njegova upotreba nije neograničena, budući da apsorbuje samo 3–4 % opsega talasnih dužina Sunčevog zračenja koji spada u UV-oblast. Od tri najpoznatija polimorfa TiO₂ (anatas, rutil i brukit), u svrhu fotokatalize često se koristi smeša anatasa i rutila budući da je anatas fotokatalitički aktivan polimorf, dok rutil nadoknađuje termodinamičku stabilnost. U cilju ispitivanja mehanizma razgradnje boje pod uticajem fotokatalizatora koriste se tzv. „hvatači” aktivnih vrsta (radikala). Kao hvatači aktivnih vrsta najčešće se koriste etanol (za •OH radikale), benzohinon (za •O₂⁻ radikale) i amonijum-oksalat (za tzv. rupe, engl. *holes*, h⁺).

Pored TiO₂, pokazalo se da su poluprovodnici na bazi Ag(I), kao što su Ag₂O, Ag₃PO₄, Ag₃AsO₄, itd., efikasni u fotokatalizi [53–55]. Međutim, nisko ležeća hibridizovana 5s–5s stanja i/ili 5s/5p–4d stanja srebra u pomenutim vrstama, koja se nalaze u minimumu provodne trake, olakšavaju redukciju Ag(I) iz kristalne rešetke što dovodi do visokog nivoa tzv. fotocurenja [53,54]. Pored toga, mala površina i stabilnost sprečavaju široku upotrebu ovih jednostavnih jedinjenja u fotokatalitičke svrhe [53,56]. Koordinacioni polimeri Ag(I) sa odgovarajućim organskim ligandima mogu pružiti alternativnu strategiju za dizajniranje visoko aktivnih fotokatalitičkih materijala. Pogodan izbor bidentatnih liganada bi trebalo da dovede do poboljšane stabilnosti Ag(I) u odnosu na redukciju. Prednost upotrebe sprasjenih, slabo rastvornih Ag(I) koordinacionih polimera se ogleda u velikoj specifičnoj površini, njihovom jednostavnom uklanjanju iz heterogenog katalitičkog procesa, kao i mogućnosti njihove višestruke upotrebe [57,58]. Ovaj pristup je korišćen za sintezu Ag(I) koordinacionih polimera sa poboljšanim fotohemijskim svojstvima. Tako npr. koordinacioni polimer Ag(I) i *p*-ftalne kiseline pokazuje fotokatalitičku aktivnost u procesu razgradnje tartrazina, rodamina B i 2,4-dihlorfenola [59]. Fotokatalitički mehanizam podrazumeva generisanje h⁺ i slobodnih hidroksilnih radikala poreklom iz vode, koji su u stanju da oksiduju navedena organska jedinjenja. Koordinacioni polimer Ag(I) i 1,3-bis(3,5-dikarboksilfenoksi)benzena pokazuje odličnu efikasnost u razgradnji metil oranža, rodamina B, metilenskog plavog i osnovne zelene boje mehanizmom koji podrazumeva generisanje hidroksil radikala i superoksid radikal anjona [60].

Mordant 9 plava (MB9, engl. *Mordant 9 Blue*) predstavlja azo-boju koja se veoma često upotrebljava u tekstilnoj industriji (Slika 8).



Slika 8. Strukturna formula boje MB9.

Budući da MB9 nije klasifikovana kao supstanca opasna po zdravlje prema OSHA 29 CFR 1910.1200 standardu,² ova azo-boja se često koristi kao model sistem za ispitivanje fotokatalitičkih svojstava novosintetisanih jedinjenja.

2.7. Luminescentna svojstva Ag(I) koordinacionih polimera

Fenomen luminescencije je dobro poznat. Nakon izlaganja supstanci upadnoj svetlosti dolazi do apsorpcije fotona nakon čega se molekul prevodi iz osnovnog u pobuđeno stanje. Molekul ostaje u pobuđenom stanju u određenom vremenskom intervalu koji je reda veličine 10^{-7} – 10^{-9} s, nakon čega se vraća u osnovno stanje. Povratak u osnovno stanje praćen je oslobađanjem viška energije u obliku luminiscentne svetlosti, koja se po talasnoj dužini razlikuje od upadnog svetlosnog snopa. Za razliku od tečnosti i gasova, kod kojih emisija svetlosti trenutno prestaje nakon uklanjanja primarnog izvora svetlosti, kod čvrstih supstanci emisija svetlosti može trajati nekoliko sekundi, minuta pa čak i časova. S obzirom na to da su koordinacioni polimeri veoma slabo rastvorni u većini poznatih rastvarača, postaju odlični kandidati za ispitivanje fotoluminescentnih svojstava. Šansa za pojavu ovog fenomena postaje veća ukoliko su ligandi bogati π -elektronima i ukoliko su mogući intraligand ili ligand-metal (i metal-ligand) prelazi. U literaturi su poznati primeri Ag(I) koordinacionih polimera sa izraženim luminescentnim svojstvima koja omogućavaju potencijalnu primenu kao materijala za izradu ekrana elektronskih uređaja i fotosenzora [61]. Na primer, koordinacioni polimeri Ag(I) na bazi bis(benzo-

² *Occupational Safety and Health Administration*,
<https://www.osha.gov/laws-regs/regulations/standardnumber/1910/1910.1200>

1,2,3-triazolil)alkana [62], [2.2]paraciklofana [63] i 2,6-bis[5-(2-piridinil)-1*H*-triazol-3-il)]piridina [64] pokazuju odličan potencijal za pomenutu primenu.

Ko-ligandi koji su korišćeni tokom izrade ove doktorske disertacije i sami pokazuju luminescentna svojstva [65–67], a lako formiraju koordinacione polimere sa jonom Ag(I) [65,68–78], od kojih neki pokazuju fotoluminescentna svojstva [69–78]. Tako na primer, koordinacioni polimer koji kao ko-ligand sadrži izoftalnu kiselinu u deprotonovanom obliku pokazuje crveno pomeranje [69], dok je, usled postojanja ligand-metal prenosa naelektrisanja, jako plavo pomeranje uočeno kod četiri koordinaciona polimera sa 2,6-dimetilpirazinom i benzen-dikarboksilatima i tetrakarboksilatima kao ko-ligandima [76].

2.8. Organski tiocijanati i nitrili kao ligandi u koordinacionim polimerima

Istraživanja u koordinacionoj hemiji su uglavnom usmerena na pronalaženje pogodnih polidentatnih helatnih ligandnih sistema koji sadrže donorske atome O, N, S ili X (X = halogen). Međutim, strukturno jednostavniji molekuli, koji sadrže mešovite vrste donorskih atoma, takođe mogu biti dobri ligandni sistemi. U literaturi je dobro poznato da se multitopni mosni ligandi sa dva ili više atoma azota, sumpora, fosfora i/ili kiseonika uključenih u funkcionalne grupe mogu primeniti kao efikasne gradivne jedinice za sintezu koordinacionih polimera [4]. Već je naglašeno da jednostavna neorganska jedinjenja ne pripadaju klasi koordinacionih polimera, ali kada se radi o cijanidima i tiocijanatima mora se voditi računa budući da se oni mogu ponašati kao ditopni linkeri. Organski tiocijanati i nitrili predstavljaju monodentatne ligande ukoliko organski deo ne sadrži heteroatome u odgovarajućem položaju koji bi omogućio različite tipove njihove koordinacije. Ditopni ligandi na bazi tiocijanata/nitrila i još jednog heteroatoma u alkil/aril ostatku pokazuju tendenciju ka građenju koordinacionih polimera na taj način što ostvaruju minimum *bis*-monodentatnu koordinaciju sa dva atoma/jona metala. Pošto u okviru funkcionalnih grupa postoji rezonancija, to se odražava na mogućnost formiranja različitih koordinacionih modova ovih liganada. Takođe, opšteprihvaćeno je da se kiselo-bazne reakcije mogu opisati HSAB teorijom, pri čemu vrste koje imaju veliku gustinu naelektrisanja i malu polarizabilnost (i obrnuto) interaguju sa sebi sličnim vrstama [10]. Zato su sa aspekta strukturne hemije interesantni ligandi koji pored tiocijanatne/nitrilne funkcionalne grupe sadrže jedan ili više heteroatoma, što pruža mogućnost selektivnog dirigovanja načina koordinacije za atom/ion metala.

2.8.1. Organski tiocijanati

U poređenju sa tiocijanatnim anjonom, koji je široko rasprostranjen neorganski ligand u kompleksima prelaznih metala (više od 7000 deponovanih kristalnih struktura u CSD bazi podataka [12]), koordinaciona hemija organskih tiocijanata ($R-SCN$, $R = \text{alkil, aril}$) je u znatno manjoj meri izučavana [79]. Pretragom CSD baze ustanovljeno je da su u slučaju Cr, Co, Cd, Mo, Mn, Ag, Pt, Fe kao centralnih atoma/jona, organski tiocijanati koordinovani u monodentatnom obliku preko atoma azota, dok postoje samo dve kristalne strukture u kojima se atom azota ponaša kao most između dva jona metala [80]. Među 54 liganda na bazi organskih tiocijanata, koji su do sada korišćeni za sintezu koordinacionih jedinjenja, jedino 9-(2-tiocijanatoetil)adenin sadrži dodatni donorski atom u R-ostatku koji prilikom koordinacije rezultuje formiranjem 2D koordinacionog polimera Ag(I) i Cu(I) [81]. U slučaju 14 kristalnih struktura deponovanih u CSD, koordinacija organskih tiocijanata se odvija isključivo preko atoma azota [12].

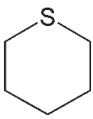
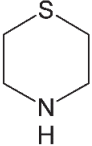
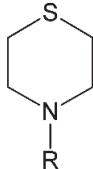
2.8.2. Tiomorfolini

Kako bi se na najbolji mogući način opisala koordinaciona svojstva tiomorfolina, biće napravljeno kratko poređenje sa njegovim strukturnim analogom tianom. Tian je jednostavan monodentatni šestočlani heterociklični ligand koji sadrži atom sumpora preko koga može ostvariti aksijalnu ili ekvatorijalnu koordinaciju sa jonom/atomom metala. Zbog 1,3-diaksijalnih interakcija, koje doprinose većoj energiji aksijalnog konformera, formiranje ekvatorijalne M-S je daleko favorizovanije. Ovo je u skladu sa rezultatima pretrage CSD baze, gde od 13 deponovanih kristalnih struktura ne postoji ona u kojoj se javlja isključivo aksijalna M-S veza. U slučaju 11 od 13 kristalnih struktura, ostvarena je isključivo ekvatorijalna koordinacija tiana, dok se u ostalim kristalnim strukturama atom sumpora koordinuje kao dvostruki donor, pri čemu ostvaruje i aksijalnu i ekvatorijalnu koordinaciju (Tabela 1). Uvođenjem atoma azota u tianov prsten nastaje novi heterociklični ligand na bazi N/S-donorskih atoma – tiomorfolin. Pretragom CSD baze utvrđena su tri načina koordinacije tiomorfolina: monodentatna N (nN), bidentatna mosna N (μN) i tridentatna mosna S ($nN:\mu S$) koordinacija. Poslednji način koordinacije uključuje postojanje oba, aksijalnog i ekvatorijalnog položaja M-S veze (u kojima je atom sumpora mosni atom) i uočen je samo u slučaju jednog kompleksa na bazi bakra (Tabela 1). Tiomorfolin bi teorijski mogao da bude bidentatni ligand, ali to nije favorizovano budući da bi tada šestočlani prsten morao da zauzme konformaciju lađe što bi rezultovalo povećanjem konformacione energije sistema. Takođe, nije objavljena nijedna kristalna

struktura kompleksa na bazi tiomorfolina, a da je do koordinacije došlo isključivo preko atoma sumpora.

Uzimajući u obzir da mnoga hemijska svojstva nisu definisana samo molekulskom strukturom, već i slabim intermolekulskim interakcijama [82–85], to čini *N*-supstituisani tiomorfolin interesantnim kandidatom za proučavanje. Pretragom CSD pronađeno je 18 kristalnih struktura sa *N*-supstituisani tiomorfolinima, pri čemu je najzastupljeniji način koordinacije monodentatna N i S_{ax/eq} koordinacija, kao i N,S *bis*-bidentatna i N,S bidentatna koordinacija (Tabela 1).

Tabela 1. Načini koordinacije tiana, tiomorfolina i *N*-supstituisanih tiomorfolina u kristalnim strukturama kompleksa deponovanih u CSD bazi podataka

Ligand	 tian	 tiomorfolin	 <i>N</i> -supstituisani tiomorfolin
Broj kristalnih struktura	13	12	18
S-eq	Fe, Os, Pd, W, Nb ^a , Ta ^a , Ru	/	Cu
S-ax	/	/	Cu
S-mosno	W, Os, Nb ^a , Ta ^a	/	/
N-monodentatno	/	Pd, Co, Ni, Cu, Al	/
N ^b	/	/	Zn, Cu, Pd, Ni
N-mosno	/	Al	/
Tridentatno mosno S	/	Cu	/
N,S- <i>bis</i> bidentatno	/	/	Pd, Rh
N,S bidentatno	/	/	Pd

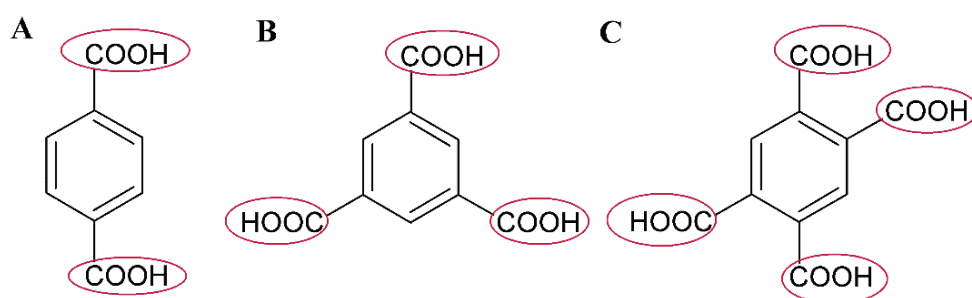
^aKompleks sa dva tianska liganda različitih načina koordinacije.

^bPolidentatna koordinacija preko atoma azota tiomorfolinskog liganda i još jednog donorskog atoma koji potiče iz R-grupe.

Diverzitet načina koordinacije i dosadašnji statistički podaci čine ove molekule dobrim ligandima u sintezi koordinacionih polimera.

2.9. Ko-ligandi

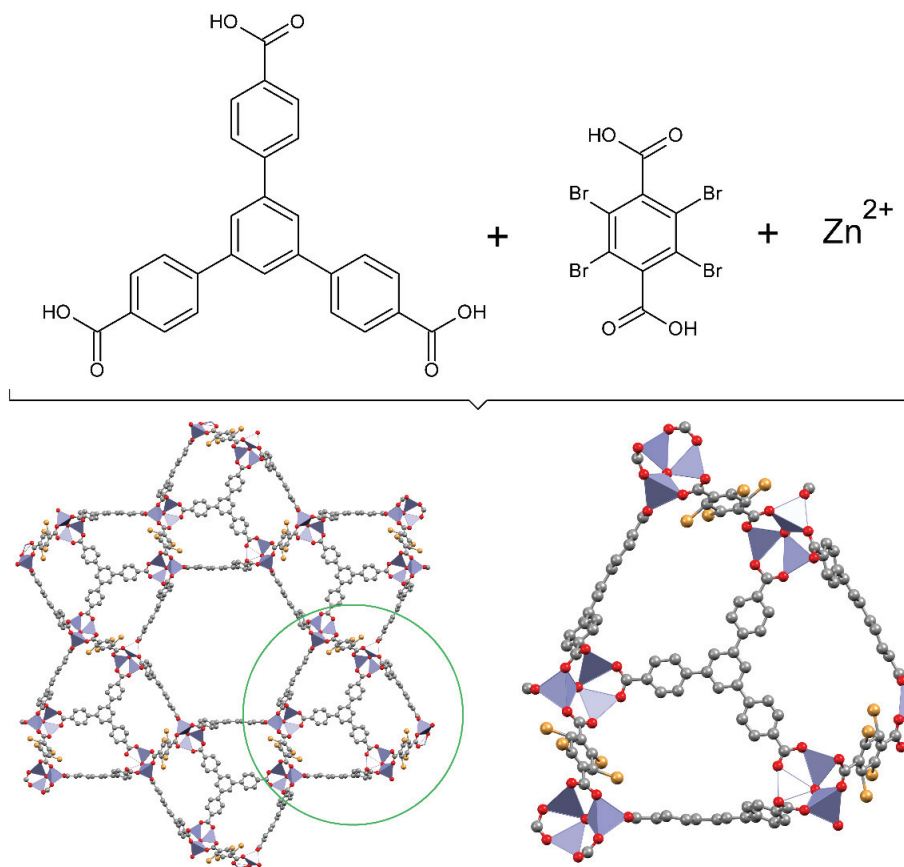
Ko-ligandi su organski molekuli (najčešće polikarboksilati, ali i heterociklični linkeri na bazi azota, organofosforna jedinjenja itd.) koji se zbog svoje dužine, rigidnosti, koordinacione sposobnosti, aromatičnosti i prisustva funkcionalnih grupa intenzivno koriste, uz osnovne ligande, u sintezi višedimenzionih i funkcionalnih koordinacionih polimera [86]. Ko-ligandi obično imaju dve, tri, četiri, šest, osam ili 12 tačaka vezivanja, te zbog toga i nose nazive ditopni, tritopni, tetraptni itd. (Slika 9).



Slika 9. Prikaz primera strukture karboksilatnog ditopnog (A), tritopnog (B) i tetraptnog (C) ko-liganda.

Neka od pomenutih svojstava ko-liganada direktno utiču na svojstva sintetisanog koordinacionog polimera. Tako npr. prisustvo većeg broja kondenzovanih aromatičnih prstenova doprinosi fotoluminescentnim svojstvima koordinacionih polimera, dok povećanje broja funkcionalnih grupa (multitopni ligandi), kao i porast dužine celokupnog liganda, doprinosi stvaranju koordinacionog polimera velike dimenzionalnosti i poroznosti. Ko-ligandi mogu biti terminalni (endo) i mosni (egzo) [4]. Terminalni ko-ligandi će uvek blokirati dostupna koordinaciona mesta metala i time smanjiti mogućnost formiranja višedimenzionih struktura. Kao takvi pogodni su za dobijanje magnetnih materijala niske dimenzionalnosti. Mosni ko-ligandi mogu biti rigidni ili fleksibilni, a zbog svoje

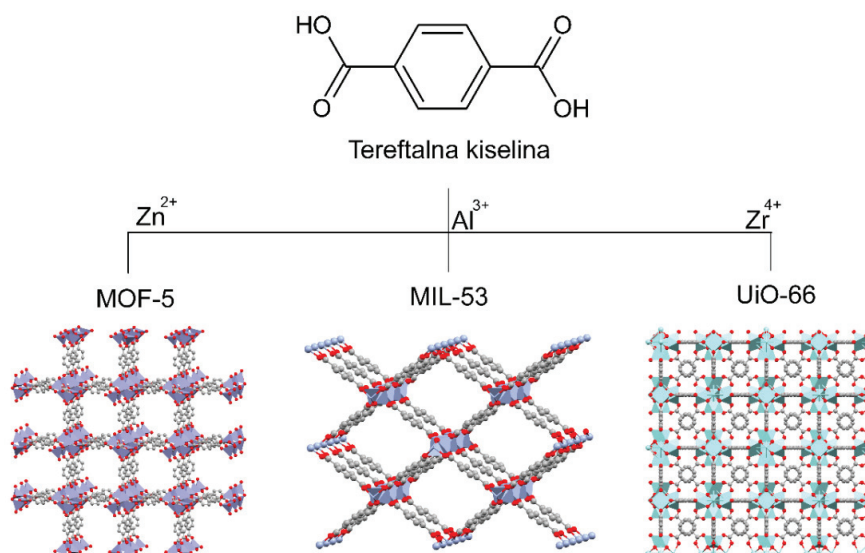
specifične uloge mogu se koristiti bilo u direktnoj sintezi (Slika 10), ili se mogu izmenjivati ili dodavati postojećim ligandima u procesu postsintetske modifikacije koordinacionih polimera.



Slika 10. Shema sinteze i kristalna struktura multikomponentnog UCMC MOF-a koji sadrži kombinaciju tritopnog liganda i ditopnog ko-liganda. Atomi vodonika su izostavljeni zbog preglednosti.

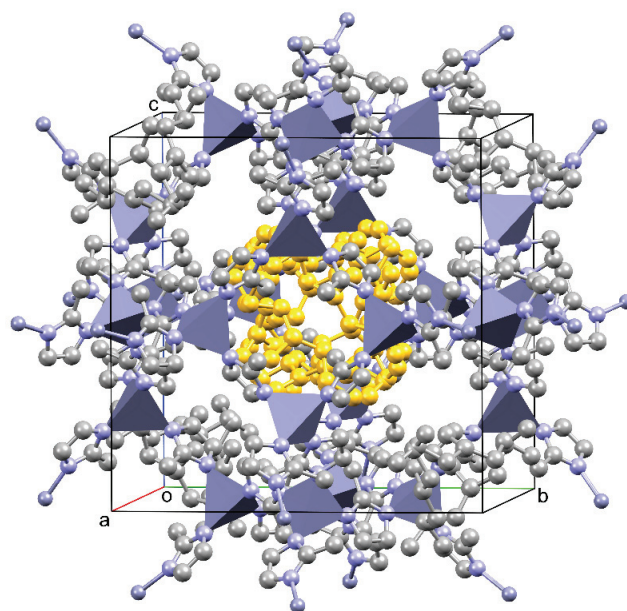
Odabir odgovarajućeg ko-liganda zavisi od namene, što je pored nekih specifičnih svojstava ko-liganda (npr. doprinos fotoluminescenciji, katalizi itd.), neretko povećanje dimenzionalnosti i veličine pora koordinacionog polimera. Da nije sve tako jednoznačno i da neće uvek nastati pore istih dimenzija primenom istog liganda/ko-liganda pokazuju primeri na Slici 11. Na ovoj slici je prikazan diverzitet arhitektura koordinacionih polimera koje ostvaruje tereftalna kiselina sa jonima Zn^{2+} , Al^{3+} i Zr^{4+} , koja se često koristi kao ligand ili ko-ligand u ovim i srodnim sistemima. Budući da je u sva tri slučaja upotrebljena tereftalna kiselina, arhitektura i svojstva koordinacionog polimera koji nastaje

zavise isključivo od svojstava upotrebljenih jona metala (koordinacioni broj i geometrija, gustina naelektrisanja, itd.). U slučaju upotrebe rigidnih ko-liganada, predviđanje finalne strukture koordinacionog polimera je donekle moguće, ali to nije generalni trend i često primena takve ekstrapolacije ne donosi rezultate. S druge strane, konformaciona stabilnost drugog tipa mosnih ko-liganada donosi veći broj stepeni slobode i doprinosi sintezi velikog varijeteta struktura i polimorfa.



Slika 11. Diverzitet arhitektura kristalnih struktura koje sa određenim jonima metala formira tereftalna kiselina.

Za razliku od ko-liganada, postoji još jedna grupa organskih jedinjenja koja se nazivaju **templati**. Templati su organski molekuli koji sadrže neutralne ili naelektrisane grupe, specifičnog su oblika i veličine, ne koordinuju se za metal, ali zauzimaju neki specifičan prostor [4]. U procesu post-sintetske modifikacije mogu biti uklonjeni ili zamenjeni nekim drugim molekulom i na taj način mogu doprineti specifičnoj primeni koordinacionog polimera. Na Slici 12 je predstavljena struktura **dia** polimorfa ZIF-8 (CSD kod EWIDUK), koji se svrstava u podgrupu koordinacionih polimera na bazi cinka i 2-metilimidazola, a koji u svojim porama kao templat sadrži agregat sačinjen od molekula butanola.



Slika 12. Prikaz agregata molekula butanola kao templata za sintezu **dia** ZIF-8. Molekuli butanola su obojeni narandžastom bojom radi lakšeg uočavanja. Atomi vodonika su izostavljeni radi preglednosti.

3. CILJEVI

Potruga za visokoefikasnim, multifunkcionalnim materijalima u čvrstom agregatnom stanju je jedna od aktuelnih tema istraživanja u poslednjih nekoliko decenija. Koordinacioni polimeri Ag(I) su se pokazali kao pogodna jedinjenja koja mogu imati višestruku namenu. Pogodnim izborom liganada, moguće je postići dirigovanu strukturu polimera, a dodatak ko-liganada može pospešiti željena svojstva takvog materijala. Ipak, za postizanje multifunkcionalnosti neophodno je razumevanje na koji način je to moguće postići, tj. neophodna su istraživanja kojima će biti uspostavljena korelacija između strukture i funkcionalnih svojstava koja bi obezbedila dalje primene. Stoga je glavni cilj ove disertacije proučavanje koordinacionih polimera Ag(I) sa ditopnim ligandima na bazi piridina, piperazina i tiomofrolina sa strukturnog aspekta, kao i aspekta moguće primene kao fotokatalizatora i fotoluminescentnih materijala, kao i uspostavljane korelacije između strukture i multifunkcionalnih svojstava. Za postizanje opšteg cilja studije postavljeni su sledeći specifični ciljevi:

- Pronalaženje optimalnih uslova direktne sinteze koordinacionih polimera Ag(I) sa ditopnim ligandima na bazi piridina, piperazina i tiomorfolina (2-piridintiocijanata, piperazin-1,4-dikarbonitrila i tiomorfolin-4-karbonitrila) i komercijalno dostupnih aromatičnih polioksokiselina kao ko-liganada (1,3,5-benzotrikarboksilna kiselina, 1,2,4,5-benzotetrakarboksilna kiselina i 5-sulfosalicilna kiselina).
- Strukturna karakterizacija sintetisanih jedinjenja primenom IC spektroskopije, UV/VIS spektroskopije u čvrstom agregatnom stanju i rendgenske strukturne analize uzoraka monokristala i prahova.
- Određivanje tipova i analiza nekovalentnih interakcija u čvrstom agregatnom stanju primenom računarske metode konstrukcije Hiršfeldovih površina i dvodimenzionalnih grafikona otisaka prstiju.
- Određivanje energetske distribucije intermolekulskih interakcija koordinacionih polimera u čvrstom agregatnom stanju primenom kvantnomehaničkih proračuna na bazi teorije funkcionala gustine (DFT, engl. *Density Functional Theory*).
- Ispitivanje termičkih svojstava i stabilnosti koordinacionih polimera primenom termogravimetrijske analize (TG) i diferencijalne termogravimetrijske analize (DTG), kao i praćenje efekta oksidacije u funkciji egzotermnih temperaturnih promena diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC).

- Ispitivanje fotokatalitičkih svojstava koordinacionih polimera Ag(I) u reakciji degradacije model sistema boje – azo-boje MB9. UV/Vis spektroskopsko određivanje kinetike procesa degradacije uklanjanja boje iz vodene sredine pomoću sintetisanih koordinacionih polimera kao heterogenih fotokatalizatora. Određivanje mehanizma fotokatalize eksperimentima sa hvatanjem aktivnih vrsta za najaktivnije fotokatalizatore. Određivanje efikasnosti višestruke upotrebe najaktivnijeg fotokatalizatora u sukcesivnim ciklusima reakcija fotokatalize.
- Ispitivanje fotoluminescentnih svojstava koordinacionih polimera Ag(I) na sobnoj i sniženoj temperaturi primenom ekscitacione i emisijne spektrofluorimetrije u čvrstom agregatnom stanju. Razjašnjavanje porekla fotoluminescentnih svojstava aktivnih koordinacionih polimera primenom DFT kvantnomehaničkih proračuna i kvantnomehaničkih proračuna na bazi vremenski zavisne teorije funkcionala gustine (TD-DFT, engl. *Time Dependent Density Functional Theory*).

4. EKSPERIMENTALNI DEO

4.1. Materijali i metode

4.1.1. Supstance korišćene u sintezama

Svi korišćeni reagensi i rastvarači su bili analitičkog kvaliteta i korišćeni su bez daljeg prečišćavanja. AgNO_3 (99 %), AgClO_4 (99 %) i 1,3,5-benzotrikarboksilna kiselina (H_3BTC , $\geq 95,0$ %) su nabavljene od Merck. AgBF_4 (98 %), 1,2,4,5-benzotetrakarboksilna kiselina (H_4BTEC , 96 %) i 5-sulfosalicilna kiselina u obliku dihidrata (H_3SSA , $\geq 99,0$ %) su nabavljeni od Aldrich (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Germany). 1,2-di(piridin-2-il)disulfan (98 %), tetrametiletilendiamin (~ 99 %), CuCN (98 %), tiomorfolin (98 %), piperazin (99 %) i cijanogen bromid (97 %) su nabavljeni od Merck.

4.1.2. Elementalna analiza

Elementalna analiza (C, H, N, S) je urađena standardnim mikro-metodama na uređaju ELEMENTARVario EL III C.H.N. S=O.

4.1.3. IC spektroskopija

IC spektri su snimljeni na Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR spektrofotometru (ATR tehnika) u regionu $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Skraćenice korišćene u IC spektroskopiji su: vs – veoma slaba, s – slaba, sj – srednje jaka, j – jaka, vj – veoma jaka. IC spektri svih supstanci su dati u Prilogu (Slike P1–P13).

4.1.4. NMR spektroskopija

NMR spektri su snimljeni na uređaju Bruker Avance 500 (^1H : 500 MHz; ^{13}C : 126 MHz). Spektri su snimani u deuterisanim rastvaračima ($\text{DMSO-}d_6$ i CDCl_3), na sobnoj temperaturi. Hemijska pomeranja data su u δ skali u odnosu na tetrametilsilan (TMS) kao inertni standard. Skraćenice korišćene u interpretaciji rezultata: s (singlet), d (dublet), t (triplet), dt (dublet tripleta), m (multiplet).

4.2. Sinteze liganada

4.2.1. Sinteza 2-piridintiocijanata (L)

Sinteza liganda je urađena prema literaturnoj proceduri [87]. Ukratko, u balonu okruglog dna su pomešani čvrst 1,2-di(piridin-2-il) disulfan (110 mg, 0,5 mmol) i rastvor tetrametiletildiamina (232 mg, 2 mmol) u acetonitrilu (3 mL). Zatim je u reakcionu smešu dodat čvrst CuCN (179 mg, 2 mmol) i smeša je mešana u otvorenom balonu tokom 18 h. Reakciona smeša je profiltrirana kroz Celite[®] cedilo i isprana etil-acetatom (3 x 3 mL). Sirov proizvod je skoncentrovan na vakuum uparivaču i prečišćen upotrebom fleš hromatografije na koloni sa silica gelom (Si 60, 40–63 μm , Merck) uz eluent n-heptan/etil-acetat (90/10, v/v), pri čemu je prečišćen proizvod izdvojen u obliku ulja braon boje. Prinos: 76 % (104 mg). Elementalna analiza izračunata za $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$ ($M = 136,17 \text{ g mol}^{-1}$; maseni udeo u %): 52,92 (C); 2,96 (H); 20,57 (N); 23,54 (S). Nađeno (maseni udeo u %): 52,84 (C); 2,91 (H); 20,69 (N); 23,61% (S). Spektralni podaci su u saglasnosti sa podacima objavljenim u literaturi. IC (ATR, cm^{-1}): 3053 (s), 2925 (s), 2853 (s), 2162 (sj), 1570 (vj), 1452 (j), 1421(vj), 1287 (s), 1152 (sj), 1121 (j), 1082 (sj), 1044 (s), 989 (sj), 763 (vj), 715 (sj), 614 (s). ^1H NMR (500,26 MHz, DMSO- d_6) δH : 7,32–7,60 (m, 1H), 7,81 (d, 1H), 7,97 (dt, 1H), 8,92 (d, 1H). ^{13}C NMR (126,0 MHz, DMSO- d_6) δC : 110,2; 122,8; 123,5; 139,2; 151,2; 152,2.

4.2.2. Sinteza tiomorfolin-4-karbonitrila (L1)

Ligand je sintetisan prema modifikovanom literaturnom protokolu [13]. U balon okruglog dna pomešani su tiomorfolin (103 mg, 1 mmol), acetonitril (2 mL) i tetrametiletildiamin (232 mg, 2 mmol). U tako dobijenu reakcionu smešu dodat je CuCN (179 mg, 2 mmol) uz uvođenje kiseonika u smešu. Reakciona smeša je mešana na magnetnoj mešalici na atmosferskom pritisku tokom 18 h. Reakciona smeša je zatim profiltrirana kroz celitno cedilo i isprana 2 puta sa po 3 mL AcOEt. Čvrst, sirov proizvod je skoncentrovan na vakuum uparivaču i prečišćen fleš-hromatografijom na koloni (pentan/AcOEt, SiO_2) u cilju dobijanja čistog čvrstog proizvoda bele boje. Prinos: 94 % (120 mg). Elementalna analiza izračunata za $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ ($M = 128,20 \text{ g mol}^{-1}$; maseni udeo u %): 46,85 (C); 6,29 (H); 21,85 (N); 25,01 (S). Nađeno (maseni udeo u %): 46,65 (C); 6,73 (H); 21,74 (N); 25,12 (S). Spektralni podaci su u saglasnosti sa podacima objavljenim u literaturi. IC (ATR, cm^{-1}): 3559 (vs), 3358 (vs), 2961 (vs), 2921 (vs), 2863 (vs), 2210 (vj), 1452 (s), 1422 (s), 1391 (sj), 1285 (s), 1221

(vs), 1164 (s), 1135 (vs), 1034 (vs), 974 (vs), 947 (vs), 716 (vs), 659 (vs), 531 (vs). ^1H NMR (500,26 MHz, CDCl_3) δH : 2,70 (t, 4H), 3,46 (t, 4H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δC : 26,1; 50,8; 117,4.

4.2.3. Sinteza piperazin-1,4-dikarbonitrila (L2)

Zapremina od 10 mL vodenog rastvora NaHCO_3 (3,9 g; 43,46 mmol) polako je dodata uz mešanje u rastvor piperazina (1 g; 11,6 mmol) u dihlormetanu (25 mL) na 0 °C. Zatim je u reakcionu smešu dodat rastvor cijanogen-bromida (2,58 g; 24,38 mmol) u dihlormetanu (10 mL) na 0 °C. Reakciona smeša je mešana na magnetnoj mešalici na 0 °C tokom 30 min, a zatim je mešana još 2 h pri čemu je temperatura porasla do sobne. Nakon mešanja, levkom za odvajanje su odvojeni vodeni i organski sloj, pri čemu je organski sloj ispran vodenim rastvorom NaHCO_3 (25 mL) i zasićenim vodenim rastvorom NaCl (25 mL). Organski sloj je osušen iznad anhidrovanog MgSO_4 i uparen na vakuum uparivaču do suva, pri čemu je izdvojen čvrst proizvod bele boje. Nakon prekrizalizacije iz etanolnog rastvora dobijen je beli polikristalni proizvod. Prinos 75 % (1,18 g). Elementalna analiza izračunata za $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_4$ ($M = 136,15 \text{ g mol}^{-1}$; maseni udeo u %): 52,93 (C); 5,92 (H); 41,15 (N). Nađeno (maseni udeo u %): 53,23 (C); 6,13 (H); 41,42 (N). IC (ATR, cm^{-1}): 3387 (vs), 2989 (vs), 2927 (s), 2882 (s), 2208 (vj), 1992 (vs), 1460 (sj), 1385 (j), 1328 (vs), 1275 (s), 1207 (sj), 1177 (j), 1131 (j), 993 (j), 743 (j), 580 (s), 512 (s), 484 (s). ^1H NMR (500,26 MHz, CDCl_3) δH : 3,32 (s, 8H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δC : 47,2; 117,4.

4.3. Sinteze kompleksa

4.3.1. Sinteza $[\text{Ag}(\text{NO}_3)(\text{L})_2]$ (1) i $[\text{Ag}(\text{ClO}_4)(\text{L})_2]_\infty$ (2)

Oba kompleksa su sintetisana prema opštoj proceduri: u vodeni rastvor (10 mL) odgovarajuće soli srebra (za **1**: AgNO_3 , 31 mg, 0,18 mmol; za **2**: AgClO_4 , 41 mg, 0,20 mmol) dodat je rastvor L (50 mg, 0,367 mmol) u EtOH (10 mL). Reakciona smeša je mešana u balonu od tamnog stakla uz refluks tokom 1 h, a zatim ohlađena do sobne temperature. U oba slučaja iz matičnog luga su nakon par dana dobijeni bezbojni monokristali oblika prizme, pogodni za rešavanje strukture metodom difrakcije X-zraka.

1: Prinos 58 mg (72%). Elementalna analiza izračunata za $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{AgN}_5\text{O}_3\text{S}_2$ ($FW = 426,15 \text{ g mol}^{-1}$, maseni udeo u %): 32,59 (C); 1,82 (H); 15,84 (N); 14,50 (S). Nađeno (maseni udeo u %): 32,74 (C); 1,91 (H); 15,99 (N); 14,63 (S). IC (ATR, cm^{-1}): 3099 (s), 3054 (s), 2361 (s), 2336 (s), 2163 (sj), 1583 (j), 1562 (j), 1449 (vj), 1424 (vj), 1397 (vj), 1306 (vj), 1136 (j), 1084 (sj), 1046 (sj), 1004 (sj), 883

(s), 760 (j), 723 (s), 690 (s). ^1H NMR (500,26 MHz, DMSO- d_6) δH : 7,43–7,69 (m, 1H), 7,91 (d, 1H), 8,05 (m, 1H), 9,35 (d, 1H). ^{13}C NMR (126,0 MHz, DMSO- d_6) δC : 110,8; 123,3; 124,1; 140,2; 152,1; 154,4.

2: Prinos 52 mg (59 %). Elementalna analiza izračunata za $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{AgClN}_4\text{O}_4\text{S}_2$ ($FW = 463,59 \text{ g mol}^{-1}$, maseni udeo u %): 30,05 (C); 1,68 (H); 11,68 (N); 13,37 (S). Nađeno (maseni udeo u %): 30,17 (C); 1,75 (H); 11,82 (N); 13,51 (S). IC (ATR, cm^{-1}): 3100 (s), 3060 (s), 2168 (sj), 1585 (j), 1563 (sj), 1454 (j), 1427 (j), 1293 (s), 1083 (vj), 775 (sj), 721 (s), 619 (j).

4.3.2. Sinteza $\{\text{[Ag(L1)}_2\text{]}\text{(BF}_4\text{)}\}_\infty$ (**3**), $\{\text{[Ag(L1)}_2\text{]NO}_3\}_\infty$ (**4**) i $\{\text{[Ag(L1)}_2\text{]ClO}_4\}_\infty$ (**5**)

Sva tri kompleksa su sintetisana prema opštoj proceduri: napravljen je vodeni rastvor odgovarajuće soli srebra (za **3**: AgBF_4 , 38 mg, 0,195 mmol; za **4**: AgNO_3 , 33 mg, 0,195 mmol; za **5**: AgClO_4 , 44 mg, 0,195 mmol) u 5 mL H_2O i pomešan rastvorom L1 (50 mg; 0,393 mmol) u 5 mL H_2O . Smeša je refluktovana tokom 60 min u balonu od tamnog stakla. Nakon tri dana iz matičnog luga sve tri reakcije iskristalisali su bezbojni monokristali pogodni za rešavanje strukture metodom difrakcije X-zraka. Kristali su procedeni i osušeni u eksikatoru.

3: Prinos: 17 mg (19 %); Elementalna analiza izračunata za $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{AgBF}_4\text{N}_4\text{S}_2$ ($FW = 451,07 \text{ g mol}^{-1}$, maseni udeo u %): 26,63 (C); 3,58 (H); 12,42 (N); 14,22 (S). Nađeno (maseni udeo u %): 27,04 (C); 3,65 (H); 12,80 (N); 14,38 (S). IC (ATR, $v_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3384 (s), 2998 (s), 2978 (s), 2928 (s), 2867 (s), 2225 (vj), 1446 (sj), 1393 (sj), 1343 (sj), 1285 (sj), 1161 (sj), 1098 (sj), 1059 (j), 979 (sj), 946 (sj), 714 (s), 531 (s), 507 (s).

4: Prinos: 0,027 g (32,50 %). Elementalna analiza izračunata za $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{AgN}_5\text{S}_2\text{O}_3$ ($FW = 424,26 \text{ g mol}^{-1}$, maseni udeo u %): 28,18 (C); 3,78 (H); 16,43 (N); 15,04 (S). Nađeno (maseni udeo u %): 28,05 (C); 3,82 (H); 16,24 (N); 14,99 (S). IC (ATR, $v_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 2972 (s), 2924 (s); 2222 (vj), 1362 (vj), 1343 (vj).

5: Prinos: 0,045 g (49,71%). Elementalna analiza izračunata za $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{AgClN}_4\text{O}_4\text{S}_2$ ($FW = 463,71 \text{ g mol}^{-1}$, maseni udeo u %): 25,90 (C); 3,48 (H); 12,08 (N); 13,83 (S). Nađeno (maseni udeo u %): 25,89 (C); 3,21 (H); 12,04 (N); 13,78 (S). ATR-FTIR (cm^{-1}): 2997 (s), 2927 (s), 2226 (vj), 1106 (vj), 1083 (vj).

4.3.3. Sinteza $\{[\text{Ag}(\text{H}_2\text{BTC})(\text{L1})] \times (\text{H}_3\text{BTC})\}_\infty$ (6)

Smeša H_3BTC (82 mg; 0,390 mmol) u EtOH (5 mL) dodata je u rastvor AgNO_3 (66,00 mg, 0,388 mmol) i L1 (50 mg; 0,393 mmol) u H_2O (10 mL). Smeša je refluktovana 60 min u balonu od tamnog stakla. Nakon tri dana iskristalisali su beli monokristali pogodni za rešavanje strukture metodom difrakcije X-zraka. Kristali su procedeni i osušeni u eksikatoru. Prinos 0,058 g (29,5 %). Elementalna analiza izračunata za $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{AgN}_2\text{O}_{12}\text{S}$ ($FW = 655,33 \text{ g mol}^{-1}$, maseni udeo u %): 42,15 (C); 2,92 (H); 4,27 (N); 4,89 (S). Nađeno (maseni udeo u %): 41,90 (C); 2,90 (H); 4,25 (N); 4,95 (S). IC (ATR, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3128 (sj), 2927 (sj), 2650 (sj), 2527 (sj), 2227 (vj), 1694 (vj), 1607 (sj), 1447 (j), 1393 (j), 1363 (j), 1282 (j), 1213 (j), 1157 (j), 1121 (j), 1031 (sj), 982 (sj), 943 (j), 739 (sj), 698 (sj), 675 (sj), 656 (sj), 532 (sj), 509 (sj).

4.3.4. Sinteza $\{[\text{Ag}_2(\text{H}_2\text{BTEC})(\text{L1})_2] \times 3,33\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ (7)

Smeša H_4BTEC (99 mg; 0,389 mmol) u MeOH (5 mL) dodata je u rastvor AgNO_3 (66 mg; 0,388 mmol) i L1 (50 mg; 0,393 mmol) u H_2O (10 mL). Smeša je refluktovana 60 min u balonu od tamnog stakla. Nakon tri dana iskristalisali su monokristali svetložute boje, pogodni za rešavanje strukture metodom difrakcije X-zraka. Kristali su procedeni i osušeni u eksikatoru. Prinos 0,146 g (68 %). Elementalna analiza sveže pripremljenog uzorka, izračunata za $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Ag}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2 \cdot 3,33\text{H}_2\text{O}$ ($FW = 784,31 \text{ g mol}^{-1}$, maseni udeo u %): 30,63 (C); 3,43 (H); 7,14 (N); 8,18 (S). Nađeno (maseni udeo u %): 30,70 (C); 3,21 (H); 7,27 (N); 8,10 (S). Elementalna analiza za uzorak osušen u eksikatoru tokom par dana, izračunata za $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Ag}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2$ ($FW = 724,26 \text{ g mol}^{-1}$, maseni udeo u %): 33,17 (C); 2,78 (H); 7,74 (N); 8,85 (S). Nađeno (maseni udeo u %): 33,05 (C); 2,91 (H); 7,57 (N); 8,76 (S). IC (ATR, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$; sušeni uzorak): 2931 (s), 2824 (s), 2511 (s), 2222 (j), 1822 (s), 1676 (vj), 1608 (j), 1490 (j), 1420 (j), 1378 (j), 1285 (j), 1169 (j), 1128 (j), 988 (j), 945 (j), 911 (j), 767 (j), 947 (sj), 552 (sj), 470 (s).

4.3.5. Sinteza $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{5SSA})(\text{L1})]_\infty$ (8)

U rastvor AgNO_3 (66 mg; 0,388 mmol) i L1 (50 mg; 0,393 mmol) u H_2O (10 mL) dodat je čvrst $\text{H}_3\text{5SSA}$ (98 mg; 0,400 mmol). Smeša je refluktovana 60 min u balonu od tamnog stakla. Nakon

tri dana iskristalisali su monokristali svetložute boje, pogodni za rešavanje strukture metodom difrakcije X-zraka. Kristali su procedeni i osušeni u eksikatoru. Prinos 0,111 g (52 %). Elementalna analiza izračunata za $C_{12}H_{13}AgN_2O_6S_2$ ($FW = 453,23 \text{ g mol}^{-1}$, maseni udeo u %): 31,80 (C); 2,89 (H); 6,18 (N); 14,15 (S). Nađeno (maseni udeo u %): 31,52 (C); 2,78 (H); 6,12 (N); 14,20 (S). IC (ATR, v_{\max}/cm^{-1}): 3000 (s), 2793 (sj), 2581 (s), 2500 (s), 2244 (sj), 1666 (j), 1610 (sj), 1179 (sj), 1434 (sj), 1370 (sj), 1285 (sj), 1233 (sj), 1200 (sj), 1166 (vj), 1118 (j), 1023 (j), 942 (sj), 835 (s), 804 (s), 780 (s), 757 (s), 715 (s), 663 (s), 588 (j), 534 (s).

4.3.6. Sinteza $\{[Ag(L2)_2]NO_3 \times H_2O\}_\infty$ (9)

Čvrst $AgNO_3$ (12 mg; 0,0734 mmol) dodat je u rastvor L2 (20 mg, 0,146 mmol) u EtOH (10 mL). Reakciona smeša je mešana i refluktovana tokom 60 min u balonu od tamnog stakla. Bistar, bezbojan rastvor je prenet u čašu, zaštićen od svetlosti i ostavljen da rastvarač polako isparava. Nakon tri dana su dobijeni bezbojni monokristali pogodni za rešavanje strukture metodom difrakcije X-zraka. Monokristali su odvojeni ceđenjem i osušeni u eksikatoru. Prinos: 0,019 g (10,62 %). Elementalna analiza izračunata za $C_{12}H_{18}AgN_9O_4$ ($FW = 460,22 \text{ g mol}^{-1}$, maseni udeo u %): 31,32 (C); 3,99 (H); 27,39 (N). Nađeno (maseni udeo u %): 31,39 (C); 3,71 (H); 27,69 (N). IC (ATR, v_{\max}/cm^{-1}): 3010 (s), 2938 (s), 2229 (vj), 1381 (j), 1338 (j).

4.3.7. Sinteza $\{[Ag(L2)_2]ClO_4\}_\infty$ (10)

Čvrst $AgClO_4$ (25 mg; 0,121 mmol) dodat je u rastvor L2 (20 mg; 0,146 mmol) u H_2O (10 mL). Reakciona smeša je mešana i refluktovana tokom 90 min u balonu od tamnog stakla. Bistar, bezbojan rastvor je prenet u čašu, zaštićen je od svetlosti i ostavljen da rastvarač polako isparava. Nakon pet dana su iskristalisali bezbojni monokristali pogodni za rešavanje strukture metodom difrakcije X-zraka. Monokristali su odvojeni ceđenjem i osušeni u eksikatoru. Prinos: 0,007 g (12,11%). Elementalna analiza izračunata za $C_{12}H_{16}AgClN_8O_4$ ($FW = 479,65 \text{ g mol}^{-1}$, maseni udeo u %): 31,05 (C); 3,36 (H); 23,36 (N). Nađeno (maseni udeo u %): 30,96 (C); 3,20 (H); 23,31 (N). IC (ATR, v_{\max}/cm^{-1}): 2941 (s), 2875 (s), 2232 (vj), 1087 (j).

4.4. Rendgenska strukturna analiza monokristala

Kompleksi su dobijeni u kristalnom obliku, pa im je struktura u čvrstom agregatnom stanju rešena primenom rendgenske strukturne analize. Difrakcioni podaci za **1**, **4**, **5**, **9** i **10** su prikupljeni na sobnoj temperaturi na Rigaku (Oxford Diffraction) Gemini S difraktometru. Difrakcioni podaci za **2** i **8** su prikupljeni na 173 K na Bruker APEX-II CCD difraktometru. Difrakcioni podaci za **3**, **6** i **7** su prikupljeni na sobnoj temperaturi na Oxford Diffraction Gemini S difraktometru. U slučaju **1**, **2**, **4**, **8** i **9** korišćen je difraktometar opremljen grafitnim monohromatorom ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0,71071 \text{ \AA}$), dok su u slučaju **3**, **6** i **7** prikupljeni podaci upotrebom monohromatskog $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$) zračenja. Difrakcioni podaci za **1** su prikupljeni koristeći programski paket CrysAlis [88], za **2** Bruker APEX2 [89], za **8** Bruker APEX2 i Bruker SAINT [90], dok su za **3–7**, **9** i **10** difrakcioni podaci prikupljeni koristeći CrysAlisPro i CrysAlis RED [88]. Određivanje prostorne grupe koordinacionih polimera **2–6**, **9** i **10** je bazirano na analizi Laue klase i sistematskom odsustvu refleksija. Prikupljeni podaci su korigovani na apsorpcione efekte koristeći korekciju apsorpcije višestrukim skeniranjem (**2**), analitičku korekciju (**4** i **9**), numeričku apsorpcionu korekciju zasnovanu na Gaussian-integraciji (**5** i **10**) i metodu višestrukog skeniranja primenom empirijske korekcije apsorpcije (**3**, **6**, **7** i **8**) korišćenjem sfernih harmonika implementiranih u SADABS [90]. Rešavanje kristalnih struktura **1–10** i utačnjavanje za koordinacione polimere **3–10** je urađeno pomoću programa SHELXT [91] i SHELXL 2018/3 [92]. Strukture **1** i **2** su utačnjene korišćenjem metode najmanjih kvadrata pune matrice na F^2 koristeći program SHELXL-2014/16 [92]. Svi atomi, osim atoma vodonika, su utačnjeni anizotropno. Atomi vodonika vezani za atome ugljenika u **1** i **2** su postavljeni u idealne fiksne pozicije na $0,93 \text{ \AA}$. U strukturama **3**, **6–8** atomi vodonika su utačnjeni izotropno. U **9** su vodonikovi atomi pronađeni na diferencijalnoj Furijeovoj mapi elektronske gustine i utačnjeni izotropno, dok su u **10** tretirani i utačnjeni kombinacijom nezavisnih i ograničenih položaja. Iako **7** sadrži prostorno neuređene molekule vode, dužine O–H veza su pretpostavljene korišćenjem SHELXL DIF. Za kristale koordinacionog polimera **9** je utvrđeno da su u pitanju kristali blizanaca te je struktura rešena sa BASF faktorom 0,12. Svi proračuni provere struktura i priprema grafičkog materijala je urađena korišćenjem programa PLATON [93], WINGX [94] i MERCURY [95].

Kristallografski informacioni fajlovi (CIF) su deponovani u CSD pod sledećim brojevima: 1916786 (**1**), 1916787 (**2**), 1987944 (**3**), 2068533 (**4**), 2068534 (**5**), 1987947 (**6**), 1990303 (**7**), 1987949 (**8**), 2068535 (**9**), 2068536 (**10**).

Tabele osnovnih kristalografskih podataka za jedinjenja **1–10** su date u Prilogu (Tabele P1–P3).

4.5. Rendgenska strukturna analiza uzoraka prahova

Eksperimenti difrakcije X-zraka na uzorcima prahova **3–10** su urađeni na Rigaku Smartlab rendgenskom difraktometru u θ - θ geometriji (uzorak se nalazi u horizontalnom položaju) u parafokusiranoj Bragg-Brentano geometriji korišćenjem D/teX Ultra 250 trakastog detektora u 1D standardnom režimu sa CuK α zračenjem ($U = 40$ kV i $I = 30$ mA). Podaci difrakcije su prikupljeni u 2θ opsegu uglova 5 – 65 ° sa korakom prikupljanja od $0,01$ ° i brzinom prikupljanja od 5 ° min^{-1} , uz horizontalnu rotaciju uzorka od 20 obrtaja min^{-1} . U slučaju svake supstance, mala količina uzorka monokristala je sprášena u ahatnom avanu i korišćen je monokristalni silicijumski držač kako bi se umanjilo pozadinsko zračenje. Kristalne faze, identifikovane u uzorcima, su detektovane pomoću Rigaku PDXL 2.0 programa. Dobijeni eksperimentalni difraktogrami praha supstanci su upoređeni sa simuliranim difraktogramima praha dobijenim iz CIF fajlova monokristalnih uzoraka.

4.6. Računarski detalji

4.6.1. Konstrukcija Hiršfeldovih površina i 2D grafikona otisaka prstiju

Konstrukcija Hiršfeldovih površina je urađena koristeći CIF fajlove kao ulazne fajlove i to za koordinacione polimere **3–8**. Pre samih proračuna, dužine veza koje uključuju atome vodonika su normalizovane na standardne vrednosti dobijene metodom neutronske difrakcije. Vizuelizacija Hiršfeldovih površina prikazana je u standardnoj prezentaciji kao d_{norm} , indeks oblika i kontura pomoću programa CrystalExplorer v. 17.5 [96,97]. Parametar d_{norm} predstavlja zbir udaljenosti rastojanja najbližeg jezgra sa spoljašnje strane površine (d_e) i rastojanje od površine do najbližeg unutrašnjeg jezgra (d_i), normalizovan u odnosu na van der Valsove radijuse atoma.

4.6.2. DFT i TD-DFT proračuni

DFT i TD-DFT proračuni, bez geometrijske optimizacije sistema, urađeni su za modele kompleksa **7** i **8**. Za proračune osnovnog stanja i proračune ekscitacionih spektara korišćen je B3LYP funkcional [98–100] implementiran u TURBOMOLE programski paket [101]. Energije pobuđenih stanja su dobijene na nivou funkcionala gustine korišćenjem TD-DFT pristupa [102–105] koji

predstavlja generalizaciju linearnu Hartree-Fock metodu (HF-LR) ili metod aproksimacije slučajne faze (RPA) [106]. U svim proračunima korišćeni su sledeći bazni setovi: set podeljenih valentnih orbitala sa polarizacijom [107,108] za lake elemente (SVP) i set sa trostrukim zeta za valentne orbitale sa polarizacijom def2-TZVP za Ag [109]. Stuttgart-efektivni potencijal jezgra implementiran u program TURBOMOLE je korišćen za Ag [110].

4.6.3. Proračuni energija intermolekulskih interakcija

U cilju opisivanja kristalnog pakovanja struktura **1** i **2** urađeni su kvantno-hemijski proračuni u cilju procene jačina interakcija odgovarajućih Ag(I) kompleksa. Proračuni su urađeni pomoću programa GAUSSIAN09 [111] upotrebom wb97xd funkcionala i def2tzvp baznog seta.

Energije intermolekulskih interakcija za koordinacione polimere **3–8** su određene korišćenjem CrystalExplorer v17.5, sa talasnom funkcijom izračunatom pomoću softvera Gaussian09 [111] sa B3LYP metodom i DGDZVP baznim setom [112]. Model sistemi bili su izgrađeni od superćelija stvaranjem nepolimernog sistema, što je postignuto uklanjanjem centralnih jona Ag(I) sa ivica, očuvanjem celih molekula liganada i „zatvaranjem“ eliminisanih kovalentnih veza atomima vodonika u cilju očuvanja balansa naelektrisanja.

4.6.4. Proračuni elektronske gustine za topološku analizu primenom kvantne teorije atoma u molekulu (QTAIM)

Elektronska gustina za QTAIM topološku analizu [113] dobijena je iz wb97xd/ def2tzvp proračuna primenjenih na geometrije kristalnih struktura jedinjenja **1** i **2**. QTAIM analiza topologije elektronske gustine urađena je upotrebom programa MultiWfn [114], dok su NCI indeks i redukovani gradijent gustine izračunati pomoću programa NCIPLOT [115].

4.7. Termička merenja

Termalni podaci su prikupljeni korišćenjem TA Instruments SDT Q600 termalnog analizatora kuplovanog sa Hiden Analytical HPR20/ QIC masenim spektrometrom. Raspadanje supstanci praćeno je od sobne temperature do 400 °C u jednom slučaju, odnosno do 500 °C u drugom slučaju,

uz interval zagrevanja od $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ u struji argona (30 i $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$). Kao držač uzorka korišćen je aluminijumski lončić. Masa ispitivanih uzoraka je bila $3\text{--}5$ mg. Odabrani joni sa vrednostima $m/z = 1\text{--}90$ su praćeni u *Multiple Ion Detection* (MID) modu.

4.8. UV/Vis difuzno-refleksiona spektroskopija

UV/Vis difuzno-refleksiona spektrofotometrijska merenja na kristalnim uzorcima su izvršena na Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR spektrofotometru koji je opremljen integrišućom sferom. Spektralni podaci su prikupljeni u interval talasnih dužina $200\text{--}800$ nm, sa brzinom skeniranja od 600 nm min^{-1} uz interval koraka od 1 nm. Kao referentna ćelija korišćena je komercijalno dostupna poli(tetrafluoroetilenska) ćelija. Merenja su rađena na sobnoj temperature uz BaSO_4 kao referentni standard. Za transformaciju izmerene reflektancije (R) je korišćena Kubelka-Munkova funkcija $F(R) = [(1 - R)^2]/2R = \alpha/s$, gde je α koeficijent apsorpcije uzorka, a s je koeficijent rasejanja. Spektri su prikazani kao grafici zavisnosti $F(R)$ u funkciji talasne dužine. Energije optičkog procepa (E_g) su dobijene kao tačke preseka tangenti na Tauc dijagramima ($[F(R)h\nu]^2 = f(1240/\lambda)$) i x -ose, tj. sa strme ivice apsorpcije.

4.9. Fotokatalitička svojstva

Zapremina od 50 mL vodenog rastvora MB9 boje ($c = 0,05\text{ mol dm}^{-3}$) je pomešana sa 50 mg testiranih koordinacionih polimera. Supstance, prethodno usitnjene u ahatnom avanu, dodate su u vodeni rastvor boje uz konstantno mešanje na magnetnoj mešalici. Smeša je najpre mešana u mraku tokom 15 min kako bi se uspostavila ravnoteža između vodenog rastvora boje i supstance. Uzorak je zatim osvetljen lampom Hamamatsu LC5 (intenzitet svetlosti $5,2\text{ mW cm}^{-2}$) postavljenom na rastojanju od 1 cm od površine smeše. Brzina razlaganja MB9 u funkciji vremena zračenja praćena je pomoću Varian Cary 50 scan UV-Vis spektrofotometra. Odmereni alikvoti zapremine od 5 mL su snimani u određenim vremenskim intervalima. Sama boja MB9 pokazuje dva apsorpciona maksimuma na 330 i 530 nm. Izmereni intenziteti apsorpcije nakon tretiranja koordinacionim polimerima korišćeni su za izračunavanje relativne koncentracije boje MB9 i odgovarajuće konstante brzine razlaganja boje. Na osnovu grafika zavisnosti $-\ln(C/C_0)$ od vremena određen je red reakcije razgradnje boje MB9, pri čemu C predstavlja koncentraciju boje nakon određenog vremena izlaganja

zračenju (t), dok je C_0 početna koncentracija rastvora boje nakon mešanja sa fotokatalizatorom u mraku tokom 15 min.

Efikasnost fotodegradacije (η) je izračunata prema sledećoj jednačini $\eta = (1 - A_t/A_0) \cdot 100\%$, pri čemu A_0 predstavlja početnu apsorbanciju rastvora boje, a A_t označava apsorbanciju boje nakon izlaganja svetlosnom zračenju tokom određenog vremena izraženom u minutima. Efikasnost fotodegradacije jedinjenja nakon prvog ciklusa je upoređena sa efikasnošću Degussa p25 pod istim fotoreakcionim uslovima.

Za najaktivniji koordinacioni polimer eksperimentalno je određena mogućnost višestruke upotrebe u sukcesivnim fotokatalitičkim ciklusima. Nakon svakog eksperimenta fotokatalize rastvor je uparen do suva, talog je ispran tri puta destilovanom vodom kako bi se uklonio višak izdvojene boje. Izdvojeni koordinacioni polimer je osušen u eksikatoru i korišćen u sledećem fotokatalitičkom eksperimentu.

U svrhu ispitivanja mehanizma fotokatalitičke degradacije boje MB9 urađeni su eksperimenti „hvatanja” aktivnih vrsta. Etanol, benzohinon ili amonijum-oksalat su korišćeni kao hvatači hidroksilnih radikala ($\cdot\text{OH}$), superoksidnih jona ($\cdot\text{O}_2^-$) i rupa (h^+), redom. Tokom eksperimenata, hvatači su dodavani u rastvor MB9 i koordinacionog polimera, pri čemu je finalna koncentracija hvatača iznosila 1 mmol dm^{-3} . Dalji postupak je bio isti kao već opisani eksperiment fotodegradacije boje.

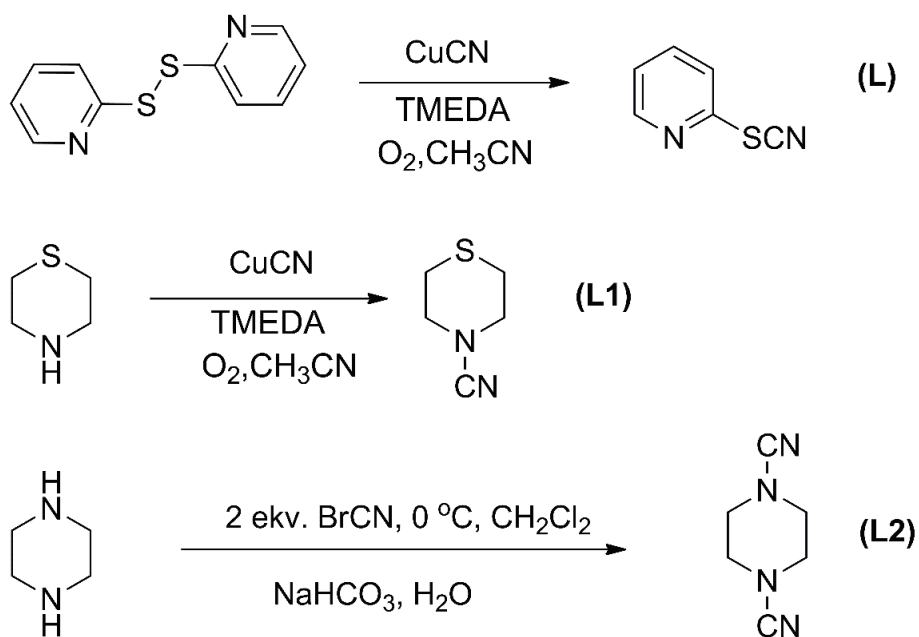
4.10. Fotofizička svojstva

Ekscitacioni i emisioni spektri u čvrstom stanju, na sobnoj i sniženoj (77 K) temperature, su snimljeni na Jobin-Yvon Horiba Fluorolog 3–22 Tau-3 spektrofluorimetru. Vreme trajanja pobuđenog stanja je snimljeno pomoću uređaja Datastation HUB-B sa nanoLED kontrolerom (320 nm, impuls od 0,8 do 1,4 ns), a za obradu je korišćen DAS6 softver. Podaci su utučnjeni pomoću Jobin-Yvon softverskog paketa.

5. REZULTATI I DISKUSIJA

5.1. Sinteza i karakterizacija liganada

Prikaz reakcija sinteze liganada je dat na Shemi 1.



Shema 1. Prikaz reakcija sinteze liganada korišćenih za sintezu kompleksa.

Ligand 2-piridintiocijanat (**L**) je sintetisan u jednom koraku polazeći od 1,2-di-(piridin-2-il) disulfana i bakar(I)-cijanida u molaskom odnosu 1 : 4, u prisustvu TMEDA i atmosferskog kiseonika u acetonitrilu kao rastvaraču [87]. Reakciona smeša je mešana 18 h, nakon čega je posle izolovanja i prečišćavanja dobijen proizvod u obliku ulja braon boje. Elementalnom analizom potvrđen je kvantitativni sastav i čistoća sintetisanog liganda, dok je detaljna strukturna karakterizacija urađena pomoću IC, ^1H i ^{13}C NMR spektroskopije. U IC spektru **L**, u regionu od 1580 do 1410 cm^{-1} uočavaju se dve najintenzivnije i ujedno najkarakterističnije trake koje potiču od SCN-grupe. Ligand tiomorfolin-4-karbonitril (**L1**) je sintetisan i okarakterisan na isti način kao i **L** prema modifikovanom literaturnom protokolu [87]. U IC spektru **L1**, najintenzivnija traka koja potiče od vibracije CN-grupe

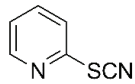
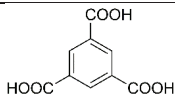
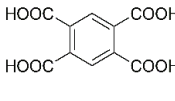
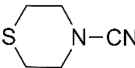
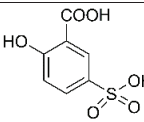
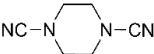
je uočena na 2210 cm^{-1} . Dobijeni NMR spektralni podaci za ligande **L** i **L1** su u saglasnosti sa literaturnim. U NMR spektrima liganada **L** i **L1** uočava se jedan određeni set signala što ukazuje na veliku čistoću sintetisanih proizvoda, a ujedno potvrđuje molekulske strukture ovih liganada na osnovu integrala i vrednosti hemijskih pomeranja. Ligand **L2** sintetisan je iz piperazina i cijanogenbromida u molskom odnosu 1 : 2 u CH_2Cl_2 kao rastvaraču. Za neutralizaciju HBr, koji se izdvaja tokom sinteze, korišćen je vodeni rastvor NaHCO_3 . U IC spektru **L2** je na 2220 cm^{-1} uočena veoma jaka traka koja potiče od vibracije CN grupe. U NMR spektrima **L2** uočava se jedan određeni set signala što je, uz rezultate elementalne analize, potvrda visoke čistoće sintetisanog jedinjenja. Podaci o pojedinačnim karakterističnim trakama i njihovi intenziteti u IC spektru, kao i hemijska pomeranja u NMR spektrima navedeni su u eksperimentalnom delu.

5.2. Sinteze kompleksa 1 i koordinacionih polimera 2–10

Sva jedinjenja su sintetisana direktnom sintezom. Kompleks **1** i koordinacioni polimer **2** su sintetisani dodavanjem vodenog rastvora odgovarajuće soli srebra u etanolni rastvor liganada **L**. Po istoj metodologiji sintetisani su koordinacioni polimeri **3–5**, s tim što je u slučaju ovih polimera napravljen vodeni rastvor **L1**. U slučaju koordinacionih polimera **6–8** je najpre napravljena reakciona smeša koju čine AgNO_3 , **L1** i H_2O , a zatim je u reakcionu smešu dodat etanolni rastvor H_3BTC (u slučaju sinteze **6**), odnosno metanolni rastvor H_4BTEC (u slučaju sinteze **7**), ili H_3SSSA u čvrstom agregatnom stanju (u slučaju sinteze **8**). Koordinacioni polimeri **9** i **10** su sintetisani dodatkom odgovarajućih soli srebra u čvrstom agregatnom stanju u etanolni, odnosno vodeni rastvor **L2**.

Sve supstance su dobijene u obliku monokristala sporim ispravljanjem rastvarača iz matičnog luga, nakon čega su kristali odvojeni, isprani i osušeni u eksikatoru. Kvantitativni sastav i čistoća sintetisanih jedinjenja određena je pomoću elementalne analize. Rezultati elementalne analize su u saglasnosti sa opštim formulama monomernih jedinica sintetisanih koordinacionih polimera **2–10**, kao i opšte formule diskretnog koordinacionog jedinjenja **1** datih u Tabeli 2. Prikazane opšte formule jedinjenja su potvrđene IC spektroskopijom i rendgenskom strukturnom analizom (videti niže).

Tabela 2. Uporedni prikaz strukturnih formula liganada i ko-liganada, kao i opštih formula soli i sintetisanih jedinjenja

Oznaka jedinjenja	Ligand	Ko-ligand	so	Opšta formula
1		/	AgNO ₃	[Ag(NO ₃)(L) ₂]
2		/	AgClO ₄	[Ag(ClO ₄)(L) ₂] _∞
3		/	AgBF ₄	{[Ag(L) ₂]BF ₄ } _∞
4		/	AgNO ₃	{[Ag(L) ₂]NO ₃ } _∞
5		/	AgClO ₄	{[Ag(L) ₂]ClO ₄ } _∞
6			AgNO ₃	{[Ag(H ₂ BTC)(L)]×H ₃ BTC} _∞
7				{[Ag ₂ (H ₂ BTEC)(L) ₂]×3,33H ₂ O} _∞
8				[Ag(H ₂ 5SSA)(L)] _∞
9		/		{[Ag(L) ₂]NO ₃ ×H ₂ O} _∞
10		/		AgClO ₄

5.3. Infracrvena spektroskopija

IC spektri kompleksa **1** i koordinacionih polimera **2–10** upoređeni su sa IC spektrima odgovarajućih liganada i ko-liganada. Na osnovu poređenja položaja i intenziteta karakterističnih apsorpcionih traka, koje potiču od vibracija funkcionalnih grupa, utvrđeno je postojanje razlike u položaju i intenzitetu vibracija u koordinovanim i slobodnim ligandima i ko-ligandima. Ovo je posledica promene broja stepeni slobode i elektronske gustine ligatorskih atoma, što dovodi do vidljivih promena u IC spektrima slobodnih i koordinovanih liganada i ko-liganada.

U IC spektru slobodnog liganda **L** uočena je najkarakterističnija vibracija, koja potiče od tiocijanatne grupe (S–C≡N), kao traka srednje jakog intenziteta na 2162 cm⁻¹. U IC spektrima

odgovarajućeg kompleksa **1** i koordinacionog polimera **2** uočena je neznatna promena vrednosti talasnog broja vibracije SCN grupe (2163 i 2168 cm^{-1} , redom), ali uz značajnije smanjenje intenziteta traka čime se jasno potvrđuje koordinacija **L** preko SCN-funkcionalne grupe. Takođe, u slučaju **1**, na 1397 i 1306 cm^{-1} uočene su dve karakteristične trake koje potiču od N–O vibracija nitratnog anjona. U slučaju **2** uočena je traka veoma jakog intenziteta na 1083 cm^{-1} koja potiče od Cl–O vibracija perhloratnog anjona.

Karakteristika IC spektra **L1** je pojava veoma jaka apsorpciona traka na 2210 cm^{-1} koja potiče od $\text{C}\equiv\text{N}$ vibracije. Dodatno se uočava traka veoma slabog intenziteta na 659 cm^{-1} koja potiče od sp^2 C–S vibracije. Prilikom koordinacije, u slučaju koordinacionih polimera **3–8** dolazi do pomeranja vrednosti talasnog broja $\text{C}\equiv\text{N}$ vibracije (2222, 2223, 2225, 2227, 2243 i 2244 cm^{-1} , redom), koje je praćeno smanjenjem intenziteta trake, a najizraženije je u slučaju koordinacionog polimera **8**. U slučaju koordinacionih polimera **3–5**, koji ne sadrže ko-ligande, uočene su karakteristične apsorpcione trake jakog intenziteta koje potiču od vibracija veza unutar slobodnih anjona (**3**: 1059 cm^{-1} B–F vibracije; **4**: 1362 i 1343 cm^{-1} N–O vibracije; **5**: 1103–1080 cm^{-1} Cl–O vibracije). Takođe, u IC spektrima **3–5** dolazi do dodatnog smanjenja intenziteta trake koja potiče od sp^3 C–S vibracije ($\sim 650 \text{ cm}^{-1}$) što potvrđuje koordinaciju **L1** i preko atoma sumpora u ovim koordinacionim polimerima. U slučaju koordinacionih polimera **6–8**, pored potvrde o koordinaciji **L1**, utvrđeno je prisustvo traka koje potvrđuju i koordinacija ko-liganada. U slučaju **6**, prisustvo apsorpcionih traka jakog i srednjeg intenziteta na 1694 i 1607 cm^{-1} potvrđuju prisustvo slobodne i koordinovane H_3BTC , redom. Takođe, u IC spektru su uočene sve skeletne vibracije koje potiču od benzenovog prstena H_3BTC . Da koordinacioni polimer **7** kristališe kao kristalohidrat, potvrđeno je pojavom karakterističnih traka u regionu od 3500 do 3000 cm^{-1} od O–H vibracija molekula vode koji učestvuju u vodoničnim interakcijama. Na 1708 cm^{-1} je uočena traka srednje-jakog intenziteta koja potiče od slobodnih karboksilnih grupa H_4BTEC . U IC spektru koordinacionog polimera **8**, najkarakterističnije trake se nalaze na 1666 cm^{-1} (vibracija slobodne karboksilne grupe $\text{H}_2\text{5SSA}$) i tri trake na 1200, 1181 i 1169 cm^{-1} (simetrične S=O vibracije sulfo-grupe).

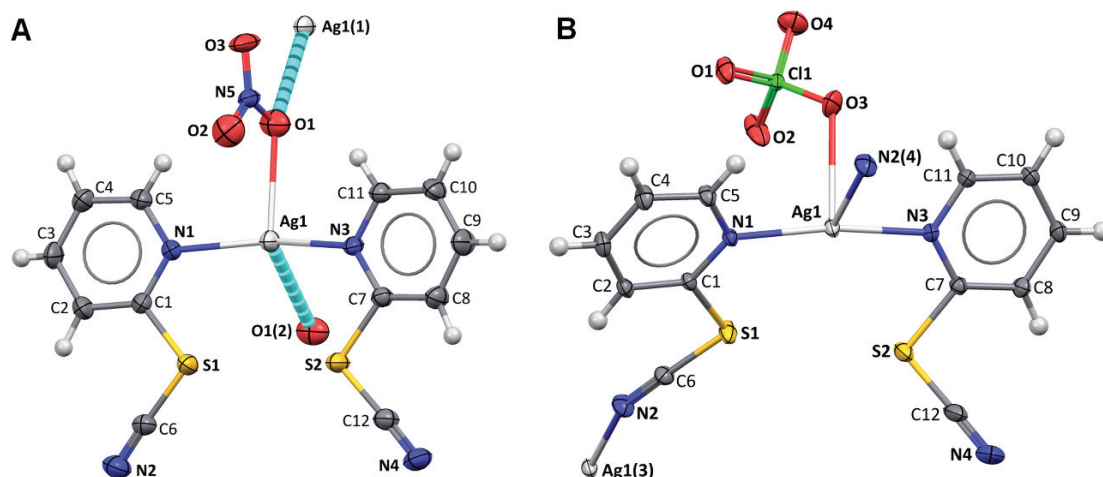
U IC spektru **L2**, na 2208 cm^{-1} se javlja veoma jaka apsorpciona traka koja potiče od $\text{C}\equiv\text{N}$ vibracije nitrilne grupe i srednje-jaka apsorpciona traka na 1177 cm^{-1} koja potiče od vibracije sp^3C –N fragmenta piperazinskog prstena. Usled koordinacije, traka koja potiče od $\text{C}\equiv\text{N}$ vibracije se pomera na 2229 cm^{-1} u slučaju **9**, dok se u slučaju **10** ova traka nalazi na 2232 cm^{-1} . Takođe, trake koje potiču od sp^3C –N vibracija su značajno slabijeg intenziteta u IC spektrima koordinacionih polimera **9** i **10** u odnosu na slobodan **L2**, a javljaju se na 1184 i 1185 cm^{-1} , redom. U IC spektru **9**

uočavaju se dve trake karakteristične za N–O vibracije slobodnog nitratnog anjona na 1381 i 1338 cm^{-1} , dok se u slučaju **10** uočava široka traka jakog intenziteta na 1087 cm^{-1} koja potiče od Cl–O vibracija slobodnog perhloratnog anjona.

5.4. Rendgenska strukturna analiza monokristala

5.4.1. Molekulske i kristalne strukture **1** i **2**

Rezultati kristalografske analize pokazuju da kompleks **1** kristališe u ortorombičnom kristalnom sistemu, u prostornoj grupi *Pbca*. Geometrija koordinacionog okruženja Ag(I) je oblika deformisanog slova T, pri čemu su dva molekula **L** koordinovana preko piridinskog atoma azota (N1 i N3), dok treće koordinaciono mesto zauzima nitratni anjon koordinovan preko kiseonikovog atoma O1. Međutim, uzimajući u obzir rastojanje između Ag1 i kiseonikovog atoma O1(2) (2: $1,5 - x, -\frac{1}{2} + y, z$) poreklom iz drugog nitratnog anjona ($\text{Ag1}\cdots\text{O1(2)} = 2,771 \text{ \AA}$), koordinacioni broj Ag(I) može biti opisan kao 3+1 (Slika 13). Kiseonikov atom O1 formira asimetričan most između dva susedna Ag(I) jona, pa se usled ove dodatne koordinacije formira beskonačan 1D lanac duž *b*-kristalografske ose. Glavne geometrijske karakteristike kompleksa **1**, prikazane u Tabeli 3, ukazuju na blago distorgovanu koordinacionu geometriju, s tim što su piridinski prstenovi **L** skoro potpuno planarni (ugao između ravni piridinskih prstenova iznosi $9,67(14)^\circ$). S druge strane, **2** kristališe u trikliničnom kristalnom sistemu, u prostornoj grupi *P-1*. Koordinacioni broj Ag(I) je u ovom slučaju 4, a koordinaciona geometrija je oblika klackalice, sa Ag1–O3 rastojanjem od $2,669(2) \text{ \AA}$. Unutrašnja sfera kompleksa sastoji se od dva **L** koordinovana preko piridinskih atoma azota (N1 i N3), treće koordinaciono mesto zauzima kiseonikov atom O3 perhloratnog anjona, dok četvrto koordinaciono mesto zauzima atom azota N2(4) (4: $x, y - 1, z$) tiocijanatne grupe susednog liganda (Slika 13). Stoga je **2** koordinacioni polimer koji se sastoji iz beskonačnih 1D lanaca paralelnih *b*-kristalografskoj osi. Ugao između ravni piridinskih prstenova liganada koordinovanih za Ag1 preko atoma azota iznosi $23,61(17)^\circ$.



Slika 13. ORTEP prikazi molekulskih struktura **1** (A) i **2** (B). Dodatne koordinacione veze atoma kiseonika O1 nitratnog jona su prikazane isprekidanim linijama plave boje u strukturi **1** (A). Termalni elipsoidi su prikazani sa 30 % verovatnoće, pri čemu su atomi vodonika prikazani kao sfere proizvoljnog poluprečnika. Simetrijske operacije: (1) $1,5 - x, -\frac{1}{2} + y, z$; (2) $1,5 - x, -\frac{1}{2} + y, z$; (3) $x, y + 1, z$; (4) $x, y - 1, z$.

Upoređivanjem vrednosti odgovarajućih dužina i uglova veza u **1** i **2** (Tabela 3) može se zaključiti da postoje neznatne razlike koje su reda veličine statističke greške.

Tabela 3. Odabrane dužine veza (Å) i uglovi (°) u kristalnim strukturama **1** i **2**.

1		2	
Dužine veza (Å)			
Ag1–N1	2,262(3)	Ag1–N1	2,1887(14)
Ag1–N3	2,254(3)	Ag1–N3	2,1871(14)
Ag1–O1	2,602(3)	Ag1–O3	2,669(2)
Ag1–O1 ²	2,771	N2–Ag1 ³	2,5834(16)
S1–C1	1,779(4)	S1–C1	1,7801(18)
S1–C6	1,683(4)	S1–C6	1,6891(18)
S2–C7	1,777(3)	S2–C7	1,7822(17)
S2–C12	1,680(4)	S2–C12	1,678(3)
Uglovi (°)			
N3–Ag1–N1	159,01(11)	N3–Ag1–N1	170,43(5)
C1–N1–Ag1	124,7(2)	C1–N1–Ag1	125,05(11)
C5–N1–Ag1	118,3(2)	C5–N1–Ag1	117,76(10)
C7–N3–Ag1	126,2(2)	C7–N3–Ag1	125,24(11)
C11–N3–Ag1	117,0(2)	C11–N3–Ag1	117,46(12)
N1–C1–S1	110,5(3)	N1–C1–S1	110,71(12)
C1–S1–C6	100,64(18)	C1–S1–C6	100,57(9)
C7–S2–C12	101,32(18)	C7–S2–C12	99,11(9)
N3–C7–S2	110,4(3)	N3–C7–S2	112,53(12)

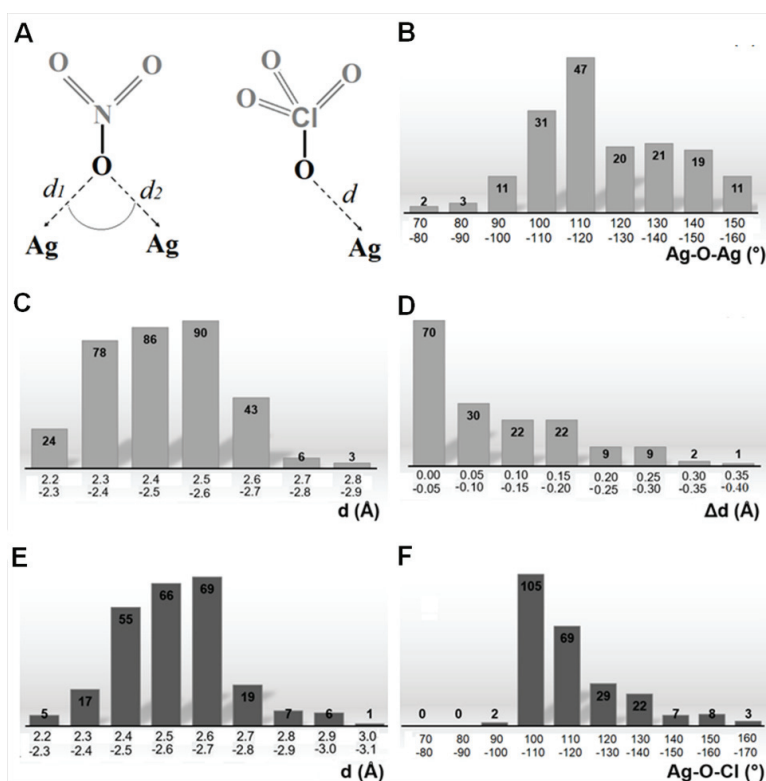
Simetrijske operacije: (2): $1,5 - x, -\frac{1}{2} + y, z$; (3): $x, y + 1, z$.

Iako nitratni i perhloratni anjoni formiraju komplekse sa jonima metala, tendencija ovih jona da se koordinuju je mnogo manja u odnosu na neke druge anjone koji se uobičajeno javljaju u

kompleksima prelaznih metala. Kristalografska analiza je pokazala da su u slučaju **1** i **2** pomenuti anjoni koordinovani za Ag(I) jon. U cilju provere sklonosti ovih jona ka koordinaciji nadalje je urađena pretraga CSD baze podataka.

Koordinacione sposobnosti nitratnog i perchloratnog anjona – pretraga CSD baze podataka

Analizom kristalnih struktura ekstrahovanih iz CSD, u kojima je atom kiseonika nitratnog anjona istovremeno koordinovan za dva Ag(I) jona (Slika 14A, levo), pokazalo se da su vrednosti ugla između Ag–O veza (Ag–O–Ag ugao) u opsegu od 70 do 160°, sa maksimumom od 100 do 120° (Slika 14B). Dužine Ag–O veza (d_1 i d_2 , Slika 17A levo) su uglavnom u opsegu od 2,3 do 2,6 Å (distribucija d-parametra, Slika 14 C). Razlika između d_1 i d_2 rastojanja (Δd parametar, $\Delta d = |d_1 - d_2|$) nije značajno velika jer je u većini struktura vrednost Δd parametra manja od 0,1 Å (Slika 14D).



Slika 14. Distribucija parametara koji opisuju geometriju koordinacije kiseonikovih atoma nitratnih i perchloratnih liganada za Ag(I) jon. Podaci su ekstrahovani iz CSD baze podataka.

U kristalnim strukturama u kojima je perhloratni anjon monodentatno koordinovan za Ag(I) jon (Slika 14A) dužine Ag–O veza se nalaze u opsegu od 2,4 do 2,7 Å (distribucija *d*-parametra, Slika 14E), dok su vrednosti uglova Ag–O–Cl u opsegu od 90 do 170°, sa maksimumom od 100 do 120° (Slika 14F). U kristalnoj strukturi **1**, dva Ag(I) jona (Ag1 i Ag1(1); (1) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$; Slika 16A) nalaze se blizu nitratnog atoma kiseonika O1, a *d*-rastojanja iznose 2,602 Å (Ag1–O1) i 2,771 Å (Ag1(1)–O1). Međutim, dužina interakcije između Ag1(1) i O1 je izvan opsega koji odgovara maksimumu za distribuciju *d*-parametra (Slika 14C), dok je razlika u dužinama ove dve interakcije (Δd) veća od 0,1 Å. S druge strane, dužina Ag1–O3 veze u **2** (2,669 Å) nalazi se u opsegu koji odgovara maksimumu distribucije *d*-parametra (Slika 14E).

Sa kristalografske tačke gledišta, dužine i uglovi veza predstavljaju veličine izvedene na osnovu pozicija atoma, koje su opisane frakcionim koordinatama. Uopšteno, program SHELX tretira rastojanje između dva atoma (izuzev atoma vodonika) kao vezu ukoliko je rastojanje između dva atoma manje od sume $r_1 + r_2 + 0,5$ Å (pri čemu su r_1 i r_2 vrednosti kovalentnih radijusa pomenutih atoma) [116]. Kako je navedeno u uputstvu za upotrebu programa SHELXTL „program koristi kovalentne radijuse koje su zasnovani na iskustvu i nisu uzeti iz nekog određenog literaturnog izvora. Kovalentni radijusi su namerno precenjeni, upravo zbog elemenata koji imaju promenljive koordinacione brojeve” [91,92]. Pored toga, dužine veza određenih difrakcijom X-zraka predstavljaju rastojanja između maksimuma elektronske gustine atoma, a ne između stvarnih rastojanja jezgara atoma. Međutim, sa stanovišta strukturne hemije, dužine i uglovi veza predstavljaju najvažnije karakteristike molekula. Da bi se pravilno opisala priroda Ag–O veza u **1** i **2**, kao i kristalno pakovanje u odgovarajućim strukturama, nadalje je urađena je QTAIM topološka analiza.

QTAIM topološka analiza kristalnih struktura jedinjenja 1 i 2

QTAIM analiza talasnih funkcija jedinjenja **1** i **2** je pokazala postojanje pet kritičnih tačaka između atoma srebra i atoma kiseonika, što odgovara kritičnim tačkama veze (3,–1). Svojstva elektronske gustine izračunate na ovim kritičnim tačkama prikazana su u Tabeli 4.

Tabela 4. Svojstva elektronske gustine izračunate za Ag–O vezu kritičkih tačaka (3,–1) za **1** i **2** pomoću QTAIM metode; jačina veze (d), elektronska gustina ($\rho(r)$), Laplasijan elektronske gustine ($\nabla^2\rho(r)$), ukupna gustina energije elektrona ($H(r)$), odnos potencijala ($V(r)$) i kinetike ($G(r)$) gustine energije elektrona ($k(r)$)

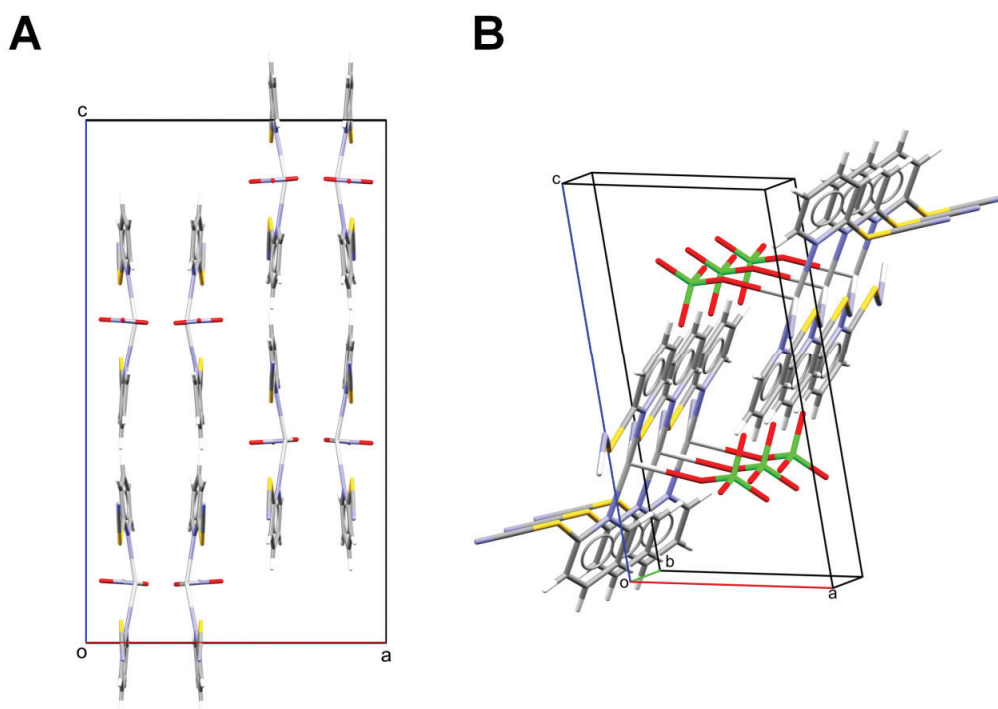
Jedinjenje	d (Å)	$\rho(r)$ (au)	$\nabla^2\rho(r)$ (au)	H (au)	$V(r)$ (au)	$G(r)$ (au)	$k(r)$
1							
Ag1···O1	2,602	0,0294	0,1111	–0,0014	–0,0307	0,0293	–1,0478
Ag1···O2	2,952	0,0148	0,0545	0,0010	–0,0117	0,0127	–0,9213
Ag1···O1(2) ^a	2,771	0,0214	0,0750	0,0002	–0,0192	0,0193	–0,9948
Ag1···O2(2)	2,957	0,0144	0,0507	0,0008	–0,0111	0,0119	–0,9328
2							
Ag1···O3	2,669	0,0241	0,0936	–0,0003	–0,0240	0,0237	–1,0127

^aSimetrijska operacija (2): $\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} - y, z$

Parametar $\rho(r)$ kao indikator jačine veze, pokazuje jaču interakciju između Ag1 i O1 atoma jedinjenja **1** nego ostalih Ag···O parova (Ag1···O1 veza leži u istoj ravni sa dve koordinativno kovalentne Ag–N veze). Uopšteno, pozitivne $\nabla^2\rho(r)$ vrednosti ukazuju na jonski karakter Ag···O interakcija, dok negativne vrednosti $H(r)$ parametra ukazuju na kovalentni karakter Ag1···O1 interakcija. Stoga se sve Ag···O interakcije u **1** mogu smatrati kao interakcije jonskog karaktera, osim Ag1···O1 interakcije koja ima kovalentni karakter. Dodatno, vrednost $|k(r)| > 1$ potvrđuje kovalentni karakter Ag1···O1 interakcije. $\nabla^2\rho(r)$ parameter Ag1···O1 interakcije u **1** je neznatno pozitivniji od $\nabla^2\rho(r)$ parametra Ag3···O3 interakcije u **2**, što potvrđuje izraženiju jonsku prirodu ove interakcije u **1**. S druge strane kod **1**, $H(r)$ parametar Ag1···O3 interakcije je manje negativan od $H(r)$ parametra Ag1···O1 veze, što

ukazuje na izraženiju kovalentnu prirodu Ag1...O1 veze. Takođe, vrednost $|k(r)|$ parametra Ag1...O1 veze je veća od iste vrednosti za Ag1...O3, što takođe potvrđuje da ovaj tip interakcija ima kovalentnu prirodu u **1**. Na osnovu rezultata QTAIM analize može se pretpostaviti da delimični kovalentni karakter Ag1...O1 veze smanjuje sposobnost Ag(I) u jedinjenju **1** za izgradnju dodatnih koordinativno kovalentnih veza. Veza Ag1...O3 u **2** ima jonski karakter, pa stoga Ag(I) jon ostvaruje dodatnu Ag–N vezu sa tiocijanatnom grupom, pored Ag–N veze sa piridinskim atomom azota.

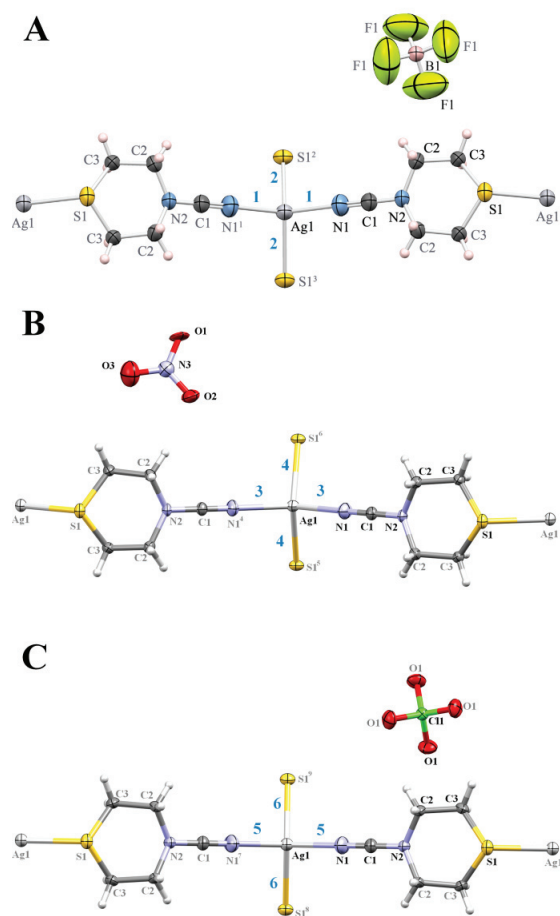
Kristalografska analiza molekulskih struktura **1** i **2**, zajedno sa podacima dobijenim pretragom CSD baze podataka i rezultatima QTAIM analize, ukazuje na to da jedinjenje **1** predstavlja diskretno koordinaciono jedinjenje u kome je koordinacioni broj Ag(I) 3. S druge strane, jedinjenje **2** je 1D koordinacioni polimer. Kristalno pakovanje **1** se može opisati kao pakovanje 1D lanaca formiranih duž *b*-kristalografske ose u 2D sloj koji se prostire u *bc*-kristalografskoj ravni (Slika 15A). Za razliku od **1**, kristalno pakovanje koordinacionog polimera **2** se može opisati kao pakovanje 1D lanaca (Slika 15B) duž *b*-kristalografske ose pri čemu svaki lanac interaguje sa šest susednih lanaca.



Slika 15. Kristalno pakovanje **1** (A) i **2** (B).

5.4.2. Molekulske i kristalne strukture 3–5

Koordinacioni polimeri **3–5** kristališu u tetragonalnom kristalnom sistemu, u prostornoj grupi $P-42_1m$. Kompleksni katjoni **3–5** se sastoje od Ag(I) jona i **L1** liganada, dok spoljašnju sferu čine anjoni (tertafluoroborati u **3**, nitrati u **4** i perhlorati u **5**). U sva tri koordinaciona polimera, Ag(I) joni se nalaze na osi rotacije drugog reda koja nastaje kao rezultat preseka dve ogledalske ravni (Vikofov položaj $2c$ sa simetrijom položaja $2.mm$), sa okupacionim faktorom $\frac{1}{4}$. Takođe, u sva tri kompleksa **L1** leži na (110) ogledalskoj ravni (Vikofov položaj $4e$ sa simetrijom položaja $..m$) sa okupacionim faktorom od $\frac{1}{2}$, izuzev atoma C2 i C3 koji se nalaze u opštem položaju. Atom F1 tetrafluoroboratnog anjona spoljašnje sfere **3**, kao i atom O1 perhloratnog anjona spoljašnje sfere **5** leže u opštem položaju, dok atomi bora B1 (iz **3**) i Cl1 (iz **5**) leže na rotoinverzionalnoj osi -4 (Vikofov položaj $2a$ sa simetrijom položaja $-4..$), sa okupacionom faktorom $\frac{1}{4}$. Iako sam nitratni anjon trigonalno-planarne geometrije nema molekulske simetriju S_4 , u kristalnoj strukturi koordinacionog polimera **4**, nitratni jon se nalazi na rotoinverzionalnoj osi -4 . Preciznije, svi atomi kiseonika nitratnog jona (O1–O3) su neuređeni (na četiri pozicije, svaka sa okupacionim faktorom $\frac{1}{4}$) i locirani su u opštem položaju, dok se atom azota N3 nalazi na rotoinverzionalnoj osi -4 (Vikofov položaj $2b$ sa simetrijom položaja $-4..$), sa okupacionim faktorom $\frac{1}{4}$. Na osnovu prostorne grupe i položaja atoma, zaključuje se da su koordinacioni polimeri **3–5** izostrukturalni. Asimetrične jedinice koordinacionih polimera **3–5** se sastoje od Ag(I) i odgovarajućeg anjona, oba sa okupiranošću položaja od $\frac{1}{4}$, kao i $\frac{1}{2}$ molekula liganda **L1**. Svaki Ag(I) jon je koordinovan za dva atoma azota i dva atoma sumpora iz četiri različita **L1** liganada. U sva tri slučaja koordinacioni broj Ag(I) je 4, a geometrija oko Ag(I) je distorzovana tetraedarska, što potvrđuju i geometrijski indeksi distorzije (**3**: $\tau_4 = 0,86$; **4**: $\tau_4 = 0,87$; **5**: $\tau_4 = 0,85$) [117]. Na Slici 16 su prikazane molekulske strukture kompleksa **3–5**.



Slika 16. ORTEP prikaz monomerne jedinice **3–5** (A–C, redom). Termalni elipsoidi su prikazani sa 50 % verovatnoće, a atomi vodonika su prikazani kao sfere proizvoljnog poluprečnika. Atomi asimetrične jedinice označeni su tamnijim simbolima. Poziciono neuređeni delovi nitratnog anjona su uklonjeni zbog preglednosti slike. Dužine veza označene brojevima 1–4 plave boje navedene su u Tabeli 5.

Dužine i uglovi odgovarajućih veza su dati u Tabeli 5. Dužine i uglovi odgovarajućih veza u sva tri koordinaciona polimera su vrlo bliskih vrednosti.

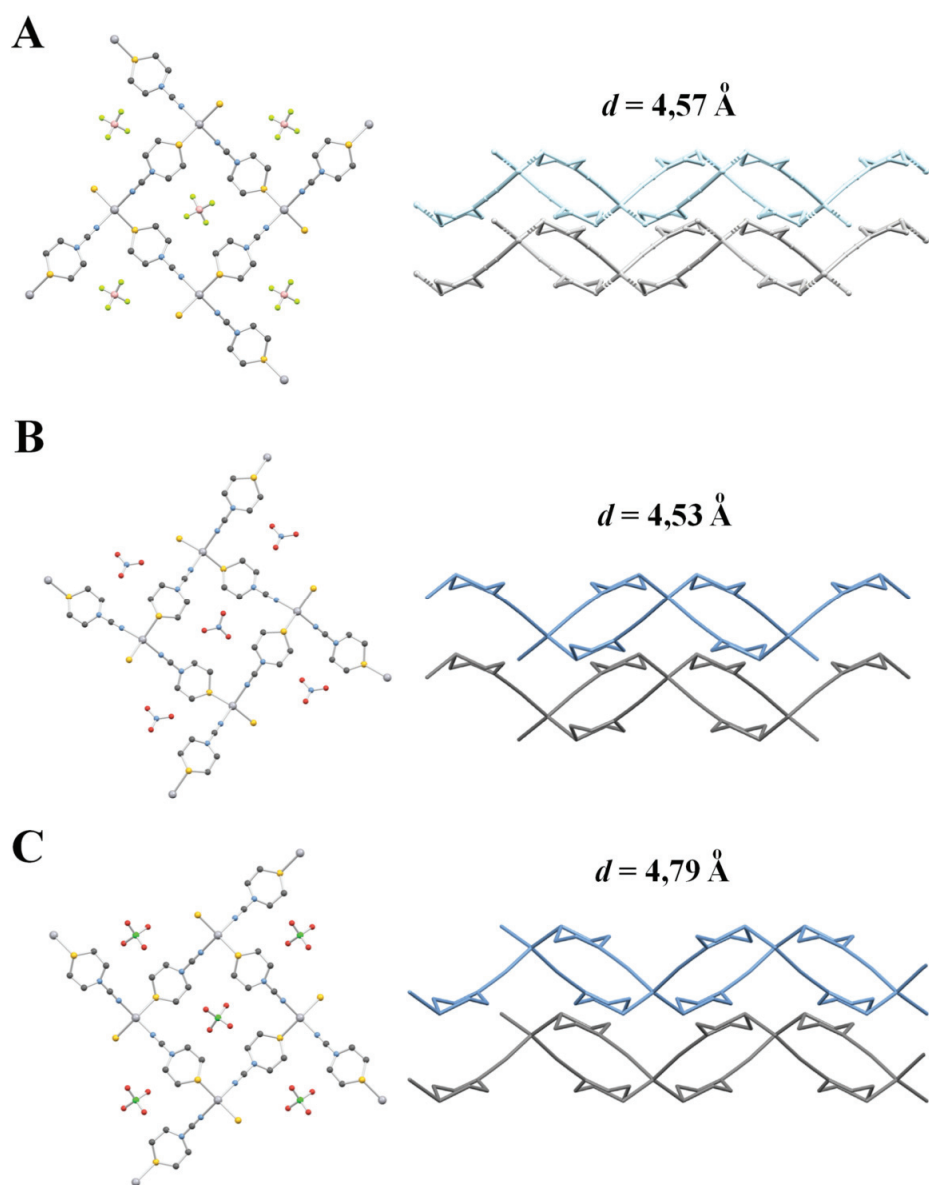
Tabela 5. Odabrane dužine i uglovi veza koordinacionih polimera **3–5**

Koordinacioni polimer	Oznaka veze	Tip veze	Dužina veze (Å)	Oznaka ugla veze	Vrednost ugla (°)
3	1	Ag1–N1, Ag1–N1 ¹	2,327 (9)	N1–Ag1–N1	116,2(5)
	2	Ag1–S1 ² , Ag1–S1 ³	2,555 (2)	S1–Ag1–S1	121,96(12)
				N1–Ag1–S1	104,86(13)
4	3	Ag1–N1, Ag1–N1 ⁴	2,324(6)	N1–Ag1–N1	117,0(4)
	4	Ag1–S1 ⁵ , Ag1–S1 ⁶	2,5537(15)	S1–Ag1–S1	120,81(9)
5	5	Ag1–N1, Ag1–N1 ⁷	2,317(7)	N1–Ag1–N1	113,1(6)
				S1–Ag1–S1	126,68(9)
	6	Ag1–S1 ⁸ , Ag1–S1 ⁹	2,5528(16)	N1–Ag1–S1	104,31(11)

Simetrijske operacije: (1) $-x + 1, -y, z$; (2) $-x + 1, y, -z$; (3) $x - 1, -y + 1, -z$; (4) $-x, -y + 1, z$; (5) $-x + 1, y - 1, -z + 1$; (6) $x, -y + 1, -z + 1$; (7) $-x + 2, -y + 1, z$; (8), $-x + 1, y + 1 - z + 2$; (9) $x, -y + 1, -z + 2$.

U strukturama **3–5**, **L1** predstavlja *bis*-monodentatni ligand koji povezuje susedne Ag(I) jone formirajući 2D koordinacione polimere (Slika 17). Kristalno pakovanje sva tri koordinaciona polimera sastoji se od 2D slojeva naslaganih duž *c*-kristalografske ose, pri čemu je debljina jednog sloja manja od 5 Å (**3**: 4,57 Å; **4**: 4,53 Å; **5**: 4,79 Å).

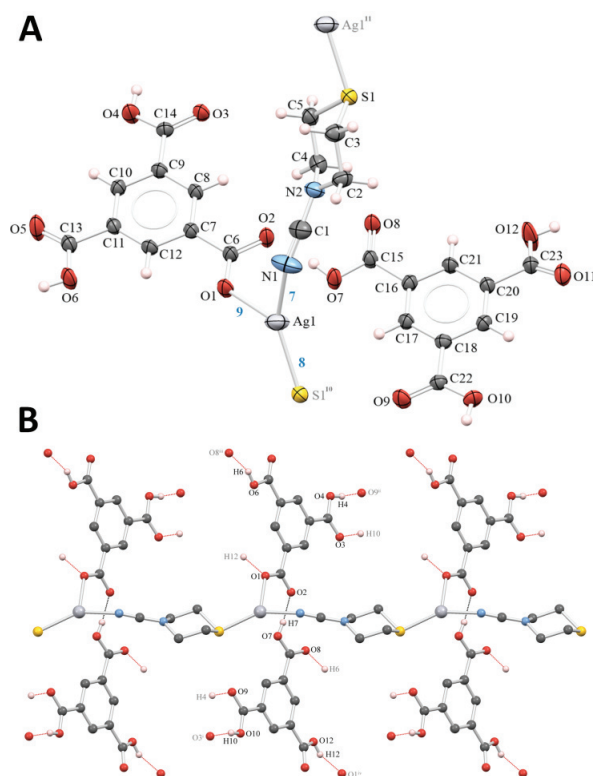
Topološka analiza ovih koordinacionih polimera sugerise da svaki Ag(I) jon predstavlja čvor sa četiri veze, pri čemu je osnovna mrežna topologija **sql**.



Slika 17. Pakovanje u kristalnim strukturama 3–5 prikazano duž *c*-kristalografske ose (levo) i naslagani slojevi posmatrani duž *b*-kristalografske ose (desno). Atomi vodonika su izostavljeni zbog preglednosti slike. Debljina slojeva označena je slovom *d*.

5.4.3. Molekulske i kristalne strukture 6–8

Koordinacioni polimer **6** kristališe u trikliničnom kristalnom sistemu, u prostornoj grupi $P\bar{1}$. Njegova asimetrična jedinica se sastoji od po jednog liganda **L1**, deprotonovanog oblika trimezične kiseline (H_2BTC^-) i jednog nekoordinovanog H_3BTC molekula. Deo beskonačne strukture koordinacionog polimera **6** je prikazan na Slici 18 A. Jon $Ag(I)$ je trikoordinovan za atom azota i atom sumpora iz dva različita liganda **L1** i za jedan deprotonovani kiseonikov atom koji potiče iz H_2BTC^- .



Slika 18. (A) ORTEP prikaz monomerne jedinice koordinacionog polimera **6**. Termalni elipsoidi su prikazani sa 50 % verovatnoće, a atomi vodonika su prikazani kao sfere proizvoljnog poluprečnika.

Simetrijske operacije: (10): $1 - x, y, z$; (11): $x + 1, y, z$. (B) Kristalno pakovanje **6** prikazano duž *c*-kristalografske ose. Izabrane vodonične interakcije su prikazane isprekidanim linijama. Dužine veza označene brojevima 7–9 plave boje su navedene u Tabeli 6. Atomi vodonika koji ne učestvuju u građenju vodoničnih interakcija nisu prikazani radi preglednosti slike.

Ovakvo koordinaciono okruženje zaslužno je za formiranje distorgovane trigonalno-planarne geometrije sa vrednostima N1–Ag1–O1, N1–Ag1–S1¹⁰, i O1–Ag1–S1¹⁰ uglova od 93,77(12)°, 149,25(11)° i 116,24(6)°, redom. Ligand H₂BTC⁻ ligand je koordinovan monodentatno, dok je **L1** koordinovan *bis*-monodentatno, što rezultuje formiranjem centrosimetričnog 1D lanca paralelnog *a*-kristalografskoj osi (Slika 18B). Nekoordinovani H₃BTC molekul i H₂BTC⁻ ligand su povezani preko O–H···O vodoničnih interakcija (Tabela 7).

Tabela 6. Odabrane dužine i uglovi veza koordinacionog polimera **6**

Koordinacioni polimer	Oznaka veze	Tip veze	Dužina veze (Å)	Oznaka ugla veze	Vrednost ugla (°)
6	7	Ag1–N1	2,180 (3)	N1–Ag1–O1	93,76(12)
	8	Ag1–S1 ¹⁰	2,416 (7)	N1–Ag1–S1	149,24(11)
	9	Ag1–O1	2,406 (2)	O1–Ag1–S1	116,26(6)

Simetrijska operacija: (10): $1 - x, y, z$.

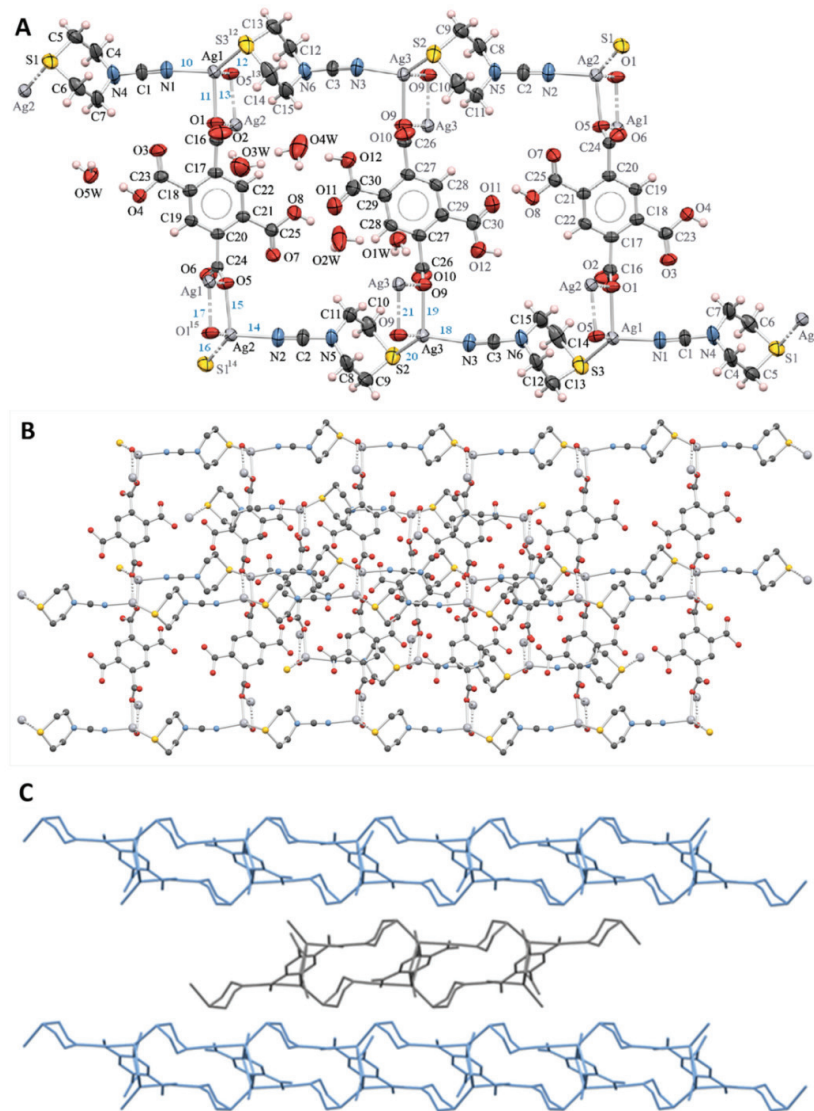
Tabela 7. Parametri vodoničnih interakcija u kristalnom pakovanju **6**

D–H···A	D–H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D–H···A (°)
O10–H10···O3 ⁱ	0.82	1,82	2,638 (3)	172,8
O7–H7···O2	0.82	1,70	2,517 (3)	171,0
O4–H4···O9 ⁱⁱ	0.82	1,81	2,613 (3)	166,5
O6–H6···O8 ⁱⁱⁱ	0.82	1,95	2,698 (3)	151,9
O12–H12···O1 ^{iv}	0.82	1,82	2,601 (3)	158,5

Simetrijske operacije: (i) $x - 1, y + 1, z - 1$; (ii) $x + 1, y - 1, z + 1$; (iii) $x, y - 1, z$; (iv) $x, y + 1, z$.

Koordinacioni polimer **7** kristališe u monokliničnom kristalnom sistemu, u prostornoj grupi $P2_1/n$. Asimetrična jedinica se sastoji od tri kristalografski različita Ag(I) jona, tri **L1** liganda, jednog i po H₂BTEC²⁻ liganda i pet poziciono neuređenih molekula kristalne vode. Svaki Ag(I) jon je koordinovan za jedan atom azota i jedan atom sumpora koji potiču od različitih **L1** liganada, kao i za dva deprotonovana karboksilna kiseonikova atoma koji potiču od različitih H₂BTEC²⁻ liganada. Ligand **L1** je koordinovan bis-monodentatno, dok ligand H₂BTEC²⁻ predstavlja *bis*-bidentatni mosni ligand. Deo beskonačne strukture koordinacionog polimera **7** je prikazan na Slici 19A. Geometrija

oko svakog Ag(I) jona je distorgovana tetraedarska što potvrđuje geometrijski indeks distorzije $\tau_4 = 0,70$ (Ag1), $\tau_4 = 0,76$ (Ag2) i $\tau_4 = 0,74$ (Ag3) [117].



Slika 19. (A) ORTEP prikaz monomerne jedinice koordinacionog polimera **7**. Termalni elipsoidi su prikazani sa 50 % verovatnoće, a atomi vodonika su prikazani kao sfere proizvoljnog poluprečnika. Atomi asimetrične jedinice su označeni tamnim slovima. Dužine veza označene brojevima 10–21 plave boje navedene su u Tabeli 8. (B) Proširena struktura **7** prikazana duž *c*-kristalografske ose. (C) Kristalno pakovanje 2D slojeva prikazano duž *a*-kristalografske ose. Svi atomi vodonika su izostavljeni zbog preglednosti slika (B, C).

Tabela 8. Odabrane dužine veza koordinacionog polimera **7**

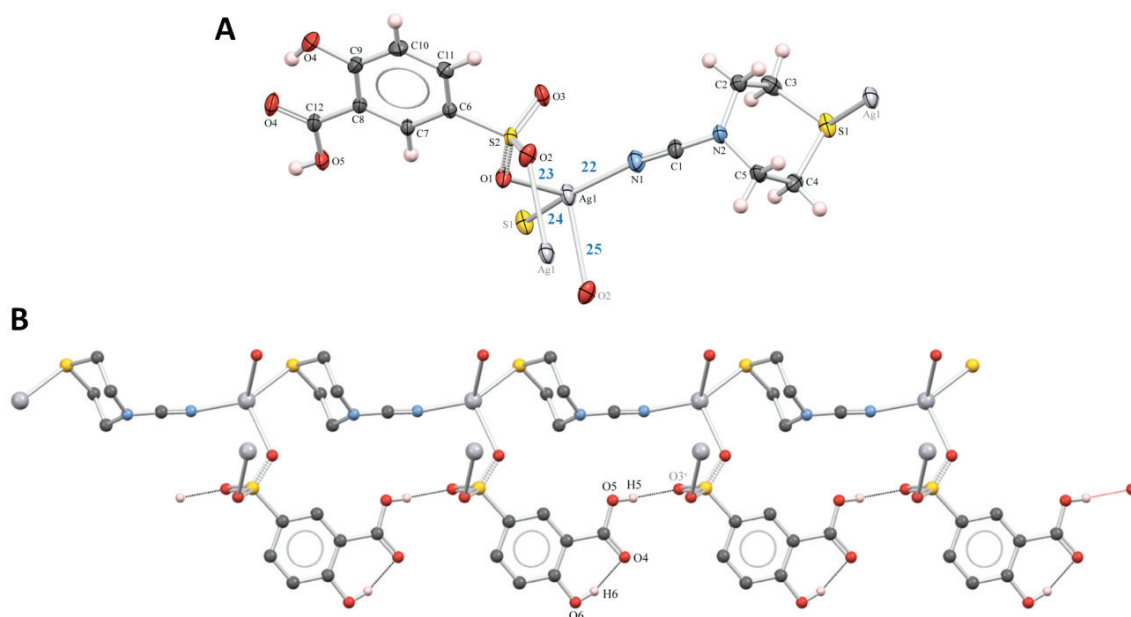
Oznaka veze	Tip veze	Dužina veze (Å)
10	Ag1–N1	2,221(3)
11	Ag1–O1	2,340(2)
12	Ag1–S3 ¹²	2,4309(11)
13	Ag1–O5 ¹³	2,479(3)
14	Ag2–N2	2,245(3)
15	Ag2–O5	2,333(2)
16	Ag2–S1 ¹⁴	2,4321(10)
17	Ag2–O1 ¹⁵	2,467(3)
18	Ag3–N3	2,216(3)
19	Ag3–O9	2,343(2)
20	Ag3–S2	2,4341(11)
21	Ag3–O9	2,494(3)

Simetrijske operacije: (12): $-x+2, -y+1, -z+1$; (13): $-x+1, -y+2, -z+1$;
(14): $-x+1, -y+1, -z+1$; (15): $x+1, y, z$.

Na osnovu vrednosti geometrijskih indeksa distorzije, geometrija koordinacionog okruženja bi se preciznije mogla opisati geometrijom klackalice [117]. Kristalno pakovanje **7** se sastoji od 2D slojeva debljine 5,83 Å koji su paralelni (110) kristalografskoj ravni (Slika 19B i C). Pretragom CSD [12] pomoću programa ConQuest 1.18 [118] ustanovljeno je da je koordinacioni polimer **7** zapravo prvi koordinacioni polimer koji sadrži H₂BTEC²⁻ ligand koordinovan za Ag(I) jon.

Koordinacioni polimer **8** kristališe u monokliničnom kristalnom sistemu, u prostornoj grupi $P2_1/n$. Asimetrična jedinica se sastoji od jednog Ag(I) jona, i po jednog **L1** i H₂SSA⁻ liganda. Dva sulfonatna kiseonikova atoma iz dva različita H₂SSA⁻ liganda, kao i atom azota i atom sumpora iz dva različita **L1** liganda su koordinovana za Ag(I) jon. Deo beskonačne strukture koordinacionog polimera **8** je prikazan na Slici 20A. Geometrija oko Ag(I) jona je distorgovana tetraedarska što

potvrđuje geometrijski indeks distorzije $\tau_4 = 0,75$ [117]. Parametri inter i intramolekulskih vodoničnih interakcija koje postoje u kristalnom pakovanju koordinacionog polimera **8** su navedeni u Tabeli 9.



Slika 20. (A) ORTEP prikaz monomerne jedinice koordinacionog polimera **8**. Termalni elipsoidi su prikazani sa 50 % verovatnoće, a atomi vodonika su prikazani kao sfere proizvoljnog poluprečnika.

Atomi asimetrične jedinice su označeni tamnim slovima. Dužine veza označene brojevima 22–25 plave boje navedene su u Tabeli 10. (B) Kristalno pakovanje **8** prikazano duž *c*-kristalografske ose.

Izabrane vodonične interakcije su prikazane isprekidanim linijama. Atomi vodonika koji ne učestvuju u građenju vodoničnih interakcija nisu prikazani radi preglednosti slike.

Tabela 9. Parametri vodoničnih interakcija u kristalnom pakovanju **8**

D–H···A	D–H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D–H···A (°)
O5—H5···O3 ^v	0,80(3)	1,82(3)	2,6246(17)	175(3)
O6—H6···O4	0,85(3)	1,76(3)	2,575(2)	162(3)

Simetrijska operacija (v): $x, y + 1, z$.

Tabela 10. Odabrane dužine i uglovi veza koordinacionog polimera **8**

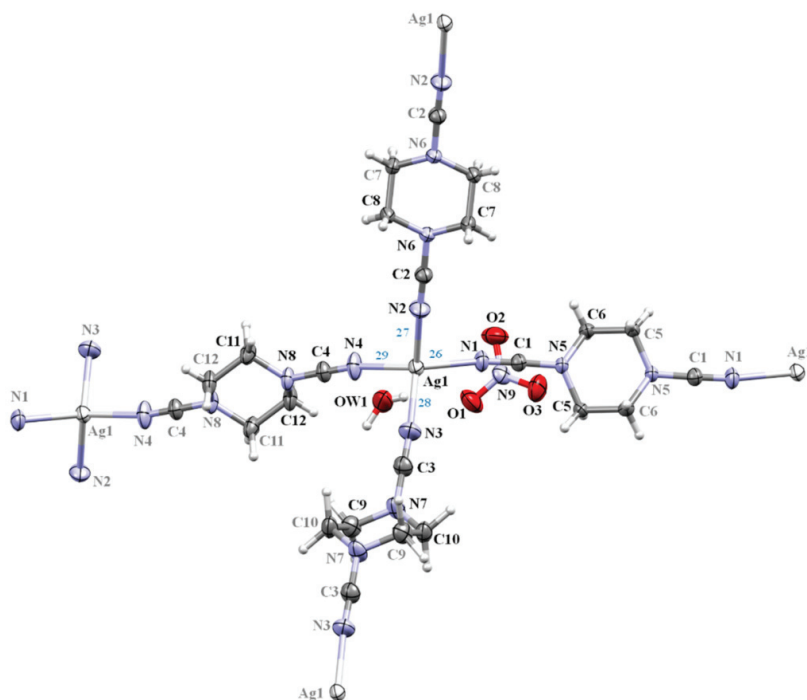
Oznaka veze	Tip veze	Dužina veze (Å)	Oznaka ugla veze	Vrednost ugla (°)
22	Ag1–N1	2,1818(15)	S1–Ag1–N1	146,19(4)
23	Ag1–O1	2,4576(11)		
24	Ag1–S1	2,4903(4)	O1–Ag1–N1	102,44(5)
25	Ag1–O2	2,6170(1)	O1–Ag1–S1	108,76(3)

Vrednost geometrijskog indeksa distorzije ukazuje na to da se geometrija oko svakog jona Ag(I) najpribližnije može opisati kao klackalica [117]. Ligandi H₂SSA⁻ i **L1** su u ovom slučaju *bis*-monodentatni, pri čemu je **L1** odgovoran za stvaranje dvostrukog centrosimetričnog 1D lanca paralelnog *b*-kristalografskoj osi (Slika 20B). Pretragom CSD [12] pomoću programa ConQuest 1.18 [118] ustanovljeno je da je koordinacioni polimer **8** zapravo prvi koordinacioni polimer koji sadrži H₂SSA⁻ ligand koordinovan za Ag(I) jon.

Topološka analiza u standardnoj reprezentaciji koordinacionog polimera **6** sugeriše da svaki Ag(I) jon predstavlja čvor sa dve veze, pri čemu je osnovna mrežna topologija **2C1** [119]. Struktura **7** se može opisati kao binodalna mreža. Svaki Ag(I) i H₂BTEC²⁻ jon predstavljaju čvor sa četiri veze što dovodi do **4,4L28** mrežne topologije [119]. Struktura **8** je **(4,4)(0,2)** mrežne topologije [119].

5.4.4. Kristalne strukture **9** i **10**

Koordinacioni polimer **9** kristališe u trikličnom kristalnom sistemu, u prostornoj grupi *P*-1. Kompleksni katjon se sastoji od Ag(I) jona i dva **L2** liganda, dok spoljašnju sferu čini nitratni anjon. Jedinjenje kristališe u obliku kristalohidrata sa jednim molekulom vode. Asimetrična jedinica **9** se sastoji od jednog Ag(I) jona, 4 × ½ liganda **L2**, jednog molekula vode i jednog nitratnog anjona. Deo beskonačne strukture koordinacionog polimera **9**, prikazan na Slici 21, sugeriše da je geometrija koordinacionog okruženja svakog Ag(I) jona distorgovana tetraedarska što potvrđuje geometrijski indeks distorzije $\tau_4 = 0,92$ [117].



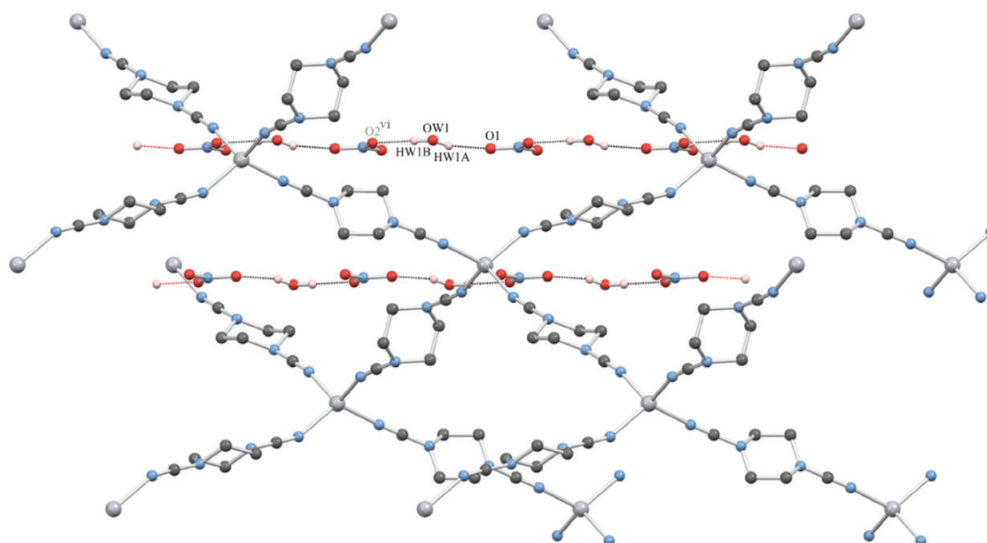
Slika 21. ORTEP prikaz monomerne jedinice koordinacionog polimera **9**. Termalni elipsoidi su prikazani sa 30 % verovatnoće, a atomi vodonika su prikazani kao sfere proizvoljnog poluprečnika. Atomi asimetrične jedinice su označeni tamnim slovima. Dužine veza označene brojevima 26–29 su date u Tabeli 11.

Tabela 11. Odabrane dužine i uglovi veza koordinacionih polimera **9** i **10**

Koordinacioni polimer	Oznaka veze	Tip veze	Dužina veze (Å)	Oznaka ugla veze	Vrednost ugla (°)
9	26	Ag1–N1	2,269(4)	N1–Ag1–N2	100,54(18)
	27	Ag1–N2	2,257(5)	N1–Ag1–N3	112,3(2)
	28	Ag1–N3	2,256(4)	N1–Ag1–N4	118,2(2)
	29	Ag1–N4	2,248(5)	N2–Ag1–N3	112,5(2)
10	30	Ag1–N1, Ag2–N2	2,269(2)	N1–Ag1–N1	106,10(15)
	31	Ag2 ¹⁶ –N8	2,283 (2)	N2–Ag2–N8	103,72(14)

Simetrijska operacija: $(16) x - \frac{1}{2}, -y + 1, z + \frac{1}{2}$.

Rastojanja Ag(I)⋯Ag(I) iznose 12,0168(12); 11,5727(11); 11,8866(12) i 12,1108(12) Å (Slika 21). Svaki Ag(I) jon je tetrakoordinovan za četiri atoma azota iz četiri različita molekula liganda **L2**. Molekuli **L2** predstavljaju *bis*-monodentatne mosne ligande koji povezuju Ag(I) jone u beskonačanu 3D koordinacionu mrežu (Slika 22). Kako je **9** kristalohidrat, molekuli vode u šupljinama su povezani vodoničnim interakcijama sa nitratnim jonima. Parametri vodoničnih interakcija su prikazani u Tabeli 12.



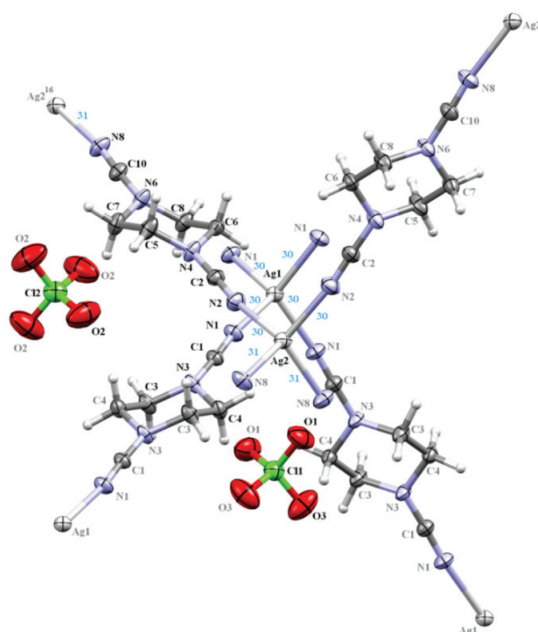
Slika 22. Kristalno pakovanje **9** prikazano duž *a*-kristalografske ose. Izabrane vodonične interakcije su prikazane isprekidanim linijama. Atomi vodonika koji ne učestvuju u formiranju vodoničnih interakcija su izostavljeni zbog preglednosti slike. Simetrijska operacija: (vi) $x - 1, y, z$.

Tabela 12. Parametri vodoničnih interakcija u kristalnom pakovanju **9**

D–H⋯A	D–H (Å)	H⋯A (Å)	D⋯A (Å)	D–H⋯A (°)
OW1–HW1A⋯O1	0,73	2,15(7)	2,838(8)	159(9)
OW1–HW1B⋯O2 ^{vi}	0,88	1,94(8)	2,823(8)	178(9)

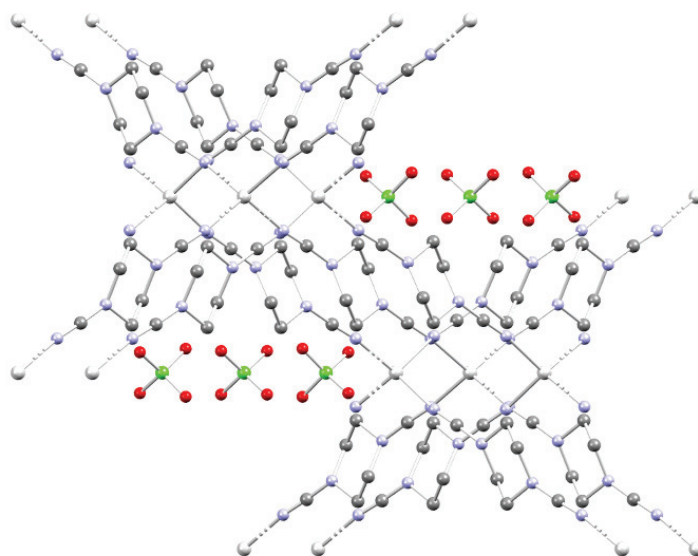
Simetrijska operacija: (vi) $x - 1, y, z$.

Koordinacioni polimer **10** kristališe u ortorombičnom kristalnom sistemu, u prostornoj grupi *Pnnn*. Kompleksni katjon ovog jedinjenja se sastoji od Ag(I) jona i dva **L2** liganda, dok spoljašnju sferu čini perhloratni anjon. Asimetrična jedinica se sastoji od dva kristalografski različita Ag(I) jona, jednog i po **L2** liganda i dva nezavisna perhloratna anjona. Jedan Ag(I) jon (Ag2) se nalazi u specijalnom položaju na preseku tri ose drugog reda (Vikofov položaj *2a*, simetrija položaja 222) sa okupacionim faktorom $\frac{1}{4}$, dok se drugi Ag(I) jon nalazi na osi rotacije drugog reda (Vikofov položaj *4l*, simetrija položaja ..2) sa okupacionim faktorom $\frac{1}{2}$. Atom hlora Cl1 prvog perhloratnog anjona leži na osi rotacije drugog reda (Vikofov položaj *4k*, simetrija položaja ..2) sa okupacionim faktorom $\frac{1}{2}$, dok se atom Cl2 drugog perhloratnog anjona nalazi na preseku tri osa drugog reda (Vikofov položaj *2b*, sa simetrijom položaja 222) sa okupacionim faktorom $\frac{1}{4}$. U centru jednog od liganda **L2**, koordinovanog za Ag1 preko atoma azota N1, nalazi se centar inverzije. Deo beskonačne strukture koordinacionog polimera **10** je prikazan na Slici 23. Geometrija oko oba Ag(I) jona je distorgovana tetraedarska što potvrđuju vrednosti geometrijskih indeksa distorzije $\tau_4 = 0,93$ (Ag1) i $\tau_4 = 0,96$ (Ag2) [117]. Rastojanja Ag(I)⋯Ag(I) iznose 12,1840(3) Å i 12,1840(4) Å za Ag1 i Ag2, redom (Slika 23).



Slika 23. ORTEP prikaz dela strukture koordinacionog polimera **10**. Termalni elipsoidi su prikazani sa 30 % verovatnoće, a atomi vodonika su prikazani kao sfere proizvoljnog poluprečnika. Atomi asimetrične jedinice su označeni tamnim slovima. Dužine veza označene brojevima 30–31 su date u Tabeli 11.

Svaki Ag(I) jon je tetrakoordinovan za četiri atoma azota iz četiri različita molekula liganda **L2**. Molekuli liganda **L2** predstavljaju *bis*-monodentatne mosne ligande koji povezuju Ag(I) jone u beskonačnu 3D koordinacionu mrežu (Slika 24). Dužine odgovarajućih veza u **9** i **10** su date u Tabeli 11. Budući da je geometrija koordinacionog okruženja **9** i **10** tetraedarska i da je geometrijski indeks distorzije veoma sličan (0,92 u **9**; 0,93 i 0,96 u **10**) [117] primećuju se slične vrednosti dužina i uglova veza.

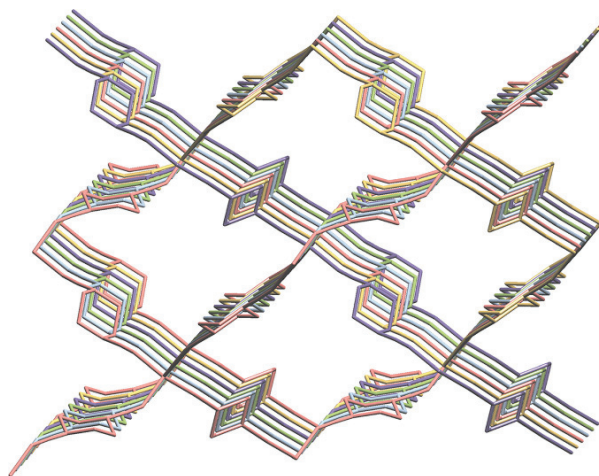


Slika 24. Kristalno pakovanje **10** prikazano duž *b*-kristalografske ose. Svi atomi vodonika su izostavljeni zbog preglednosti slike.

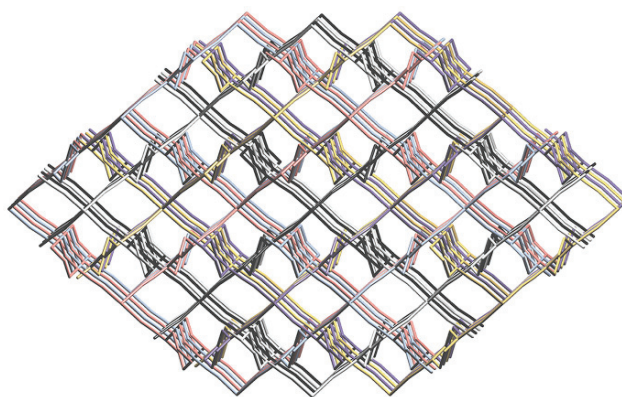
Topološka analiza u standardnoj reprezentaciji sugeriše da u obe kristalne strukture Ag(I) jon predstavlja čvor sa četiri veze, dok su celokupne kristalne strukture **9** i **10** *dia* mrežne topologije [119]. U strukturi **9** postoji pet interpenetrirajućih mreža (Slika 25) povezanih translacijama od 6,67 Å duž [100] pravca, koje pripadaju interpenetrirajućoj klasi Ia [120]. Kanale, koji se prostiru duž *a*-kristalografske ose, zauzimaju molekuli vode i nitratni anjoni koji međusobno interaguju vodoničnim interakcijama (Tabela 12).

U strukturi **10** postoji šest interpenetrirajućih mreža (Slika 26), od kojih dve sadrže Ag(I) jone (označene kao Ag1) kao čvorove, međusobno povezane translacijama od 12,61 Å duž [100] pravca (interpenetrirajuća klasa Ia) [119]. Preostale četiri mreže kao čvorove sadrže Ag(I) jone (označene

kao Ag₂), takođe međusobno povezane translacijama od 12,61 Å duž [100] pravca, ali i centrom inverzije, što definiše interpenetrirajuću klasu IIIa [119].



Slika 25. Prikaz pet interpenetrirajućih mreža u kristalnoj strukturi jedinjenja **9**.

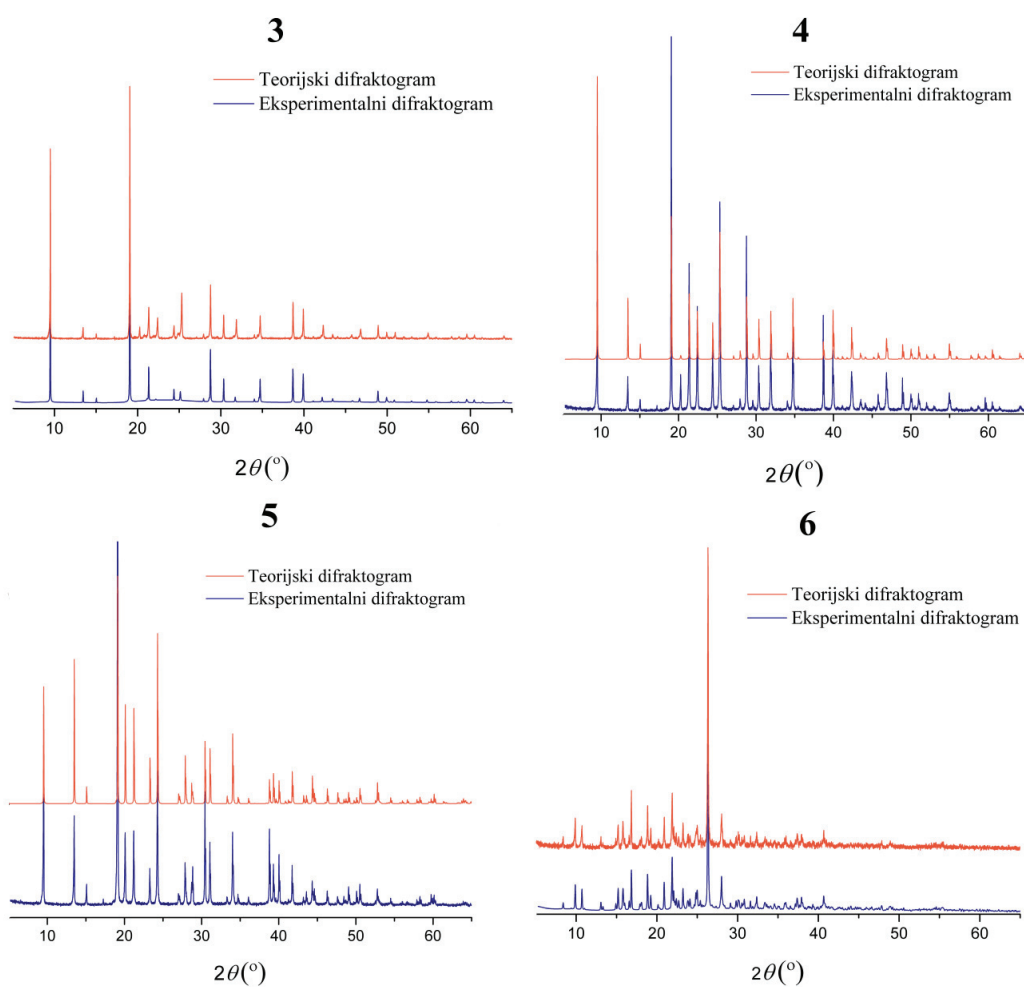


Slika 26. Prikaz šest interpenetrirajućih mreža u kristalnoj strukturi jedinjenja **10**. Dve mreže koje sadrže Ag₁ prikazane su sivom bojom, dok su četiri mreže koje sadrže Ag₂ prikazane u boji.

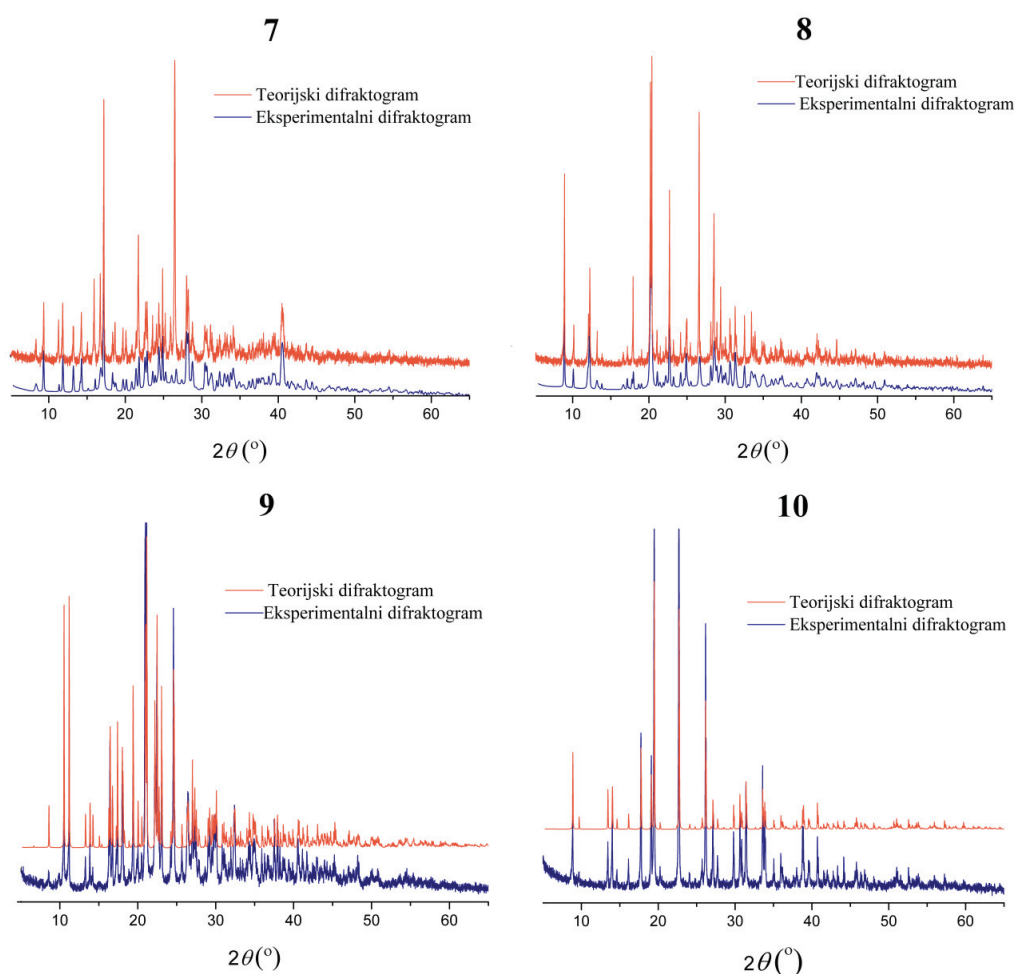
5.5. Rendgenska struktorna analiza uzoraka prahova

Svi uzorci prahova sintetisanih koordinacionih polimera dobijeni su mlevenjem male količine monokristalnih uzoraka u ahatnom avanu. Budući da se **1** i **2** relativno brzo raspadaju pod uticajem svetlosti i atmosferskih uslova, nisu uzeti u razmatranje za ovu vrstu analize. Difrakcijom X-zraka sa uzoraka praha urađena je fazna analiza čime je potvrđena fazna čistoća ispitivanih uzoraka tj. svi

uzorci predstavljaju jednofazne sisteme (Slike 27 i 28). Budući da druga faza izostaje, zaključak je da su dobijeni monokristali stabilni na vazduhu, atmosferskom pritisku, svetlosti i pod uslovima mlevenja. Eksperimentalno dobijeni difraktogrami prahova su preklopljeni sa simuliranim difraktogramima dobijenih iz CIF fajlova monokristalnih uzoraka. Preklapanje eksperimentalnih i simuliranih difraktograma praha je odlično, što ukazuje na čistoću celokupnog uzoraka, odnosno isti sastav u svim delovima zapremine, kao i odsustvo usmerene orijentacije kristalita.



Slika 27. Eksperimentalno i teorijski dobijeni difraktogrami prahova koordinacionih polimera **3–6**.



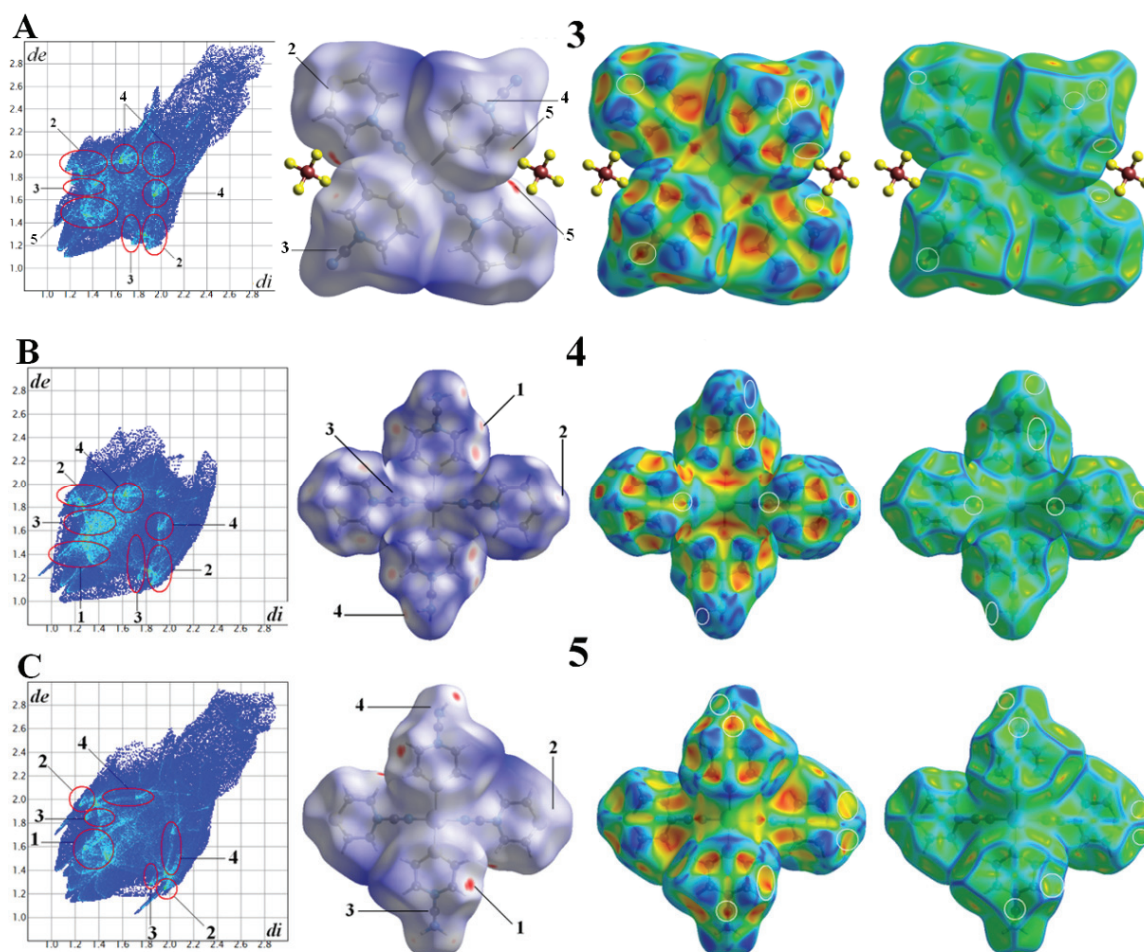
Slika 28. Eksperimentalno i teorijski dobijeni difraktogrami prahova koordinacionih polimera 7–10.

5.6. Analiza Hiršfeldovih površina i 2D pseudosimetričnih grafikona otisaka prstiju

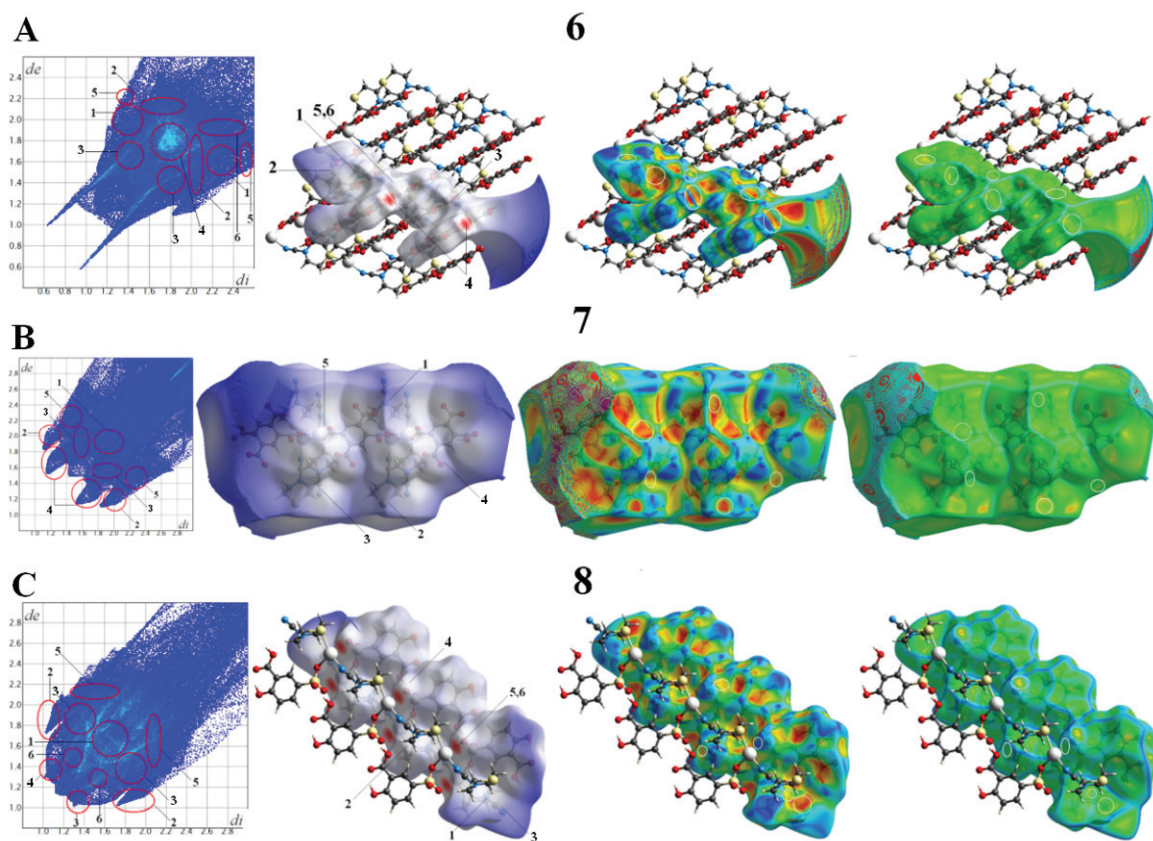
Hiršfeldove površine, kao i pseudosimetrični 2D grafikoni klasičnih i neklasičnih intermolekulskih interakcija koje se ostvaruju u kristalnim strukturama 3–8 su prikazane na Slikama 29 i 30. Koordinacioni polimeri 9 i 10 nisu uzeti u razmatranje budući da se radi o 3D strukturama, tj. duž sve tri dimenzije prostora se prostiru koordinativno-kovalentne veze. Jedinjenja 1 i 2 takođe nisu uzeta u razmatranje iz razloga što u toku procesa rešavanja njihovih kristalnih struktura parametri

programa SHELXT nisu jednoznačno prepoznali sve koordinativno-kovalentne veze, te je zbog toga urađena QTAIM analiza ovih jedinjenja (videti niže).

Interakcije se mogu uočiti na Hiršfildovim površinama d_{norm} i Hiršfildovim površinama na kojima je mapiran indeks oblika kao crvene i plave zone, kao i na Hiršfildovim površinama zakrivljenosti kao ravna zona na istoj poziciji kao na površini indeksa oblika. Beli krugovi označavaju regione površina preko kojih kompleksi interaguju.



Slika 29. 2D grafikoni otisaka prsta intermolekulskih interakcija i Hiršfildove površine mapirane sa d_{norm} , indeksom oblika i zakrivljenosti za **3** (A), **4** (B) i **5** (C).



Slika 30. 2D grafikoni otisaka prsta intermolekulskih interakcija i Hiršfeldove površine mapirane sa d_{norm} , indeksom oblika i zakrivljenosti za **6** (A), **7** (B) i **8** (C).

Relativni doprinosi različitih tipova interakcija u kristalnim strukturama **3–5** su navedeni u Tabeli 13. Pošto su koordinacioni polimeri **3–5** izostrukturni, razumno je očekivati iste vrste interakcija, što je tačno. Kao što je i očekivano, $\text{O}\cdots\text{H}$ interakcije ne postoje u **3** zato što ne sadrži anjon sa kiseonikovim atomima, za razliku od **4** i **5**. Generalno, analiza dijagrama otiska prsta pokazuje da je procentualna zastupljenost svih interakcija u kristalnim strukturama izostrukturnih koordinacionih polimera vrlo različita. U kristalnoj strukturi **3** najzastupljenije su $\text{N}\cdots\text{H}$ interakcije, $\text{O}\cdots\text{H}$ interakcije su najzastupljenije u **4**, dok bifurkovane $\text{S}\cdots\text{H}$ interakcije, u kojima je atom sumpora dvostruki akceptor protona, su najzastupljenije u **5**. Ovaj trend je verovatno uzrokovan posledicom razlike između anjona ova tri kompleksa. Analiza je pokazala trend da je procentualna zastupljenost svih interakcija u kristalnoj strukturi **4** najveća, a najmanja je kod **3**, što znači da je

zastupljenost H···H kontakata najveća u kristalnoj strukturi **3**. Takođe, utvrđeno je da u svim strukturama nije bilo interakcija koje uključuju Ag(I) jon.

Tabela 13. Relativni doprinosi (%) i ($d_i + d_e$) vrednosti (Å) različitih tipova interakcija u kristalnim strukturama **3–5**

		3		4		5	
Oznaka interakcije	Tip interakcija	Relativan doprinos	$d_i + d_e$	Relativan doprinos	$d_i + d_e$	Relativan doprinos	$d_i + d_e$
1	O···H	-	-	18,20	2,42	10,80	2,46
2	S···H	3,50	3,00	13,20	2,82	12,80	2,76; 3,36
3	C···H	3,85	-	7,10	3,20	6,00	3,60
4	N···H	6,40	2,90	6,80	3,50	6,00	3,51
5	F···H	4,85	2,50	-	-	-	-

Relativni doprinosi različitih tipova interakcija u kristalnim strukturama **6–8** su navedeni u Tabeli 14. U kristalnim strukturama koordinacionih polimera **6–8** najdominantnije su O···H interakcije zbog prisustva aromatičnih polioksokiselina kao ko-liganada. Štaviše, u kristalnoj strukturi **6** uočava se neobično visok doprinos interakcija atoma vodonika i kiseonika sa centralnim jonom metala. Visok doprinos ovih interakcija se može objasniti blizinom karboksilne grupe trimezične kiseline i Ag(I) jona (2,9 i 3,2 Å). Ova rastojanja su tek nešto duža od Ag–O koordinativne veze (2,4 Å) koja se ostvaruje između Ag(I) jona i koordinovane trimezične kiseline. Ovo ukazuje na ostvarivanje jakih interakcija centralnog jona metala sa karboksilnim grupama koje su usmerene vertikalno u odnosu na ravan koordinacije što rezultira kvazi-3D strukturom u slučaju **6**, sa 2D ravnima koje su međusobno povezane preko Ag···O interakcija. Ova vrsta interakcija je takođe prisutna u kristalnoj strukturi **8**, gde su Ag···O rastojanja 2,6 i 3,4 Å, a u interakcijama prvenstveno učestvuju atomi kiseonika vezani za atom sumpora. Odsustvo ovih interakcija u kristalnoj strukturi **7** može biti povezano sa tetraedarskim okruženjem Ag(I) jona.

Tabela 14. Relativan doprinos (sa uračunatim recipročnim kontaktima) i $d_i + d_e$ vrednosti različitih tipova interakcija u kristalnim strukturama **6–8**

		6		7		8	
Oznaka interakcije	Tip interakcija	Relativan doprinos	$d_i + d_e$	Relativan doprinos	$d_i + d_e$	Relativan doprinos	$d_i + d_e$
1	N···H	2,30	2,2	7,55	3,6	3,45	3,2
2	S···H	0,75	2,3	2,35	3,6	2,00	3,4
3	C···H	2,10	-	1,65	-	8,65	-
4	O···H	13,60	1,2	17,00	3,0	12,10	2,6
5	Ag···H	8,30	2,4	0,45	-	1,30	2,2
6	Ag···O	5,90	2,6	-	-	2,25	2,4

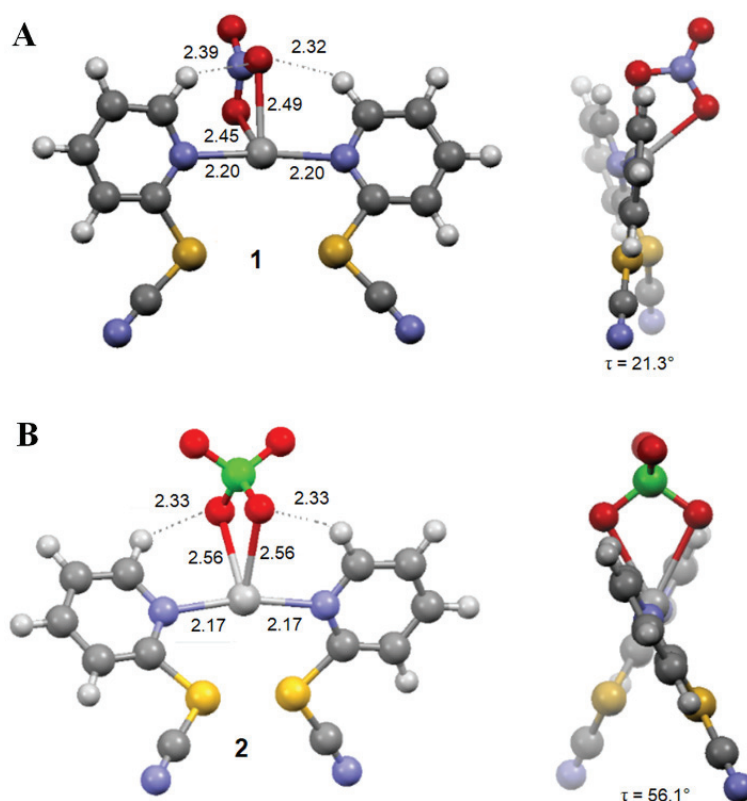
5.7. Energetska distribucija intermolekulskih interakcija

Kristalografska analiza pakovanja i Hiršfildova analiza daju uvid u kvalitativnu distribuciju intermolekulskih interakcija, dok se kvantitativni opis postiže primenom računarskih metoda pomoću kojih se može steći uvid u zastupljenost i jačinu odgovarajućih interakcija. Na taj način se postiže dodatna korelacija između strukture i svojstava ispitivanih supstanci.

5.7.1. Energije intermolekulskih interakcija u kristalnim strukturama **1 i 2**

Optimizovane strukture jedinjenja **1 i 2** prikazane su na Slici 31. U optimizovanoj strukturi jedinjenja **1**, Ag(I) jon ima koordinacioni broj četiri dok je koordinaciona geometrija distorgovana tetraedarska sa Ag–O vezama (2,45 i 2,49 Å) dužim u odnosu na Ag–N veze (dve veze; 2,20 Å). Međutim, u strukturi jedinjenja **1**, *orto* C–H veze iz dva molekula **L** ostvaruju bifurkovane C–H···O interakcije sa istim ligatorskim kiseonikovim atomom iz nitratnog anjona (dužine veza 2,32 i 2,39 Å). Kao posledica toga, orijentacija piridinskog prstena je takva da blago odstupa od planarnosti ($\tau = 21,3^\circ$).

U optimizovanoj strukturi **2** Ag(I) jon takođe ostvaruje koordinacioni broj četiri, ali za razliku od **1** geometrija koordinacionog okruženja je oblika klackalice. Perhloratni anjon je bidentatni ligand koji formira dve Ag–O koordinativno-kovalentne veze dužine 2,56 Å. Za razliku od Ag–O veza, Ag–N veze su kraće (2,17 Å). Dve *orto* C–H veze piridinskih liganada formiraju dve C–H⋯O interakcije ekvivalentnih dužina (2,33 Å) sa dva ligatorska kiseonikova atoma iz perhloratnog anjona. Ove interakcije su odgovorne za međusobnu orijentaciju piridinskih prstenova koja je definisana diedarskim uglom između srednjih ravni provučenih kroz piridinske prstenove ($\tau = 56,1^\circ$).



Slika 31. Optimizovane strukture jedinjenja **1** (A) i **2** (B).

Energije interakcija svih orijentacija uočenih u kristalnim strukturama **1** i **2** navedene su u Tabelama 15 i 16, redom.

Tabela 15. Ilustracije orijentacija, odgovarajućih interakcija i energija interakcija (kcal mol⁻¹) u kristalnom pakovanju **1**

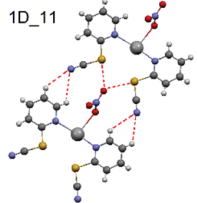
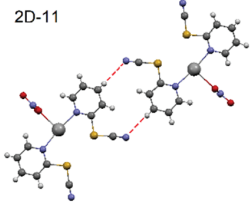
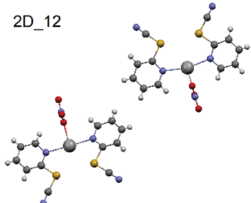
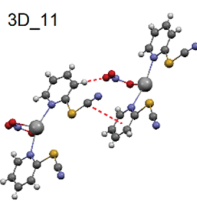
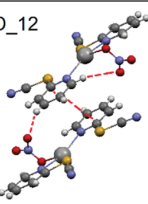
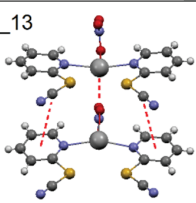
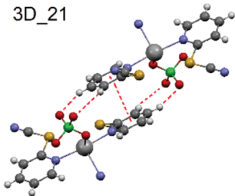
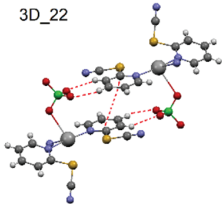
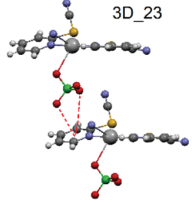
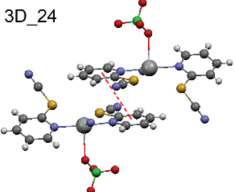
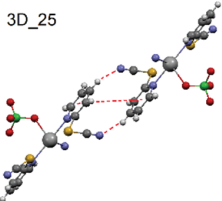
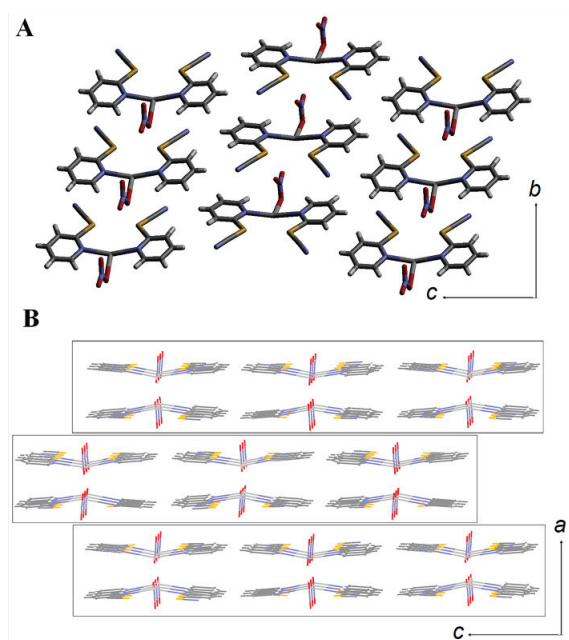
Orijentacija	Tip interakcije	Energija interakcije
1D_11 	C-H...N _{SCN} O...S _{SCN} O...C _{SCN}	-17,05
2D-11 	C-H...N _{SCN}	-4,03
2D_12 	H...H kontakti	-0,07
3D_11 	π - π (SCN...piridin) C-H...O	-10,59
3D_12 	π - π (piridin...piridin) C-H...O	-13,80
3D_13 	π - π (SCN...piridin) Ag...O	-18,96

Tabela 16. Ilustracije orijentacija, odgovarajućih interakcija i energija interakcija (kcal mol⁻¹) u kristalnom pakovanju **2**

Orijentacija	Tip interakcije	Energija interakcije
<p>3D_21</p> 	<p>π-π (piridin \cdots piridin)</p> <p>C-H\cdotsO</p>	-22,41
<p>3D_22</p> 	<p>π-π (piridin \cdots piridin)</p> <p>C-H\cdotsO</p>	-20,96
<p>3D_23</p> 	<p>anjon/π</p> <p>(ClO₄⁻ \cdots piridin)</p>	-11,23
<p>3D_24</p> 	<p>π-π</p> <p>(piridin \cdots piridin)</p>	-8,71
<p>3D_25</p> 	<p>C-H\cdotsN_{SCN}</p> <p>π-π (piridin \cdots piridin sa velikim pomeranjem)</p>	-4,85

Na osnovu optimizovane strukture, kao i eksperimentalno dobijene kristalne strukture jedinjenja **1**, kristalno pakovanje se može opisati kao pakovanje 1D lanaca formiranih duž *b*-kristalografske ose (Slika 32), koji nastaju kao rezultat interakcija prisutnih u 1D-11 orijentaciji (Tabela 15). 1D lanci međusobno interaguju formirajući 2D slojeve u *bc*-kristalografskoj ravni, što je opisano pomoću dve orijentacije 2D-11 i 2D-12 (Tabela 15). Tiocijanatna grupa je uključena u sve tri interakcije odgovorne za formiranje 1D lanaca (1D-11 orijentacija, Tabela 15). Formiranje 2D

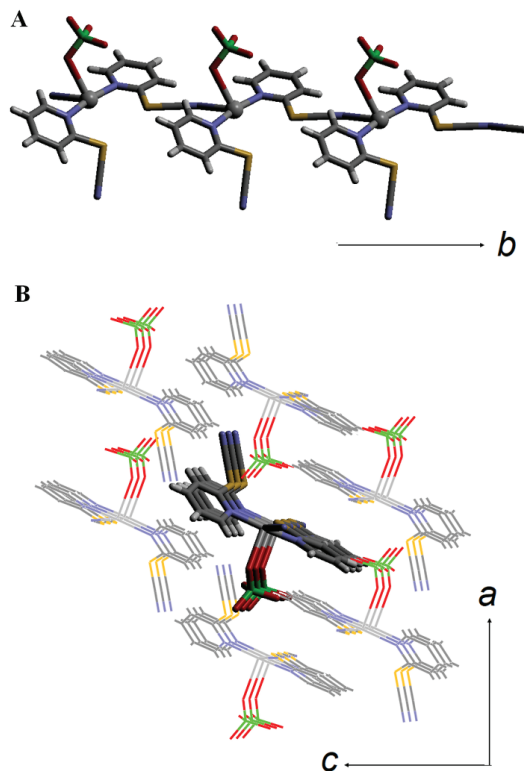
slojeva se zasniva isključivo na C–H···NCS interakcijama (2D-11 orijentacija, Tabela 15) dok je doprinos 2D-12 orijentacije neznatan ($-0,07 \text{ kcal mol}^{-1}$), što je i očekivano za orijentaciju koja sadrži H···H kontakte (Tabela 15). Slojevi se pakuju duž *a*-kristalografske ose (Slika 32B), pri čemu svaki kompleks interaguje sa dva kompleksa iz susjednog sloja (orijentacija 3D-13, Tabela 15). Atom kiseonika nitratnog anjona se ponaša kao akceptor neklasičnih vodoničnih interakcija u svim 3D orijentacijama, među kojima 3D-13 orijentacija uključuje dve najjače interakcije u odnosu na svih šest orijentacija koje postoje u kristalnom pakovanju **1**. U ovoj orijentaciji obe tiocijanatne grupe jednog kompleksa ostvaruju π - π interakcije sa piridinskim prstenovima drugog, paralelnog orijentisanog kompleksa. Paralelne interakcije piridinskih prstenova takođe doprinose stabilizaciji jer interakcije aromatičnih prstenova imaju značajnu energiju, čak i pri velikim pomacima [121].



Slika 32. Kristalno pakovanje kompleksa **1**: 1D lanci duž *b*-kristalografske ose formiraju 2D slojeve paralelne *bc* ravni (A); pakovanje 2D slojeva duž *a*-kristalografske ose (B).

Za razliku od diskretnog kompleksa **1**, jedinjenje **2** predstavlja koordinacioni polimer u vidu 1D lanca koji se proteže duž *b*-kristalografske ose, u kome Ag(I) jon ima koordinacioni broj četiri i *sin*-geometriju perhloratnog anjona (Slika 33). Polimerni lanac učestvuje u interakciji sa šest susjednih lanaca. Tri susjedna lanca su *sin*-, dok su ostala tri u *anti* orijentaciji u odnosu na perhloratni anjon centralnog polimernog lanca. *Sin* orijentisani lanci ostvaruju interakcije sa centralnim lancem, što bi

se moglo opisati orijentacijama označenim 3D-21, 3D-22 i 3D-23 (Tabela 16). Takođe, postoje interakcije između piridinskih prstenova praćene C–H⋯O interakcijama piridinske C–H veze sa kiseonikovim atomom perhloratnog jona (orijentacije 3D-21 i 3D-22, Tabela 16.).



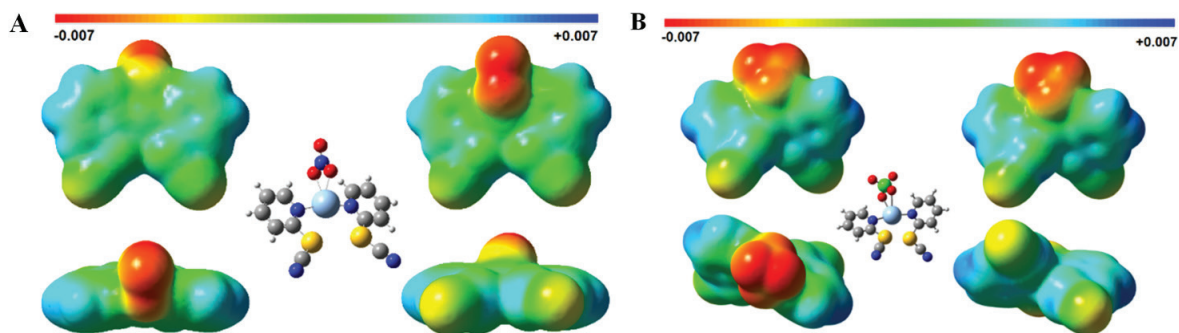
Slika 33. 1D lanac (A) i pakovanje lanaca (B) u kristalnoj strukturi **2**.

Poznato je da je orijentacija piridinskih prstenova „licem u lice“ (engl. *face to face*) manje zastupljena i energetski nepovoljnija od one kada su prstenovi međusobno smaknuti [122]. Ujedno je to razlog zašto orijentacija 3D-22 ima manju energiju vezivanja u poređenju sa 3D-21 orijentacijom. U orijentaciji 3D-23 perhloratni jon interaguje sa π -elektronima piridinskog prstena preko interakcija anjon $\cdots\pi$ tipa. Ova vrsta nekovalentnih interakcija se smatra slabim interakcijama, međutim nekoliko studija je pokazalo da su energije vezivanja nekovalentnih interakcija između elektron deficitarnih prstenova i anjona uporedive sa vodoničnim interakcijama (4,5–12 kcal mol⁻¹) [123]. Iako ove interakcije nisu tipične za piridinski prsten, ovom analizom je pokazano da u slučaju koordinovanih piridina mogu biti veoma jake (–11,23 kcal mol⁻¹). Lanci koji su orijentisani *anti* u odnosu na perhloratni anjon takođe ostvaruju $\pi\cdots\pi$ aromatične interakcije između piridinskog prstena i centralnog lanca (orijentacije 3D-24 i 3D-25, Tabela 16). U orijentaciji 3D-25 prstenovi koji

interaguju su više smaknuti jedan u odnosu na drugi. Ova interakcija je dodatno stabilizovana interakcijama C–H \cdots N tipa koje se ostvaruju između piridinskih prstenova i obe tiocijanatne grupe.

Interakcije između paralelno orijentisanih aromatičnih prstenova koji su međusobno smaknuti na većem rastojanju nedavno je primećena između molekula benzena [122]. Zato je korisno istaći da su proračuni pokazali da su paralelno smaknute orijentacije sa preklopljenim piridinskim prstenovima stabilnije u odnosu na one orijentacije u kojima nema preklapanja. Na osnovu analize pakovanja u kristalnoj strukturi jedinjenja **1** može se zaključiti da su C–H \cdots O interakcije u kojima učestvuju piridinski prstenovi odgovorne za stabilizaciju strukture unutar slojeva, dok su $\pi\cdots\pi$ aromatične interakcije više zastupljene između slojeva (Tabela 15). Međutim, u kristalnoj strukturi jedinjenja **2** se ne formiraju slojevi pa stabilizaciji strukture najviše doprinose $\pi\cdots\pi$ aromatične interakcije koje se ostvaruju između piridinskih prstenova (Tabela 16).

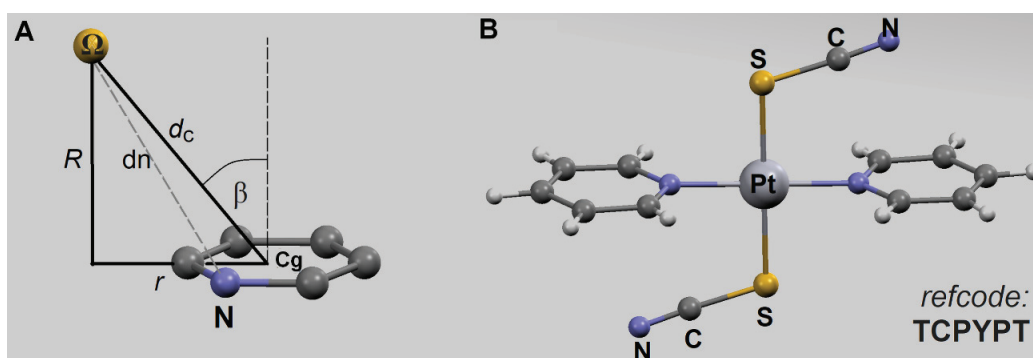
Da bi se dodatno razumelo kristalno pakovanje jedinjenja **1** i **2** napravljene su mape elektrostatičkih potencijala fragmenata **1** i **2** (Slika 34). Sa slike se uočava da je potencijal iznad nekoordinovanih atoma kiseonika negativniji, dok je potencijal iznad ligatorskih atoma blago negativan. Neutralni potencijal se nalazi iznad Ag(I) jona i S–C veze poreklom iz tiocijanatne grupe i delimično iznad π -elektronskog oblaka piridina. Preostali π -sistemi imaju blago pozitivan potencijal, dok se najpozitivniji potencijal nalazi iznad atoma vodonika. Na osnovu mapa, najveći doprinos elektrostatičke privlačnosti treba očekivati za piridinske C–H \cdots O i C–H \cdots N_{SCN} interakcije. Značajan doprinos elektrostatičke privlačnosti treba očekivati u $\pi\cdots\pi$ aromatičnim interakcijama koje se ostvaruju između tiocijanatne grupe i π -elektronskog oblaka piridina.



Slika 34. Mape elektrostatičkog potencijala za **1** (A) i **2** (B).

5.7.2. Interakcije –SCN grupe sa piridinskim prstenom – CSD analiza

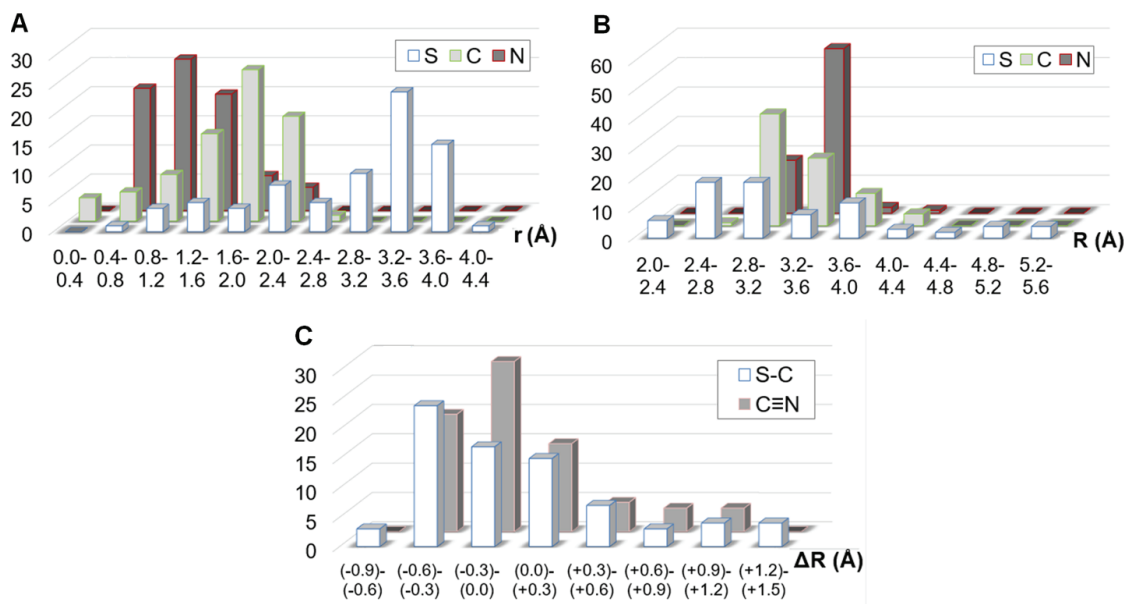
Na osnovu prethodne analize distribucije intermolekulskih interakcija u kristalnim strukturama **1** i **2** može se zaključiti da supstitucija vodonikovog atoma piridina tiocijanatnom grupom značajno doprinosi jačanju $\pi \cdots \pi$ interakcija. U cilju određivanja geometrijskih parametara ovih interakcija, urađena je CSD analiza. Geometrijski kriterijumi koji su korišćeni tokom pretrage baze (Slika 35A) su sledeći: rastojanje između centra piridinskog prstena (Cg) i centra C \equiv N veze (Ω) kraće od 4 Å i ugao β manji od 30 ° (ugao između $\Omega \rightarrow$ Cg vektora i ravni piridinskog prstena). Tokom pretrage postavljeni su i dodatni kriterijumi koji su podrazumevali odbacivanje polimernih struktura, struktura rešenih na osnovu podataka dobijenih difrakcijom X-zraka sa uzoraka praha i struktura čije je rezidualni *R* faktor bio veći od 10%. U pronađenim kristalnim strukturama, koje su zadovoljavale zadate kriterijume, položaji atoma vodonika su bili normalizovani na rastojanja dobijena neutronsom difrakcijom (O–H = 0,983 Å; C–H = 1,083 Å i N–H = 1,009 Å). Pretragom baze utvrđeno je postojanje 60 kristalnih struktura koje ostvaruju ukupno 76 interakcija (27 intermolekulskih i 49 intramolekulskih). U većem broju struktura, –SCN grupa učestvuje u interakcijama (70 interakcija, Slika 35B), dok u preostalih 6 interakcija učestvuje nekoordinovana –SCN grupa.



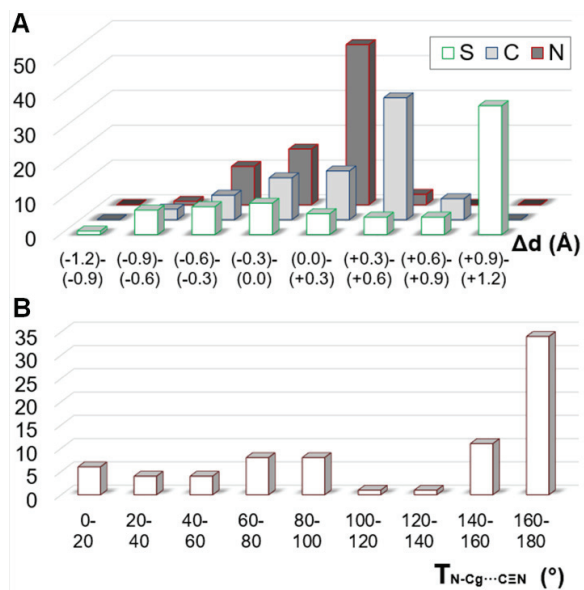
Slika 35. (A) Ilustracija kriterijuma i geometrijski parametri korišćeni za pretragu CSD: rastojanje bilo kog atoma do centra piridinskog prstena je označeno sa d_c ; rastojanje između centra prstena i projekcije atoma na ravan prstena je označeno sa r ; Normalno rastojanje atoma od ravni piridinskog prstena je označeno sa R ; rastojanje bilo kog atoma od atoma azota piridinskog prstena je označeno sa d_n . (B) Fragment kristalne strukture sa refkodom TCPYPT u kome postoje intramolekulske interakcije između –SCN grupe i piridinskog prstena.

Kako bi se analizirala distribucija *offset* vrednosti potrebno je uvesti nove *offset* vrednosti kako bi interpretacija bila uspešna. Udaljenost od centra prstena do sredine C–C ili C–N veze, ili do atoma ugljenika ili atoma azota prstena su u intervalu od 1,2–1,5 Å. Dakle, atom čija je *offset* vrednost manja od 1,5 Å se može smatrati atomom iznad, ili u neposrednoj blizini ivica piridinskog prstena. Pošto je udaljenost centra piridinskog prstena do atoma vodonika približno 2,4 Å, interval od 1,5 do 2,4 Å se može smatrati regionom C–H veze ili regionom odmah iza atoma azota. Region iznad 2,4 Å je smatran regionom izvan piridinskog prstena. Na osnovu distribucije *offset* vrednosti (Slika 36A) može se zaključiti da atomi azota imaju sklonost da se nalaze iznad ili u neposrednoj blizini ivice prstena, atomi ugljenika pokazuju tendenciju da se nalaze u region C–H veze ili u oblasti blizu atoma azota, dok atom sumpora ima tendenciju ka prilično većim vrednostima (izvan prstena; tendencija određenih atoma odgovara geometriji prikazanoj na Slici 35B). U slučaju normalnog rastojanja (R), raspodela pokazuje da atom sumpora ima tendenciju ka ostvarivanju manjih R vrednosti, dok atom azota ostvaruje najveće R vrednosti (Slika 36B). Na osnovu toga može se zaključiti da je –SCN grupa blago nagnuta u odnosu na ravan piridinskog prstena. To takođe potvrđuje distribucija ΔR_{S-C} i $\Delta R_{C=N}$ vrednosti (Slika 36C). Negativne vrednosti ΔR_{X-Y} ukazuju na to da je atom X bliži ravni prstena od atoma Y. Takođe, veće vrednosti ΔR_{X-Y} ukazuju na veće odstupanje atoma X od paralelne orijentacije. Ako ograničimo da vrednosti ovog parametra budu u opsegu od –0,3 do +0,3 (što odgovara paralelnoj orijentaciji), jasno se uočava da su najzastupljenije paralelne i blago nagnute orijentacije, ali i da je atom sumpora najbliži ravni prstena, a atom azota najudaljeniji. Orijehtacija u kojoj je –SCN grupa blago nagnuta u odnosu na piridinski prsten je rezultat istovremene koordinacije atoma S iz –SCN grupe i atoma N piridinskog prstena za isti jon metala, pri čemu se formira tetraedarska geometrija domena M–S–N ilustrovana na Slici 35B.

Parametar Δd_x ($\Delta d = d_n - d_c$), za X = S, C i N tiocijanatne grupe se koristi za procenu relativne orijentacije atoma u odnosu na centar piridinskog prstena i piridinskog atoma azota (Δd_S , Δd_C Δd_N parametri, Slika 37A). Pozitivne vrednosti ovog parametra ukazuju na to da je atom bliži atomu azota nego centru piridinskog prstena. Sva tri atoma su uglavnom na pozicijama bližim atomu azota nego centru piridinskog prstena, dok atom sumpora ima maksimum Δd distribucije na najvećim pozitivnim vrednostima što ukazuje na to da atom sumpora teži da se nađe u blizini atoma azota piridina, u poređenju sa ostala dva atoma –SCN grupe. Torzioni ugao T opisuje orijentaciju C≡N grupe i vektora čiji je početak na atomu azota, a kraj na centru piridinskog prstena (N–Cg…C≡N torzioni ugao). Maksimum koji se pojavljuje na grafiku distribucije (blizu 180 °) odgovara *anti*-orijentaciji (Slika 37B).



Slika 36. Distribucija *offset* vrednosti (A) i normalnih rastojanja (B) za atome S, C i N tiocijanatne grupe i distribucija ΔR parametara (C) S–C ($\Delta R_{S-C} = R_S - R_C$) i C \equiv N veze ($\Delta R_{C\equiv N} = R_C - R_N$).



Slika 37. Distribucija Δd vrednosti parametara za atome S, C i N tiocijanatne grupe (A) i distribucija torzionih uglova T (N–Cg \cdots C \equiv N).

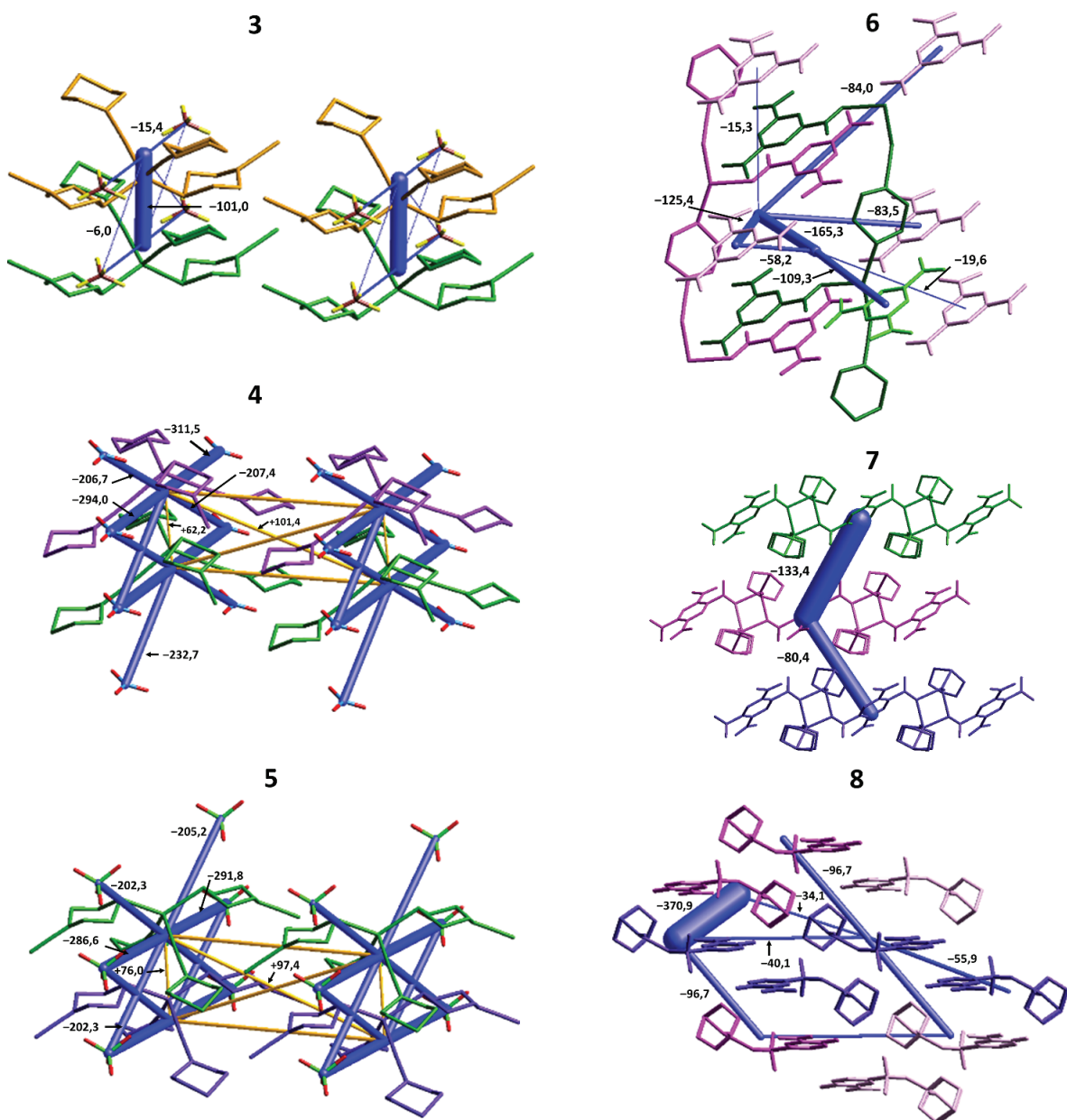
Ako uzmemo u obzir sve opisane distribucije, geometrija –SCN grupe se može prikazati orijentacijom kao u kristalnoj strukturi sa TCPYPT refkodom (Slika 35B). Takvi trendovi su rezultat

velikog broja struktura u kojima se ostvaruje intramolekulska interakcija između koordinovane –SCN grupe i koordinovanog piridinskog prstena. Interakcije nekoordinovane –SCN grupe nemaju tendenciju ka ostvarivanju neke vrednosti torzionog ugla sa piridinskim prstenom. Slično je i sa *offset* i Δd vrednostima. Postoji samo sklonost ka paralelnim orijentacijama. Sličan trend je uočen u kristalnim strukturama jedinjenja **1** i **2** u kojima je –SCN grupa supstituent na piridinskom prstenu. U 3D-11 i 3D-13 orijentacijama jedinjenja **1** (Tabela 15), C≡N grupa se nalazi iznad piridinskog prstena, skoro paralelno ostvarujući torzione uglove koji ne odgovaraju *anti*-orijentaciji ($T_{3D-11} = 51,7^\circ$ i $T_{3D-13} = 126,1^\circ$). U kristalnoj strukturi jedinjenja **2**, piridinski prstenovi se preklapaju sa susednim piridinskim prstenovima pre nego sa –SCN grupama. Razlike u međusobnoj orijentaciji –SCN grupa i piridinskih prstenova uspostavljene u ovim kristalnim strukturama mogu se objasniti razlikama u geometrijama ovih kompleksa.

5.7.3. Energije intermolekulskih interakcija u kristalnim strukturama 3–8

Različiti tipovi intermolekulskih interakcija u kristalnom pakovanju su ključni za svojstva kristala i ko-kristala, poput fotofizičkih i farmaceutskih svojstva [124]. Da bi se bolje razumele interakcije koje determinišu pakovanje u kristalnim strukturama, neophodno je kvalitativno rangiranje međumolekulskih interakcija, s obzirom na to da opis međumolekulskih interakcija koji se zasniva samo na geometrijskim parametrima ponekad može dovesti do pogrešnih zaključaka [125]. Zbog toga je za koordinacione polimere **3–8** izvršen proračun energija intermolekulskih interakcija parova molekula tzv. „*whole-of-molecule*” pristupom, kojim se izbegava fokus na specifične atom–atom interakcije. Rezultirajuće energije su sumirane u Tabelama P4 i P5 (Prilog).

Topološki prikaz energija intermolekulskih interakcija [126] za modele koordinacionih polimera **3–8** je prikazan na Slici 38. Cilindri plave boje povezuju centre molekula, a njihova debljina je proporcionalna veličini energije. Na Slici 38 brojevi označavaju energiju međumolekulskih interakcija u kJ mol^{-1} . Energije parova molekula koje su manje od 5 kJ mol^{-1} su izostavljene radi jasnoće. Sa Slike 38 se uočava da relativni doprinosi različitih tipova interakcija variraju od sistema do sistema.



Slika 38. Energetski okviri za ukupne energije interakcija parova najbližih suseda za model sisteme koordinacionih polimera **3–8**. Energiju međumolekulskih interakcija su izražene u kJ mol^{-1} , a nisu prikazane one interakcije čija je energija manja od 5 kJ mol^{-1} . Parovi molekula iz istog sloja u modelima 2D koordinacionih polimera **3–5** i **7**, kao i parovi molekula u okviru istih lanaca 1D koordinacionih polimera **6** i **8** su prikazani istim bojama.

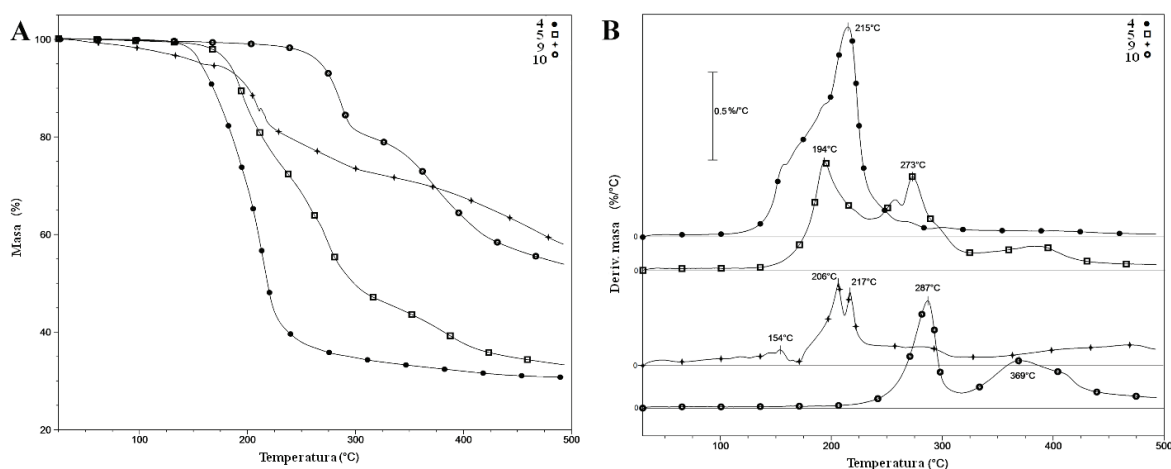
Iako su koordinacioni polimeri **3–5** izostrukturani, topološki prikaz energija intermolekulskih interakcija model sistema ovih koordinacionih polimera se znatno razlikuje. U kristalnoj strukturi **3** od privlačnih interakcija apsolutno dominiraju disperzione interakcije, dok su elektrostatičke interakcije skoro zanemarljive (Tabela P4, Prilog). Najveća stabilizirajuća energija (-101 kJ mol^{-1} po paru) je povezana sa parovima molekula iz susjednih 2D slojeva, dok je energija interakcije između BF_4^- jona i kompleksnih jedinica u okviru istog 2D sloja znatno niža ($-15,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ po paru). U kristalnim strukturama **4** i **5** dominiraju elektrostatičke interakcije (Tabela P4, Prilog), kako između nitratnog tj. perhloratnog anjona i kompleksnih katjona iz istog sloja, tako i između anjona i kompleksnih katjona iz susjednih slojeva. Uočava se isti trend doprinosa pojedinačnih energija interakcija. Disperzione interakcije u ovim kristalnim strukturama se mogu pripisati slaganju 2D slojeva uz formiranje klasičnih i neklasičnih vodoničnih interakcija [127]. Razlika u vrednostima disperzionih interakcija (Tabela P4, Prilog) postoji zbog različite prirode anjona u kristalnim strukturama ovih koordinacionih polimera. Takođe, ove vrednosti su u korelaciji sa rastojanjem između 2D slojeva ($4,377 \text{ \AA}$ u **4** i $4,686 \text{ \AA}$ u **5**) i sa činjenicom da su $\text{S}\cdots\text{H}$ interakcije koje ostvaruje **5** zastupljenije u odnosu na $\text{O}\cdots\text{H}$ interakcije, dok je u slučaju jedinjenja **4** trend obrnut. Ipak, evidentno postojanje razlike u energiji disperzionih interakcija ukazuje na značaj kvalitativnih strukturalnih razlika i geometrijskih razlika anjona koji postoje u njihovim kristalnim strukturama. Generalno, kvalitativne razlike i orijentacija donora i akceptora vodoničnih interakcija su presudne za postojanje razlika u vrednosti doprinosa različitih tipova intermolekulskih interakcija u kristalnim strukturama koordinacionih polimera **3–5**.

S druge strane, kod 1D koordinacionog polimera **6** elektrostatičke interakcije su najviše zastupljene i one, zajedno sa disperzionim interakcijama, igraju važnu ulogu. Slično je i kod koordinacionih polimera **7** i **8** (Tabela P5, Prilog). Ovakav trend se može pripisati $\text{O}\cdots\text{H}$ vodoničnim interakcijama. Pored toga, u kristalnoj strukturi **6** postoji najveći doprinos interakcija koje se ostvaruju između atoma vodonika i centralnog jona metala koje se mogu korelisati sa najvećim doprinosom elektrostatičkih interakcija. U ovim koordinacionim polimerima polarizacione interakcije doprinose do 17 % ukupnim interakcijama što ukazuje na to da različiti sastav i struktura imaju mali uticaj na ulogu ove vrste interakcija. U kristalnoj strukturi **7** povećan doprinos polarizacionih interakcija se može donekle povezati sa nižom ukupnom energijom međumolekulskih interakcija. Generalno, razlike u doprinosima različitih vrsta interakcija su povezane sa različitim rasporedom monomernih jedinica u kristalnim rešetkama, pri čemu lokacija i usmerenost vodoničnih interakcija najviše doprinosi elektrostatičkim doprinosima ukupnih intermolekulskih interakcija.

5.8. Termička analiza

Za jedinjenja koja su dobri kandidati za neku određenu potencijalnu primenu važno je odrediti njihovu termičku stabilnost i termička svojstva u temperaturnom opsegu koji podrazumeva potencijalna primena [128–131]. Budući da se **1** i **2** relativno brzo raspadaju pod uticajem svetlosti i atmosferskih uslova, nisu uzeti u razmatranje.

Prva serija razmatranih koordinacionih polimera podrazumeva jedinjenja **4**, **5**, **9** i **10**. Na Slici 39 prikazane su TG i DTG krive pomenutih koordinacionih polimera.

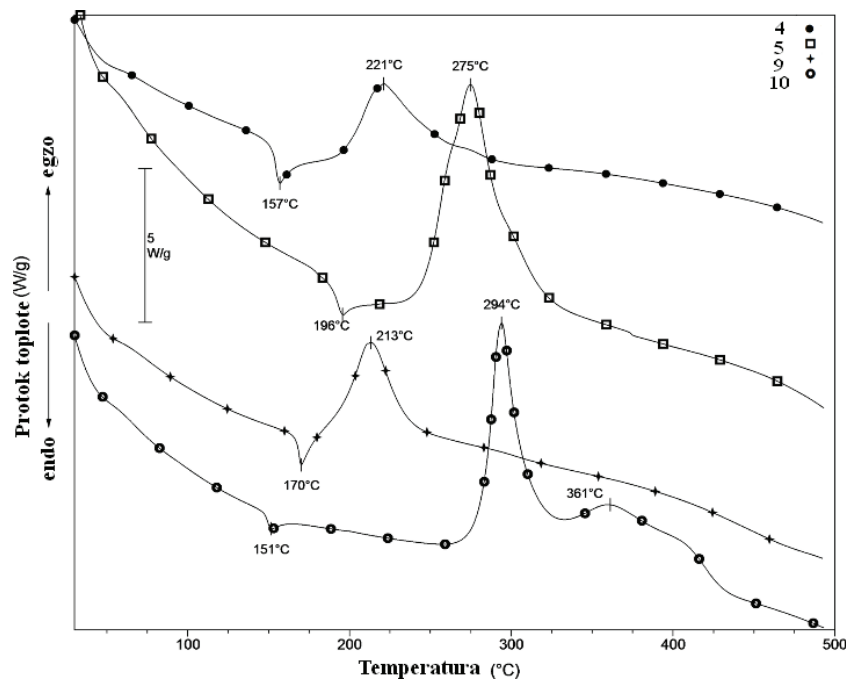


Slika 39. TG (A) i DTG (B) krive **4**, **5**, **9** i **10**.

Na Slici 39A se jasno uočava da jedino **9** sadrži kristalni rastvarač, za koji je na osnovu rezultata rendgenske strukturne utvrđeno da je u pitanju molekul vode. Udeo vode određen pomoću TG je veći ($\Delta m = 5,20\%$) u odnosu na udeo koji je određen rendgenskom strukturnom analizom ($\Delta m = 3,92\%$), što ukazuje na to da je koordinacioni polimer **9** higroskopan. DTG kriva ovog jedinjenja pokazuje dva pika na temperaturi nižoj od $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ i kontinualan gubitak mase. Poreklo pika na $154\text{ }^{\circ}\text{C}$ se ne može objasniti bez istovremeno urađene analize pomoću masene spektometrije (MS). U jedinjenjima **5** i **10** gubitak mase na $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ je manji od $0,5\%$ što ukazuje na zanemarljivu količinu adsorbovane atmosferske vode, dok jedinjenje **4** ne sadrži tragove rastvarača i adsorbovane vode. Nakon isparavanja adsorbovane vode, jedinjenja **5** i **10** su stabilna do temperatura početka dekompozicije koje iznose 179 i $266\text{ }^{\circ}\text{C}$, redom. Termalna dekompozicija **9** je kontinualna. Budući da je katjon jedinjenja **4** i **5** isti, njihova termalna stabilnost i različit način dekompozicije potiče od prirode anjona (NO_3^- u **4** i ClO_4^- u **5**). Jedinjenje **4** je termički manje stabilno, a sličan trend se javlja

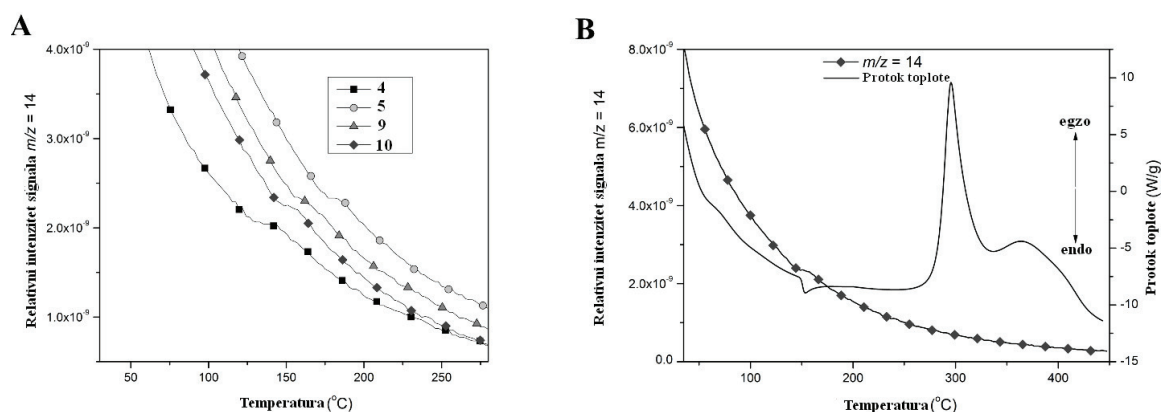
i u slučaju jedinjenja **9** i **10** – dekompozicija **9** počinje na znatno nižoj temperaturi (~ 170 °C) nego **10** (~ 266 °C), što se jasno uočava na Slici 39.

Kako oba anjona koja ulaze u sastav koordinacionih polimera **4**, **5**, **9** i **10** predstavljaju jaka oksidaciona sredstva, urađena je DSC analiza stoga što DSC krive mnogo bolje predstavljaju efekat oksidacije u funkciji egzotermnih temperaturnih promena, što se uočava na osnovu pojave pikova (Slika 40).



Slika 40. DSC krive **4**, **5**, **9** i **10** u struji N₂.

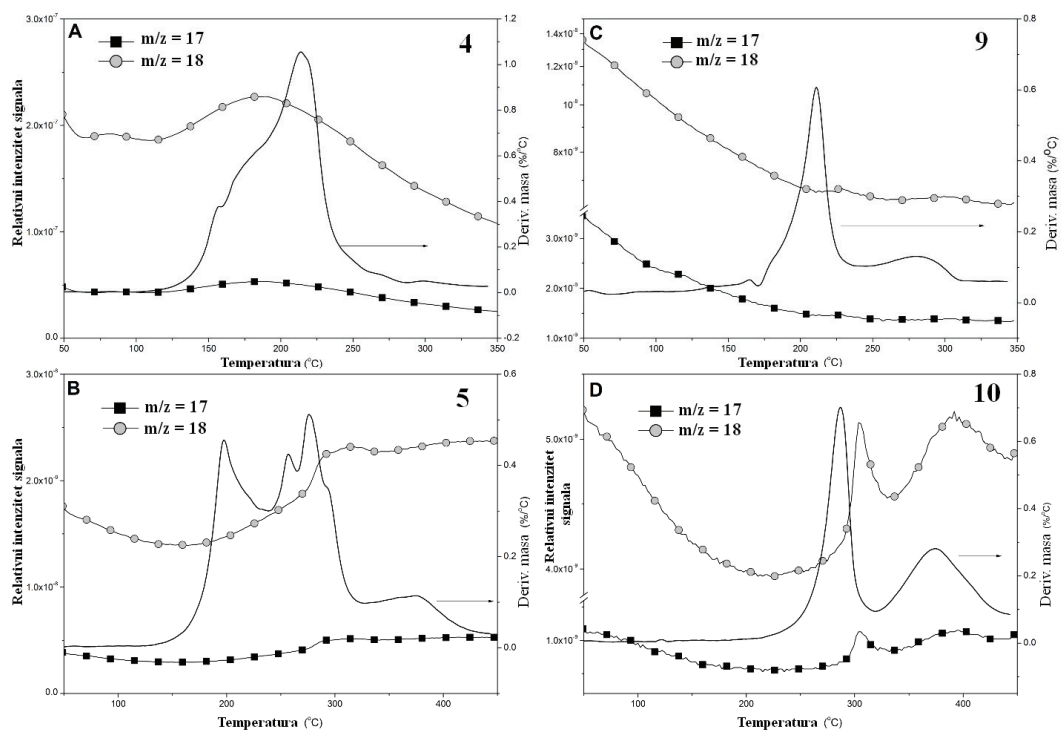
U slučaju jedinjenja koji sadrže nitratne anjone, egzotermni pikovi se pojavljuju na 221 i 213 °C, dok se u slučaju jedinjenja koja sadrže perhloratne anjone pikovi pojavljuju na 275 i 294 °C. Budući da jedino **9** sadrži kristalnu vodu, endotermni pik na 170 °C ukazuje na isparavanje vode i urušavanje kristalne strukture. Detaljniji mehanizam termalne dekompozicije proučavan je pomoću TG-MS merenja. Pošto koordinovani ligandi **L1** i **L2** imaju jednostavne strukture i sadrže samo atome C, H, N (**L1** sadrži dodatno i atome S), produkti njihovog termičkog razlaganja mogu biti H⁺, C⁺, N⁺, N₂⁺ i S⁺ ($m/z = 1, 12, 14, 28$ i 32 , redom). Jedini fragment detektovan u sva četiri spektra je N⁺, ali nedostaje pik za N₂⁺ (Slika 41A).



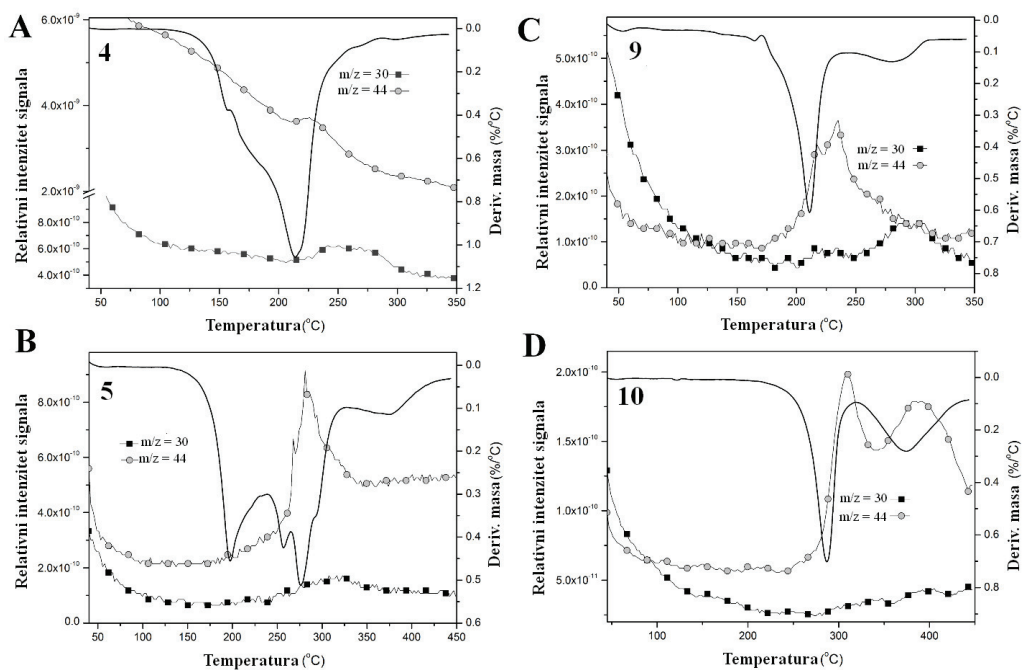
Slika 41. (A) DSC krive fragmenata $m/z = 14$ za koordinacione polimere **4**, **5**, **9** i **10**. (B) DSC kriva za **10** i odgovarajući signal fragmenata $m/z = 14$.

TG-MS krive na Slici 41 pokazuju nastanak fragmenata sa $m/z = 14$ u temperaturnom opsegu 120–200 °C, što ukazuje na fragmentaciju liganada i delimično narušavanje polimerne strukture sva četiri koordinaciona polimera. Naime, mogućnost koja je manje verovatna jeste nastanak CH_2^+ fragmenata, jer bi u tom slučaju prilikom fragmentacije došlo do raskidanja N– CH_2 veze prstena. U slučaju **10**, fragment $m/z = 14$ je detektovan na 150 °C (Slika 40). Zbog manje osetljivosti TG uređaja, gubitak mase nije detektovan, već se samo jedan endotermni pik u DSC analizi može pripisati ovom procesu.

U slučaju **4** i **5** detektovan je S^+ fragment na 266, odnosno 271 °C, što je u skladu sa strukturom **L1**. Ostali fragmenti koji se mogu pojaviti, imajući u vidu strukture **L1** i **L2**, su CN^+ , HCN i $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}^+$ ($m/z = 26, 27$ i 40 , redom). Fragment $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}^+$ nije moguće detektovati budući da ima istu molarnu masu kao argon koji se koristi kao gas. Fragmenti $m/z = 26$ i 27 , se pored CN^+ i HCN , mogu pripisati i delovima prstena (C_2H_2^+ i C_2H_3^+), a detektovani su samo u slučaju **5** i **10**. Pošto ovi koordinacioni polimeri sadrže anjone koji su jaka oksidaciona sredstva, mogu se odviti intramolekulske redoks reakcije uz očekivane proizvode: H_2O , oksidi azota, CO i/ili CO_2 . Intenziteti svih ovih signala praćeni su u svim jedinjenjima (Slike 42 i 43).

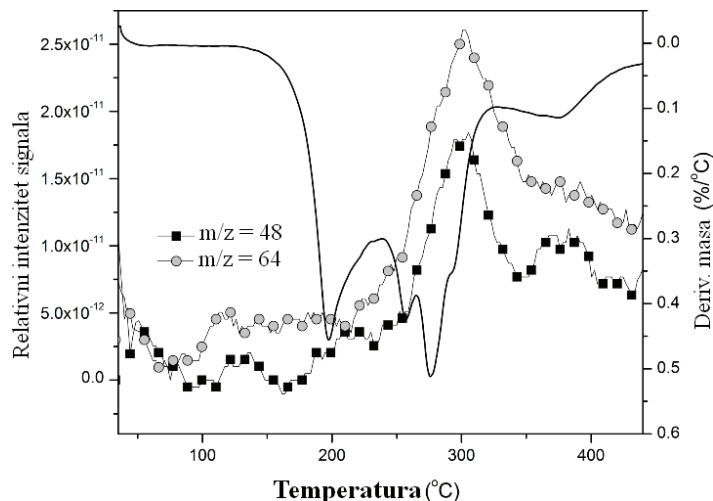


Slika 42. Pikovi isparavanja vode iz 4 (A), 5 (B), 9 (C), i 10 (D).



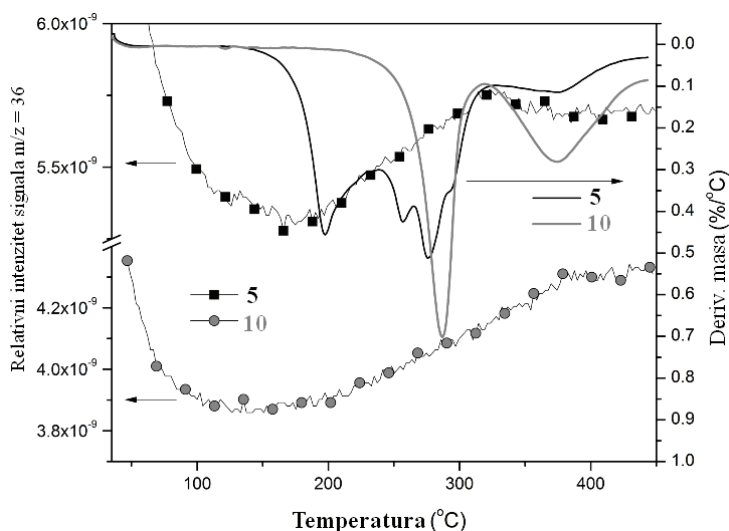
Slika 43. Pikovi koji potiču od NO i CO₂ ili N₂O ($m/z = 30$ i 44) pri dekompoziciji 4 (A), 5 (B), 9 (C) i 10 (D).

Pojava signala na $m/z = 18$ i 17 ukazuje na to da su sva jedinjenja adsorbovala malu količinu vode tokom skladištenja (Slika 42), koja isparava već na sobnoj temperaturi. Takođe, pikovi $m/z = 18$ i 17 kao i $m/z = 44$ (CO_2 ili N_2O) nastaju kao rezultat oksidacije zbog prirode anjona. Takođe, **4** i **5** daju fragmente $m/z = 48$ i 64 (SO i SO_2) na 300°C što je očekivano usled prisustva atoma sumpora u strukturi. MS krive dekompozicije **5** prikazane su na Slici 44.



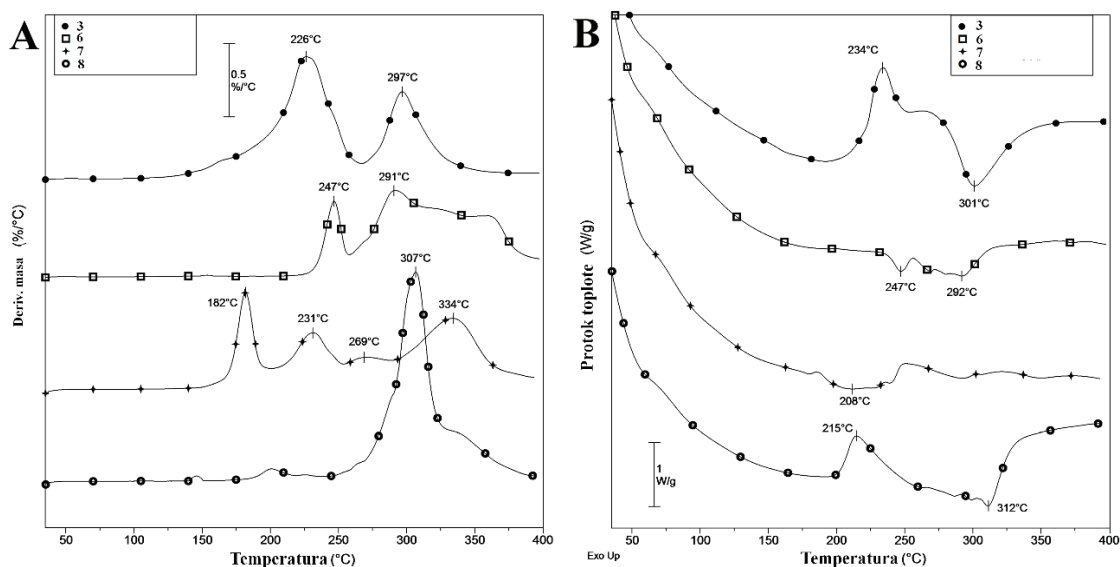
Slika 44. Pikovi koji potiču od SO i SO_2 [$m/z = 48$ (SO^+) i 64 (SO_2^+)] nastali dekompozicijom **5**.

Signal fragmenta $m/z = 36$ je detektovan kod **5** i **10** i najverovatnije potiče od HCl jer ova jedinjenja sadrže perhloratni anjon. Intenzitet ovog pika se povećava sa povećanjem temperature što se uočava na Slici 45.



Slika 45. Pikovi $m/z = 36$ koji se uočavaju prilikom dekompozicije **5** i **10**.

Druga serija razmatranih koordinacionih polimera podrazumeva **3**, **6–8**. Termogravimetrijska analiza je pokazala da kristalne strukture ovih polimera ne sadrže kristalne rastvarače. Kristalografska analiza je pokazala da **6** kristališe sa 3,33 molekula vode po monomernoj jedinici, međutim nakon par dana skladištenja u eksikatoru kristalna voda supstance **6** skoro potpuno ispari. Termička stabilnost **3**, **6**, **7** i **8**, određena njihovim početnim temperaturama dekompozicije je relativno visoka i raste uz sledeći trend: 173 °C (**7**) < 188 °C (**8**) < 192 °C (**3**) < 237 °C (**6**). Mehanizam termičke dekompozicije svakog koordinacionog polimera je različit, u skladu sa njihovim različitim sastavom i strukturama. Ono što je zajedničko za **3**, **6**, **7** i **8** je da njihova dekompozicija predstavlja složen proces koji se odvija u nekoliko manje ili više preklapljenih koraka (Slika 46A). Na Slici 46B prikazane su DSC krive dekompozicije ovih jedinjenja.



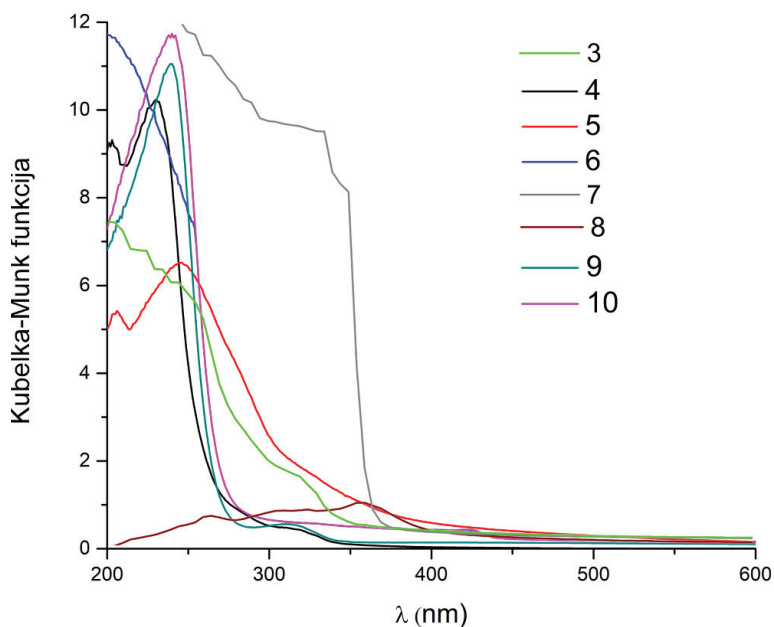
Slika 46. DTG (A) i DSC (B) krive **3**, **6**, **7** i **8** u argonu.

Kao što se može uočiti na Slici 46, termalna dekompozicija jedinjenja svih koordinacionih polimera započinje kao egzoterman proces. Iako je razlaganje tetrafluoroborata u većini slučajeva praćeno endotermnim toplotnim efektom [132–134], u ovom slučaju razlaganje je egzotermno. Pojava ovog fenomena može biti rezultat intramolekulske redoks reakcije između Ag^+ jona i **L1**, koja je manje izražena kod **6**, **7** i **8**, najverovatnije zbog prirode ko-liganda. Pored toga, monomerna jedinica **3** predstavlja katjonski kompleks sa BF_4^- kontra-jonom, dok ostali sadrže ko-ligande koordinovane za Ag(I) . Oksidaciona svojstva Ag^+ u prisustvu BF_4^- jona su opisana u literaturi [135]. Za mali gubitak mase na ~ 200 °C u slučaju jedinjenja **8**, koji je praćen egzotermnim toplotnim efektom, najverovatnije je odgovoran proces oslobađanja CO_2 što je u skladu sa sastavom jedinjenja. Na

temperaturi iznad ~ 250 °C, dekompozicija **8** se dalje nastavlja i to je endoterman proces (Slika 46B). U slučaju **6** i **7** dekompozicija je endotermna tokom celog temperaturnog opsega termogravimetrijske analize (Slika 46B).

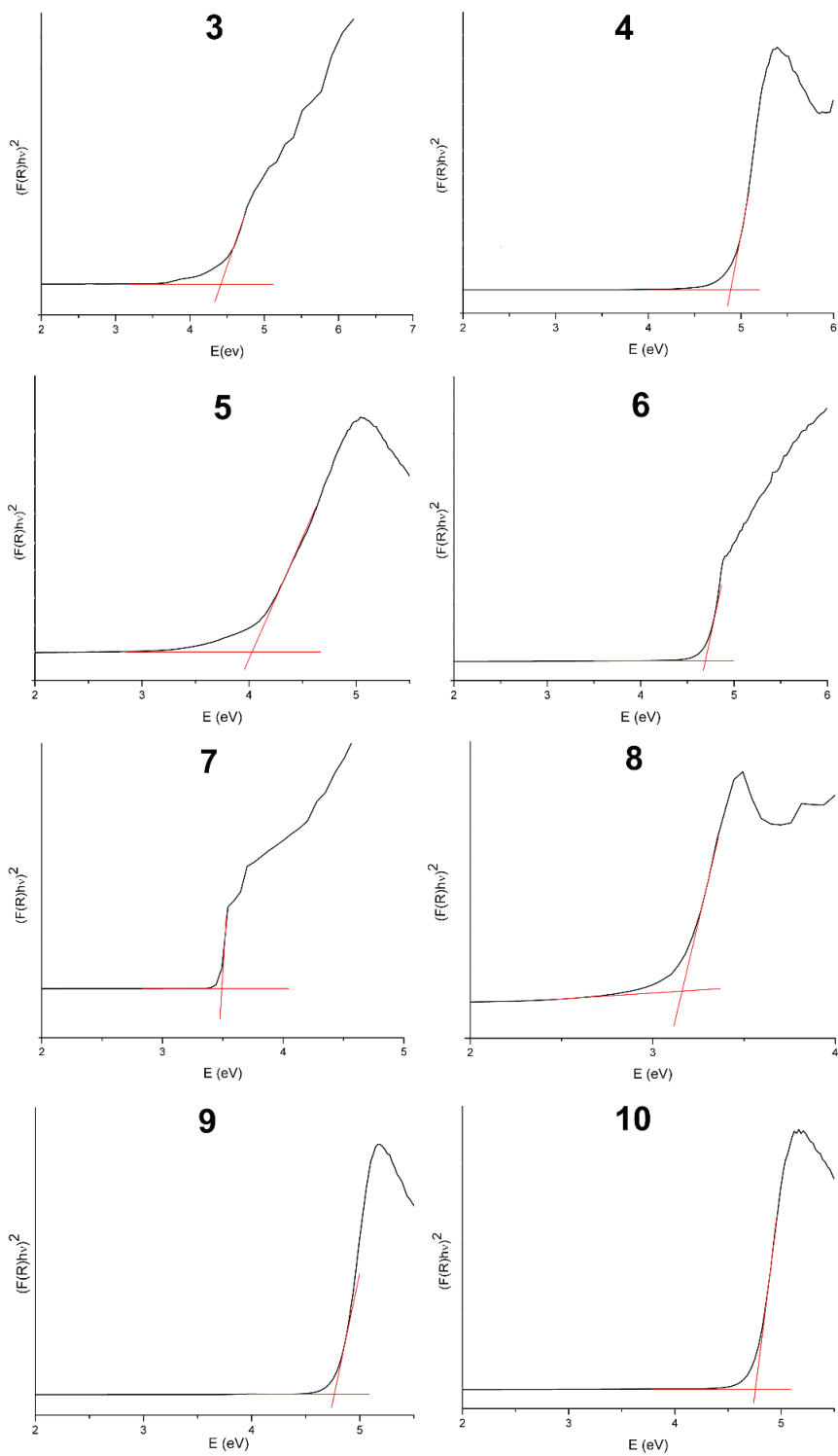
5.9. Difuziono-refleksioni spektri u čvrstom agregatnom stanju

Optički difuziono-refleksioni spektri kristalnih uzoraka **3–10** snimljeni su na sobnoj temperaturi uz Kubelka-Munk transformaciju (Slika 47). Svi ispitivani koordinacioni polimeri su pokazali maksimume u opsegu od 200 do 400 nm.



Slika 47. Kubelka-Munk transformacija difuzno-refleksionih spektara kristalnih uzoraka **3–10**.

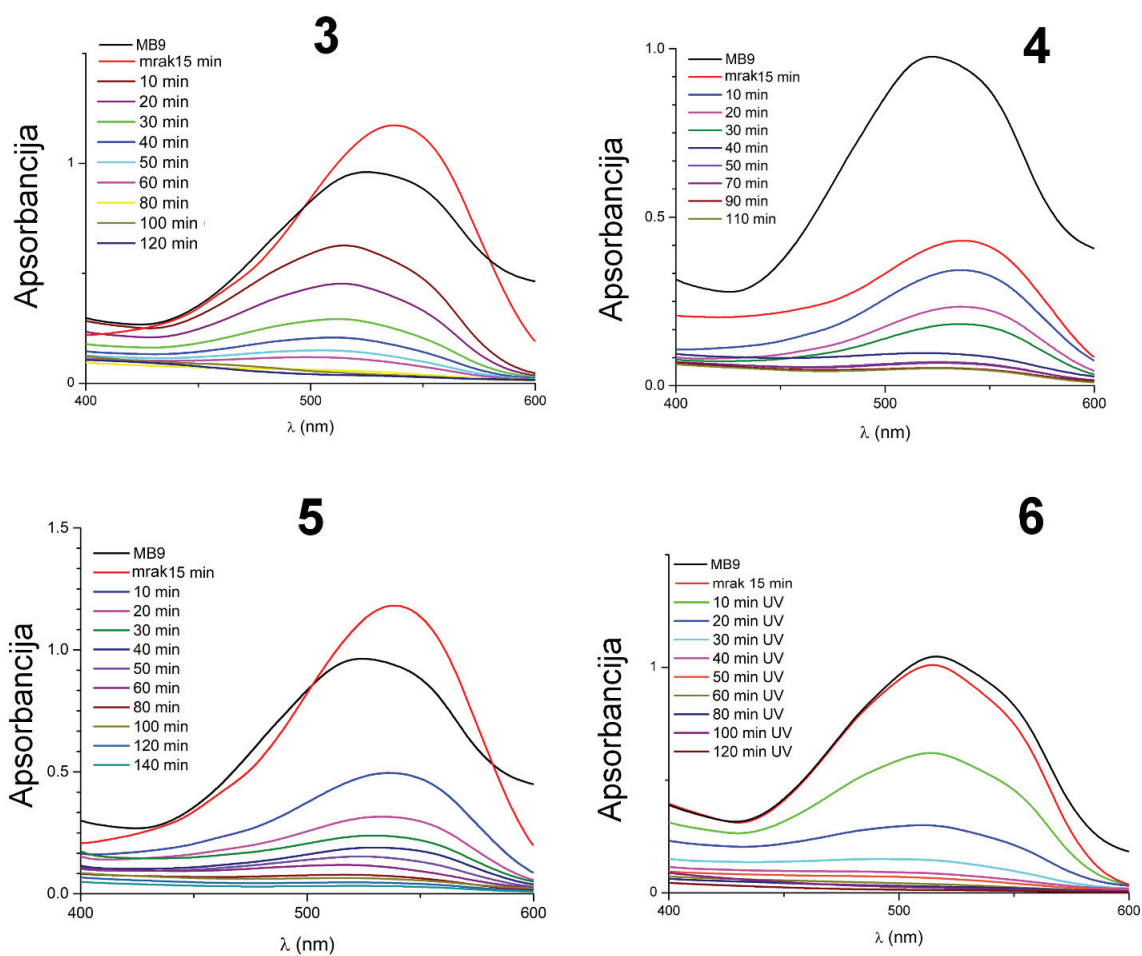
Energije optičkog procepa (E_g) koordinacionih polimera **3–10** dobijene su sa Tauc grafika ekstrapolacijom tangenti na x -osu (Slika 48). E_g vrednosti koordinacionih polimera **3**, **4**, **6**, **9** i **10** su slične (4,3–4,7 eV), dok se E_g vrednosti koordinacionih polimera **5**, **7** i **8** kreću u opsegu od 3,1 do 3,95 eV. Dobijene vrednosti odgovaraju poluprovodnicima širokog opsega, gde se jedino kod **8** uočava pomeranje praga apsorpcije ka vidljivom delu spektra.



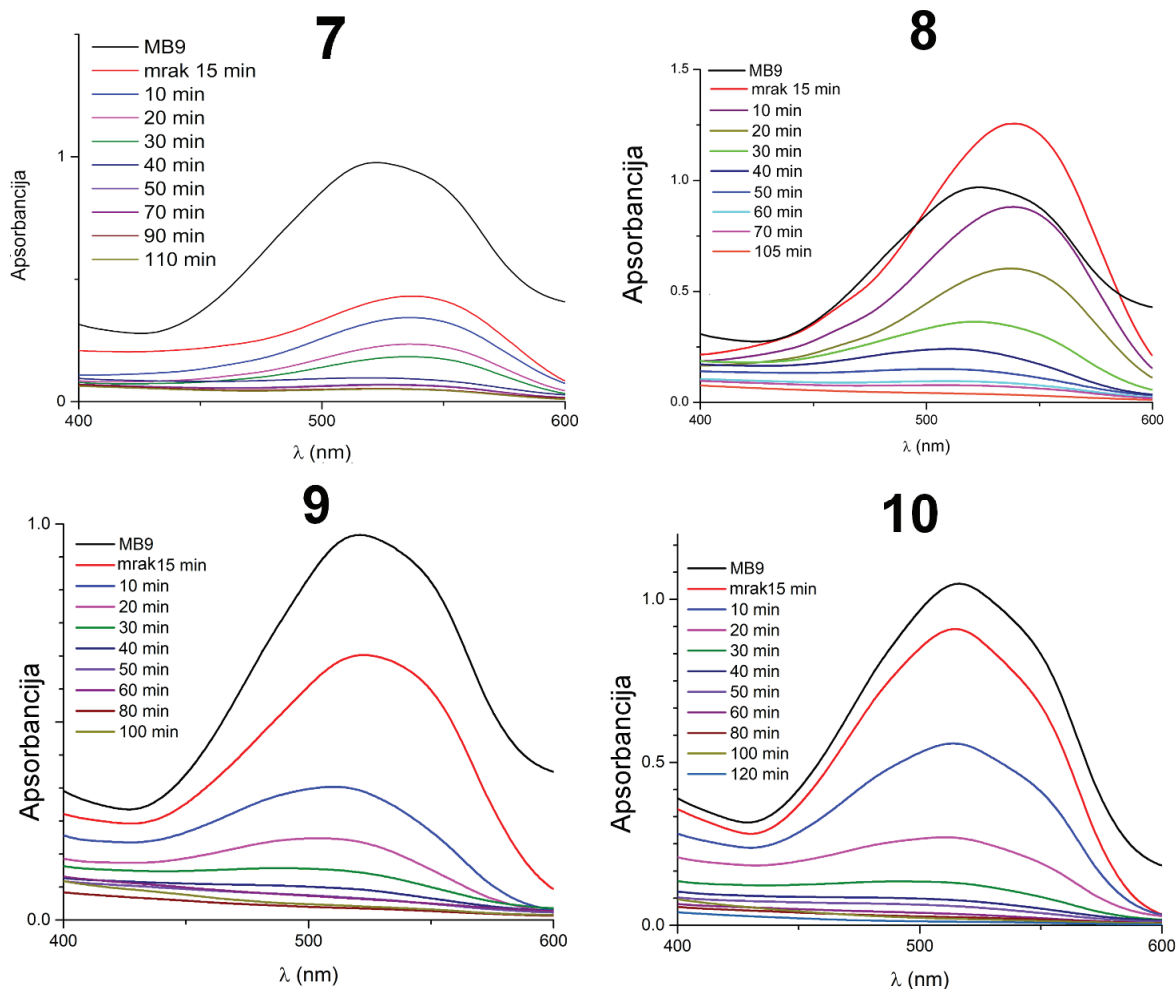
Slika 48. Tauc dijagrami za koordinacione polimere 3–10 u čvrstom stanju.

5.10. Fotokatalitička svojstva

Fotokatalitička svojstva koordinacionih polimera su ispitivana u reakciji heterogene fotokatalitičke razgradnje organske boje MB9. Jedinjenja **1** i **2** nisu uzeta u razmatranje u ovom eksperimentu budući da su delimično rastvorna u vodi, te kao takva nisu dobri kandidati za heterogene fotokatalizatore u vodenoj sredini. Budući da su koordinacioni polimeri **3–10** dobijeni u vidu monokristala, pre eksperimenta su usitnjeni do finog praha u ahatnom avanu. Progres razgradnje boje MB9 je praćen UV/Vis spektroskopijom (Slike 49 i 50).



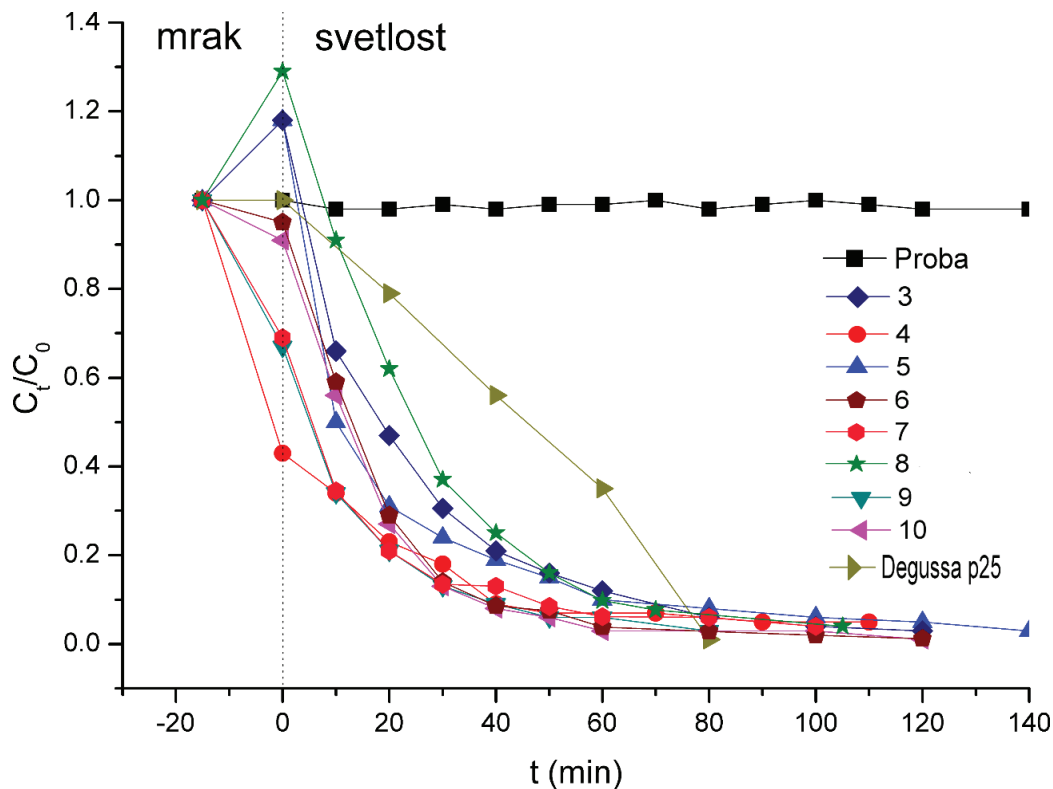
Slika 49. Fotokatalitička degradacija boje MB9 upotrebom koordinacionih polimera **3–6** praćena UV/Vis spektroskopijom.



Slika 50. Fotokatalitička degradacija boje MB9 upotrebom koordinacionih polimera 7–10 praćena UV/Vis spektroskopijom.

Rezultati dobijeni nakon uspostavljanja ravnoteže stajanjem smeše 15 min u mraku pokazuju značajnu adsorpciju (više od 30 %) MB9 boje u slučaju kada su kao fotokatalizatori korišćeni koordinacioni polimeri 4 i 9, dok u slučaju koordinacionih polimera 3, 5 i 8 dolazi do povećanja apsorbancije što je fenomen koji se može objasniti stvaranjem agregata koji rasipaju svetlost i na taj način utiču na povećanje apsorbancije. Sa grafika zavisnosti odnosa koncentracija boje MB9 u različitim vremenskim intervalima (C_t) i početne koncentracije boje (C_0) od vremena zračenja za koordinacione polimere 3–10 i standard Degussa p25 (Slika 51) jasno se uočava da nakon 60 min dolazi do degradacije više od 90% boje u slučaju koordinacionih polimera 4, 6, 7, 9 i 10, tj. više od

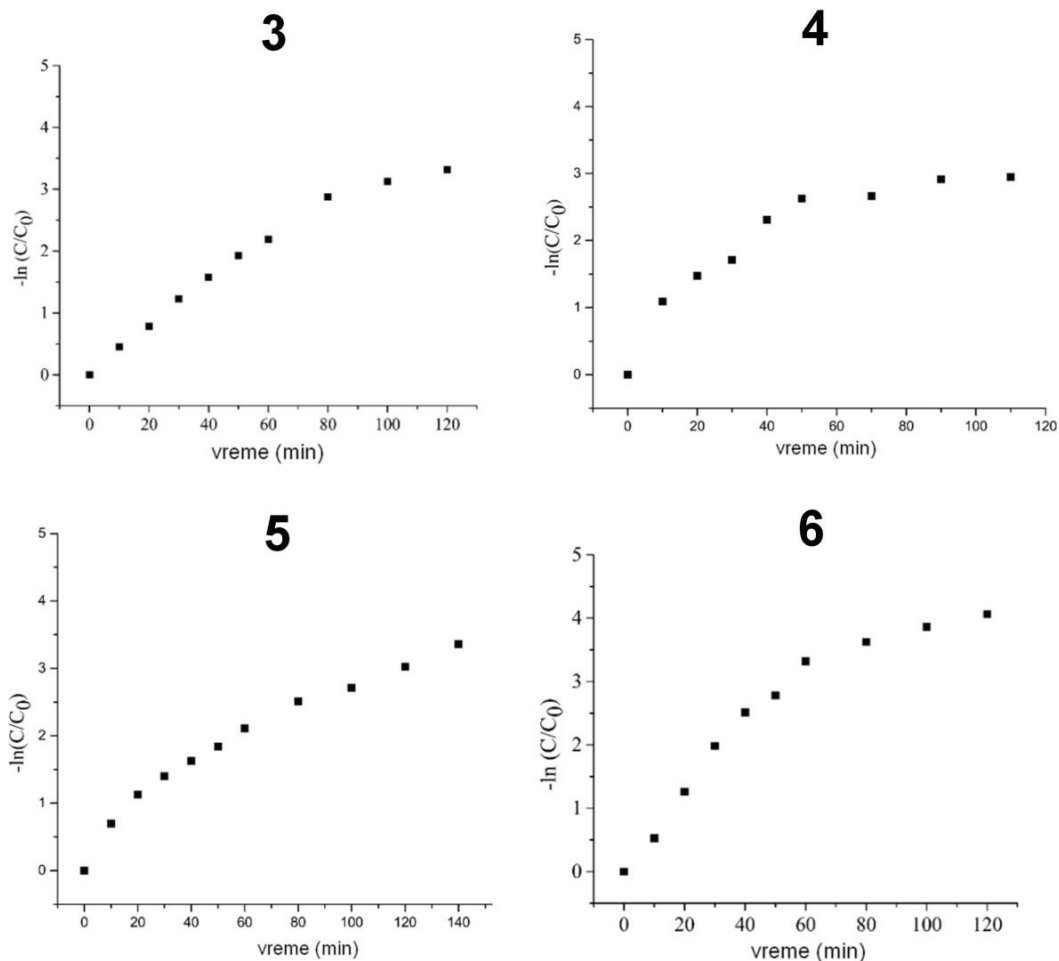
80 % u slučaju koordinacionih polimera **3**, **5** i **8**. Standard Degussa p25 degradira samo 65 % boje za isto vreme (Slika 51).



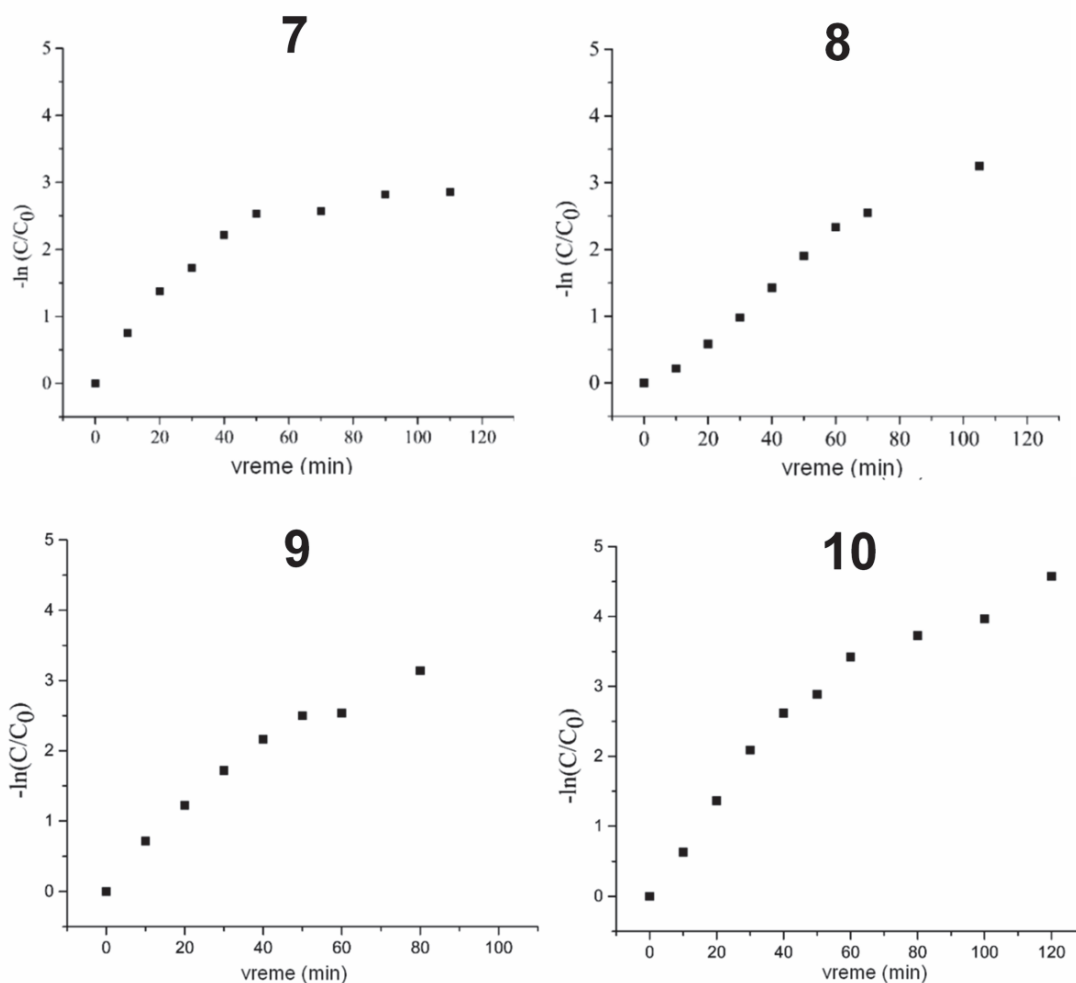
Slika 51. Grafik zavisnosti odnosa koncentracija od vremena zračenja za koordinacione polimere **3–10** i standard Degussa p25 (C_0 – početna koncentracija boje MB9; C_t – koncentracija boje MB9 u različitim vremenskim intervalima).

Da bi se odredile konstante brzina reakcije fotokatalitičke razgradnje boje nacrtani su grafici zavisnosti $-\ln(C/C_0)$ od vremena trajanja zračenja (Slike 52 i 53). Početni deo krive pokazuje linearnu zavisnost ($R^2 > 99\%$) za svih osam koordinacionih polimera, što ukazuje na to da se fotokatalitička reakcija razgradnje boje MB9 može tretirati kao reakcija prvog reda. Konstante brzine prvog reda se nalaze u opsegu od $0,029$ do $0,061 \text{ min}^{-1}$ što ukazuje na dobra fotokatalitička svojstva svih ispitivanih koordinacionih polimera (Tabela 17). Vrednosti konstanti brzina za process fotolitičke razgradnje boje MB9 uz korišćenje koordinacionih polimera **3–10** su uporedive ili bolje u odnosu konstante brzina iste reakcije uz korišćenje drugih fotokatalizatora na bazi Ag(I)-koordinacionih polimera

[27,136–138] i ZnO [139]. Rezultati ispitivanja ukazuju na to da svih osam koordinacionih polimera pokazuju visoku fotokatalitičku aktivnost.



Slika 52. Grafik zavisnosti $-\ln(C/C_0)$ od vremena tokom fotokatalitičke degradacije organske boje MB9 uz korišćenje koordinacionih polimera **3–6** kao heterogenih katalizatora.



Slika 53. Grafik zavisnosti $-\ln(C/C_0)$ od vremena tokom fotokatalitičke degradacije organske boje MB9 uz korišćenje koordinacionih polimera 7–10 kao heterogenih katalizatora.

Najniža vrednost konstante brzine izračunata je za **5**, a najviša vrednost za **10**. Zanimljivo je da koordinacioni polimer **7** sadrži najviše Ag(I) jona po monomernoj jedinici (Tabela 17), međutim povećanje fotokatalitičke aktivnosti se ne može pripisati većem sadržaju Ag(I) jona, što se vidi na osnovu vrednosti izračunatih konstanti brzina. Takođe, u slučaju **3**, **6**, **7** i **8**, ne postoji značajna razlika u dostupnosti slobodne zapremine u jediničnoj ćeliji (npr. dostupna zapremina za molekule vode je u sva četiri slučaja nula) što ukazuje na to da ovi koordinacioni polimeri nemaju značajnu poroznost.

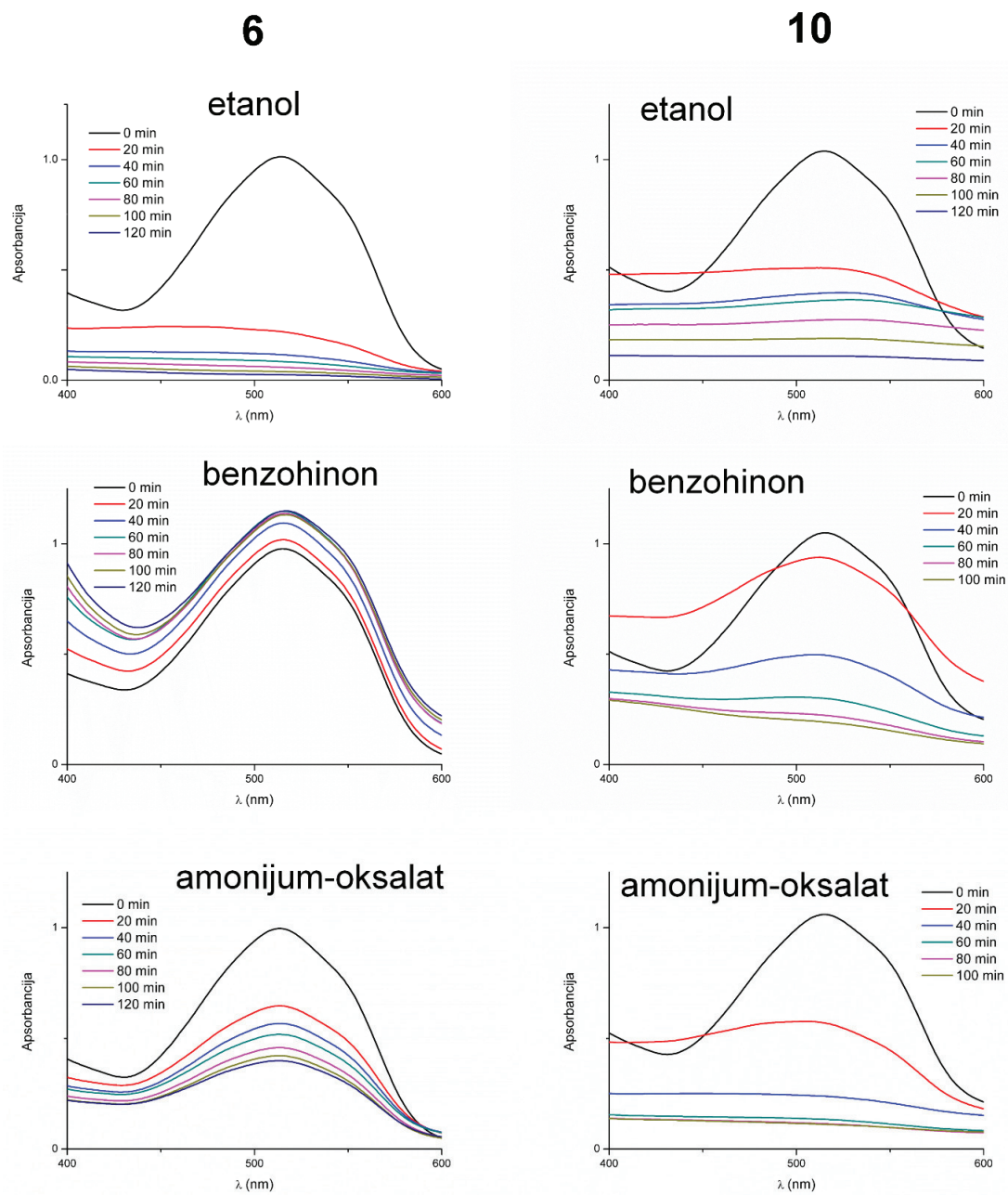
Tabela 17. Izračunate odgovarajuće prividne konstante brzine prvog reda za reakciju fotolitičke razgradnje boje MB9 u prisustvu koordinacionih polimera **3–10** kao heterogenih katalizatora

Koordinacioni polimer	Opšta formula	Empirijska formula monomerne jedinice (<i>FW</i>)	Konstanta brzine (min^{-1})
3	$\{\text{[Ag(L1)}_2\text{]BF}_4\}_\infty$	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{AgBF}_4\text{N}_4\text{S}_2$ (<i>FW</i> = 451,07)	0,036±0,001
4	$\{\text{[Ag(L1)}_2\text{]NO}_3\}_\infty$	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{AgN}_5\text{S}_2\text{O}_3$ (<i>FW</i> = 424,26)	0,049±0,006
5	$\{\text{[Ag(L1)}_2\text{]ClO}_4\}_\infty$	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{AgClN}_4\text{O}_4\text{S}_2$ (<i>FW</i> = 463,71)	0,029±0,003
6	$\{\text{[Ag(H}_2\text{BTC)(L1)]}\times\text{H}_3\text{BTC}\}_\infty$	$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{AgN}_2\text{O}_{12}\text{S}$ (<i>FW</i> = 655,33)	0,056±0,003
7	$\{\text{[Ag}_2\text{(H}_2\text{BTEC)(L1)}_2\text{]}\times\text{3,33H}_2\text{O}\}_\infty$	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Ag}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2$ (<i>FW</i> = 724,26)	0,055±0,004
8	$\text{[Ag(H}_2\text{SSA)(L1)]}_\infty$	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{AgN}_2\text{O}_6\text{S}_2$ (<i>FW</i> = 453,23)	0,040±0,002
9	$\{\text{[Ag(L2)}_2\text{]NO}_3\times\text{H}_2\text{O}\}_\infty$	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{AgN}_9\text{O}_4$ (<i>FW</i> = 460,22)	0,045±0,003
10	$\{\text{[Ag(L2)}_2\text{]ClO}_4\}_\infty$	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{AgClN}_8\text{O}_4$ (<i>FW</i> = 479,65)	0,061±0,002

Povećanje fotokatalitičke aktivnosti može dovesti u korelaciju sa prisustvom molekula ko-liganda u kristalnoj strukturi: **3** ne sadrži aromatičnu polioksokiselinu kao ko-ligand i ispoljava najnižu fotokatalitičku aktivnost, **8** sadrži H₃SSA i pokazuje nižu fotokatalitičku aktivnost od koordinacionih polimera **7** i **6** koji sadrže H₄BTEC i H₃BTC, redom. Budući da **6**, pored koordinovane H₃BTC, sadrži i jedan molekul slobodne H₃BTC, **8** sadrži jednu karboksilnu i hidroksilnu funkcionalnu grupu koja je u sklopu sulfonske grupe, a **7** sadrži četiri karboksilne funkcionalne grupe, pretpostavka je da mehanizam fotokatalitičke razgradnje boje MB9 najverovatnije uključuje nastanak hidroksi-radikala ($\cdot\text{OH}$) kao glavne reaktivne vrste [27,136]. Hidroksi-radikali se mogu generisati tako

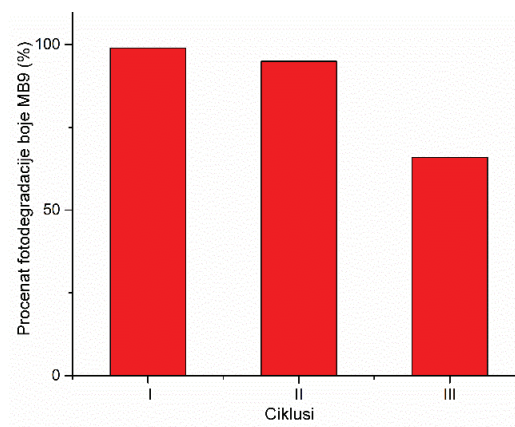
što pobuđeno stanje koordinacionog polimera reaguje sa vodom, a nakon toga oksiduju organsku boju MB9. Kiseonik u sistemu može lako ponovo re-oksидovati redukovane vrste koordinacionog polimera, čineći ga ponovo aktivnim. Prisustvo reaktivne karboksilne grupe u strukturi povećava fotokatalitičku aktivnost koordinacionih polimera, a promena fotokatalitičke aktivnosti ovih jedinjenja može biti u gruboj korelaciji sa povećanjem broja funkcionalnih grupa koje sadrže kiseonik. Koordinacioni polimeri **3–5** su izostrukturalni, a razlikuju se jedino po prirodi anjona u strukturi. Međutim, vrednosti njihovih izračunatih konstanti brzina se veoma razlikuju. Ovo sugeriše da je kiseonik iz NO_3^- anjona najreaktivniji pa je očekivano da on bude pokretač fotokatalitičke reakcije. Koordinacioni polimer **9** pokazuje veoma sličnu aktivnost kao **4** što se može povezati sa prisustvom nitratnog anjona u strukturi. Koordinacioni polimer **10** sadrži perhloratni anjon i pokazuje najveću fotokatalitičku aktivnost koja je verovatno u vezi sa velikom zapreminom kristalne rešetke, budući da se radi o 3D koordinacionom polimeru. Kristalne strukture ostalih koordinacionih polimera su kompaktnije, pa je verovatno da u slučaju **10** manja gustina pakovanja u kristalnoj strukturi omogućava lakše prodiranje molekula boje u 3D mrežu.

Fotodegradacioni mehanizam uz upotrebu poluprovodnih materijala kao heterogenih fotokatalizatora može biti direktan ili indirektan, pri čemu je dominantniji indirektan mehanizam [140]. Indirektna degradacija organskih boja obično se dešava formiranjem reaktivnih vrsta kao što su superoksid-radikali (O_2^-) i OH radikali, fotoekscitovani elektroni i šupljine (h^+) [140]. U svrhu ispitivanja mehanizma fotokatalitičke degradacije urađeni su eksperimenti hvatanja reaktivnih vrsta O_2^- , OH i h^+ , pri čemu su korišćeni kompetitivni „hvatači” benzohinon, etanol i amonijum-oksalat, redom (Slika 54). U slučaju koordinacionog polimera **10** svi hvatači aktivnih vrsta su imali zanemarljiv uticaj na fotokatalitičku aktivnost. Ovo ukazuje na to da O_2^- , OH i h^+ nisu međuvrste kada se kao fotokatalizator koristi koordinacioni polimer **10**. Kako je direktan mehanizam degradacije MB9 boje malo verovatan u sistemu kao što je ovaj, najverovatnije je da do degradacije boje MB9 dolazi posredstvom stvaranja fotoekscitovanih elektrona. S druge strane, u slučaju koordinacionog polimera **6** eksperiment je pokazao da etanol i amonijum-oksalat imaju zanemarljiv uticaj na fotokatalitičku aktivnost, što znači da OH i h^+ nisu reaktivne međuvrste. Međutim, u prisustvu benzohinona, fotokatalitička aktivnost koordinacionog polimera **6** se dramatično menja, što ukazuje na to da je degradacioni mehanizam indukovano stvaranjem O_2^- jona.

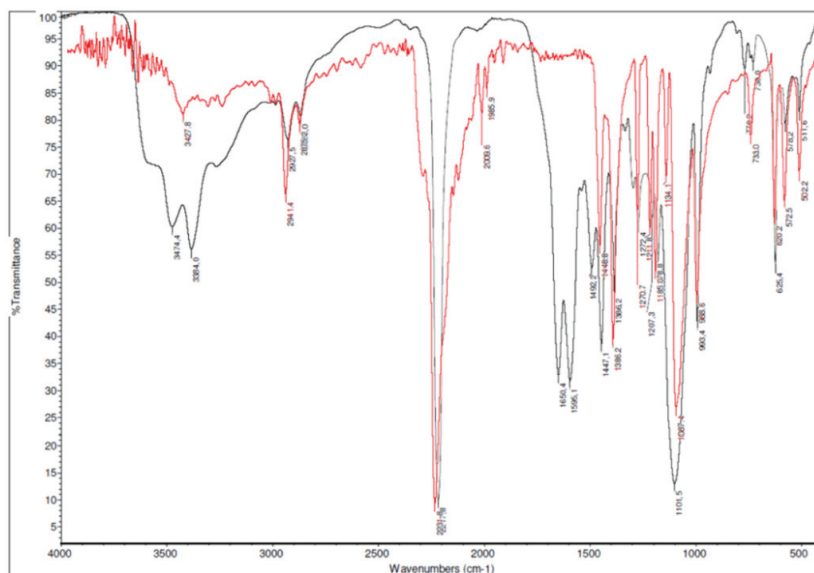


Slika 54. UV/Vis spektri rastvora MB9 boje u prisustvu fotokatalizatora **6** i **10** i hvatača aktivnih vrsta (etanol, benzohinon ili amonijum-oksalat) uz UV zračenje.

Budući da je izračunata konstanta brzine bila najveća za **10** i da je adsorpcija boje u slučaju ovog fotokatalizatora bila relativno niska, koordinacioni polimer **10** je izabran za eksperiment ispitivanja mogućnosti ponovne upotrebe u sukcesivnim reakcijama fotokatalize. Koordinacioni polimer **10** je centrifugiranjem odvojen od rastvora boje i ispran destilovanom vodom pre ponovne upotrebe u sledećem fotokatalitičkom ciklusu. Svaki fotokatalitički ciklus je bio izveden pod istim uslovima. Tokom prva dva ciklusa nije bilo značajnijeg gubitka fotokatalitičke aktivnosti **10**, dok je nakon trećeg ciklusa došlo do pada aktivnosti (Slika 55). Nakon trećeg ciklusa snimljen je IC spektar jedinjenja **10** i spektar je bio skoro identičan onom pre prvog ciklusa (Slika 56).



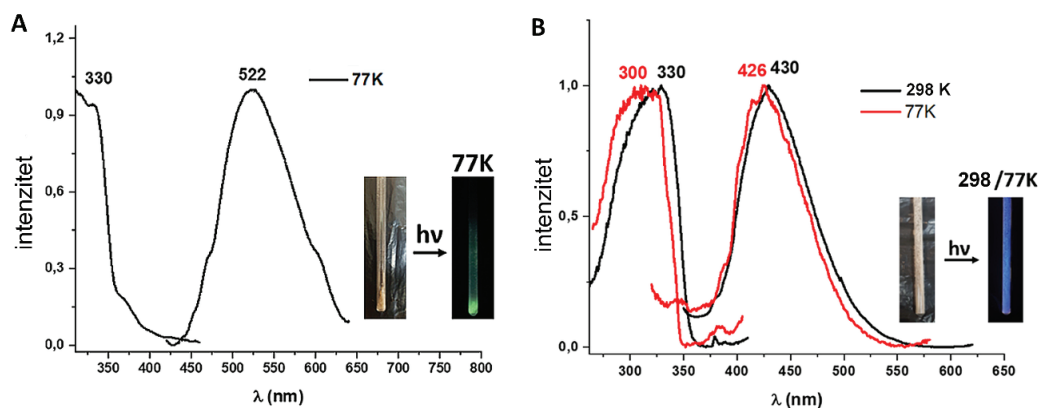
Slika 55. Fotodegradacija boje MB9 nakon tri uzastopna ciklusa uz korišćenje fotokatalizatora **10**.



Slika 56. IC spektar sintetisanog **10** (crna boja) i iste supstance nakon trećeg fotokatalitičkog ciklusa (crvena boja).

5.11. Fotofizička svojstva

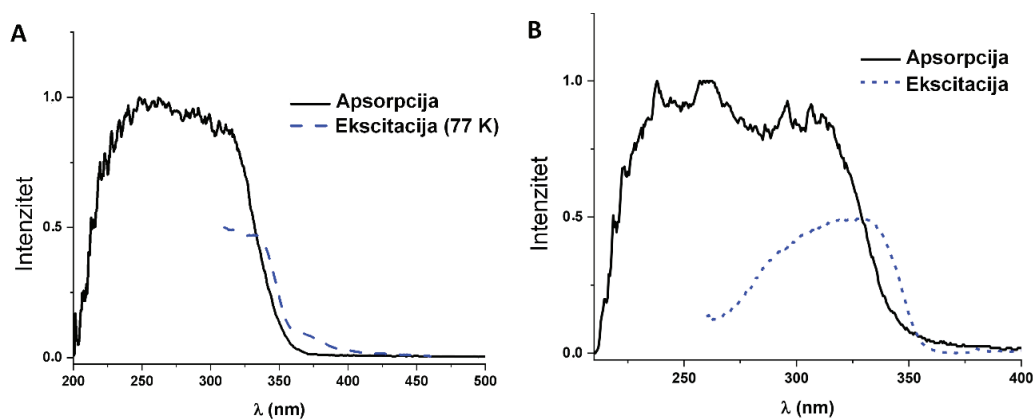
Ispitivana su fotofizička svojstva serije koordinacionih polimera **3** i **6–10** u čvrstom agregatnom stanju. Budući da **6–8** sadrže ko-ligande, kao takvi predstavljaju dobre kandidate za ispitivanje fotofizičkih svojstava, dok je koordinacioni polimer **3** odabran kao predstavnik izostrukturnih koordinacionih polimera koji ne sadrže ko-ligand. Zbog svoje osjetljivosti na svjetlost, **1** i **2** nisu uzeti u razmatranje za ispitivanje fotofizičkih svojstava. Koordinacioni polimeri **3**, **6**, **9** i **10** ne ispoljavaju emisiona svojstva u čvrstom agregatnom stanju na sobnoj temperaturi i 77 K. S druge strane, **7** i **8** ispoljavaju luminescentnu emisiju u čvrstom stanju kada su ozračeni UV svetlošću. Koordinacioni polimer **7** nije luminescentan na sobnoj temperaturi, ali jeste na 77 K (Slika 57A) sa emisionim maksimumom na 522 nm ($\lambda_{\text{eks.}} = 340$ nm). Nasuprot tome, **8** ispoljava emisiona svojstva i na sobnoj temperaturi sa maksimumom emisije na 430 nm ($\lambda_{\text{eks.}} = 330$ nm). Kada se temperatura sistema snizi na 77 K, dešava se vrlo slična emisija bez ikakvog primetnog energetskog pomaka (Slika 57B).



Slika 57. (A) Ekscitacioni i emisioni spektri **7** u čvrstom stanju na 77 K; (B) Ekscitacioni i emisioni spektri **8** u čvrstom stanju na 77 K (krive crvene boje) i sobnoj temperaturi (krive crne boje).

Vreme života ekscitovanih vrsta dobijeno za emisiju **7** na 77 K je 8 ns, dok u slučaju **8** vreme života ekscitovanih vrsta iznosi 7 i 8 ns na sobnoj temperaturi i 77 K, redom. Dobijene vrednosti vremena života ekscitovanih vrsta ukazuju na to da eksperimentalno dobijene emisije potiču od singletnih elektronskih prelaza. Zapravo, ekscitacioni i apsorpcioni spektri snimljeni za **7** i **8** u

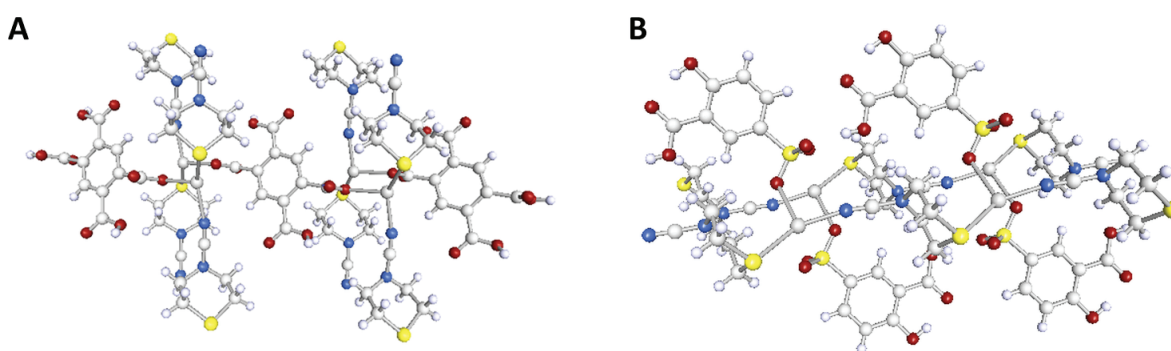
čvrstom stanju (Slika 58) sugerišu da se radi o dozvoljenim prelazima koji su povezani sa procesima fluorescencije ovih jedinjenja.



Slika 58. Apsorpcioni (crna boja) i ekscitacioni (plava boja) spektri **7** (A) i **8** (B) u čvrstom stanju.

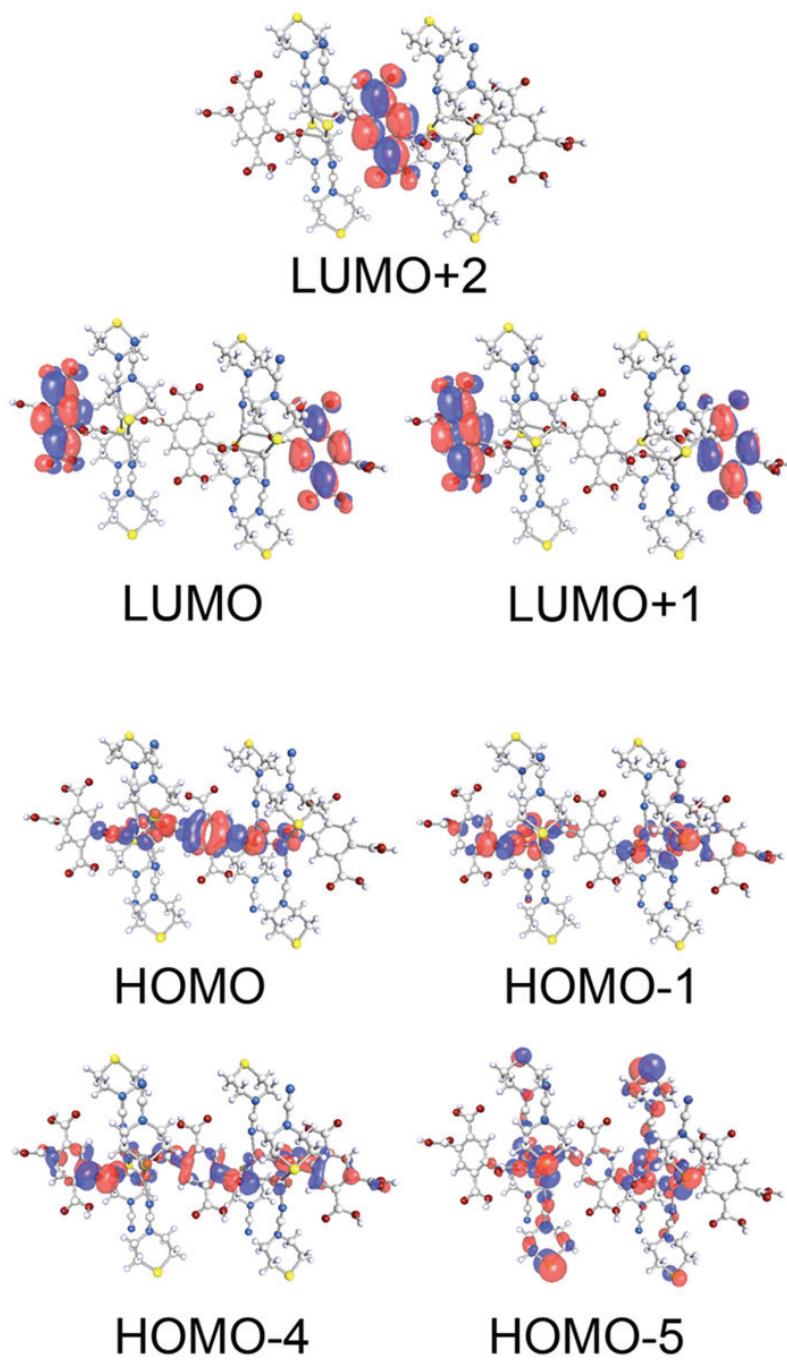
5.11.1. Računarska analiza porekla fotoluminescentnih svojstava **7** i **8**

DFT i TD-DFT proračuni su urađeni kako bi se razjasnilo poreklo luminiscentnih svojstava **7** i **8**. Konstruisani su tetranuklearni model sistemi (Slika 59) na osnovu eksperimentalnih podataka dobijenih metodom difrakcije X-zraka, uz zadržavanje fiksnih rastojanja i uglova.

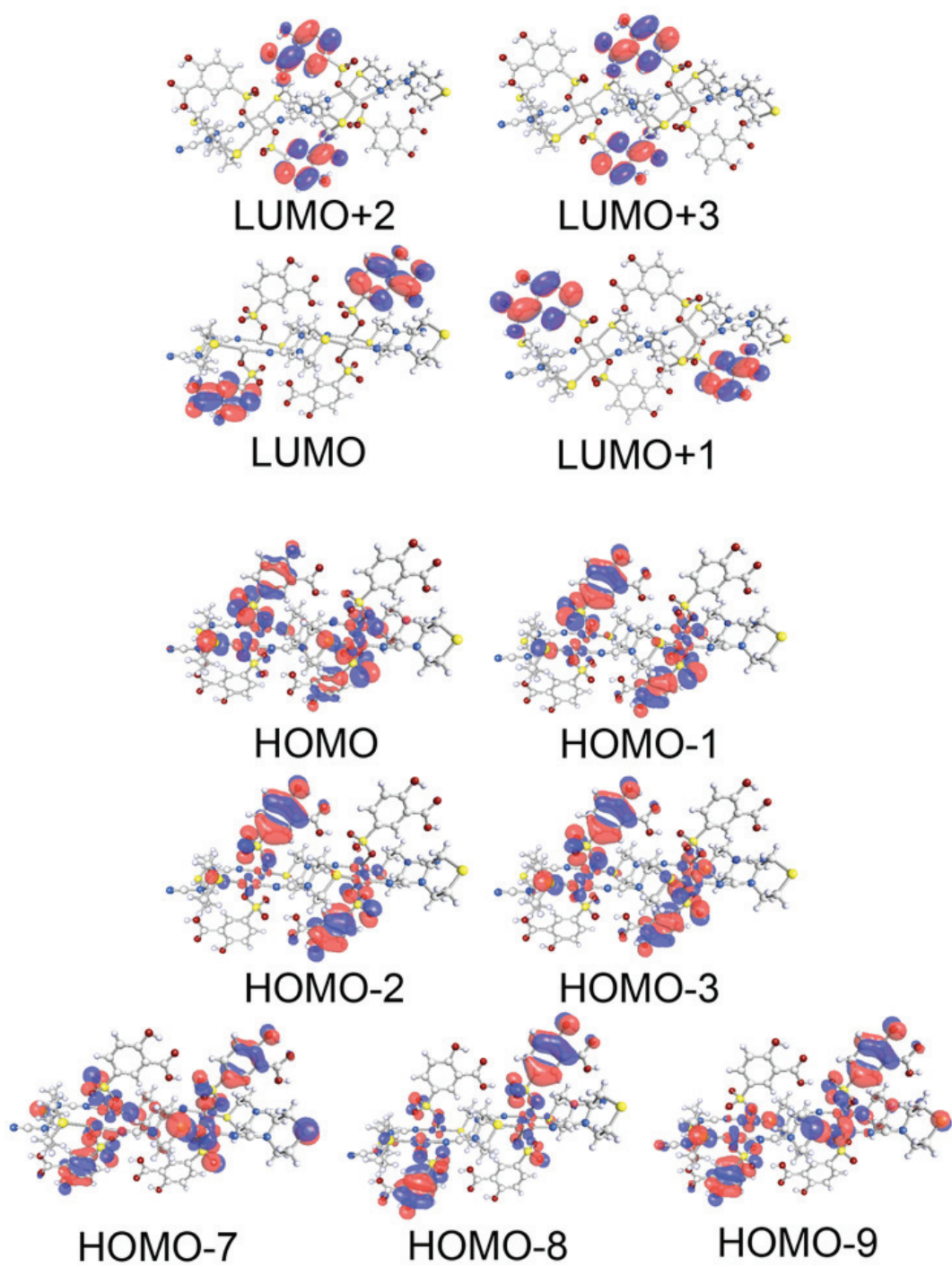


Slika 59. Model sistemi **7** (A) i **8** (B).

DFT proračuni u jednoj tački omogućavaju analizu elektronske strukture ovih jedinjenja. Slike 60 i 61 pokazuju najvažnije izračunate granične molekulske orbitale (MO).



Slika 60. Molekulske orbitale za model sistem 7.



Slika 61. Molekulske orbitale za model sistem 8.

Analizom rezultata dobijenih za elektronsku strukturu model sistema **7** primećeno je da se HOMO, HOMO-1 i HOMO-4 orbitale pretežno nalaze na H₂BTEC²⁻ ko-ligandu (na aromatičnom prstenu i karboksilnim grupama), uz određeni doprinos centralnih jona metala. HOMO-5 orbitala se pretežno nalazi na ligandu **L1** uz manji doprinos Ag-centara. S druge strane, najniže slobodne molekulske orbitale (LUMO do LUMO+2) se nalaze na H₂BTEC²⁻ ko-ligandima bez doprinosa Ag-centara. U slučaju model sistema **8** proračnom su dobijeni slični rezultati. Naime, uglavnom se pojavljuju molekulske orbitale od HOMO do HOMO-9, koje su pretežno locirane na aromatičnom prstenu i –SO₃ funkcionalnoj grupi H₂SSA⁻ ko-liganda, uz mali doprinos Ag-centara povezanih sa –SO₃ grupom. Što se tiče najnižih slobodnih molekulskih orbitala, orbitale od LUMO do LUMO+3 se nalaze na aromatičnom prstenu H₂SSA⁻ ko-liganda uz mali doprinos karboksilne i hidroksilne grupe vezane za aromatični prsten ko-liganda. U ovim praznim orbitalama nije detektovan doprinos Ag-centara ni **L1**.

TD-DFT proračuni prvih 25 singlet-singlet elektronskih ekscitacija obezbeđuju iste informacije o poreklu fluorescentnih svojstava **7** i **8**. U Tabeli 18 su prikazane informacije o talasnoj dužini, snazi oscilatora i doprinosa molekulskih orbitala odgovarajućim elektronskim prelazima. U slučaju model sistema **7** postoji pet elektronskih prelaza velike vrednosti jačine oscilatora (između 360 i 424 nm). Izračunate vrednosti talasne dužine se dobro slažu sa odgovarajućim ekscitacionim spektrom **7**, pokazujući maksimum na 330 nm sa repom koji se proteže do 430 nm. Glavni doprinos ovim elektronskim prelazima uključuje pomenute molekulske orbitale, što ukazuje na to da bi se poreklo luminiscentnih svojstava **7** moglo povezati sa metal-izmešanim intraligand prelazima. U slučaju koordinacionog polimera **8**, proračunima se dolazi do sličnih rezultata. Najintenzivniji elektronski prelazi pojavljuju se na približno 296 nm, dok se manje intenzivni prelazi pojavljuju na približno 310 nm. Ovaj rezultat je takođe u saglasnosti sa ekscitacionim spektrima **8**, u intervalu od 275 do 350 nm, pri čemu je dobijen maksimum na 330 nm. Analiza orbitala uključenih u elektronske prelaze pokazuje metal-izmešane intraligand prelaze čime se objašnjava poreklo emisijonih svojstava ovog jedinjenja.

Tabela 18. TD-DFT singlet-singlet ekscitacije izračunate za model sisteme **7** i **8**

7			
Prelaz	λ (nm)	Snaga oscilatora	Doprinos
S ₀ -S ₁	424,1	0,0772	HOMO→LUMO+2 (95%)
S ₀ -S ₂	316,0	0,0404	HOMO→LUMO (54%) HOMO-1→LUMO+1 (31%)
S ₀ -S ₅	390,9	0,0111	HOMO→LUMO (35%) HOMO-4→LUMO (30%) HOMO-1→LUMO+1 (16%)
S ₀ -S ₇	368,4	0,0233	HOMO-5→LUMO (40%) HOMO-6→LUMO+1 (25%)
S ₀ -S ₁₀	360,3	0,0152	HOMO-5→LUMO+2 (50%) HOMO-4→LUMO+2 (41%)
8			
S ₀ -S ₄	298,9	0,0155	HOMO→LUMO+3 (46%) HOMO-1→LUMO+2 (38%)
S ₀ -S ₇	296,4	0,133	HOMO-8→LUMO (40%) HOMO-7→LUMO+1 (18%) HOMO-9→LUMO+1 (18%)
S ₀ -S ₈	295,7	0,124	HOMO-2→LUMO+3 (46%) HOMO-3→LUMO+2 (37%)

6. ZAKLJUČCI

Sintetisano je i detaljno strukturno okarakterisano devet novih 1–3D Ag(I) koordinacionih polimera (**2–10**) i jedno diskretno koordinaciono jedinjenje (**1**). Kao ligandi su korišćeni derivati piridina, piperazina i tiomorfolina, dok su u slučaju koordinacionih polimera **6–8** dodatno korišćeni komercijalno dostupni ko-ligandi na bazi polioksokiselina.

Nakon ispitivanja različitih uslova sinteze (rastvarači, molski odnos reaktanata, temperatura reakcije smeše i sl.) pokazalo se da se najveći prinosi dobijaju pri molskom odnosu reaktanata Ag(I) : ligand = 1 : 2, tj. Ag(I) : ligand : ko-ligand = 1 : 1 : 1 i refluktovanjem reakcije smeše u trajanju od 1 h uz obavezno korišćenje balona od tamnog stakla radi sprečavanja fotodegradacije.

Elementalnom analizom je potvrđen stehiometrijski sastav i čistoća sintetisanih jedinjenja. Sva sintetisana jedinjenja Ag(I) su dobijena u obliku monokristala zadovoljavajućeg kvaliteta i njihova struktura u čvrstom agregatnom stanju je rešena primenom rendgenske strukturne analize monokristala. Rendgenskom strukturnom analizom prahova, dobijenih mlevenjem monokristala, potvrđena je fazna čistoća sintetisanih jedinjenja Ag(I). Rendgenska strukturna analiza je dala uvid u molekulske i kristalne strukture. Budući da je u slučaju **1** i **2** korišćen isti ligand (**L**), pokazano je da priroda anjona polazne soli diktira dimenzionalnost, pa je **1** diskretan kompleks koordinacionog broja 3, dok je **2** 1D koordinacioni polimer koordinacionog broja 4. U slučaju liganda **L1** bez prisustva drugih ko-liganada, dobijaju se 2D izostrukturalni koordinacioni polimeri **3–5** distorgovane tetraedarske geometrije. Rendgenskom strukturnom analizom **6–8** je utvrđeno da dodatak ko-liganda diktira i geometriju i dimenzionalnost. Tako je **6** 1D koordinacioni polimer koordinacionog broja 3, **7** je 1D koordinacioni polimer koordinacionog broja 4, dok je **8** 2D koordinacioni polimer, koordinacionog broja 4. Način koordinacije **L1** je isti u koordinacionim polimerima **3–8**. U slučaju **9** i **10**, koji sadrže **L2** koji umesto atoma sumpora (u odnosu na **L1**) ima N–CN fragment, pretpostavilo se da se mogu dobiti izostrukturalni koordinacioni polimeri, kao u slučaju **3–5**. Međutim, ligatorska priroda atoma azota nitrilne grupe, kao i uticaj anjona polazne soli korišćene u sintezi, doveo je do formiranja 3D koordinacionih polimera. Razlika između **9** i **10** je ta što **9** sadrži molekule kristalne vode, što ukazuje na veće dimenzije pora u poređenju sa **10**. To je u korelaciji sa rezultatima topološke analize čime je pokazano da **9** sadrži pet, a **10** šest interpenetrirajućih mreža.

Računarskim metodama konstrukcije Hiršfeldovih površina i dvodimenzionalnih grafikona otisaka prstiju analizirani su tipovi nekovalentnih interakcija u čvrstom agregatnom stanju. Za izostrukturalne 2D koordinacione polimere **3–5** je utvrđeno da, bez obzira na identičan kompleksni

katjon, priroda anjona ima veliki uticaj na distribuciju intermolekulskih interakcija. Tako su kod koordinacionog polimera **3** najdominantnije N··H interakcije, kod koordinacionog polimera **4** dominiraju O··H interakcije, a kod **5** su dominantne S··H interakcije. U slučaju koordinacionih polimera **6–8** pokazano je da priroda ko-liganada ima direktan uticaj na distribuciju intermolekulskih interakcija, pri čemu su u svim strukturama najdominantnije O··H interakcije.

Rezultati određivanja energetske distribucije intermolekulskih interakcija koordinacionih polimera u čvrstom agregatnom stanju primenom DFT kvantnomehaničkih proračuna su pokazali da su kod **3**, **7** i **8** najzastupljenije disperzione interakcije, dok su kod **4–6** najzastupljenije elektrostatičke interakcije.

Rezultati termogravimetrijske analize su pokazali da su koordinacioni polimeri **3–10** stabilni do 150 °C. Termalna stabilnost **3–10**, data njihovim početnim temperaturama dekompozicije, pokazuje da je najstabilniji koordinacioni polimer **10**, dok je najmanje stabilan koordinacioni polimer **4**. Termalna dekompozicija sintetisanih koordinacionih polimera predstavlja složen proces, pri čemu su rezultati dobijeni ovom analizom u korelaciji sa rezultatima dobijenim rendgenskom strukturnom analizom.

Snimljeni su UV/Vis spektri u čvrstom agregatnom stanju u cilju izučavanja poluprovodničkih svojstava sintetisanih koordinacionih polimera, čime je pokazano da **3–10** predstavljaju poluprovodnike širokog opsega. Budući da su nerastvorni u vodi predstavljaju dobre kandidate za heterogene fotokatalizatore. Ispitivanje fotokatalitičkih svojstava **3–10** UV/Vis spektroskopskim određivanjem kinetike procesa degradacije uklanjanja model sistema azo-boje MB9, je pokazalo da nisu svi koordinacioni polimeri podjednako aktivni. Najaktivniji su **6** i **10** i utvrđeno je da se njihova fotokatalitička aktivnost bazira na degradacionom mehanizmu indukovanom fotoekscitovanim elektronima u slučaju **10**, dok se u slučaju koordinacionog polimera **6** stvara superoksidni jon kao reaktivna vrsta. Eksperiment ispitivanja mogućnosti ponovne upotrebe **10**, kao najaktivnijeg koordinacionog polimera, u sukcesivnim reakcijama fotokatalize je pokazao da se **10** može koristiti i regenerisati tokom tri fotokatalitička ciklusa, pri čemu nakon trećeg ciklusa dolazi do pada fotokatalitičke aktivnosti uz zadržavanje strukture fotokatalizatora. Pad fotokatalitičke aktivnosti stoga nije povezan sa procesom raspada fotokatalizatora, već na to najverovatnije ima uticaj gubitak fotokatalizatora tokom procesa odvajanja iz reakcione smeše.

Ispitivanje fotoluminescentnih svojstava koordinacionih polimera na sobnoj i sniženoj temperaturi je pokazalo da od svih ispitivanih samo **7** pokazuje emisiona svojstva na 77 K, a **8** na

sobnoj temperaturi i na 77 K. Proračunima je utvrđeno da su za poreklo luminescentnih svojstava **7** i **8** odgovorni metal izmešani intraligand prelazi, što je u saglasnosti sa ekscitacionim spektrima **7** i **8**.

Rezultati dobijeni izradom ove doktorske disertacije su od značaja budući da je sintetisana i potpuno strukturno okarakterisana serija od deset novih jedinjenja, od kojih osam pokazuje uporedivu ili višu fotokatalitičku aktivnost od standarda, a dva jedinjenja pokazuju fotoluminescentna svojstva. Ova istraživanja doprinose rešavanju aktuelne problematike u zaštiti životne sredine i dizajnu novih OLED materijala. Ostvareni rezultati mogu da posluže kao osnova daljih istraživanja koja podrazumevaju dizajn novih liganada i koordinacionih polimera u cilju povećanja njihove fotokatalitičke i fotoluminescentne aktivnosti.

7. LITERATURA

- [1] F. Containing, L. Rectangular, Hydrothermal synthesis of a Metal-Organic Framework containing large rectangular channels, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 10401–10402. <https://doi.org/10.1021/ja00146a033>
- [2] J.R. Stuart R. Batten, Neil R. Champness, Xiao-Ming Chen, Javier Garcia-Martinez, Susumu Kitagawa, Lars Öhrström, Michael O’Keeffe, Myunghyun Paik Suh, Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers, *Pure Appl. Chem.* 85 (2013) 1715–1724. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-11-20>
- [3] D. Venkataraman, S. Lee, J.S. Moore, P. Zhang, K.A. Hirsch, G.B. Gardner, A.C. Covey, C.L. Prentice, Coordination networks based on multitopic ligands and silver(I) salts: A study of network connectivity and topology as a function of counterion, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2030–2040. <https://doi.org/10.1021/cm950594i>.
- [4] L. Chen, Mao-Chun Hong, *Design and Construction of Coordination Polymers*, A John Wiley & Sons, INC., Publication 2009, New Jersey, USA., ISBN: 978-0-470-29450-5
- [5] A. Li, R. Bueno-Perez, S. Wiggin, D. Fairen-Jimenez, Enabling efficient exploration of metal-organic frameworks in the Cambridge Structural Database, *CrystEngComm.* 22 (2020) 7152–7161. <https://doi.org/10.1039/d0ce00299b>.
- [6] F.H. Allen, The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 58 (2002) 380–388. <https://doi.org/10.1107/S0108768102003890>.
- [7] V.A. Blatov, M. O’Keeffe, D.M. Proserpio, Vertex-, face-, point-, Schläfli-, and Delaney-symbols in nets, polyhedra and tilings: Recommended terminology, *CrystEngComm.* 12 (2010) 44–48. <https://doi.org/10.1039/b910671e>.
- [8] R. Robson, A net-based approach to coordination polymers f, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* (2000) 3735–3744. <https://doi.org/10.1039/b003591m>.
- [9] H. Wu, J. Yang, Z.M. Su, S.R. Batten, J.F. Ma, An exceptional 54-fold interpenetrated coordination polymer with 10 3-srs network topology, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 11406–11409. <https://doi.org/10.1021/ja202303b>.

- [10] E.C. Koch, Acid-base interactions in energetic materials: I. The Hard and Soft Acids and Bases (HSAB) principle - Insights to reactivity and sensitivity of energetic materials, *Propellants, Explos. Pyrotech.* 30 (2005) 5–16. <https://doi.org/10.1002/prop.200400080>.
- [11] J. Jimenez, I. Chakraborty, A.M. Del Cid, P.K. Mascharak, Five- and Six-Coordinated Silver(I) Complexes Derived from 2,6-(Pyridyl)iminodiadamantanes: Sustained Release of Bioactive Silver toward Bacterial Eradication, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 4784–4787. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00621>.
- [12] C.R. Groom, I.J. Bruno, M.P. Lightfoot, S.C. Ward, IUCr, The Cambridge Structural Database, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* 72 (2016) 171–179. <https://doi.org/10.1107/S2052520616003954>.
- [13] X. H. Bu, W. Chen, W.F. Hou, M. Du, R.H. Zhang and F. Brisse, Controlling the Framework Formation of Silver(I) Coordination Polymers with 1,4-Bis(phenylthio)butane by Varying the Solvents, Metal-to-Ligand Ratio, and Counteranions, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 3477–3482. <https://doi.org/10.1021/ic0113045>
- [14] Z.P. Deng, L.H. Huo, H. Xu, H. Zhao, S.W. Ng, S. Gao, The first metal-organic framework containing an unprecedented in situ-generated C-substituted hexamethylenetetramine ligand, *Dalt. Trans.* 40 (2011) 1224–1226. <https://doi.org/10.1039/c0dt01153c>.
- [15] Z.Y. Zhang, Z.P. Deng, L.H. Huo, H. Zhao, S. Gao, Well-designed strategy to construct helical silver(I) coordination polymers from flexible unsymmetrical bis(pyridyl) ligands: Syntheses, structures, and properties, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 5914–5923. <https://doi.org/10.1021/ic400055t>.
- [16] N. Dinh Do, O. Kovalchukova, A. Stash, S. Strashnova, Catena-Poly[ammonium [aquabis(μ -2,3,5,6-tetraoxo-4-nitropyridin-4-ido) argentate(I)]], *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online.* 69 (2013), m477-m478. <https://doi.org/10.1107/S1600536813020631>.
- [17] X.Q. Fang, Z.P. Deng, L.H. Huo, W. Wan, Z.B. Zhu, H. Zhao, S. Gao, New family of silver(I) complexes based on hydroxyl and carboxyl groups decorated arenesulfonic acid: Syntheses, structures, and luminescent properties, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 12562–12574. <https://doi.org/10.1021/ic201589p>.

- [18] Z. Huang, M. Du, H. Bin Song, X.H. Bu, Effect of Anions on the Framework Formation of Novel AgI Coordination Polymers with Angular Bridging Ligands, *Cryst. Growth Des.* 4 (2004) 71–78. <https://doi.org/10.1021/cg0341095>.
- [19] Y. Zorlu, H. Can, F. Aksakal, A novel 2D chiral silver(I) coordination polymer assembled from 5-sulfosalicylic acid and (2S,4R)-4-hydroxyproline: Synthesis, crystal structure, HOMO-LUMO and NBO analysis, *J. Mol. Struct.* 1049 (2013) 368–376. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.06.065>.
- [20] A.K. Gupta, D.M. Salazar, A. Orthaber, Solvent and Counter-Ion Induced Coordination Environment Changes Towards AgI Coordination Polymers, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019 (2019) 3740–3744. <https://doi.org/10.1002/ejic.201900722>.
- [21] H.J. Kim, W.C. Zin, M. Lee, Anion-directed self-assembly of coordination polymer into tunable secondary structure, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 7009–7014. <https://doi.org/10.1021/ja049799v>.
- [22] S. Roy, H.M. Titi, B.K. Tripuramallu, N. Bhunia, R. Verma, I. Goldberg, Silver coordination polymers based on newly designed bis(cyanobenzyl)bipiperidine ligand: Synthesis, anion exchange, guest inclusion, electrochemical, and photoluminescence properties, *Cryst. Growth Des.* 16 (2016) 2814–2825. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00151>.
- [23] C.L. Chen, B.S. Kang, C.Y. Su, Recent advances in supramolecular design and assembly of silver(I) coordination polymers, *Aust. J. Chem.* 59 (2006) 3–18. <https://doi.org/10.1071/CH05225>.
- [24] S.Y. Hao, Y.H. Li, Z.C. Hao, G.H. Cui, Sonochemical synthesis of two nanostructured silver(I) coordination polymers based on semi-rigid bis(benzimidazole) ligands, *Ultrason. Sonochem.* 39 (2017) 636–644. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.04.008>.
- [25] X. Yue Cheng, R. Qing Miao, Q. Qi Zhou, T. Zhang, D. feng Wang, R. Bin Huang, Effects of different carboxylates and pyrazine ligands on silver(I) coordination polymers: Syntheses, crystal structures, thermal stabilities and photoluminescent properties, *Inorg. Chem. Commun.* 90 (2018) 15–21. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.01.015>.

- [26] J. Cheng, G.H. Wang, Y.W. Wang, Crystal Structure and Thermal Properties of a 2D Silver(I) Coordination Polymer with Semi-Rigid Bis(Pyrazole), *J. Struct. Chem.* 59 (2018) 729–732. <https://doi.org/10.1134/S0022476618030356>.
- [27] J.-X. Li, Z.-B. Qin, Y.-H. Li, G.-H. Cui, Sonochemical synthesis and properties of two new nanostructured silver(I) coordination polymers, *Ultrason. Sonochem.* 48 (2018) 127–135. <https://doi.org/10.1016/J.ULTSONCH.2018.05.016>.
- [28] J.-N.X. and T.-Y.S. Jia-Yin Sun, Li Wang, Dao-Jun Zhang, Da Li, Yu Cao, Li-Ying Zhang, Shuang-Li Zeng, Guang-Sheng Pang, Yong Fan, Construction of metal-organic coordination polymers derived from 4-substituted tetrazole-benzoate ligands: synthesis, structure, luminescence, and magnetic behaviors, *CrystEngComm.* 15 (2013) 3402–3411. <https://doi.org/10.1039/C2CE26793D>.
- [29] D. Huang, X. Wu, J. Tian, X. Wang, Z. Zhou, D. Li, Assembling of a novel 3D Ag(I)-MOFs with mixed ligands tactics: Syntheses, crystal structure and catalytic degradation of nitrophenol, *Chinese Chem. Lett.* 29 (2018) 845–848. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2017.09.043>.
- [30] L. Zhang, X. Kuang, X. Wu, W. Yang, C. Lu, Supramolecular interactions induced hinge-like motion of a metal-organic framework accompanied by anisotropic thermal expansion, *Dalt. Trans.* 43 (2014) 7146–7152. <https://doi.org/10.1039/c3dt53580k>.
- [31] H.N. Chang, L.W. Liu, Z.C. Hao, G.H. Cui, A 3D Ag(I) metal-organic framework for sensing luminescence and photocatalytic activities, *J. Mol. Struct.* 1155 (2018) 496–502. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.11.038>.
- [32] X.Q. Wu, G.X. Wen, Y.P. Wu, W.W. Dong, J. Zhao, D.S. Li, A novel 3D Ag(I)-MOF: Surfactant-directed syntheses and catalytic degradation of o/m/p-Nitrophenol, *J. Solid State Chem.* 242 (2016) 243–247. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.08.001>.
- [33] C.P. Li, J.Y. Ai, H. He, M.Z. Li, M. Du, Divergent Structural Transformations in 3D Ag(I) Porous Coordination Polymers Induced by Solvent and Anion Exchanges, *Cryst. Growth Des.* 19 (2019) 2235–2244. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01843>.

- [34] K. Vellingiri, A. Deep, K.H. Kim, Metal-Organic Frameworks as a Potential Platform for Selective Treatment of Gaseous Sulfur Compounds, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8 (2016) 29835–29857. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b10482>.
- [35] J.A. Cruz-Navarro, F. Hernandez-Garcia, G.A. Alvarez Romero, Novel applications of metal-organic frameworks (MOFs) as redox-active materials for elaboration of carbon-based electrodes with electroanalytical uses, *Coord. Chem. Rev.* 412 (2020) 213263. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213263>.
- [36] P. Rocío-Bautista, I. Taima-Mancera, J. Pasán, V. Pino, Metal-organic frameworks in green analytical chemistry, *Separations*. 6 (2019) 1–21. <https://doi.org/10.3390/separations6030033>.
- [37] G.T. and A.D. Claudio Pettinari, F. Marchetti, N. Mosca, Application of Metal-organic Frameworks, *Polym. Int.* 66 (2017) 731–744. <https://doi.org/10.1002/pi.5315>.
- [38] M. Berchel, S. Hernot, H. Couthon-Gourvès, J.P. Haelters, F. Quentel, T. Le Gall, T. Montier, P. Lehn, G.B. Hix, O. Pérez, J.M. Rueff, P.A. Jaffrès, Silver-phosphonate based metal organic frameworks: Synthesis and antibacterial action, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 188 (2013) 76–78. <https://doi.org/10.1080/10426507.2012.741160>.
- [39] R.J. Young, S.L. Begg, C.J. Coghlan, C.A. McDevitt, C.J. Sumbly, Exploring the Use of Structure and Polymer Incorporation to Tune Silver Ion Release and Antibacterial Activity of Silver Coordination Polymers, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018 (2018) 3512–3518. <https://doi.org/10.1002/ejic.201800640>.
- [40] A.A. Dias, R.M. Bezerra, P.M. Lemos, A.N. Pereira, In vivo and laccase-catalysed decolourization of xenobiotic azo dyes by a basidiomycetous fungus: Characterization of its ligninolytic system, *World J. Microbiol. Biotechnol.* 19 (2003) 969–975. <https://doi.org/10.1023/B:WIBI.0000007331.94390.5c>.
- [41] H. Zollinger, *Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*, third ed, John Wiley & Sons, Weinheim, 2004, ISBN 3-906390-23-3
- [42] P. Møller, H. Wallin, Genotoxic hazards of azo pigments and other colorants related to 1-phenylazo-2-hydroxynaphthalene, *Mutat. Res. - Rev. Mutat. Res.* 462 (2000) 13–30. [https://doi.org/10.1016/S1383-5742\(99\)00090-3](https://doi.org/10.1016/S1383-5742(99)00090-3).
- [43] A. Stolz, Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes, *Appl. Microbiol.*

- Biotechnol. 56 (2001) 69–80. <https://doi.org/10.1007/s002530100686>.
- [44] E. Bizani, K. Fytianos, I. Poullos, V. Tsiridis, Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide, *J. Hazard. Mater.* 136 (2006) 85–94. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.017>.
- [45] L.C. and T.-C. Chou, Photodecolorization of Methyl Orange Using Silver Ion Modified TiO₂ as Photocatalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 1436–1443. <https://doi.org/10.1021/ie00030a00>.
- [46] Y. Jiang, Y. Sun, H. Liu, F. Zhu, H. Yin, Solar photocatalytic decolorization of C.I. Basic Blue 41 in an aqueous suspension of TiO₂-ZnO, *Dye. Pigment.* 78 (2008) 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.10.009>.
- [47] U.G. Akpan, B.H. Hameed, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 520–529. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.039>.
- [48] C. Chen, X. Li, W. Ma, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, Effect of transition metal ions on the TiO₂-assisted photodegradation of dyes under visible irradiation: A probe for the interfacial electron transfer process and reaction mechanism, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 318–324. <https://doi.org/10.1021/jp0119025>.
- [49] K. Vinodgopal, D.E. Wynkoop, P. V. Kamat, Environmental photochemistry on semiconductor surfaces: Photosensitized degradation of a textile azo dye, Acid Orange 7, on TiO₂ particles using visible light, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 1660–1666. <https://doi.org/10.1021/es950655d>.
- [50] M. Styliidi, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions, *Appl. Catal. B Environ.* 40 (2003) 271–286. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00163-7](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00163-7).
- [51] H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.M. Herrmann, Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania, *Appl. Catal. B Environ.* 39 (2002) 75–90. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00078-4](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00078-4).
- [52] K. Tanaka, K. Padermpole, T. Hisanaga, Photocatalytic degradation of commercial azo dyes,

- Water Res. 34 (2000) 327–333. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00093-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00093-7).
- [53] D.J. Martin, G. Liu, S.J.A. Moniz, Y. Bi, A.M. Beale, J. Ye, J. Tang, Efficient visible driven photocatalyst, silver phosphate: performance, understanding and perspective, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 7808–7828. <https://doi.org/10.1039/c5cs00380f>.
- [54] J. Tang, Y. Liu, H. Li, Z. Tan, D. Li, A novel Ag_3AsO_4 visible-light-responsive photocatalyst: Facile synthesis and exceptional photocatalytic performance, *Chem. Commun.* 49 (2013) 5498–5500. <https://doi.org/10.1039/c3cc41090k>.
- [55] C. Zheng, H. Yang, Assembly of Ag_3PO_4 nanoparticles on rose flower-like Bi_2WO_6 hierarchical architectures for achieving high photocatalytic performance, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29 (2018) 9291–9300. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8959-6>.
- [56] S. Mandal, R. Ananthkrishnan, Sustainable Design of Hierarchically Porous Ag_3PO_4 Microspheres through a Novel Natural Template and Their Superior Photooxidative Capacity, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 1091–1104. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03391>.
- [57] C.P. Ye, G. Xu, Z. Wang, J. Han, L. Xue, F.Y. Cao, Q. Zhang, L.F. Yang, L.Z. Lin, X.D. Chen, Design and synthesis of functionalized coordination polymers as recyclable heterogeneous photocatalysts, *Dalt. Trans.* 47 (2018) 6470–6478. <https://doi.org/10.1039/c8dt00902c>.
- [58] C.F. Liu, C.Y. Liu, Z.G. Ren, J.P. Lang, Silver(I)-Based Complexes Used as High-Performance Photocatalysts for the Degradation of Organic Dyes in Water, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019 (2019) 1816–1824. <https://doi.org/10.1002/ejic.201900026>.
- [59] S. Mandal, S.P. Nanavati, D.J. Willock, R. Ananthkrishnan, Photoactive Ag(I)-Based Coordination Polymer as a Potential Semiconductor for Photocatalytic Water Splitting and Environmental Remediation: Experimental and Theoretical Approach, *J. Phys. Chem. C.* 123 (2019) 23940–23950. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04957>.
- [60] Z.C. Yin, M. Yang, S.W. Gosavi, A. Kumar Singh, R. Chauhan, J.C. Jin, A 3D supramolecular Ag(I)-based coordination polymer as stable photocatalyst for dye degradation, *Inorg. Chem. Commun.* 131 (2021) 108805. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108805>.
- [61] E.M. Njogu, B. Omondi, V.O. Nyamori, Review: Multimetallic silver(I)-pyridinyl complexes: Coordination of silver(I) and luminescence, *J. Coord. Chem.* 68 (2015) 3389–3431.

<https://doi.org/10.1080/00958972.2015.1070147>.

- [62] R.D. Marchenko, A.A. Lysova, D.G. Samsonenko, D.N. Dybtsev, A.S. Potapov, Synthesis, structural diversity, luminescent properties and antibacterial effects of cadmium(II) and silver(I) coordination compounds with bis(1,2,3-benzotriazol-1-yl)alkanes, *Polyhedron*. 177 (2020) 114330. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.114330>.
- [63] C.F.R. Mackenzie, L. Delforce, D. Rota Martir, D.B. Cordes, A.M.Z. Slawin, E. Zysman-Colman, A Luminescent 1D Silver Polymer Containing [2.2]Paracyclophane Ligands, *Front. Chem.* 9 (2021) 2–7. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.728845>.
- [64] Z.Z. Xue, X.Y. Li, L. Xu, S. De Han, J. Pan, G.M. Wang, Novel silver(i) cluster-based coordination polymers as efficient luminescent thermometers, *CrystEngComm*. 23 (2021) 56–63. <https://doi.org/10.1039/d0ce01507e>.
- [65] J.F. Ma, J. Yang, S.L. Li, S.Y. Song, H.J. Zhang, H.S. Wang, K.Y. Yang, Two coordination polymers of Ag(I) with 5-sulfosalicylic acid, *Cryst. Growth Des.* 5 (2005) 807–812. <https://doi.org/10.1021/cg049723a>.
- [66] H.Q. Huang, D.F. Wang, T. Zhang, R. Bin Huang, Effects of different carboxylates on Ag(I) coordination compounds with pyrazinamide and pyrazinecarbonitrile with in situ reaction ligands, *J. Mol. Struct.* 1086 (2015) 99–108. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.12.083>.
- [67] M.A.A. Al-Nubi, A.M. Hamisu, F.Y. Wardana, A. Ariffin, H. Jo, K.M. Ok, A.C. Wibowo, Lead-Organic Frameworks Containing Trimesic Acid: Facile Dissolution-Crystallization and Near-White Light Emission, *Cryst. Growth Des.* 19 (2019) 6274–6282. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00759>.
- [68] Q.X. Cheng, J.J. Lan, Y.Q. Chen, J. Lin, R. Chenna Krishna Reddy, X.M. Lin, Y.P. Cai, 1D helical silver(I)-based coordination polymer containing pyridyl diimide ligand for Fe(III) ions detection, *Inorg. Chem. Commun.* 96 (2018) 30–33. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.07.038>.
- [69] D.F. Wang, Z.H. Wang, T. Zhang, S.M. Dai, R. Bin Huang, L.S. Zheng, Syntheses, characterizations, thermal stability and photoluminescence of four silver coordination polymers with mixed ligands, *Inorganica Chim. Acta*. 415 (2014) 61–68. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.02.042>.

- [70] W.Q. Kan, S.Z. Wen, Y.H. Kan, H.Y. Hu, S.Y. Niu, X.Y. Zhang, Syntheses, structures, characterization and photoluminescent properties of six coordination polymers based on multidentate N-donor ligands and polycarboxylate anions, *Polyhedron*. 85 (2015) 246–254. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.08.020>.
- [71] M. Arici, O.Z. Yeşilel, Y. Yeşilöz, O. Şahin, One- and three-dimensional silver(I)-5-sulfosalicylate coordination polymers having ligand-supported and unsupported argentophilic interactions, *J. Solid State Chem.* 220 (2014) 70–78. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.08.009>.
- [72] G.G. Luo, D. Sun, Q.J. Xu, N. Zhang, R. Bin Huang, L.R. Lin, L.S. Zheng, Photoluminescent metal-organic coordination polymer incorporating one-dimensional silver chains, *Inorg. Chem. Commun.* 12 (2009) 436–439. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2009.03.007>.
- [73] D. Sun, R. Cao, J. Weng, M. Hong, Y. Liang, A novel luminescent 3D polymer containing silver chains formed by ligand unsupported Ag-Ag interactions and organic spacers, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 1 (2002) 291–292. <https://doi.org/10.1039/b110436e>.
- [74] D. Sun, N. Zhang, G.G. Luo, Q.J. Xu, R. Bin Huang, L.S. Zheng, Assembly of silver(I) coordination polymers incorporating pyromellitic acid and N-heterocyclic ligands, *Polyhedron*. 29 (2010) 1842–1848. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.02.032>.
- [75] J. Zhang, C.C. Wang, P. Wang, X.X. Guo, S.J. Gao, Silver-based coordination complexes of carboxylate ligands: crystal structures, luminescence and photocatalytic properties, *Transit. Met. Chem.* 41 (2016) 637–645. <https://doi.org/10.1007/s11243-016-0063-2>.
- [76] X.Y. Cheng, R.Q. Miao, Y.Y. Zhong, R. Bin Huang, L.S. Zheng, Syntheses, structures, and properties of four novel Ag(I) coordination polymers based on 2,6-dimethylpyrazine and benzene dicarboxylates, *Inorg. Chem. Commun.* 86 (2017) 192–199. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2017.10.003>.
- [77] X. Shi, D. Tan, Y. Liu, G. Liang, X. Zhang, Syntheses, structures and fluorescence properties of two novel polymers based on a flexible tripodal ligand 1,3,5-tris((1H-1,2,4-triazol-1-yl)methyl) benzene, *J. Mol. Struct.* 1074 (2014) 134–139. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.05.058>.
- [78] S. Bin Miao, Z.H. Li, C.Y. Xu, B.M. Ji, Syntheses, characterization, and luminescence

- properties of three novel Ag(i) coordination polymers based on polycarboxylic acid ligands and 1,3-di-(1,2,4-triazole-4-yl)benzene, *CrystEngComm.* 18 (2016) 4636–4642. <https://doi.org/10.1039/c6ce00625f>.
- [79] T. Castanheiro, J. Suffert, M. Donnard, M. Gulea, Recent advances in the chemistry of organic thiocyanates, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 494–505. <https://doi.org/10.1039/c5cs00532a>.
- [80] H. Martínez-García, D. Morales, J. Pérez, M. Puerto, D. Miguel, 1,3,5-Tris(thiocyanatomethyl)mesitylene as a Ligand. Pseudooctahedral Molybdenum, Manganese, and Rhenium Carbonyl Complexes and Copper and Silver Dimers. Copper-Catalyzed Carbene- and Nitrene-Transfer Reactions, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 6974–6985. <https://doi.org/10.1021/ic1006082>.
- [81] R.K. Prajapati, S. Verma, Adenine Coordination around a Cu₆I₆ Core, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 3180–3182. <https://doi.org/10.1021/ic200188a>.
- [82] S. Poirier, H. Lynn, C. Reber, E. Tailleur, M. Marchivie, P. Guionneau, M.R. Probert, Variation of M···H-C Interactions in Square-Planar Complexes of Nickel(II), Palladium(II), and Platinum(II) Probed by Luminescence Spectroscopy and X-ray Diffraction at Variable Pressure, *Inorg. Chem.* 57 (2018) 7713–7723. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00724>.
- [83] S. Poirier, F. Rahmani, C. Reber, Large d-d luminescence energy variations in square-planar bis(dithiocarbamate) platinum(II) and palladium(II) complexes with near-identical MS4 motifs: A variable-pressure study, *Dalt. Trans.* 46 (2017) 5279–5287. <https://doi.org/10.1039/c7dt00545h>.
- [84] L.M. Epstein, E.S. Shubina, New types of hydrogen bonding in organometallic chemistry, *Coord. Chem. Rev.* 231 (2002) 165–181. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00118-2](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00118-2).
- [85] P.J. Chirik, N.F. Dalleska, L.M. Henling, J.E. Bercaw, Experimental evidence for γ -agostic assistance in β -methyl elimination, the microscopic reverse of α -agostic assistance in the chain propagation step of olefin polymerization, *Organometallics.* 24 (2005) 2789–2794. <https://doi.org/10.1021/om058002l>.
- [86] S. Pullen, G.H. Clever, Mixed-Ligand Metal-Organic Frameworks and Heteroleptic Coordination Cages as Multifunctional Scaffolds - A Comparison, *Acc. Chem. Res.* 51 (2018)

- 3052–3064. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00415>.
- [87] T. Castanheiro, M. Gulea, M. Donnard, J. Suffert, Practical Access to Aromatic Thiocyanates by CuCN-Mediated Direct Aerobic Oxidative Cyanation of Thiophenols and Diaryl Disulfides, *European J. Org. Chem.* 2014 (2014) 7814–7817. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201403279>.
- [88] Oxford Diffraction CrysAlis CCD and CrysAlis Red. Oxford Diffraction, Abingdon, Oxfordshire, England (2006).
- [89] Bruker AXS Inc, Bruker APEX2., Madison, Wisconsin, USA (2012).
- [90] Bruker (2010). APEX3, SAINT and SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, (2010).
- [91] G.M. Sheldrick, SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* 71 (2015) 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>.
- [92] G.M. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* 71 (2015) 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>.
- [93] A.L. Spek, Single-crystal structure validation with the program *PLATON*, *J. Appl. Crystallogr.* 36 (2003) 7–13. <https://doi.org/10.1107/S0021889802022112>.
- [94] L.J. Farrugia, WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 837–838. <https://doi.org/10.1107/S0021889899006020>.
- [95] C.F. Macrae, I.J. Bruno, J.A. Chisholm, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. Van De Streek, P.A. Wood, Mercury CSD 2.0 - New features for the visualization and investigation of crystal structures, *J. Appl. Crystallogr.* 41 (2008) 466–470. <https://doi.org/10.1107/S0021889807067908>.
- [96] J.J. McKinnon, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces, *Chem. Commun.* (2007) 3814–3816. <https://doi.org/10.1039/b704980c>.
- [97] M.A.S. and A.S.M. Joshua J. McKinnon, Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals, *Acta Crystallogr. Sect. B.* B60 (2004) 627–

668. <https://doi.org/10.1107/S0108768104020300>.
- [98] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange only gradient correction, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 2155–2160. <https://doi.org/10.1063/1.462066>.
- [99] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>.
- [100] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B.* 37 (1988) 785–789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>.
- [101] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, Electronic structure calculations on workstation computers: The program system turbomole, *Chem. Phys. Lett.* 162 (1989) 165–169. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(89\)85118-8](https://doi.org/10.1016/0009-2614(89)85118-8).
- [102] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory, *Chem. Phys. Lett.* 256 (1996) 454–464. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(96\)00440-X](https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00440-X).
- [103] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, Stability analysis for solutions of the closed shell Kohn-Sham equation, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 9047–9052. <https://doi.org/10.1063/1.471637>.
- [104] R. Bauernschmitt, M. Häser, O. Treutler, R. Ahlrichs, Calculation of excitation energies within time-dependent density functional theory using auxiliary basis set expansions, *Chem. Phys. Lett.* 264 (1997) 573–578. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(96\)01343-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(96)01343-7).
- [105] E.K.U. Gross, W. Kohn, Time-dependent density-functional theory, *Adv. Quantum Chem.* 21 (1990) 255–291. [https://doi.org/10.1016/S0065-3276\(08\)60600-0](https://doi.org/10.1016/S0065-3276(08)60600-0).
- [106] J. Olsen, P. Jorgensen, Time-Dependent Response Theory with Applications to Self Consistent Field and Multiconfigurational Self-Consistent Field Wave, In *Modern Electronic Structure Theory*; Yarkony, D. R., Ed., World Scientific: River Edge, NJ, 1995; Vol. 2, pp 857–990. https://doi.org/10.1142/9789812832115_0002
- [107] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr, *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 5829–5835.

<https://doi.org/10.1063/1.467146>.

- [108] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr, *J. Chem. Phys.* 97 (1992) 2571–2577. <https://doi.org/10.1063/1.463096>.
- [109] F. Weigend, R. Ahlrichs, Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 3297–3305. <https://doi.org/10.1039/b508541a>.
- [110] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements, *Theor. Chim. Acta.* 77 (1990) 123–141. <https://doi.org/10.1007/BF01114537>.
- [111] M. J. Frisch; G. W. Trucks; H. B. Schlegel; G. E. Scuseria; M. A. Robb; J. R. Cheeseman; G. Scalmani; V. Barone; G. A. Petersson; H.; Li, X Nakatsuji; M. Caricato; A Marenich.; J. Bloino; B. G. Janesko; R. Gomperts; B. Mennucci; H. P. Hratchian; J. V. Ortiz; A. F. Izmaylov; J. L. Sonnenberg; D. Williams-Young; F. Ding; F. Lipparini; F. Egidi; J. Goings; B. Peng; A. Petrone; T. Henderson; D. Ranasinghe; V. G. Zakrzewski; J. Gao; N. Rega; G. Zheng; W. Liang; M. Hada; M. Ehara; K. Toyota; R. Fukuda; J. Hasegawa; M. Ishida; T. Nakajima; Y. Honda; O. Kitao; H. Nakai; T. Vreven; K. Throssell; J. A. Jr. Montgomery; J. E. Peralta; F. Ogliaro; M. Bearpark; J. J. Heyd; E. Brothers; K. N. Kudin; V. N. Staroverov; T. Keith; R. Kobayashi; J. Normand; K. Raghavachari; A. Rendell; J. C. Burant; S. S. Iyengar; Tomasi, J. Tomasi; M. Cossi; J. M. Millam; M. Klene; C. Adamo; R. Cammi; J. W. Ochterski; R. L. Martin.; K. Morokuma; O. Farkas; J. B. Foresman; D. J. Fox, Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [112] C.F. Mackenzie, P.R. Spackman, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, CrystalExplorer model energies and energy frameworks: extension to metal coordination compounds, organic salts, solvates and open-shell systems., *IUCrJ.* 4 (2017) 575–587. <https://doi.org/10.1107/S205225251700848X>.
- [113] F.W. Biegler-könig, R.F.W. Bader, T.-H. Tang, Calculation of the average properties of atoms in molecules. II, *J. Comput. Chem.* 3 (1982) 317–328. <https://doi.org/10.1002/jcc.540030306>.
- [114] T. Lu, F. Chen, Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer, *J. Comput. Chem.* 33 (2012) 580–592. <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>.

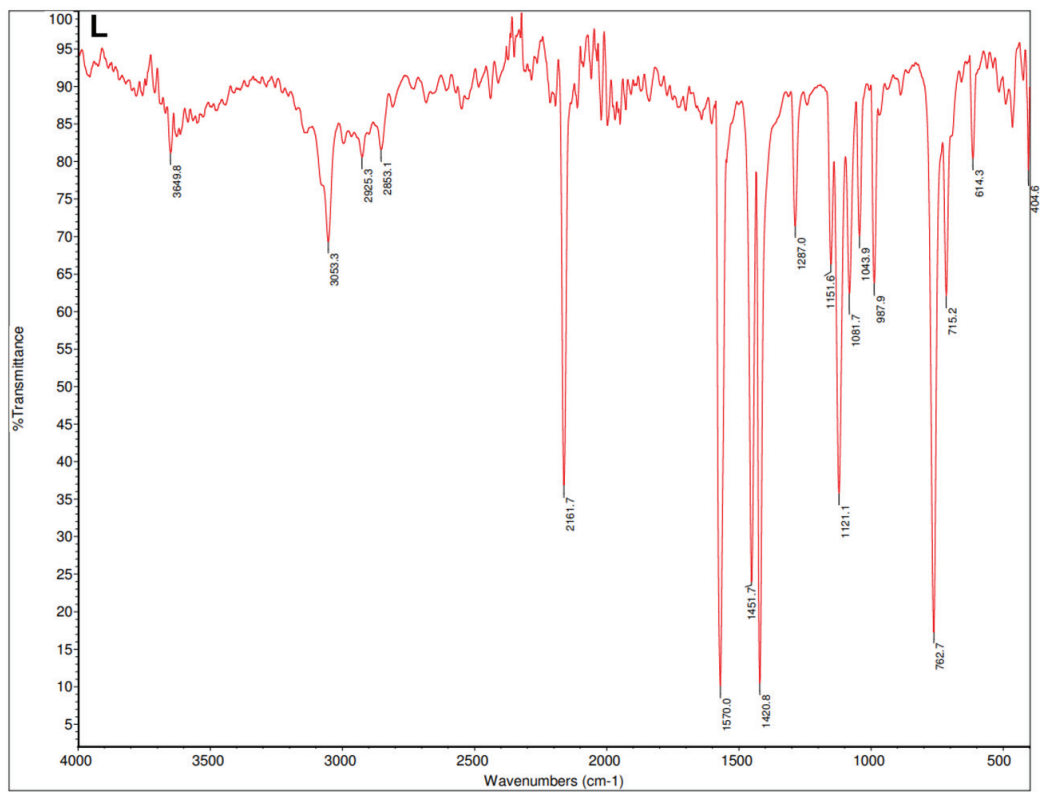
- [115] J. Contreras-García, E.R. Johnson, S. Keinan, R. Chaudret, J.-P. Piquemal, D.N. Beratan, W. Yang, NCIPLOT: A Program for Plotting Noncovalent Interaction Regions, *J. Chem. Theory Comput.* 7 (2011) 625–632. <https://doi.org/10.1021/ct100641a>.
- [116] Bruker, 269-0159xx, SHELXTL Software reference manual, Bruker AXS Inc, 1997.
- [117] L. Yang, D.R. Powell, R.P. Houser, Structural variation in copper(I) complexes with pyridylmethanamide ligands: structural analysis with a new four-coordinate geometry index, τ_4 , *Dalt. Trans.* (2007) 955–964. <https://doi.org/10.1039/B617136B>.
- [118] I.J. Bruno, J.C. Cole, P.R. Edgington, M. Kessler, C.F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, New software for searching the Cambridge Structural Database and visualizing crystal structures, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 58 (2002) 389–397. <https://doi.org/10.1107/S0108768102003324>.
- [119] E. V. Alexandrov, V.A. Blatov, A. V. Kochetkov, D.M. Proserpio, Underlying nets in three-periodic coordination polymers: Topology, taxonomy and prediction from a computer-aided analysis of the Cambridge Structural Database, *CrystEngComm.* 13 (2011) 3947–3958. <https://doi.org/10.1039/c0ce00636j>.
- [120] I.A. Baburin, V.A. Blatov, L. Carlucci, G. Ciani, D.M. Proserpio, Interpenetrating metal-organic and inorganic 3D networks: A computer-aided systematic investigation. Part II [1]. Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 2452–2474. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.05.029>.
- [121] D.B. Ninković, G. V. Janjić, D.Ž. Veljković, D.N. Sredojević, S.D. Zarić, What Are the Preferred Horizontal Displacements in Parallel Aromatic-Aromatic Interactions? Significant Interactions at Large Displacements, *ChemPhysChem.* 12 (2011) 3511–3514. <https://doi.org/10.1002/cphc.201100777>.
- [122] D.B. Ninković, G. V. Janjić, S.D. Zarić, Crystallographic and *ab Initio* Study of Pyridine Stacking Interactions. Local Nature of Hydrogen Bond Effect in Stacking Interactions, *Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 1060–1063. <https://doi.org/10.1021/cg201389y>.
- [123] B.L. Schottel, H.T. Chifotides, K.R. Dunbar, Anion- π interactions, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 68–83. <https://doi.org/10.1039/b614208g>.
- [124] D.J. Berry, J.W. Steed, Pharmaceutical cocrystals, salts and multicomponent systems;

- intermolecular interactions and property based design, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 117 (2017) 3–24. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2017.03.003>.
- [125] A. Gavezzotti, The “sceptical chymist”: Intermolecular doubts and paradoxes, *CrystEngComm*. 15 (2013) 4027–4035. <https://doi.org/10.1039/c3ce00051f>.
- [126] M.J. Turner, S.P. Thomas, M.W. Shi, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, Energy frameworks: Insights into interaction anisotropy and the mechanical properties of molecular crystals, *Chem. Commun.* 51 (2015) 3735–3738. <https://doi.org/10.1039/c4cc09074h>.
- [127] X.M. Li, Z.T. Wang, V. Valtchev, Q.R. Fang, Y.R. Pan, Syntheses, Crystal Structures and NBO Calculation of Two New Zinc(II) Coordination Polymers, *J. Chem. Crystallogr.* 50 (2020) 155–163. <https://doi.org/10.1007/s10870-019-00807-3>.
- [128] F. Farhadi Abkanar, A. Eslami, M. Kubicki, Direct synthesis of Zn(II) and Cu(II) coordination polymers based on 4,4'-bipyridine and 1,10-phenanthroline and evaluating their effects as catalyst on ammonium perchlorate thermal decomposition, *J. Therm. Anal. Calorim.* 140 (2020) 1779–1789. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08936-9>.
- [129] J. Magyari, B. Barta Holló, L.S. Vojinović-Ješić, M.M. Radanović, S. Armaković, S.J. Armaković, J. Molnár, A. Kincses, M. Gajdács, G. Spengler, K. Meszaros Szecsenyi, Interactions of Schiff base compounds and their coordination complexes with the drug cisplatin, *New J. Chem.* 42 (2018) 5834–5843. <https://doi.org/10.1039/c8nj00357b>.
- [130] B. Barta Holló, L.S. Vojinović Ješić, M.M. Radanović, M.V. Rodić, Ž.K. Jaćimović, K. Mészáros Szécsényi, Synthesis, physicochemical, and thermal characterization of coordination compounds of Cu(II) with a pyrazole-type ligand, *J. Therm. Anal. Calorim.* 142 (2020) 451–460. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09260-3>.
- [131] B. Holló, M. V. Rodić, L.S. Vojinović-Ješić, V. Živković-Radovanović, G. Vučković, V.M. Leovac, K.M. Szécsényi, Crystal structure, thermal behavior, and microbiological activity of a thiosemicarbazide-type ligand and its cobalt complexes, *J. Therm. Anal. Calorim.* 116 (2014) 655–662. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3489-1>.
- [132] M.R.R. Prasad, K. Sudhakarbabu, Thermal decomposition of tetraethyl ammonium tetrafluoroborate: A simultaneous TG-DTG-DSC-quadrupole mass spectrometric approach, *J. Therm. Anal. Calorim.* 115 (2014) 1901–1905.

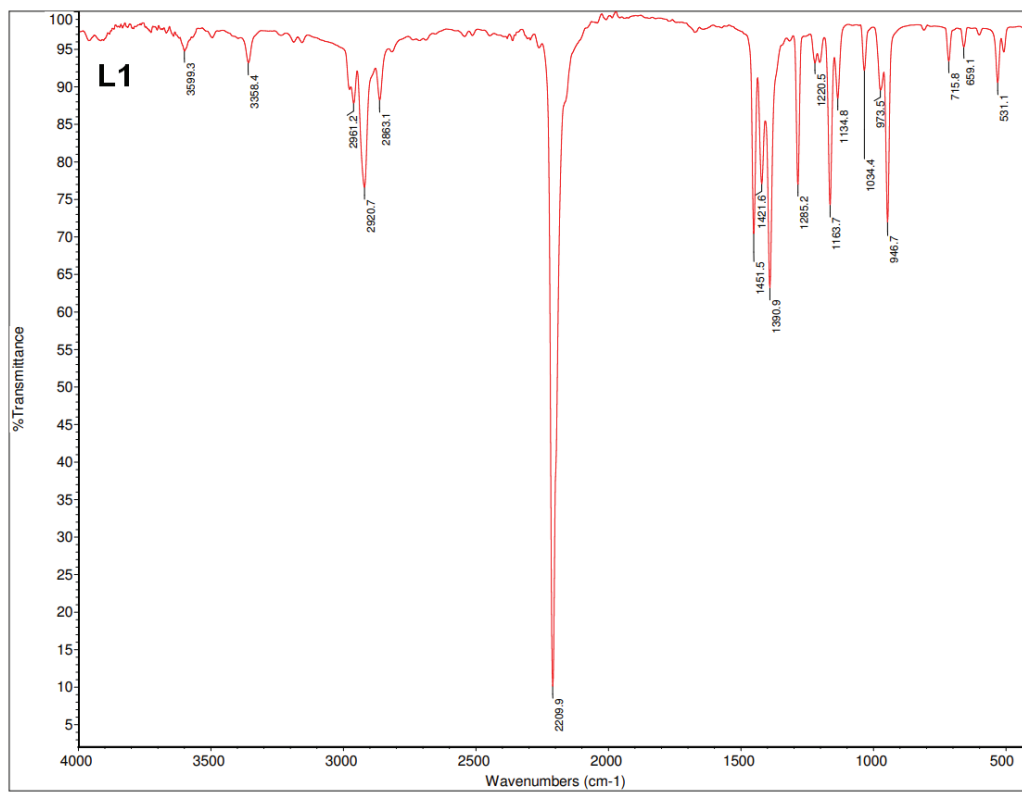
<https://doi.org/10.1007/s10973-013-3378-7>.

- [133] A. Migdał-Mikuli, N. Górska, E. Szostak, Phase transition and thermal decomposition of $[\text{Al}(\text{DMSO})_6]\text{Cl}_3$, *J. Therm. Anal. Calorim.* 90 (2007) 223–228. <https://doi.org/10.1007/s10973-006-7694-z>.
- [134] D. Nikolova, M. Georgiev, Synthesis, thermal investigations and kinetic data of $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *J. Therm. Anal. Calorim.* 95 (2009) 319–321. <https://doi.org/10.1007/s10973-008-8996-0>.
- [135] N.G. Connelly, W.E. Geiger, Chemical Redox Agents for Organometallic Chemistry, *Chem. Rev.* 96 (1996) 877–910. <https://doi.org/10.1021/cr940053x>
- [136] X.X. Lu, Y.H. Luo, C. Lu, X. Chen, H. Zhang, Assembly of three new POM-based Ag(I) coordination polymers with antibacterial and photocatalytic properties, *J. Solid State Chem.* 232 (2015) 123–130. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.09.017>.
- [137] J.C. Geng, L. Qin, X. Du, S.L. Xiao, G.H. Cui, Synthesis, crystal structures, and catalytic properties of silver(I) and cobalt(II) coordination polymers based on flexible bis(benzimidazole) with pyridine-2, 6-dicarboxylate, *Zeitschrift Fur Anorg. Und Allg. Chemie.* 638 (2012) 1233–1238. <https://doi.org/10.1002/zaac.201100560>.
- [138] Y.Y. Yang, L.X. Zhou, Y.Q. Zheng, H.L. Zhu, W.Y. Li, Hydrothermal synthesis, photoluminescence and photocatalytic properties of two silver(I) complexes, *J. Solid State Chem.* 253 (2017) 211–218. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.05.009>.
- [139] S.M. Lam, J.C. Sin, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, Degradation of wastewaters containing organic dyes photocatalysed by zinc oxide: A review, *Desalin. Water Treat.* 41 (2012) 131–169. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.664698>.
- [140] A. Ajmal, I. Majeed, R.N. Malik, H. Idriss, M. Amtiaz Naseem, Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO_2 based photocatalysts : A a comparative overview, *RSC Advances* 4 (2014) 37003–37026. <https://doi.org/10.1039/C4RA06658H>.

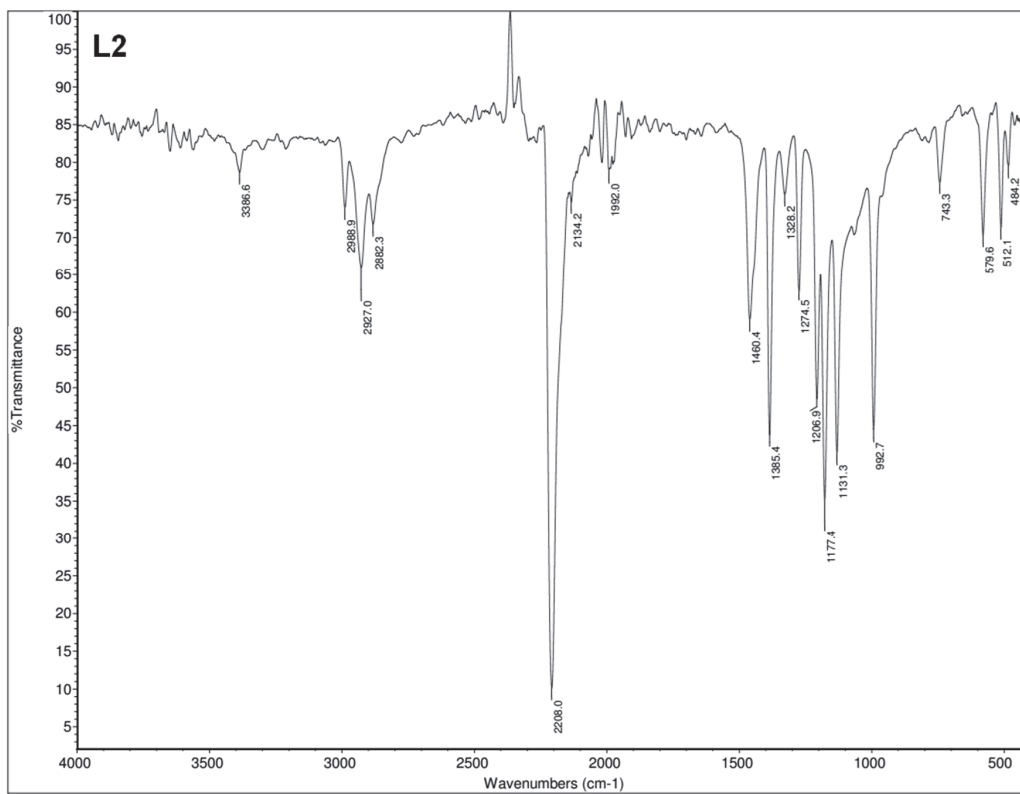
PRILOG



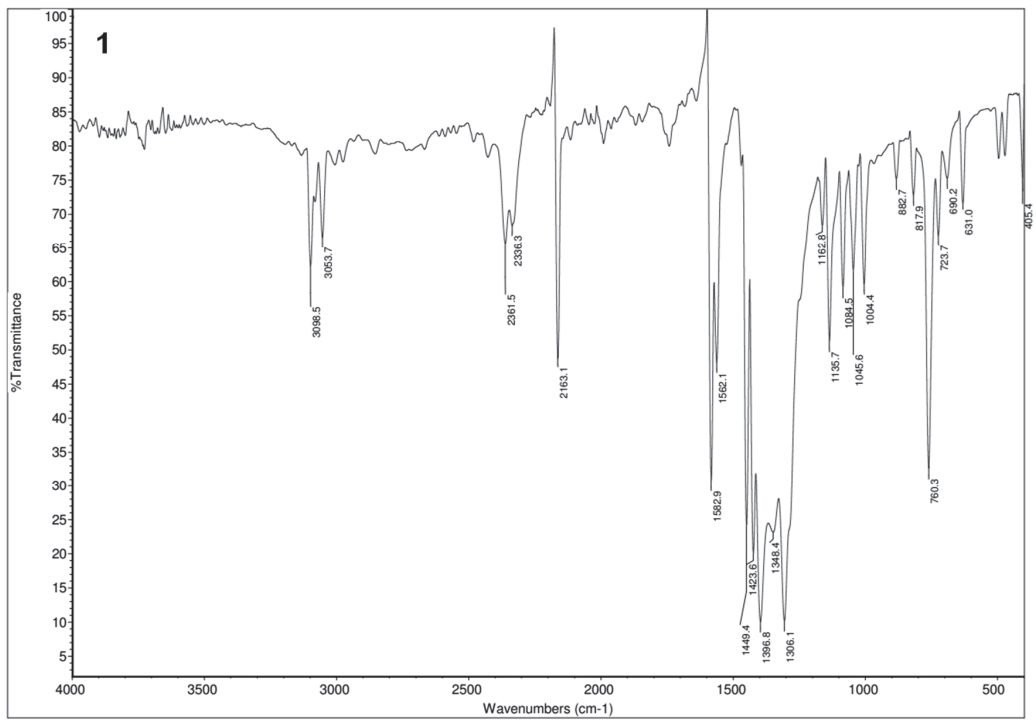
Slika P1. IC spektar liganda L.



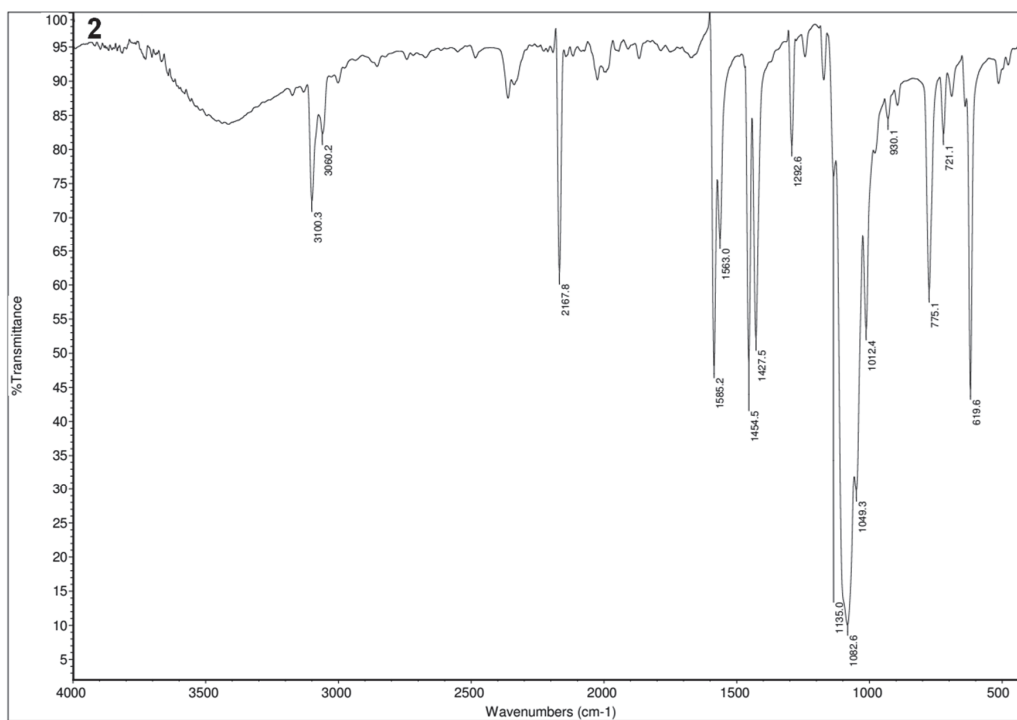
Slika P2. IC spektar liganda **L1**.



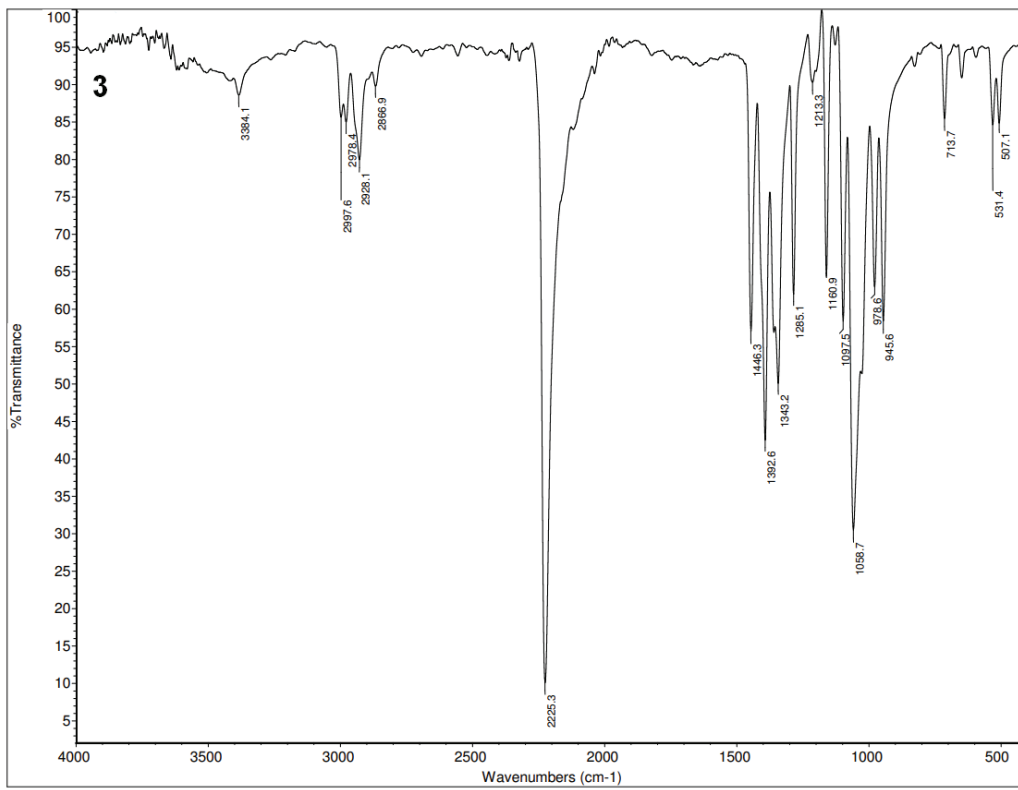
Slika P3. IC spektar liganda L2.



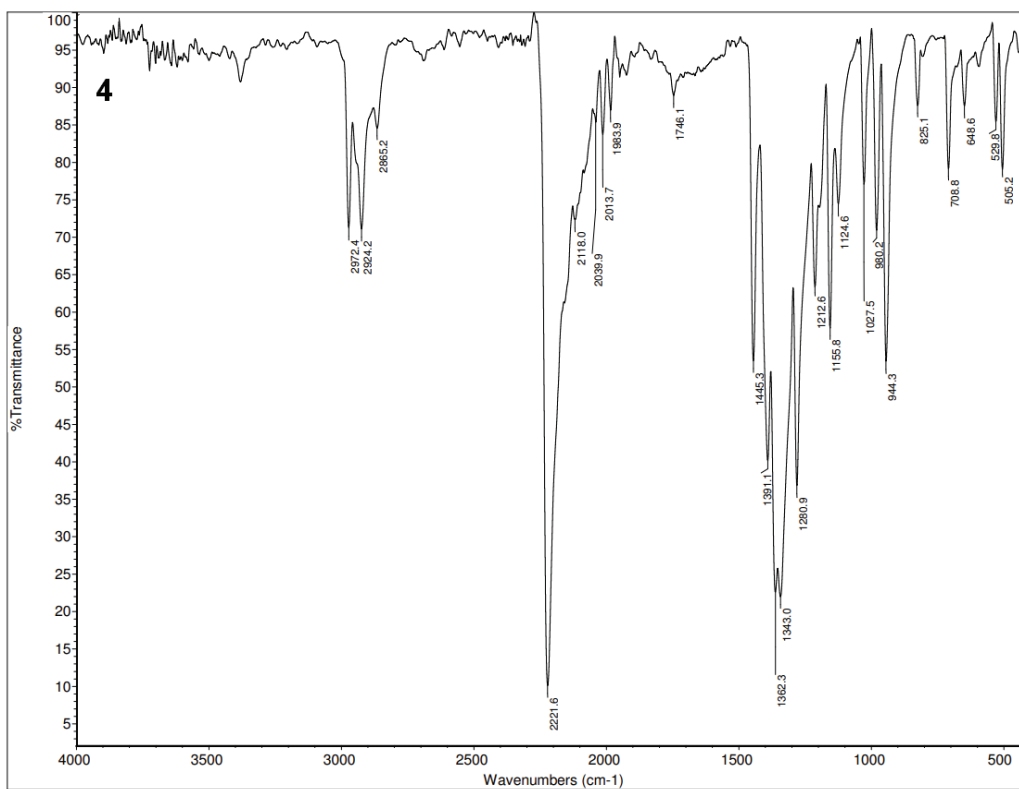
Slika P4. IC spektar jedinjenja 1.



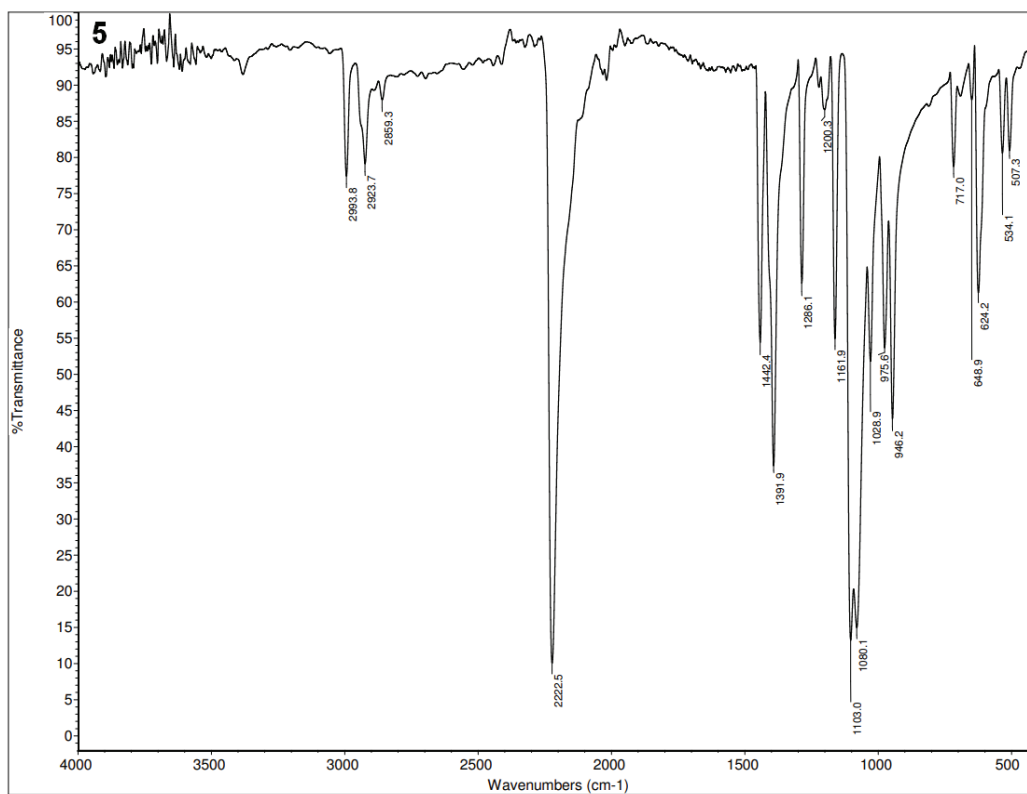
Slika P5. IC spektar jedinjenja 2.



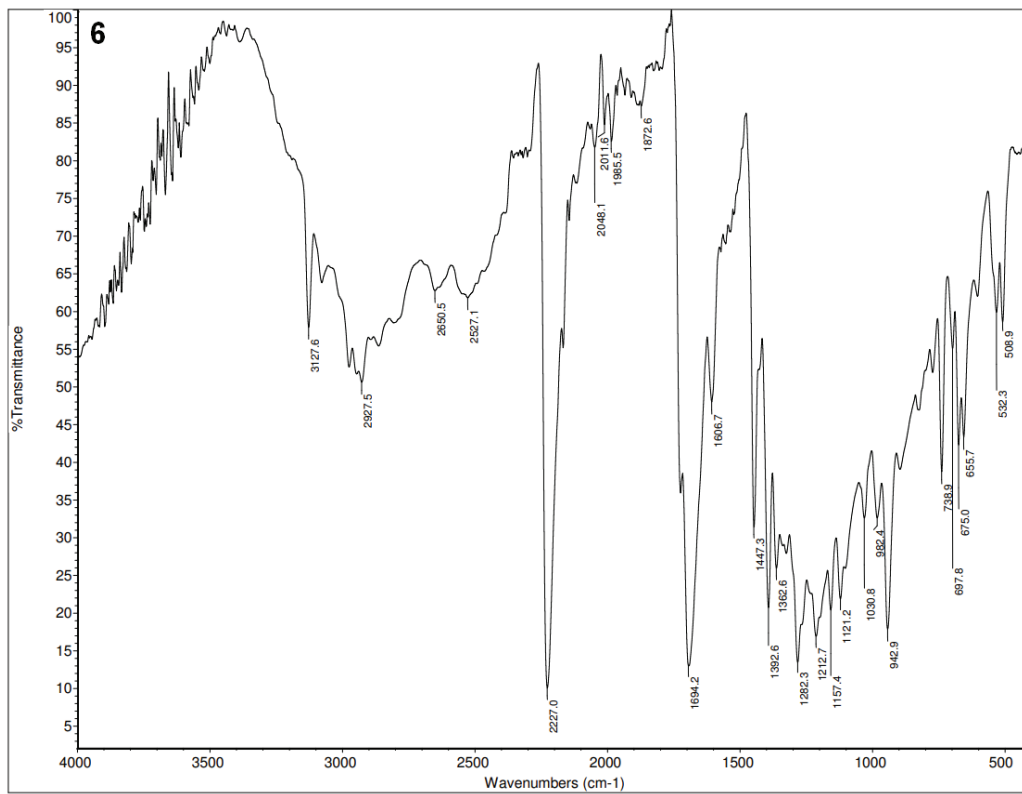
Slika P6. IC spektar jedinjenja 3.



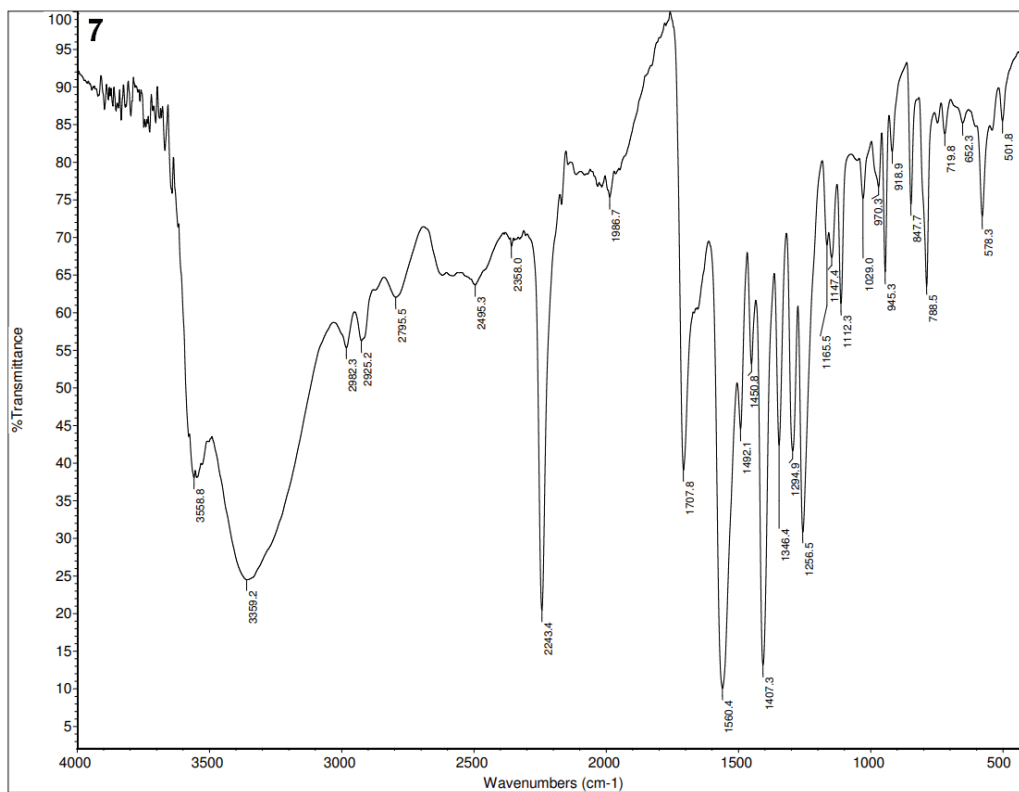
Slika P7. IC spektar jedinjenja 4.



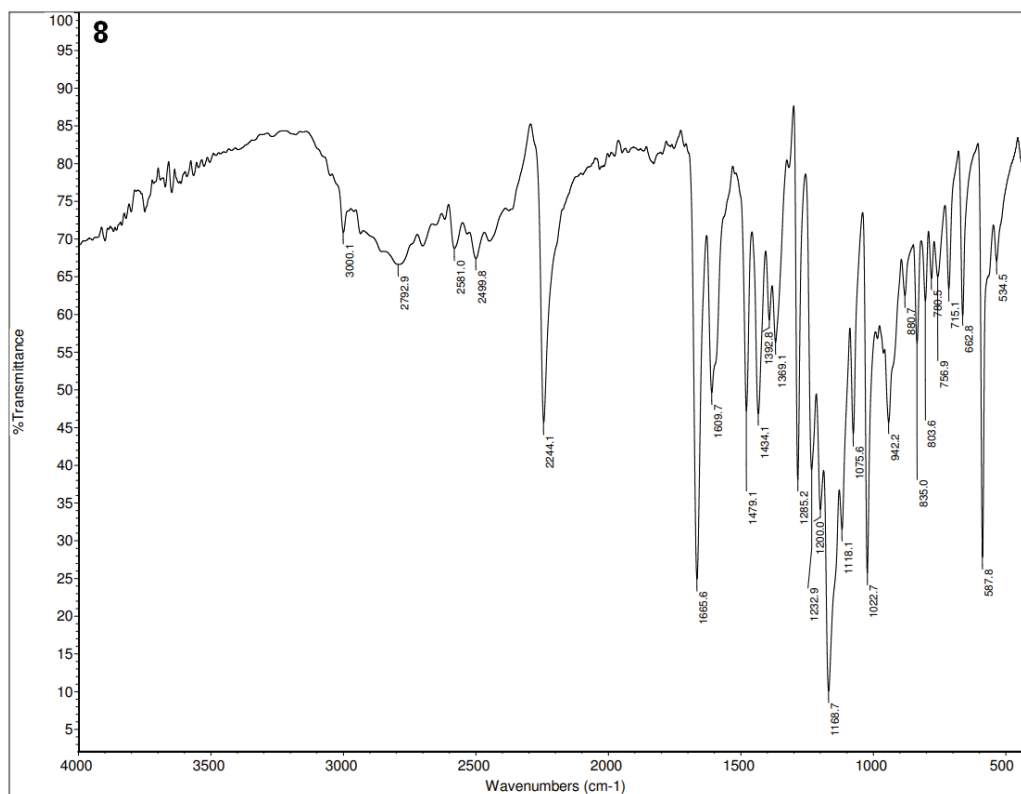
Slika P8. IC spektar jedinjenja 5.



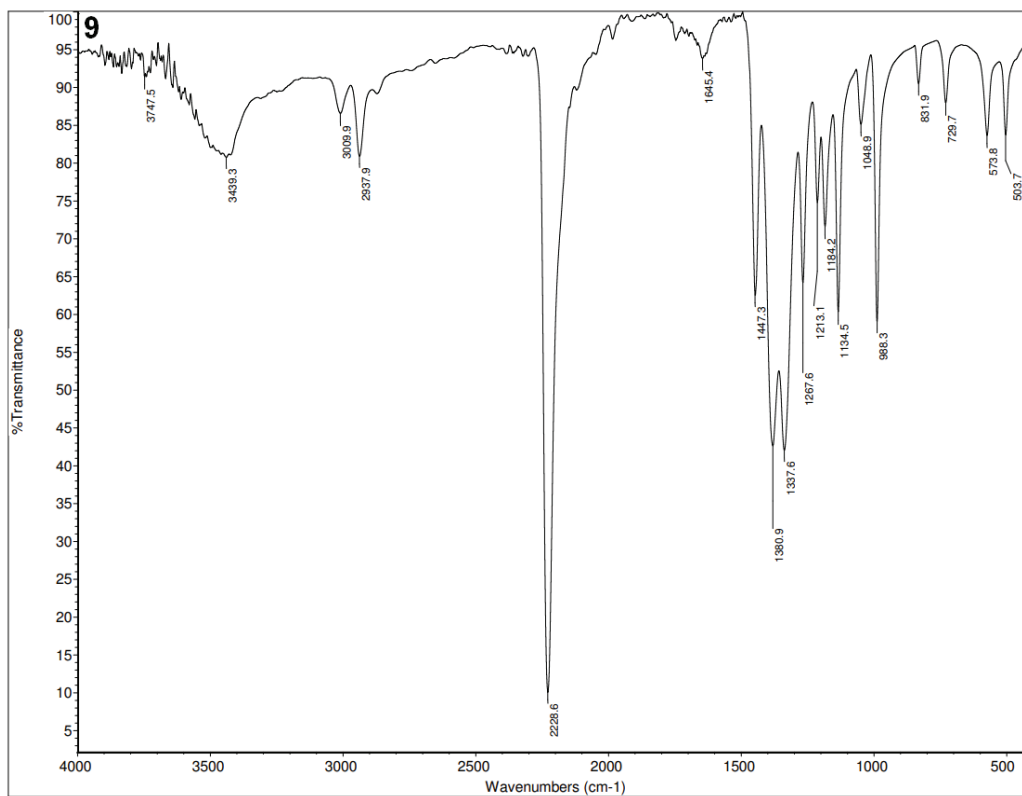
Slika P9. IC spektar jedinjenja 6.



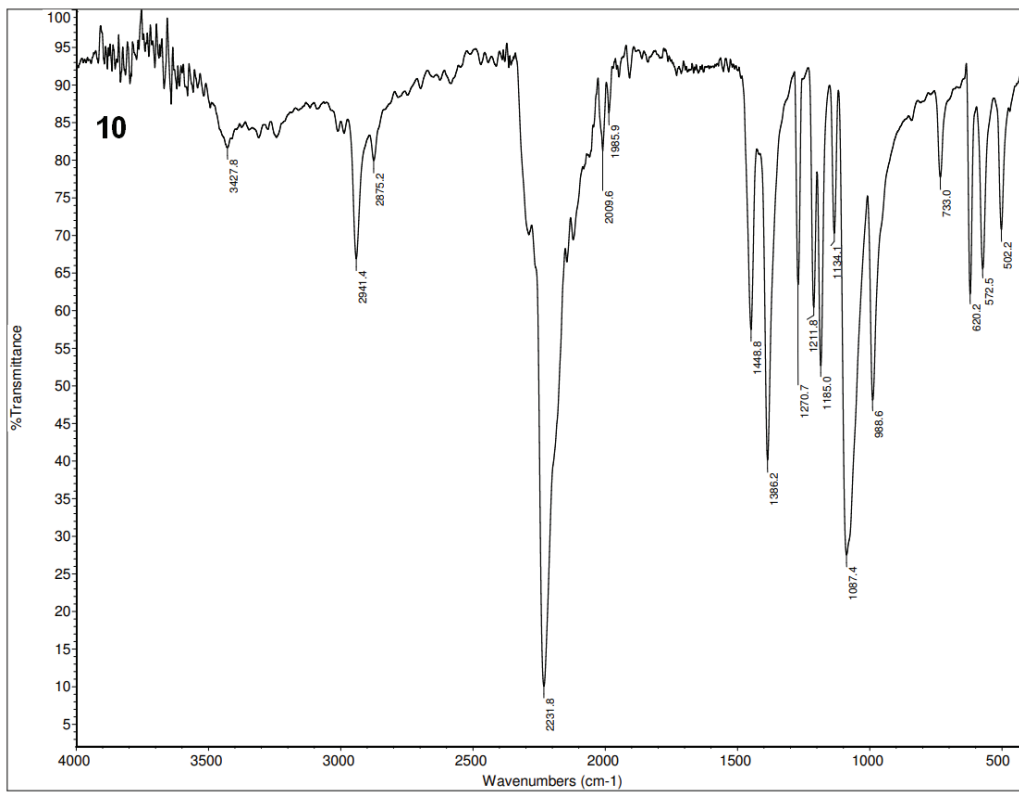
Slika P10. IC spektar jedinjenja 7.



Slika P11. IC spektar jedinjenja **8**.



Slika P12. IC spektar jedinjenja 9.



Slika P13. IC spektar jedinjenja 10.

Tabela P1. Osnovni kristalografski podaci za jedinjenja **1** i **2**

	1	2
Hemijska formula	C ₁₂ H ₈ AgN ₅ O ₃ S ₂	C ₁₂ H ₈ AgClN ₄ O ₄ S ₂
<i>FW</i>	442,22	479,66
Temperatura (K)	293(2)	173(2)
Kristalni sistem	Ortorombičan	Trikliničan
Prostorna grupa	<i>P b c a</i>	<i>P</i> –1
<i>a</i> (Å)	13,8940(9)	7,7822(3)
<i>b</i> (Å)	9,2116(3)	8,2177(3)
<i>c</i> (Å)	24,2131(8)	14,1789(5)
α (°)	90	104,7850(10)
β (°)	90	91,7410(10)
γ (°)	90	112,0350(10)
$\rho_{izr.}$ (Mg/m ³)	1,896	1,980
<i>V</i> (Å ³)	3098,9(2)	804,61(5)
<i>Z</i>	8	2
μ (mm ⁻¹)	1,591	1,704
<i>F</i> (000)	1744	472
Veličina kristala (mm)	0,804×0,188×0,089	0,250×0,200×0,180
Kompletiranost do $\theta = 25^\circ$	99,9%	99,8%
Korekcija apsorpcije	Analitička	Multi-scan
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0,755; 0,875	0,988; 1,000
Prikupljeno refleksija	7510	20903
Nezavisne refleksije	2719 [<i>R</i> (int) = 0,0220]	5566 [<i>R</i> (int) = 0,0203]
θ vrednosti (°)	$\theta_{max} = 24,996$ $\theta_{min} = 2,783$	$\theta_{max} = 31,992$ $\theta_{min} = 1,500$
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)], <i>wR</i> 2	0,0347; 0,0674	0,0251; 0,0593
<i>R</i> [<i>svi podaci</i>], <i>wR</i> 2	0,0488; 0,0726	0,0314; 0,0617
Faktor slaganja (<i>S</i>)	1,128	1,034
Broj parametara	208	217
Broj ograničenja	0	0
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	0,568; -0,373	0,810; -0,779

Tabela P2. Osnovni kristalografski podaci za jedinjenja **3**, **6**, **7** i **8**

	3	6	7	8
Hemijska formula	$2(\text{C}_5\text{H}_8\text{Ag}_{0.50}\text{N}_2\text{S}) \cdot \text{BF}_4$	$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{AgN}_2\text{O}_{12}\text{S}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{Ag}_3\text{N}_6\text{O}_{12}\text{S}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{AgN}_2\text{O}_6\text{S}_2$
<i>Mr</i>	451,07	655,33	1176,47	453,23
Temperatura (K)	293 (2)	293 (2)	293 (2)	173 (2)
Kristalni sistem	Tetragonalni	Triclinični	Monoklinični	Monoklinični
Prostorna grupa	$P-4_2/m$	$P-1$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
<i>a</i> (Å)	13,1613 (6)	9,6126 (5)	9,8212 (10)	12,8066 (4)
<i>b</i> (Å)	13,1613 (6)	11,9927 (8)	26,3006 (4)	8,7191 (3)
<i>c</i> (Å)	4,4326 (6)	12,1218 (6)	16,2293 (3)	13,4239 (6)
α (°)	90	67,755 (6)	90	90
β (°)	90	78,686 (5)	93,666 (10)	97,048 (3)
γ (°)	90	68,517 (6)	90	90
$\rho_{\text{izr.}}$ (Mg/m ³)	1,951	1,812	1,868	2,024
<i>V</i> (Å ³)	767,81 (13)	1200,86 (14)	4183,51 (11)	1487,61 (10)
<i>Z</i>	2	2	4	4
μ (mm ⁻¹)	13,49	8,20	13,24	1,67
Veličina kristala (mm)	0,28 × 0,08 × 0,07	0,13 × 0,10 × 0,09	0,37 × 0,16 × 0,07	0,40 × 0,20 × 0,15
Korekcija apsorpcije	Analitička	Analitička	Analitička	Multi-scan
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0,178; 0,466	0,487; 0,606	0,094; 0,482	0,651; 0,746
Prikupljeno refleksija	3187	7362	16229	29703
Nezavisne refleksije	799	4504	7963	5109
θ vrednosti (°)	$\theta_{\text{max}} = 72,8$ $\theta_{\text{min}} = 4,8$	$\theta_{\text{max}} = 72,6$, $\theta_{\text{min}} = 4,0$	$\theta_{\text{max}} = 71,7$ $\theta_{\text{min}} = 3,2$	$\theta_{\text{max}} = 32,0$ $\theta_{\text{min}} = 2,1$
<i>R</i> [$F^2 > 2\sigma(F^2)$], <i>wR</i> (F^2)	0,0373; 0,0955	0,0326; 0,0828	0,0326; 0,0786	0,0222; 0,0525
<i>R</i> [svi podaci], <i>wR</i> 2	0,0410; 0,0998	0,0375; 0,0865	0,0393; 0,0823	0,0276; 0,0567
Faktor slaganja (<i>S</i>)	1,058	1,025	1,031	1,086
Broj parametara	59	357	574	216
Broj ograničenja	0	0	136	0
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	0,48; -0,39	0,48; -0,39	0,76; -0,73	0,52; -0,51

Tabela P3. Osnovni kristalografski podaci za jedinjenja 4, 5, 9 i 10

	4	5	9	10
Hemijska formula	$2(\text{C}_5\text{H}_8\text{Ag}_{0.50}\text{N}_2\text{S}) \cdot \text{NO}_3$	$2(\text{C}_5\text{H}_8\text{Ag}_{0.50}\text{N}_2\text{S}) \cdot \text{ClO}_4$	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{AgN}_9\text{O}_4$	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{AgClN}_8\text{O}_4$
M_r	426,27	463,71	460,22	479,65
Temperatura (K)	293 (2)	293 (2)	293 (2)	293 (2)
Kristalni sistem	Tetragonalni	Tetragonalni	Trikliničan	Ortorombičan, <i>Pnnn</i>
Prostorna grupa	<i>P-42₁m</i>	<i>P-42₁m</i>	<i>P-1</i>	<i>Pnnn</i>
a (Å)	13,1512(5)	13,1198(3)	6,6706(4)	12,6128(3)
b (Å)	13,1512(5)	13,1198(3)	10,5894(9)	13,1579(3)
c (Å)	4,3773(3)	4,6860(2)	13,5484(11)	16,1737(3)
α (°)	90	90	91,104(7)	90
β (°)	90	90	99,965(5)	90
γ (°)	90	90	103,416(6)	90
ρ izr. (Mg/m ³)	1,870	1,909	1,670	1,780
V (Å ³)	757,07(8)	806,60(5)	915,10(12)	2684,15(10)
Z	2	2	2	6
μ (mm ⁻¹)	1,62	14,18	1,14	10,76
Veličina kristala (mm)	0,72 × 0,14 × 0,10	0,29 × 0,08 × 0,07	0,52 × 0,13 × 0,06	0,70 × 0,38 × 0,27
Korekcija apsorpcije	Analitička	Gausijan	Analitička	Gausijan
T_{\min}, T_{\max}	0,858; 0,963	0,161; 0,462	0,765; 0,940	0,036; 0,200
Prikupljeno refleksija	1705	1211	6839	16023
Nezavisne refleksije	837	711	6839	2641
θ vrednosti (°)	$\theta_{\max} = 29,0$ $\theta_{\min} = 3,5$	$\theta_{\max} = 71,7$ $\theta_{\min} = 4,8$	$\theta_{\max} = 29,1$ $\theta_{\min} = 3,1$	$\theta_{\max} = 72,0$ $\theta_{\min} = 4,3$
$R [F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2)$	0,0284; 0,0532	0,0250; 0,0617	0,0425; 0,0978	0,0301; 0,0873
R [svi podaci], $wR2$	0,0373; 0,0580	0,0287; 0,0641	0,0528; 0,1048	0,0368; 0,0961
Uočene refleksije [$I > 2\sigma(I)$]	730	654	5792	2088
R_{int}	0,022	0,025	0,020	0,028
Utačnjavanje				
$R [F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2)$	0,0284; 0,0532	0,0250; 0,0617	0,0425; 0,0978	0,0301; 0,0873
R [svi podaci], $wR2$	0,0373; 0,0580	0,0287; 0,0641	0,0528; 0,1048	0,0368; 0,0961
Faktor slaganja (S)	1,043	1,057	1,096	1,052
Broj parametara	77	60	308	196
Broj ograničenja	25	0	2	0
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	0,30; -0,53	0,23; -0,49	0,56; -0,51	0,65; -0,49

Tabela P4. Energije parova interakcija u kristalnim strukturama koordinacionih polimera **3–5** bazirane na B3LYP/ DGDZVP modelu energije*

	R (Å)	Energija interakcija, kJ mol ⁻¹				
		E_{ele}	E_{pol}	E_{dis}	E_{rep}	E_{tot}
3	6,58	-5,8	-0,9	-26,2	22,9	-15,4
	7,83	-2,3	-4,0	-8,2	6,3	-6,0
	4,43	-31,7	-16,3	-165,5	143,6	-101
	13,16	11,1	-4,5	-12,1	7,2	2,3
	13,89	6,52	-2,2	-11,3	10,1	1,7
4	6,57	-251,5	-83,3	-19,8	53,9	-311,5
	13,15	111,4	-10,6	-21,8	27,8	108,2
	13,86	106,1	-9,2	-14,5	13,9	101,4
	4,38	136,9	-28,7	-181,2	156,1	62,2
	8,01	-177,2	-23,6	-4,1	1,7	-207,4
	7,79	-173,4	-33,3	-6,6	11,4	-206,7
	6,59	-234,2	-63,0	-17,6	25,1	-294,0
8,02	-197,1	-33,5	-6,7	10,3	-232,7	
5	6,56	-235,5	-55,3	-27,0	35,1	-291,8
	13,93	98,2	-6,6	-12,1	14,4	97,4
	13,12	116,0	-10,5	-19,6	11,5	104,9
	4,69	151,5	-24,9	-133,2	81,3	76,0
	8,18	-183,1	-27,9	-7,8	10,7	-214,4
	6,56	-230,7	-55,3	-26,9	35,1	-286,6
	7,94	-171,1	-28,8	-8,0	11,0	-202,3
	8,18	-182,3	-28,0	-7,8	10,7	-213,7
7,94	-174,2	-28,8	-8,0	11,7	-205,2	

*Ukupna energija (E_{tot}) predstavlja sumu pojedinačnih komponenti uz faktore skaliranja ($k_{ele} = 1,057$; $k_{pol} = 0,740$; $k_{dis} = 0,871$; $k_{rep} = 0,618$), dok pojedinačne komponente nisu skalirane.

Tabela P5. Energije parova interakcija u u kristalnim strukturama koordinacionih polimera **6–8** bazirane na B3LYP/ DGDZVP modelu energije*

	R (Å)	Energija interakcija, kJ mol^{-1}				
		E_{ele}	E_{pol}	E_{dis}	E_{rep}	E_{tot}
6	14,42	-151,2	-32,3	-13,3	180,9	-84,0
	9,99	-8,4	-2,7	-14,1	12,7	-15,3
	6,72	-93,7	-37,1	-158,5	160,7	-165,3
	9,36	-148,6	-33,0	-15,0	179,9	-83,5
	4,85	-28,5	-7,3	-77	71,8	-58,2
	9,24	-9,2	-4,4	-20,7	18,5	-19,6
	5,02	-163,9	-36,4	-46,1	186,2	-125,4
7,74	-148,4	-37,4	-38,1	175,6	-109,3	
7	16,60	33,3	-4,5	-11,0	0,0	21,1
	10,27	-14,6	-14,7	-102,9	45,3	-80,4
	16,23	1,8	-0,1	-1,4	0,0	0,5
	9,78	-32,2	-34,1	-146,4	66,1	-133,4
	16,56	-10,7	-1,8	-2,9	0,0	7,1
	16,26	-13,8	-3,0	-3,2	0,0	-18,9
8	12,81	-20,9	-7,2	-20,6	8,6	-40,1
	6,13	-200,5	-89,4	-311,2	288,6	-370,9
	11,2	-11,2	-9,1	-83	56,7	-55,9
	8,71	-52,3	-19,3	-55,6	34,3	-96,7
	8,99	3,5	-25,0	-152,1	183,1	-34,1
	5,25	-668,1	-274,8	-317,6	612,4	-807,9

*Ukupna energija (E_{tot}) predstavlja sumu pojedinačnih komponenti uz faktore skaliranja ($k_{\text{ele}} = 1,057$; $k_{\text{pol}} = 0,740$; $k_{\text{dis}} = 0,871$; $k_{\text{rep}} = 0,618$), dok pojedinačne komponente nisu skalirane.

Biografija

Predrag G. Ristić je rođen u Kruševcu 22. juna 1994. godine. Osnovnu i srednju školu završio je u Kruševcu. Osnovne studije na Univerzitetu u Beogradu - Hemijskom fakultetu je upisao 2013. godine, studijski program „Hemičar”. Diplomirao je 2017. godine sa prosečnom ocenom 9,17 i ocenom 10 na završnom radu. Master studije na Univerzitetu u Beogradu - Hemijskom fakultetu je upisao 2017. godine, a završio 2018. godine sa prosečnom ocenom 10,00 i ocenom 10 na završnom radu. Doktorske studije na Univerzitetu u Beogradu - Hemijskom fakultetu, studijski program „Hemija” je upisao 2018. godine. Od januara 2019. godine je zaposlen na Univerzitetu u Beogradu – Hemijskom fakultetu, najpre kao istraživač-pripravnik, a od 2021. godine je u zvanju istraživač saradnik. Od jula 2020. godine angažovan je kao istraživač na projektu „Kontrolisan dizajn efikasnih enzim@MOF kompozita za primenu biokatalizi“ (akronim projekta SYMBIOSIS, program PROMIS, ev. br. 6066997) finansiranom od strane Fonda za nauku Republike Srbije. Od oktobra 2018. godine je angažovan kao saradnik u nastavi na master kursu Hemija čvrstog stanja, a od aprila 2021. godine na izbornom kursu Metode sinteze i karakterizacije neorganskih jedinjenja, za studente četvrte godine osnovnih studija na Univerzitetu u Beogradu – Hemijskom fakultetu. Od školske 2017/18 do 2020/21. godine je bio angažovan kao saradnik u nastavi na predmetima Hemija i Opšta i neorganska hemija na Univerzitetu u Beogradu – Poljoprivrednom fakultetu. Tokom maja 2019. godine boravio je na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Gdanjsku, Poljska, u okviru PROM programa (Internacionalna stipendija za razmenu studenata doktorskih studija i akademskog osoblja). Član je Kluba mladih hemičara Srbije, Srpskog hemijskog društva i Srpskog kristalografskog društva.

Od kako se bavi naučno-istraživačkim radom, Predrag Ristić je objavio šest naučnih radova objavljenih u međunarodnim časopisima (četiri rada kategorije M21 i po jedan iz M22 i M23 kategorija), od čega je prvopotpisani autor na četiri rada. Tri naučna rada su proistekla iz doktorske disertacije (dva rada M21 kategorije i jedan rad M22 kategorije). Predrag Ristić je objavio 14 saopštenja na naučnim skupovima (jedno iz M33 kategorije, dva iz M34 kategorije i 11 iz M64 kategorije), od čega su šest saopštenja proistekla iz doktorske disertacije (jedno iz M33 kategorije, dva iz M34 kategorije i tri iz M64 kategorije).

Objavljeni i saopšteni radovi koji čine deo disertacije:

M21 – Radovi objavljeni u vrhunskim međunarodnim časopisima

1. **Predrag Ristić**, Tamara R. Todorović, Vladimir Blagojević, Olivera R. Klisurić, Ivana Marjanović, Berta Barta Holló, Predrag Vulić, Mihaela Gulea, Morgan Donnard, Miguel Monge, María Rodríguez-Castillo, Jose M. Lopez-De-Luzuriaga, and Nenad R. Filipović, 1D and 2D silver-based coordination polymers with thiomorpholine-4-carbonitrile and aromatic polyoxoacids as co-ligands: structure, photocatalysis, photoluminescence and TD-DFT study, *Cryst. Growth Des.*, **20**(7), 2020, 4461–4478. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00287>
2. **Predrag Ristić**, Nenad Filipović, Vladimir Blagojević, Jovana Ćirković, Berta Barta Holló, Veljko R. Đokić, Morgan Donnard, Mihaela Gulea, Ivana Marjanović, Olivera R. Klisurić, Tamara R. Todorović, 2D and 3D Silver-Based Coordination Polymers with Thiomorpholine-4-carbonitrile and Piperazine-1,4-dicarbonitrile: Structure, Intermolecular Interactions, Photocatalysis, and Thermal Behavior, *CrystEngComm*, **23**, 2021, 4799–4815. <https://doi.org/10.1039/D1CE00394A>

M(22) – radovi objavljeni u istaknutim međunarodnim časopisima

1. Nenad R. Filipović, **Predrag Ristić**, Goran Janjić, Olivera Klisurić, Adrián Puerta, José M. Padrón, Morgan Donnard, Mihaela Gulea, Tamara R. Todorović, Silver-based monomer and coordination polymer with organic thiocyanate ligand: Structural, computational and antiproliferative activity study, *Polyhedron*, **173**, 2019, 114132. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.114132>

M(33) – Saopštenja sa međunarodnih skupova štampana u celini

1. G. V. Janjić, N. R. Filipović, M. V. Rodić, **P. Ristić**, M. Donnard, M. Gulea, T. Todorović, *Theoretical techniques for clarification of structural and functional features of metal complexes*. 14th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, 24-28. September 2018, Belgrade, Serbia, Book of abstracts, pp. 881–886.

M34 – Saopštenja sa međunarodnih skupova štampana u izvodu

1. Olivera Klisurić, Ivana Marjanović, **Predrag Ristić**, Tamara Todorović, Predrag Vulić, Nenad Filipović, *Structure, topology, photocatalysis and photoluminescence of 1D and 2D silver-based coordination polymers*. 13th International scientific conference "Contemporary materials", 11 September 2020, Banja Luka, Republika Srpska, Book of abstracts, p. 33.
2. I. Marjanovic, O. Klisuric, N. Filipovic, T. Todorovic, P. Vulic, **P. Ristic**, M. Gulea, M. Donnard, *Crystal structures and topological analysis of Ag(I) complexes with 1,4-heterodisubstituted cyclohexanes*, 32nd European Crystallographic Meeting, 18-23 August 2019, Vienna, Austria, Book of abstracts, p. 560.

M64 – Saopštenja sa skupova nacionalnog značaja štampana u izvodu

1. Marko R. Slijepčević, **Predrag G. Ristić**, Nenad R. Filipović, Tamara R. Todorović, *Novi koordinacioni polimer srebra sa piperazin-1,4-dikarbonitriplom*, VII Konferencija mladih hemičara Srbije, 2. novembar 2019, Beograd, Izvodi radova CS PP 18, str. 96.
2. Tamara R. Todorović, **Predrag G. Ristić**, Goran Janjić, Ivana Marjanović, Olivera Klisurić, Nenad R. Filipović, *Monomer i koordinacioni polimer srebra(I) sa organskim tiocijanatnim ligandom: strukturna i in silico studija*, XXVI konferencija Srpskog kristalografskog društva, 27-28. jun 2019, Srebrno jezero, Izvodi radova, str. 20–21.
3. **Predrag G. Ristić**, Ivana Marjanović, Olivera Klisurić, Nenad R. Filipović, Tamara R. Todorović, *3D koordinacioni polimer Ag(I) sa piperazin-1,4-dikarbonitriplom*, XXVI konferencija Srpskog kristalografskog društva, 27-28. jun 2019, Srebrno jezero, Izvodi radova, str. 22–23.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора **Предраг Ристић**

Број индекса **ДХ02/2018**

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Синтеза, карактеризација, фотолуминесцентна и фотокаталитичка својства координационих полимера Ag(I) са дитопним лигандима на бази пиридина, пиперазина и тиоморфолина

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, 11.3.2022

Предраг Ристић

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Предраг Ристић

Број индекса ДХ02/2018

Студијски програм Хемија

Наслов рада **Синтеза, карактеризација, фотолуминесцентна и фотокаталитичка својства координационих полимера Ag(I) са дитопним лигандима на бази пиридина, пиперазина и тиоморфолина**

Ментор **др Тамара Тодоровић, ванредни професор Универзитета у Београду – Хемијског факултета**

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањивања у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, 11. 3. 2022

Предраг Ристић

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Синтеза, карактеризација, фотолуминесцентна и фотокаталитичка својства координационих полимера Ag(I) са дитопним лигандима на бази пиридина, пиперазина и тиоморфолина

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, 11.3.2022

Др Предраг Ристић

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.