Sinteza i karakterizacija polinuklearnih karboksilatnih kompleksa bakre(II), željeza(III) i kroma(III)

Zorić, Sanja

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:276083

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek

zir.nsk.hr

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA

ODJEL ZA KEMIJU

DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJE

Sanja Zorić

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA POLINUKLEARNIH KARBOKSILATNIH KOMPLEKSA BAKRA(II), ŽELJEZA(III) I KROMA(III)

Diplomski rad

Mentor: doc.dr.sc. Tomislav Balić

Osijek, 2019.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku **Diplomski rad**

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij kemije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA POLINUKLEARNIH KARBOKSILATNIH KOMPLEKSA BAKRA(II), ŽELJEZA(III) I KROMA(III)

Sanja Zorić

SAŽETAK RADA

Brzi razvoj kemije čvrstog stanja i tehnologije doprinosi širokom istraživanju anorganskih, organskih i metalo organskih spojeva koji posjeduju izvanredna svojstva. Metalni karboksilati, koji nastaju vezanjem metala sa karboksilnim kiselinama su vrlo važna tehnološka grupa sa širokim spektrom primjene.

U ovom diplomskom radu sintetizirano je 20 spojeva iz skupine metalnih karboksilata. Spojevi su karakterizirani infracrvenom spektroskopijom s Fourierovim transformacijama (FT-IR spektroskopija), termogravimetrijskom analizom s diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (TG/DSC) i rentgenskom strukturnom analizom. Za sintezu metalnih karboksilata korištene su Cu(II), Cr(III) i Fe(III) metalne soli, octena i benzojeva kiselina te su u sintezi korištene neutralne molekule heksamin i gvanidin kao templati. Dobiveni su jedinični kristali dva nova spoja reakcijama bakrove soli, benzojeve kiseline i gvanidina (kratica CuGUABK) i željezove(III) soli, octene kiseline i heksamina (FeHEXOK) kojima je određena i opisana molekulska i kristalna struktura. Spoj FeHEXOK je trinuklearni kompleks željeza(III) s acetatnim ionom i nekoordiniranom molekulom heksamina, a CuGUABA je dinuklearni kompleks čija struktura je tipična za „paddle-wheel“ bakrove karboksilate. Oba spoja pokazuju zanimljivu strukturu s obećavajućim magnetskim svojstvima. Također, cilj ovoga diplomskog rada, osim sinteza, bilo je umetanje neutralne molekule, templata poput heksamina i gvanidina u samu strukturu kompleksa. Ove neutralne molekule mogu utjecati na intra- i inter molekulske interakcije te na magnetska svojstva samih spojeva.

Ključne riječi: metalni karboksilati/kompleksi/templati/struktura

Diplomski rad obuhvaća: 55 stranica, 34 slike, 5 tablica, 20 referenci i 4 priloga

Jezik izvornika: Hrvatski

Mentor: doc.dr.sc.Tomislav Balić

Rad prihvaćen:

Stručno povjerenstvo: 1.doc.dr.sc. Olivera Galović, predsjednica

2. doc.dr.sc. Tomislav Balić, mentor i član

3. doc.dr.sc.Martina Medvidović-Kosanović, članica

4.doc.dr.sc. Martina Šrajer-Gajdošik, zamjena člana

Rad je pohranjen: Knjižnica Odjela za kemiju, Kuhačeva 20, Osijek

BASIC DOKUMENTATION CARD

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek **GraduationThesis**

Department of Chemistry

Graduate University Study Programme in Chemistry

Scientific field: Natural Science

Scientific discipline: Chemistry

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Cu(II), Fe(III), Cr(III) POLYNUCLEAR CARBOXYLATE COMPLEXES

Sanja Zorić

ABSTRACT

The growth of solid state chemistry contribute to wide research of inorganic, organic and metal organic compounds. Metal carboxylates are formed by the coordination of metal with ligands, and they play a significant role in technological application. Formation of complexes with metal carboxylates in future can have a potential wide spread application, as they show to have a interesting magnetic properties.

In this thesis 20 novel metal carboxylates were prepared. For syntheses iron(III), copper(II) salts, acetic and benzoic acid, and guanidine and hexamine as templates were used.Compounds were characterized by Foulier-transform infrared spectroscopy (FT-IR spectroscopy), termogravimetry and differential scanning calorimeter analysis (TG/DSC) and single crystal X-ray diffraction. Compounds obtained in reactions of copper (II), guanidine and benzoic acid (CuGUABA) and iron (III), hexamine and acetic acid (FeHEXBA) were crystalized and molecular and crystal structure were determined. Compound FeHEXOK is trinuclear iron(III) complex with hexamine incorporated in crystal structure while CuGUABA is binuclear copper(II) complex with benzoic anion as ligand with molecular structure typical for copper carboxylates (paddle-wheel structure). Both of these complexes have an interesting structure with promising magnetics properties. More interesting and novel idea considering metal carboxylate complex is insertion of some kind of neutral molecule, such as hexamine and guanidine, that act like a template, in the structure of complexes. These neutral molecules can influence inter- and intra molecular interaction and magnetic properties.

Keywords: metal carboxylates/complexes/templates/structure

Graduation thesis contains: 55 pages, 34 figures, 5 tables, 20 referencesand 4 appendices

Original language: Croatian

Supervisor: doc.dr.sc. Tomislav Balić

Thesis accepted:

Reviewers:1. Assist. Prof. Olivera Galović, Ph.D.

2. Assist. Prof. Tomislav Balić, Ph.D.

3. Assist. Prof. Martina Medvidović-Kosanović, Ph.D.

4. Assist. Prof. Martina Šrajer-Gajdošik, Ph.D.

Thesis deposited in: Departement of chemistry library, Kuhačeva 20, Osijek

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. LITERATURNI PREGLED 2

2.1. Kompleksni spojevi 2

2.1.1. Metoda valentne veze (koordinacija i hibridizacija) 4

2.1.2. Svojstva kompleksnih spojeva 6

2.1.3. Magnetska svojstva kompleksnih spojeva 8

2.2. Polinuklearni kompleksni spojevi 10

2.3. Karboksilne kiseline 11

2.3.1. Svojstva karboksilnih kiselina 12

2.3.2. Sinteza karboksilnih kiselina 14

2.3.3. Karboksilati 15

2.3.4. Kompleksni spojevi s karboksilnim kiselinama 17

2.4. Fe(III) polinuklearni kompleksi s karboksilatima 19

2.5. Cu(II) polinuklearni kompleksi skarboksilatima 20

2.6. Cr(III) polinuklearnikompleksi s karboksilatima 21

2.7. MOF i polinuklearni kompleksi 22

2.7.1. StrukturaMOF-ova 23

2.7.2. Sinteze MOF-ova 23

2.8. FT-IR i TG analiza 24

3. EKSPERIMENTALNI DIO 26

3.1. Miješanje vodenih otopina pri sobnoj temperaturi 26

3.2. Hidrotermalna sinteza (autoklav) 29

3.3. Instrumentalne metode 30

4. REZULTATI I RASPRAVA 31

4.1. CuGUABK 31

4.2. FeHEXOK 37

4.2. Cr(III) kompleksi 42

4.3. Komentar ostalih sinteza 43

5. ZAKLJUČAK 44

6. LITERATURNI IZVORI 45

7. ŽIVOTOPIS 47
Dodatak diplomskom radu 48

Ovaj diplomski rad je izrađen i financiran u sklopu projekta Hrvatske zaklade za znanost (SOLFERROMAT IP-06-2016).

1. UVOD

Karboksilati metala predstavljaju spojeve metalnih iona sa karboksilatnim spojevima. Ovi spojevi predstavljaju važno mjesto u istraživanju kemije koordinacijskih spojeva. Metalni karboksilati izolirani su još u 19.stoljeću te od tada čine važnu grupu spojeva sa potencijalno širokom primjenom u brojnim granama znanosti i tehnologije.

Kompleksi tako, čine spojevi metalnih centara s nekom vrstom liganda. Veza među atomima u kompleksu je koordinacijske prirode pa se ovi spojevi nazivaju još i koordinacijskim spojevima. Upravo vezani ligandi utječu na cijelu strukturu samog kompleksa i njegova svojstva. Trovalentni prijelazni metali najčešće stvaraju oktaedarske komplekse koji imaju premosni način vezanja liganada. Kompleksi se s obzirom na broj metalnih centara dijele na mononuklearne i polinuklearne. Polinuklearni kompleksi pokazuju vrlo zanimljivu strukturu te zanimljiva magnetska svojstva.

Cilj ovoga rada je sintetizirati polinuklearne karboksilatne komplekse Cu(II), Fe(III)i Cr(III) koristeći metode miješanja vodenih otopina pri sobnoj temperaturi i hidrotermalne sinteze. Prilikom sinteze korištene su metalne soli odgovarajućih kationa ($CuNO_3*3H_2O$, $FeNO_3*9H_2O$ i $CrCl_3*6H_2O$), ligandi (benzojeva kiselina, octena kiselina) te templati (heksamin i gvanidin) i otapala (voda, etanol te kod Cr(III) kompleksa i acetonitril). Od ukupno 20 sinteza sintetizirana su dva spoja kratica FeHEXOK i CuGUABK. Spoj FeHEXOK je trinuklearni kompleks željeza(III) s acetatnim ionom i nekoordiniranom molekulom heksamina, a CuGUABA je dinuklearni kompleks čija struktura je tipična za bakrove karboksilate „paddle-wheel“ [1] strukture. Spojevi su okarakterizirani FT-IR spektroskopijom, TG/DSC analizom i rentgenskom strukturnom analizom. Osim sinteze navedenih spojeva cilj ovog istraživanja je umetanje neutralne molekule heksanima ili gvanidina u samu strukturu spoja te promatranje inter(intra) molekulskih veza prilikom umetanja. Sintetizirani spojevi imaju zanimljivu strukturu sa obećavajućim magnetskim svojstvima.

[1] U doslovnome značenju „paddle-wheel“ označava izgled lopatica na parnome brodu. Molarnom građom binuklearni bakrovi spojevi podsjećaju na ovaj izgled, te je zbog toga naziv strukture dan „paddle-wheel“.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Kompleksni spojevi

Kompleksni spojevi su spojevi u kojima se nalaze skupine atoma koji su povezani u više ili manje stabilne jedinice u čvrstom, tekućem ili otopljenom stanju. Veza među atomima u kompleksu je koordinacijske prirode pa se ovi spojevi nazivaju još i koordinacijskim spojevima. Osnove kemije kompleksnih spojeva postavio je 1893.godine švicarski kemičar A.Werner teorijom koordinacije. Prema teoriji koordinacije atomi metala mogu vezati atome, ione ili molekule u određenom broju i prostornom razmještaju i tako činiti kompleksne spojeve. Kompleks se tako sastoji od metala koji predstavlja centralni atom a atomi vezani za njega predstavljaju ligande. Objašnjenje koordinacije dao je N.V. Sidewick, 1923.godine prema Lewisovoj teoriji valencija. Po njemu koordinacija predstavlja vezu u kompleksu koja nastaje podjelom para elektrona atoma donora s atomom akceptorom. 1931.godine L.Pauling prvi je primijenio kvantnu teoriju za tumačenje koordinacije. Prema L.Paulingu veza u kompleksu ili je ionska ili pretežito kovalentna, razmještaj liganda ovisi o hibridnim orbitalama središnjeg metalnog centra. Osnova suvremene teorije koordinacije je teorija kristalnog polja koju je postavio 1929.godine H. Bethe. Prema teoriji kristalnog polja stanje valentnih elektrona u kompleksu određeno je elektrostatskim poljem koje čine ioni koordinirani oko središnjeg iona. Ovo polje uklanja degeneraciju elektronskih stanja središnjeg iona i daje elektronske nivoe karakteristične za komplekse. Teorija kristalnog polja opisuje ligand kao oblak naboja, orbitale liganda prekrivaju se s orbitalama središnjeg atoma i daju molekulske orbitale. Zbog toga, teorija kristalnog polja nadopunjena je metodom molekulskih orbitala, koja uzima da iz atomskih orbitala dvaju atoma nastaju molekulske orbitale i to kada se atomske orbitale nalaze na određenoj udaljenosti, nastaje veza između atoma (centralnog metalnog atoma) i donorskog atoma liganda pri čemu se preklapaju atomske orbitale iste simetrije. Prilikom tog preklapanja nastaje isti broj molekulskih orbitala, polovica veznih i polovica protuveznih[2] . [1][2]

Opća formula nekoga kompleksa glasi ML_n pri čemu M označava središnji centralni atom, L ligande a n označava broj liganada vezanih za centralni atom. Koliko će se liganada vezati za centralni atom ovisi o karakteru središnjeg atoma i liganda. Ligandi mogu biti anionski, kationski i neutralni. U anionske ligande ubrajamo halidne ione (F^-, Cl^-, Br^-, I^-), hidroksidni

[2] Vezna orbitala omogučuje povezivanje atoma u molekuli (*bonding orbital*). Protuvezna orbitala posjeduje energiju veću od sume energija neprekloplјenih atomskih orbitala (*anti bonding orbital*). [2]

ion OH^-, cijanidni ion CN^-, tiocijanatni ion NCS^-, anioni okso-kiselina (nitriti, nitrati, sulfati, tiosulfati i dr.) i anioni karboksilnih kiselina (acetat, oksalat i dr.).

Kationski ligandi su nitrozil NO^+, dok se u neutralne komplekse ubrajaju voda, amonijak, ugljikov monoksid, amini, fosfini, arsini, piridin i drugi organski spojevi.

Metalni ioni stvaraju komplekse ne samo s anorganskim već i s organskim ligandima. U organske ligande spadaju organske molekule i ioni koji sadrže atome N, O, S, P i As koji sa svojim slobodnim elektronskim parom tvore kovalentnu vezu s centralnim metalnim ionom. Primjeri takvih liganada su acetatni ion (CH_3COO^-), oksalatni ion ($C_2O_4^{2-}$), tartaratni ion ($C_4H_4O_6^{2-}$), etilendiamin, amini, arsini, fosfini, tioeteri, ketoni i brojni drugi.

Koordiniranje središnjeg atoma ovisi o broju atoma vezanih za centralni atom u kompleksu. Taj broj naziva se koordinacijski broj i on ovisi o prirodi središnjeg atoma, kao što jenjegova elektronska konfiguracija i njegova veličina. Najčešći koordinacijski brojevi su 4 ili 6 a mogu se pojaviti i 2, 3, 5, 7 ili 8. Isti metal najčešće se pojavljuje u više koordinacijskih brojeva, ovisno o vezanom ligandu. Broj liganada u kompleksu također ovisi o koordinacijskoj sposobnosti samoga liganda. Više atomni ligandi mogu se vezati s dva, tri ili više svojih atoma. Tako npr. etilendiamin ($H_2N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2$) pripada grupi više funkcionalnih liganada. Takvi ligandi nazivaju se kelatni ligandi ili kelati. Kelati s dvije funkcije zovu se didentatni, s tri tridentatni, s četiri tetradentatni ili općenito polidentatni. S obzirom na spomenute funkcije, amonijak u kompleksu etilendiamin predstavlja monodentatni ligand. [1]

Werner je koordinacijski broj nazivao sporednom valencijom elemenata. Glavna valencija predstavljala je oksidacijski stupanj središnjeg atoma. Tako npr. Fe(II) ima glavnu valenciju dva a sporednu šest. Prema tome, Werner je smatrao da kompleksni spoj nastaje kada se zasite i glavna i sporedna valencija određenog metala. Glavna valencija je stvarala ionsku vezu između kationa i aniona kompleksa pri čemu anioni nisu bili u kompleksu nego izvan njega, tj. oni se nalaze izvan koordinacijske sfere. Kada je ligand anion, glavna valencija djeluje u koordinacijskoj sferi. Na primjer, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, kompleks u kojemu ion željeza sa svojih šest sporednih valencija veže šest cijanidnih iona, pri čemu tri od njih neutralizira a ostala tri cijanidna iona daju naboj 3- kompleksu. Veza između Fe^{2+} i CN^- iona je nastala donorsko-akceptorskim mehanizmom. CN^- ion je dao elektron Fe^{2+} ionu kao akceptoru, i iz dva nesparena elektrona (jedan na CN^- ionu i jedan na Fe^{2+} ionu) nastaje σ-veza između ta dva iona. Neutralan kompleks nastaje kada je broj aniona jednak broju glavnih valencija. Na primjer, $[Cr(NH_3)_3(NCS)_3]$ je neutralan kompleks jer tri tiocijanatna iona neutraliziraju naboj

središnjeg iona (3+), a šest liganada neutraliziraju šest sporednih valencija. Kelatni ligandi često imaju i anionske i neutralne funkcije istodobno. Tako, acetilacetonat ima jednu anionsku i jednu neutralnu funkciju pri čemu s anionskom neutralizira naboj središnjeg iona a s neutralnom funkcijom nadopunjuje koordinaciju. [1][2]

Također, Prema Werneru, postoje dvije valencije, glavna i sporedna. Glavna valencija daje naboj kompleksu a sporedna valencija određuje strukturu kompleksa jer pravi veze usmjerene na određeni način. Atom metala uzima se kao centar tijela kojemu se na vrhovima nalaze koordinirani atomi. Tako, broj vrhova toga geometrijskog tijela (koordinacijskog poliedra) jednak je koordinacijskom broju. Koordinacijski brojevi 4 i 6 predstavljaju najčešće brojeve te posjeduju kvadratni, tetraedarski i oktaedarski razmještaj oko središnjeg atoma.

2.1.1. Metoda valentne veze (koordinacija i hibridizacija)

Prilikom koordinacije kompleksnih spojeva primjenjuje se metoda valentne veze. Prema toj teoriji vezanjem liganada na centralni metalni atom nastaje kompleks kojemu je elektronska konfiguracija jednaka konfiguraciji atoma plemenitih plinova. To prostorno vezanje liganada omogućeno je postojanjem slobodnih *s*, *p* i *d* orbitala centralnog atoma i hibridizacijom tih orbitala. [2]

U metodi valentne veze kovalentna veza predstavlja par elektrona koji je zajednički vezanim atomima. Tako, molekula predstavlja sustav atomskih orbitala na koje treba raspodijeliti elektrone koji popunjavaju orbitale, od kojih su jedna atomska a druge zajedničke ili molekulske. Poslije orbitale s nižom energijom popunjavaju se orbitale s višom energijom prema Paulijevom pincipu [3]. Veze između središnjeg atoma i atoma liganda nastaju maksimalnim preklapanjem njihovih orbitala. Ove veze opisuje valna funkcija sastavljena od pojedinih valnih funkcija pojedinih rezonantnih struktura. Geometrijski razmještaj liganada oko središnjeg atoma dokazuje usmjerenost veze kakva inače postoji kod kovalentno vezanih atoma u molekuli ili kristalu. [1]

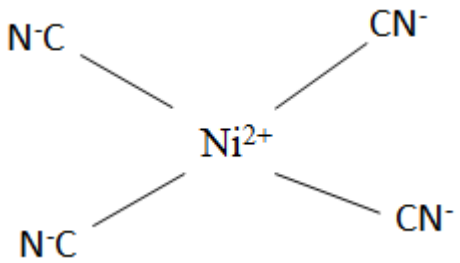
Dva liganda, kompleksi s koordinacijskim brojem 2, imaju kolinearni razmještaj s centralnim atomom što daje linearnu ili digonsku koordinaciju koja nastaje upotrebom hibridnih *sp*-

[3]Paulijev princip- broj elektrona u ljuskama je ograničen. Periodičnost kemijskih svojstava pojavljuje se zato što se iznova izgrađuje jedna elektronska ljuska. U atomu ne mogu biti dva elektrona s jednakim kvantnim brojem, oni se moraju razlikovati barem u jednom kvantnom broju. Prema tome, elektroni se moraju razlikovati po spinskom magnetskom kvantnom broju tj. po orijentaciji svojih spinova.

orbitala. Ovu koordinaciju posjeduju kompleksi Cu(I), Ag(I), Au(I) i Hg(II). Npr. $[Cl\text{-}Cu\text{-}Cl]^-$, $[NH_3\text{-}Ag\text{-}NH_3]^+$, $[NC\text{-}Au\text{-}CN]^-$, $[O\text{-}Hg\text{-}O]^{2-}$.

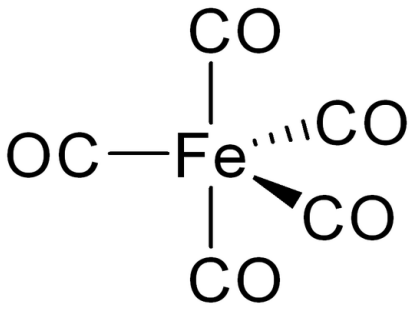
Kompleksi s koordinacijskim brojem 3 imaju trigonsku koordinaciju. Metalni ion s ligandima tvori oblik trokuta koji se ostvaruje s tri hibridne sp^2-orbitale, primjeri ovakve koordinacije su $[HgCl_3]^-$, $[HgBr_3]^-$, $[HgI_3]^-$. Trigonsko piramidni razmještaj atoma (atom metala nalazi se na jednom vrhu piramide a atomi liganda u trima preostalim vrhovima) se pojavljuje kod prijelaznih metala kao što su spojevi Sn(II).[1]

Koordinacijski broj 4 ostvaruje dvije koordinacije, tetraedarsku i kvadratnu koordinaciju. Kod tetraedarske koordinacije centralni ion daje ligandima četiri hibridne sp^3-orbitale, npr. kompleks $Be(NH_3)_4^{2+}$. Ovakve komplekse ostvaruju ioni neprijelaznih metala i to oni s konfiguracijom plemenitog plina i oni s $(n\text{-}1)d^{10}$ konfiguracijom. Takvi kompleksi su $[AlCl_4]^-$ i $[AlBr_4]^-$. Tetraedarsku koordinaciju ostvaruju i prijelazni metali poput Co(II), Co(III), Ni(II) te Cr(III). Kvadratnu koordinaciju ostvaruju četverovalentni nemetali prave tetraedarske molekule te mnogi metali u određenim oksidacijskim stupnjevima kao što su Pt(II), Au(III), Cu(II), Ni(II) i Pd(II). Kvadratna koordinacija predstavlja koordinaciju pri kojoj atomi liganda tvore kvadrat u kojemu se u središtu nalazi ion metala. $Pt^{2+,}$ Ni^{2+} i Au^{3+} ispunjavaju dsp^2 hibridizaciju i daju komplekse s planarnom kvadratnom koordinacijom (Slika 1). [1]



Slika 1. *Strukturni prikaz kompleksa* $[Ni(CN)_4]^{2-}$. [3]

Koordinacijski broj 5 pojavljuje se u obliku trigonske bipiramide i četverostrane piramide. Kompleks $Fe(CO)_5$ je primjer trigonske bipiramide a $VO(C_5H_7O_2)_2$ je primjer čestverostrane piramide (Slika 2).



Slika 2. *Prikaz kompleksa* $Fe(CO)_5$. [4]

Koordinacijski broj 6 tvori oktaedarsku i trigonsko-prizmatsku koordinaciju. Oktaedarska koordinacija predstavlja najčešću koordinaciju među spojevima metala. Kompleksi koji ostvaruju ovu koordinaciju spadaju u najstabilnije koordinacije. Ovu koordinaciju daju hibridne orbitale sastavljene od dviju *d*-orbitala, jedne *s*-orbitale i triju *p*-orbitala, prema tome oktaedarskakoordinacija se ostvaruje pomoću d^2sp^3-hibridizacije metalnog iona. U primjer ovakve koordinacije spada $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ kompleks. Tigonsko-prizmatsku koordinaciju stvara molidbenov(IV) sulfid, MoS_2. [1]

Koordinacijski broj veći od 6 tvore prijelazni metali drugog i trećeg reda. Koordinacijski broj 7 ostvaruje koordinaciju pentagonske bipiramide pri čemu je sedmi atom smješten iznad središta stranice oktaedra i deformira oktaedar ili je on smješten iznad središta kvadratne stranice trigonske prizme. U primjere ovakve koordinacije pripadaju kompleksi cirkonija, vanadija i niobija s kisikovim i fluorovim ionima. Koordinacijski broj 8 pojavljuje se s ligandima u uglovima trigonskog dodekaedra, kocke i Arhimedove kvadratne prizme. [1]

2.1.2. Svojstva kompleksnih spojeva

Mnogi ioni u kompleksima se pojavljuju u svojim različitim stanjima valencije kao sto je Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Cu^{+}, Pt^{2+} i Pt^{4+}. Općenito, stabilniji su kompleksi u kojima centralni atom postigne konfiguraciju plemenitog plina. Stabilnost kompleksnog iona ovisi o elektrostatskom faktoru[4], energiji stabiliziranja orbitale[5] i kelatnom efektu[6]. S obzirom na inertnost komplekse

[4]Elektrostatski faktor označava da kompleks je nastao spajanjem pozitivnog centralnog iona s negativnim ligandima. Što je naboj centralnog atoma veći a njegov radijus manji to je njegov ionski naboj (gustoća naboja) veći te je privlačenje liganada jaće.

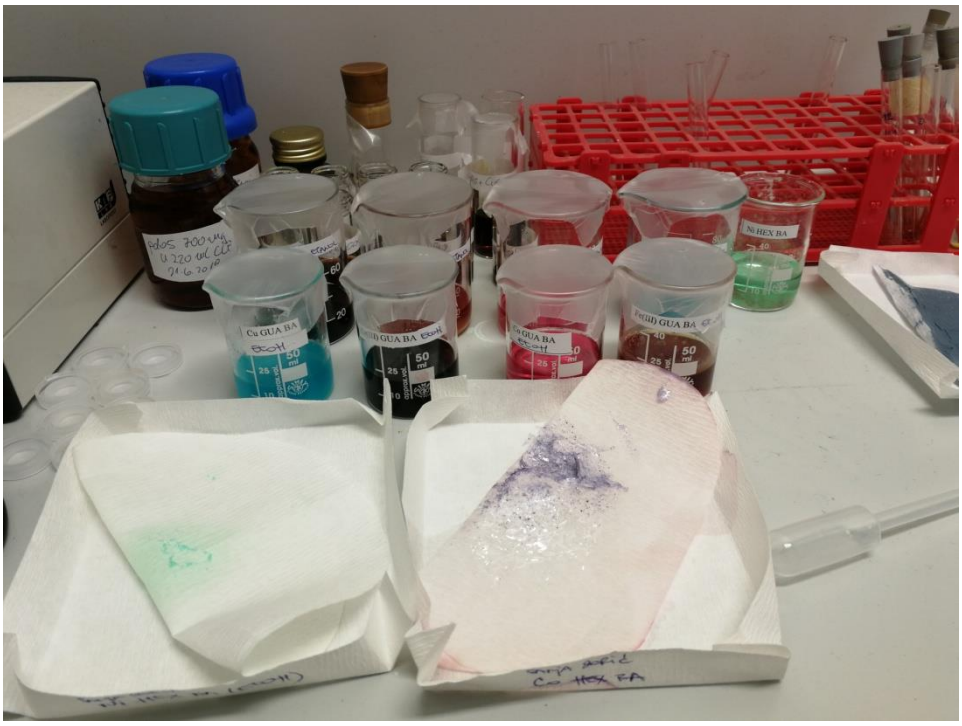
dijelimo na inertne i labilne, pri čemu stabilniji kompleksi ne moraju biti manje reaktivni. Sama reaktivnost kompleksa ovisi o razlici u energiji između kompleksa i aktiviranog kompleksa kao međuprodukta. Što je energija aktiviranja veća, kompleks je manje reaktivan,tj. manje labilan, više inertan. [2]

U svojstvo kompleksa ubraja se i boja. Boja neke tvari uzrokovana je apsorpcijom svjetlosti. Propušta li određena tvar fotone iz vidljivog dijela spektra ona je bezbojna a ako ih potpuno apsorbira ona je crna. Apsorbira li tvar fotone iz vidljivog dijela spektra u valnim duljinama od 400 do 700 nm, ona je crvene boje. Tako, žuta boja kompleksa ostvaruje se apsorpcijom između 400 do 500 i od 600 do 700 nm, ljubičasta boja propušta fotone samo valne duljine približno 400 nm a sve ostale fotone valne duljine približno do 700 nm apsorbira. Tvar može biti ljubičasta ako apsorbira fotone vane duljine od 500 nm do 600 nm a propušta fotone ljubičastog, modrog i crvenog spektra. Tako npr. kompleks titanov-perklorat ($Ti(ClO_4)_3$) daje crveno-ljubičasti apsorpcijski spektar. [2]

Što je ligandno polje jače apsorpcija svijetlosti se pomiče prema modrom spektru a ako je ligandno polje slabije apsorpcija se pomiče prema crvenom području. Dakle, s porastom ligandnog polja apsorpcija svjetlosti pomiče se prema kraćim valnim duljinama i obratno. Tako, niz $I^- < Br^- < Cl^- < OH^- < F^- < H_2O < NH_3 < CN^-$ prikazuje spektrokemijski niz liganada u kojemu se boja mijenja od modre, zelene, žute odnosno bezbojne. Kompleksi s bakrom daju svijetlo plave kristale dok kompleksi s željezom daju kristale ili otopine od svijetlo žuto-smeđih do tamno smeđih nijansi. Krom tako daje komplekse tamno plave boje a nikal komplekse i otopine zelene boje (Slika 3).

[5] Ako centralni ion gradi komplekse s jakim ligandnim poljem, energija prelaska iz više energijske u niže energijske orbitale dolazi s oslobađanjem energije tzv.energija stabiliziranja orbitale. Time se stabilizira kompleks.

[6] Kelatni efekt označava nastajanje kelatnog kompleks. Stabilnost ovakvog kompleksa dolazi zbog zatvorene prstenaste strukture i takav kompleks je često teško topljiv.



***Slika 3**. Prikaz boja kompleksa Fe(III), Cu(II), Cr(III), Co(III) i Ni(II) (plava otopina-Cu(II); roza otopina-Co(III); ljubičasti kristali-Co(III); svijetlo zelena otopina-Ni(II); tamno smeđa otopina-Cr(III); svijetlo smeđa otopina-Fe(III)).*

2.1.3. Magnetska svojstva kompleksnih spojeva

S obzirom na ponašanje tvari u magnetskom polju, tvar se dijeli na onu koje magnetsko polje privlači i na tvar koju magnetsko polje odbija. Određivanje magnetskih svojstava kompleksnih spojeva je uz rendgensku strukturnu analizu, apsorpcijske spektre i mjerenje dipolnog momenta vrlo važno za upoznavanje same strukture određenog kompleksa. Tako npr. kompleks $[Fe(CN)_6]^{3-}$ pokazuje jako paramagnetično svojstvo što upućuje na veći broj nesparenih elektrona. Magnetska svojstva kompleksnih spojeva određujemo mjerenjem njihove magnetske susceptibilnosti [7]. Prema tome tvari mogu biti dijamagnetične i paramagnetične. [2]

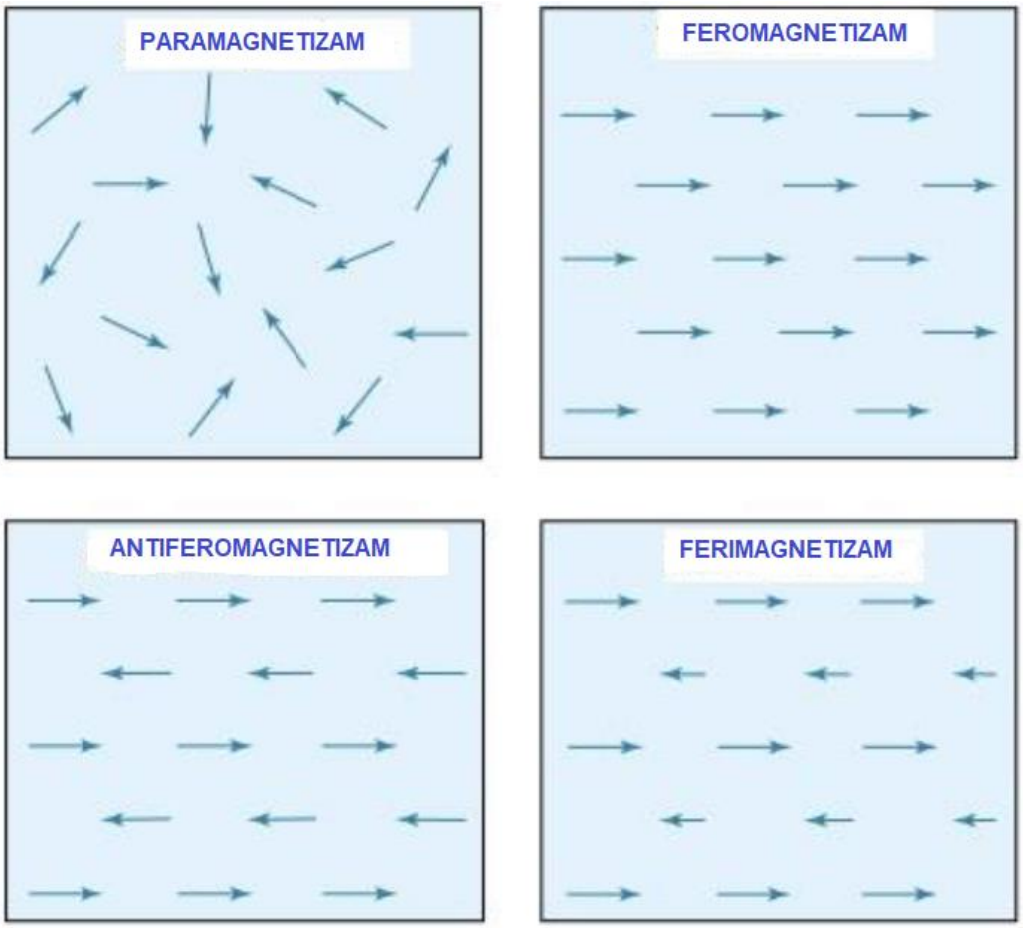
Tvari koje se magnetiziraju suprotno polju jesu dijamagnetične. Budući da u svim atomima kruže elektroni, sve se tvari magnetiziraju suprotno polju te su one dijamagnetične. Dijamagnetizam je opće svojstvo tvari. Dijamagnetični su bakar, srebro i zlato. I

[7]Magnetska suscesibilnost- sposobnost primanja. Stavimo li neku tvar u magnetsko polje, ona propušta silnice magnetskog polja manje nego u vakumu ili jače nego u vakumu.[1]

paramagnetične tvari su dijamagnetične, samo je njihov dijamagnetizam prekriven mnogo većim paramagnetizmom. Kada atomi imaju trajni magnetski moment njihov magnetizam prevladava nad dijamagnetizmom i tvar se magnetizira u smjeru vanjskog polja. Ako određena tvar sadrži trajni atomski magnet kažemo da je tvar magnetski razrijeđena. Takve su tvari mnoge soli i kompleksni spojevi prijelaznih metala. Prema tome, osnovna tri tipa magnetizma po kojima se tvari razlikuju su feromagnetizam, antiferomagnetizam i ferimagnetizam. [1]

Kod feromagnetskih tvari prestankom djelovanja polja, magnetski moment neće pasti na nulu jer takve tvari sadrže u svojoj kristalnoj strukturi spontanu magnetizaciju. Ova pojava naziva se magnetska histereza. Feromagnetično je željezo, kobalt, nikal i njihove slitine. Antiferomagnetske tvari djelovanjem magnetskog polja slažu svoje spinove paralelno i antiparalelno, isti smjer, iznos ali suprotna orijentacija. Prilikom toga magnetski moment se poništava. Primjeri ovog magnetizma su MnO, MnF_2, MnSe, $KNiF_3$ i drugi. Kod ferimagnetizma magnetski spinovise slažu kao i kod antiferomagnetizma no u ovom slučaju oni imaju isti smijer ali suprotni spin i orijentaciju. Glavni predstavnici ovog magnetizma su feriti kao što su $NiFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$, magnetiti Fe_3O_4 i dr.

Ako tvar koja sadrži atome, ione ili molekule s jednom ili više nesparenih elektrona ona je paramagnetična. Takve tvari imaju trajni atomski magnetski moment koji je neovisan o magnetskom momentu drugih okolnih atoma. Paramagnetični su alkalijski metali.[1][5]

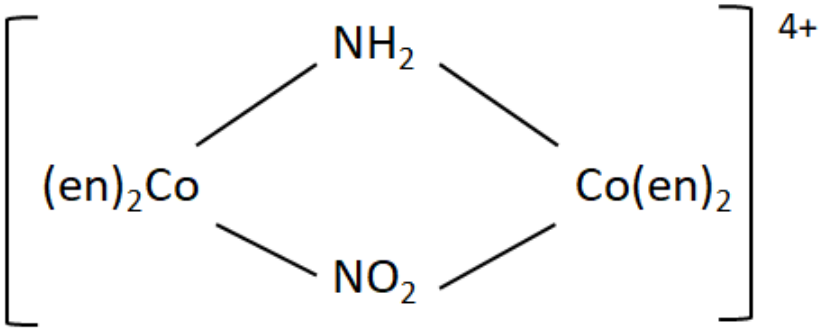


Slika 3. *Prikaz uređenja spinskih momenata primjenom vanjskog magnetskog polja kod paramagnetizma, feromagnetizma, ferimagnetizma i aniferomagnetizma.* [5]

2.2. Polinuklearni kompleksni spojevi

Polinuklearni (heteronuklearni) kompleksi su spojevi koje sadrže dva ili više metalna atoma ili iona u jednoj koordinacijskoj sferi. Dva atoma metala mogu biti vezana direktnim metal-metal vezama, preko vezujućih (mostnih) liganda. Primjer takve strukture imamo kod kobaltovog kompleksnog iona sastava (Slika 4.) pri čemu su dva centralna iona Co^{3+} vezane sa četiri molekule etilendiamina, jednom NH_2^- i jednom NO_2^- skupinom. NH_2^- i NO_2^- služe kao mostovi između dva centralna atoma. U polinuklearnim kompleksima kao mostovi služe i OH^- i O^{2-} te halogeni ioni. Kisikovi ioni su osobito važni u grupi polinuklearnih kompleksa

tzv. "*poli-kiseline*"[8]. Primjer halogenog mosta je kompleks aluminij-klorid gdje slobodni elektronski par klorova atoma u mostu popunjava sekstet aluminijeva atoma u oktet. [2]

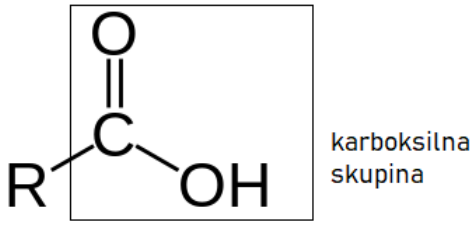


Slika 4. *Prikaz kobaltovog kompleksa.* [2]

2.3. Karboksilne kiseline

Karboksilne kiseline su karbonilni spojevi koji sadrže acilnu grupu vezanu za elektronegativni atom. One predstavljaju najvažnije kiseline u organskoj kemiji te spadaju u prve proučavane spojeve. One se nalaze u mnogim prirodnim materijalima. Karboksilne kiseline sadrže -COOH skupinu kod koje je atom ugljika sp^2 hibridizirani trigonalno planarne strukture (Slika 5).[6][7]

Karboksilne kiseline su jake organske kiseline. Reakcije u kojima sudjeluju karboksilne kiseline su nukleofilna supstitucija, dehidratacija, esterifikacija te mnoge druge.



Slika 5.*Opća struktura karboksilnih kiselina.* [6]

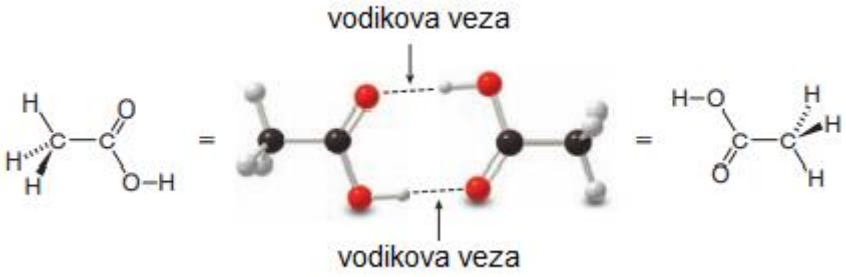
[8]Poli-kiseline označavaju izopoli-kiseline i heteropoli-kiseline i njihove soli. Najvažniji su silikati. [2]

Ovisno o broju karboksilnih skupina, karboksilne kiseline se dijele na monokarboksilne, dikarboksilne, trikarboksilne itd. [8]

2.3.1. Svojstva karboksilnih kiselina

Karboksilne kiseline posjeduju dipol-dipol interakcije jer imaju polarnu C-O i O-H vezu. Također posjeduju i intermolekulsku vodikovu vezu pri čemu je vodikov atom vezan za elektronegativniji kisikov atom. Karboksilne kiseline često postoje kao dimeri, vezani zajedno s dvije intermolekulske vodikove veze između karbonilnog kisika jedne molekule i vodikovog atoma hidroksilne skupine druge molekule (Slika 6). [7]

Karboksilne kiseline su tekuće ili čvrste tvari čija su vrelišta viša od vrelišta ugljikovodika slične molekulske mase. Kiseline s manjim molekulskim masama su topljive u vodi. To svojstvo karboksilnih kiselina posljedica je tvorbe intermolekulskih i intramolekulskih vodikovih veza. Tekuće karboksilne kiseline imaju vrlo oštar, neugodan miris. Karboksilne kiseline s većim molekulskim masama gotovo da nemaju mirisa. [7]



***Slika 6**. Prikaz intermolekulske vodikove veze.* [7]

Vrelište

S povećanjem molarne mase karboksilnih kiselina raste njihovo vrelište. Vrelište karboksilnih kiselina je veće od vrelišta alkohola koji imaju sličnu molarnu masu. Razlog tomu je formacija dimera između dvije kiseline putem snažnih vodikovih veza. Prije samog vrenja kiselina, vodikove veze u dimeru moraju biti pokidane, zbog toga dolazi do povećanja točke vrelišta.[9]

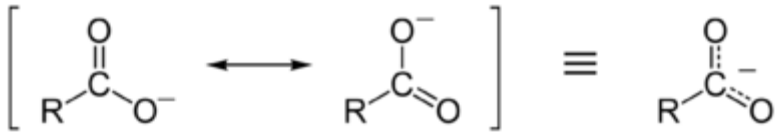
Topljivost

Karboksilne kiseline s manje C atoma su topljive u vodi dok one s većim brojem C atoma nisu topljive. Karboksilne kiseline su polarni spojevi. One sadrže donora (vodik u –COOH) i akceptora (karbonilni kisik u –C=O) vodikove veze. Zbog toga, mogu stvarati vodikove veze s vodom te tako postati topljive u vodi, no, zbog svoje hidrofilne prirode alifatskog lanca karboksilnih kiselina, njegovim povećanjem smanjuje se topljivost. Karboksilne kiseline s većim brojem C atoma topljive su u nepolarnim otapalima poput etera i benzena.

Kiselost

U vodenim otopinama, karboksilne kiseline disociraju na H^+ kation i $RCOO^-$ anion. Negativan naboj na karboksilatnom anionu je delokaliziran između dva atoma kisika i ugljikovog atoma (Slika 7). Zbog toga može se ponašati kao slaba kiselina. [9]

Premda su karboksilne kiseline dovoljno kisele da daju proton vodi, njihove konstante disocijacije su malene. Većina karboksilnih kiselina ima konstantu disocijacije oko 10^{-5}. Prema tome, karboksilne kiseline svrstavamo u slabe kiseline. Kiselost vodenih otopina obično se označava pH vrijednostima, tako octena kiselina ima pH vrijednost 2,4. pH ljestvica primjenjuje se samo za vodene otopine. Većina organskih spojeva je netopljiva u vodi stoga se kao mjera kiselosti uzima pK_a vrijednost. pK_a vrijednost definira se kao negativni logaritam konstante disocijacije kiseline. Manja vrijednost pK_a znači da je spoj bolji donor protona, tj. da je jača kiselina. [7]



Slika7. *Prikaz delokalizacije negativnog naboja, rezonantne strukture karboksilatnog aniona*. [9]

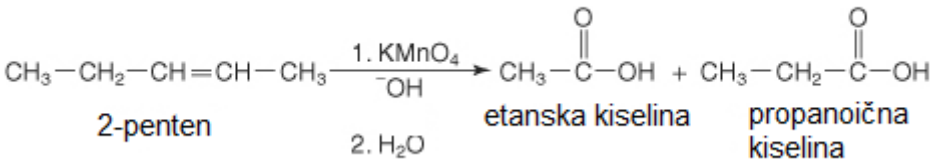
Tablica 1. *Prikaz pKa vrijednosti karboksilnih kiselina.*

p*Ka*	Kemijska formula	Naziv
4,2	C_6H_5COOH	Benzojeva kiselina
3,7	HCOOH	Mravlja kiselina
4,8	CH_3COOH	Octena kiselina
0,65	CCl_3COOH	Trikloroctena kiselina
-0,25	CF_3COOH	Trifloroctena kiselina

2.3.2. Sinteza karboksilnih kiselina

Karboksilne kiseline se mogu dobiti oksidacijom alkana,aldehida i oksidativnim raspadanjem mnogih organskih materijala.[7]

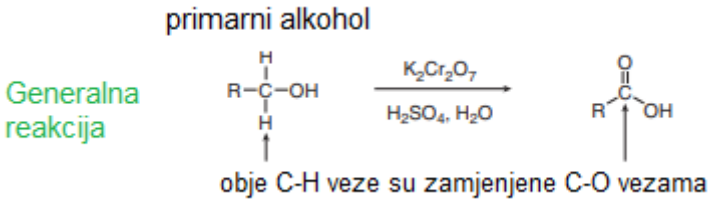
Alkeni su oksidirani do karboksilnih kiselina sa otopinom kalijeva permanganata ili kalijeva dikromata (Slika8).[9]



Slika8. *Reakcija oksidacije alkena do karboksilnih kiselina.* [9]

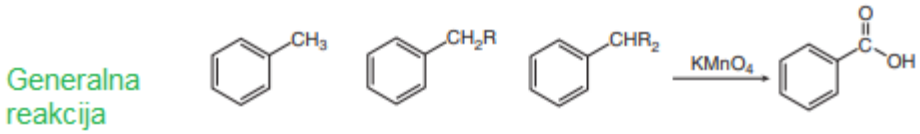
Karboskilne kiseline se mogu dobiti i ozonolizom alkena pri čemu nastaju aldehidi koji se lako daljnjim reakcijama oksidacije prevode u kiseline.

Primarni alkoholi se oksidacijom uz natrijev i kalijev dikromat u prisutnosti H_2O i H_2SO_4 prevode u karboksilne kiseline (Slika 9).



Slika 9. *Reakcija oksidacije primarnih alkohola u karboksilne kiseline.* [7]

Alkil benzoati koji posjeduju barem jednu alkilnu skupinu vezanu na benzenski prsten se oksidiraju uz kalijev permganat do benzojeve kiseline (Slika 10). [7]



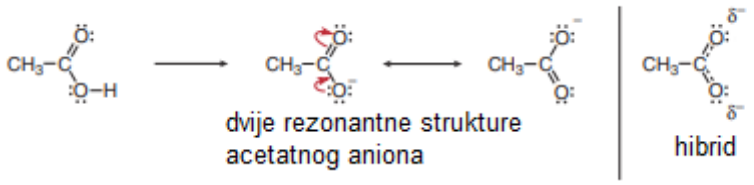
Slika 10. *Reakcija oksidacije alkil benzena.* [7]

2.3.3. Karboksilati

Karboksilati su spojevi koji predstavljaju soli ili estere karboksilnih kiselina. Karboksilatni ion je konjugirana baza karboksilne kiseline te on posjeduje negativan naboj. U karboksilatne soli spadaju acetati, benzoati, formijati te mnogi drugi.

Ioni karboksilata su razni ligandi koji mogu postojati kao ioni suprotnog naboja ili vezani za metal kao monodentantni, kelatni ili premosni ion. [10]

Acetati su najstabilnije konjugirane baze. Acetatni anion posjeduje dvije C-O veze jednake duljine. On je stabiliziran rezonantnim strukturama pri čemu obje strukture daju negativan naboj na kisikov atom (Slika 11).[7]

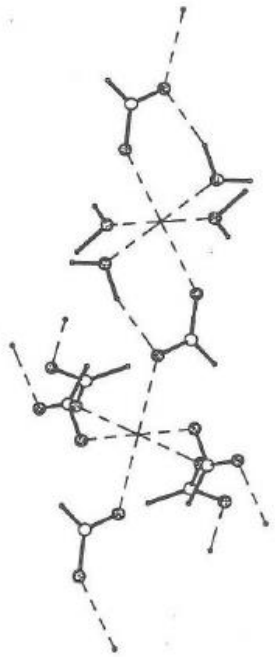


Slika 11. *Prikaz rezonantnih struktura acetatnog aniona.* [7]

Acetatna skupina se često pojavljuje kao premosni ligand koji povezuje dva metalna centra, formirajući metal-metal veze, npr.Cu(II) karboksilati često predstavljaju binuklearne spojeve. Binuklearna struktura Cu(II) acetata određena je još 1950-tih godina. Istraživači Van Niekerk i Schoening istraživali su reakcije acetata s različitim prijelaznim metalima. Prilikom svojih istraživanje otkrili su da cinkov(II) acetat dihidrat formira bidentantne kelate, također, otkrili su da su kobaltov(II) i niklov(II) acetat izostrukturni spojevi koji formiraju monodentantne karboksilate.Oni posjeduju acetatnu skupinu koja sadrži jedan kisikov atom koji formira kratku vezu s metalnim ionom. Također, posjeduju jedan kisikov atomk koji je ostao nevezan. [10]

Nakon toga, Coton i suradnici su proučavali karboksilate kroma(III) prilikom kojih su kod svih spojeva uočene metal-metal veze.

Brojni formijati dvovalentnih prijelaznih metala poput kobalta, nikla, bakra, cinka, željeza i mangana pokazuju izomorfne strukture i izostrukture. Svaki atom metala oktaedarski je koordiniran sa formijatnim ionom kao premosnim ligandom i vodikovom vezom se povezuje s drugom takvom jedinicom. Slika 12 prikazuje navedenu mrežu u strukturi kobaltova formijata. [10]



Slika 12. *Prikaz vezanja kristalne strukture kobaltovogformiijata (tamne kugle- atomi kobalta, svijetle kugle- atomi kisika).* [10]

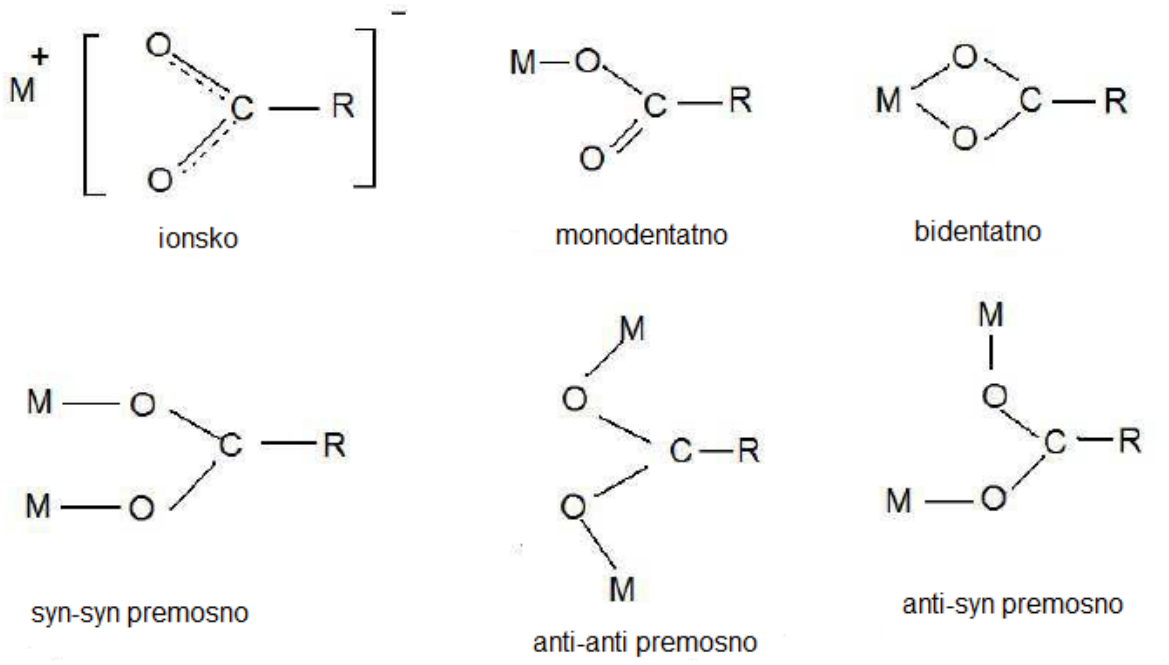
Polinuklearni karboksilati tvore supramolekulske strukture koje pokazuju vrlo zanimljiva magnetska svojstva.

2.3.4. Kompleksni spojevi s karboksilnim kiselinama

S obzirom na broj karboksilnih grupa, postoje mono-, bi- i tri-karboksilne kiseline. Mravlja kiselina i octena kiselina spadaju pod monokarboksilne kiseline dok oksalna, tartarna, malonska, maleinska, fumarna i jantarna kiselina spadaju u dikarboksilne kiseline. Limunska kiselina je trikarboksilna kiselina. Oksalna kiselina je najjednostavnija dikarboksilna kiselina. Metalni oksalat nastaje deprotoniranjem karboksilne skupine i koordiniranjem karboksilatnog aniona na ion metala. Zamjena vodikovog iona jedne ili više karboksilnih skupina sa određenim metalnim kationom nastaje metalni tartarat. [11]

Struktura spojeva i mehanizam vezanja određuju fizikalna svojstva. Generalno, metalni karboksilat nastaje kada metalni atom zamjenjuje vodikov atom karboksilne skupine određene karboksilne kiseline. Karboksilatne skupine se mogu vezati s atomom metala ionskom vezom

na tri načina, monodentantno, bidentantno i polidentantno te raznim premosnim načinima vezanja poput *syn-syn* premosno, *anti-anti* premosno i *anti-syn* premosno. (Slika 13).[11]



Slika 13. *Prikaz načina vezanja metala sa karboksilatnimligandima (M-metalni ion, R-karboksilna kiselina).* [11]

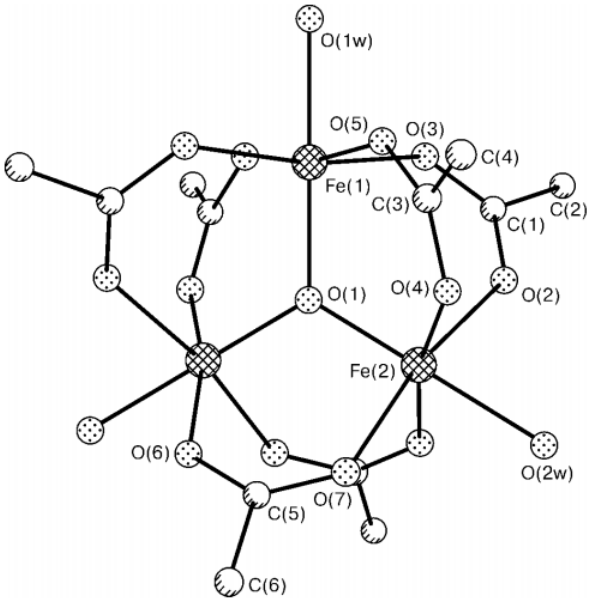
Oksalatni dianion može tvoriti mono-,bi-, tri- i tetra-dentantne koordinacijske strukture što ga čini raznolikim ligandom koji vrlo često stvara premosne polinuklearne komplekse. Ovaj anion može formirati ionske, lančane i slojevite strukture. Stroncijev oksalat kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu, pri čemu se na stroncijev ion oksalat koordinira u obliku iskrivljenog trigonalno prizmatskog poliedra te ima slojevitu strukturu. Kalcijev oksalat dihidrat kristalizira u triklinskom sustavu. Oksalatni kompleksi dvovalentnog željeza, kobalta, nikla i cinka kristaliziraju u monoklinskom sustavu. Metalni kationi i oksalatne grupe formiraju beskonačne lance u kojima se oksalati ponašaju kao tetradentatni ligandi.[10]

Malonska kiselina koja spada u dikarboksilnu kiselinu, sastoji se od dvije karboksilatne skupine odvojene CH_2 skupinom. Tijekom stvaranja spoja dva vodikova atoma, jedan na svakoj od karboksilnih skupina, zamjenjuje se sa metalnim ionom.[10]

2.4. Fe(III) polinuklearni kompleksi s karboksilatima

Željezo predstavlja jedan od najčešćih kemijski elemenata, on je metal smješten u prvoj prijelaznoj skupini sa simbolom Fe, izveden od latinske riječi *ferrum.* Željezo kao takvo posjeduje brojne biološke uloge što ga čini važnim elementom i za biljni i za životinjski svijet, igra ulogu u prijenosu i skladištenju kisika u cirkulacijskom sustavu, sadrže ga brojni enzimi i proteini koji kataliziraju brojne redoks reakcije. Željezo se nalazi u +2 *(d^6)* i +3 *(d^5)* oksidacijskim stanjima u spojevima. Većina Fe(II) kompleksa imaju oktaedarsku, tetraedarsku, planarnu i trigonalno bipiramidalnu geometriju. Fe(III) kompleksi mogu biti nisko spinski ili visoko spinski najčešće s oktaedarskom geometrijom. [12]

Željezov(III) acetat, molekulske formule $[Fe_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3][AuCl_4]\cdot 6H_2O$ primjer je polinuklearnog spoja u kojemu željezo ima oksidacijsko stanje 3+. Ovaj spoj pokazuje tipičnu trinuklearnu strukturu željezova(III) kompleksa. Svaki atom željeza je koordiniran s četiri kisikova atoma i četiri karboksilne skupine. Molekule vode su koordinirane u *trans* položaju kompleksa (Slika 14).[13]



Slika 14*.Prikaz strukture kompleksnog spoja Fe(III).* [13]

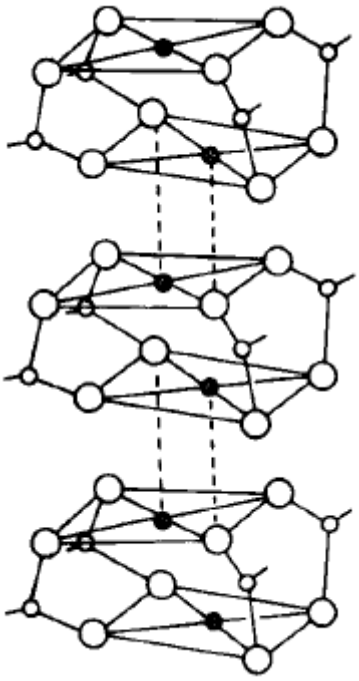
2.5. Cu(II) polinuklearni kompleksi skarboksilatima

Bakar predstavlja esencijalni nutrijent za više biljke i životinje. Također, bakar predstavlja funkcionalnu komponentu brojnih esencijalnih enzima, njegova sposobnost da lako prihvaća i donira elektronske parove sudjeluje u brojnim redoks reakcijama te u reakcijama slobodnih radikala. Cu^{2+} predstavlja ion bakra s pozitivnim nabojem. To je dvovalentni metalni kation. [14]

Cu^{2+} ioni formiraju velik broj polinuklearnih struktura sa karboksilatnim grupama. Jedan od najpoznatijih predstavnika takve strukture je bakrov(II) acetat dihidrat.

Najvažniji dio strukture bakar(II) acetata je blizina dva bakrova iona (~2,615 Å) koji pokazuje nešto dužu vezu nego u metalnom bakru (2,56 Å). Svaki atom bakra je pomjeren iz ravnine s četiri kisikova atoma prema molekulama vode. Četiri acetatne grupe su sve planarne sa vrijednostima duljine veza i kutevima uobičajenim za Cu-O vezu u kompleksnim spojevima.[14]

Također, bakrov(II) propionat hidrat i bakrov(II) butirat imaju dimerne strukture koji su povezani Cu-O interakcijama u iznosu od 2.28 Å. U kristalnu strukturu slažu se u obliku *cik-cak* lanca (Slika 15).



Slika 15. *Prikaz cik-cak strukture polimernih dimera bakrov(II) propionata i butirata*

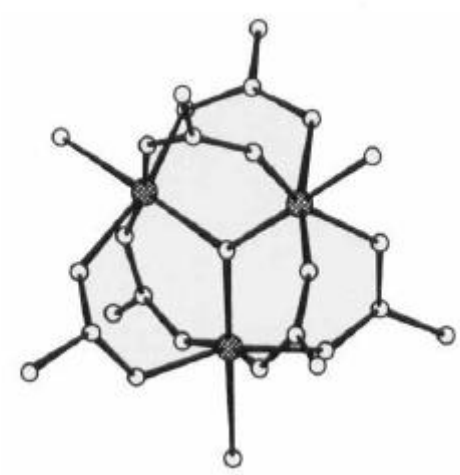
(veliki prozirni krugovi prikazuju bakrove atome; mali crni krugovi prikazuju ugljikove atome). [15]

2.6. Cr(III) polinuklearni kompleksi s karboksilatima

Krom je jedan od manje rasprostanjenih elemenata. U Zemljinoj koriga ima oko 0,03%. Metalni krom je jako tvrd, srebrno bijele boje s plavkastim odsjajem. Kao element vrlo je otporan prema kiselinama. Ne otapa se ni u HNO_3 ni u zlatotopci. Bolje se otapa u razrijeđenoj klorovodičnoj i sulfatnoj kiselini, to otapanje se može poboljšati ako se upotrebljava vruća klorovodična i vruća koncentrirana sulfatna kiselina. Ovo svojstvo krom posjeduje zahvaljujući pasivnom stanju koje se lako stvara na njegovoj površini. Zbog tih osobina krom se koristi kao prevlaka na drugim metalima da bi se oni zaštitili od korozije te da bi materijali dobili tzv. kromirani izgled.[15]

Ovom oksidacijskom stupnju kroma pripadaju i mnogi kompleksni spojevi. Svi ti spojevi imaju koordinacijski broj 6 i oktaedarsku prostornu strukturu koja je posljedica d^2sp^3 hibridizacije. Zbog nesparenih elektrona svi kompleksni spojevi Cr^{3+} pokazuju paramagnetizam te posjeduju karakterističnu obojenost.[15]

Polinuklearni kompleksi su česti kod kationa trovalentnih metala te najčešće stvaraju trinuklearne klastere. Polinuklearni kompleksi sa tri metalna centra imaju opću formulu $[M_3L_3O(RCOO)_6]^+$. Kisikov atom smješten je u centru trinuklearnog metalnog centra, dok dvije karboksilatne skupine premošćuju dva metalna kationa a monodentatni ligand je koordiniran na svaki od metalnih atoma pri čemu nastaje oktaedarska koordinacija oko svakog metalnog centra (Slika 15).[16]



***Slika 16**. Prikaz strukture polinuklearnihkarboksilatnih kompleksa generalne formule $[M_3L_3O(RCOO)_6]^+$ (tamni krugovi predstavljaju atome metala; svijetli mali krugovi označavaju kisikove atome).* [16]

Neki klasteri su istraživani jer predstavljaju građevne jedinice polinuklearnih jezgri proteina. Među takve klastere spadaju i Cr(III) polinuklearni kompleksi, značajni za biološku aktivnost nekih enzima. Većina Cr(III) karboksilatnih kompleksa su pripremljeni složenimsintetskim postupcima koji su rezultirali nastankom nepoznatih krutina ili tekućina. S druge strane, Fe(III) karboksilatni kompleksi su pripremljeni reakcijom Fe(III) soli s odgovarajućim natrijevim karboksilatima metodama otopinske kemije pri čemu nastaju amorfne krutine. [17]

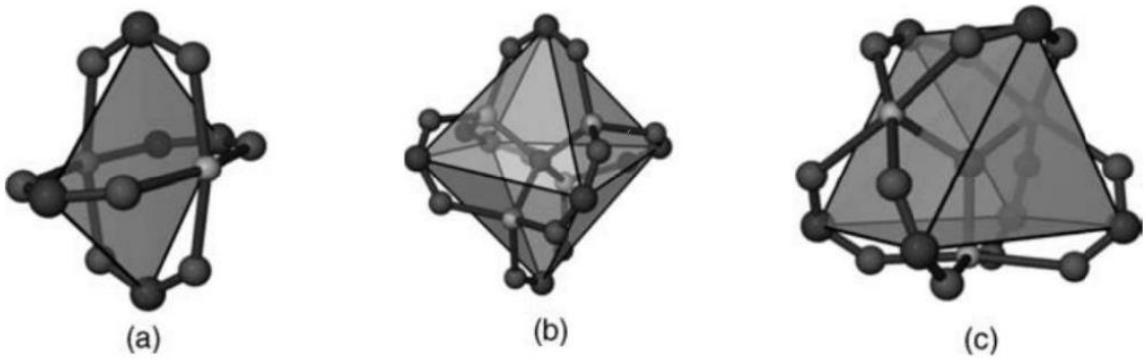
2.7. MOF i polinuklearni kompleksi

Metalo-organska mreža (eng. *Metal-organic framework*, MOF) predstavlja koordinacijsku mrežu s organskim ligandima pri čemu koordinacijska mreža može posjedovati potencijalne šupljine. Te šupljine podložne su modifikacijama koje se mogu provesti promjenom temperature, tlaka ili nekog drugog parametra. Ove modifikacije uzrokuju promjenu poroznosti i afiniteta prema gostu. Sama funkcija MOF-a ovisi o interakcijama metalnog i organskog dijela. MOF može poslužiti kao katalizator, kemijski senzor, spremnik plinova i tekućina te kao sredstvo za odvajanje sastojaka iz smjese. Metalo-organske mreže našlesu svoju primjenu i u anorganskoj i organskoj katalizi pri kojojdaju produkte s velikim iskorištenjem, a brzina reakcije je povećana u odnosu na druge katalizatore. [18]

Poljem anorganskih MOF materijala dominiraju aluminosilikati i fosfati te metalni karboksilati u koje spadaju mono- i dikarboksilati prijelaznih metala. Neki od karboksilata posjeduju povećanu apsorpciju plinova i dobra magnetska svojstva. Dikarboksilati i slične vrste imaju važnu ulogu pri stvaranju novih struktura jer stvaraju porozne hibridne strukture. U nekim strukturama, dikarboksilati predstavljaju poveznicu između anorganskih jedinica, kao što npr. kadmijev oksalat posjeduje strukturu u kojoj postoji veza između alkalijskog metala i halida.[19]

2.7.1. StrukturaMOF-ova

Struktura MOF-ova određena je samom prirodom metala i liganda. Priroda liganda utječe na koordinaciju metalnog atoma. Kationi metala *d*-bloka formiraju oktaedarsku koordinaciju. Pri koordiniranju mreže potrebno je objasniti pojam sekundarna građevna jedinica (eng. *Secondary building unit*, SBU) koji označava mjesto grananja metalnog centra ili metalnog koordinacijskog klastera. Primjeri SBU jedinki prikazane su slikom 17.



Slika 17. *Prikaz SBU jedinki u smislu koordinacije metalnih atoma;*
(a) paddlewheel struktura, (b) oktaedarska struktura, (c) oblik trigonke prizme. [18]

Ligande možemo podijeliti s obzirom vezanja na SBU, pa tako ako je ligand usmjeren prema SBU ligand je konvergentan. Ovakvi ligandi umanjuju broj premošćivanja jer su koordinacijska mjesta zasićena nepremoštavajućim ligandima.

Ako je ligand usmjeren prema drugom SBU, onda je ligand divergentan te ovakvi ligandi omogučuju stvaranje 3D mreža, odnosno MOF-ova.[18]

2.7.2. Sinteze MOF-ova

MOF-ovi se uglavnom sintetiziraju u jednom koraku pri čemu se reaktanti i otapalo dodaju u reakcijsku smjesu. Sama reakcija se dalje odvija bez dodavanja reaktanata, dobivaju se produkti visoke čistoće što upućuje na pouzdanost i ekonomičnost same sinteze. Također, MOF-ovi se mogu dobiti mehanokemijskom sintezom pri kojoj se reakcija odvija u jednom koraku te nije potreban dodatak otapala. Nakon sinteze često je potrebno aktivirati MOF, tj. potrebno je ukloniti otapalo iz šupljina mreže. To uklanjanje većinom se radi ispiranjem s

suhim otapalom. Produkt se nakon sinteze i pročišćavanja suši pri niskom tlaku i povišenom temperaturom.[18]

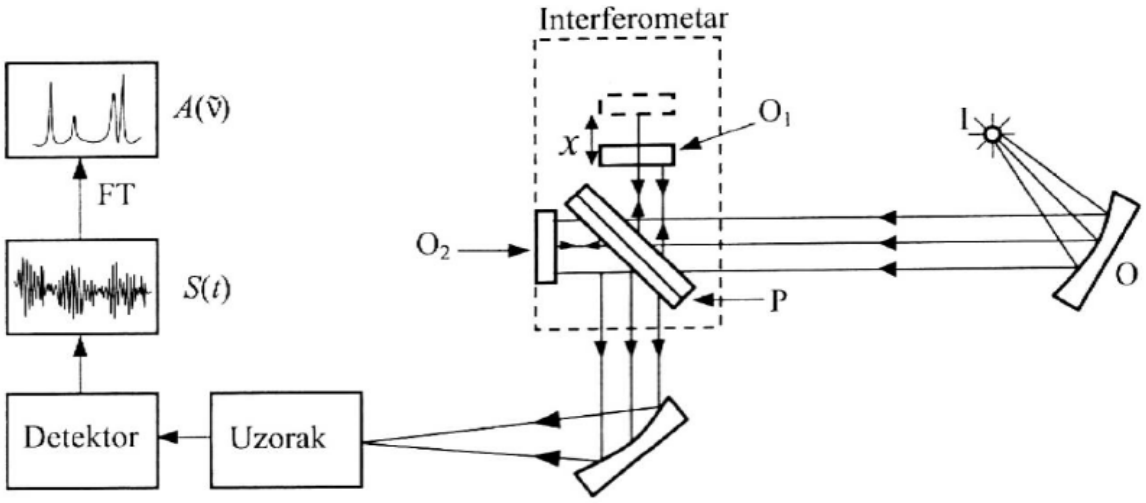
Nova i zanimljiva ideja u željezovim karboksilatnim spojevima je umetanje neutralne molekule, poput heksamina ili guanidina, u sustav, pri čemu se promatraju inter(intra) molekulske interakcije te magnetna svojstava koja su vrlo zanimljiva za ovakve vrste spojeva.

2.8. FT-IR i TG analiza

FT-IR spektroskopija predstavlja IR spektroskopiju s Fourierovim transformacijama, analitičku tehniku koja služi za identifikaciju organskih i anorganskih materijala. Ova tehnika mjeri apsorpciju IR zračenja uzorka materijala. Kada je materijal podvrgnut IR zračenju, apsorbirano IR zračenje pobuđuje molekule u više energetsko stanje. Valna duljina apsorbirana određenim molekulama je funkcija razlike u energiji između osnovnog i pobuđenog stanja. Valna duljina koja je apsorbirana karakteristična je za molekulsku strukturu ispitivanog materijala. [20]

FT-IR spektrometar koristi interferometar koji podešava valnu duljinu iz širokog spektra izvora IRzračenja. Detektor mjeri intenzitet transmitiranih ili reflektiranih zraka kao funkciju njegove valne duljine. Dobiveni signal naziva se interferogram, koji je potrebno analizirati pomoću računala koristeći Fourierove transformacije. Apsorpcija IR zračenja prati Beer-Lambert-ov zakon, što zapravo čini FT-IR tehniku kvantitativnom tehnikom. Beer-Lambertov zakon glasi $A = \varepsilon bc$, pri čemu A označava apsorpciju, ε molarni apsorpcijski koeficijent, b debljinu uzorka i c koncentraciju uzorka. Shematski prikaz FT-IR spektrofotometra prikazan je slikom 18. [21]

FT-IR spektroskopija je brza, ekonomična, lagana tehnika. Moderni instrumenti imaju visoku osjetljivost, veliku brzinu skupljanja podataka, spektralnu preciznost i obnovljivost.[21]



***Slika 18**.Shematski prikaz FTIR spektrofotometra*. [22]

Termogravimetrijska analiza (TG analiza) je metoda kojom se promjene u svojstvima tvari mjere kao funkcije povećanja temperature ili kao funkcija vremena. Ona daje podatke o fizikalnim pojavama kao što su isparavanje, apsorpcija, desorpcija ili sublimacija te podatke o kemijskim pojavama kao što su kemisorpcija, dehidratacija, razgradnja i mnoge druge. Također, TG analiza se može koristiti kako bi se odredila svojstva tvari koja su pokazala gubitak ili dobitak mase tijekom neke reakcije.[22]

TG analiza se primjenjuje kod ispitivanja mehanizama i reakcijske kinetike razgradnje neke tvari, kod određivanja organskih sastojaka u uzorku te kod određivanja anorganskih sastojaka u uzorku. Samo mjerenje se provodi u struji zraka, čistog kisika, dušika ili helija.

Pri TG analizi metalnih kompleksau krajnjem koraku analize najčešće dolazi do nastanka metalnih oksida ili elementarnih metala. [22]

TG analiza može dati podatke o toplinskom kapacitetu, koeficijentu termalne ekspanzije, promjeni mase i o entalpiji. Instrumenti za TG analizu mogu se podijeliti u dvije skupine: instrumente s vertikalno postavljenom vagom i instrumente s horizontalno postavljenom vagom.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Miješanje vodenih otopina pri sobnoj temperaturi

Pripremaotopina metalnih soli za pojedinačne komplekse:

Metalna sol $CuNO_3 \cdot 3H_2O$:

c (metalna sol) = 0,5 mol/L

n (metalna sol) 2 mmol

V (metalna sol) = ?

V (metalna sol) = $\frac{n}{c} = \frac{2\ mmol}{0{,}5\ mol/L} = 4 \cdot 10^{-3}$ =4mL

Metalna sol $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$:

c (metalna sol)= 0,5 mol/L

n (metalna sol) = 2mmol

V (metalna sol)=?

V (metalna sol)= $\frac{n}{c} = \frac{2\ mmol}{0{,}5\ mol/L}$ = 4mL

Metalna sol $CrCl_3 \cdot 6H_2O$:

c (metalna sol) = 0,5 mol/L

n (metalna sol) = 2mmol

V (metalna sol)= ?

V (metalna sol) = $\frac{n}{c} = \frac{2\ mmol}{0{,}5\ mol/L}$ = 4mL

Priprema otopina gvanidina i heksamina:

Otopina gvanidina:

c (gvanidin) = 0,5 mol/L

n (gvanidin) = 1 mmol

V (gvanidin)=?

V (gvanidin) = $\frac{n}{c} = \frac{1\ mmol}{0{,}5\ mol/L}$ = 2mL

Otopina heksamina:

c (heksamin)= 0,5 mol/L

n (heksamin) = 1mmol

V (heksamin) = $\frac{n}{c} = \frac{1mmol}{0{,}5\ mol/L}$ = 2mL

U *tablici 2.* prikazani su korišteni reagensi za svaku sintezu kompleksa

Tablica 2*.Reagensi za sintezu kompleksa.*

	Kompleks Cu(II)	**Kompleks Fe(III)**	**Kompleks Cr(III)**
Ligand	BK	OK	BK
Templat	GUA	HEX	HEX/GUA
Metalna sol	$CuNO_3 \cdot 3H_20$	$Fe_3NO_3 \cdot 9H_2O$	$CrCl_3 \cdot 6H_2O$
Otapalo	H_2O/EtOH	H_2O/EtOH	EtOH/ANL

Oznake: BK – benzojeva kiselina, GUA – gvanidin, HEX – heksamin, OK – octena kiselina,

EtOH – etanol, ANL - acetonitril

*Sve serije sinteza napravljene su sa vodom i sa etanolom zbog loše topljivosti benzojeve kiseline u vodi, kao otapalo se također koristio i acetonitril u seriji sinteza sa kompleksom Cr(III).

- Sinteza Cu(II) kompleksa

0,488g benzojeve kiseline otopljeno je u 13mL vode. Kada se benzojeva kiselina potpuno otopila u reakcijsku smjesu dodano je 4mL metalne soli ($CuNO_3 \cdot 3H_2O$, c=0,5mol/L) te 2mL gvanidina (*c*=0,5mol/L). Dobivena je svijetlo plava otopina s talogom. Poslije filtriranja otopine snimljen je FT-IR dobivenih kristala, a matičnica je ostavljena za daljnju kristalizaciju.

Masa dobivenih kristala je 0,485g.

Sinteza je ponovljena s etanolom kao otapala.

0,488g benzojeve kiseline (*c*=0,5 mol/L) otopljeno je u 13mL etanola. Kada se benzojeva kiselina potpuno otopila u reakcijsku smjesu je dodano 4mL metalne soli ($CuNO_3 \cdot 3H_2O$, *c*=0,5mol/L) te 2mL gvanidina(*c*=0,5mol/L). Dobiveni kristali su bolji i veći te nema u tolikoj mjeri kristalizacije benzojeve kiseline.

- Sinteza Fe(III) kompleksa

0,488g benzojeve kiseline (*c*=0,5 mol/L) otopljeno je u 13mL vode. Kada se benzojeva kiselina potpuno otopila u reakcijsku smjesu je dodano 4mL metalne soli ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, *c*=0,5mol/L) te 2mL heksamina (*c*=0,5mol/L). Poslije filtriranja otopine snimljen je FT-IR dobivenih kristala, a matičnica je ostavljena za daljnju kristalizaciju.

Masa dobivenih kristala iznosila je 0,580g.

Sinteza je ponovljena s etanolom kao otapalom.

0,488g benzojeve kiseline (*c*=0,5 mol/L) otopljeno je u 13mL etanola. Kada se benzojeva kiselina potpuno otopila u reakcijsku smjesu je dodano 4mL metalne soli ($CuNO_3 \cdot 3H_2O$, *c*=0,5mol/L) te 2mL heksamina (*c*=0,5mol/L).

- Sinteza Cr(III) kompleksa

0,488g benzojeve kiseline (*c*=0,5 mol/L) otopljeno je u 13mL vode. Kada se benzojeva kiselina potpuno otopila u reakcijsku smjesu je dodano 4mL metalne soli ($CrCl_3 \cdot 6H_2O$, *c*=0,5mol/L) te 2mL heksamina (*c*=0,5mol/L).

Sintezom Cr(III) kompleksa s odgovarajući otapalima i templatima nisu dobiveni čisti jedinični kristali.

Sinteze su ponovljene s etanolom i acetonitrilom kao otapalom.

0,488g benzojeve kiseline (*c*=0,5 mol/L) otopljeno je u 13mL etanola. Kada se benzojeva kiselina potpuno otopila u reakcijsku smjesu je dodano 4mL metalne soli ($CrCl_3 \cdot 6H_2O$, *c*=0,5mol/L) te 2mL heksamina (*c*=0,5mol/L).

0,488g benzojeve kiseline (*c*=0,5 mol/L) otopljeno je u 13mL acetonitrila. Kada se benzojeva kiselina potpuno otopila u reakcijsku smjesu je dodano 4mL metalne soli ($CrCl_3 \cdot 6H_2O$, *c*=0,5mol/L) te 2mL heksamina (*c*=0,5mol/L).

Također, sinteza je ponovljena s gvanidinom kao templatom u otopini metalne soli, otapala (vode, etanola, acetonitrila) i benzojeve kiseline.

0,488g benzojeve kiseline (*c*=0,5 mol/L) otopljeno je u 13mL vode. Kada se benzojeva kiselina potpuno otopila u reakcijsku smjesu je dodano 4mL metalne soli ($CrCl_3 \cdot 6H_2O$, *c*=0,5mol/L) te 2mL gvanidina (*c*=0,5mol/L).

0,488g benzojeve kiseline (*c*=0,5 mol/L) otopljeno je u 13mL etanola. Kada se benzojeva kiselina potpuno otopila u reakcijsku smjesu je dodano 4mL metalne soli ($CrCl_3 \cdot 6H_2O$, *c*=0,5mol/L) te 2mL gvanidina (*c*=0,5mol/L).

0,488g benzojeve kiseline (*c*=0,5 mol/L) otopljeno je u 13mL acetonitrila. Kada se benzojeva kiselina potpuno otopila u reakcijsku smjesu je dodano 4mL metalne soli ($CrCl_3 \cdot 6H_2O$, *c*=0,5mol/L) te 2mL gvanidina (*c*=0,5mol/L).

3.2. Hidrotermalna sinteza (autoklav)

Uz metodu miješanja vodenihotopina napravljena je i hidrotermalna sinteza autoklavom.

Postupak:

0,244g benzojeve kiseline otopljeno je u 13mL vode. Nakon otapanja dodano je 1mL heksamina ili gvanidina i 2mL metalne soli te nadopunjeno vodom do 23mL. Autoklavi su stavljeni na grijanje 120°C, 48 sati. Nakon toga hlađeni su 24 sata na 50°C te 24 sata na sobnoj temperaturi.

Radi boljeg nastanka jediničnih kristala postupak je ponovljen s pet puta manjim količina i pri istim uvjetima. 0,0048g benzojeve kiseline otopljeno je u 13mLvode. Nakon otapanja dodano je 0,4 mL odgovarajuće metalne soli, 0,2mL heksamina ili gvanidina te nadopunjeno vodom do 30mL.

3.3. Instrumentalne metode

Termička ispitivanja priređenih spojeva provedena su na simultanom TGA-DSC uređaju, TGA/DSC 1 model, MettlerToledo. Uzorci su ispitivani ispitani u reaktivnoj struji kisika s protokom kisika. Ispitivanja su provedena u temperaturnom području od 25 °C do 550 °C s korakom snimanja od 10 °C/min te brzinom protoka plina od 200 cm^3 u minuti. Dobiveni rezultati obrađeni su pomoću računalnog programa STARe Software 10.0. IR spektri priređenih spojeva snimljeni su pomoću Shimadzu FT-IR 8400S spektrometra u valnom području od 400 cm^{-1} do 4000 cm^{-1}, tehnikom KBr pastile. Otprilike 3 mg uzorka pomiješano je sa 100 mg KBr te su preneseni u čašu za uzorke. Za prikupljanje i obradu podataka korišten je računalni program IR Solution 1.30. Difrakcijski eksperimenti provedeni su na Oxford Diffraction Super Nova CCD difraktometru na Faculty of Chemistry and Chemical Technology, University of Ljubljana.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. CuGUABK

Spoj kratice CuGUABK dobiven je miješanjem vodenih otopina odgovarajućih reaktanata u određenim stehiometrijskim omjerima. Dobiveni su kristali pogodni za rentgensku strukturnu analizu.

***Tablica 3**. Kristalografski podatci za CuGUABK.*

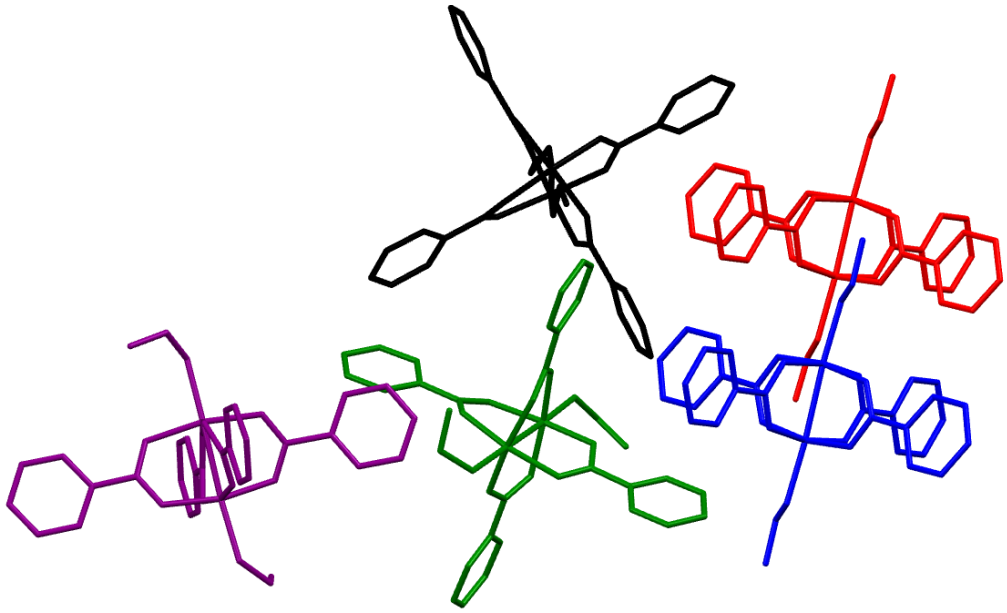
Spoj	**CuGUABK**
Empirijska formula	$C_{128}H_{126}Cu_8O_{40}$
Molarna masa	2812.77
Kristalni sustav	triklinski
Prostorna grupa	P-1
a/Å	13.1366(5)
b/Å	21.9445(8)
c/Å	23.6970(9)
α/°	66.185(3)
β/°	82.017(3)
γ/°	89.993(3)
Volumen/Å^3	6177.2(4)
Z	2
ρ_{calc}/g/cm^3	1.5121

Kompleksni spoj CuGUABK kristalizira u triklinskom sustavu, prostornoj grupi P-1, Z=2. Osnovni podatci o strukturi dani su u ***Tablici 3***., a molekulska građa prikazana je slikom 20.

Spoj možemo svrstati u grupu binuklearnih bakrovih(II) karboksilata u kojima karboksilatni anion ima ulogu premosnog liganda. Spoj ima „*paddle wheel*“ strukturu tipičnu za bakrove(II) karboksilatne komplekse (primjerice acetate). Asimetrična jedinka spoja se sastoji od čak 5 istovjetnih diskretnih molekula bakrova(II) benzoata formule $[Cu_2(\mu\text{-}BK)_4(EtOH)_2]$ (BA-benzoatni anion; EtOH-molekula etanola) (Slika 19).

Pojedine molekule kompleksnog spoja građene su od dva iona bakra, četiri benzoatna aniona te dvije molekule etanola (Slika 20). Koordinacijska geometrija oko bakrovih iona je oktaedarska. Bazu oktaedra čine premosni benzoatni anioni dok se na osnim položajima nalaze molekula etanola i susjedni bakrov kation. Udaljenosti Cu-Cu prikazane su u ***Tablici 4***.

Prikazane udaljenosti približno su jednake te odgovaraju udaljenostima atoma bakra u elementarnom bakru što upućuje na moguće metal-metal interakcije u kompleksu.

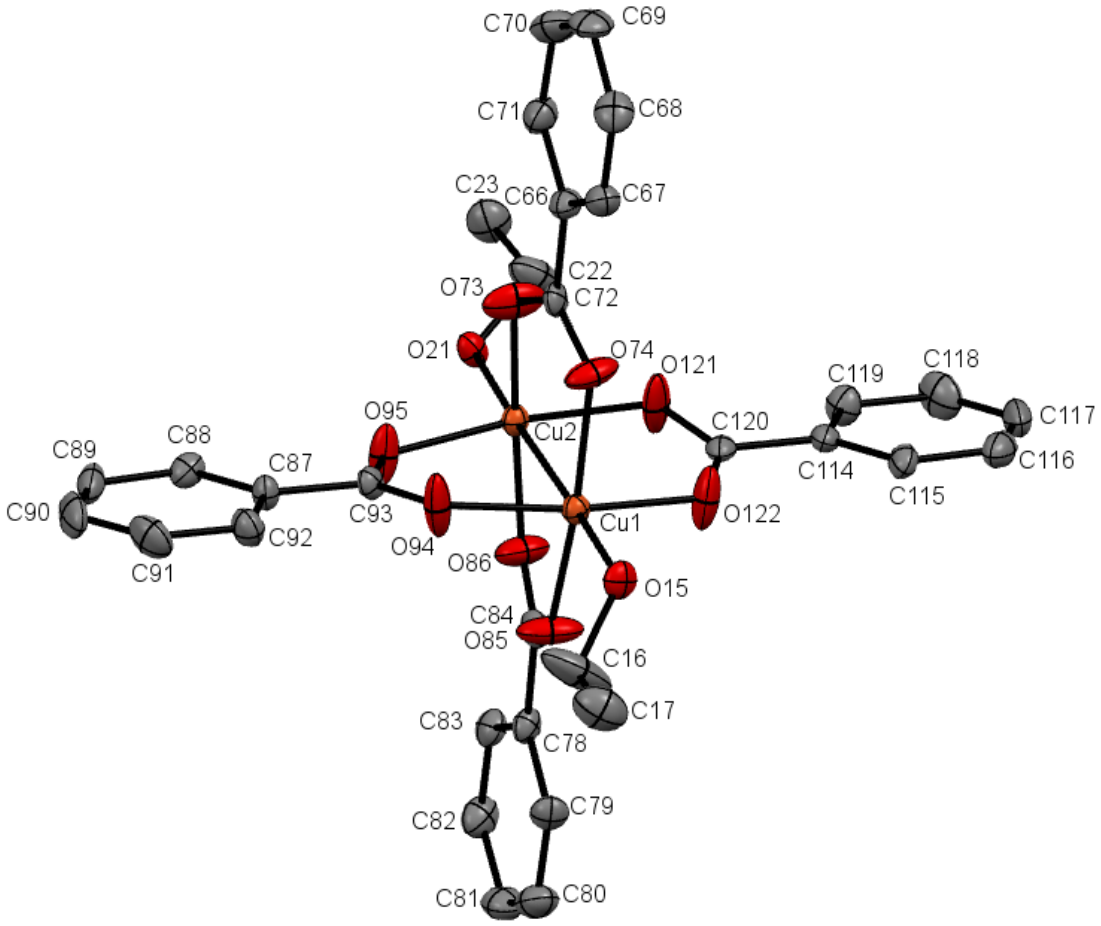


Slika 19. *Prikaz asimetrične jedinke spoja CuGUABK.*
(Diskretne molekule [Cu_2(μ-BK)$_4$(EtOH)$_2$] obilježene su različitim bojama te su vodikovi atomi uklonjeni radi jasnoće prikaza).

Tablica 4. *Cu-Cu udaljenosti u [Cu_2(BK)$_4$(EtOH)$_2$] molekulama, u Å.*

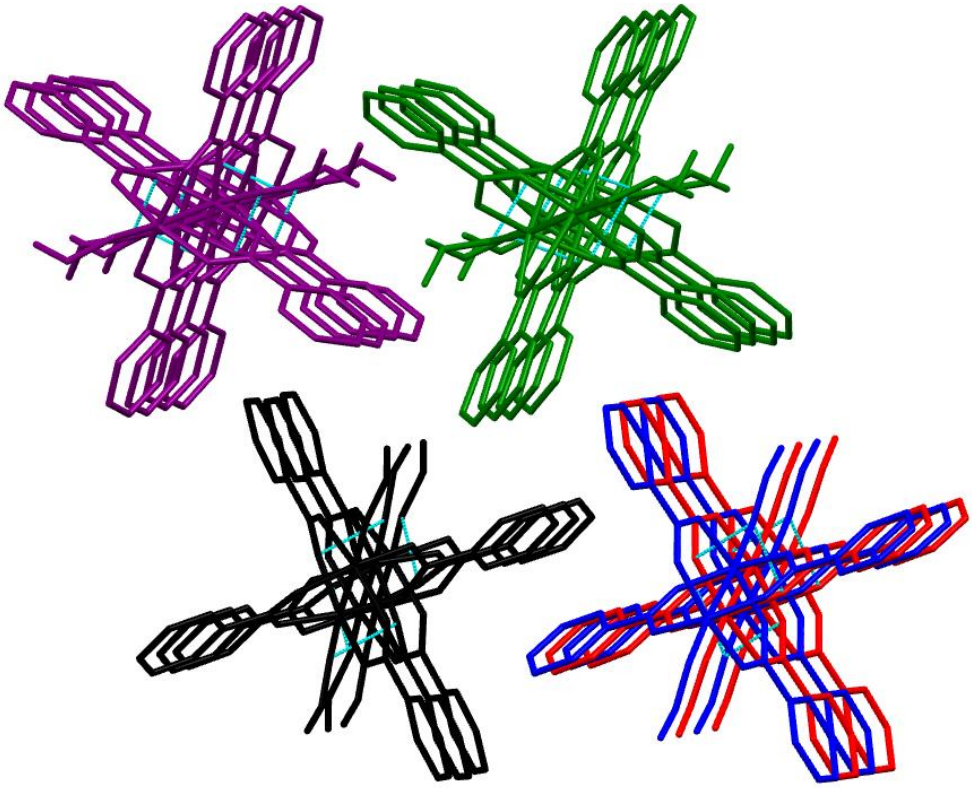
Atom	Atom	Udaljenosti
Cu1	Cu2	2.5751(9)
Cu3	Cu3(1)	2.5765(14)
Cu4	Cu6	2.5792(9)
Cu5	Cu5(2)	2.5752(14)
Cu7	Cu8	2.5794(9)

(1)-X,1-Y,-Z; (2) 1-X,1-Y,-Z

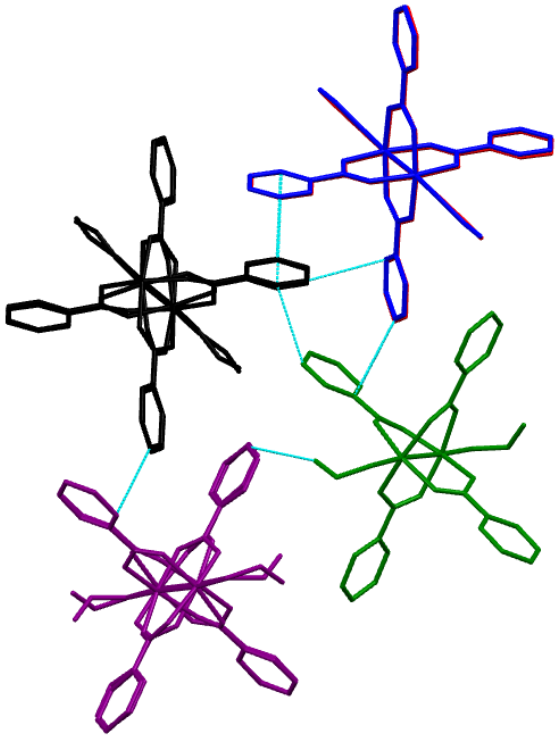


Slika 20. *Reprezentativni prikaz molekulske strukture CuGUABK (zelena molekula na slici 19.).*

U kristalnom stanju diskretne molekule $[Cu_2(BK)_4(EtOH)_2]$ primarno se povezuju putem O–H···O vodikovih veza. Plavo i crveno obilježene molekule na slici 21, povezuju se putem O–H···O vodikovih veza u beskonačne lance približno duž osi *a*. Zelene molekule na slici 20, povezuju se također O–H···O vodikovim vezama duž osi u lance. Crne i ljubičaste molekule povezuju se vrlo sličnim vodikovim vezama kao prethodno opisane molekule te također tvore lančaste supramolekulske strukture. Ključnu ulogu u povezivanju molekula u lančaste strukture ima koordinirana molekula etanola čija OH skupina sudjeluje u stvaranju svih navedenih vodikovih veza. Tako formirani supramolekulski lanci međusobno su povezani sa susjednim lancima čitavim nizom različitih C–H···O i C–H···C interakcija benzoatnih aniona i alkilnog lanca molekule etanola. Povezivanje u lance diskretnih molekula prikazano je slikom 21 i slikom 22.

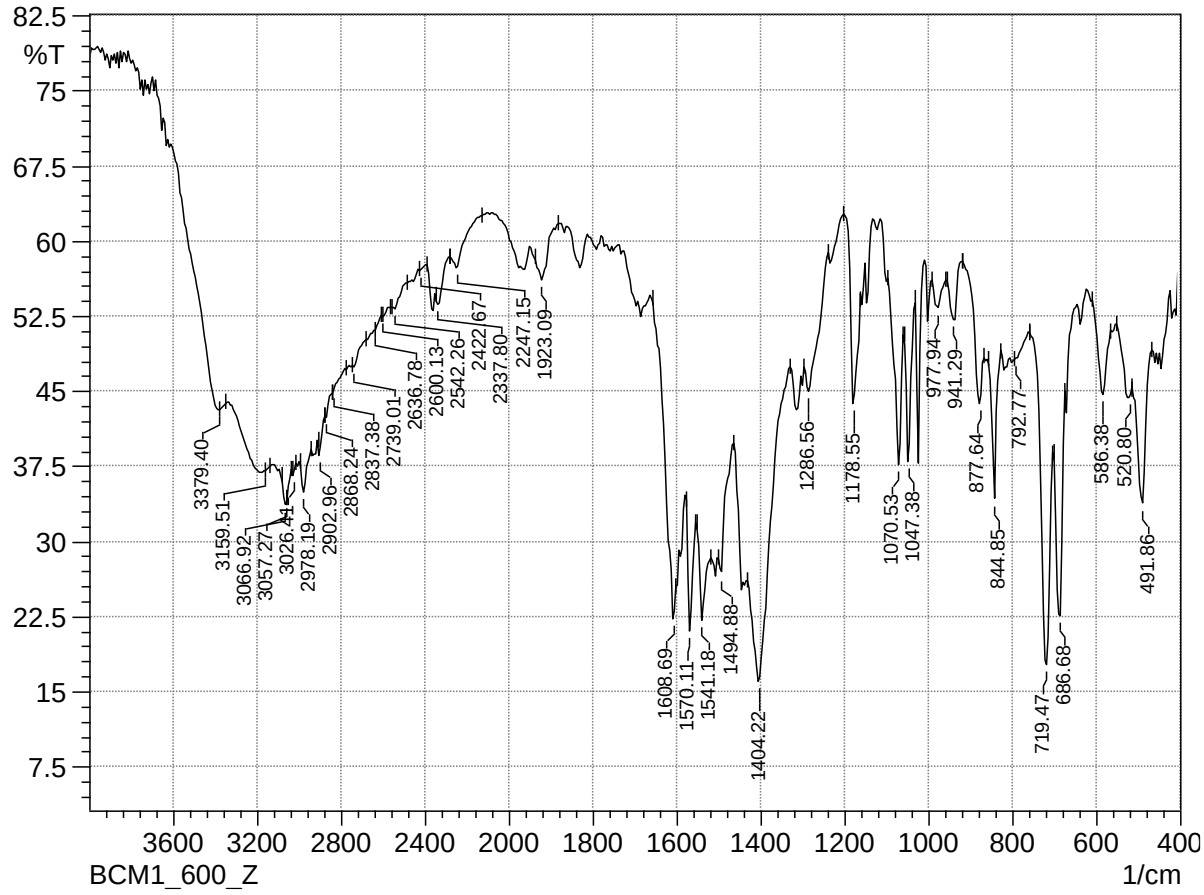


Slika 21. *Prikaz povezivanja diskretnih molekula [Cu_2(μ-BA)$_4$($EtOH)_2$] putem O–H···O vodikovih veza (plave iscrtkane linije) u supramolekulske lance.*

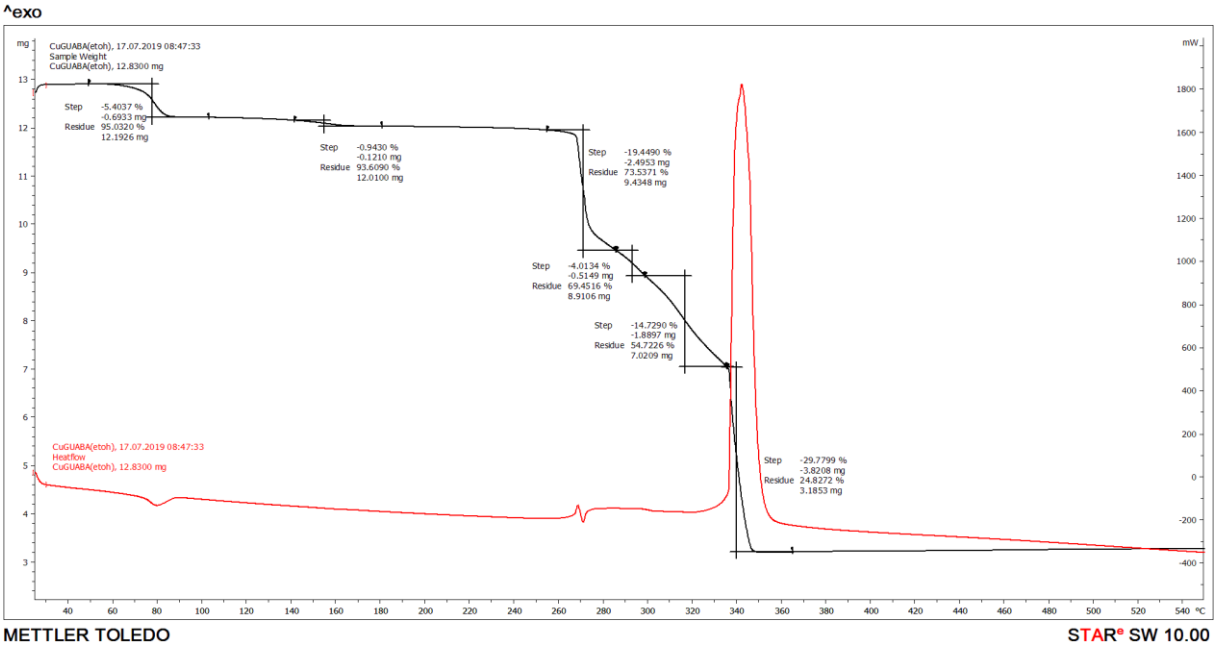


Slika 22.*Primjer povezivanja supramolekulskih lanaca [Cu_2(μ-BA)$_4$($EtOH)_2$] putem C–H···C interakcija.*

U IR spektru CuGUABK kompleksa s benzojevom kiselinom možemo vidjeti antisimetrične vibracije karboksilne skupine na 1541cm^{-1} i simetrične vibracije na 1404cm^{-1}. Razlika između asimetričnog i simetričnog istezanja iznosi Δ=137cm^{-1} što upućuje na premosni način povezivanja (Slika 23).



***Slika 23**. FTIR spektar kompleksa CuGUABK.*



***Slika 24**. Prikaz TG analiza spoja CuGUABK u atmosferi kisika; TG krivulja (crno) i DSC krivulja (crveno).*

Na slici 24. vidimo prvi korak na približno 75°C. Taj korak mogao bi odgovarati termičkom raspadu koordiniranih molekula etanola. U prvom koraku gubitak mase je 5,4% što ne odgovara teorijskom računu (13,09%). Moguće je daje dio etanola ispario iz spoja na sobnoj temperaturi te zbog toga nastaje razlika između teorijskog i eksperimentalnog računa. Ovaj spoj je termički stabilan do približno 270°C gdje započinje daljnji termički raspad. Tu dolazi do raspada u četiri koraka s različitim gubitcima mase. Na slici također vidimo da je preostalo 24,8% CuO po završetku snimanja, što odgovara udjelu bakra u spoju od 19,8% (teorijski računato 18%). Kada se neki metalni kompleksni spoj zagrijava u atmosferi kisika, sav organski materijal izgori i na kraju ostaju metalni oksidi ili elementarni metali. Pri TG analizi utvrđeno je da gvanidin nije prisutan u spoju. Na DSC grafu (crvena linija na slici 24) pri 275°C uočava se kalorimetrijska promjena koja je prvotno endotermna a nakon toga egzotermna. Ovu pojavu možemo pripisati talištu spoja (endotermna pojava) te istovremenom termičkom raspadu spoja (egzotermna pojava).

4.2. FeHEXOK

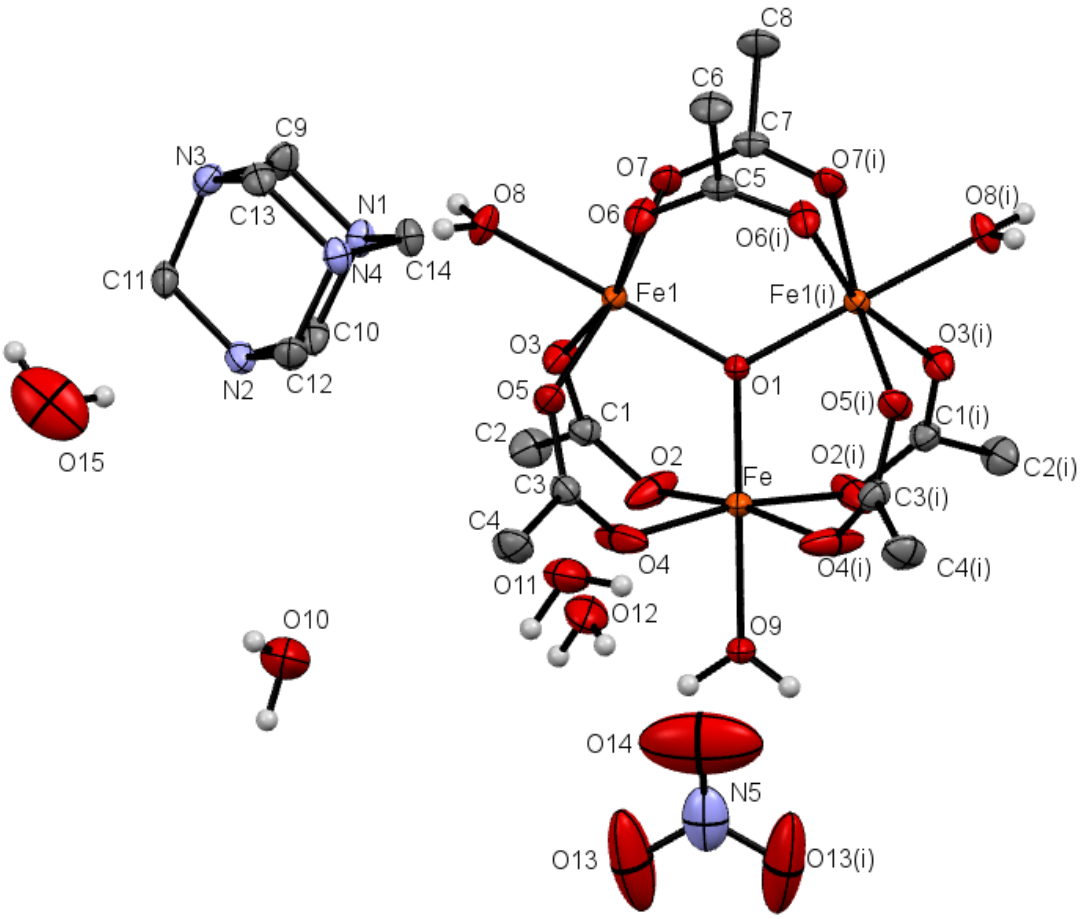
Spoj kratice FeHEXOK dobiven je pri sobnoj temperaturi miješanjem vodenih otopina reaktanata - $FeNO_3$, heksamina i octene kiseline u određenim stehiometrijskim omjerima. Nakon nekoliko tjedana nastali su igličasti kristali spoja koji su bili pogodni za rentgensku strukturnu analizu. Osnovni podatci o strukturi dani su ***Tablicom 5***.

Tablica 5*. Kristalografski podatci za FeHEXOK.*

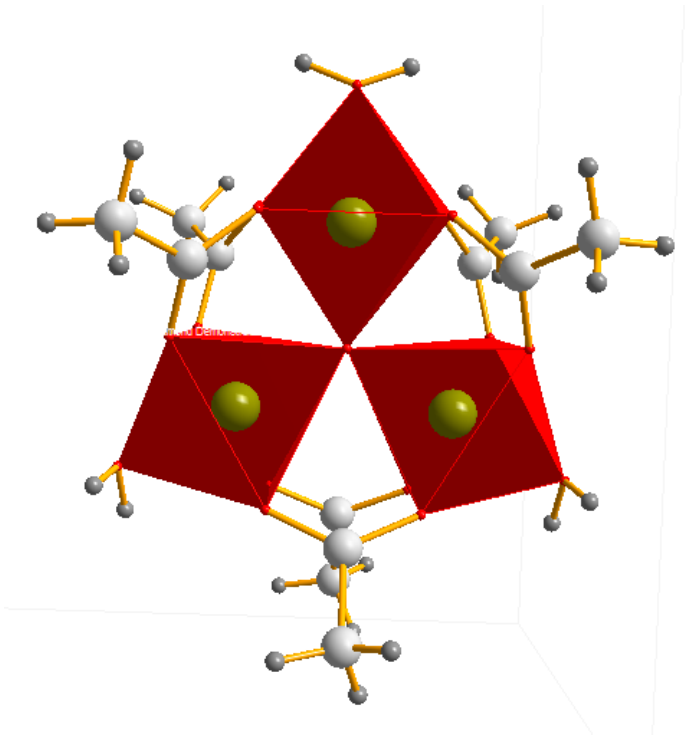
Spoj	**FeHEXOK**
Empirijska formula	C_{24} H_{58} Fe_3 N_9 O_{24}
Molarna masa	1024.34
Boja i koordinacija	crven, prizma
Kristalni sustav, prostorna grupa	Rompski, *Pnma*
Parametri jedinične čelije:	
a / Å	13.8819(3)
b / Å	18.1202(5)
c / Å	16.8782(4)
V / Å ^{3}]	4245.59(18)
Z	4
D_{calc}/ g cm^{-3}	1.603
μ / mm^{-1}	1.106

Analizom strukture određeno jeda ovaj spoj FeHEXOK kristalizira u rompskom sustavu. Kompleks se sastoji od trinuklearnog željezovog centra, acetatne skupine, nekoordiniranog nitratnog aniona i nekoordinirane molekule heksamina. Fe ioni u trinuklearnom centru su u 3+ oksidacijskom stanju. Sveukupni naboj trinuklearnog centra je 1+, a pozitivan naboj kompleksnog kationa neutraliziran je prisutnošću nitratnog aniona u kristalnoj strukturi. Reprezentativni prikaz molekulske strukture FeHEXOK (Slika25). Molekulska struktura spoja predstavlja tipičnu strukturu trinuklearnog željezovog karboksilata. Koordinacijska geometrija oko željezovog atoma može biti opisana kao iskrivljeni oktaedar s vrlo malim odstupanjima od idealnog oktaedarskog okruženja (Slika 26). Ekvatorijalni položaj je zauzet mostovima acetatne skupine dok osni položaj zauzimaju molekule vode i kisikov ion.

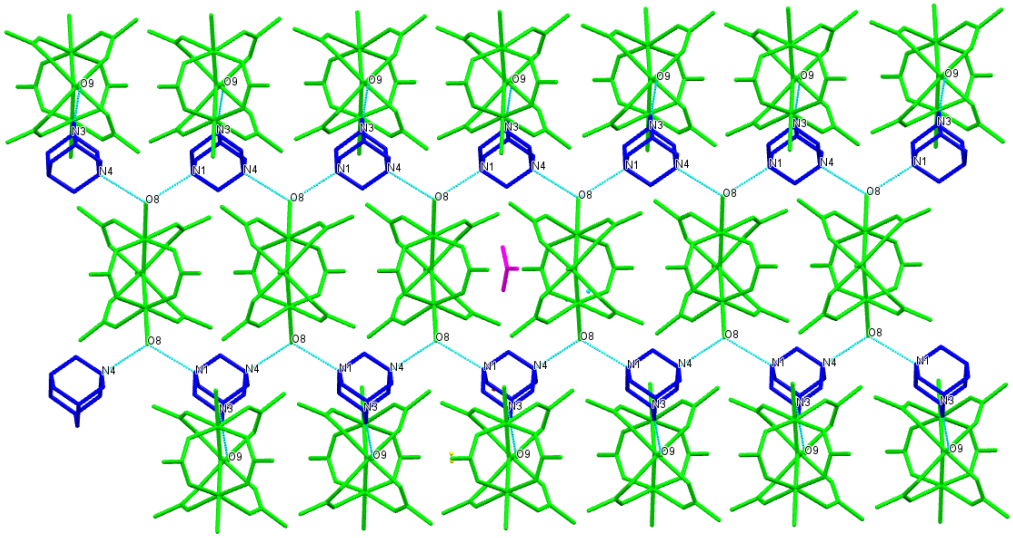
U kristalnoj strukturi molekule su primarno vezane O–H···N i O–H···O vezama u kojima sudjeluje dušikov atom heksamina te kisikov atom koordinirane molekule vode (Slika 27 i 28).



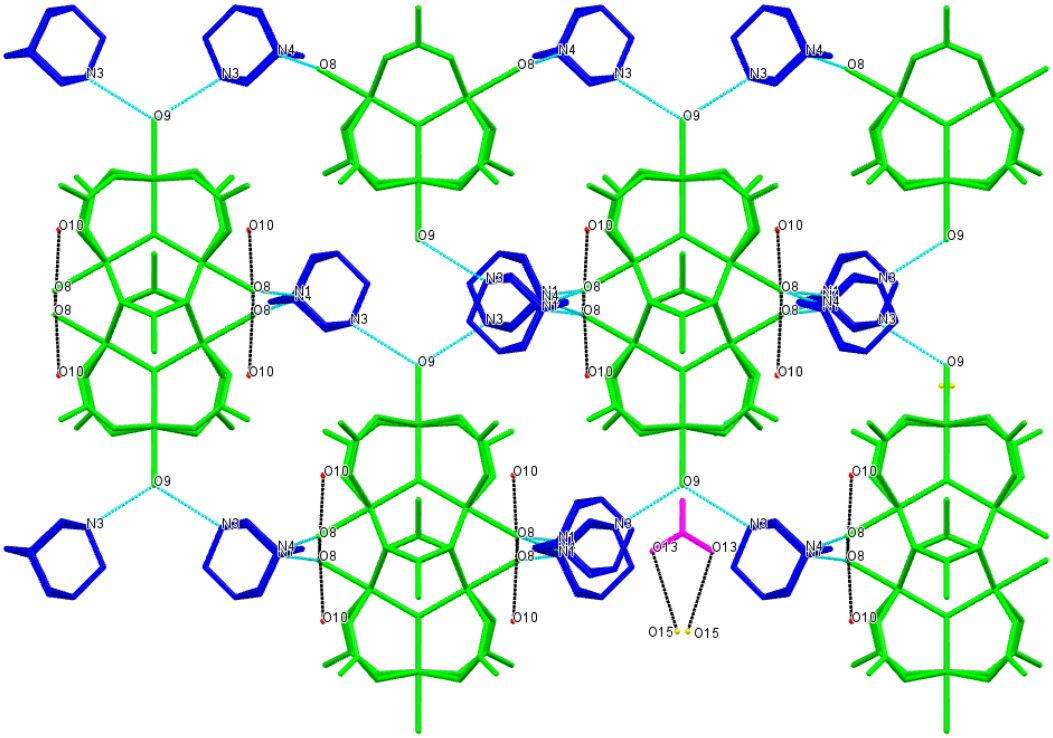
Slika 25.*Reprezentativni prikaz molekulske strukture FeHEXOK kompleksa.*



***Slika 26**. Prikaz koordinacijske geometrije oko željezova atoma.*

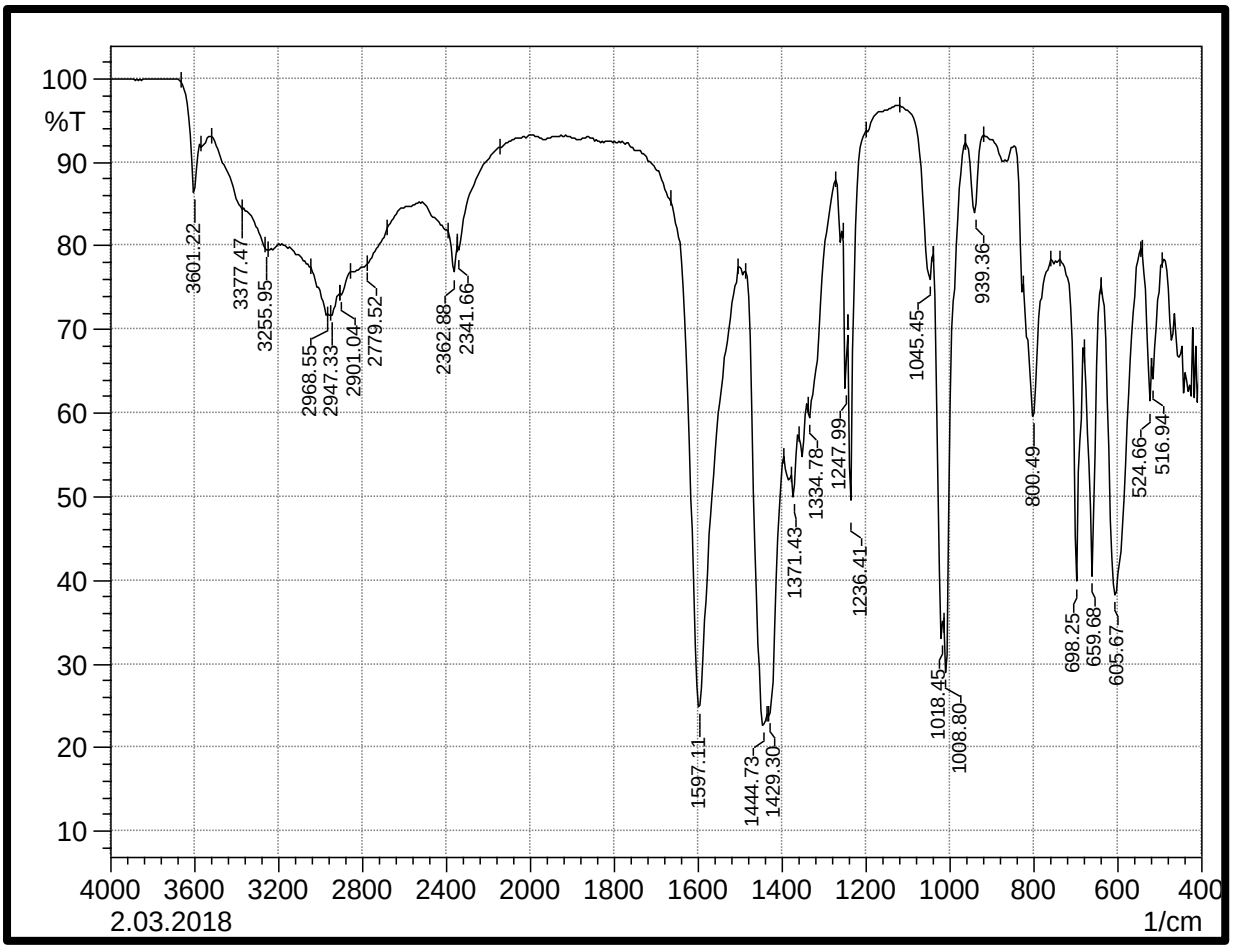


***Slika 27**. Prikaz izgleda kristalne strukture duž osi c FeHEXOK kompleksa (svijetlo plave liniije označuju O–H···N interakcije).*



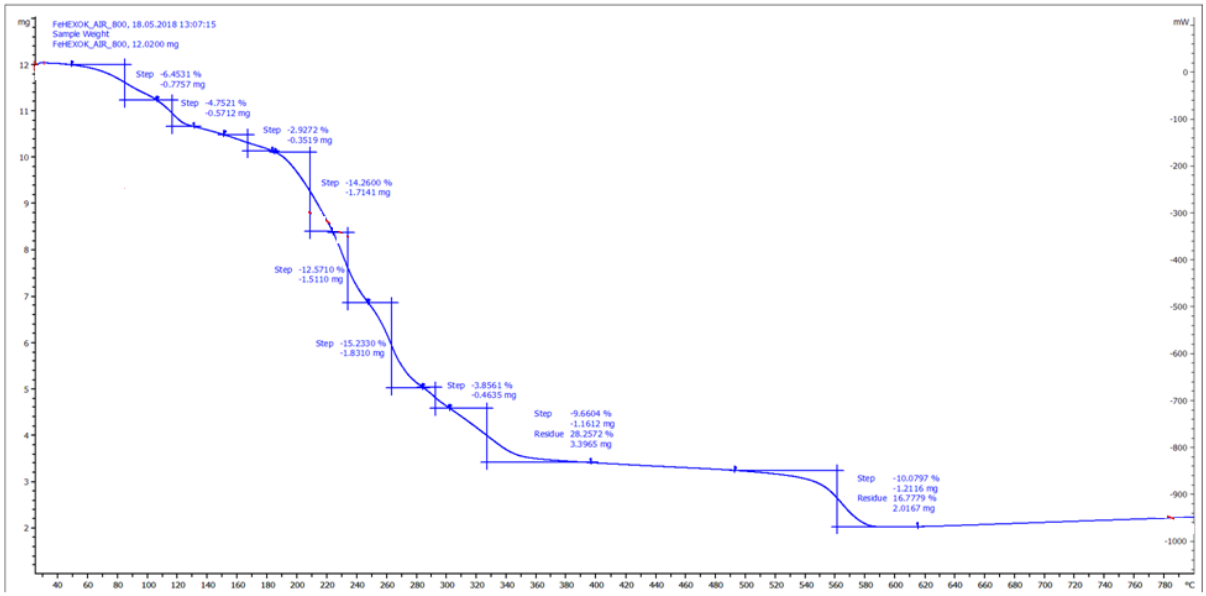
Slika 28. *Prikaz izgleda kristalne strukture duž osi a FeHEXOK kompleksa (crne isprekidane linije označavaju O–H···O interakcije vodikovih veza nekoordiniranih molekula vode i nitratnog aniona, zelenom bojom označene su molekule heksamina, nitratni anion označen je bojom dok su crvenom bojom označene molekule vode)*.

Na IR spektru ističu se dvije jake vibracije na 1597cm^{-1} i 1444cm^{-1} koje nastaju uslijed antisimetričnog i simetričnog istezanja karboksilne skupine. Razlika između ova dva istezanja iznosi 153cm^{-1} što upućuje na premosno povezivanje karboksilnog aniona u sustavu. Srednje jake i jake C-N vibracije istezanja molekule heksamina nalaze se na 1008cm^{-1} i 1236cm^{-1} zbog C-H i O-H vibracija od heksamina, karboksilne skupine i molekula vode. Antisimetrično istezanje nitratnog aniona pomaklo se sa približno 1390cm^{-1} na 1429cm^{-1} zbog interakcija nitrata putem vodikovih veza s nekoordiniranim molekulama vode. Na IR spektru možemo vidjeti i slabi maksimum na 520cm^{-1}, koje se može odnositi na antisimetrično istezanje Fe-O veze iz Fe_3O podjedinice (Slika 29).



Slika 29. *FTIR FeHEXOK kompleksa.*

TG analiza prikazuje raspadanje u nekoliko koraka.U prva tri koraka dolazi do gubitka mase u iznosu od 13,9% pri temperaturama od 50-170°C. Smatra se da ovaj gubitak odgovara raspadu koordiniranih i nekoordiniranih molekula vode. Zatim, slijedi raspadanje u dva koraka pri čemu dolazi do gubitka mase od 27,3% pri temperaturama od 170-280°C što može odgovarati razlaganju molekula heksamina. U zadnja tri koraka, gubitak mase iznosi 38,8% što može odgovarati raspadu nitratnih i acetatnih iona. Masa preostalog taloga prilikom TG analize, koja iznosi 2,1067mg, može odgovarati masi elementarnog željeza (Slika 30).



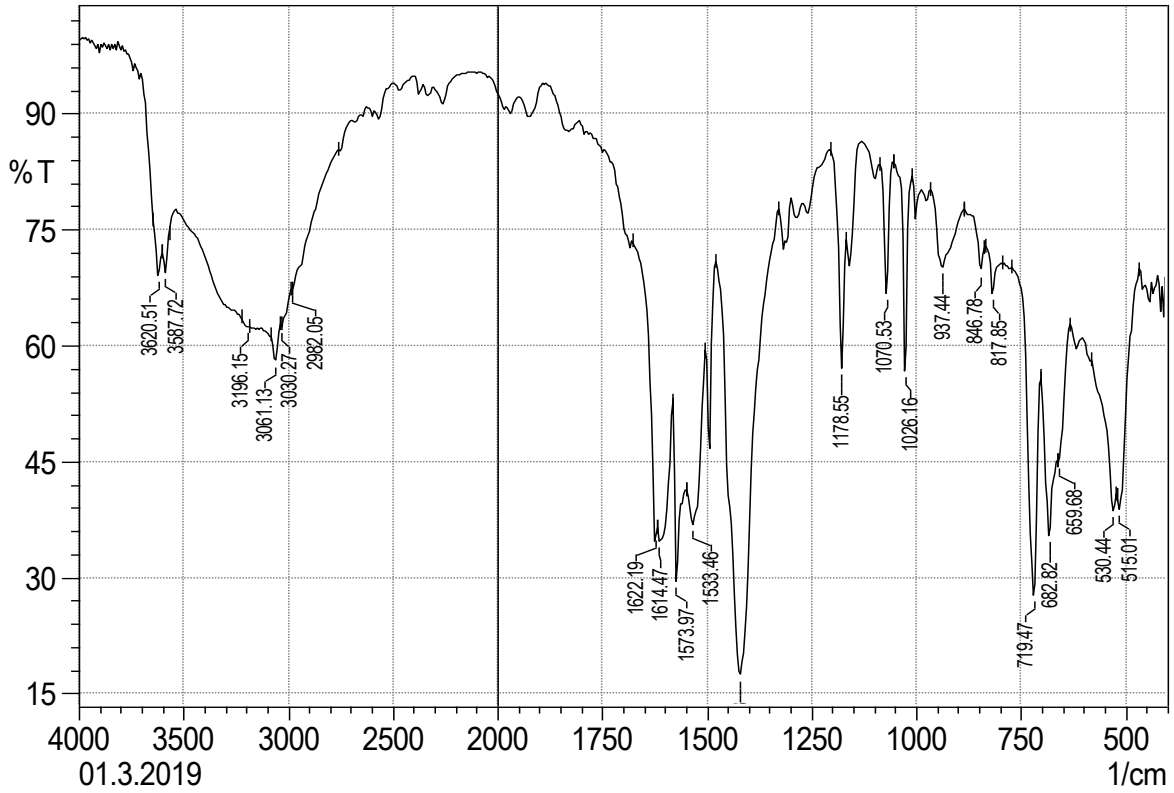
Slika 30. *Prikaz TG analiza spoja FeHEXOK u atmosferi kisika.*

4.2. Cr(III) kompleksi

Prilikom sinteze Cr(III) kompleksa nisu dobiveni jedinični kristali, te nije mogla biti određena molekulska struktura spojeva.

IR spektar Cr(III) kompleksa pokazuje antisimetrično istezanje na 1575cm^{-1} i simetrično istezanje na 1420cm^{-1}. Razlika između antisimetričnog i simetričnog istezanja iznosi 155cm^{-1} što upućuje na premosni način vezanja (Slika 31).

U IR spektru i spektrima ostalih Cr(III) kompleksa ne uočavaju se vibracije templata (gvanidina ili heksamina), što nas upućuje na zaključak da su u ovim sintezama nastali jednostavni polinuklearni kromovi benzoati.



Slika 31. *FTIR kompleksa Cr(III)HEXBK.*

4.3. Komentar ostalih sinteza

Prema rezultatima FT-IR spektroskopije i TG/DSC analize nije bilo moguće utvrditi molekulsku građu ostalih pripremljenih spojeva. Također niti jedna od navedenih sinteza niti metoda sinteza (hidrotermalna sinteza, sinteze u etanolu i acetonitrilu) nisu rezultirale nastankom jediničnih kristala. Prema preliminarnim rezultatima prilikom provedenih sinteza nije došlo do ugradnje molekula templata u strukturu spojeva, stoga smatramo da su većina ostalih spojeva jednostavni metalni karboksilati.

5. ZAKLJUČAK

Prilikom ovog istraživanja sintetizirano je ukupno 20 spojeva miješanjem vodenih otopina pri sobnoj temperaturi te hidrotermalnom metodom. Od svih sintetiziranih spojeva određena je kristalna struktura za dva polinuklearna spoja označena kraticama CuGUABK i FeHEXOK. Spoj FeHEXOK je trinuklearni kompleks željeza(III) s octenom kiselinom i nekoordiniranom molekulom heksamina, a CuGUABA je dinuklearni kompleks čija struktura je tipična za „*paddle-wheel*“ bakrove karboksilate.

S obzirom na naš cilj, koji je bio umetanje neutralnih molekula heksamina ili gvanidina u strukturu karboksilatnih spojeva te promatranje njihovih interakcija s ostalim dijelovima molekule, može se zaključiti da u slučaju gvanidina nije postignut željeni cilj, dok je u slučaju spoja FeHEHOK heksamin ugrađen u kristalnu strukturu. Pošto ovi dobiveni spojevi imaju potencijala za prikaz zanimljivih magnetskih svojstava potrebna su daljnja istraživanja.

Nastali spojevi okarakterizirani su IR – spektroskopijom prilikom koje su razlike između antisimetričnog i simetričnog istezanja pokazale premosni način vezanja liganda s metalnim ionima što dokazuje kako je ovaj način vezanja najraširenij oblik koordinacije.

6. LITERATURNI IZVORI

[1] D.Grdenić, *Molekule i kristali*, Školska knjiga, Zagreb, 2005., str.307-386

[2] I. Filipović, S.Lipanović, *Opća i Anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1995., I.dio, str.991-995, 1028-1036,1072-1079

[3] www.youtube.com/watch?v=r_C4yyTUSjM (15.08.2019.)

[4] www.alchetron.com/Iron-pentacarbonyl (15.08.2019.)

[5] J.Bijelić, *Modificirana vodena sol-gel metoda za sintezu složenih metalnih oksida na bazi volframa* (Diplomski rad), Odjel za kemiju, Osijek, 2017.

[6] S.H.Pine, *Organska kemija*, Školska knjiga, Zagreb,1994., str.81,95,266

[7] J.G.Smith, *Organic Chemistry*, McGraw-Hill, NewYork, Third edition, str. 689-699

[8] www.chemdictionary.org (15.08.2019.)

[9] www.cliffsnotes.com (15.08.2019)

[10] www.wiredspace.wits.ac.za (10.10.2019)

[11] P.V. Dalal, K.B. Saraf, *Bulletin of Materials Science*, April 2011, Volume 34, str. 377-382

[12] Departement of aplied chemistry, chapter 4, str 75-76

[13] K.I.Turte, S.G.Shova, V.M.Meriacre, M.Gdaniec, Yu.A.Simonov, J.Lipkowski, J.Bartolome, F.Wagner, G.Filoti, *Synthesis and Structure of Trinuclear Iron Acetate [Fe3O(CH3COO)6(H2O)3][AuCl4]·6H2O*, Journal of Structural Chemistry, January 2002, Volume 43, str. 108-117

[14] www.pubchem.com (17.08.2019.)

[15] J.Catterick, P.Thornton, *Structures and Physical Properties of Polynuclear Carboxylates* (pregledni rad), Departement of chemistry, Engleska, 1977.

[16] S.Filipović, S.Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1995., II.dio, str.306-366

[17] V.Psycharis, C.P. Raptopoulou, A.K.Boudalis, Y. Sanakis, M. Fardis, G. Diamantopoulosand, G. Papavassiliou, *Syntheses, Structural, and Physical studies of Basic Cr(III) and Fe(III) Benzilates and Benzoates: Evidence of Antisymmetric Exchange and Distributions of Isotropic and Antisymmetric Exchange Parameters*, Eur.J. Inorg.Chem 2006, str. 3710-3723

[18] M.Tomić, *Raznolikost primjene metalo-organskih kristalnih sustava (MOF-ova)*, Završni rad, Zagreb, 2017.

[19] C.N.R. Rao, S. Natarajan, R. Vaidhyanathan, *Open-Framework Metal Carboksilates*, Angewandte Chemie, 2004., str 1466-1496

[20] www.mee-inc.com (17.08.2019.)

[21] D Peak, *Foulier transform infrared spectroscopy*, University of Saskatchewan, Kanada,2005.

[22] J.Bijelić, *Kompleksni spojevi s hidroksikinolinskom kiselinom* (Završni rad), Odjel za kemiju, Osijek, 2015.

7. ŽIVOTOPIS

Sanja Zorić

06.08.1988. Tel; +385 95 199 2544

Novogradiška 7c, 31000 Osijek email: sanjich.os@gmail.com

Obrazovanje:

- *10/2017 – danas* Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
  Diplomski studij kemije, istraživački smjer
- *09/2011- 10/2017* Odjel za kemiju, SveučilišteJosipa Jurja Strossmayera u Osijek
  Preddiplomski sveučilišni studij kemije
- *2003 – 2007* II.gimnazija Osijek

Radna iskustva:

- *01/2010–11/2010* agent na poslovima u službi za korisnike, Hrvatski Telekom d.d, Osijek
- *10/2011–01/2012* prodavač, trgovina Totem
- *09/2013–12/2013* novinar, Televizija slavonije i Baranje, Osijek
- *09/2013–12/2013* prodavač, Mercury d.o.o., Fred Perry, Osijek
- *09/05/2016-14/05/2016* Croatia osiguranje d.d.,Osijek

Ostale vještine:

- Svakodnevno korištenje MS Office (Word, Excel, Power Point)
- Izvrsno poznavanje engleskog jezika
- Osnovno poznavanje njemačkog jezika
- Vozačka dozvola B kategorije

Dodatak diplomskom radu:

Izračun pojedinih komponenata pri TG analizi:

Izračun:

Gf (etanol/CuGUABA) = Mr (etanol) / Mr spoj = 2*46,07 / 703,58 = 13,09 %

(uzimamo 2*Mr etanola jer imamo 2molekule etanola)

W (Cu/CuO) = Ar(Cu)/Mr(CuO) = 63,5/79,5 = 0,798.

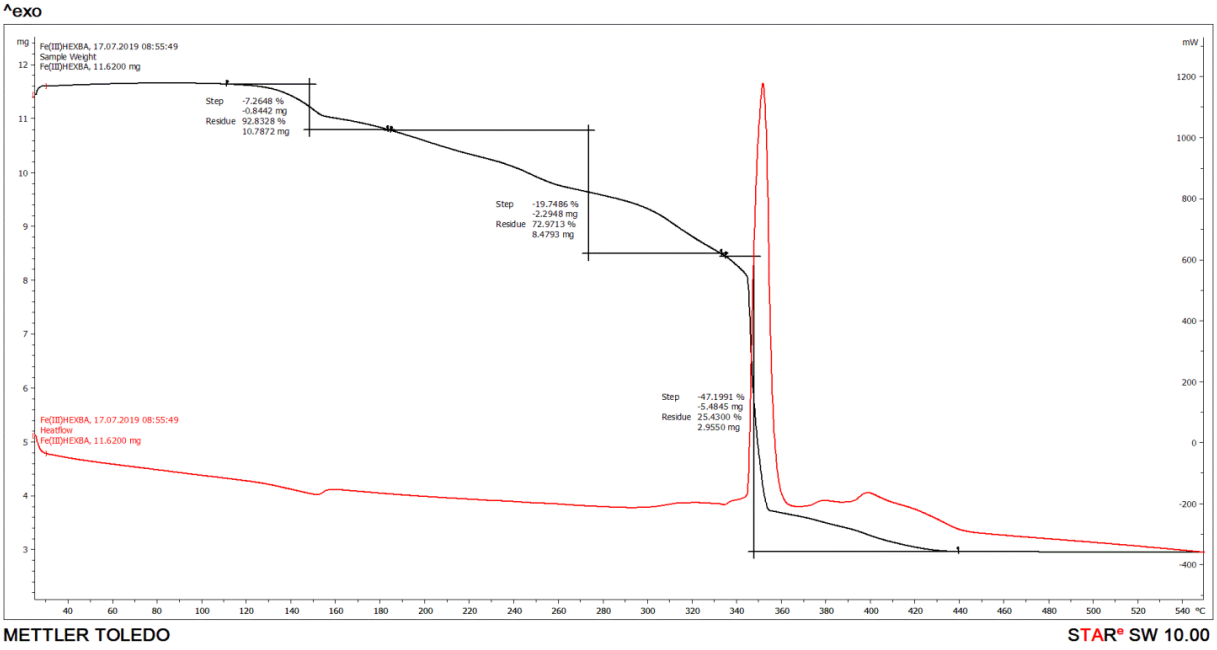
Eksperimentalno u uzorku imamo 0,798 * 24,8 % = 19,8 % Cu.

Teorijski udio Cu:

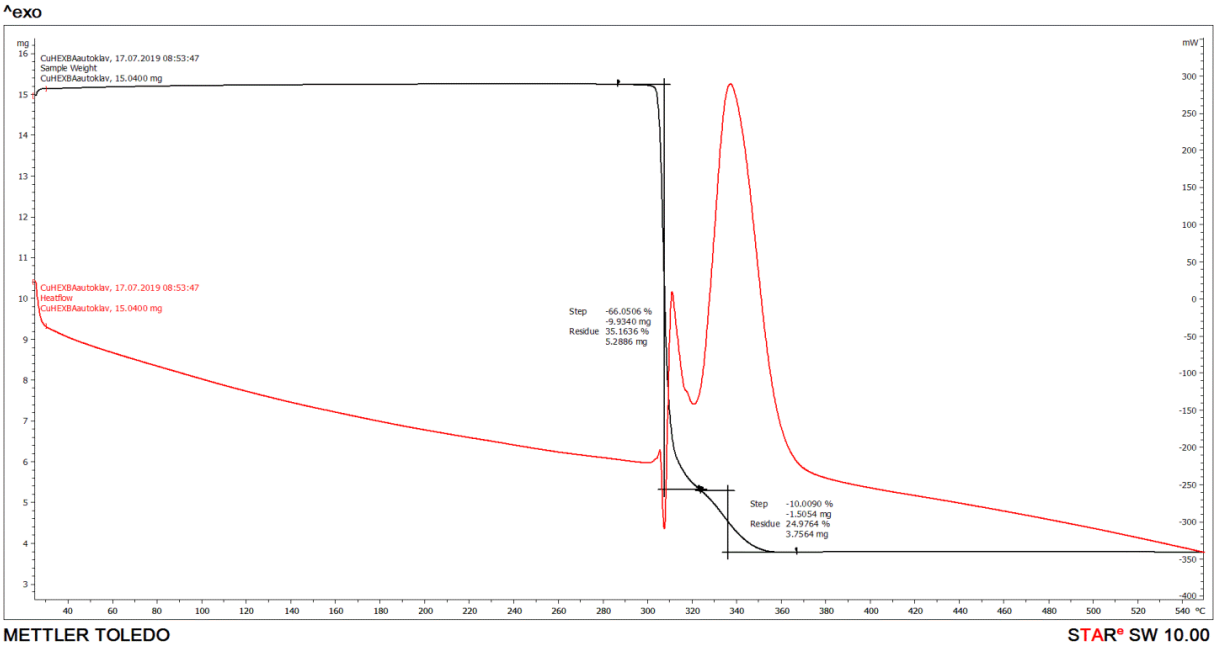
W(Cu/spoju) = 2*Ar(Cu)/Mr spoj = 2*63,5/ 703,58 = 18 %

*Eksperimentalni udio i teorijski udio imaju dobro preklapanje. Razlika koja nastaje je zbog manjka etanola s početka izračuna.

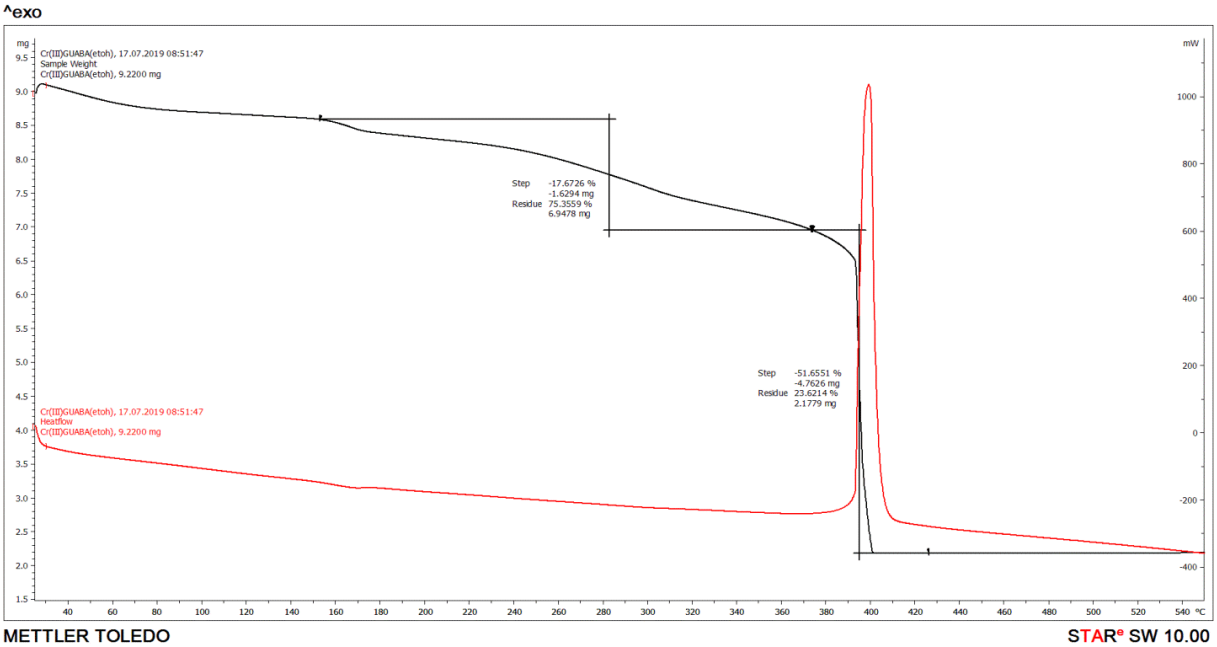
Prikaz TG analize:



***Slika 32**. Prikaz TG analize FeHEXBK.*



Slika 33. *Prikaz TG analize CuHEXBK (autoklav).*



Slika 34. *Prikaz TG analize CrGUABK.*