

# Magneto-strukturne korelacije u metalo-organskim mrežama nikla(II), bakra(II) i cirkonija(IV) istraživane spektroskopijom elektronske paramagnetske rezonancije

---

**Muratović, Senada**

**Doctoral thesis / Disertacija**

**2022**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:624744>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-18**



*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Senada Muratović

**MAGNETO-STRUKTURNE KORELACIJE U METALO-  
ORGANSKIM MREŽAMA NIKLA(II), BAKRA(II) I  
CIRKONIJA(IV) ISTRAŽIVANE SPEKTROSKOPIJOM  
ELEKTRONSKE PARAMAGNETSKE REZONANCIJE**

DOKTORSKI RAD

Mentor:  
dr. sc. Dijana Žilić

Zagreb, 2022.





University of Zagreb  
FACULTY OF SCIENCE

Senada Muratović

**MAGNETO-STRUCTURAL CORRELATIONS IN  
METAL-ORGANIC FRAMEWORKS OF NICKEL(II),  
COPPER(II) AND ZIRCONIUM(IV) STUDIED BY  
ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE  
SPECTROSCOPY**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor:  
Dr. Dijana Žilić

Zagreb, 2022



Ova je doktorska disertacija izrađena u Laboratoriju za magnetske rezonancije, Zavoda za fizičku kemiju, Instituta Ruđer Bošković, pod mentorstvom dr. sc. Dijane Žilić, višeg znanstvenog suradnika, u sklopu projekata:

- HrZZ IP-2018-01-3168, *Studija važnosti spinskih međudjelovanja kao osnova za nove pristupe u istraživanju materijala*, Voditelj: dr. sc. Marina Ilakovac Kveder
- HrZZ-1108, *Karakterizacija niskotemperaturne molekulske dinamike sustava s neuređenom rešetkom metodom ESR*, Voditelj: dr. sc. Marina Ilakovac Kveder
- HrZZ i ESF, PZS-2019-02-4129, *Mechanochemical and solvent-free strategies towards functional porous materials with advanced physico-chemical and catalytic properties*, Voditelj: dr. sc. Krunoslav Užarević
- Hrvatsko-njemački bilateralni projekt (MZO-DAAD), *Magneto-strukturne korelacije u molekulskim magnetskim kompleksima istraživane spektroskopijom elektronske spinske rezonancije*, Voditelji: dr. sc. Dijana Žilić i Dr. Yulia Krupskaya (IFW-Dresden)
- Hrvatsko-njemački bilateralni projekt (MZO-DAAD), *Nova generacija magnetskih MOF kompozita temeljena na kontroliranom izoliranju odabranih endofulerena*, Voditelji: dr. sc. Krunoslav Užarević i Dr. Alexey Popov (IFW-Dresden)



## **Hvala**

*...mentorici dr. sc. Dijani Žilić na pomoći, savjetima i strpljenju prilikom izrade doktorske disertacije. Bio je privilegij raditi pod vodstvom jedinog stručnjaka za HF-EPR spektroskopiju u ovom dijelu Europe.*

*...svim članovima Laboratorija za magnetske rezonancije na nadasve zanimljivoj, opuštenoj i produktivnoj atmosferi.*

*...dr. sc. Krunoslavu Užareviću i njegovoj sjajnoj grupi koji su sintetizirali ove predivne spojeve te mi dopustili da ih istražujem u sklopu ovog rada.*

*...članovima povjerenstva: prof. Mirti Rubčić, dr. sc. Marijani Jurić i prof. Miroslavu Požeku što su odvojili vrijeme za čitanje disertacije te su svojim savjetima poboljšali kvalitetu ovog rada.*

*...dr. Vladislavu Kataevu, dr. Yuliji Krupskaya, dr. Alexeyu Alfonsovom i dr. Christophu Wellmu na susretljivosti, savjetima i pomoći oko HF-EPR mjerenja na IFW Dresden.*

*...prof. Damiru Pajiću, dr. sc. Mirti Herak, dr. Vladislavu Kataevu i dr. Yuliji Krupskaya na pomoći oko magnetizacijskih mjerenja i njihovoj interpretaciji.*

*...prof. Dubravki Matković-Čalogović na razumijevanju, bodrenju, razgovorima oko mojih dilema te što je uvijek tu za mene.*

*...svim kolegama, posebno Alenu, Luciji, Valentini, Nataliji, Mirsadi, Lidiji i Nives koji su me trpili i bez kojih bi bilo teško doći do cilja.*

*...mojim prijateljima: Mariji S., Marini J., Eliji, Željani, Andreji, Jurici B., Petri, Sonji, Mihaeli, Slađani i Marini S. na sokoljenju, podršci i što su dio mog života kojeg su učinili ljepšim i boljim.*

*...mojim roditeljima, braći i nećacima na ljubavi, razumijevanju i strpljenju.*





# Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>XI</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XIII</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>5</b>
<b>2.1. Molekulski magnetizam.....</b>	<b>5</b>
2.1.1. <i>Mehanizmi interakcija kod molekulskih magneta .....</i>	<i>6</i>
<b>2.2. Vrste magnetizma .....</b>	<b>6</b>
<b>2.3. Metalo-organske mreže .....</b>	<b>15</b>
2.3.1. <i>Metalno-organske mreže iz skupine M-MOF-74 [M = Cu(II), Ni(II)] .....</i>	<i>17</i>
2.3.2. <i>Heterometalne metalo-organske mreže tipa M1M2-MOF-74 .....</i>	<i>19</i>
2.3.3. <i>Metalno-organske mreže koje uključuju Zr(IV) .....</i>	<i>20</i>
<b>2.4. EPR spektroskopija .....</b>	<b>21</b>
2.4.1. <i>Osnove EPR-a .....</i>	<i>22</i>
2.4.2. <i>EPR spektrometri .....</i>	<i>26</i>
2.4.3. <i>EPR metode .....</i>	<i>27</i>
<b>2.5. Spinski hamiltonijan .....</b>	<b>27</b>
<b>2.6. Magneto-strukturane korelacije.....</b>	<b>34</b>
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>37</b>
<b>3.1. Materijali .....</b>	<b>37</b>
<b>3.2. Metode.....</b>	<b>38</b>
<b>3.3. Povezivanje eksperimentalnih podataka s teorijom – simulacije .....</b>	<b>41</b>
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>43</b>
<b>4.1. Metalno-organske mreže iz skupine Ni-MOF-74 .....</b>	<b>43</b>
4.1.1. <i>Intermedijer Ni-INT .....</i>	<i>43</i>
4.1.2. <i>Ni-MOF-74 i njegovi derivati .....</i>	<i>50</i>
<b>4.2. Heterometalne metalo-organske mreže tipa Cu/Zn-MOF-74.....</b>	<b>64</b>
4.2.1. <i>Intermedijer Cu-INT .....</i>	<i>64</i>
4.2.2. <i>Cu-MOF-74.....</i>	<i>70</i>
4.2.3. <i>Cu/Zn-MOF-74 .....</i>	<i>74</i>
<b>4.3. Zr-MOF-525 i Zr-PCN-223 s paramagnetskim centrima .....</b>	<b>80</b>

---

§ 5. ZAKLJUČAK .....	85
§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ.....	87
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	89
§ 8. ŽIVOTOPIS .....	XV



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

Doktorska disertacija

## SAŽETAK

### MAGNETO-STRUKTURNE KORELACIJE U METALO-ORGANSKIM MREŽAMA NIKLA(II), BAKRA(II) I CIRKONIJA(IV) ISTRAŽIVANE SPEKTROSKOPIJOM ELEKTRONSKE PARAMAGNETSKE REZONANCIJE

Senada Muratović

Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

Istražene su korelacije strukture i magnetizma odabranih metalo-organskih mreža (MOF-ova). Opisana su magnetska svojstva Ni-MOF-74 i njegovih derivata. Rezultati pokazuju da su Ni(II) ioni u spiralnim lancima vezani feromagnetskom (FM) interakcijom  $\approx 23$  K dok je interakcija između lanaca antiferomagnetska (AFM)  $\approx -4$  K. Pri 16,8 K uzorak pokazuje fazni prijelaz u AFM stanje. Gubitak vode Ni-MOF-74 značajnije ne mijenja magnetizaciju uzorka dok amorfizacija uzrokuje spinski prijelaz Ni(II) iona iz magnetskog visokospinskog stanja  $S = 1$  u nemagnetsko niskospinsko stanje  $S = 0$ . Istražen je i intermedijer Ni-INT, a rezultati ukazuju na postojanje slabe AFM interakcije u dimerima između lanaca. Opisana su i magnetska svojstva Cu-MOF-74 te je nađeno da postoji AFM interakcija  $\approx -57$  K između Cu(II) iona unutar lanca, dok je interakcija između lanaca  $\approx 7,5$  K. Intermedijer Cu-INT pokazuje AFM ponašanje s nešto slabijom interakcijom  $J_{NN} \approx -4$  K i  $J_{IC} \approx -1,3$  K. Heterometalni MOF-74 spojevi pokazuju različita AFM ponašanja ovisno o različitim sintetskim putovima. Istraženi su i porfirinski Zr-MOF-ovi s ionima Cu(II), Fe(III) i Mn(II) koordiniranim u porfirinske prstenove. Za istraživanje magnetskih svojstava navedenih spojeva korištene su metode višefrekventne elektronske paramagnetske rezonancije te magnetske susceptibilnosti.

(116 stranica, 49 slika, 5 tablica, 125 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: bakar(II)/ cirkonij(IV)/ EPR spektroskopija/ magnetizam/ MOF/ nikal(II)

Mentor: dr. sc. Dijana Žilić, v. zn. sur.

Rad prihvaćen: 1. lipnja 2022.

Ocjenitelji: 1. prof. dr. sc. Mirta Rubčić  
2. dr. sc. Marijana Jurić, v. zn. sur.  
3. prof. dr. sc. Miroslav Požek





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

Doctoral Thesis

## ABSTRACT

### MAGNETO-STRUCTURAL CORRELATIONS IN METAL-ORGANIC FRAMEWORKS OF NICKEL(II), COPPER(II) AND ZIRCONIUM(IV) STUDIED BY ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE SPECTROSCOPY

Senada Muratović

Ruder Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Croatia

Magneto-structural correlations of selected metal-organic frameworks (MOFs) were studied. Magnetic properties of Ni-MOF-74 and its derivatives were described. The results show that Ni(II) ions in helical chains are coupled ferromagnetically (FM)  $\approx 23$  K while the interaction between chains is antiferromagnetic (AFM)  $\approx -4$  K. At 16.8 K the sample shows AFM phase transition. Dehydration of Ni-MOF-74 does not significantly influence the magnetization, while amorphization induces spin-crossover from the magnetic high-spin state  $S = 1$  to the non-magnetic low-spin state  $S = 0$ . The intermediate Ni-INT was also investigated, and the results indicate the existence of weak dimer AFM interaction between the chains. Cu-MOF-74 was studied and it was found that there is an AFM intrachain interaction  $\approx -57$  K between Cu(II) ions and the interaction between chains is  $\approx 7,5$  K. The intermediate Cu-INT also shows AFM behavior with slightly weaker interaction  $J_{\text{NN}} \approx -4$  K and  $J_{\text{IC}} \approx -1.3$  K. Heterometallic MOF-74 compounds exhibit different AFM behaviour depending on different synthetic pathways. Porphyrinic Zr-MOFs with Cu(II), Fe(III) and Mn(II) ions coordinated into porphyrin rings were investigated. Multifrequency electron paramagnetic resonance and magnetic susceptibility methods were applied to study the magnetic properties of these compounds.

(116 pages, 49 figures, 5 tables, 125 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: copper(II)/ EPR spectroscopy/ magnetism/ MOF/ nickel(II)/ zirconium(IV)

Supervisor: Dr. Dijana Žilić, Senior Research Associate

Thesis accepted: June 1, 2022

Reviewers: Dr. Mirta Rubčić, Professor  
Dr. Marijana Jurić, Senior Research Associate  
Dr. Miroslav Požek, Professor



## § 1. UVOD

Metalo-organske mreže (*eng.* metal-organic frameworks, MOFs) porozni su koordinacijski polimeri koji se sastoje od metalnih iona ili metalnih klastera koji predstavljaju čvorove mreža i organskih liganada koji ih premošćuju.<sup>1</sup> Intenzivno se istražuju u zadnjih tridesetak godina zbog moguće primjene u katalizi, ionskoj izmjeni, dostavi lijekova, razdvajanju smjese plinova, posebno važnoj pohrani vodika itd.<sup>2-6</sup> Izvanredna aktivnost MOF-ova u uskoj je vezi s postojanjem velikih i stabilnih pora u koje se mogu lako smjestiti molekule ili ioni gosta.<sup>7</sup> Također, ovi su materijali prema IUPAC-u (*eng.* International Union of Pure and Applied Chemistry) 2019. godine bili odabrani kao jedan od deset materijala budućnosti koji će promijeniti svijet.<sup>8,9</sup>

Metalo-organske mreže koje pripadaju obitelji MOF-74, opće formule  $[M_2(\text{dhta})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (M = kation metala, dhta = 2,5-dihidroksitereftalat), posebno su zanimljive zbog strukture, stabilnosti te postojanja "otvorenih" metalnih mjesta, tj. mogućnosti dodatnog koordiniranja. Strukture ovoga tipa građene su od dvovalentnih metalnih iona, koji imaju ulogu čvorova te aniona (2,5-dihidroksitereftalat) u funkciji poveznica. Upravo ova kombinacija građevnih jedinica omogućuje nastanak heksagonskih pora (ili oblika saća) u strukturi, čiji promjer iznosi fascinantnih 12 Å.<sup>10</sup> Sinteza MOF-74 je relativno brza, sigurna, jednostavna i jeftina uz jako malo prisutnih nečistoća u materijalu što ga čini pogodnim za istraživanje. Ovi su materijali zanimljivi za proučavanje linearnog magnetizma pri niskim temperaturama pa tako Canepa i suradnici navode da su MOF-74 materijali vjerojatno najjednostavniji primjer jednodimenzionalnog (1D) Isingovog modela u prirodi.<sup>11</sup> Njihova magnetska svojstva nisu detaljno istražena ni opisana, u prvom redu zbog velikog broja magnetskih interakcija koje otežavaju analizu.<sup>11-13</sup> Ponešto nejasni i donekle kontradiktorni opisi magnetizma koji su se mogli pronaći u literaturi ponukali su nas na daljnje detaljno istraživanje nekih od magnetski najzanimljivijih predstavnika spojeva MOF-74: onih koji uključuju Ni(II) (Ni-MOF-74) i onih koji uključuju Cu(II) (Cu-MOF-74). Pored uobičajenih mjerenja magnetizacije, provedena su i mjerenja spektroskopijom elektronske paramagnetske rezonancije (EPR) koja daje dodatni uvid u lokalna magnetska svojstva kao i u interakcije između metalnih centara. Nadalje, pokazano je da se adsorpcija, stabilnost i katalitička aktivnost MOF-74 povećava djelomičnim uvođenjem drugog kationa metala u MOF-74, tj. postojanjem heterometalnih čvorova.<sup>14,15</sup> Sinteza



heterometalnih struktura tipa MOF-74 otopinskom sintezom ne daje dobru kontrolu nad kemijskim sastavom, ali je pokazano da se značajnije poboljšanje u kontroli sastava materijala postiže mehanokemijskom sintezom.<sup>14,16</sup> Nedavno je predstavljen još jedan način dobivanja heterometalnih MOF-ova i to pomoću mehanokemijskog miješanja (*eng.* alloying).<sup>17</sup> Zanimljivo je i istaknuti kako je pokazano da različiti mehanokemijski putovi sinteze heterometalnih MOF-74 materijala, preko različitih intermedijera, utječu na njihova magnetska svojstva. Činjenica da magneto-strukturne korelacije u ovakvim mješovitim sustavima nisu istražene predstavljala je poticaj za provedbu istraživanja na heterometalnim bakar(II)/cink(II) sustavima koji također pripadaju metalo-organskim mrežama iz obitelji MOF-74 (Cu/Zn-MOF-74). Porfirinski cirkonijevi MOF-ovi (Zr-MOF-ovi) nisu paramagnetski, ali uvođenje metalnih centara poput npr. bakra(II), željeza(III) ili mangana(II) u porfirinske prstenove, omogućuje istraživanje različitih topologija ovih metalo-organskih mreža. Ova je grupa spojeva zanimljiva zbog potencijalne primjene u spintronici i kod kvantnih računala gdje je potrebno imati razrijeđene spinove u kontroliranim uvjetima (spinski qubiti), tj. imati dobro definirane katione metala na velikoj udaljenosti.<sup>18-20</sup>

Ciljevi ove doktorske disertacije bili su istražiti magneto-strukturne korelacije u metalo-organskim mrežama Ni-MOF-74 i Cu-MOF-74. Svojstva metalo-organske mreže Ni-MOF-74 uspoređena su sa svojstvima neporoznog intermedijera Ni-INT, sintetiziranog i izoliranog prilikom njegove sinteze te je istraženo kakva su magnetska svojstva materijala kojem je iz pora uklanjano otapalo (*deh*-Ni-MOF-74), a kakva kada se amorfizira, odnosno kada mu se izgubi uređenje dugog dosega (*am*-Ni-MOF-74). Također, cilj je bio izučiti magnetska svojstva heterometalnog Cu/Zn-MOF-74. U tu su se svrhu istraživali heterometalni CuZn-MOF-74 i ZnCu-MOF-74 spojevi koji su dobiveni putem različitih intermedijera Cu-INT i Zn-INT te Alloyed-MOF-74 dobiven mehanokemijskim miješanjem spojeva Cu-MOF-74 i Zn-MOF-74. Magnetska svojstva tih heterometalnih MOF-ova uspoređena su s magnetskim svojstvima homometalnog spoja Cu-MOF-74 i intermedijera Cu-INT. Nadalje, istražena su magnetska svojstva metalnih centara: bakra(II), željeza(III) i mangana(II) ugrađenih u porfirinske prstenove nemagnetskih Zr-MOF-ova. Odnos magnetskih svojstava i strukture odabranih metalo-organskih mreža istraživan je višefrekventnom EPR spektroskopijom za uvid u lokalna magnetska svojstva metalnih centara i mjerenjem magnetizacije kako bi se vidjelo ponašaju li se uzorci paramagnetski ili u njima postoji neko magnetsko uređenje. Za povezivanje eksperimentalnih podataka s teorijskim modelima korištene su računalne simulacije pomoću

kojih su dobiveni parametri spinskog hamiltonijana te različiti modeli za opisivanje magnetizacije.

Radna hipoteza istraživanja je da će se magnetska svojstva spoja Ni-MOF-74 nakon uklanjanja molekula otapala iz njegovih pora (*deh*-Ni-MOF-74) promijeniti. Također, magnetska će svojstva biti drugačija nakon mehanokemijske amorfizacije (*am*-Ni-MOF-74) u odnosu na spojeve Ni-MOF-74 i *deh*-Ni-MOF-74. Isto tako, neporozni intermedijer Ni-INT imat će različita magnetska svojstva od prethodno navedenih spojeva. Magnetska svojstva heterometalnih spojeva CuZn-MOF-74 i ZnCu-MOF-74 koji su dobiveni sintezom preko različitih intermedijera Cu-INT i Zn-INT, bit će različita. Njihova magnetska svojstva će se razlikovati i od homometalnog Cu-MOF-74 kao i od spoja Alloyed-MOF-74, dobivenog mehanokemijskim miješanjem. Nemagnetske porfirinske Zr-MOF-ove, kao i njihova topološka svojstva, moguće je istraživati EPR spektroskopijom nakon ugradnje metalnih iona kao što su bakar(II), željezo(III) i mangan(III) u njihove porfirinske prstenove.



## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Molekulski magnetizam

Do druge polovice dvadesetog stoljeća magnetski su materijali bili ograničeni na metale poput željeza, okside metala kao što je magnetit (najstariji poznati magnet) te legure. Tek su se prije četiri desetljeća pojavili magneti od organskih materijala te je nastalo novo interdisciplinarno područje pod nazivom molekulski magnetizam. Danas postoji veliki broj molekulskih magneta. Zapravo se svi kompleksi koji se sastoje od organskog dijela i metalnog iona s nesparenim elektronima (*d*- i *f*-orbitale) te organski radikali (*p*-orbitale) mogu smatrati molekulskim magnetima. Cilj je molekulskog magnetizma dizajnirati i stvoriti nove magnetske materijale s predvidljivim i željenim magnetskim, ali i drugim fizikalnim svojstvima.<sup>21</sup>

Molekulski je magnetizam još uvijek dosta neistraženo područje. U prošlosti je veliki problem bio nemogućnost ciljanog kreiranja uređenih trodimenzionalnih (3D) struktura s jakom ukupnom magnetizacijom, jer se većina materijala spontano magnetizira samo ako imaju takvu 3D uređenu rešetku. Danas su poznati molekulski magneti koji se odlikuju magnetskim uređenjem čak i pri sobnoj temperaturi, a cilj je imati i diskretne magnetske materijale tzv. jednomolekulske magnete zbog njihove primjene u kvantnim računalima. Jednomolekulski su magneti kompleksi prijelaznih metala koji se zbog spore relaksacije magnetizacije ponašaju kao mali magneti. Tim materijalima svojstvena je velika vrijednost spina u osnovnom stanju, velika vrijednost magnetske anizotropije te zanemariva interakcija među molekulama.<sup>22</sup> Najpoznatiji primjer takvog magneta je i dodekanuklearni kompleks mangana(III,IV) formule  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  koji u osnovnom stanju ima spin molekule  $S = 10$ .<sup>23,24</sup> Istraživanja magnetskih svojstva mononuklearnih kompleksnih spojeva doprinijela su boljem razumijevanju strukture i vezanja u koordinacijskim spojevima. Naime, molekulski je magnetizam usko vezan s koordinacijskom kemijom, a teorija kristalnog polja povezuje i objašnjava odnos magnetskih svojstava s građom kompleksnih spojeva.<sup>25</sup>

### 2.1.1. Mehanizmi interakcija kod molekularnih magneta

Razumijevanje prirode odnosa strukture i magnetskih svojstava kod dinuklearnih kompleksnih spojeva kod kojih svaki kation metala posjeduje jedan nesporeni elektron pokazalo se od iznimne važnosti u istraživanju molekularskog magnetizma. U takvim spojevima dolazi do spin-spin interakcije između metalnih centara što rezultira feromagnetskim, antiferomagnetskim, a katkad i ferimagnetskim interakcijama.<sup>22,26</sup> Mehanizam interakcije uključuje neki od oblika orbitalnog prožimanja. Ligandi mogu sudjelovati u mehanizmu izmjene i preko  $\sigma$ -veze i preko  $\pi$ -veze.

Spinski prijelaz (*eng.* spin-crossover) prihvaćen je kao mehanizam izmjene u izomernim sustavima koji se razlikuju samo u vrijednosti spina. Dobro okarakterizirana skupina spojeva kod kojih je uočen spinski prijelaz su spojevi oktaedarske geometrije u kojima kationi metala imaju elektronsku konfiguraciju  $d^4-d^7$  koji postoje ili u visokospinskom ili u niskospinskom osnovnom stanju ovisno o jakosti kristalnog polja koje cijepa  $d$ -orbitale u  $t_{2g}$  i  $e_g$  stanja. Prvo je stanje trostruko, a drugo dvostruko degenerirano. Jako kristalno polje favorizira niskospinsko stanje, a slabo polje visokospinsko stanje. Za srednje jaka polja obje konfiguracije imaju usporedive energije te obje mogu biti prisutne. Visokospinsko stanje ima veću entropiju i favorizirano je pri visokim temperaturama, dok je niskospinsko stanje, koje ima manje elektrona u  $e_g$  orbitalama i stoga kraće duljine veza, stabilnije pri nižim temperaturama. Kod visokospinskih i niskospinskih kompleksa razlikuje se jakost i duljina metal-ligand veza.<sup>21</sup>

Svojstva se molekularnih magneta mogu ugađati promjenom električnog i magnetskog polja, izlaganjem elektromagnetskom zračenju te promjenom koordinacije metalnog iona ili promjenom liganda. Međusobna povezanost tih svojstava otvara mogućnost tehnološke uporabe poput primjene u molekularskoj spintronici te kod kvantnih računala kao novi način pohranjivanja informacija u molekuli.<sup>22</sup>

## 2.2. Vrste magnetizma

Iako bi trebalo koristiti mjerne jedinice SI sustava (*eng.* International System of Units), uobičajeno je u području magnetizma koristiti mjerne jedinice CGS sustava (*eng.* centimetre-gram-second) te će tako biti i u ovom radu.

Tvari se u magnetskom polju mogu ponašati na dva načina: magnetsko ih polje može privlačiti pri čemu je polje u uzorku jače od polja izvan uzorka, odnosno magnetsko ih polje može odbijati pri čemu je polje u uzorku slabije od polja izvan uzorka. Prema tome, gustoća magnetskog toka  $\mathbf{B}$  u tvari (magnetska indukcija) koja se nalazi u magnetskom polju jakosti  $\mathbf{H}$  jednaka je

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi \mathbf{M} \quad (1)$$

gdje  $\mathbf{M}$  magnetizacija (ukupni magnetski moment po jedinici volumena).<sup>27,28</sup>

Drugim riječima, gustoća magnetskog toka  $\mathbf{B}$  funkcija je jakosti magnetskog polja  $\mathbf{H}$  čiju promjenu uzrokuje magnetizacija  $\mathbf{M}$  koja ovisi o prirodi tvari te ima smjer kao polje ili smjer suprotan polju.<sup>26,27</sup>

Permeabilnost  $\mu$  je svojstvo sredine kroz koju se prostire magnetsko polje jakosti  $\mathbf{H}$  i gustoće magnetskog toka  $\mathbf{B}$ . Kako je permeabilnost  $\mu = B/H$ , a magnetska susceptibilnost  $\chi = M/H$  gore navedenu jednadžbu (1) možemo napisati i kao<sup>28</sup>

$$\mu = 1 + 4\pi \chi \quad (2)$$

U računanju se koriste još masena magnetska susceptibilnost  $\chi_{\text{mas}} = \chi/\rho$  (gdje je  $\rho$  gustoća) i molarna magnetska susceptibilnost  $\chi_M = \chi_{\text{mas}} \cdot M$  (gdje je  $M$  molarna masa).

U ovom je radu korištena molarna magnetska susceptibilnost i dana je kao  $\text{emu G}^{-1} \text{mol}^{-1}$  (CGS sustav, faktor konverzije  $4\pi \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$  za SI sustav) gdje je 1 gauss (G) =  $10^{-4}$  tesla (T), a  $1 \text{ emu} = 1 \text{ erg G}^{-1}$ .

Dakle, tvari se ponašaju u magnetskom polju ovisno o njihovoj susceptibilnosti pa možemo razlikovati *dijamagnetske tvari* (magnetsko polje odbija tvar,  $\chi < 0$ ) i *paramagnetske tvari* (magnetsko polje privlači tvar,  $\chi > 0$ ). Ako dođe do interakcije izmjene između susjednih spinova elektrona, vrijednosti  $\chi$  mogu biti jako velike pa onda govorimo o *feromagnetskim tvarima* koje dalje možemo podijeliti na fero-, antifero- i ferimagnetske.<sup>27</sup>

Iako je  $\mathbf{H}$  fizikalna veličina koja opisuje magnetsko polje, a  $\mathbf{B}$  magnetska indukcija, u daljnjem se tekstu  $\mathbf{B}$  koristi za vanjsko primijenjeno magnetsko polje kako je to uvriježeno u području EPR spektroskopije.<sup>29</sup>

### *Dijamagnetizam*

Dijamagnetizam je svojstvo svih tvari, a posljedica je utjecaja vanjskog magnetskog polja na elektronski omotač pri čemu je inducirano magnetsko polje, tj. magnetski moment jako mali i suprotan smjeru primijenjenog polja. Kod takvih su tvari elektronske orbitale popunjene i spinovi elektrona spareni pa se doprinosi magnetskih momenata tih elektrona zbog Paulijevog načela isključivanja međusobno poništavaju. Doprinos orbitalnog kretanja elektrona i dalje ostaje. Dijamagnetska susceptibilnost je jednaka

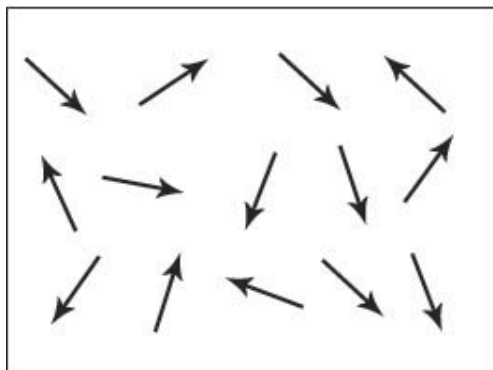
$$\chi_d = -\mu_B N_A Z e^2 / 24\pi \cdot m_e \cdot \langle r^2 \rangle \quad (3)$$

gdje je  $\mu_B = 9,273 \cdot 10^{-21}$  emu ( $9,273 \cdot 10^{-24}$  J T<sup>-1</sup>, SI) Bohrov magneton,  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$  mol<sup>-1</sup> Avogadrova konstanta,  $Z$  atomski broj,  $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$  esu ( $1,6022 \cdot 10^{-19}$  C, SI) elementarni naboj,  $m_e = 9,11 \cdot 10^{-28}$  g masa elektrona, a  $\langle r^2 \rangle$  srednja vrijednost kvadrata polumjera elektronskih orbitala.<sup>30</sup>

Dijamagnetizam je moguće opaziti kada su odsutni ostali oblici magnetizma.

### *Paramagnetizam*

Neke tvari sadrže atome (ili ione, ili molekule) s jednim ili više nesparenih elektrona pa posjeduju trajni magnetski moment. U odsutnosti magnetskog polja, magnetski su momenti takvih tvari nasumično usmjereni kao posljedica toplinskog gibanja atoma (slika 1). Primjenom vanjskog magnetskog polja orijentiraju se u smjeru tog polja i tvar se magnetizira.



Slika 1. Magnetski momenti paramagneta nasumično orijentirani u odsutnosti vanjskog magnetskog polja.<sup>31</sup>

Kako se toj orijentaciji suprotstavlja toplinsko gibanje atoma, magnetiziranje je paramagnetskih tvari funkcija temperature i smanjenjem iste dolazi do pojačavanja utjecaja primijenjenog polja. Prema Curievom zakonu, koji je primjenjiv na magnetski razrijeđene sustave (tvari kod kojih je interakcija između magnetskih momenata zanemariva), paramagnetska molarna susceptibilnost opada, tj. magnetiziranje je slabije što je temperatura viša

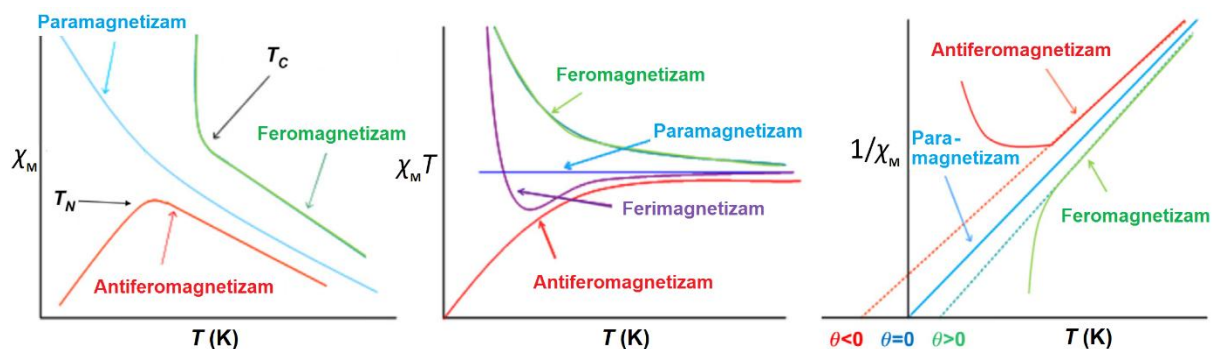
$$\chi_M = C / T \quad (4)$$

gdje je  $C$  Curieva konstanta i ovisi o magnetskom momentu tvari, a  $T$  je termodinamička temperatura. Za slučajeve gdje dolazi do odstupanja od Curieva zakona, iznad  $T_C$  vrijedi Curie-Weissov zakon

$$\chi_M = C / (T - \Theta_{CW}) + \chi_0 \quad (5)$$

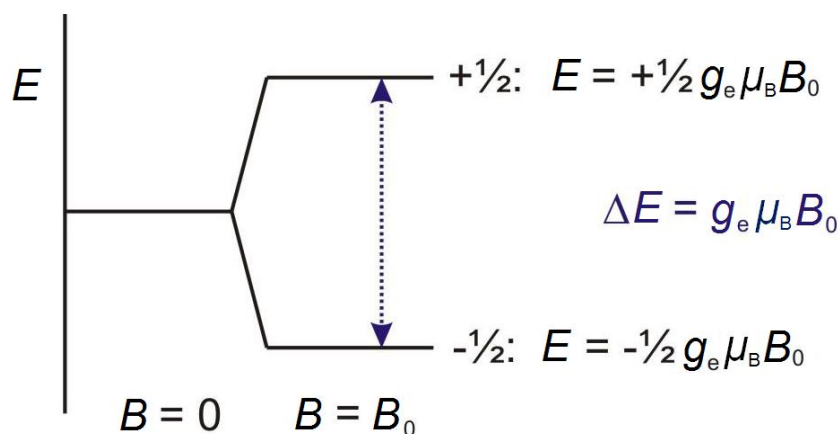
gdje je  $\Theta_{CW}$  Weissova temperatura, tj. korekcija magnetskog polja u uzorku, a  $\chi_0$  parametar neovisan o temperaturi te je važan kod dijamagnetskih materijala.<sup>32,33</sup> Weissova temperatura  $\Theta_{CW}$  koristi se za određivanje vrste magnetizma. Ako je  $\Theta_{CW} > 0$  riječ je o feromagnetizmu, za  $\Theta_{CW} < 0$  o antiferomagnetizmu te za  $\Theta_{CW} = 0$  o paramagnetizmu. Na slici 2 prikazana je temperaturna ovisnost molarne susceptibilnosti  $\chi_M$ ,  $\chi_M \cdot T$  i  $1/\chi_M$  za navedene vrste magnetizma.





Slika 2. Usporedba temperaturnih ovisnosti  $\chi_M$ ,  $\chi_M T$  i  $1/\chi_M$  za navedene vrste magnetizma.<sup>34</sup>

Sustav s  $n$  nesparenih elektrona ima spin jednak  $S = n/2$  pri čemu je multiplicitet spina  $2S + 1$ , a ta je vrijednost jednaka broju energijskih razina spina. S obzirom na to da elektron ima spin  $S = 1/2$ , moguće su, dakle, dvije orijentacije magnetskog momenta u magnetskom polju: jedna u smjeru polja (stanje niže energije) za magnetski kvantni broj  $m_s = -1/2$ , druga u suprotnom smjeru od polja (stanje više energije) za  $m_s = 1/2$ . Projekcija magnetskog momenta  $m_s g_e \mu_B$  na smjer magnetskog polja pomnožena magnetskim poljem  $\mathbf{B}_0$  daje potencijalnu energiju magneta u polju, a energijsko se stanje elektrona pod utjecajem polja cijepa na dvije razine (slika 3).<sup>25,35</sup> Ovdje je  $g_e$  Landeov faktor, tj.  $g$ -vrijednost slobodnog elektrona i iznosi 2,00232.

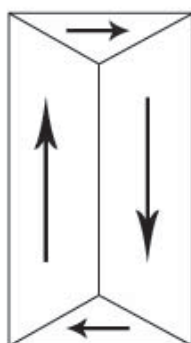


Slika 3. Cijepanje energijskog stanja elektrona u magnetskom polju.<sup>35</sup>

Dijamagnetske i paramagnetske tvari pokazuju magnetizam samo pod utjecajem vanjskog magnetskog polja.

### *Feromagnetizam*

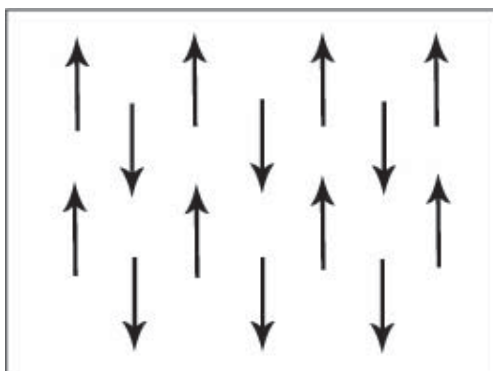
Feromagnetske tvari imaju stalni magnetski moment i u odsutnosti vanjskog magnetskog polja te njihova magnetizacija u odnosu na paramagnetske tvari ima znatno veću vrijednost. Feromagnetizam je svojstvo kristalne rešetke u kojoj su magnetski momenti orijentirani po područjima ili domenama spontanog magnetiziranja (slika 4). Svaka domena ima drugi smjer magnetiziranja. Pod utjecajem vanjskog magnetskog polja magnetiziranje se domena usmjeruje tako da se s jakošću polja povećava i broj domena s magnetskim momentom u smjeru polja dok se ne postigne maksimalna vrijednost magnetizacije, tj. zasićenje (saturacija). Porastom temperature magnetizacija opada te se iznad Curieve temperature  $T_C$  tvar ponaša paramagnetski, a vrijednost se molarne susceptibilnosti postupno smanjuje (slika 2).<sup>26,27</sup>



Slika 4. Magnetski momenti orijentirani po domenama.<sup>31</sup>

### *Antiferomagnetizam*

Magnetski su momenti u kristalnoj rešetki antiferomagnetskih tvari orijentirani naizmjenice u dva suprotna smjera (slika 5).

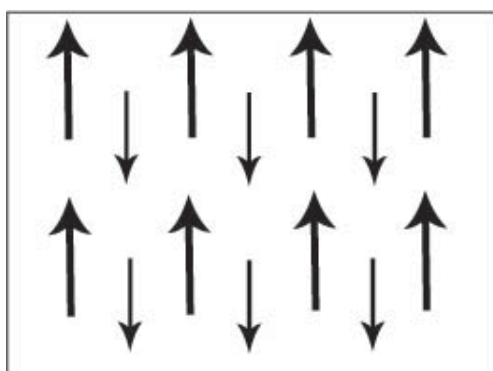


Slika 5. Magnetski momenti orijentirani naizmjenice u suprotnim smjerovima.<sup>31</sup>

Može se reći da su to dvije magnetske rešetke smještene jedna u drugoj pri čemu su magnetski momenti jedne rešetke u istom smjeru, a druge u suprotnome. Magnetska je susceptibilnost maksimalna pri Néelovoj temperaturi  $T_N$  iznad koje magnetska susceptibilnost pada (slika 2).<sup>26,27</sup>

### *Ferimagnetizam*

U ferimagnetskim tvarima magnetski su momenti također orijentirani u dva suprotna smjera, ali nisu jednakih intenziteta pa je ukupni moment veći od nule (slika 6). Ponašaju se poput feromagnetskih tvari.<sup>27</sup>



Slika 6. Različiti magnetski momenti orijentirani u dva suprotna smjera.<sup>31</sup>

### Metamagnetizam

Metamagnetizam je nagli, često dramatičan, porast magnetizacije materijala s malom promjenom vanjskog magnetskog polja. Jedan od najistraživanijih metamagneta je  $\text{FeCl}_2$  čija su svojstva pogodovala razvoju teorije metamagnetizma. Definira se i kao prijelaz iz antiferomagnetskog stanja u feromagnetsko promjenom magnetskog polja pri niskim temperaturama. Karakteriziraju ga diskontinuirani skokovi na krivulji magnetizacije gdje se za određene kritične vrijednosti vanjskog magnetskog polja dobije *spin-flopping*, tj. spinovi se poravnavaju okomito na primijenjeno polje te se potom postupno poravnavaju s poljem pri daljnjem povećanju jakosti istog u sustavima s malom anizotropijom.<sup>36,37</sup>

Za opis magnetskih svojstava odabranih MOF-ova korišteni su sljedeći teorijski modeli: Bleaney-Bowersov, Bonner-Fisherov, Fisherov te prošireni Fisherov model.

### Magnetizam dimera

Bleaney-Bowersova jednadžba koristi se za opis dimernih sustava s dva magnetski spregnuta  $S = 1/2$  centra koji međudjeluju interakcijom jakosti  $J$ , a susceptibilnost je dana sljedećom jednadžbom<sup>26,34</sup>

$$\chi_0 = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{k_B T} \frac{2 \exp\left(\frac{J}{k_B T}\right)}{1 + 3 \exp\left(\frac{J}{k_B T}\right)} \quad (6)$$

gdje je  $g$   $g$ -faktor,  $k_B$  Boltzmannova konstanta i iznosi  $1,3807 \cdot 10^{-16}$  emu (faktor konverzije  $10^{-7} \text{ J K}^{-1}$ , SI).

### Magnetizam lanaca za $S = 1/2$

Bonner-Fisherov model koristi se za sustave lanaca gdje su lokalni spinovi  $1/2$ . Magnetska susceptibilnost dana je sljedećim izrazom<sup>26</sup>

$$\chi_0 = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{k_B T} \frac{0,25 + 0,074975x + 0,075236x^2}{1 + 0,9931x + 0,172135x^2 + 0,757825x^3} \quad (7)$$

gdje je  $x = |J_{NN}|/(k_B T)$ , a  $J_{NN}$  opisuje interakciju superizmjene između susjednih metalnih iona unutar lanca. Ako se uzme u obzir interakcija između lanaca  $J_{IC}$ , onda je magnetska susceptibilnost dana sljedećom jednačbom<sup>38</sup>

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 - \frac{zJ_{IC}}{N_A g^2 \mu_B^2} \chi_0} \quad (8)$$

gdje je  $z$  broj susjednih lanaca.

### Magnetizam lanaca za $S > 1/2$

Fisherov se model koristi za sustave gdje su lokalni spinovi veći od 1/2. Magnetski su lanci formirani tako da postoji interakcija  $J_{NN}$  između spinova najbližih susjednih atoma unutar lanca te je magnetska susceptibilnost dana sljedećim izrazom<sup>26</sup>

$$\chi_0 = \frac{N_A g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B T} \frac{1 + u(J_{NN})}{1 - u(J_{NN})} \quad (9)$$

gdje je

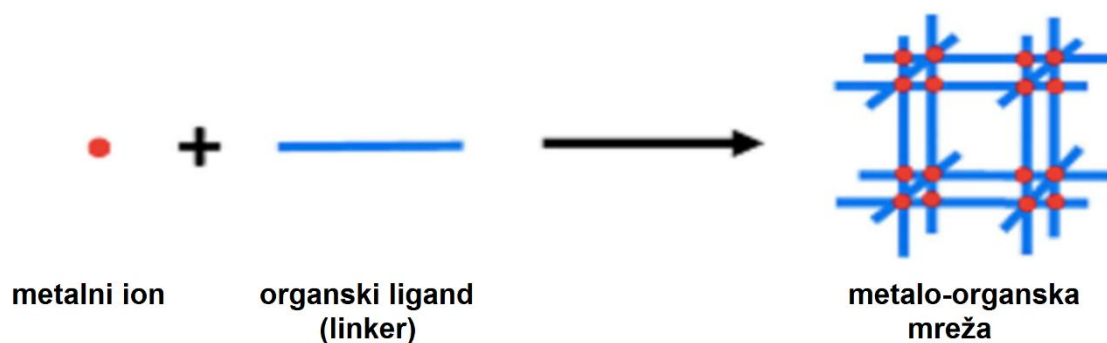
$$u(J_{NN}) = \operatorname{ctg}\left(\frac{J_{NN}S(S+1)}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{J_{NN}S(S+1)} \quad (10)$$

U proširenom Fisherovom modelu dodatni član  $J_{IC}$  opisuje interakciju lanca s drugim susjednim lancima, a magnetska je susceptibilnost dana sljedećom jednačbom<sup>39</sup>

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 - \frac{zk_B J_{IC}}{N_A g^2 \mu_B^2} \chi_0} \quad (11)$$

### 2.3. Metalo-organske mreže

Godine 1995. priređena je jedinstvena klasa kristalnih poroznih materijala u grupi Omara Yaghija nazvana metalo-organskim mrežama, MOF-ovi.<sup>40</sup> Njegova je grupa, 1999. godine, uspješno sintetizirala i poznati MOF-5 [opće formule  $Zn_4O(bdc)_3(dmf)_8(C_6H_5Cl)$  (bdc = 1,4-benzendikarboksilat; dmf = *N,N'*-dimetilformamid),<sup>41</sup> najavljujući početak istraživanja tih novih struktura, kako njihovog dizajna tako i njihove primjene.<sup>42,43</sup> Kao što je već ranije spomenuto ovi se porozni koordinacijski polimeri sastoje od metalnih iona ili metalnih klastera koji predstavljaju čvorove mreža i organskih liganada koji predstavljaju veze između njih (slika 7).<sup>1</sup>

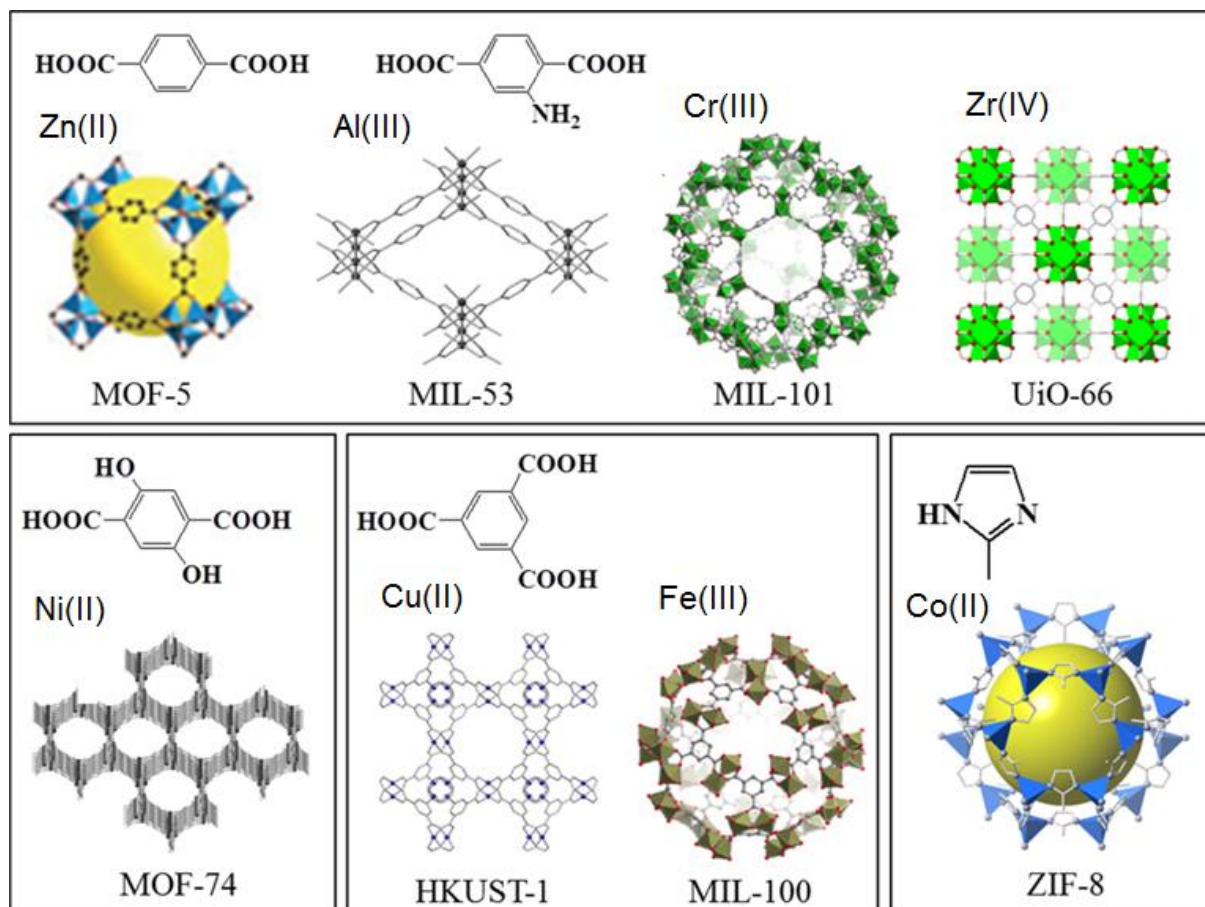


Slika 7. Shematski prikaz nastajanja metalo-organske mreže.<sup>42</sup>

Kombinacija te dvije komponente MOF-a, tj. metalnog iona ili klastera i organske poveznice (linkera), pruža beskrajne mogućnosti te danas postoje na tisuće MOF-materijala sintetiziranih različitim metodama kao što su metoda difuzije, elektrokemijska metoda, mikrovalna metoda, mehanokemijska metoda itd.<sup>2,44</sup> Na slici 8 prikazane su odabrane metalo-organske mreže različitih struktura.

Izvanredna aktivnost MOF-ova proizlazi iz postojanja velikih i stabilnih pora u koje se mogu lako smjestiti gostujuće molekule ili ioni.<sup>7,45</sup> Poroznost, velika unutarnja površina pora te izvanredna mogućnost varijacije građevnih komponenti, svojstva su koja čine MOF-ove privlačnim za istraživanje zbog moguće primjene<sup>3,4</sup> npr. u katalizi,<sup>2,5</sup> ionskoj izmjeni,<sup>46</sup> dostavi lijekova,<sup>2,6</sup> razdvajanju smjese plinova,<sup>47</sup> pohrani vodika,<sup>48</sup> u uređajima za pohranu energije,<sup>49</sup> u pročišćavanju voda<sup>2,42</sup> itd.

Strukturna fleksibilnost MOF-ova, tj. sposobnost da prilagode svoju strukturu pod utjecajem vanjskih faktora, kao što su temperatura, svjetlost, gostujuće molekule, mehanički stres, još jedno je zanimljivo svojstvo ovih materijala. Npr. sorpcija etina umjesto metana dovodi do promjene magnetskog stanja MOF-a iz feromagnetskog (FM) u antiferomagnetsko (AFM).<sup>47,50</sup> Odgovarajući odgovor na vanjske pobude čini ove materijale pogodnim za primjenu u stvaranju novih kemijskih prekidača, memorija i molekularnih senzora.<sup>1</sup>



Slika 8. Strukture odabranih metalo-organskih mreža s pripadajućim kationima metala i organskim ligandima.<sup>44</sup>

U zadnje se vrijeme MOF-ovi sve više istražuju i zbog svojih zanimljivih magnetskih svojstava te su primjeri multifunkcionalnih materijala gdje magnetska svojstva koegzistiraju kako s poroznošću tako i s drugim svojstvima. U porama se ovih metalo-organskih mreža mogu smjestiti molekule odgovarajuće veličine i geometrije, bilo molekule plina ili drugih gostiju, djelujući kao vanjski podražaji koji mogu poslužiti za upravljanje magnetizmom tih sustava.

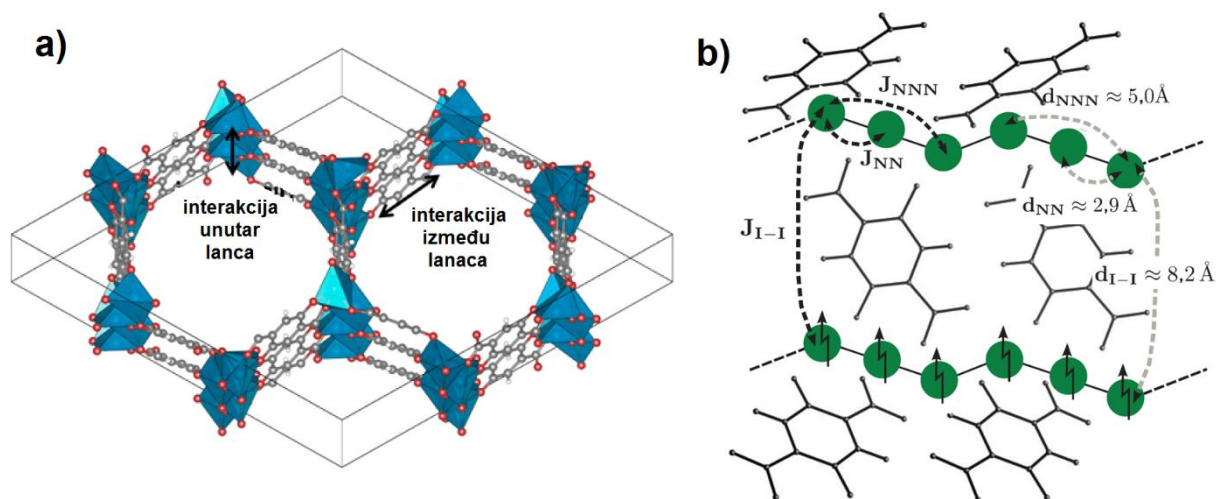
To ih čini idealnim za istraživanje utjecaja međumolekulskih interakcija između molekula gosta i mreže na magnetsko ponašanje. Magnetski su MOF-ovi posebno osjetljivi na strukturne promjene izazvane vanjskim podražajima. Tako se primjer sorpcija/desorpcija molekula gosta u poroznim magnetima može koristiti za modulaciju magnetskih svojstva, jer i male strukturne promjene mogu znatno utjecati na interakcije izmjene. Te se strukturne promjene mogu odnositi na premošćujuće ligande ili koordinacijsku okolinu oko metalnih iona. Uklanjanje molekula otapala i amorfizacija su procesi koji se već dugo koriste za promjenu koordinacijske okoline izazivajući potencijalno značajne promjene u magnetskim svojstvima. Prisutnost magnetskih centara u čvorovima ili u porama kristalnog nemagnetskog MOF-a otvara mogućnost stvaranja organiziranih nanostrukture ovih magnetskih centara, uz njihovu dovoljno dobru razdvojenost u prostoru. Takvi su razrijeđeni sustavi od potencijalnog interesa za kvantne tehnologije. Korištenjem znanja iz područja koordinacijske kemije i molekuskog magnetizma tijekom posljednjih desetljeća, posebno u pogledu izgradnje koordinacijskih okruženja s visokom magnetskom anizotropijom metalnih centara, mogu se generirati magneti sa specifično prilagođenim strukturama i svojstvima za ciljane primjene.<sup>1,22,51-53</sup>

### 2.3.1. Metalno-organske mreže iz skupine M-MOF-74 [ $M = \text{Cu(II)}, \text{Ni(II)}$ ]

MOF-74, poznat i kao CPO-27-M,<sup>10,45</sup> opće formule  $[\text{M}_2(\text{dhta})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (dhta = 2,5-dihidroksitereftalat), vrsta je MOF-a koja je posebno zanimljiva zbog strukture, stabilnosti, postojanja mogućnosti dodatnog koordiniranja<sup>14,54-56</sup> te dobro definiranih velikih kanala, tj. pora (promjera oko 12–15 Å) u strukturi nalik saću. Ovi su MOF-74 materijali obično građeni od dvovalentnih metalnih iona kao npr. Cu, Ni, Zn, Co i premošćujućih dikarboksilnih liganada (2,5-dihidroksitereftalat). Predmet su proučavanja i zbog njihovih magnetskih svojstava koja nisu detaljno objašnjena zbog velikog broja magnetskih interakcija. Takva komplicirana magnetska slika proizlazi iz složene povezanosti metalnih kationa, odnosno spinskih centara organiziranih u 1D spiralne lance povezane preko dva kisikova mosta. Šest je lanaca smješteno na vrhove heksagonskih šupljina, tj. pora i oni su međusobno povezani organskim mostovima (slika 9).<sup>11,50</sup> Spinovi međudjeluju preko kisikovih mostova interakcijom superizmjene, ali zbog male udaljenosti između dva najbliža susjedna iona (*eng.* nearest-neighbours, NN) koja je manja od 3 Å i direktnom interakcijom izmjene. Također, značajna je



interakcija između drugih susjednih iona (*eng.* next-nearest neighbours, NNN) te interakcija između lanaca, a to sve čini magnetsku sliku spojeva M-MOF-74 (M = metalni ion) složenom.<sup>11,57</sup>



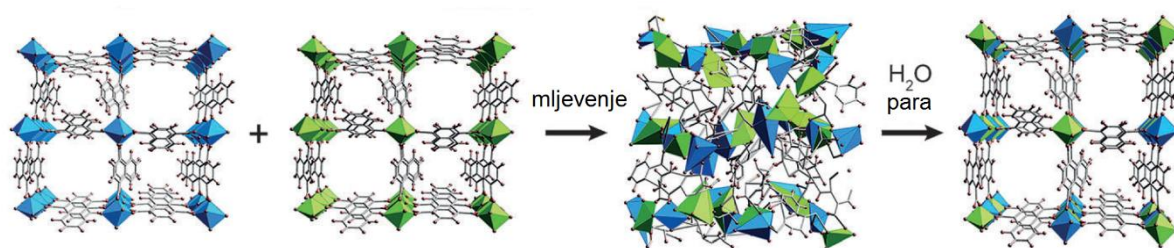
Slika 9. a) Sačasti kanali u kristalnoj strukturi MOF-74 s naznačenim interakcijama.<sup>50</sup>  
 b) Presjek strukture MOF-74 (metalni centri prikazani su zelenom bojom) koja prikazuje dva spiralna lanca. Dva najbliža susjedna atoma nikla udaljena su oko 2,9 Å, sljedeći najbliži susjedni atomi oko 5,0 Å, dok je najbliža udaljenost između metalnih atoma u različitim lancima ( $d_{I-I}$ ) oko 8,2 Å.<sup>11</sup>

Jedan od najzanimljivijih predstavnika MOF-74 skupine po pitanju magnetizma je Ni(II)-MOF-74 (Ni-MOF-74),<sup>48</sup> jer njegova magnetska svojstva još uvijek nisu jasna i u literaturi se mogu naći donekle kontradiktorni zaključci.<sup>12,13,53,58-60</sup> Naime, proračuni teorije funkcionala elektronske gustoće (*eng.* density functional theory, DFT) predviđjeli su feromagnetsko (FM) ponašanje Ni-MOF-74<sup>58</sup> dok je druga studija pokazala da bi Ni-MOF-74 trebao biti antiferomagnetski (AFM) uređen u osnovnom stanju.<sup>59</sup> Canepa i suradnici izračunali su da se Ni-MOF-74 može opisati kao linearni feromagnet sa slabom AFM interakcijom između lanaca.<sup>11</sup> Rubio-Giménez i suradnici izmjerili su ovisnost magnetizacije o temperaturi i magnetskom polju i kvalitativno zaključili da se Ni-MOF-74 može opisati kao kombinacija slabe FM interakcije unutar lanca i nešto slabije AFM interakcije između lanaca.<sup>12</sup> Son i suradnici izvijestili su o vrlo složenoj koegzistenciji AFM uređenja i FM uređenja u Ni-MOF-74, ali iz korištenog modela dobili su vrijednost  $J \approx -5,8$  K za AFM interakciju dok za FM interakciju nisu naveli vrijednost.<sup>13</sup>

Sanz i suradnici su po prvi put sintetizirali Cu(II)-MOF-74 (Cu-MOF-74),<sup>61</sup> dok su Queen i suradnici prvi u potpunosti opisali strukturalna svojstva kao i adsorpciju CO<sub>2</sub> u ovom MOF-u.<sup>62</sup> Flores i suradnici su prvi uspješno dobili Cu-MOF-74 koristeći samo metanol kao otapalo pri sobnoj temperaturi i time postigli zeleniji postupak sinteze ovog spoja. Cu-MOF-74 se koristi i kao heterogeni katalizator za transformaciju *trans*-ferulinske kiseline u vanilin.<sup>63</sup> Njegova magnetska svojstva nisu poznata.

### 2.3.2. Heterometalne metalo-organske mreže tipa M1M2-MOF-74

Za širok spektar primjene MOF-ova ključno je prilagoditi njihova kemijska i fizikalna svojstva bez mijenjanja temeljnih strukturalnih značajki. To se može postići ili promjenom organskih liganda ili modificiranjem anorganske građevne jedinice. Primjer potonjeg je uvođenje drugog metalnog centra, tj. stvaranje heterometalnih metalo-organskih mreža. Kombinacija različitih vrsta metala u jednoj mreži može dovesti do novih svojstava,<sup>64-66</sup> a posebno pogodni za takva istraživanja su MOF-ovi s mogućnošću dodatnog koordiniranja, kao što je MOF-74. Pokazano je kako je otopinskom sintezom M1M2-MOF-74 (M1 i M2 su dvovalentni kationi metala) teško prirediti mješovite metalo-organske mreže ciljanog sastava tako da je omjer različitih metala u produktu različit od stehiometrijskog omjera reaktanata. Nedavno je uspostavljena bolja kontrola postupnom sintezom NiZn-MOF-74 i MgZn-MOF-74 spojeva.<sup>67</sup> Značajnije poboljšanje u kontroli stehiometrijskog omjera metalnih centara postiže se mehanokemijskom sintezom koristeći diskretne ili polimerne metalo-organske komplekse kao intermedijere.<sup>14,16</sup> Ugradnja drugog metalnog centra može utjecati na adsorpciju, stabilnost i katalitičku aktivnost MOF-74.<sup>15,67</sup> Heterometalni kristalni ZnCu-MOF-74 pripremljen mehanokemijskim postupkom pokazuje aktivnost za katalitičku redukciju CO<sub>2</sub> u metanol za razliku od homometalnog Cu-MOF-74. Također, katalitička aktivnost amornog ZnCu-MOF-74 značajno je veća od kristalnog zbog dodatnih aktivnih mjesta nastalih tijekom amorfizacije.<sup>15</sup> Panda i suradnici su u svome radu predstavili još jedan način dobivanja heterometalnih MOF-ova i to pomoću mehanokemijskog miješanja M1-MOF (M1 = kation metala) i M2-MOF (M2 = kation metala) koji su potom amorfizirani te su nakon izlaganja vodenoj pari zajedno nastali u kristalni M1-MOF-M2-MOF (slika 10).<sup>17</sup> Podataka o magneto-strukturalnim korelacijama ovakvih mješovitih M1M2-MOF-74 spojeva još nema u literaturi.

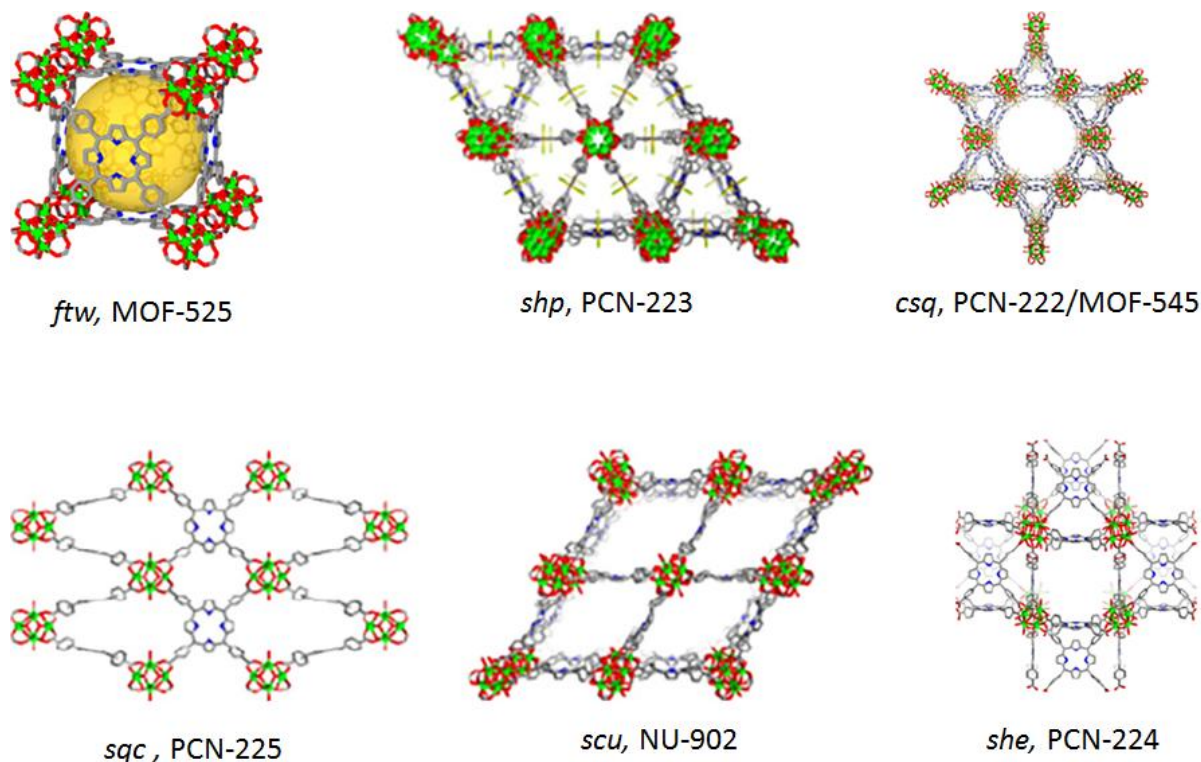


Slika 10. Mehanizam nastanka kristalnog mješovitog metalnog MOF-a nakon mehanokemijskog miješanja, amorfizacije i izlaganja vodenoj pari.<sup>17</sup>

### 2.3.3. Metalo-organske mreže koje uključuju Zr(IV)

Zanimljivu klasu metalo-organskih mreža čine i cirkonijevi MOF-ovi (Zr-MOF-ovi) s karboksilatnim ligandima zbog izuzetne stabilnosti i robusnosti te velike gustoće metalnih centara u čvorovima. Većina takvih MOF-ova ima samo jednu topologiju, ali uvođenje liganda s više funkcijskih skupina poput tetrakis(4-karboksifenil) porfirina (TCPP) dovodi do stvaranja za sada šest poznatih topologija: MOF-525, PCN-223, PCN-222/MOF-545, PCN-225, NU-902, PCN-224 (MOF – *eng.* metal-organic framework, PCN – *eng.* porous coordination network, NU - North Western University) s jedinstvenim načinom koordinacije na centralnom klasteru i geometrije liganda (slika 11).<sup>18</sup>

Zr-MOF-ovi nisu paramagnetski, ali ugradnjom kationa metala poput bakra(II), željeza(III), mangana(II) u porfirinske prstenove moguće je pripraviti sustave na kojima je moguće proučavati spin-spin interakcije ovih centara, a time i različite topologije. Spektroskopija elektronske paramagnetske rezonancije (EPR) pokazala je da postoje razlike u spektrima metalnih centara promatranih polimorfa. Dobro definirani položaji spinova zadani rešetkom MOF-a te njihova velika međusobna udaljenost čine ove spojeve dobrim kandidatima za primjenu u spintronici<sup>68,69</sup> gdje je potrebno imati razrijeđene spinove u kontroliranim uvjetima (spinski qubiti) koji se danas istražuju za procesiranje kvantnih informacija.<sup>19,20,52,70,71</sup>



Slika 11. Šest različitih topologija Zr-MOF-a s TCPP-jem kao ligandom te jedinstvenim načinom koordinacije metalnog klustera (*ftw* – kvadrat i kuboktaedar; *shp* – heksagonska prizma; *csq*, *sqc* i *scu* – kvadrat i kocka; *she* – kvadrat i heksagon)<sup>18</sup>

## 2.4. EPR spektroskopija

EPR spektroskopija, poznata i kao spektroskopija elektronske spinske rezonancije (ESR), tehnika je koje se koristi za proučavanje paramagnetskih vrsta koje sadrže jedan ili više nesparenih elektrona. Temeljna načela EPR-a analogna su principima spektroskopije nuklearne magnetske rezonancije (NMR), jer obje tehnike proučavaju interakcije između elektromagnetskog zračenja i magnetskih momenata. Međutim, prva se temelji na pobuđivanju elektronskih spinova, dok se nuklearni spinovi pobuđuju u potonjoj. EPR pruža mnoštvo informacija o lokalnim strukturama i dinamičkim procesima paramagnetske vrste koja je proučavana, a poznata je i po svojoj jedinstvenoj osjetljivosti ( $\sim 10^{12}$  spinova/cm<sup>3</sup>).<sup>72</sup> Od kada je Yevgeny Zavoisky snimio prve EPR spektre bakra i mangana (1944. godine, u Kazanu,

Tatarstan, danas Ruska Federacija), EPR spektroskopija dala je značajan doprinos u mnogim područjima kao što su kemija, biologija, fizika te u istraživanju materijala, čineći je tako izuzetno korisnom metodom u istraživanju strukture i dinamike.<sup>73–75</sup>

#### 2.4.1. Osnove EPR-a

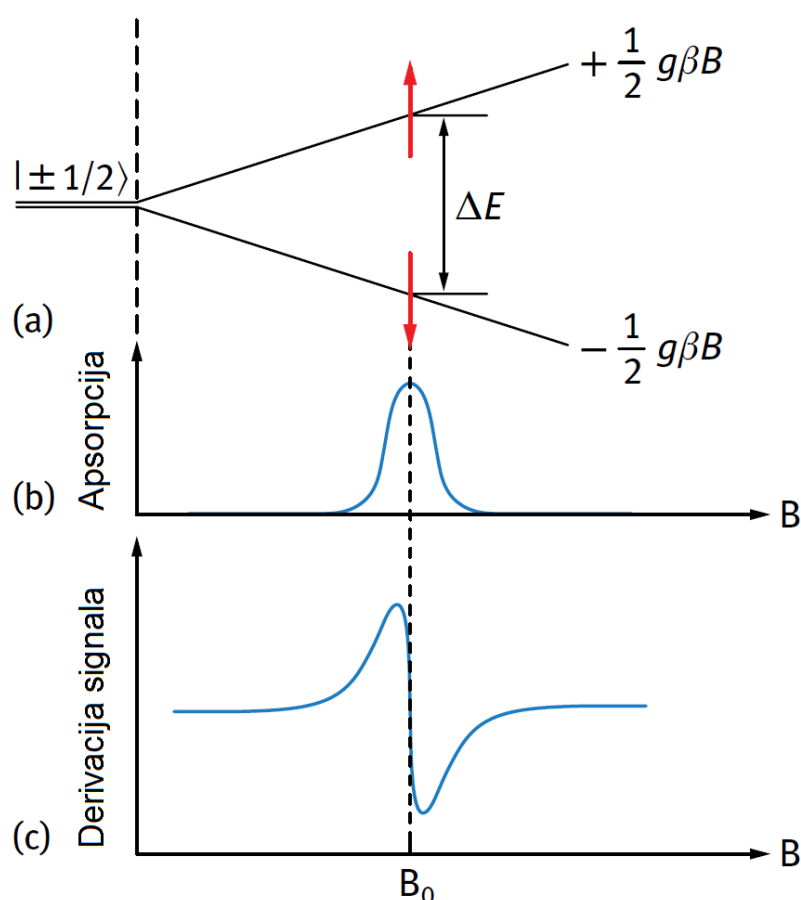
EPR metoda temelji se na Zeemanovom efektu, tj. na interakciji vanjskog magnetskog polja  $\mathbf{B}$  s magnetskim momentima  $\boldsymbol{\mu}$  nesparenih elektrona. Magnetski moment elektrona posljedica je spinskog kutnog momenta  $\mathbf{S}$  elektrona. Elektronska energija slobodnog elektrona u vanjskom magnetskom polju dana je izrazom

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = g_e \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} \quad (12)$$

gdje je  $g_e$  već prethodno spomenuta  $g$ -vrijednost za slobodni elektron.<sup>75,76</sup> Magnetsko polje  $\mathbf{B}$  definira os kvantizacije (obično  $z$ -os), sa  $S_z$  kao projekcijom  $\mathbf{S}$  na  $\mathbf{B}$ , što omogućuje da se skalarni umnožak izrazi kao

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{B} = S_z B = m_S B \quad (13)$$

gdje  $m_S$  za elektron iznosi  $\pm 1/2$  zbog postojanja dva stanja elektronske energije opisane relacijom  $E = \pm 1/2 g \beta B$ , koja dovode do linearnog cijepanja degeneriranih energijskih razina spina kao funkcije magnetskog polja (slika 12).<sup>76</sup> Elektron s nižom energijskom razinom može apsorbirati mikrovalno zračenje i prijeći u stanje više energije, stvarajući EPR signal.<sup>35,76</sup>



Slika 12. a) Zeemanovo cijepanje degeneriranih elektronskih spinskih stanja za sustav  $S = 1/2$ .

b) Elektron može apsorbirati energiju kako bi prešao u pobuđeno stanje što rezultira apsorpcijskom linijom, tj. EPR signalom. c) Tipična eksperimentalna EPR rezonantna linija.

Točka gdje isprekidana vertikalna linija prelazi kroz osnovnu liniju signala određuje rezonantno magnetsko polje  $B_0$  koje omogućuje određivanje  $g$ -faktora proučavanog sustava.<sup>76</sup>

Prethodno opisano odnosi se na izolirani elektron u prostoru. Za slučaj atoma i molekula magnetski moment  $\mu$  ima dva doprinosa: jedan dolazi od spina elektrona, a drugi od orbitalnog gibanja elektrona oko jezgre. Magnetski je moment tada dan izrazom

$$\mu = g_e \mu_B \mathbf{S} + \mu_B \mathbf{L} \quad (14)$$

gdje je  $\mathbf{L}$  orbitalni kutni moment. Spinski i orbitalni kutni moment povezani su spin-orbitalnom interakcijom te se magnetski moment onda može zapisati kao

$$\boldsymbol{\mu} = g\mu_B\mathbf{S} . \quad (15)$$

$g$ -faktor ovisi o vrsti atoma s nesparenim elektronima. Organski slobodni radikali, s atomima vodika, kisika, ugljika i dušika, imat će mali doprinos spin-orbitalnog spreznja, pri čemu će  $g$ -faktor biti blizu vrijednosti  $g_e$ , dok će  $g$ -faktor drugih elemenata kao što su npr. metali biti značajno različit od  $g_e$ .<sup>35,75</sup>

Napučenost dvaju spinskih stanja, odnosno osnovnog i pobuđenog stanja, dana je Boltzmannovom raspodjelom, iz koje slijedi

$$\frac{N_{-\frac{1}{2}}}{N_{+\frac{1}{2}}} = e^{\frac{-\Delta E}{k_B T}} \quad (16)$$

pri čemu je napučenost spinova niže energijske razine, tj. osnovnog stanja veća.<sup>76</sup> Prijelaz iz jedne energijske razine u drugu moguć je samo ako se zadovolji uvjet rezonancije:

$$h\nu = \Delta E = g\mu_B B \quad (17)$$

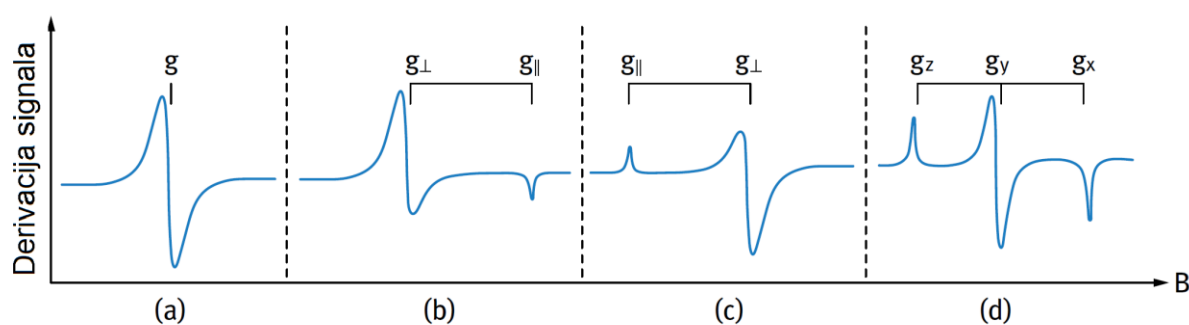
gdje je  $h$  Planckova konstanta te iznosi  $6,626 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^2 \text{ g s}^{-1}$  ( $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ , SI), a  $\nu$  frekvencija elektromagnetskog zračenja.<sup>76</sup>

U konvencionalnim EPR spektrometrima, u kojima se mogu doseći magnetska polja do 1,5 T, rezonancije se opažaju u mikrovalnom području elektromagnetskog spektra, obično na oko 9,4 GHz, tzv. X-područje te nešto rjeđe na 35 GHz, tj. Q-područje. Druga područja viših mikrovalnih frekvencija koje se koriste u EPR spektrometrima su K-područje (24 GHz), W-područje (95 GHz), D-područje (140 GHz) i daleko infracrveno područje (*eng.* high field / high frequency EPR, HF-EPR). Manje važna za istraživanje materijala su niskofrekventna područja, poput L- i S-područja, koja odgovaraju frekvencijama od 1 i 3 GHz.<sup>77</sup>

Mnogi su prijelazni elementi i ioni rijetkih zemalja paramagnetski i daju EPR signale.<sup>78,79</sup> U tipičnom EPR eksperimentu, mikrovalni izvor proizvodi zračenje konstantne

frekvencije dok se magnetsko polje mijenja (*eng.* sweep) u željenom rasponu, tzv. EPR kontinuiranog vala (*eng.* continuous wave EPR, CW-EPR). U impulsnoj EPR spektroskopiji, polje se drži konstantnim, a mikrovalni izvor zrači kratkim mikrovalnim impulsima jakog intenziteta. Kod CW-EPR spektroskopije, mikrovalna energija se apsorbira kada magnetsko polje poprimi vrijednost koja zadovoljava uvjet rezonancije (17). Ta se apsorpcija pojavljuje obično kao Gaussova ili Lorentzova "EPR rezonantna linija" (slika 12b). Površina ispod krivulje na slici 12b proporcionalna je broju spinova koji doprinose EPR signalu. Integracija ove krivulje omogućuje određivanje koncentracije paramagnetskih čestica u uzorku.

Iz EPR spektra i uvjeta rezonancije može se odrediti  $\mathbf{g}$ -tenzor spinskog sustava koji ima devet komponenti koje su odraz anizotropije molekule ili kristala.  $\mathbf{g}$ -tenzor predstavljen je matricom  $3 \times 3$ , ali uz pravilan odabir koordinatnih osi (glavnih osi), ova matrica  $3 \times 3$  može se izraziti u obliku u kojem su samo dijagonalne komponente  $g_x$ ,  $g_y$  i  $g_z$  različite od nule. Eksperimentalna EPR linija prikazana na slici 13a primjer je izotropnog spektra koji je svojstven za sustave kubične simetrije gdje su svi smjerovi u prostoru ekvivalentni pri čemu je  $g$ -vrijednost izotropna, tj.  $g_x = g_y = g_z = g$ . Ako je simetrija aksijalna, tada je jedna os molekule jedinstvena (obično  $z$ -os), dok su druge dvije orijentacije ekvivalentne, dajući dvije vrijednosti komponenti  $g$ -faktora:  $g_z = g_{\parallel}$  i  $g_x = g_y = g_{\perp}$ . Ako je simetrija rompska, nema ekvivalentnih osi i dobivaju se tri različite komponente  $g$ -faktora  $g_x \neq g_y \neq g_z$ . Općenito, EPR signal sustava sa spinom  $S = 1/2$  može imati jedan od četiri različita oblika linije za polikristalni uzorak koji su prikazani na slici 13. Najčešće se mjerenja vrše na otopinama ili praškastim uzorcima.<sup>76</sup>



Slika 13. Tipični EPR spektri praškastog uzorka sa spinom  $S = 1/2$  za različite simetrije:

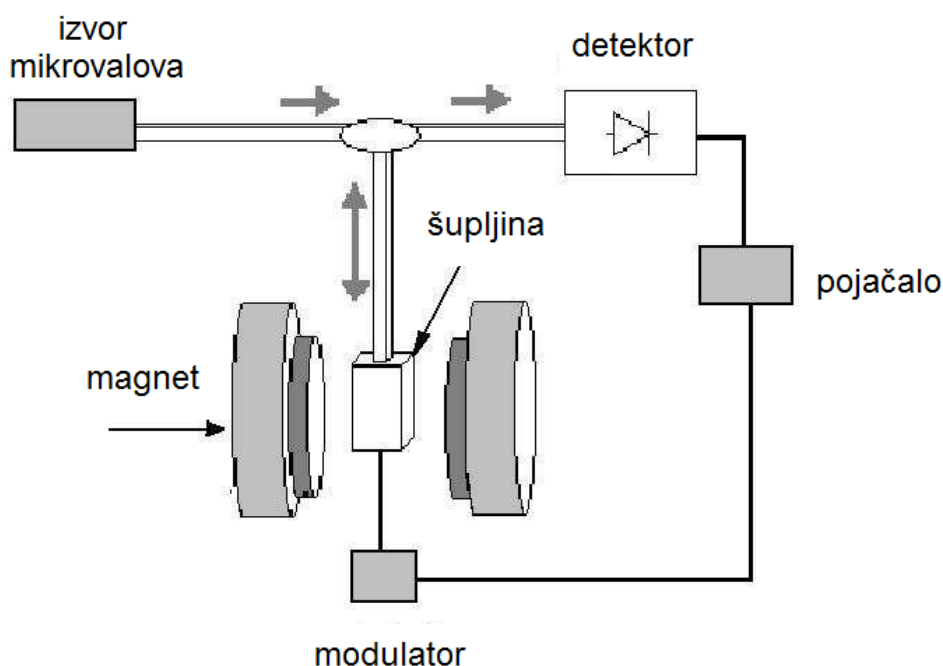
a) izotropni, b) aksijalni s  $g_x = g_y > g_z$ , c) aksijalni s  $g_x = g_y < g_z$  i d) rompski sustav s

$$g_x \neq g_y \neq g_z.^{76}$$



## 2.4.2. EPR spektrometri

Većina komercijalno dostupnih EPR spektrometara radi na frekvencijama X-područja (8,5–12 GHz). Zračenje iz mikrovalnog izvora (u zadnje se vrijeme najčešće koristi Gunnov oscilator) putuje u rezonantnu šupljinu gdje se pohranjuje u obliku stojnih valova. Kad u uzorku dođe do rezonantne apsorpcije zračenja, slabi se signal reflektira natrag iz rezonantne šupljine u detektorsku diodu, koja djeluje kao mikrovalni ispravljač. Ispravljeni signal iz detektora i pojačala obrađuje konzola u jedinici za obradu signala (*eng.* signal processor unit, SPU) te se šalje računalu radi snimanja i analize. Uzorak se stavlja unutar rezonantne šupljine u položaj najjačeg mikrovalnog magnetskog polja  $B_{mw}$ . Na slici 14 prikazani su glavni dijelovi instrumenta. Niske temperature važne su za usporavanje elektronske relaksacije između spinskih stanja te za povećavanje intenziteta signala. U spektrometrima koji koriste niske temperature, kriostat s kontinuiranim protokom koristi se za hlađenje uzorka do temperature tekućeg helija ili dušika. Hladni plin teče kroz mlaznicu opremljenu grijačem koji omogućuje kontrolu temperature plina. Termočlanak, postavljen nekoliko milimetara ispod cjevčice s uzorkom, mjeri temperaturu plina koja približno odgovara temperaturi uzorka.<sup>35,76</sup>

Slika 14. Shematski prikaz EPR spektrometra.<sup>80</sup>

Prvi HF-EPR spektrometri radili su na mikrovalnim frekvencijama od 70 do 170 GHz. Za generiranje milimetarskog mikrovalnog zračenja u ovim prvim HF-EPR sustavima korišteni su visokofrekventni klistroni, oscilatori s povratnim valovima (*eng.* backward wave oscillators) i harmonički generatori. Tijekom proteklih tridesetak godina dizajniran je značajan broj CW i impulsnih HF-EPR spektrometara kućne izrade.<sup>81,82</sup> Mikrovalno zračenje visokih frekvencija može se postići i korištenjem milimetarskog vektorskog mrežnog analizatora (*eng.* Millimeterwave Vector Network Analyzer) pri čemu se koriste mjedene cijevi kao valovodi te četiri zrcala kako bi doveli zračenje u supravodljivi kriomagnet do uzroka te natrag do detektora. Na ovaj se način postižu frekvencije od 20 do 500 GHz. Za postizanje još viših frekvencija (do 1 THz) koristi se Fabry-Perot šupljina.<sup>82-84</sup>

#### 2.4.3. EPR metode

Uz već spomenuti jednorezonantni CW (koji se koristio za istraživanje u ovom radu) i impulsnih EPR, postoje i druge EPR tehnike kao što su:

*ENDOR* (*eng.* electron–nuclear double resonance) - daje korisne informacije o snažno spregnutim jezgrama i hiperfinoj interakciji.

*ESEEM* (*eng.* electron spin echo envelope modulation) - detektira jezgre koje se slabije sprežu.

*HYSCORE* (*eng.* hyperfine sublevel correlation) - za proučavanje sustava u kojem postoji više hiperfinskih interakcija.

*DEER* (*eng.* double electron–electron resonance) - za mjerenje udaljenosti između dva spina koji su u slaboj interakciji na način da mjeri dipol-dipol interakciju.

## 2.5. Spinski hamiltonijan

Kako bi se povezali eksperimentalni podatci i teorija, koristi se formalizam spinskog hamiltonijana koji opisuje istraživani spinski sustav. To je pojednostavljena Schrödingerova valna jednadžba koja opisuje najniže elektronsko stanje molekule te magnetske interakcije.

Eksperimentalni EPR spektar pruža informacije o energiji koju apsorbiraju nespareni elektroni u uzorku u primijenjenom magnetskom polju i može se opisati odgovarajućim

spinskim hamiltonijanom.<sup>85</sup> Zbog složenih interakcija spinova nesparenih elektrona s vanjskim magnetskim poljem, kristalnog polja, nuklearnih dipola i električnih kvadrupolnih momenta centralnog metalnog iona i susjednih jezgri, spinski hamiltonijan potreban za opis eksperimentalnog EPR spektra sadrži veliki broj članova

$$H = H_{EZ} + H_{HF} + H_{ZFS} + H_{EE} + H_{NZ} + H_{NQ} \quad (18)$$

koji opisuju redom: elektronsku Zeemanovu interakciju nesparenih elektrona s vanjskim magnetskim poljem, hiperfinu i superhiperfinu interakciju, cijepanje u nultom polju (*eng.* zero-field splitting, ZFS), elektron-elektron interakciju, nuklearnu Zeemanovu interakciju nuklearnog momenta s vanjskim magnetskim poljem te nuklearnu kvadrupolnu interakciju.<sup>77</sup> Slijedi kratki opis svakog od pojedinih članova.

#### *Elektronska Zeemanova interakcija*

Ova temeljna interakcija između nesparenih elektrona i primijenjenog magnetskog polja opisana je  $g$ -vrijednostima koje su analogne kemijskom pomaku u NMR-u. Stoga se  $g$ -vrijednost može koristiti kao identifikator za određenu paramagnetsku vrstu.  $g$ -vrijednost promatranog paramagnetskog sustava obično se razlikuje od  $g_e$ , jer nespareni elektron nije izoliran već je dio molekule. To odstupanje ovisi o molekulskom okruženju te spinskoj i orbitalnoj interakciji.

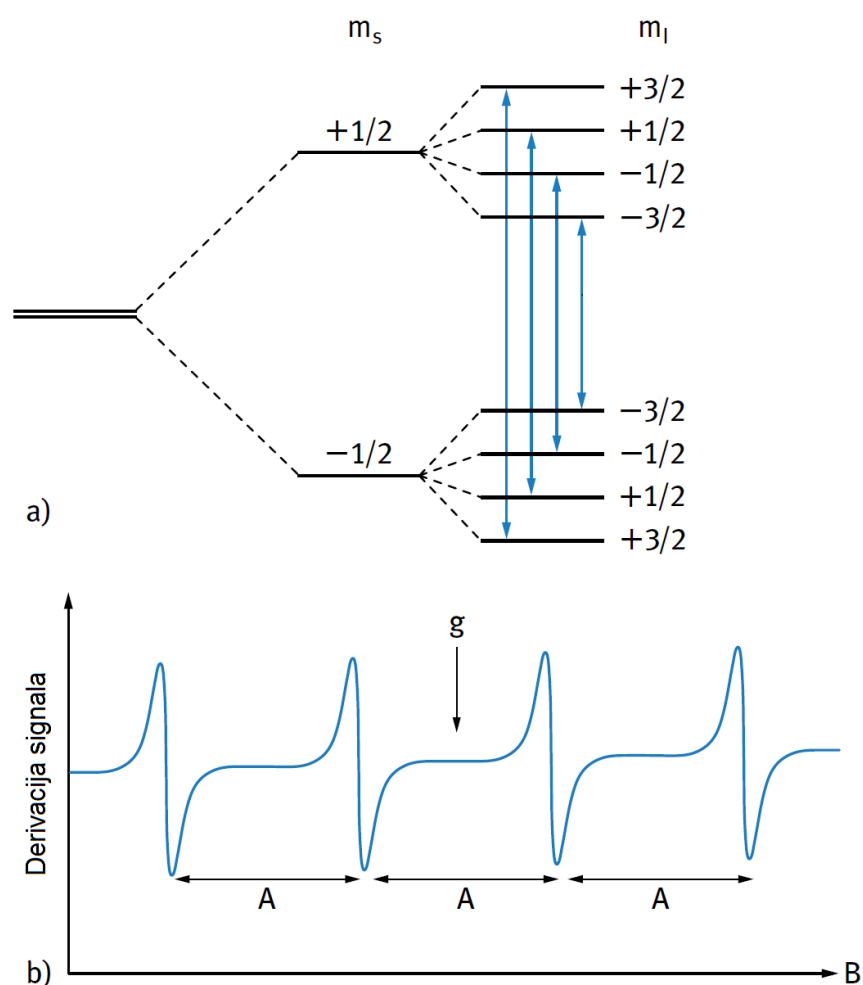
Elektronska Zeemanova (EZ) interakcija između magnetskih momenta nesparenih elektrona spina  $\mathbf{S}$  i magnetskog polja  $\mathbf{B}$  dana je izrazom<sup>76</sup>

$$H_{EZ} = \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} \quad (19)$$

#### *Hiperfina i superhiperfina interakcija*

Mnogi metali skupine prijelaznih elementa imaju jezgre s nuklearnim spinom  $\mathbf{I}$  različitim od nule. Za paramagnetski metalni centar u blizini jedne ili više jezgri koje imaju spin, nespareni će elektron međudjelovati ne samo s vanjskim magnetskim poljem, već i s jezgrama koje imaju

spin. Ta interakcija jezgre spina  $I$  s elektronom spina  $S$  rezultira cijepanjem energijskih razina  $m_S$ . Multiplicitet ovih razina dan je s  $(2I + 1)$ , a svaka razina označena je kvantnim brojem  $m_I$ , kao što je prikazano na slici 15. Dopušteni su prijelazi između razina  $m_I$  prema izbornim pravilima:  $\Delta m_S = \pm 1$  i  $\Delta m_I = 0$ . Ti prijelazi uzrokuju  $(2I + 1)$  ekvidistantnih EPR linija jednakog intenziteta. Razmak hiperfinskih rezonantnih linija određen je hiperfinom konstantom  $A$ , karakterističnom za pojedini ion. Najpoznatiji primjeri prijelaznih elemenata s nuklearnim spinom su  $^{63}\text{Cu(II)}$  i  $^{65}\text{Cu(II)}$  ( $I = 3/2$ ),  $^{55}\text{Mn(II)}$  ( $I = 5/2$ ) i  $^{59}\text{Co(II)}$  ( $I = 7/2$ ).<sup>35</sup>



Slika 15. a) Hiperfino cijepanje u sustavu sa  $S = 1/2$  i  $I = 3/2$ . Za dopuštene EPR prijelaze vrijede izborna pravila  $\Delta m_S = \pm 1$  i  $\Delta m_I = 0$  i označeni su strelicama. b) Idealan EPR hiperfinski spektar za sustav sa  $S = 1/2$  i  $I = 3/2$ .  $g$ -faktor se određuje prema položaju magnetskog polja središta spektra.<sup>76</sup>

Osim toga, paramagnetski centar može stupiti u interakciju s jednim ili više nuklearnih spinova od susjednih jezgri, a ta interakcija dovodi do takozvane superhiperfine strukture. Interakcija središnjeg metalnog iona s  $n$  ekvivalentnih jezgara liganda proizvodi  $(2nI + 1)$  EPR linija.

Hiperfina (HF) interakcija koja nastaje između magnetskih momenta nesparenog elektrona i jezgara koje ga okružuju, dana je izrazom

$$H_{\text{HF}} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} \quad (20)$$

gdje je  $\mathbf{A}$  hiperfina tenzor.<sup>74,76</sup>

#### *Cijepanje u nultom polju, ZFS interakcija*

Mnogi paramagnetski centri sadrže više od jednog nesparenog elektrona ( $S > 1/2$ ); tako npr. ioni prijelaznih metala kroma(III) i željeza(III) u svojim visokospinskim stanjima imaju 3, odnosno 5 nesparenih elektrona. Ti elektroni međusobno djeluju putem spin-orbitalnog i dipolarnog spin-spin magnetskog sprežavanja, što rezultira takozvanom finom strukturom. Ove interakcije daju novi član  $\mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}$  spinskom hamiltonijanu

$$H_{\text{ZFS}} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \quad (21)$$

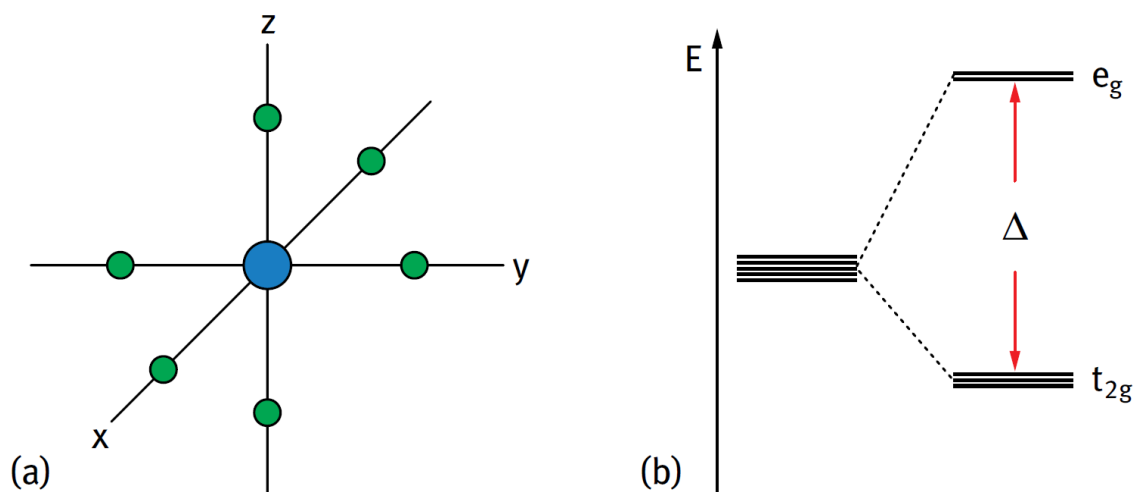
gdje je  $\mathbf{D}$  parametar cijepanja u nultom polju, tzv. ZFS-parametar, a očituje se kao cijepanje energijskih razina spina u odsutnosti primijenjenog magnetskog polja.<sup>72</sup>

ZFS hamiltonijan se može napisati i na sljedeći način

$$H_{\text{ZFS}} = D[S_z^2 - S(S + 1)/3] + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (22)$$

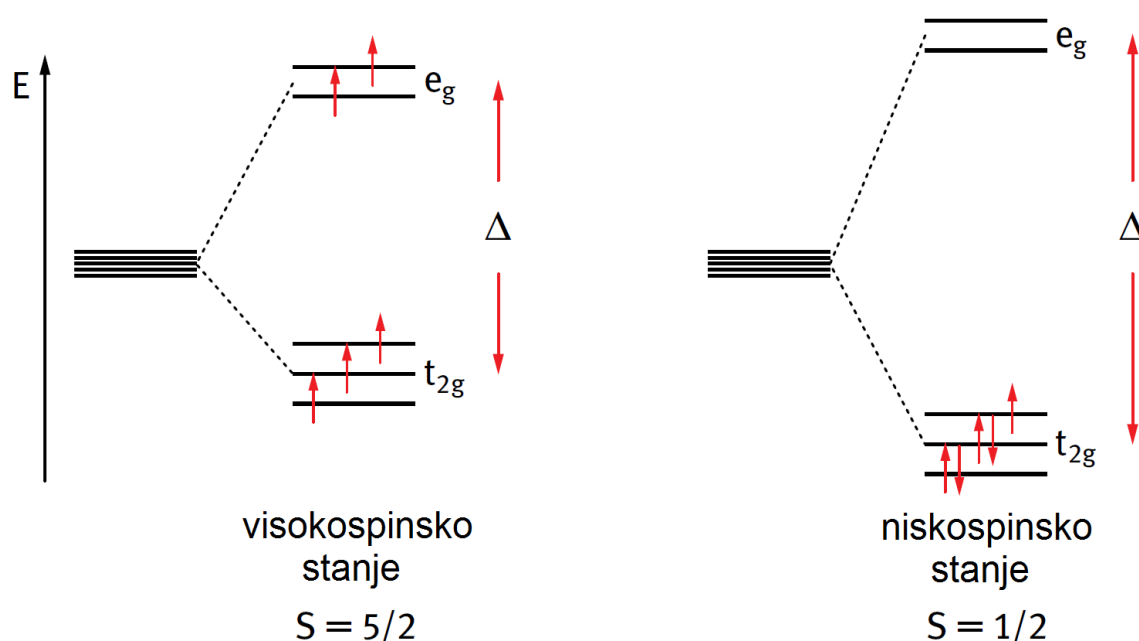
gdje  $D$  i  $E/D$  opisuju aksijalnu, odnosno rompsku simetriju metalnog centra, pri čemu je rompski parametar u granicama  $0 \leq E/D \leq 1/3$  te je uvijek pozitivan. Za aksijalnu je simetriju  $D \neq 0$  i  $E = 0$ , dok je za rompsku simetriju  $D \neq 0$  i  $E \neq 0$ .<sup>76</sup>

Najčešća simetrija metalnog centra je oktaedarska gdje je paramagnetski ion u ishodištu koordinatnog sustava sa šest liganada, tvoreći oktaedarsko okruženje oko kationa metala kao što je prikazano na slici 16a. Oktaedarski ligandi snažnije interagiraju s  $e_g$  orbitalama ( $d_{z^2}$  i  $d_{x^2-y^2}$ ) koje imaju veliku vjerojatnost elektronske gustoće duž koordinatnih osi nego s  $t_{2g}$  orbitalama ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  i  $d_{xz}$ ) što rezultira cijepanjem pet degeneriranih energijskih razina  $d$ -orbitala, kao što je prikazano na slici 16b. Cijepanje dovodi do različitih spinskih stanja za određenu elektronsku konfiguraciju, ovisno o jačini interakcija između iona prijelaznog elementa i liganada.



Slika 16. a) Oktaedarski raspored liganada oko metalnog centra. b) Cijepanje pet degeneriranih energijskih razina  $d$ -orbitala na triplet  $t_{2g}$  i dublet  $e_g$ .<sup>76</sup>

Kao primjer možemo razmatrati  $\text{Fe}^{3+}$  kation elektronske konfiguracije  $d^5$ . Pri slaboj interakciji s ligandima, cijepanje  $\Delta$  je malo, a svaki od pet valentnih elektrona zauzima različitu orbitalu prema Hundovim pravilima te sustav ima spin  $S = 5/2$ , tj. željezo(III) je u visokospinskom stanju. U jakom kristalnom polju, cijepanje  $\Delta$  veće je od energije sparivanja elektrona i sada svih pet elektrona mora zauzeti  $t_{2g}$  stanje prema Paulijevom principu, dajući tako sustav s ukupnim spinom  $S = 1/2$ , tj. željezo(III) je u niskospinskom stanju (slika 17).



Slika 17. Visokospinsko  $S = 5/2$  i niskospinsko  $S = 1/2$  stanje željezovog(III) iona u oktaedarskom kristalnom polju<sup>76</sup>

Magnetska anizotropija je ovisnost magnetskih svojstava o smjeru primijenjenog magnetskog polja u odnosu na kristalnu rešetku. Os lakog magnetiziranja (*eng.* easy axis) je smjer unutar kristala duž kojeg je malo primijenjeno magnetsko polje dovoljno da se postigne saturacija magnetizacije. Os teškog magnetiziranja (*eng.* hard axis) je smjer unutar kristala duž kojeg je potrebno veliko primijenjeno magnetsko polje da bi se postigla saturacija magnetizacije.<sup>26,28</sup>

### *Spin-spin interakcija*

Ako sustav ima više elektrona, spinski hamiltonijan dan je izrazom

$$H_{EE} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{J} \cdot \mathbf{S} \quad (23)$$

gdje  $\mathbf{J}$ -tenzor opisuje ukupnu interakciju između spinova: izotropnu, antisimetričnu anizotropnu i simetričnu anizotropnu interakciju.<sup>86</sup>

Izotropna interakcija je interakcija izmjene elektrona te može pružiti informacije o vrsti međudjelovanja, npr. antiferomagnetsko ili feromagnetsko. Pozitivan  $J$  odgovara feromagnetskoj sprezi s paralelno orijentiranim spinovima, dok negativan  $J$  podrazumijeva antiferomagnetsko stanje u kojem su spinovi orijentirani antiparalelno u osnovnom stanju. Antisimetrična anizotropna interakcija poznata je i kao Dzyaloshinskii-Moriya interakcija. Simetrična anizotropna interakcija je dipolarna interakcija i pruža informacije o udaljenosti i orijentaciji između dva nesparena elektrona.<sup>74,77,86</sup>

### *Nuklearna Zeemanova interakcija*

Interakcija magnetskog dipolnog momenta nuklearnog spina s magnetskim poljem opisana je sljedećim članom spinskog hamiltonijana

$$H_{\text{NZ}} = -\mu_{\text{N}}g_{\text{N}}\mathbf{B} \cdot \mathbf{I} \quad (24)$$

gdje je  $\mu_{\text{N}}$  nuklearni magneton a  $g_{\text{N}}$  nuklearni  $g$ -faktor.<sup>74,77</sup> Iako su bitne u NMR-u, ove su interakcije zanemarive u CW-EPR spektroskopiji s obzirom na njihovu relativno malu vrijednost u usporedbi s elektron-jezgra i elektron-elektron interakcijama.

### *Nuklearna kvadrupolna interakcija*

Sve jezgre koje imaju nuklearni spin  $I \geq 1$  imaju kvadrupolni moment pri čemu nesporeni elektron interagira s nuklearnim magnetskim momentom i gradijentom električnog polja jezgre. Nuklearna kvadrupolna interakcija može biti vidljiva u impulsnim EPR spektrima, iz kojih se često može odrediti konstanta nuklearne kvadrupolne interakcije,  $K$ .<sup>74</sup> Član spinskog hamiltonijana koji opisuje ovu interakciju je

$$H_{\text{NQ}} = \mathbf{I} \cdot \mathbf{Q} \cdot \mathbf{I} \quad (25)$$

gdje je  $\mathbf{Q}$  nuklearni kvadrupolni tenzor.<sup>74</sup> Ovaj je član obično zanemariv u CW-EPR eksperimentima.



## 2.6. Magneto-stukturne korelacije

Parametri spinskog hamiltonijana daju važne informacije o strukturi kompleksa prijelaznih metala. Magnetska su svojstva uglavnom određena elektronskom konfiguracijom u osnovnom stanju. EPR spektri daju najpreciznije informacije o elektronskom osnovnom stanju. Na primjeru bakrovog(II) iona, elektronske konfiguracije  $d^9$ , može se zorno pokazati kako geometrija kompleksa utječe na elektronska svojstva metalnog centra, na energijske razine, a time i na osnovno stanje. Ovaj je metalni ion posebno zanimljiv zbog različitih koordinacija koje može imati u kompleksima, tj. može biti tetra-, penta- i heksakoordiniran.<sup>87,88</sup>

Za geometriju koja odgovara izduženom oktaedru, kvadratnoj piramidi ili kvadratnoj koordinaciji, osnovno je stanje  $d_{x^2-y^2}$  pri čemu je  $g_{\parallel} > g_{\perp} > 2,0023$ , a EPR spektar ima uobičajen izgled (slika 13c). Kada geometrija odgovara spljoštenom oktaedru ili trigonskoj bipiramidi, osnovno je stanje  $d_{z^2}$  pri čemu je EPR spektar opisan s  $g_{\perp} > g_{\parallel} = 2,0023$  i ima inverzan oblik (slika 13b). Za rompsku simetriju s tri različite  $g$ -vrijednosti (slika 13d), kada je npr. geometrija između kvadratne piramide i trigonske bipiramide, osnovno je stanje linearna kombinacija  $d_{x^2-y^2}$  i  $d_{z^2}$  orbitala. Za komplekse ovog tipa, parametar  $R$  pokazuje u kojoj se orbitali u osnovnom stanju nespareni elektron pretežno nalazi i može se definirati sljedećim izrazom

$$R = (g_y - g_z)/(g_x - g_y) \quad (26)$$

pri čemu je  $g_x > g_y > g_z$ . Ako je parametar  $R < 1$ , onda je doprinos  $d_{x^2-y^2}$  orbitale osnovnom stanju veći. Kada je parametar  $R > 1$  nespareni se elektron pretežno nalazi u  $d_{z^2}$  orbitali u osnovnom stanju.<sup>88,89</sup> Prema tome, EPR spektroskopija može razlikovati osnovna stanja  $d_{x^2-y^2}$  i  $d_{z^2}$  na temelju glavnih vrijednosti  $\mathbf{g}$ -tenzora u anizotropnim spektrima dobivenih eksperimentalno.

Na magnetska svojstva MOF-ova mogu utjecati već i male promjene u strukturi metalo-organske mreže, jer je interakcija izmjene osjetljiva na njih. Ove strukturne promjene mogu uključivati ili premošćujuće ligande ili, izravno, koordinacijsku okolinu oko metalnih iona. Također, koegzistencija magnetskih svojstva i poroznosti predstavlja veliki izazov prilikom dizajniranja MOF-ova, jer se ta dva svojstva međusobno isključuju. Naime, da bi došlo do

interakcije izmjene nužno je da su spinski centri blizu, dok se poroznost postiže upotrebom organskih liganada (linkera) veće duljine koji su često predugi da bi došlo do magnetskog uređenja pri višim temperaturama.<sup>51</sup> Kao što je već rečeno, u porama se ovih materijala mogu smjestiti druge molekule kao što su npr. molekule plina. Otkriveno je npr. da sorpcija molekula HCl drastično utječe na promjenu magnetskih svojstva MOF-a tako da jaka AFM interakcija izmjene između metalnih centara prelazi u FM. Do ovog prijelaza dolazi zbog značajne promjene u strukturi kao posljedice direktne ugradnje molekula plina u mrežu.<sup>51</sup> Zanimljiv primjer je i utjecaj desolvatacije i resolvatacije na magnetska svojstva, gdje za dani MOF ([Cu(tzc)(dpp)]·2H<sub>2</sub>O) dolazi do prijelaza iz AFM u FM stanje gubitkom molekula vode.<sup>90</sup> Nadalje, sorpcija/desorpcija molekula otapala mogu utjecati i na koordinacijsko okruženje metalnog centra. Primjer toga je koordinacijski polimer [Cu<sub>2</sub>M(tzdc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O [M = Fe(II) ili Mn(II)]. Otpuštanjem molekula vode nakon zagrijavanja mijenja se oktaedarska koordinacijska sfera metalnih centara, a time i magnetska svojstva, tj. kompleks se više ne ponaša kao feromagnet.<sup>91</sup> Fe-MOF-74 pokazuje promjenu parametra interakcije izmjene  $J$  duž lanaca nakon izlaganja različitim ugljikovodicima s obzirom na različitu jakost interakcije metalnog centra i danog ugljikovodika. Adsorbati sa slabom interakcijom (metan, etan i propan) neznatno smanjuju jakost feromagnetske izmjene, dok oni koji jače interagiraju (propilen, etilen i aceten) uzrokuju promjenu interakcije izmjene iz FM u AFM.<sup>47</sup>

Magnetsko ponašanje ovisi i o vrsti metalnog centra u čvorovima MOF-a. Na primjer, za M<sub>3</sub>(HCOO)<sub>6</sub> (M = Mn, Fe, Co, Ni) nađeno je da se taj spoj ponaša kao feromagnet ako su željezo, mangan i nikal metalni centri, dok je za kobalt antiferomagnet.<sup>51,92</sup> Također, u čvorovima mreža mogu biti magnetski centri koji se ponašaju kao jednomolekulski magneti. Njihov dobro definiran i kontroliran položaj u mreži kao i velika udaljenost mogu biti pogodni za aplikaciju kod kvantnih računala jer se svaki magnetski centar može koristiti kao kvantni bit.<sup>22,51</sup>

Vanjski parametri kao što su temperatura, tlak, elektromagnetsko zračenje, magnetsko polje i sorpcija gostujućih molekula mogu dovesti do pucanja veza u kompleksu i promjene kristalnog polja metalnog centra te time utjecati na promjenu spinskog stanja MOF-a iz visokospinskog u niskospinsko stanje i obrnuto, tj. do pojave spinskog prijelaza.<sup>93,94</sup> Spinski prijelaz utječe na magnetska svojstva, boju i strukturu spoja.<sup>1,22</sup> U ovakvim materijalima nisu potrebne interakcije izmjene između susjednih magnetskih centara već je dovoljno imati prijelazne metale u prikladnom koordinacijskom okruženju i odgovarajućem kristalnom polju

da bi došlo do prijelaza između visokospinskih i niskospinskih stanja. Također, ne postoji ograničenje u duljini liganada, niti povezanosti između metalnih centara, što bi u načelu trebalo olakšati uključivanje ovog magnetskog svojstva u MOF-ove. Spinski se prijelaz obično događa oko sobne temperature, dok su za efekte interakcije izmjene potrebne niske temperature (obično ispod 100 K).<sup>1,51</sup>

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Materijali

Svi su uzorci sintetizirani na Institutu Ruđer Bošković, u grupi dr. sc. Krunoslava Užarevića.

Polikristalni uzorci Ni-INT i Ni-MOF-74 priređeni su klasičnom otopinskom sintezom na način koji je opisan u literaturi.<sup>95</sup> Uzorak *deh*-Ni-MOF-74 dobiven je postupkom dehidratacije Ni-MOF-74 stavljanjem uzorka u vakuumsku peć na 90 °C 24 sata. Amorfni uzorak, *am*-Ni-MOF-74, dobiven je mehanokemijskom amorfizacijom dehidriranog uzorka mljevenjem 90 minuta. Uočeno je da se struktura *deh*-Ni-MOF-74 urušava nakon tri minute mljevenja.

Polikristalni uzorci Cu-INT, Cu-MOF-74 te heterometalni Cu/Zn-MOF-74 dobiveni su mehanokemijskim putem.<sup>14,15</sup> Uzorak CuZn-MOF-74 dobiven je sintezom preko intermedijera Cu-INT, dok je dobivanje uzorka ZnCu-MOF-74 išlo preko intermedijera Zn-INT. Uzorak Cu-MOF-74-Zn-MOF-74 (Alloyed-MOF-74) dobiven je mehanokemijskim miješanjem uzoraka Cu-MOF-74 i Zn-MOF-74 uz prisustvo metanola (15 min).<sup>17</sup> Njihova je smjesa zatim sušena preko noći na 150 °C kako bi se uklonilo otapalo iz pora MOF-a te je potom amorfizirana mljevenjem 90 minuta. Dobiveni je produkt podvrgnut ubrzanom starenju u metanolu što je rezultiralo kristalnim uzorkom Alloyed-MOF-74.

Korišteni su različiti cirkonijevi klasteri (Zr<sub>6</sub>-metakrilat [Zr<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub>O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>C=C(CH<sub>3</sub>)COO)<sub>12</sub>], Zr<sub>6</sub>-benzoat [Zr<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub>O<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>12</sub>] i Zr<sub>12</sub>-acetat [Zr<sub>12</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>24</sub>]) kao prekursori te otapala [metanol, dietilformamid (DEF) i dimetilformamid (DMF)] za kontrolirano dobivanje Zr-MOF-525 i Zr-PCN-223 faza. Uzorci TCPP-a s ugrađenim metalnim ionima (Cu@TCPP i Mn@TCPP) dobiveni su otopinskom sintezom (uzorak Fe@TCPP je komercijalna kemikalija, Frontier Scientific) dok su Zr-MOF-ovi dobiveni mehanokemijskim postupkom. Polimorf Zr-MOF-525 daljnjim mljevenjem (30 min) prelazi u polimorf Zr-PCN-223. Zr-MOF-ovi s ugrađenim metalnim centrima dobiveni su mljevenjem cirkonijevih klastera s odgovarajućim M@TCPP [M = Cu(II), Fe(III), Mn(II)].<sup>96</sup> Uzorci su polikristalni.

### 3.2. Metode

Za mjerenje uzoraka korišteni su sljedeći instrumenti:

- EPR spektrometar Bruker Elexsys 580 FT/CW u Laboratoriju za magnetske razonancije (voditeljica: dr. sc. Marina Ilakovac Kveder) Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu prikazan je na slici 18. Spektrometar radi u X-području, tj. mikrovalna frekvencija iznosi oko 9,7 GHz s magnetskim poljem do 1 T. Mjerenja su napravljena s modulacijom magnetskog polja amplitude 0,5 mT na frekvenciji od 100 kHz, osim za uzorak Cu-INT gdje je amplituda bila 0,1 mT na frekvenciji od 1 kHz. Za mjerenja je korištena i temperaturna jedinica Oxford Instruments DTC2 za postizanje temperature u području 4-297 K uz uporabu tekućeg helija ili dušika.
- HF-EPR mjerenja izvedena su na spektrometru kućne izrade na temelju Vector Network Analyzer (PNA-X, Keysight Technologies) na Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden (IFW Dresden) u Njemačkoj (prikazan na slici 19), u grupi dr. sc. Vladislava Kataeva. HF-EPR spektrometar koristi 16 T magnetokriostat (Oxford Instruments Ltd). Spektri praškastih uzoraka mjereni su u temperaturnom rasponu 3-150 K na nekoliko odabranih frekvencija do 321 GHz.
- Ovisnosti statičke magnetizacije o polju i temperaturi mjerene su u temperaturnom rasponu 1,8–300 K, u magnetskim poljima do 7 T pomoću komercijalnog SQUID (superconducting quantum interference device) VSM-a (vibrating sample magnetometer) tvrtke Quantum Design, na IFW Dresden. Za uzorke opisane u poglavlju 4.1., praškasti uzorci hlađeni su od sobne do najniže temperature bez magnetskog polja, zatim je izmjerena krivulja  $M(H)$  od 0 do 7 T i natrag do 0 T, potom uz primijenjeno polje od 1 T izmjerena je i krivulja  $M(T)$  pri zagrijavanju. Za uzorke opisane u poglavlju 4.2., procedura mjerenja bila je ista, dok je primijenjeno magnetsko polje iznosilo 0,1 T. Za numeričke prilagodbe korišteni su *OriginPro 2016* i *Mathematica 11*.

Rezultati mjerenja magnetizacije analizirani su u suradnji s dr.sc. Vladislavom Kataevim (IFW Dresden), dr. sc. Mirtom Herak (Institut za fiziku), dr. sc. Yulijom Krupskayom (IFW Dresden) i izv. prof. dr. sc. Damirom Pajićem (Fizički odsjek, PMF).

Na slici 18 prikazani su dijelovi spektrometra Bruker Eleksys 580 FT/CW:

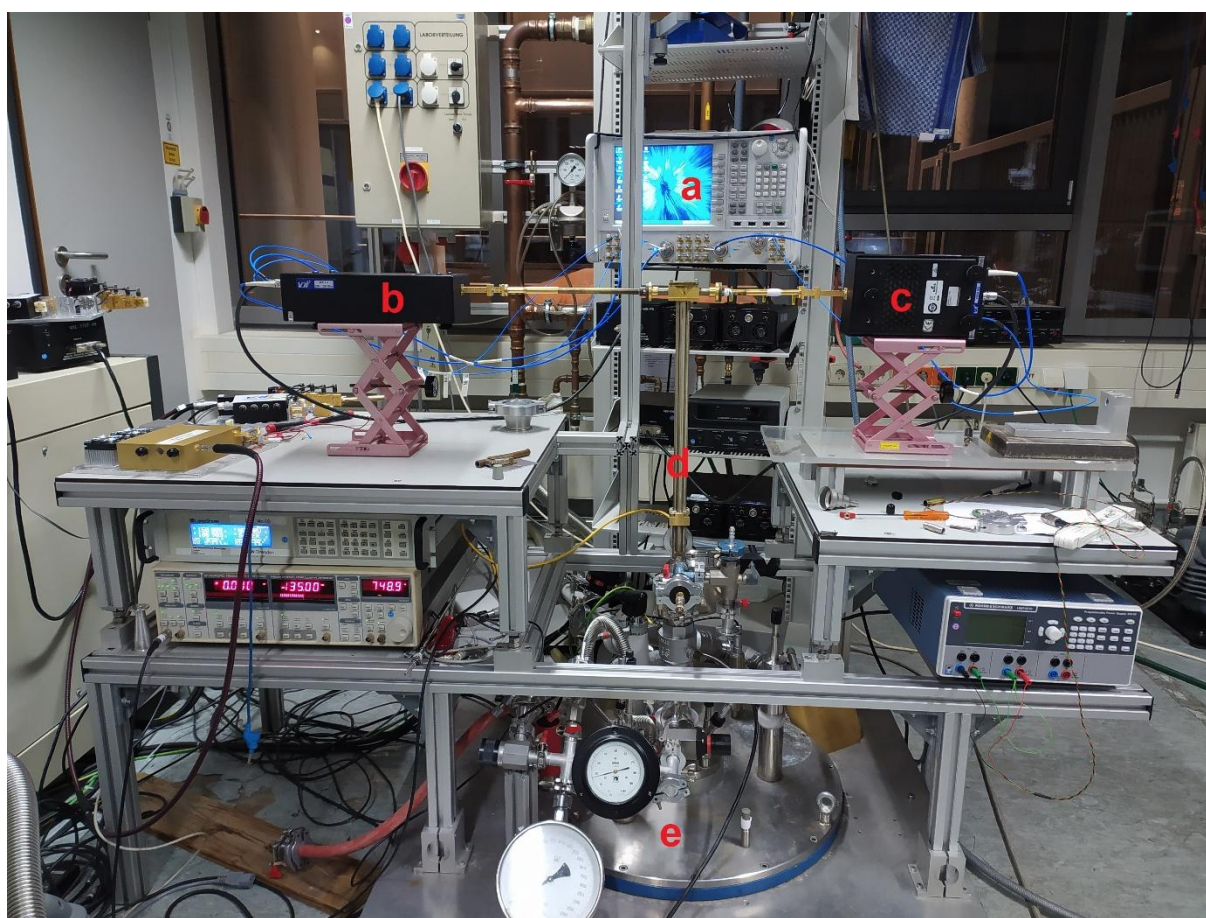
- a) upravljačka konzola (povezana na računalo),
- b) elektromagnet (magnetsko polje do 1 T),
- c) napajanje magneta,
- d) kriostat u sredini magnetskog polja u kojem se nalazi uzorak,
- e) mikrovalni most (izvor mikrovalova frekvencije oko 9,7 GHz),
- f) temperaturna jedinica (temperaturni raspon od 4 do 297 K),
- g) pumpa koja vakuumira prostor oko cijevi kojom prolazi helij pri čemu vakuum služi kao toplinski izolator,
- h) uređaj za kontrolu toka helija i pumpa koja vuče helij iz Dewarove posude u kriostat,
- i) transferna cijev pomoću koje se helij prenosi iz posude u kriostat,
- j) Dewarova posuda za helij.



Slika 18. EPR spektrometar Bruker Eleksys 580 FT/CW u Laboratoriju za magnetske rezonancije Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu. Na slici su označeni dijelovi spektrometra.

Na slici 19 prikazani su dijelovi HF-EPR spektrometra:

- a) PNA-X uređaj koji integrira različite dijelove opreme kao što su analizator mreže, analizator spektra, dva izvora signala, brojilo snage, prekidač, digitalni voltmetar itd.
- b) i c) dodaci PNA-X uređaju koji omogućuje dobivanje i detektiranje mikrovalova u tri visokofrekventna područja: 75-110 GHz, 140-220 GHz i 220-330 GHz,
- d) valovod i nosač uzorka,
- e) magnetokriostat (magnetsko polje do 16 T).



Slika 19. HF-EPR spektrometar na Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden (IFW Dresden) u Njemačkoj. Na slici su označeni dijelovi spektrometra.

### 3.3. Povezivanje eksperimentalnih podataka s teorijom – simulacije

Kako bi se odredili i razumjeli parametri spinskog hamiltonijana, dobiveni se spektri moraju simulirati. Za te je svrhe danas na raspolaganju niz izvrsnih računalnih programa. Spektralna interpretacija često je dugotrajan i zahtjevan proces svake EPR studije. Povijesno gledano, simulacije su predstavljale veliki problem te je svaka istraživačka skupina morala razviti vlastite programe. Jedan od najboljih je *EasySpin*<sup>97</sup> software skup alata koje podržava MATLAB za simulaciju i numeričku prilagodbu (*eng. fit*) CW i impulsnih EPR spektara,<sup>86</sup> a korišten je i za simulacije u ovom radu. *EasySpin* ima nekoliko temeljnih funkcija koje se koriste za simulacije kao što su *garlic*, *chili*, *pepper*, *salt*, *curry* itd. U ovom je radu korišten *pepper* koji se primjenjuje za izračun CW EPR spektara praškastih uzorka i smrznutih otopina. Može simulirati spektre dobivene mijenjanjem magnetskog polja kao i one dobivene mijenjanjem frekvencije.<sup>86</sup> Proizvođači EPR spektrometara također su razvili simulacijske pakete (npr. *XSophe* od Brukera). Osim toga, tu je i brzi program *Spinach* koji pokriva aplikacije magnetske rezonancije, uključujući EPR.<sup>98</sup> Također, postoji u sklopu *on-line* obrazovnih alata EPR simulator (<http://www.eprsimulator.org>), koji omogućuje korisniku da na interaktivan način vidi učinke različitih EPR parametara na simulirane spektre.





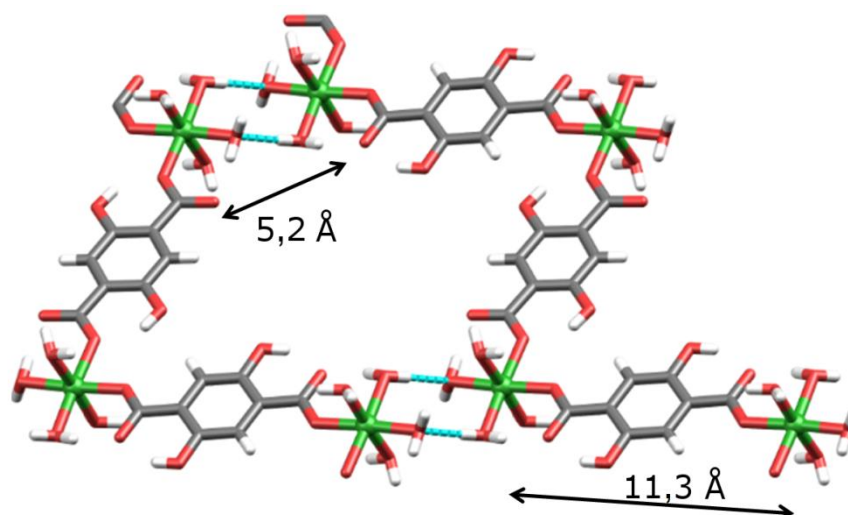
## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Metalo-organske mreže iz skupine Ni-MOF-74

Kako bi se dobio bolji uvid u magnetska svojstva kristalnog Ni-MOF-74, sa i bez molekula otapala koje popunjavaju pore, *deh*-Ni-MOF-74, napravljena su detaljna mjerenja magnetizacije i EPR spektroskopije kao i teorijski modeli. Okarakteriziran je i neporozni koordinacijski polimer Ni-INT koji se pojavljuje kao međuprodukt tijekom sinteze Ni-MOF-74 (detalji sinteze u poglavlju 3.1).<sup>14</sup> Opaženo je da se struktura *deh*-Ni-MOF-74 urušava pod utjecajem mehaničkog naprezanja, tj. mljevenjem, pri čemu nastaje stabilna mehanokemijski inducirana amorfna faza *am*-Ni-MOF-74. Urušavanje strukture ima snažan učinak na elektronsku strukturu niklovih(II) čvorova, a samim time i na magnetska svojstva amorfne MOF-strukture. Uočene značajne razlike u ukupnoj (*eng.* bulk) magnetizaciji između kristalnog i amornog Ni-MOF-74 objašnjene su uvidom u koordinacijsku sferu metalnih centara pomoću NMR-a u čvrstom stanju i IR spektroskopije.

#### 4.1.1. Intermedijer Ni-INT

Na slici 20 prikazana je cik-cak struktura lanca intermedijera Ni-INT. Najkraća udaljenost između iona nikla(II) u lancu Ni-INT je oko 11,3 Å, dok je najkraća udaljenost niklovih(II) iona u različitim lancima 5,2 Å. Lanci su povezani vodikovom vezom u obliku prstena koja nastaje između koordiniranih molekula vode.



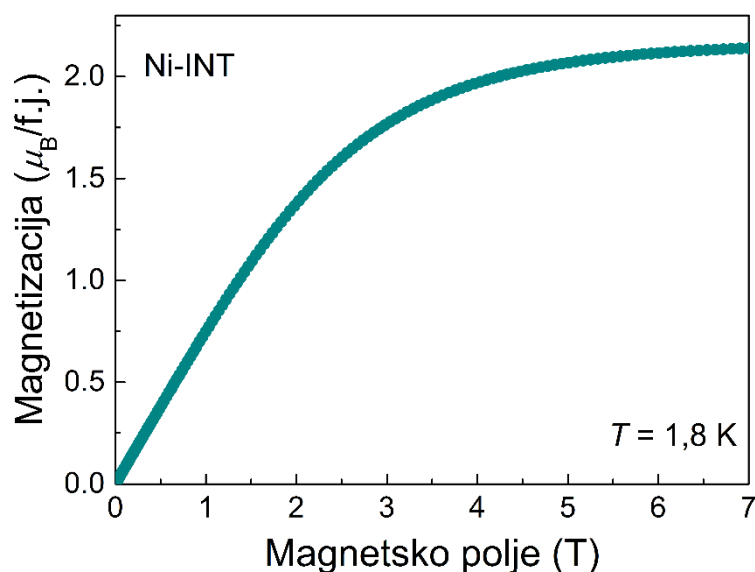
Slika 20. Dva lanca u spoju Ni-INT (Ni-zelena, O-crvena, C-siva boja) stabilizirana su vodikovim vezama O–H···O prstenastog oblika (plave crtkane linije).<sup>14</sup> Najkraća udaljenost između iona nikla(II) u lancu Ni-INT iznosi oko 11,3 Å, dok je najkraća udaljenost niklovi(II) iona u različitim lancima 5,2 Å, iznad O–H···O vodikovog prstena. Molekule kristalne vode izostavljene su radi jasnoće.

#### ➤ Magnetizacijska mjerenja

*Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju.* Napravljena su magnetizacijska mjerenja za uzorak Ni-INT. Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju prikazana je na slici 21 gdje se vidi da do saturacije magnetizacije dolazi iznad 6 T s magnetskim momentom od oko  $2,2 \mu_B$  po formulskoj jedinki (f.j.). Saturacija magnetizacije dana je sljedećim izrazom<sup>26</sup>

$$M_{\text{sat}} = ng\mu_B S \quad (27)$$

i ako se izračuna vrijednost za jedan ion nikla(II) u jediničnoj ćeliji sa  $S = 1$  i  $g = 2,2$  dobiva se  $M_{\text{sat}} = 2,2 \mu_B$  što je u izvrsnom slaganju s eksperimentalno dobivenom vrijednošću.

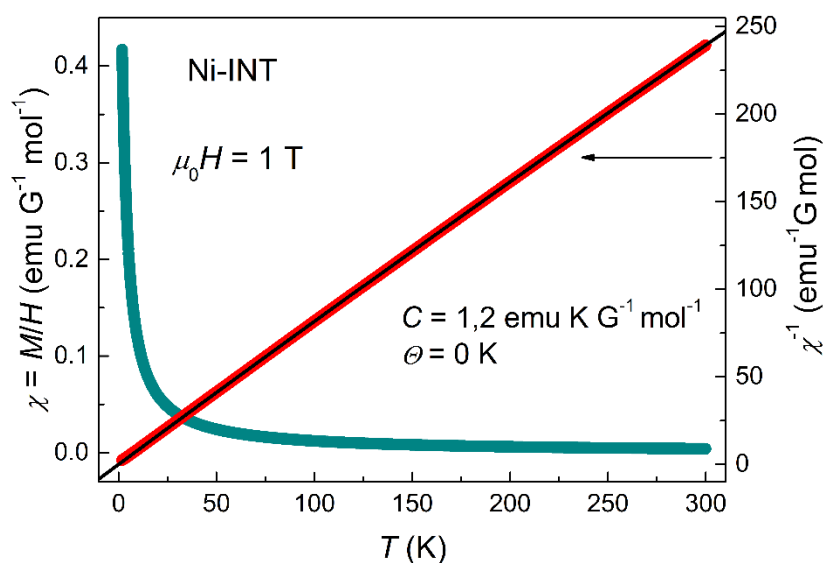


Slika 21. Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju uzorka Ni-INT pri  $T = 1,8$  K.

*Ovisnost magnetske susceptibilnosti o temperaturi.* Iz temperaturene ovisnosti magnetske susceptibilnosti  $\chi$  prikazane na slici 22 vidljivo je da se uzorak Ni-INT ponaša paramagnetski. Iz numeričke prilagodbe prema Curie-Weissovom zakonu danom jednadžbom (5), na eksperimentalne podatke u temperaturnom području 1,8-300 K, dobivene su Curieva konstanta  $C$  koja iznosi  $1,2 \text{ emu K G}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  i Weisssova temperatura koja iznosi  $\theta_{\text{CW}} \approx 0$ . Curieva konstanta može se izračunati prema sljedećoj jednadžbi<sup>28</sup>

$$C = \frac{N\mu_{\text{B}}^2 g^2 S(S+1)}{3k_{\text{B}}} \quad (28)$$

gdje  $N$  označava broj magnetskih momenata po molu i za uzorak Ni-INT je  $N = 1$ , tj. jedan niklov(II) ion u jedničnoj ćeliji. Dobivena vrijednost Curieve konstante prema jednadžbi (28) iznosi  $1,21 \text{ emu K G}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  što je u izvrsnom slaganju s vrijednošću koja je dobivena eksperimentalno.



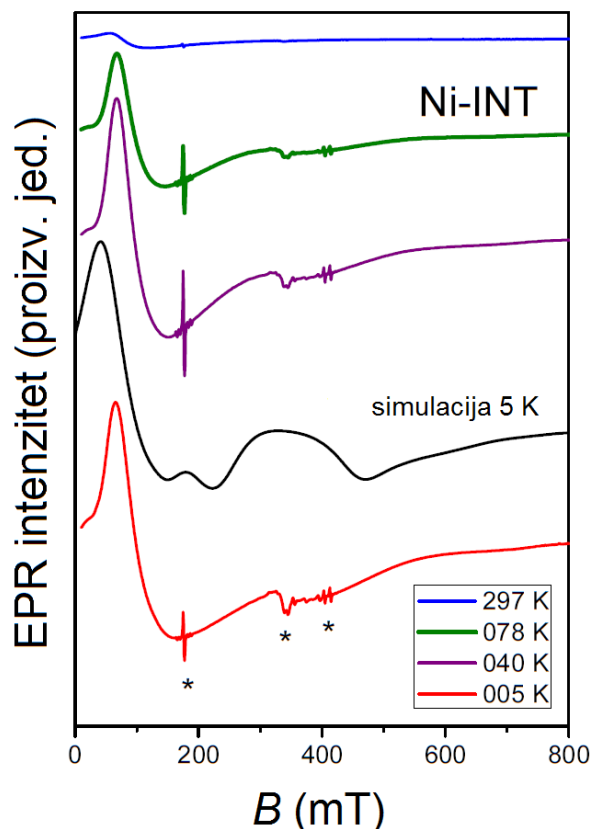
Slika 22. Temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti  $\chi$  (petrolej boja) i inverzne susceptibilnosti  $\chi^{-1}$  (crvena boja) uzorka Ni-INT u magnetskom polju  $\mu_0 H = 1$  T. Crna puna linija predstavlja numeričku prilagodbu prema Curie-Weissovom modelu. Parametri dobiveni numeričkom prilagodbom prikazani su u umetku na slici.

### ➤ EPR mjerenja

Koordinacijski spojevi nikla(II) obično u X-području i Q-području nemaju EPR signal što je karakteristično za sustave u osnovnom stanju s cjelobrojnim spinom  $S = 1$ , tzv. ne-Kramerove sustave. Kramerovi sustavi imaju polucjelobrojni spin  $S = 1/2, 3/2, 5/2$  itd. i oni pokazuju EPR signal.<sup>99,100</sup> Međutim, u nekim određenim slučajevima niklovih(II) iona u okruženjima visoke simetrije moguće je vidjeti EPR signal u X-području.<sup>101</sup>

#### *EPR u X-području*

Na slici 23 prikazana je temperaturna ovisnost EPR spektara u X-području za uzorak Ni-INT. Intenzitet spektra raste sa snižavanjem temperature, ali ta ovisnost pokazuje određeno odstupanje od paramagnetskog ponašanja pri niskim temperaturama što se može primijetiti iz intenziteta spektralnih linija. Intenzitet linije pri 5 K je manji nego što je očekivano u slučaju paramagnetskog ponašanja. Da bi se dobio bolji uvid, snimljeni su i HF-EPR spektri.



Slika 23. Temperaturna ovisnost EPR spektra u X-području uzorka Ni-INT. Prikazan je i simulirani spektar pri  $T = 5$  K. Parametri korišteni za simulaciju navedeni su u tablici 1. EPR signal rezonantne šupljine spektrometra označen je zvjezdicama.

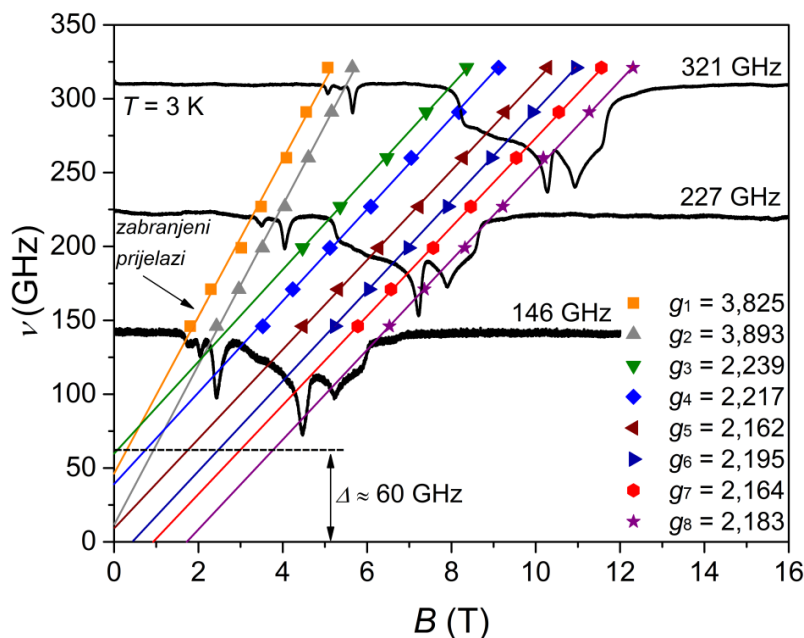
#### HF-EPR mjerenja

Odabrani HF-EPR spektri prikazani su na slici 24 kao i odnos frekvencije i rezonantnog magnetskog polja. Za simulaciju dobivenih spektara pretpostavljen je sljedeći prošireni oblik spinskog hamiltonijana:

$$\mathbf{H} = \mu_B \mathbf{BgS} + D[S_z^2 - S(S + 1)/3] + E(S_x^2 - S_y^2) + \mathbf{SJS} \quad (29)$$

gdje prvi i drugi član opisuju elektronsku Zeemanovu interakciju i interakciju s kristalnim poljem, tzv. cijepanje nultog polja, dok treći član predstavlja spin-spin interakciju između niklovihi centara.<sup>86</sup> Za simulaciju,  $g$ -tenzor nikla(II) aproksimiran je izotropnom  $g$ -vrijednošću

$g = 2,2$  u skladu s vrijednostima koje se mogu naći u literaturi kao i s vrijednostima dobivenim mjerenjima magnetizacije.<sup>99,102</sup>



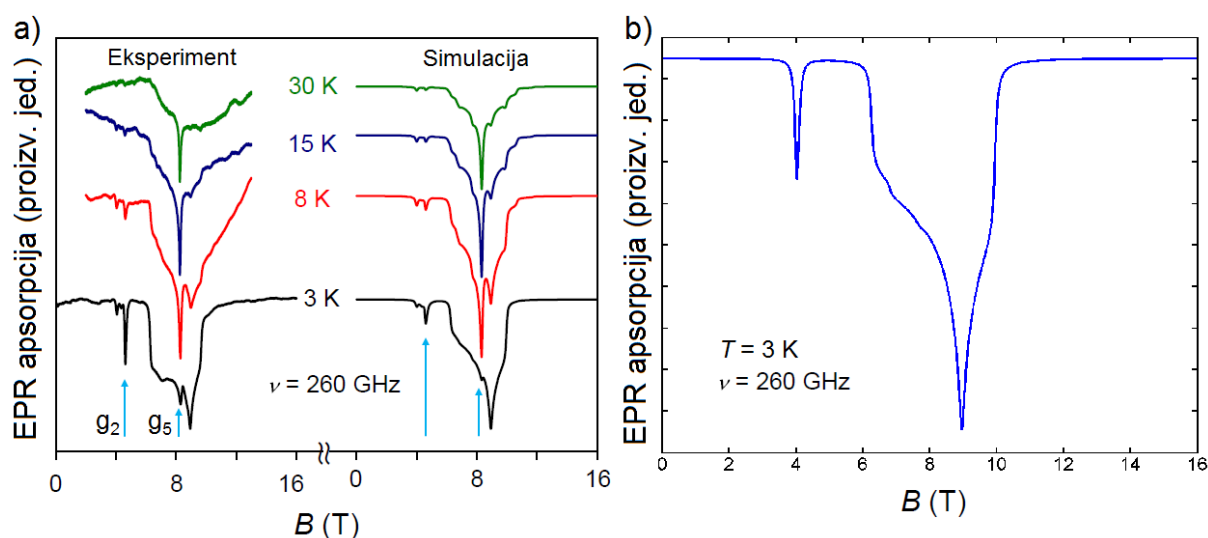
Slika 24. Odnos frekvencije i rezonantnog magnetskog polja za istaknute spektralne točke zajedno s tri odabrana spektra uzorka Ni-INT dobivena na različitim frekvencijama pri  $T = 3$  K. Obojene pune linije odgovaraju linearnoj numeričkoj prilagodbi.

Temperaturna ovisnost spektara kao i simulirani spektri, prikazani su na slici 25a te se može vidjeti dobro slaganje između simuliranih i eksperimentalnih spektara. Spin-spin interakcija između dva iona nikla opisana je izotropnim parametrom  $J$ , dok je hiperfina interakcija između spina elektrona i spina jezgre zanemarena. Parametri korišteni za simulaciju dani su u tablici 1. Negativne vrijednosti aksijalnog ZFS parametra  $D$  upućuju na postojanje lake osi magnetiziranja kod niklovih(II) iona dok predznak (plus ili minus) rompskog ZFS parametra  $E$  nema fizičko značenje.<sup>103</sup>

Tablica 1. Parametri spinskog hamiltonijana korišteni za simulaciju EPR spektara uzorka Ni-INT.

Uzorak	$g$	$D$	$ E $	$J$
Ni-INT	2,2	-3,22 K	0,47 K	-0,73 K

Odabrani simulirani spektar X-područja pri  $T = 5$  K, dobiven koristeći iste parametre kao i za HF-EPR spektre, prikazan je na slici 23. Radi usporedbe, na slici 25b prikazan je EPR spektar izoliranih niklovi(II) iona dobiven simulacijom istim  $g$ ,  $D$  i  $E$  parametrima korištenim za simulaciju HF-EPR spektara pri  $T = 3$  K i  $\nu = 260$  GHz (tablica 1). Usporedbom spektara jasno se vidi da uzorak NI-INT pokazuje dodatne linije u odnosu na spektar izoliranih iona, označene plavim strelicama, što nedvojbeno ukazuje na prisustvo spin-spin interakcije.



Slika 25. a) Temperaturna ovisnost eksperimentalnih i simuliranih spektara uzorka Ni-INT na frekvenciji  $\nu = 260$  GHz. Linije s  $g_2 = 3,893$  i  $g_5 = 2,162$  označene su plavim strelicama. b) EPR spektar izoliranih niklovi(II) iona simuliran s istim vrijednostima parametara  $g$ ,  $D$  i  $E$  korištenim za simulaciju spektra uzorka NI-INT.



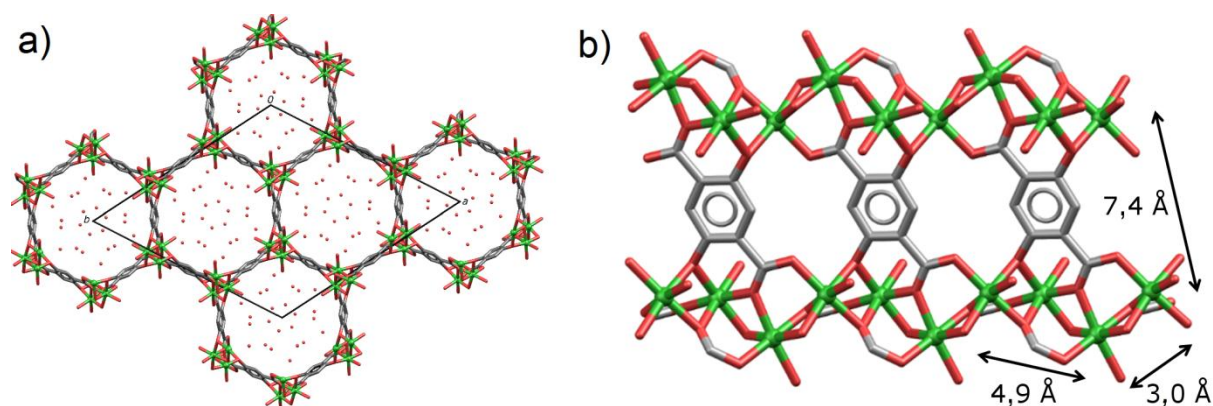
➤ Magneto-strukturne korelacije

Iz rezultata magnetizacije može se zaključiti da između paramagnetskih niklovi(II) iona nema interakcije. To je u skladu s velikom udaljenošću između atoma nikla u lancima od oko 11,3 Å kao što se može vidjeti na slici 20. Međutim, EPR spektri otkrili su određene spin-spin interakcije u uzorku Ni-INT. Spinski hamiltonijan (29) korišten za simulaciju koji uključuje spin-spin interakciju rezultira dobrim slaganjem s eksperimentalnim podacima. To se posebno vidi pri simulaciji linija s  $g_2 = 3,893$  i  $g_5 = 2,162$  na slici 25a (označene plavim strelicama) koje ne postoje kod izoliranih iona nikla(II) kao što se može vidjeti na slici 25b.

Dobivena mala negativna vrijednost parametra izmjene  $J$  ( $|J| < 1,01$  K) ukazuje na slabu antiferomagnetsku interakciju između niklovi(II) iona, što nije primijećeno kod mjerenja magnetizacije jer su ona manje osjetljiva. Ovdje treba naglasiti da je uključivanje spin-spin interakcije (23) opravdano samo za Ni-Ni dimere koji nisu očiti unutar polimernog lanca u strukturi Ni-INT. Međutim, kao što se može vidjeti na slici 20, najkraća udaljenost između iona nikla(II) u susjednim lancima je 5,2 Å. Lanci su povezani vodikovom vezom u obliku prstena koja nastaje između koordiniranih molekula vode. Stoga parametar  $J$  opisuje interakciju izmjene između lanaca, a ne unutar lanca uzorka Ni-INT. Dakle, iako se strukturno radi o 1D lancima, Ni-INT magnetski možemo opisati kao dimere sa slabom AFM interakcijom.

#### 4.1.2. Ni-MOF-74 i njegovi derivati

Na slici 26 prikazana je struktura uzorka Ni-MOF-74. Može se vidjeti da su dva najbliža susjedna iona nikla(II) odvojena oko 3,0 Å, sljedeći najbliži susjedni ioni oko 4,9 Å, dok je najbliža udaljenost između niklovi(II) iona u različitim lancima oko 7,4 Å.



Slika 26. a) Saćasti kanali u kristalnoj strukturi Ni-MOF-74 (Cambridge Structural Database code LEJRIC). (b) Presjek strukture Ni-MOF-74 duž osi  $c$  (Ni-zelena, O-crvena, C-siva boja) koja prikazuje dva spiralna lanca nikla(II). Dva najbliža susjedna iona nikla(II) odvojena su oko 3,0 Å, sljedeći najbliži susjedni ioni oko 4,9 Å, dok je najbliža udaljenost između niklovih(II) iona u različitim lancima oko 7,4 Å.

#### ➤ Magnetizacijska mjerenja

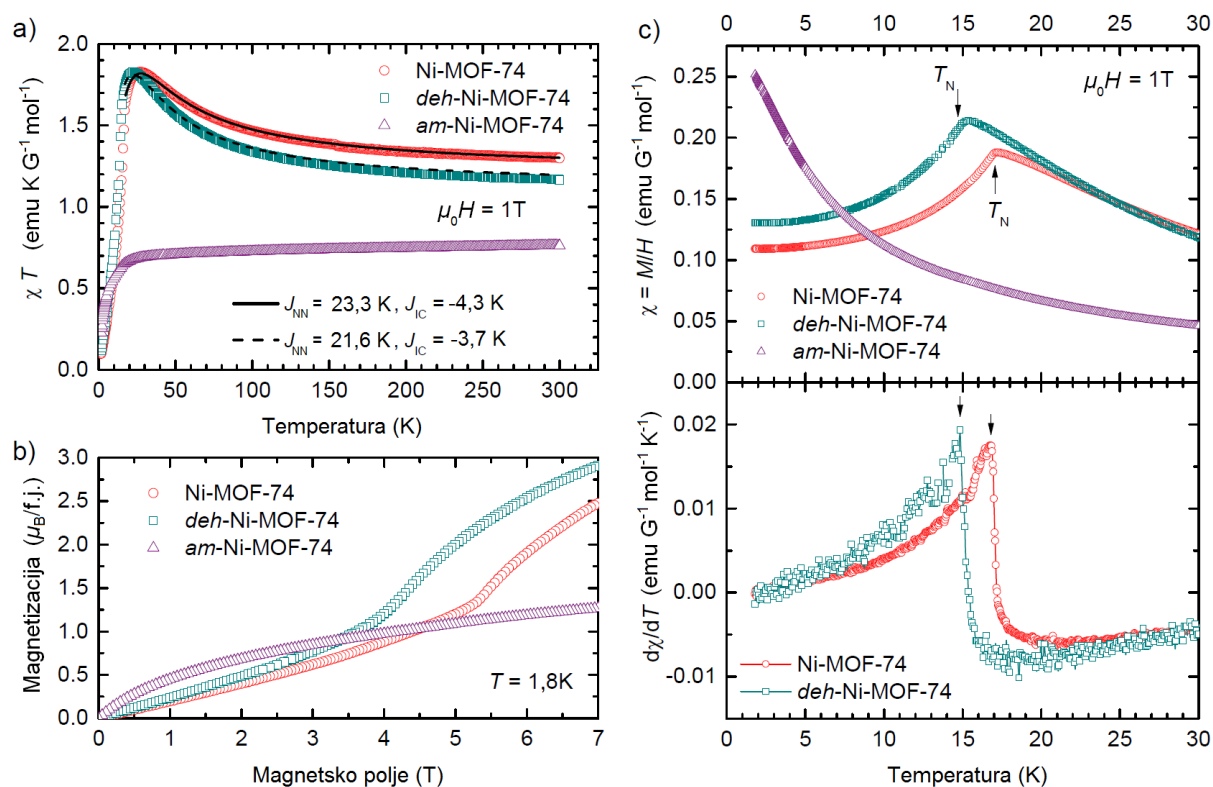
*Ovisnost magnetske susceptibilnosti o temperaturi.* Magnetska je susceptibilnost za Ni-MOF-74, *deh*-Ni-MOF-74 i *am*-Ni-MOF-74 mjerena u temperaturnom području od 1,8 do 300 K. Temperatura ovisnost  $\chi \cdot T$  za sva tri uzorka prikazana je na slici 27. Pri visokim temperaturama,  $\chi \cdot T$  pokazuje saturaciju na vrijednostima od 1,3 emu K G<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> po ionu nikla(II) za Ni-MOF-74, 1,17 emu K G<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> po ionu nikla(II) za *deh*-Ni-MOF-74 te 0,76 emu K G<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> po ionu nikla(II) za *am*-Ni-MOF-74. Iz grafa  $\chi \cdot T$  vs.  $T$  može se vidjeti da Ni-MOF-74 i *deh*-Ni-MOF-74 pokazuju vrlo slično ponašanje, dok je *am*-Ni-MOF-74 različit. Za sva je tri uzorka spinska susceptibilnost dobivena oduzimanjem dijamagnetskog doprinosa.<sup>104</sup> Rezultati numeričke prilagodbe prema Curie-Weissovom zakonu (5), za temperaturno područje 1,8-300 K, dani su u tablici 2. Vrijednosti efektivnog magnetskog momenta za Ni-MOF-74 i *deh*-Ni-MOF-74 nalaze se unutar očekivanog raspona za nikal(II) ion u visokospinskom stanju  $S = 1$ ,<sup>105</sup> iako je opažana nešto manja vrijednost za dehidrirani uzorak. Iz ovih vrijednosti za Ni-MOF-74 dobivamo  $g = 2,26$ , što je vrlo slično približnoj vrijednosti od 2,24 dobivenoj iz HF-EPR eksperimenta; za dehidrirani uzorak *deh*-Ni-MOF-74 dobivena je nešto manja vrijednost  $g = 2,11$ , dok HF-EPR daje sličnu približnu vrijednost 2,14.

Za oba je uzorka opažena pozitivna Weissova temperatura koja iznosi  $\Theta_{CW} \approx 14$  K za Ni-MOF-74 te  $\Theta_{CW} \approx 17$  K za *deh*-Ni-MOF-74 što ukazuje na to da je dominantna interakcija između spinova FM za oba uzorka bez obzira na prisustvo gostiju u porama. Oba uzorka pokazuju postojanje faznog prijelaza, tj. dolazi do AFM uređenja dugog doseg (eng. long-range AFM order) pri Néelovim temperaturama  $T_N = 16,8$  K za Ni-MOF-74, odnosno  $T_N = 15$  K za dehidrirani uzorak (slika 27c). To je u skladu s pretpostavkom da postoji FM interakcija unutar lanca i AFM interakcija između lanaca.<sup>11,12</sup>

Tablica 2. Parametri dobiveni iz numeričke prilagodbe prema Curie-Weissovom zakonu i Néelove temperature  $T_N$  dobivene iz prve derivacije susceptibilnosti  $\chi$ .

Uzorak	$\chi_{\text{dia}}^{104}$ (emu G <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_B$ )	$\Theta_{CW}$ (K)	$T_N$ (K)
Ni-MOF-74	$-2,388 \cdot 10^{-4}$	3,1896(2)	13,55(4)	16,8
<i>deh</i> -Ni-MOF-74	$-1,438 \cdot 10^{-4}$	2,9908(2)	17,17(2)	15
<i>am</i> -Ni-MOF-74	$-2,388 \cdot 10^{-4}$	2,5803(2)	-15,0(1)	–

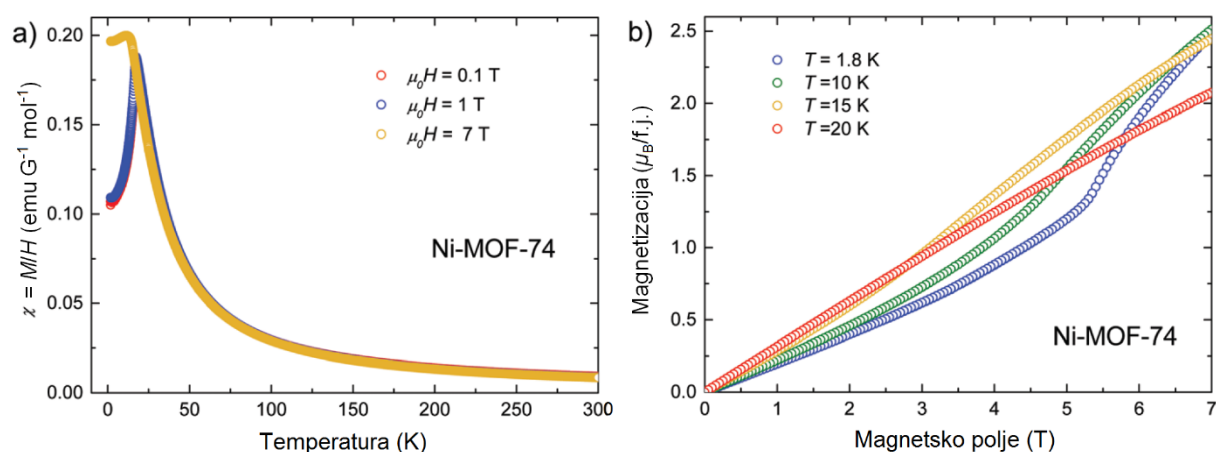
Fazni je prijelaz također potvrđen rezultatima EPR eksperimenata u X-području. Slični su fazni prijelazi uočeni i za Co-MOF-74<sup>45</sup> i Fe-MOF-74<sup>57</sup> spojeve, ali pri nižoj temperaturi, oko 8 K. Ispod Néelove temperature susceptibilnost opada sa smanjenjem temperature, a ispod  $\approx 5$  K dolazi do zasićenja, kao što se može vidjeti na slici 27c. Odsutnost promjene na krivuljama pri niskim temperaturama potvrđuje da nema paramagnetskih nečistoća u uzorcima.



Slika 27. a) Temperaturna ovisnost  $\chi \cdot T$  za Ni-MOF-74, dehidrirani i amorfni uzorak. Puna i isprekidana linija predstavljaju prilagodbu izračunanu prema proširenom Fisherovom modelu za linearni lanac sa  $S = 1$  s interakcijom  $J$  unutar lanca te interakcijom  $J_{IC}$  između lanaca. b) Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju pri  $T = 1,8$  K. c) Gore: Ponašanje magnetske susceptibilnosti pri niskim temperaturama za tri uzorka. Dolje: Derivacija susceptibilnosti dobivena iz izmjerenih podataka za Ni-MOF-74 i dehidrirani uzorak.

*Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju.* Na temperaturama ispod  $T_N$  dolazi do metamagnetskog faznog prijelaza što se može vidjeti na krivuljama  $M(H)$  na  $\approx 5,5$  T za Ni-MOF-74 te  $\approx 4$  T za *deh*-Ni-MOF-74 (slika 27b). Slično opažanje su Son i suradnici nedavno objavili u svom radu.<sup>13</sup> Uzimajući u obzir AFM uređeno osnovno stanje pri  $T = 1,8$  K u oba spoja, promatrani je prijelaz vjerojatno posljedica reorijentacije spinova pod utjecajem polja poznatom kao *spin-flop*.<sup>106,107</sup> Do *spin-flop* prijelaza u antiferomagnetima u magnetskom polju dolazi kada se spinovi okreću od lake osi magnetiziranja prema smjeru okomitom na magnetsko polje kako bi se ukupna energija svela na minimum. Određena vrijednost magnetskog polja, koja se naziva *spin-flop* polje, neophodna je da Zeemanova energija nadvlada energiju anizotropije koja drži spinove orijentirane duž specifičnog kristalografskog smjera poznatog

kao smjer lake osi.<sup>106,107</sup> U praškastim uzorcima ovaj je fazni prijelaz obično rastegnut u određenom rasponu polja, slično onome što se može vidjeti na slici 27b. Odsutnost histereze na krivuljama  $M(H)$  prikazane na slikama 27b i 28 za Ni-MOF-74 i *deh*-Ni-MOF-74 dalje potkrepljuje ovaj zaključak, kao i činjenica da za ta dva uzorka pri maksimalnom izmjerenom polju od 7 T zasićenje magnetizacije nije postignuto; vrijednosti 2,5 i 3  $\mu_B/f.j.$  daleko su ispod vrijednosti od 4,4  $\mu_B/f.j.$  koja se očekuje za dva spina nikla(II). Ovo ukazuje na prisustvo AFM interakcije koja se ne može nadvladati najvećim primijenjenim magnetskim poljem od 7 T.



Slika 28. a) Temperaturne ovisnosti susceptibilnosti za Ni-MOF-74 snimljene u naznačenim magnetskim poljima. b) Ovisnosti magnetizacije  $M$  o polju  $H$ , mjerene u dva ciklusa: 0–7 T i 7–0 T, pri različitim temperaturama.

Slika 28a pokazuje krivulje  $\chi(T)$  za Ni-MOF-74 dobivene u različitim poljima. *Spin-flop* fazni prijelaz za Ni-MOF-74 opaža se i pri  $T = 10$  K, ali u nižem polju u odnosu na  $\mu_0 H \approx 5,5$  T dobivenom pri 1,8 K (slika 28b). Ovaj prijelaz nestaje s porastom temperature na oko 15 K, tj. kada spoj više nije u antiferomagnetski uređenom stanju. Temperaturna ovisnost susceptibilnosti s  $T_N = 16,8$  K dobivena u slabijem magnetskom polju od 0,1 T je slična onoj dobivenoj u magnetskom polju od 1 T (slika 28a). Međutim, u jakom magnetskom polju od 7 T, susceptibilnost pokazuje temperaturno ponašanje tipično za susceptibilnost mjerenu duž teške osi antiferomagneta.<sup>28</sup> To se slaže s pretpostavkom da se *spin-flop* prijelaz događa pri  $\mu_0 H \approx 5,5$  T. Pri većem magnetskom polju svi će spinovi biti okomiti na primijenjeno magnetsko polje pa se opaža susceptibilnost duž teške osi. Iako je slično metamagnetsko *spin-flop* ponašanje primijećeno za Co-MOF-74,<sup>45</sup> tamo je opažena i histereza u krivuljama  $M(H)$ .

S druge strane, histereza nije primijećena za Fe-MOF-74.<sup>57</sup> Dakle, iako je riječ o sličnim spojevima, magnetska slika ovih spojeva je značajno različita ovisno o prisutnom metalnom centru.

Uzorak *am*-Ni-MOF-74 pokazuje drugačije ponašanje u odnosu na Ni-MOF-74 i *deh*-Ni-MOF-74 što se može vidjeti na slici 27. Rezultati dobiveni iz numeričke prilagodbe prema Curie-Weissovom zakonu (tablica 2) pokazuju da je vrijednost efektivnog magnetskog momenta znatno manja za amorfni uzorak i značajno se razlikuje od vrijednosti očekivanih za visokospinski nikel(II) sa spinom  $S = 1$ . Vrijednost  $g$ -faktora dobivenog iz Curieve konstante, pod pretpostavkom da nikel(II) ima spin  $S = 1$ , iznosi  $g = 1,8$ , što ukazuje na to da nedostaje određena količina spinova. Budući da se nikel ne gubi tijekom postupka amorfizacije, razumno je pretpostaviti da je dio niklovih(II) iona prešao u niskospinsko stanje sa spinom  $S = 0$ . Ovo je moguće ako se promijenila koordinacijska sfera nikla(II) iz oktaedarske u kvadratno-planarnu,<sup>105,108,109</sup> trigonalno-bipiramidalnu<sup>110–112</sup> ili kvadratno-piramidalnu<sup>113,114</sup> konfiguraciju. Pri niskim temperaturama susceptibilnost amornog uzorka raste sa sniženjem temperature prema Curie-Weissovom zakonu s negativnim Weissovim parametrom  $\Theta_{CW} = -15$  K, što ukazuju na to da su AFM interakcije dominantne. Fazni prijelaz za ovaj uzorak nije uočen (slika 27c). Ovisnost magnetizacije o polju prikazana je na slici 27b. Kako se polje povećava, magnetizacija se prvo povećava naglo, a zatim se polako zasićuje prema vrijednosti koja je mnogo manja od vrijednosti zasićenja koja se očekuje za dva visokospinska nikla(II) po formulskoj jedinki. To dodatno potkrepljuje pretpostavku o djelomičnom nedostatku čvorova sa spinom  $S = 1$  u usporedbi s Ni-MOF-74 i dehidriranim uzorkom. Rezultati mjerenja pokazuju da je otprilike 50 % spinova  $S = 1$  prešlo u  $S = 0$ .

*Prošireni Fisherov model.* Koristeći prethodne rezultate, razmatran je mogući teorijski model za opis magnetskih svojstva Ni-MOF-74 i *deh*-Ni-MOF-74. U strukturi Ni-MOF-74, kationi nikla(II) kao čvorovi mreže međusobno djeluju interakcijom superizmjene preko atoma kisika u lancima, ali i interakcijom izravne izmjene zbog male udaljenosti između najbližih susjeda (3,0 Å, slika 26). Uz to, postoji značajna interakcija između sljedećih najbližih susjeda razdvojenih za 4,9 Å (slika 26). Također, u obzir se moraju uzeti i ZFS parametri (za metalne ione čiji je spin  $S > 1/2$ ) te interakcije između lanaca, a to sve čini magnetsku sliku Ni-MOF-74 još kompliciranijom.<sup>11</sup> Kako bi se opisali rezultati mjerenja magnetizacije,

Ni-MOF-74 je okarakteriziran kao lanac niklovih(II) iona u kojem postoji interakcija izmjene  $J_{NN}$  između najbližih susjeda, dok je interakcija  $J_{NNN}$  između sljedećih najbližih susjeda zanemarena. Najbliža udaljenost između niklovih(II) iona u različitim lanacima iznosi 7,4 Å pa je prema tome interakcija  $J_{IC}$  između lanaca manja u odnosu na interakciju unutar lanca. Stoga, korišten je Fisherov model s dodatnim članom  $J_{IC}$  koji opisuje interakciju lanca sa susjednim lancima dan izrazom (11).<sup>11,26,115</sup> Takav je postupak opravdan s obzirom na to da je opaženo postojanje magnetskog uređenja dugog doseg u ovim uzorcima, potvrđujući tako važnost interakcije između lanaca.

Odgovarajuća numerička prilagodba prema proširenom Fisherovom modelu (11) prikazana je na slici 27a punim i isprekidanim linijama gdje su naznačene i dobivene vrijednosti interakcija unutar i između lanaca, koje su dane i u tablici 3. Krivulje su dobivene za podatke iznad  $T_N$  (iznad 18 K za Ni-MOF i 16 K za *deh*-Ni-MOF-74). Ovaj model pokazuje prilično dobro slaganje s eksperimentalnim podacima, tj. opravdana je pretpostavka da postoji slaba FM interakcija unutar lanca i još slabija AFM interakcija između lanaca u Ni-MOF-74. Međutim, unatoč dobrom slaganju korištenog teorijskog modela i eksperimentalnih podataka, dobivena je vrijednost  $J_{IC} = -4,3$  K nedovoljna da bi objasnila AFM uređenje pri Néelovoj temperaturi od 17 K u Ni-MOF-74 spoju. Ovaj rezultat ukazuje na još kompliciraniju sliku magnetskih interakcija koje se moraju uzeti u obzir kako bi se u potpunosti opisao magnetizam spoja Ni-MOF-74, kao što je npr. zanemarena interakcija  $J_{NNN}$  između sljedećih najbližih susjeda.

Tablica 3. Parametri dobiveni iz numeričke prilagodbe prema proširenom Fisherovom modelu za uzorke Ni-MOF-74 i *deh*-Ni-MOF-74.

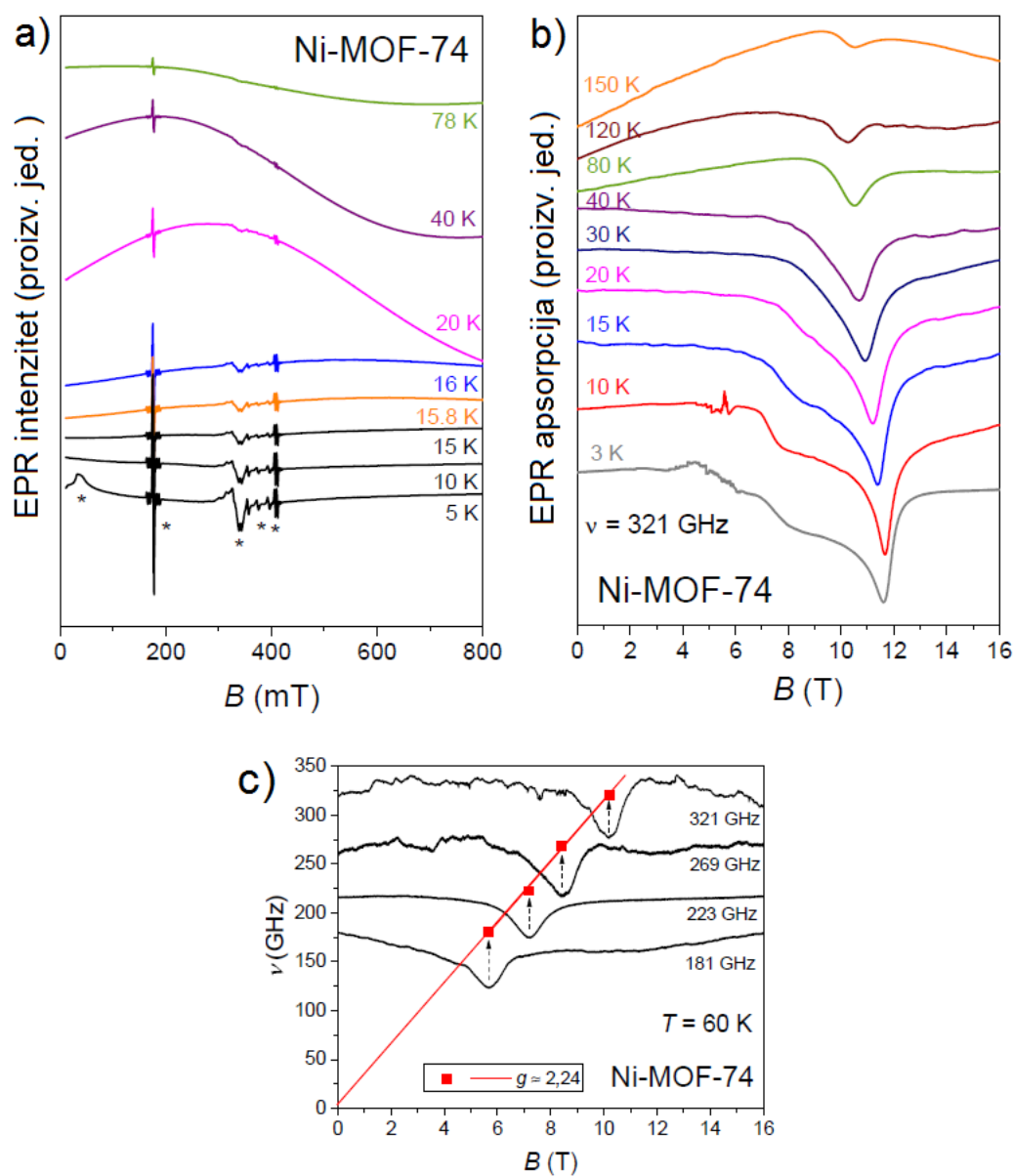
Uzorak	$J_{NN}$ (K)	$J_{IC}$ (K)
Ni-MOF-74	(23,25 ± 0,01)	– (4,318 ± 0,003)
<i>deh</i> -Ni-MOF-74	(21,58 ± 0,01)	– (3,678 ± 0,003)

➤ EPR mjerenja

#### Ni-MOF-74

Za uvid u lokalna magnetska svojstva uzorka Ni-MOF-74, korištena je EPR spektroskopija u X-području te HF-EPR spektroskopija. Na slici 29 prikazane su temperaturne ovisnosti EPR spektara u X-području i HF-EPR spektara. Na slici 29a vidljiva je vrlo široka EPR linija (spektri prikazani u boji) iznad 15,8 K, dok su ispod ove temperature EPR linije nestale (spektri crne boje), ukazujući na postojanje magnetskog uređenja u tom spoju. Ta se temperatura vrlo dobro slaže s Néelovom temperaturom dobivenom mjerenjem magnetizacije. Iz temperaturne ovisnost HF-EPR spektara prikazane na slici 29b može se primijetiti da EPR signal postoji u cijelom temperaturnom području, čak i ispod Néelove temperature. Za razliku od HF-EPR spektara snimljenih u paramagnetskom režimu pri višim temperaturama, spektri dobiveni u magnetski uređenom stanju pri  $T < T_N$  pokazuju AFM kolektivne rezonancijske modove, a ne paramagnetske signale. Taj je efekt posebno vidljiv kao dodatne linije u području magnetskog polja oko 5,5 T na spektru snimljenom pri 10 K na slici 29b, što je u skladu sa *spin-flop* prijelazom uočenim na krivuljama  $M(H)$  na istim vrijednostima magnetskog polja. Stoga su spektri pri temperaturama višim od Néelove temperature korišteni za dobivanje podataka za spojeve u paramagnetskom stanju. Odabrani HF-EPR spektri uzorka Ni-MOF-74, zajedno s odnosom frekvencije i rezonantnog magnetskog polja pri  $T = 60$  K, prikazani su na slici 29c. Iz grafa je moguće dobiti približnu vrijednost  $g$ -faktora i za Ni-MOF-74 iznosi  $g \approx 2,24$ . Za dobivanje preciznijih vrijednosti  $g$ -faktora i ostalih parametara spinskog hamiltonijan potrebno je simulirati spektre.<sup>116–118</sup> Međutim, zbog velikog broja interakcija (ZFS, interakcije izmjene unutar lanca te između lanaca) i odgovarajućih parametara koji moraju biti uključeni u simulacije, rezultati takvih simulacija bili bi prilično neodređeni. Jednako vrijedi i za spoj *deh*-Ni-MOF-74 opisan u nastavku.

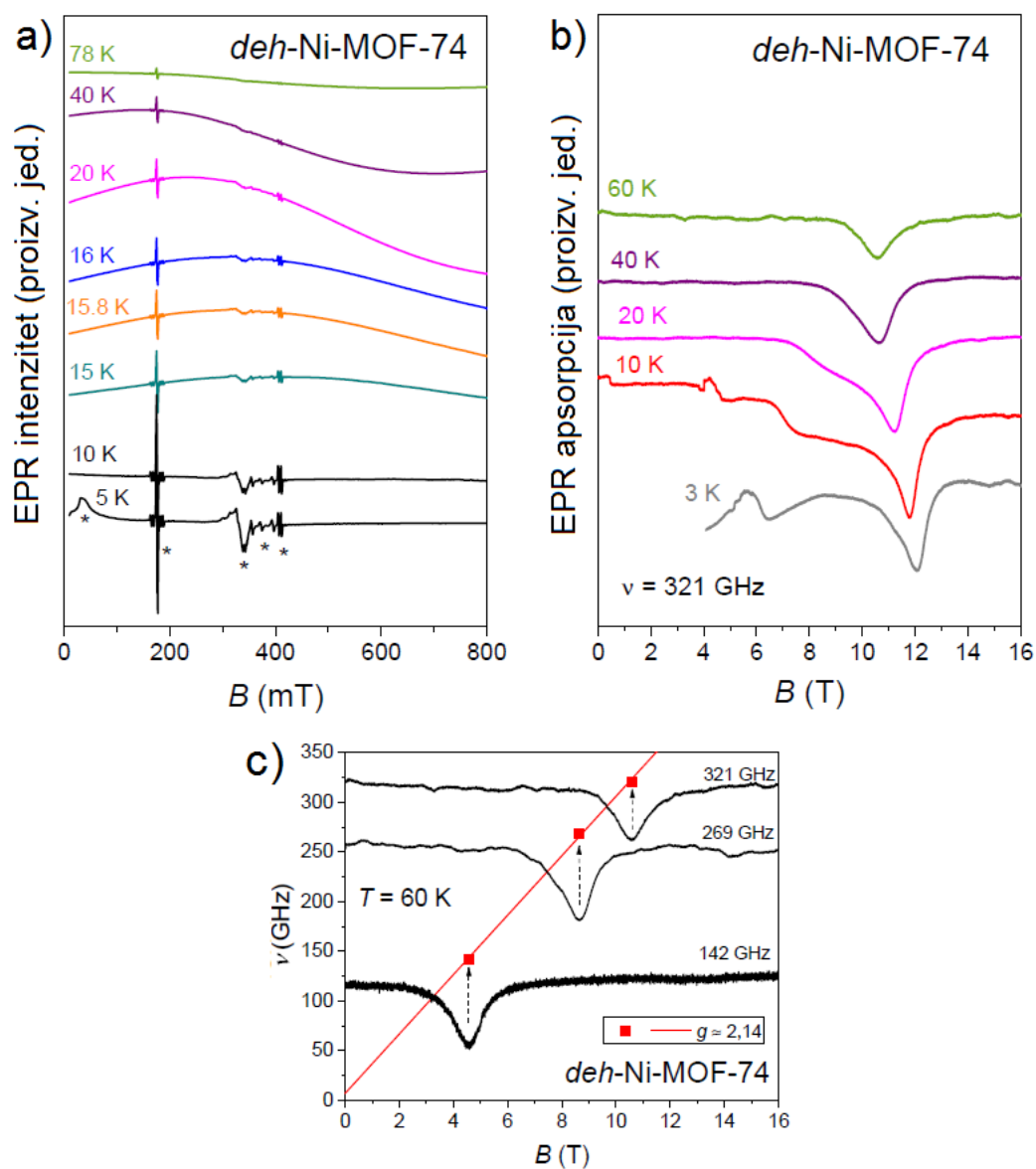




Slika 29. a) Temperaturna ovisnost EPR spektara u X-području za uzorak Ni-MOF-74. Oštre linije označene zvjezdicama signali su rezonantne šupljine. b) Temperaturna ovisnost HF-EPR spektara spoja Ni-MOF-74 dobivena na frekvenciji  $\nu = 321$  GHz. c) Odnos frekvencije i rezonantnog magnetskog polja za istaknute spektralne točke, zajedno s odabranim spektrima Ni-MOF-74 spoja pri  $T = 60$  K. Crvena puna linija odgovara linearnoj numeričkoj prilagodbi.

*deh*-Ni-MOF-74

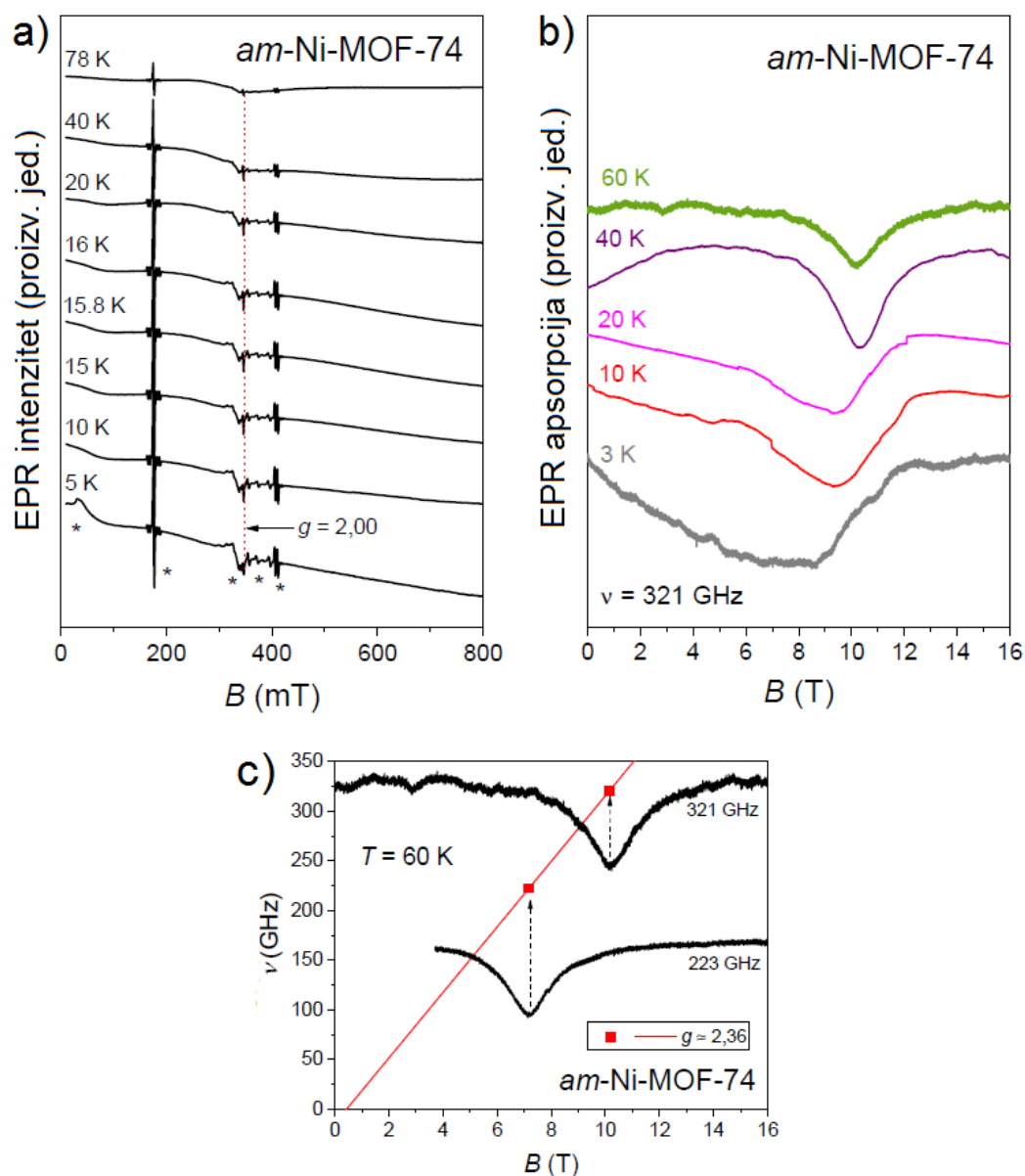
Na slici 30 prikazane su temperaturne ovisnosti EPR spektara u X-području i HF-EPR spektara. Na slici 30a vidljiva je, također, vrlo široka EPR linija (spektri prikazani u boji) iznad 15 K, dok su ispod ove temperature EPR linije nestale (spektri crne boje), ukazujući kao i kod Ni-MOF-74 na magnetsko uređenje što je u skladu s Néelovom temperaturom dobivenom mjerenjem magnetizacije. Temperaturna ovisnost HF-EPR spektara za uzorak *deh*-Ni-MOF-74 prikazana je na slici 30b i može se primijetiti da kao i kod spoja Ni-MOF-74 spektri postoje u cijelom temperaturnom području i ispod Néelove temperature. Spektri dobiveni u magnetski uređenom stanju pri  $T < T_N$  pokazuju, također, AFM kolektivne rezonancijske modove, a ne paramagnetske signale. Efekt je vidljiv kao dodatne linije u području magnetskog polja oko 4 T za spoj *deh*-Ni-MOF-74 na spektru snimljenom pri 10 K na slici 30b, što je u skladu sa *spin-flop* prijelazom uočenom na  $M(H)$  krivuljama na istim vrijednostima magnetskog polja. Odabrani spektri *deh*-Ni-MOF-74, zajedno s odnosom frekvencije i rezonantnog magnetskog polja pri  $T = 60$  K, prikazani su na slici 30c. Iz grafa je moguće dobiti približnu vrijednosti  $g$ -faktora koja iznosi  $g \approx 2,14$ . Na kvalitativnoj razini, sa slika 29 i 30, može se vidjeti da su širina i oblik linije za Ni-MOF-74 i *deh*-Ni-MOF-74 slični te se prema tome može zaključiti da je u procesu desolvatacije koordinacijska sfera iona nikla(II) ostala skoro nepromijenjena. Dakle, uklanjanje molekula otapala iz pora uzorka Ni-MOF-74 nije značajno utjecalo na njegovu strukturu (slika 26) što je potvrđeno i difrakcijom rendgenskog zračenja na praškastom uzorku (*eng.* powder X-ray diffraction, PXRD).<sup>95</sup>



Slika 30. a) Temperaturna ovisnost EPR spektara u X-području za uzorak *deh*-Ni-MOF-74. Oštre linije označene zvjezdicama signali su rezonantne šupljine. b) Temperaturna ovisnost HF-EPR spektara spoja *deh*-Ni-MOF-74 dobivena na frekvenciji  $\nu = 321$  GHz. c) Odnos frekvencije i rezonantnog magnetskog polja za istaknute spektralne točke, zajedno s odabranim spektrima spoja *deh*-Ni-MOF-74 pri  $T = 60$  K. Crvena puna linija odgovara linearnoj numeričkoj prilagodbi.

*am*-Ni-MOF-74

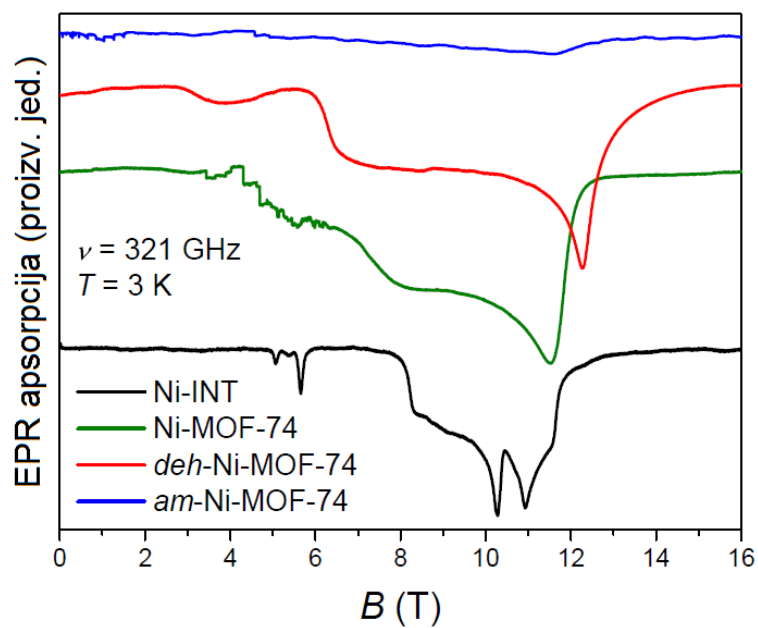
EPR spektroskopija u X-području te HF-EPR spektroskopija, omogućile su uvid u lokalna magnetska svojstva *am*-Ni-MOF-74. Na slici 31 prikazane su temperaturne ovisnosti EPR spektara u X-području i HF-EPR spektara. Uzorak *am*-Ni-MOF-74 nije imao EPR signal u X-području (slika 31a), osim oštrog slabog signala na  $g = 2,00$  što je ukazalo na to da su tijekom procesa amorfizacije nastali tragovi slobodnih radikala, vjerojatno zbog nečistoća polimetilmetakrilata (PMMA) na stijenkama posude tijekom dugotrajnog mljevenja, tj. uslijed trenja s kuglicama dio se posude, koja je napravljena od PMMA, ostruže i završi u uzroku. Temperaturna ovisnosti HF-EPR spektara uzorka *am*-Ni-MOF-74 prikazana je na slici 31b te se može vidjeti da spektri postoje u cijelom temperaturnom području. Intenzitet je znatno niži u usporedbi s druga dva uzorka, tj. Ni-MOF-74 i *deh*-Ni-MOF-74, kao što se može vidjeti na slici 32 gdje su prikazani spektri svih istraživanih niklovih(II) spojeva snimljenih pri istim eksperimentalnim uvjetima (istoj temperaturi i istoj frekvenciji). Odabrani spektri *am*-Ni-MOF-74, zajedno s odnosom frekvencije i rezonantnog magnetskog polja pri  $T = 60$  K, prikazani su na slici 31c. Iz grafa je moguće dobiti približnu vrijednost  $g$ -faktora te iznosi  $g \approx 2,36$ . Odsutnost EPR signala u X-području za *am*-Ni-MOF-74, kao i šire HF-EPR linije sa znatno nižim intenzitetom, u dobrom su slaganju s pretpostavkom da je određeni dio paramagnetskih niklovih(II) iona sa spinom  $S = 1$  prešao u nemagnetsko stanje sa spinom  $S = 0$ . EPR signal preostalih iona nikla(II) sa spinom  $S = 1$  manjeg je intenziteta zbog amorfizacije i širenja linije. Isto tako, rezultati NMR-a u čvrstom stanju i rezultati IR spektroskopije ukazali su na to da amorfizacija utječe na promjenu koordinacijske sfere niklovih(II) iona te je zbog te promjene došlo do spinskog prijelaza, tj. prijelaza iz visokospinskog stanja ( $S = 1$ ) u niskospinsko stanje ( $S = 0$ ).<sup>95</sup>



Slika 31. a) Temperaturna ovisnost EPR spektara u X-području za uzorak *am*-Ni-MOF-74.

Oštre linije označene zvjezdicama signali su rezonantne šupljine. Signal pri  $g = 2,00$  (isprekidana okomita linija) ukazuje na prisutnost slobodnih radikala u *am*-Ni-MOF-74. b)

Temperaturna ovisnost HF-EPR spektara spoja *am*-Ni-MOF-74 dobivena na frekvenciji  $\nu = 321$  GHz. c) Odnos frekvencije i rezonantnog magnetskog polja za istaknute spektralne točke, zajedno s odabranim spektrima spoja *am*-Ni-MOF-74 pri  $T = 60$  K. Crvena puna linija odgovara linearnoj numeričkoj prilagodbi.



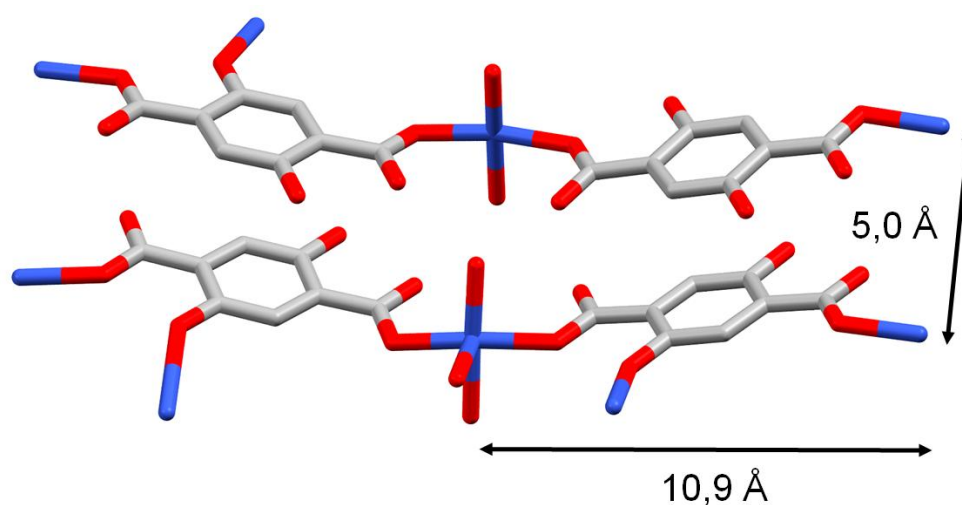
Slika 32. Usporedba HF-EPR spektara Ni-MOF-74, njegovih derivata i Ni-INT dobivenih na istoj frekvenciji ( $\nu = 321 \text{ GHz}$ ) i pri istoj temepraturi (3 K).

## 4.2. Heterometalne metalo-organske mreže tipa Cu/Zn-MOF-74

Kako bi se dobio bolji uvid u magnetska svojstva Cu-MOF-74 i njegovih miješanih analoga s cinkom(II): CuZn-MOF-74, ZnCu-MOF-74 te Alloyed-MOF-74, napravljena su detaljna mjerenja magnetizacije i EPR spektroskopije kao i teorijski modeli. Okarakteriziran je i neporozni koordinacijski polimer Cu-INT koji je izoliran pri sintezi Cu-MOF-74 i koji je korišten kao intermedijer tijekom sinteze CuZn-MOF-74.

### 4.2.1. Intermedijer Cu-INT

Struktura uzorka Cu-INT pri sobnoj temperaturi prikazana je na slici 33.

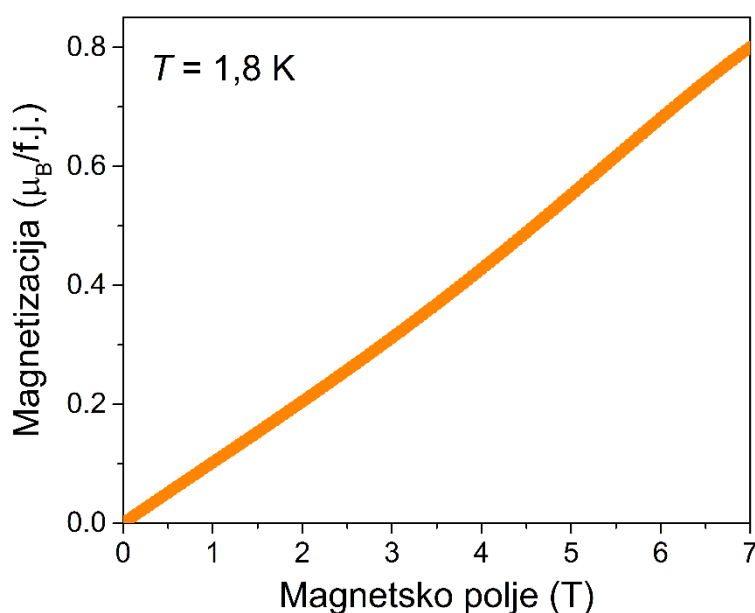


Slika 33. Struktura uzorka Cu-INT (Cu-plava, O-crvena, C-siva boja) pri sobnoj temperaturi.

Najbliža udaljenost između dva bakrova(II) iona unutar istog lanca iznosi 10,9 Å, dok je najbliža udaljenost između dva bakrova(II) iona susjednih lanaca 5,0 Å.

## ➤ Magnetizacijska mjerenja

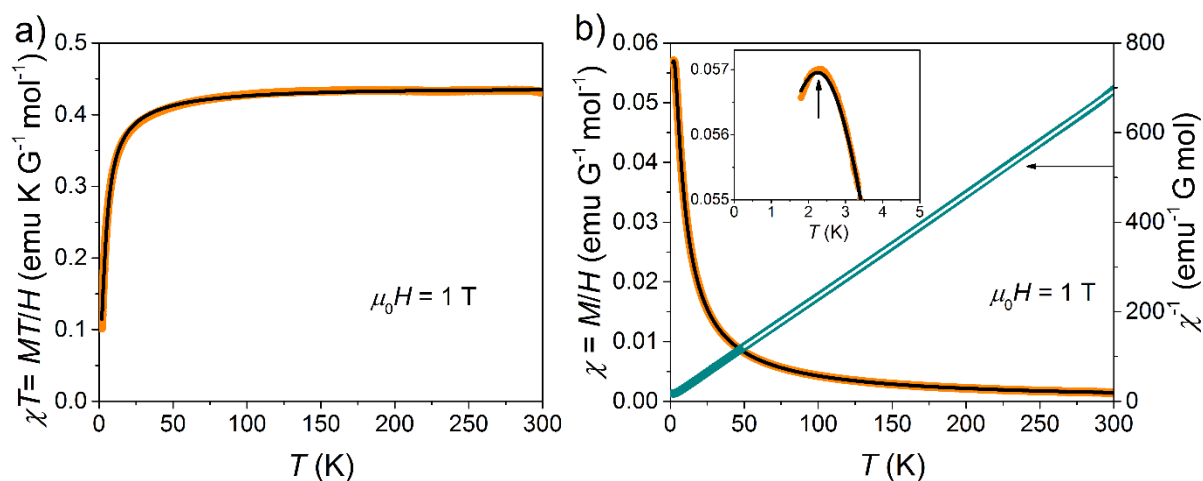
*Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju.* Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju za uzorak Cu-INT prikazana je na slici 34. Vidljivo je da krivulja nema oblik Brillouinove funkcije te da ni pri 7 T ne dolazi do saturacije. Za jedan ion bakra(II) u jediničnoj ćeliji sa  $S = 1/2$  i  $g = 2,171$  vrijednost saturacije magnetizacije  $M_{\text{sat}}$  prema izrazu (27) iznosi  $1,086 \mu_B$ .



Slika 34. Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju uzorka Cu-INT pri  $T = 1,8$  K.

*Ovisnost magnetske susceptibilnosti o temperaturi.* Temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti  $\chi$  prikazana je na slici 35. Odstupanje od Curie-Weissovog zakona, danog jednađbom (5), jasno je vidljivo iz ovisnosti  $\chi \cdot T$  o temperaturi prikazanoj na slici 35a, dok bi se iz slike 35b moglo zaključiti da se uzorak Cu-INT ponaša paramagnetski. Pad  $\chi \cdot T(T)$ -vrijednosti ispod 50 K u skladu je i s neobičnim izgledom EPR spektara mjerenim pri niskim temperaturama (slika 36). Rezultati numeričke prilagodbe prema Curie-Weissovom zakonu dani su u tablici 4 za temperaturno područje 50-300 K, dok je krivulja prilagodbe prikazana na slici 35b bijelom punom linijom.





Slika 35. a) Temperaturna ovisnost  $\chi \cdot T$  za uzorak Cu-INT. b) Temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti  $\chi$  i inverzne susceptibilnosti  $\chi^{-1}$  uzorka Cu-INT u magnetskom polju  $\mu_0 H = 1$  T. Crna puna linija predstavlja prilagodbu prema Bonner-Fisherovom modelu za  $S = 1/2$ , dok je bijela puna linija prema Curie-Weissovom modelu. Parametri dobiveni numeričkom prilagodbom dani su u tablici 4.

Tablica 4. Rezultati numeričke prilagodbe prema Curie-Weissovom zakonu magnetizacijskih mjerenja za navedene uzorke.

Uzorak	Temperaturni raspon korišten za prilagodbu	$C$ (emu K G <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Theta_{CW}(K)$	$\langle g \rangle$ iz EPR-a	$g$ iz $C$
Cu-INT	50-300 K	$0,4520 \pm 2 \cdot 10^{-4}$	$-4,63 \pm 0,04$	2,171	2,195
Cu-MOF-74	100-300 K	$0,5710 \pm 5 \cdot 10^{-4}$	$-54,54 \pm 0,10$	2,171	2,468
CuZn-MOF-74	50-300 K	$0,5150 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	$-18,70 \pm 0,05$	2,171	2,343
ZnCu-MOF-74	50-300 K	$0,5050 \pm 2 \cdot 10^{-4}$	$-1,81 \pm 0,03$	2,171	2,320
Alloyed-MOF-74	50-300 K	$0,4660 \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$-19,51 \pm 0,01$	2,171	2,229

Dobivena vrijednost Curieve konstante od  $0,45 \text{ emu K G}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  u odličnom je slaganju s vrijednošću koja se očekuje prema izrazu (28) za jedan bakrov(II) ion u jediničnoj ćeliji ( $0,442 \text{ emu K G}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ). Mala negativna vrijednost Weissovog parametra  $\Theta_{CW}$  od  $-4,63 \text{ K}$  ukazuje na slabu antiferomagnetsku interakciju bakrovog(II) iona sa susjednim spinovima u uzorku Cu-INT u smislu interakcije srednjeg polja. Krivulja  $\chi(T)$  ima maksimum na  $2,3 \text{ K}$ , što se može vidjeti u umetku slike 35b, a to ukazuje na niskodimenzionalnu AFM interakciju. Treba naglasiti da ovdje nije riječ o faznom prijelazu, što se može zaključiti iz oblika krivulje  $\chi(T)$

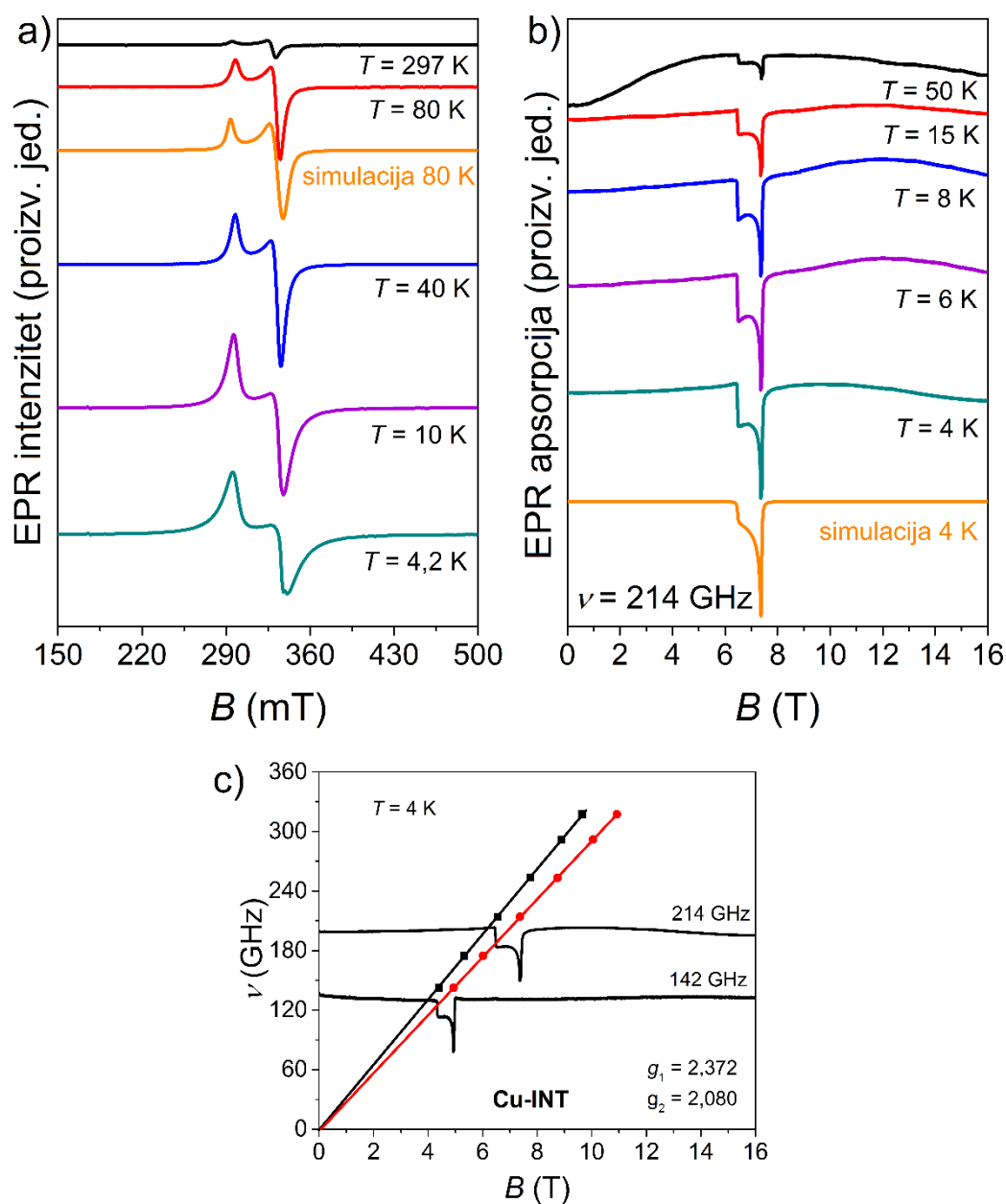
koji je karakterističan za spinske lance [prema izrazu (8)] te iz činjenice da krivulja nema šiljak koji je odlika faznog prijelaza. Ovo se niskodimenzionalno magnetsko ponašanje također odražava u već spomenutom neobičnom obliku krivulje magnetizacije u ovisnosti o magnetskom polju pri najnižoj temperaturi od 1,8 K, prikazanoj na slici 34. Kako bi se razjasnilo ovo niskotemperaturno ponašanje, razmotren je mogući teorijski model. Model magnetskih spinskih lanaca u kojima postoji interakcija izmjene unutar lanca  $J_{NN}$  te interakcija  $J_{IC}$  između lanaca, prilagođen je prema proširenoj Bonner-Fisherovoj jednadžbi za  $\chi$  (8) modificiranoj za

$$D + C/T \cdot r + (1 - r) \cdot \chi \quad (30)$$

gdje je  $D$  doprinos od pozadine, a  $r$  udio paramagnetskih nečistoća u uzorku. Dobiveni rezultati prilagodbe primijenjenog modela u temperaturnom području 1,8-300 K:  $J_{NN} = (-4,257 \pm 0,003)$  K,  $J_{IC} = (-1,348 \pm 0,005)$  K,  $g = 2,17$  i oko 2,5 % nečistoće paramagnetskog bakra(II), u dobrom su slaganju s mjerenjima i prikazani su crnom punom linijom na slici 35. Korelacija magnetskih lanaca sa strukturom bit će moguća tek ako se odredi točna struktura spoja Cu-INT pri niskim temperaturama.

#### ➤ EPR mjerenja

Za uvid u lokalna magnetska svojstva uzorka Cu-INT, korištena je EPR spektroskopija u X-području te HF-EPR spektroskopija. Kao što se može vidjeti na slici 36a, pri višim temperaturama spektri u X-području pokazuju karakteristično paramagnetsko ponašanje bakrovih(II) iona s  $g_{\parallel} > g_{\perp}$ .<sup>88</sup> Snižanjem temperature ispod  $T \approx 80$  K, spektri poprimaju neuobičajen oblik. Kako bi se dobio bolji uvid u ovo neobično ponašanje napravljena su HF-EPR mjerenja čiji su spektri prikazani na slici 36b gdje se mogu uočiti dvije oštre linije. Odsustvo "ramena", tj. karakterističnih oblika za praškaste uzorke ukazuju na to da je došlo do djelomične orijentacije polikristala Cu-INT u magnetskom polju. Odnos frekvencije i rezonantnog magnetskog polja, s dva odabrana spektra snimljena na 142 GHz i 214 GHz, prikazan je na slici 36c. Iz tog se grafa mogu odrediti približne vrijednosti g-faktora i navedene su na slici.



Slika 36. a) Temperaturna ovisnost EPR spektara u X-području za uzorak Cu-INT te simulirani spektar pri 80 K. b) Temperaturna ovisnost HF-EPR spektara uzorka Cu-INT dobivena na frekvenciji  $\nu = 214$  GHz te simulirani spektar pri 4 K. c) Odnos frekvencije i rezonantnog magnetskog polja za istaknute spektralne točke, zajedno s odabranim spektrima spoja Cu-INT pri  $T = 4$  K. Pune linije odgovaraju linearnoj numeričkoj prilagodbi.

Za dobivanje preciznijih vrijednosti  $g$ -faktora i ostalih parametara spinskog hamiltonijana potrebno je simulirati spektre. Za simulaciju dobivenih spektara pretpostavljen je sljedeći oblik spinskog hamiltonijana<sup>86</sup>

$$\mathbf{H} = \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}, \quad (31)$$

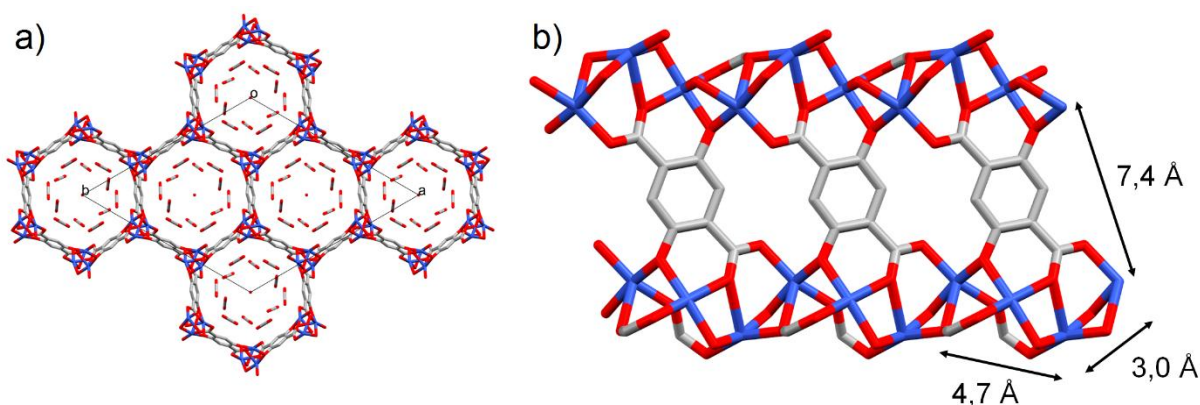
a dobiveni parametri simulacije dani su u tablici 5. Srednja vrijednost  $g$ -faktora može se izračunati kao  $\langle g \rangle = \sqrt{1/3(g_{\parallel}^2 + 2g_{\perp}^2)}$  i iznosi  $g = 2,171$ . Za uzorak Cu-INT hiperfina interakcija nije uočena (nisu uočene četiri karakteristične linije) i stoga je za hiperfina parametar  $A$  uzeta vrijednost nula. Odabrani simulirani spektar u X-području (pri 80 K) i HF-EPR spektar (pri 4 K), prikazani su na slici 36a i 36b. Slaganje između simuliranih i eksperimentalnih spektara je bolje pri višoj temperaturi. Neuobičajen oblik niskotemperaturnih HF-EPR spektara kao i onih snimljenih u X-području, u usporedbi sa simuliranim spektrima, ukazuje na prisutnost spin-spin interakcije u uzorku Cu-INT, što je u skladu s magnetizacijskim mjerenjima.

Tablica 5. Parametri spinskog hamiltonijana korišteni za simulaciju istraživanih uzoraka.

Uzorak	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$A_{\perp}$ (MHz)	$A_{\parallel}$ (MHz)	$g$ -strain	$l_w$ (mT)	Maseni udio
Cu-INT	2,07	2,36	0	0	–	4	1
Cu-INT (HF-EPR)	2,07	2,36	0	0	–	30	1
Cu-MOF-74	2,07	2,36	0	400	0 0 0	2	0,10
	2,07	2,36	0	400	0 0 0	12	0,90
CuZn-MOF-74	2,07	2,36	0	400	0,05 0 0	11	0,32
	2,07	2,36	0	400	0,25 0 0	20	0,68
ZnCu-MOF-74	2,07	2,36	0	400	0,07 0 0	9	0,29
	2,07	2,36	0	400	0,31 0 0	14	0,71
Alloyed-MOF-74	2,07	2,36	0	400	0,13 0 0	9	0,30
	2,07	2,36	0	400	0,16 0 0	20	0,70

4.2.2. *Cu-MOF-74*

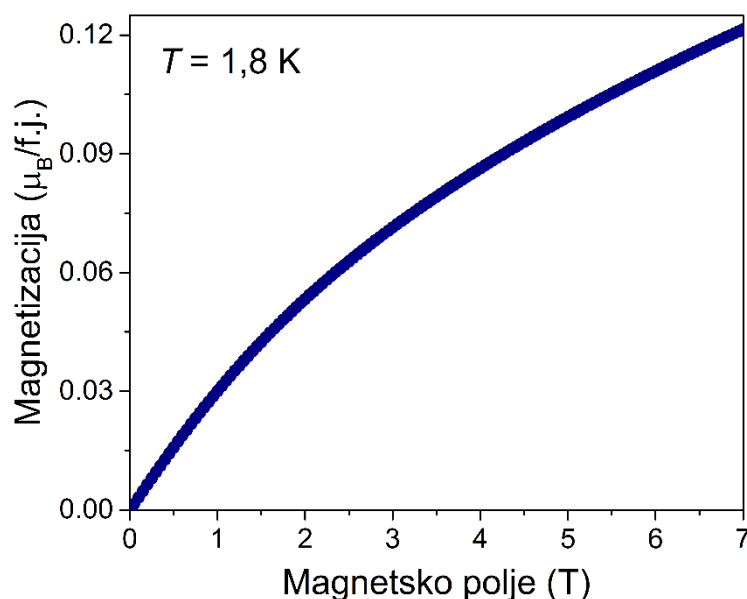
Na slici 37 prikazana je struktura uzorka Cu-MOF-74. Može se vidjeti da su dva najbliža susjedna iona bakra(II) odvojena oko 3,0 Å, sljedeći najbliži susjedni ioni oko 4,7 Å, dok je najbliža udaljenost između bakrovih(II) iona u različitim lancima oko 7,4 Å. Struktura je vrlo slična spoju Ni-MOF-74 (slika 26).



Slika 37. a) Sačasti kanali u kristalnoj strukturi Cu-MOF-74 (Cambridge Structural Database code COKMOG). (b) Presjek strukture Cu-MOF-74 duž osi *b* (Cu-plava, O-crvena, C-siva boja) koja prikazuje dva spiralna lanca bakra(II). Dva najbliža susjedna iona bakra(II) odvojena su oko 3,0 Å, sljedeći najbliži susjedni ioni oko 4,7 Å, dok je najbliža udaljenost između bakrovih(II) iona u različitim lancima oko 7,4 Å.

## ➤ Magnetizacijska mjerenja

*Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju.* Provedena su magnetizacijska mjerenja za uzorak Cu-MOF-74. Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju prikazana je na slici 38, pri čemu su rezultati mjerenja normirani za jedan bakrov(II) ion po f.j. Naime, uzorak Cu-MOF-74 ima dva bakrova(II) iona po f.j. Može se vidjeti da je vrijednost magnetizacije daleko ispod saturacijske vrijednosti  $M_{\text{sat}} = 1,084 \mu_{\text{B}}$  očekivane za jedan iona bakra(II) kada se izračuna prema izrazu (27). Niska vrijednost od  $0,12 \mu_{\text{B}}$  ukazuje na prisutnost AFM interakcije u Cu-MOF-74 pri najnižoj temperaturi od 1,8 K.

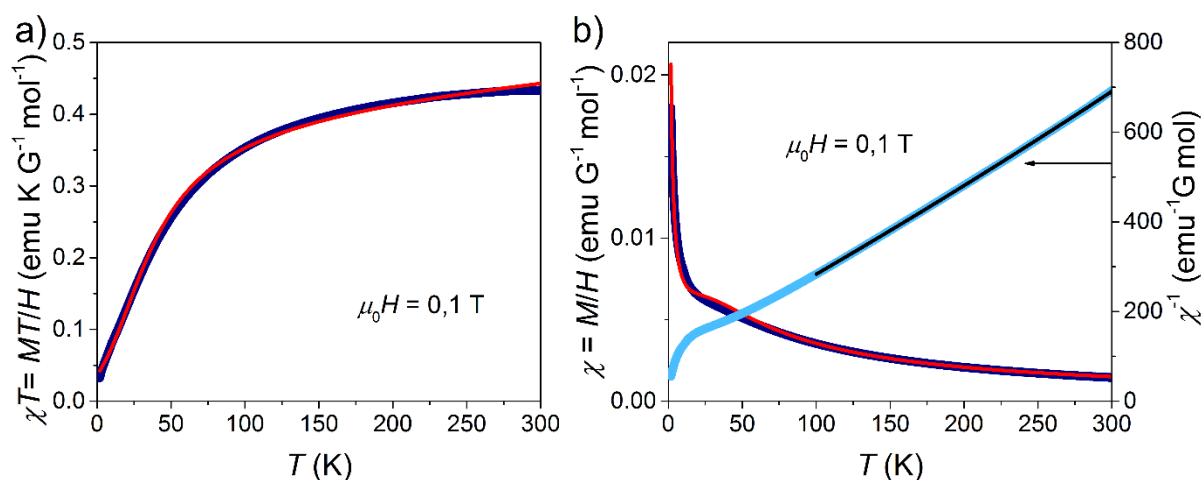


Slika 38. Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju za uzorak Cu-MOF-74 pri  $T = 1,8$  K. Normirano za jedan bakrov(II) ion po f.j.

*Ovisnost magnetske susceptibilnosti o temperaturi.* Temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti  $\chi$  prikazana je na slici 39 te se može vidjeti da Cu-MOF-74 ne pokazuje paramagnetsko ponašanje već postoji dominantna AFM interakcija u sustavu. Vrijednost Curieve konstante računane prema jednadžbi (28) iznosi  $0,442 \text{ emu K G}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  za jedan bakrov(II) ion po f.j. te je donekle u dobrom slaganju s nešto većom vrijednošću dobivenom iz Curie-Weissove prilagodbe (tablica 4), koja je prikazana crnom punom linijom na slici 39. U dobrom je slaganju s vrijednosti  $\chi \cdot T(T)$  mjerenoj pri 300 K koja iznosi  $0,433 \text{ emu K G}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Vrijednost Weissovog parametra  $\Theta_{CW}$  od oko  $-55$  K ukazuje na AFM interakciju između bakrovih(II) iona u lancima. Nagli pad  $\chi^{-1}(T)$ -vrijednosti ispod 15 K ukazuje na postojanje AFM interakcije, koja je relativno jača nego kod spoja Cu-INT i u skladu s padom krivulje  $\chi \cdot T(T)$  sa sniženjem temperature ispod 100 K. U skladu s lančastom strukturom uzorka Cu-MOF-74 i AFM ponašanjem krivulje  $\chi \cdot T(T)$ , korišten je prošireni Bonner-Fisherov model (8) s modifikacijom za paramagnetske nečistoće (30), prikazan crvenom punom linijom na slici 39. Rezultati numeričke prilagodbe prema tom modelu, u temperaturnom području 1,8-300 K, odgovaraju AFM lancima duž kojih postoji interakcija superizmjene  $J_{NN} = (-56,8 \pm 0,2) \text{ K}$  između susjednih spinova koja bi se mogla prenijeti putem dvostrukih kisikovih mostova duž

strukturnih lanaca (slika 37). Uključivanjem interakcije između susjednih lanaca (8) dobivena je vrijednost za  $J_{IC} = (7,5 \pm 0,3)$  K. Dobivene vrijednosti paramagnetskih nečistoća (9 %) iz numeričke prilagodbe prema izrazima (8) i (30) u skladu su s EPR mjerenjima koja ukazuju na prisustvo velike količine paramagnetskih nečistoća bakrovih(II) iona.

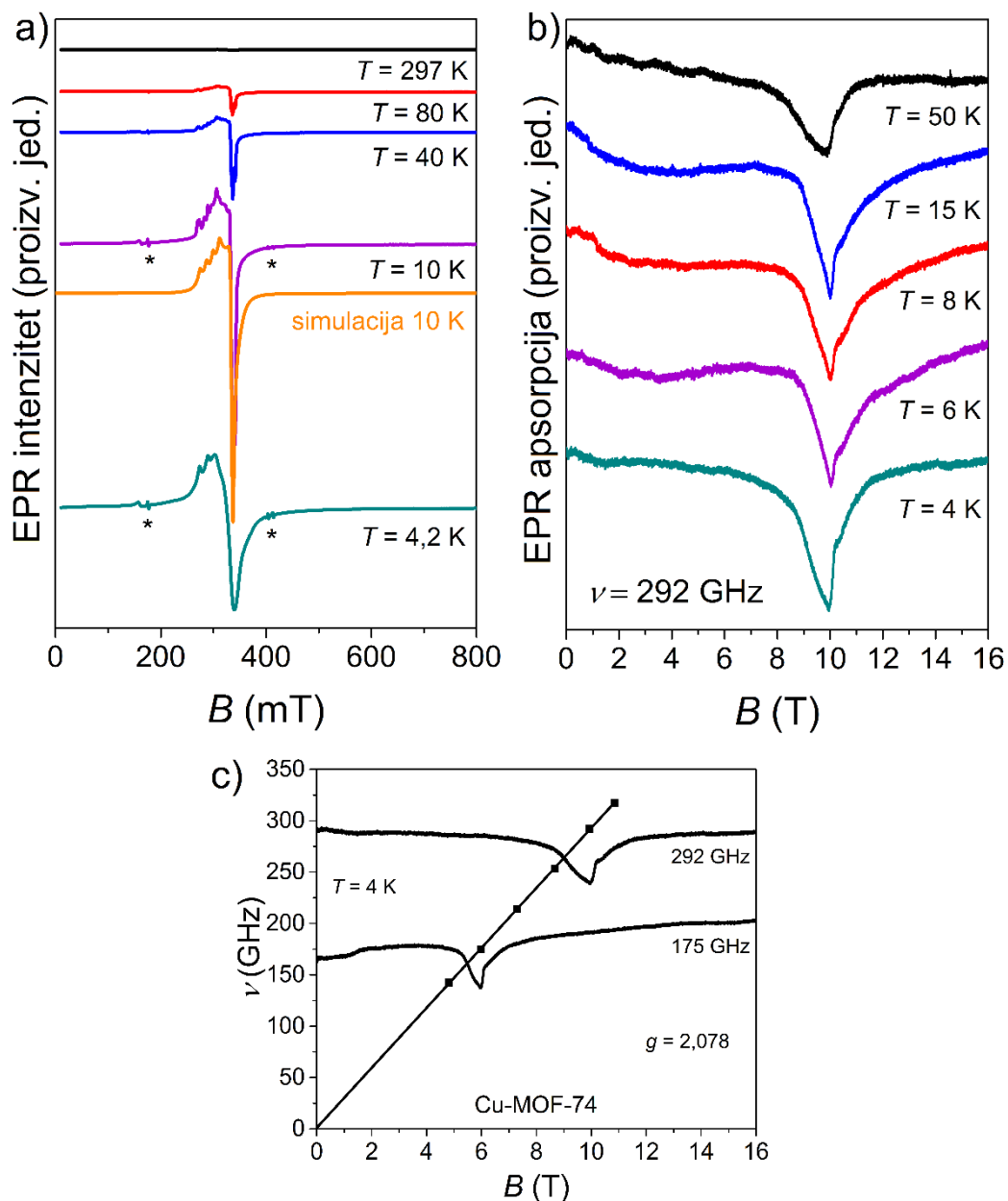
Točna numerička prilagodba nije moguća i sve se gore navedeno može razumjeti uzimajući u obzir da određena količina bakrovih(II) iona nije ugrađena u beskonačne lance, što ujedno potvrđuju mjerenja magnetizacije kao i EPR mjerenja.



Slika 39. a) Temperaturna ovisnost  $\chi \cdot T$  za uzorak Cu-MOF-74. b) Temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti  $\chi$  i inverzne susceptibilnosti  $\chi^{-1}$  uzorka Cu-MOF-74 u magnetskom polju  $\mu_0 H = 0,1$  T. Crvena puna linija odgovara prilagodbi prema Bonner-Fisherovom modelu za  $S = 1/2$ , dok je crna puna linija prema Curie-Weissovom modelu. Parametri dobiveni prilagodbom dani su u tablici 4. Krivulje su normirane za jedan bakrov(II) ion po f.j.

#### ➤ EPR mjerenja

Na slici 40 prikazane su temperaturne ovisnosti EPR spektara u X-području i HF-EPR spektara za uzorak Cu-MOF-74. Iz slike 40a može se zaključiti da su prisutne dvije vrste kationa bakra(II) u strukturi, jedna paramagnetska, a druga magnetski spregnuta, što je u skladu s mjerenjima magnetizacije.



Slika 40. a) Temperaturna ovisnost EPR spektara u X-području za uzorak Cu-MOF-74 te simulirani spektar pri 10 K. Oštre linije označene zvjezdicama signali su rezonantne šupljine.

b) Temperaturna ovisnost HF-EPR spektara uzorka Cu-MOF-74 dobivena na frekvenciji  $\nu = 292$  GHz. c) Odnos frekvencije i rezonantnog magnetskog polja za istaknute spektralne

točke, zajedno s odabranim spektrima uzorka Cu-MOF-74 pri  $T = 4$  K. Crna puna linija odgovara linearnoj numeričkoj prilagodbi.



Spektar pri 10 K simuliran je pretpostavljajući da se uzorak Cu-MOF-74 sastoji od dva spinska sustava, koji su simulirani istim parametrima spinskog hamiltonijana prema izrazu (31) danim u tablici 5, ali različitim širinama linija ( $I_w$ ). Za simulaciju je korišten i parametar  $g$ -strain koji opisuje raspodjelu  $g$ -vrijednosti zbog malih promjena u orijentaciji paramagnetskih centara kao posljedice male nehomogenosti uzorka.<sup>100</sup> Može se primijetiti da su  $g$ -vrijednosti iste kao za uzorak Cu-INT dok za uzorak Cu-MOF-74 hiperfina interakcija ima vrijednost  $A_{\parallel} = 400$  MHz. HF-EPR spektri su također dvokomponentni, slični spektrima X-područja (slika 40b). Odnos frekvencije i rezonantnog magnetskog polja, s dva odabrana spektra snimljena na 175 GHz i 292 GHz, prikazan je na slici 40c s približnom vrijednosti  $g$ -faktora od 2,078.

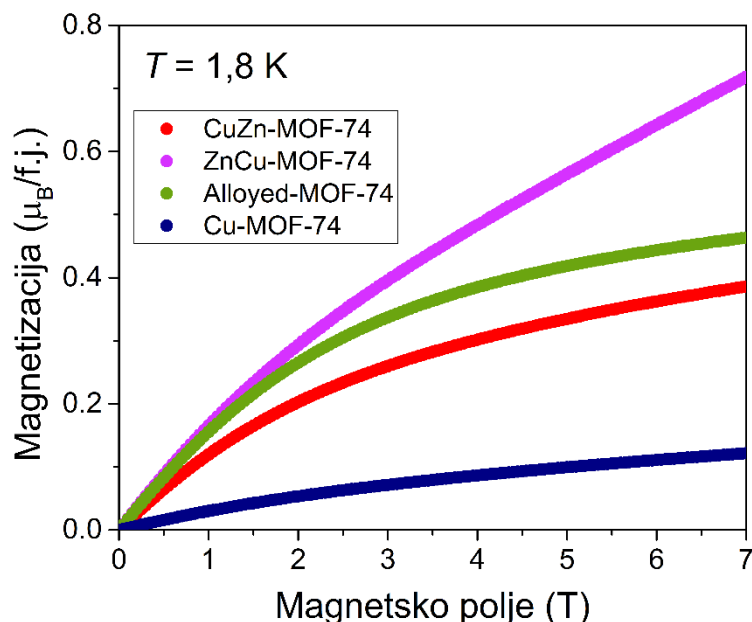
#### 4.2.3. Cu/Zn-MOF-74

Difrakcijska analiza ovih spojeva i IR spektroskopija, ukazuju na to da se ovi spojevi strukturno ne razlikuju. Također, navedene metode ne pokazuju značajne strukturne razlike ni u usporedbi s uzorkom Cu-MOF-74 (slika 37), s obzirom na to da te metode nisu osjetljive na zamjenu atoma bakra i cinka u strukturi zbog njihove slične veličine. Magnetizacijska mjerenja i EPR mjerenja pokazuju da se ti spojevi ipak međusobno razlikuju o čemu će biti riječ u nastavku.

##### ➤ Magnetizacija mjerenja

*Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju.* Provedena su magnetizacijska mjerenja za uzorke CuZn-MOF-74, ZnCu-MOF-74 te Alloyed-MOF-74. Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju za te spojeve prikazana je na slici 41. Može se vidjeti da se sve tri krivulje međusobno razlikuju, ali se i razlikuju od krivulje za uzorak Cu-MOF-74 (slika 38). Pri maksimalnoj vrijednosti magnetskog polja od 7 T nema saturacije magnetizacije ni za jedan od spojeva, što ukazuje na postojanje AFM interakcija, što se može zaključiti i iz vrijednosti Weissovih parametara (tablica 4) za ove heterometalne spojeve. Također, vrijednost magnetizacije najmanja je za uzorak Cu-MOF-74 koji ima dva puta više bakrovih(II) iona po formulskoj jedinki u usporedbi s ostala tri uzorka što ukazuje na jače AFM sprezanje pri najnižoj temperaturi u tom uzorku. Ako bakrovi(II) i cinkovi(II) ioni, u omjeru 1:1, zauzimaju nasumično metalna mjesta u strukturi, onda bi se sve tri krivulje trebale preklapati što očito nije

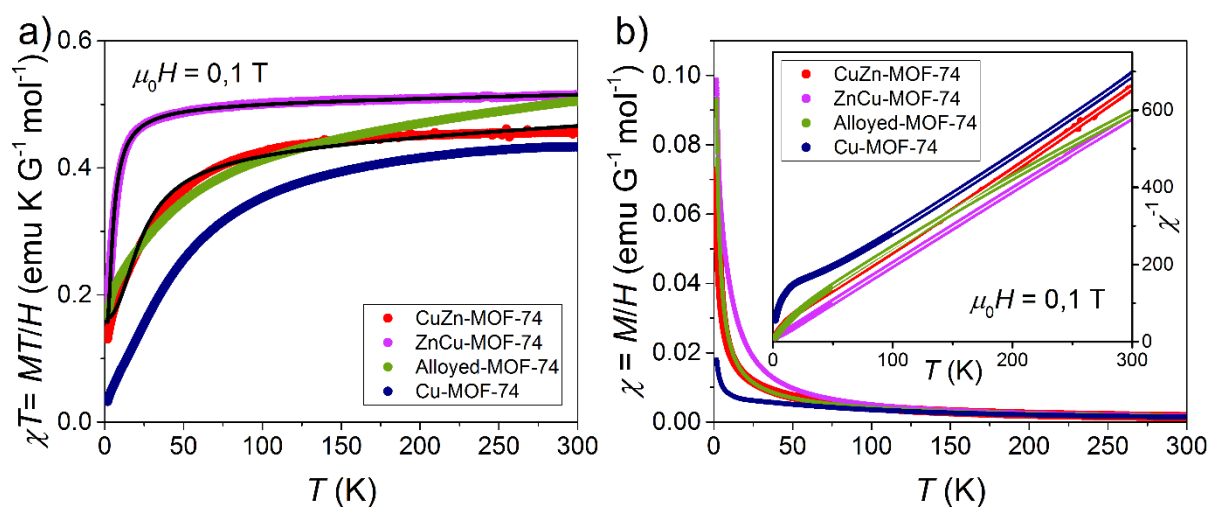
slučaj. Stoga možemo zaključiti da vjerojatno postoji neka preferencija prilikom raspoređivanja iona kao posljedica razlike u sintetskim putovima.



Slika 41. Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju za uzorke CuZn-MOF-74, ZnCu-MOF-74 te Alloyed-MOF-74 u usporedbi s uzorkom Cu-MOF-74 pri  $T = 1,8$  K. Za uzorak Cu-MOF-74 krivulje su normirane za jedan bakrov(II) ion po f.j.

*Ovisnost magnetske susceptibilnosti o temperaturi.* Temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti  $\chi$  za sva tri uzorka, u usporedbi s krivuljom za uzorak Cu-MOF-74, prikazana je na slici 42. Na slici 42a krivulja za uzorak Cu-MOF-74 skalirana je faktorom 0,5 zbog dva iona bakra(II) u jediničnoj ćeliji. Očito je da bakrovi(II) i cinkovi(II) ioni nisu jednoliko raspoređeni u strukturi stoga je teško odabrati prikladan teorijski model za opis magnetskih svojstava ovih spojeva. Međutim, oblik krivulja  $\chi \cdot T(T)$  ipak daje neke informacije. Uzorak CuZn-MOF-74 najbliži je uzorku Cu-MOF-74 tako da zaključujemo da najprije bakrovi(II) ioni u većoj mjeri formiraju AFM spinske lance, a potom cinkovi(II) ioni prekidaju veze između njih. Nasuprot tome, čini se da se u spoju ZnCu-MOF-74 prvo formiraju nemagnetski cinkovi(II) lanci, a bakrovi(II) ioni prekidaju njihov kontinuitet ugrađujući se u monomernom obliku, ili kao dimeri, ili neki drugi kratki segmenti. Imajući na umu ove razlike, prošireni se Bonner-Fisherov model dan izrazom (8), prikazan punom crnom linijom na slici 42 za temperaturno područje 1,8-300 K, pokazao dobrim za opis uzorka CuZn-MOF-74, a dobivena

vrijednost  $J_{NN} = (-36,0 \pm 0,3)$  K je relativno u dobrom slaganju s Weissovim parametrom (tablica 4) za taj spoj. Uključivanjem interakcije između susjednih lanaca [izrazu (8)] dobivena je vrijednost za  $J_C = (13,3 \pm 0,4)$  K. Ti rezultati pokazuju da je interakcija unutar segmenata lanca oslabljena u usporedbi s Cu-MOF-74 te da postoji značajna efektivna FM interakcija između tih segmenta. Za opis ZnCu-MOF-74 korištena je Bleaney-Bowers jednadžba prema izrazu (6) (crna puna linija na slici 42a) te je iz numeričke prilagodbe za temperaturno područje 1,8-300 K dobivena vrijednost  $J_{NN} = (-11,19 \pm 0,01)$  K koja je također u donekle dobrom slaganju s vrijednošću Weissovog parametra (tablica 4). Iz numeričkih prilagodbi prema izrazima (7) i (8) za ove spojeve dobivene vrijednosti paramagnetskih nečistoća (nekompenzirani spinovi) iznose čak 30-40 % što znači da su formirani spinski lanci jako kratki. Uzorak Alloyed-MOF-74 pokazuje drugačije magnetsko ponašanje od prethodna dva spoja. Čini se da se u uzroku nalaze bakrovi(II) fragmenti s različitom jakosti interakcije superizmjene što se može vidjeti i iz krivulje  $\chi \cdot T(T)$  na slici 42a koja nastavlja rasti i nakon 300 K.

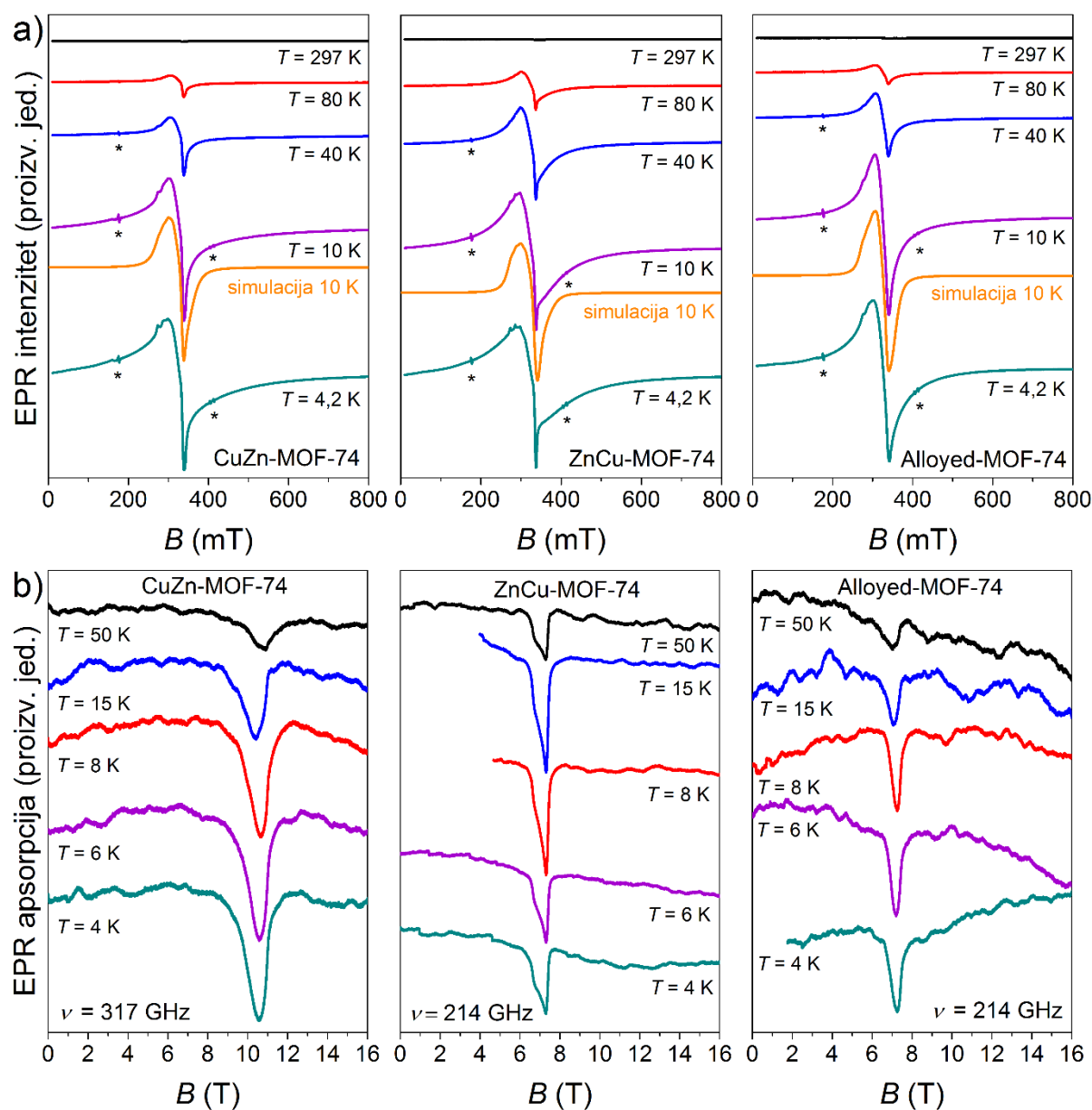


Slika 42. a) Temperaturna ovisnost  $\chi \cdot T$  za uzorke CuZn-MOF-74, ZnCu-MOF-74 te Alloyed-MOF-74, u usporedbi s uzorkom Cu-MOF-74. b) Temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti  $\chi$  i inverzne susceptibilnosti  $\chi^{-1}$  (umetak) za dane uzorke u magnetskom polju  $\mu_0 H = 0,1$  T. Crne pune linije odgovaraju prilagodbi prema Bonner-Fisherovom modelu za  $S = 1/2$  za CuZn-MOF-74 te Bleaney-Bowersovoj jednadžbi za ZnCu-MOF-74, dok su bijele pune linije prema Curie-Weissovom modelu. Parametri dobiveni numeričkom prilagodbom dani su u tablici 4. Za uzorak Cu-MOF-74 krivulje su normirane za jedan bakrov(II) ion po f.j.

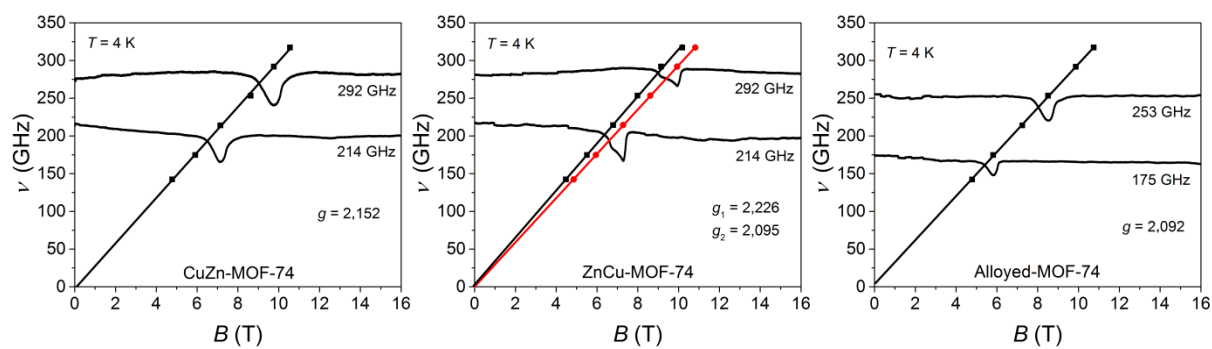
➤ EPR mjerenja

EPR spektri snimljeni u X-području za uzorke CuZn-MOF-74, ZnCu-MOF-74 i Alloyed-MOF-74 prikazani su na slici 43a kao i simulirani spektri pri 10 K. Spektri su simulirani uz pretpostavku dvokomponentnog sustava opisanog jednadžbom (31), a korišteni parametri dani su u tablici 5. Temperature ovisnosti HF-EPR spektra istraživanih heterometalnih MOF-ova, prikazane su na slici 43b i mogu se uočiti samo promjene intenziteta linija. Uzorak ZnCu-MOF-74 pokazuje spektre s dva karakteristična "ramena" tipična za paramagnetske bakrove(II) ione. Spektri uzorka CuZn-MOF-74 i Alloyed-MOF-74 su Lorentzove linije i ukazuju na prisutnost AFM interakcija između bakrovih(II) iona u ovim spojevima što je u skladu s magnetizacijskim mjerenjima. Spektri uzorka Alloyed-MOF-74 imaju nešto užu liniju, a to ukazuje na jaču AFM interakciju između bakrovih(II) iona u usporedbi s uzorkom CuZn-MOF-74. Također, može se vidjeti iz oblika linija HF-EPR spektara da je uzorak ZnCu-MOF-74 sličan uzorku Cu-INT (slika 36), dok je uzorak CuZn-MOF-74 sličniji uzorku Cu-MOF-74 (slika 40) što je također u skladu i s magnetizacijskim mjerenjima.

Odnosi frekvencije i rezonantnog magnetskog polja za heterometalne MOF-ove, s odabranim spektrima snimljenim na nekoliko frekvencija od 142 GHz i 317 GHz, prikazani su na slici 44. Iz toga se mogu odrediti i približne vrijednosti  $g$ -faktora te su naznačene na slikama i u skladu su s očekivanim vrijednostima  $g$ -faktora za bakrov(II) ion.



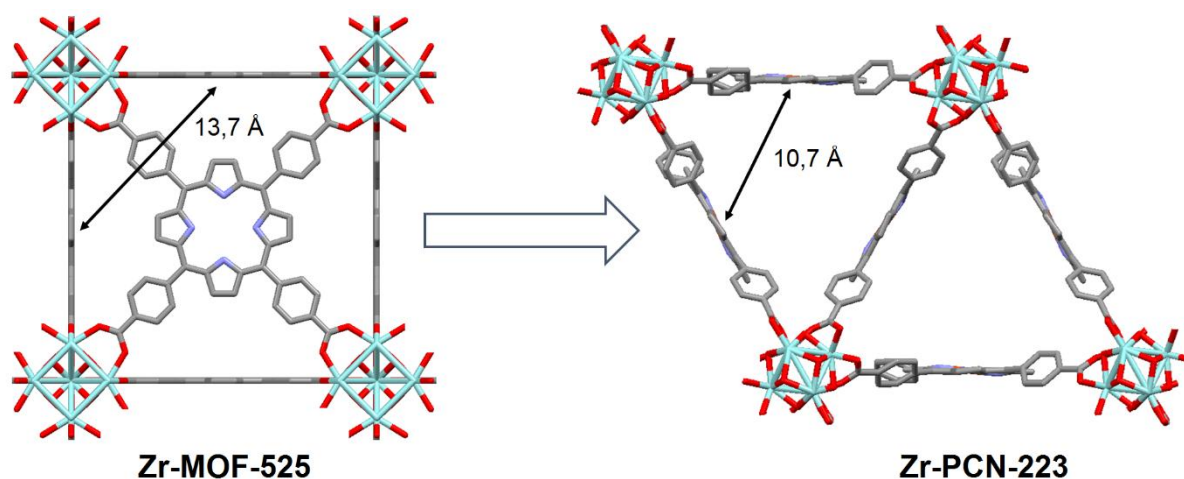
Slika 43. a) Temperaturna ovisnost EPR spektara u X-području za uzorke CuZn-MOF-74, ZnCu-MOF-74, Alloyed-MOF-74 te simulirani spektri pri 10 K. Oštre linije označene zvjezdicama signali su rezonantne šupljine. b) Temperaturna ovisnost HF-EPR spektara za dane spojeve dobivena na naznačenim frekvencijama.



Slika 44. Odnos frekvencije i rezonantnog magnetskog polja za istaknute spektralne točke, zajedno s odabranim spektrima za uzorke CuZn-MOF-74, ZnCu-MOF-74 i Alloyed-MOF-74 pri  $T = 4$  K. Pune linije odgovaraju linearnoj numeričkoj prilagodbi.

### 4.3. Zr-MOF-525 i Zr-PCN-223 s paramagnetskim centrima

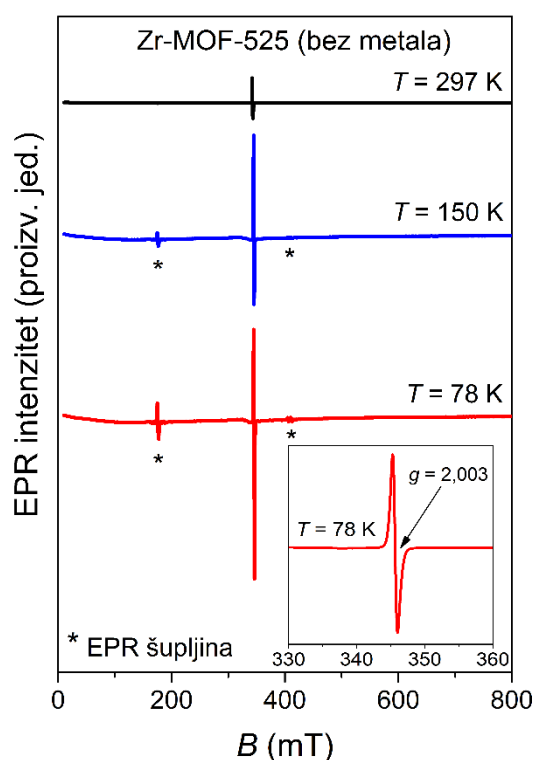
U okviru ovog rada istražena su i dva polimorfa metalo-organske mreže građene od cirkonijevih klastera ( $Zr_6$ -metakrilat,  $Zr_6$ -benzoat ili  $Zr_{12}$ -acetat) i organskog liganda TCPP-a. Polimorfi koji se obično nazivaju kubični (MOF-525) i heksagonski (PCN-223), značajno se razlikuju u topologiji metalo-organske mreže. Zr-MOF-ovi su izvorno nemagnetski pa je ugrađivanje metalnih centra, tj. bakra(II), željeza(III) i mangana(II) u porfirinske prstenove metalo-organske mreže, omogućilo njihovo istraživanje. Ovi spojevi istraživani su samo EPR spektroskopijom, jer zbog velikih udaljenosti između magnetskih centara nije bilo potrebno uključivati mjerenja magnetizacije. Cilj je bio dobiti uzorke zasebno mehanokemijskim putem, jer oni često dolaze u smjesi, tj. zadatak je bio pripremiti mehanokemijsku metodu za dobivanje čistih faza Zr-MOF-525 i Zr-PCN-223 kao jedan od uvjeta za njihovu buduću primjenu. Ono što je zanimljivo je da daljnjim mljevenjem jedan polimorf prelazi u drugi, a tom transformacijom Zr-MOF-525 u Zr-PCN-223 dolazi i do reorganizacije kristalne strukture, geometrije TCPP-a i klastera. TCPP je u Zr-MOF-525 planaran, dok su u Zr-PCN-223 periferni fenili TCPP-a rotirani za gotovo  $90^\circ$  (slika 45).<sup>96</sup>



Slika 45. Razlika u strukturi, geometriji, Zr-čvorovima polimorfa Zr-MOF-525 i Zr-PCN-223. Udaljenosti između mjesta metalnih centara u porfirinskim prstenovima označene su strelicom.

Udaljenost dvaju najbližih metalnih kationa: bakra(II), željeza(III) ili mangana(II), koji su uvedeni u porfirinske prstene je 13,7 Å u Zr-MOF-525 te 10,7 Å u Zr-PCN-223 (slika 45). Dobro definirana i velika udaljenost metalnih kationa zanimljiva je za razvoj spinskih qubita te se MOF-ovi danas istražuju i za takve primjene.<sup>51,52,70</sup> Jedan od takvih je i Cu@PCN-224 kod kojeg su kationi bakra(II) ugrađeni u porfirinske prstenove metalo-organske mreže Zr-PCN-224 kao prikladan kandidat za qubit-mrežu pri čemu su kationi bakra(II) odvojeni za oko 13,6 Å.<sup>70</sup>

Na slici 46 prikazana je temperaturna ovisnost EPR spektara za uzorak Zr-MOF-525 u kojem je TCPP bez metalnog iona. Uočen je oštar signal na  $g \approx 2,003$  koji se može pripisati delokaliziranim  $\pi$ -elektronima porfirina.



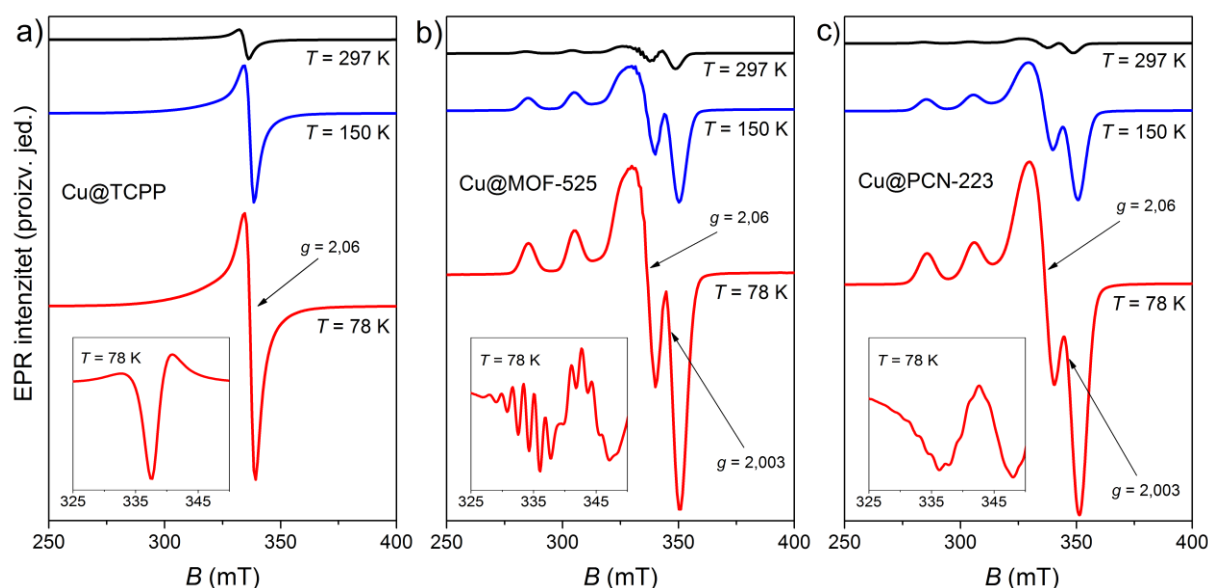
Slika 46. EPR spektri Zr-MOF-525 (TCPP bez metala) pri naznačenim temperaturama.

Umetak pokazuje povećani spektar pri 78 K. Linije označene zvjezdicama potječu od rezonantne šupljine.

Na slici 47 prikazani su EPR spektri uzoraka Cu@TCPP, Cu@MOF-525 i Cu@PCN-223 gdje su kationi bakra(II) ugrađeni u porfirinske prstenove metalo-organske mreže. Spektar uzorka Cu@TCPP pokazuje samo jednu asimetričnu EPR liniju koja odgovara bakru(II) s  $g_{\perp} \approx 2,06$ .



Opažanje jedne linije bez karakterističnih hiperfinskih linija bakra(II) vjerojatno je posljedica brojnih spin-spin interakcija u strukturi Cu@TCPP (slika 47a). Za razliku od Cu@TCPP, kod oba su MOF-a vidljivi signal TCPP-a na  $g \approx 2,003$  i hiperfina interakcija bakra(II) zbog dovoljno velike udaljenosti paramagnetskih centara (slike 47b i 47c).<sup>119-121</sup> Na prvi pogled moglo bi se zaključiti da EPR spektri polimorfa izgledaju isto, ali deriviranje spektara jasno pokazuje razliku među njima (umetci na slikama 47b i 47c). Zanimljivo je da EPR spektar Cu@MOF-525 pokazuje dodatnu, rijetko viđenu superhiperfinu interakciju, tj. devet uskih linija u prvoj derivaciji spektra (slika 47b, umetak), koja nastaje zbog interakcije bakra koji ima spin elektrona  $S = 1/2$  s četiri jezgre dušika sa spinom  $I = 1$  iz TCPP-a.<sup>122</sup> Opažanje ove rijetke pojave upućuje na male razlike u strukturama ovih MOF-ova. Naime, pojava superhiperfine interakcije u Cu@MOF-525 proizlazi iz velike udaljenosti između dva bakrova(II) kationa od 13,7 Å, dok se kod Cu@PCN-223 ta interakcija ne opaža zbog manje udaljenosti, oko 10,7 Å, između kationa pri čemu nisu u potpunosti odsutne spin-spin interakcije.<sup>122,123</sup> Drugim riječima, razlika u strukturi dva polimorfa preslikava se u fizikalno različite EPR spektre.

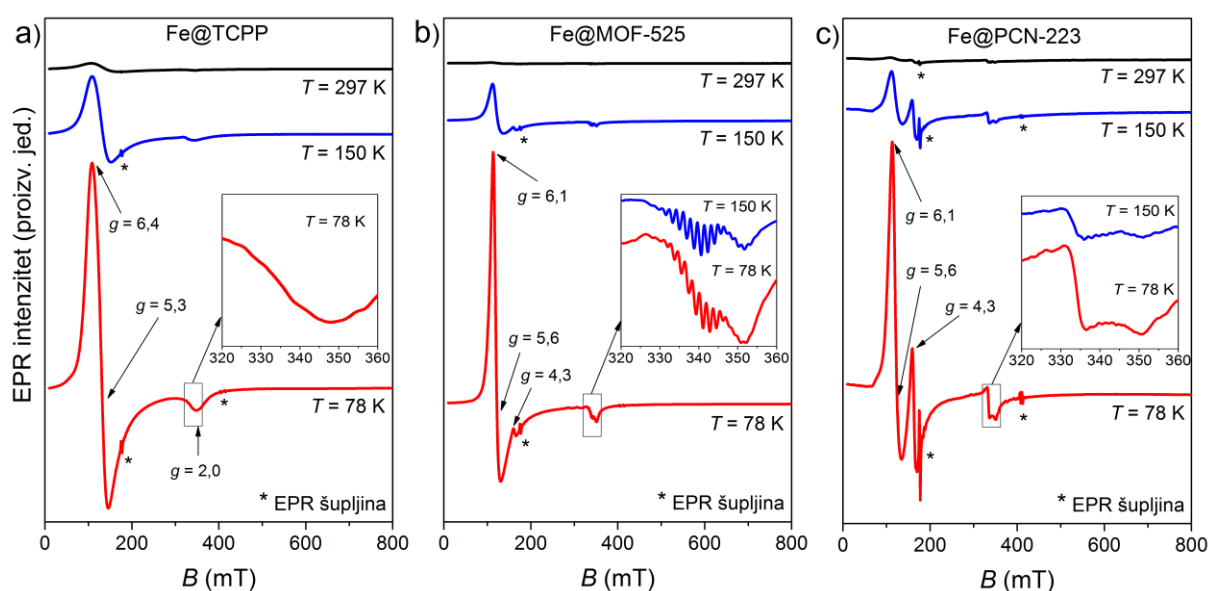


Slika 47. Usporedba EPR spektara: a) Cu@TCPP, b) Cu@MOF-525 i c) Cu@PCN-223.

Umetci pokazuju prvu derivaciju EPR spektra, tj. drugu derivaciju apsorpcijskih spektara pri 78 K.

Slični su rezultati dobiveni i za polimorfe sa željezom(III) i manganom(II) (slike 48 i 49). Usporedba dobivenih spektara uzoraka Fe@TCPP, Fe@MOF-525 i Fe@PCN-223 gdje su

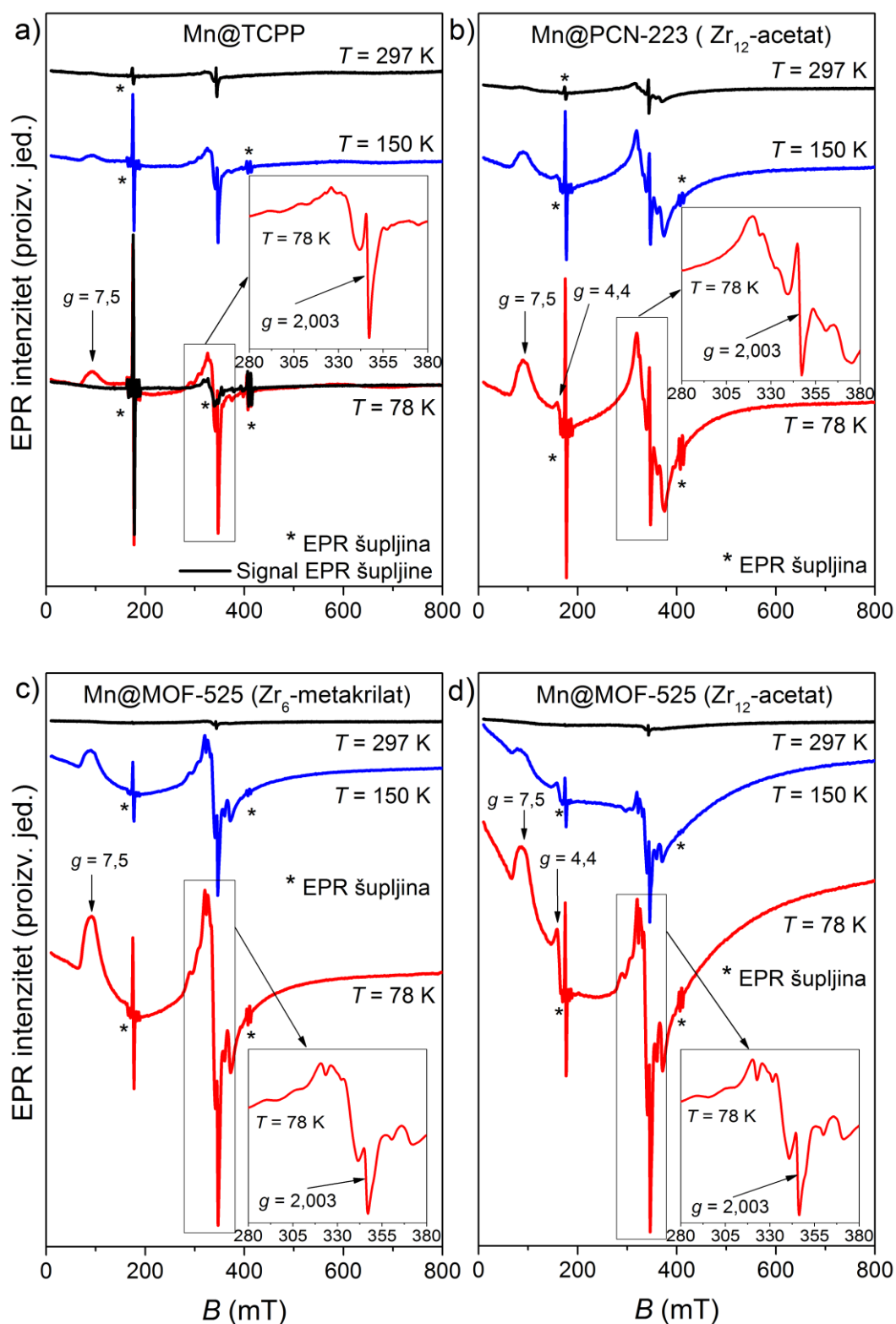
kationi željeza(III) ugrađeni u porfirinske prstenove metalo-organske mreže, prikazana je na slici 48. Za sva se tri spoja može vidjeti karakterističan spektar visokospinskog željeza(III) sa spinom  $S = 5/2$ .<sup>124</sup>  $g$ -vrijednosti željeza(III) u oba MOF-a bile su slične:  $g_1 = 6,1$ ,  $g_2 = 5,1$  i  $g_3 = 2$ , dok su se zbog različite strukture razlikovale u odnosu na  $g$ -vrijednosti za uzorak Fe@TCPP:  $g_1 = 6,4$ ,  $g_2 = 5,3$  i  $g_3 = 2$ . Slično kao i kod spojeva bakra(II), superhiperfine linije vidljive su kod uzorka Fe@MOF-525 (slika 48b, umetak), dok se za uzorak Fe@PCN-223 ove linije nisu mogle uočiti (umetak na slici 48c).<sup>122</sup> Međutim, za oba MOF-a vidljiva je dodatna linija na  $g = 4,3$  koja je izraženija za uzorak Fe@PCN-223 te slabija za uzorak Fe@MOF-525 (slika 48b i 48c). Ovaj je signal, također, karakterističan za visokospinske željezove(III) ione<sup>125</sup> i mogao bi se pridodijeliti drugoj "vrsti" iona željeza, vjerojatno smještenoj u porama MOF-a.



Slika 48. Usporedba EPR spektara: a) Fe@TCPP, b) Fe@MOF-525 i c) Fe@PCN-223.

Umetci pokazuju prvu derivaciju EPR spektra, tj. drugu derivaciju apsorpcijskih spektara pri 78 K i 150 K.

EPR spektri uzoraka Mn@TCPP, Mn@MOF-525 i Mn@PCN-223 prikazani su na slici 49. Osim linija na  $g_1 = 7,5$  i  $g_2 = 4,4$  može se vidjeti jako široka EPR linija, koja je posebno izražena kod Mn@MOF-525 uzorka (slika 49d). Napravljene su dvije kubične forme za Mn@MOF-525 koje se razlikuju u korištenim klasterima prilikom sinteze te se njihova usporedba može vidjeti na slici 49c i 49d. Dobiveni spektri su vrlo slični. Za detaljniju analizu ovih spojeva trebalo bi koristiti HF-EPR, da bi se bolje opazile široke linije.



Slika 49. Usporedba EPR spektara: a) Mn@TCPP, b) Mn@PCN-223 i c-d) dva kubična oblika Mn@MOF-525 pri naznačenim temperaturama. Umetci pokazuju uvećane spektre pri 78 K. Signal EPR šupljine prikazan je pri 78 K [crna linija u a) dijelu].

## § 5. ZAKLJUČAK

U ovoj disertaciji istražen je odnos magnetskih i strukturnih svojstava odabranih metalo-organskih mreža nikla(II), bakra(II) i cirkonija(IV) metodama višefrekventne elektronske paramagnetske rezonancije i magnetske susceptibilnosti.

Okarakteriziran je neporozni koordinacijski polimer Ni-INT koji se pojavljuje kao međuprodukt tijekom sinteze Ni-MOF-74. Magnetizacijska mjerenja ukazuju na paramagnetsko ponašanje niklovih(II) iona u ovom spoju, što je u skladu s velikom udaljenošću između iona u lancima. EPR spektri ukazuju na postojanje slabe AFM spin-spin interakcije u uzorku Ni-INT koja potječe iz interakcije niklovih(II) iona u dimerima smještenim u različitim lancima. Opisana su magnetska svojstva Ni-MOF-74 pri čemu je nađeno da unutar lanca postoji feromagnetska interakcija ( $J_{NN} \approx 23$  K), a između lanaca antiiferomagnetska ( $J_{IC} \approx -4$  K). Naši su rezultati pokazali da dolazi do faznog prijelaza u AFM stanje pri  $T_N = 16,8$  K kao i da postoji metamagnetsko *spin-flop* ponašanje u Ni-MOF-74. Eksperimenti pokazuju da uklanjanje molekula otapala iz pora Ni-MOF-74 ne utječe značajno na njegova magnetska svojstva. S druge strane proces amorfizacije ima snažan učinak na magnetska svojstva Ni-MOF-74, jer rezultira znatnim smanjenjem magnetizacije. Rezultati spektroskopskih studija pokazuju da je ovo smanjenje izravno povezano s promjenama koordinacijske sfere kationa metala koje nastaju mehaničkim djelovanjem, što rezultira spinskim prijelazom iz magnetskog visokospinskog stanja sa spinom  $S = 1$  u nemagnetsko niskospinsko stanje nikla(II) sa spinom  $S = 0$ . Mjerenja magnetske susceptibilnosti za istraživani uzorak *am*-Ni-MOF-74 pokazala su da nisu svi centri nikla podložni spinskom prijelazu, tj. oko polovica ih je ostala u visokospinskom stanju dok su ostali prešli u niskospinsko stanje.

Opisana su magnetska svojstva Cu-MOF-74 pri čemu je nađeno da unutar lanca postoji antiiferomagnetska interakcija ( $J_{NN} \approx -57$  K), dok je interakcija između lanaca  $J_{IC} \approx 7,5$  K, uz prisustvo relativno velike količine paramagnetskih bakrovih(II) nečistoća. Kod intermedijera Cu-INT postoji slaba antiiferomagnetska interakcija unutar lanca ( $J_{NN} \approx -4$  K) te još slabija interakcija među lancima ( $J_{IC} \approx -1,3$  K), s tim da korelacija magnetskih i strukturnih lanaca treba biti određena nakon što se riješi struktura Cu-INT pri niskim temperaturama. Nadalje, opisana su i magnetska svojstva MOF-74 s mješovitim metalima: CuZn-MOF-74, ZnCu-MOF-74 i Alloyed-MOF-74. Rezultati ukazuju na prisutnost AFM interakcije u ovim

spojevima također bez magnetskog uređenja. Magnetska su svojstva različita za sva tri spoja što je posljedica razlika u sintetskim putovima i nejednolike raspodjele bakrovih(II) i cinkovih(II) iona u strukturi. Važno je istaknuti da Cu-MOF-74 za razliku od Ni-MOF-74 ne pokazuje fazni prijelaz u AFM stanje.

Pomoću ugrađenih metalnih iona: bakra(II), željeza(III) i mangana(II) u porfirinske prstenove istražene su različite topologije izvorno nemagnetskih metalo-organskih mreža Zr(IV), Zr-MOF-525 i Zr-PCN-223, EPR spektroskopijom. Kod M@MOF-525 [M = Cu(II), Fe(III), Mn(II)] uočena je superhiperfina interakcija koja je posljedica velike udaljenosti između kationa od 13,7 Å, dok se kod M@PCN-223 [M = Cu(II), Fe(III), Mn(II)] ta interakcija ne opaža zbog nešto manje udaljenosti od 10,7 Å. Uključivanje paramagnetskog kationa u porfirinski linker, u kombinaciji s polimorfizmom, stabilnošću i dobro definiranom strukturom polimorfnih Zr-MOF-ova, može proširiti primjenu ovih važnih MOF-ova i na nekonvencionalne magnetske materijale, kao što su porozni spinski qubiti koji se danas istražuju za primjenu kod kvantnih računala i u spintronici.

Rezultati ove disertacije detaljno su objasnili magnetska svojstva Ni-MOF-74 i Cu-MOF-74 te s njima vezanih spojeva, kao i svojstva porfirinskih Zr-MOF-ova s ugrađenim metalnim centrima bakra(II), željeza(III) i mangana(II). Uočeno je da i različiti mehanokemijski putovi, uz različite intermedijere prilikom sinteze heterometalnih MOF-74 materijala, utječu na njihova magnetska svojstva. Za uvid u magnetizam ovih uzoraka MOF-74 po prvi je put korištena spektroskopija elektronske paramagnetske rezonancije. Rezultati disertacije pokazuju da je višefrekventana elektronska paramagnetska rezonancija u kombinaciji sa standardnim magnetizacijskim mjerenjima izuzetno uspješna eksperimentalna metoda u istraživanju magneto-strukturnih korelacija kako homometalnih tako i heterometalnih MOF-ova.

## § 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ

AFM – antiferomagnetski(a)

*am* – amorfni

CW-EPR – *eng.* continuous wave EPR (elektronska paramagnetska rezonancija kontinuiranog vala)

*deh* – bez otapala

DFT – *eng.* density functional theory (teorija funkcionala elektronske gustoće)

*eng.* – prijevod s engleskog jezika

EPR – elektronska paramagnetska rezonancija

ESR – elektronska spinska rezonancija

f.j. – formulska jedinka

FM – feromagnetski(a)

HF-EPR – *eng.* high field / high frequency EPR, elektronska paramagnetska rezonancija u jakim magnetskim poljima i na visokim frekvencijama

INT – intermedijer

IR – *eng.* infrared spectroscopy (infracrvena spektroskopija)

MOF – *eng.* metal-organic framework (metalo-organska mreža)

NMR – nuklearna magnetska rezonancija

PCN – *eng.* porous coordination network (porozna koordinacijska mreža)

proizv. jed. – proizvoljna jedinica

TCPP – tetrakis(4-karboksifenil) porfirin

ZFS – *eng.* zero-field splitting (cijepanje u nultom polju)



## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. E. Coronado i G. M. Espallargas, *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 1525–1539.
2. M. Safaei, M. M. Foroughi, N. Ebrahimpour, S. Jahani, A. Omidi, M. Khatami, *TrAC - Trends Anal. Chem.* **118** (2019) 401–425.
3. H. C. Zhou, J. R. Long, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.* **112** (2012) 673–674.
4. H. C. J. Zhou i S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 5415–5418.
5. R. Freund, O. Zaremba, G. Arnauts, R. Ameloot, G. Skorupskii, M. Dincă, A. Bavykina, J. Gascon, A. Ejsmont, J. Goscianska, M. Kalmutzki, U. Lächelt, E. Ploetz, C. S. Diercks, S. Wuttke, *Angew. Chemie - Int. Ed.* (2021).
6. Y. Chen, P. Li, J. A. Modica, R. J. Drout, O. K. Farha, *J. Am. Chem. Soc.* **140** (2018) 5678–5681.
7. P. D. C. Dietzel, R. E. Johnsen, H. Fjellvåg, S. Bordiga, E. Groppo, S. Chavan, R. Blom, *Chem. Commun.* **2** (2008) 5125–5127.
8. <https://iupac.org/what-we-do/top-ten/> (preuzeto 12. lipnja 2021.)
9. F. Gomollón-Bel, *Chem. Int.* **41** (2019) 12–17.
10. N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 1504–1518.
11. P. Canepa, Y. J. Chabal, T. Thonhauser, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **87** (2013) 0944071–0944075.
12. V. Rubio-Giménez, J. C. Waerenborgh, J. M. Clemente-Juan, C. Martí-Gastaldo, *Chem. Mater.* **29** (2017) 6181–6185.
13. K. Son, J. Y. Kim, G. Schütz, S. G. Kang, H. R. Moon, H. Oh, *Inorg. Chem.* **58** (2019) 8895–8899.
14. G. Ayoub, B. Karadeniz, A. J. Howarth, O. K. Farha, I. Đilović, L. S. Germann, R. E. Dinnebier, K. Užarević, T. Frišćić, *Chem. Mater.* **31** (2019) 5494–5501.
15. T. Stolar, A. Prašnikar, V. Martinez, B. Karadeniz, A. Bjelić, G. Mali, T. Frišćić, B. Likozar, K. Užarević, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** (2021) 3070–3077.
16. T. Stolar i K. Užarević, *CrystEngComm* **22** (2020) 4511–4525.
17. T. Panda, S. Horike, K. Hagi, N. Ogiwara, K. Kadota, T. Itakura, M. Tsujimoto, S. Kitagawa, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **56** (2017) 2413–2417.



18. Z. Chen, S. L. Hanna, L. R. Redfern, D. Alezi, T. Islamoglu, O. K. Farha, *Coord. Chem. Rev.* **386** (2019) 32–49.
19. T. Yamabayashi, M. Atzori, L. Tesi, G. Cosquer, F. Santanni, M. E. Boulon, E. Morra, S. Benci, R. Torre, M. Chiesa, L. Sorace, R. Sessoli, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **140** (2018) 12090–12101.
20. M. R. Wasielewski, M. D. E. Forbes, N. L. Frank, K. Kowalski, G. D. Scholes, J. Yuen-Zhou, M. A. Baldo, D. E. Freedman, R. H. Goldsmith, T. Goodson, M. L. Kirk, J. K. McCusker, J. P. Ogilvie, D. A. Shultz, S. Stoll, K. B. Whaley, *Nat. Rev. Chem.* **4** (2020) 490–504.
21. D. Gatteschi, L. Bogani, A. Cornia, M. Mannini, L. Sorace, R. Sessoli, *Solid State Sci.* **10** (2008) 1701–1709.
22. J. Ferrando-Soria, J. Vallejo, M. Castellano, J. Martínez-Lillo, E. Pardo, J. Cano, I. Castro, F. Lloret, R. Ruiz-García, M. Julve, *Coord. Chem. Rev.* **339** (2017) 17–103.
23. T. Lis, *Acta Cryst.* **B 36** (1980) 2042–2046.
24. L. Escalera-Moreno, J. J. Baldoví, A. Gaita-Ariño, E. Coronado, *Chem. Sci.* **9** (2018) 3265–3275.
25. A. Carrington i A. D. McLachlan, *Introduction to Magnetic Resonance*, Harper & Row, New York, 1967
26. O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VHC Publisher, New York, 1993
27. D. Grdenić, *Molekule i kristali*, Školska knjiga, Zagreb, 2005.
28. S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press, Oxford, UK, 2006
29. John A. Weil i James R. Bolton, *Electron Paramagnetic Resonance*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2007
30. N. W. Ashcroft i N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt, Rinehart and Winston, New York, 1975
31. <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ferromagnetic/printall.php> (preuzeto 10. srpnja 2021.)
32. N. A. Spaldin, *Magnetic Materials Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2013
33. B. Sieklucka i Dawid Pinkowicz, *Molecular Magnetic Materials: Concepts and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2017
34. G. G. Morgan i Irina A. Kuhne, *Molecular Magnetochemistry. Practical Approaches to*

- Biological Inorganic Chemistry*, Elsevier B.V., 2020
35. E. C. Duin, *Electron Paramagnetic Resonance Theory*, Auburn University, 2008
  36. P. Taylor, E. Stryjewski, N. Giordano, *Advances* (2006) 37–41.
  37. J. S. Miller, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 3266–3296.
  38. P. Šenjuga, J. Dragović, F. Torić, I. Lončarić, V. Despoja, K. Smokrović, E. Topić, I. Đilović, M. Rubčić, D. Pajić, *Materials* **14** (2021) 1–19.
  39. R. L. Carlin i A. J. Van Duyneveldt, *Magnetic Properties of Transition Metal Compounds*, Springer-Verlag, New York, 1977
  40. O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **378** (1995) 703–706.
  41. H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **402** (1999) 276–279.
  42. Z. U. Zango, K. Jumbri, N. S. Sambudi, A. Ramli, N. H. H. A. Bakar, B. Saad, M. N. H. Rozaini, H. A. Isiyaka, A. H. Jagaba, O. Aldaghri, A. Sulieman, *Polymers* **12** (2020) 1–42.
  43. X. Zhang, Z. Chen, X. Liu, S. L. Hanna, X. Wang, R. Taheri-Ledari, A. Maleki, P. Li, O. K. Farha, *Chem. Soc. Rev.* **49** (2020) 7406–7427.
  44. Y. R. Lee, J. Kim, W. S. Ahn, *Korean J. Chem. Eng.* **30** (2013) 1667–1680.
  45. P. D. C. Dietzel, Y. Morita, R. Blom, H. Fjellvåg, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **44** (2005) 6354–6358.
  46. S. L. James, *Chem. Soc. Rev.* **32** (2003) 276–288.
  47. E. D. Bloch, W. L. Queen, R. Krishna, J. M. Zadrozny, C. M. Brown, J. R. Long, *Science* **335** (2012) 1606–1610.
  48. P. D. C. Dietzel, B. Panella, M. Hirscher, R. Blom, H. Fjellvåg, *Chem. Commun.* **1** (2006) 959–961.
  49. A. E. Baumann, D. A. Burns, B. Liu, V. S. Thoi, *Commun. Chem.* **2** (2019) 1–14.
  50. J. Park, H. Kim, Y. Jung, *J. Phys. Chem. Lett.* **4** (2013) 2530–2534.
  51. G. Mínguez Espallargas i E. Coronado, *Chem. Soc. Rev.* **47** (2018) 533–557.
  52. A. Gaita-Ariño, F. Luis, S. Hill, E. Coronado, *Nat. Chem.* **11** (2019) 301–309.
  53. A. E. Thorarinsdóttir i T. D. Harris, *Chem. Rev.* **120** (2020) 8716–8789.
  54. H. Wu, W. Zhou, T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 4995–5000.
  55. M. T. Kapelewski, S. J. Geier, M. R. Hudson, D. Stück, J. A. Mason, J. N. Nelson, D. J. Xiao, Z. Hulvey, E. Gilmour, S. A. Fitzgerald, M. Head-Gordon, C. M. Brown, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **136** (2014) 12119–12129.

56. P. A. Julien, K. Užarević, A. D. Katsenis, S. A. J. Kimber, T. Wang, O. K. Farha, Y. Zhang, J. Casaban, L. S. Germann, M. Etter, R. E. Dinnebier, S. L. James, I. Halasz, T. Friščić, *J. Am. Chem. Soc.* **138** (2016) 2929–2932.
57. R. Maurice, P. Verma, J. M. Zadrozny, S. Luo, J. Borycz, J. R. Long, D. G. Truhlar, L. Gagliardi, *Inorg. Chem.* **52** (2013) 9379–9389.
58. Q. Zhang, B. Li, L. Chen, *Inorg. Chem.* **52** (2013) 9356–9362.
59. D. Yu, A. O. Yazaydin, J. R. Lane, P. D. C. Dietzel, R. Q. Snurr, *Chem. Sci.* **4** (2013) 3544–3556.
60. S. Han, H. Kim, J. Kim, and Y. Jung, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** (2015) 16977–16982.
61. R. Sanz, F. Martínez, G. Orcajo, L. Wojtas, D. Briones, *Dalt. Trans.* **42** (2013) 2392–2398.
62. W. L. Queen, M. R. Hudson, E. D. Bloch, J. A. Mason, M. I. Gonzalez, J. S. Lee, D. Gygi, J. D. Howe, K. Lee, T. A. Darwish, M. James, V. K. Peterson, S. J. Teat, B. Smit, J. B. Neaton, J. R. Long, C. M. Brown, *Chem. Sci.* **5** (2014) 4569–4581.
63. J. G. Flores, E. Sanchez-Gonzalez, A. Gutierrez-Alejandre, J. Aguilar-Pliego, A. Martinez, T. Jurado-Vazquez, E. Lima, E. Gonzalez-Zamora, M. Diaz-Garcia, M. Sanchez-Sanchez, I. A. Ibarra, *Dalt. Trans.* **47** (2018) 4639–4645.
64. E. A. Buvaylo, V. N. Kokozay, O. Y. Vassilyeva, B. W. Skelton, J. Jezierska, A. Ozarowski, *Inorganica Chim. Acta* **373** (2011) 27–31.
65. S. Friedländer, P. S. Petkov, F. Bolling, A. Kultaeva, W. Böhlmann, O. Ovchar, A. G. Belous, T. Heine, A. Poppl, *J. Phys. Chem. C* **120** (2016) 27399–27411.
66. J. Bitzer, S. Otterbach, K. Thangavel, A. Kultaeva, R. Schmid, A. Pöpl, W. Kleist, *Chem. - A Eur. J.* **26** (2020) 5667–5675.
67. D. Kim i A. Coskun, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **56** (2017) 5071–5076.
68. E. Coronado, *Nat. Rev. Mater.* **5** (2020) 87–104.
69. M. Slota i L. Bogani, *Combining Molecular Spintronics with Electron Paramagnetic Resonance: The Path Towards Single-Molecule Pulsed Spin Spectroscopy*, Springer Vienna, 2020
70. C. J. Yu, M. D. Krzyaniak, M. S. Fataftah, M. R. Wasielewski, D. E. Freedman, *Chem. Sci.* **10** (2019) 1702–1708.
71. M. J. Graham, J. M. Zadrozny, M. S. Fataftah, D. E. Freedman, *Chem. Mater.* **29** (2017) 1885–1897.

72. Y. Pan i M. J. Nilges, *Rev. Mineral. Geochemistry* **78** (2014) 655–690.
73. K. M. Salikhov i N. E. Zavoiskaya, *Resonance* **20** (2015) 963–968.
74. M. M. Roessler i E. Salvadori, *Chem. Soc. Rev.* **47** (2018) 2534–2553.
75. C. Corvaja, u: *Electron Paramagnetic Resonance*, M. Brustolon i E. Giamello (ur.), John Wiley & Sons, Inc., 2009, str. 1–36.
76. D. T. Petasis i M. P. Hendrich, *Charact. Prop. Appl.* **1** (2017) 135–162.
77. P. Pietrzyk, T. Mazur, Z. Sojka, u: *Local Struct. Characterisation*, John Wiley & Sons, Ltd, New York, 2014, str. 225–300.
78. J. R. Pilbrow, *Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance*, Oxford University Press, Oxford, UK, 1991
79. F. E. Mabbs i D. Collison, *Electron Paramagnetic Resonance of d Transition Metal Compounds*, Elsevier Science Publishers B .V., Amsterdam, 1992
80. F. La Mattina, *Insulator-to-Metal Transition and Resistive Memory Switching in Cr-Doped SrTiO<sub>3</sub>: Charge-Transfer Processes Involving the Cr Ions*, University of Zurich, Faculty of Science, 2008
81. A. Savitsky i K. Mobius, *Photosynth. Res.* **102** (2009) 311–333.
82. A. K. Hassan, L. A. Pardi, J. Krzystek, A. Sienkiewicz, P. Goy, M. Rohrer, L. Brunel, *J. Magn. Reson.* **312** (2000) 300–312.
83. C. Golze, A. Alfonsov, R. Klingeler, B. Büchner, V. Kataev, C. Mennerich, H. H. Klauss, M. Goiran, J. M. Broto, H. Rakoto, S. Demeshko, G. Leibelng, F. Meyer, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **73** (2006) 1–8.
84. E. Reijerse i A. Savitsky, *EMagRes* **6** (2017) 187–206.
85. A. Abragam i B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Oxford University Press, Oxford, UK, 1970
86. <http://www.easyspin.org> (preuzeto 8. travnja 2021.)
87. B. J. Hathaway i D. E. Billing, *Coord. Chem. Rev.* **5** (1970) 143–207.
88. E. Garribba i G. Micera, *J. Chem. Educ.* **83** (2006) 1229–1232.
89. N. Pantaloni Juraj, S. Muratović, B. Perić, N. Šijaković Vujičić, R. Vianello, D. Žilić, Z. Jagličić, S. I. Kirin, *Cryst. Growth Des.* **20** (2020) 2440–2453.
90. M. Wriedt, A. A. Yakovenko, G. J. Halder, A. V Prosvirin, K. R. Dunbar, H. Zhou, *J. Am. Chem. Soc* **135** (2013) 4040–4050.
91. W. Zhang, W. Xue, X. Chen, *Inorg. Chem.* **50** (2011) 309–316.

92. Z. Wang, K. Hu, S. Gao, H. Kobayashi, *Adv. Mater.* **22** (2010) 1526–1533.
93. S. Xue, Y. Guo, A. Rotaru, H. Mu, G. G. Morgan, Y. Garcia, E. Trzop, E. Collet, J. Ola, *Inorg. Chem.* **57** (2018) 9880–9891.
94. M. A. Halcrow, *Polyhedron* **26** (2007) 3523–3576.
95. S. Muratović, B. Karadeniz, T. Stolar, S. Lukin, I. Halasz, M. Herak, G. Mali, Y. Krupskaya, V. Kataev, D. Žilić, K. Užarević, *J. Mater. Chem. C* **8** (2020) 7132–7142.
96. B. Karadeniz, D. Žilić, I. Huskić, L. S. Germann, A. M. Fidelli, S. Muratović, I. Lončarić, M. Etter, R. E. Dinnebier, D. Barišić, N. Cindro, T. Islamoglu, O. K. Farha, T. Frišćić, K. Užarević, *J. Am. Chem. Soc.* **141** (2019) 19214–19220.
97. S. Stoll i A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **178** (2006) 42–55.
98. <http://spindynamics.org/Spinach.php> (preuzeto 23. kolovoza 2021.)
99. J. Krzystek, J. H. Park, M. W. Meisel, M. A. Hitchma, H. Stratemeier, L. C. Brunel, J. Telsler, *Inorg. Chem.* **41** (2002) 4478–4487.
100. D. Vušak, N. Smrečki, B. Prugovečki, I. Dilović, I. Kirasić, D. Žilić, S. Muratović, D. Matković-Čalogović, *RSC Adv.* **9** (2019) 21637–21645.
101. K. Amrutha i V. Kathirvelu, *Magn. Reson. Chem.* **60** (2022) 414–421.
102. Y. Krupskaya, A. Alfonsov, A. Parameswaran, V. Kataev, R. Klingeler, G. Steinfeld, N. Beyer, M. Gressenbuch, B. Kersting, B. Büchner, *ChemPhysChem* **11** (2010) 1961–1970.
103. J. E. Wertz i J. R. Bolton, *Electron Spin Resonances, Elementary Theory and Practical Applications*, McGraw-Hill, New York, 1972
104. G. A. Bain i J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **85** (2008) 532–536.
105. H. L. Schlafer i G. Gliemann, *Basic Principles of Ligand Field Theory*, Wiley-Interscience, New York, 1969
106. L. Néel, *Proc. Phys. Soc. Sect. A* **65** (1952) 869–885.
107. K. Yosida, *Prog. Theor. Phys.* **6** (1951) 691–701.
108. H. Ohtsu i K. Tanaka, *Chem. - A Eur. J.* **11** (2005) 3420–3426.
109. M. Klač, J. Krahmer, C. Näther, F. Tuczek, *Dalt. Trans.* **47** (2018) 1261–1275.
110. O. S. C. Headley, R. S. Nyholm, C. A. McAuliffe, L. Sindellari, M. L. Tobe, L. M. Venanzi, *Inorg. Chim. Acta* **4** (1970) 93–96.
111. J. W. Dawson, H. B. Gray, J. E. Hix, J. R. Preer, L. M. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 2979–2987.

112. M. Mathew, G. J. Palenik, G. Dyer, D. W. Meek, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **0** (1972) 379–380.
113. J. R. Freer i H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 7306–7312.
114. A. Bianchi, P. Dapporto, G. Fallani, C. A. Ghilardi, L. Sacconi, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans* (1973) 641–646.
115. M. E. Fisher, *Am. J. Phys.* **32** (1964) 343–346.
116. D. Žilić, L. Androš, Y. Krupskaya, V. Kataev, B. Büchner, *Appl. Magn. Reson.* **46** (2015) 309–321.
117. D. Žilić, K. Molčanov, M. Jurić, J. Habjanič, B. Rakvin, Y. Krupskaya, V. Kataev, S. Wurmehl, B. Büchner, *Polyhedron* **126** (2017) 120–126.
118. L. Androš Dubraja, M. Jurić, J. Popović, D. Pajić, Y. Krupskaya, V. Kataev, B. Büchner, D. Žilić, *Dalt. Trans.* **47** (2018) 3992–4000.
119. D. Feng, H. L. Jiang, Y. P. Chen, Z. Y. Gu, Z. Wei, H. C. Zhou, *Inorg. Chem.* **52** (2013) 12661–12667.
120. W. Zheng, N. Shan, L. Yu, X. Wang, *Dye. Pigment.* **77** (2008) 153–157.
121. C. E. Diaz-Urbe, W. Vallejo, Y. Reales, P. Correa, *Prospectiva* **13** (2015) 47.
122. A. Fidalgo-Marijuan, G. Barandika, B. Bazán, M. K. Urtiaga, E. S. Larrea, M. Iglesias, L. Lezama, M. I. Arriortua, *Dalt. Trans.* **44** (2015) 213–222.
123. A. W. Stubbs, L. Braglia, E. Borfecchia, R. J. Meyer, Y. Román-Leshkov, C. Lamberti, M. Dincă, *ACS Catal.* **8** (2018) 596–601.
124. T. Sakai, Y. Ohgo, A. Hoshino, T. Ikeue, T. Saitoh, M. Takahashi, M. Nakamura, *Inorg. Chem.* **43** (2004) 5034–5043.
125. F. Bou-Abdallah i N. D. Chasteen, *J. Biol. Inorg. Chem.* **13** (2008) 15–24.



## § 8. ŽIVOTOPIS

### Osobni podaci

Ime i prezime	Senada Muratović
Titula	dipl. ing. kemije
Ustanova zaposlenja	Laboratorij za magnetske rezonancije, Zavod za fizičku kemiju, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, HR-10000 Zagreb
E-mail	Senada.Muratovic@irb.hr
Osobna mrežna stranica	<a href="https://www.irb.hr/O-IRB-u/Ljudi/Senada-Muratovic">https://www.irb.hr/O-IRB-u/Ljudi/Senada-Muratovic</a>

### Obrazovanje

2017. – danas	Poslijediplomski sveučilišni studij Kemija Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu Smjer: Anorganska i strukturna kemija
---------------	--

### Radno iskustvo

2017. – danas	Asistentica/doktorandica Laboratorij za magnetske rezonancije, Zavod za fizičku kemiju, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb (Hrvatska)
2011. – 2013.	Asistentica na projektu / voditeljica ureda projekta IPA 2007-2009 Projekt "Poboljšanje administrativne učinkovitosti na nacionalnoj razini" Hauska & Partner d.o.o., Ilica 246a/II, Zagreb Ministarstvo poduzetništva i obrta, Vukovarska 78, Zagreb (Hrvatska)
2008. – 2010.	Asistentica na projektu PHARE 2005 Projekt "Prilagodba inspekcije zaštite okoliša za provedbu novog nacionalnog zakonodavstva u području zaštite okoliša" PM Group, Killakee House, Tallaght, Dublin 24, Ireland Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva, Vinogradska 25, Zagreb (Hrvatska)



**Kraći studijski boravci u inozemstvu**

- 01.11. – 22.11.2020. Leibniz Institute for Solid State and Materials Research  
Dresden (IFW Dresden), Helmholtzstraße 20, 01069  
Dresden, Njemačka, Grupa Dr. Vladislava Kataeva
- 10.06. – 25.06.2019. Leibniz Institute for Solid State and Materials Research  
Dresden (IFW Dresden), Helmholtzstraße 20, 01069  
Dresden, Njemačka, Grupa Dr. Vladislava Kataeva
- 06.05. – 19.05.2018. Leibniz Institute for Solid State and Materials Research  
Dresden (IFW Dresden), Helmholtzstraße 20, 01069  
Dresden, Njemačka, Grupa Dr. Vladislava Kataeva

**Znanstveni projekti**

Suradnica:

2014. – 2018. HrZZ-1108 "Karakterizacija niskotemperaturne molekulske  
dinamike sustava s neuređenom rešetkom metodom ESR"  
(Voditelj: dr. sc. M. Ilakovac Kveder)
2018. – 2022. Projekt HrZZ IP-2018-01-3168 "Studija važnosti spinskih  
međudjelovanja kao osnova za nove pristupe u istraživanju  
materijala" (Voditelj: dr. sc. M. Ilakovac Kveder)
2019. – 2021. Hrvatsko-njemački bilateralni projekt (MZO-DAAD)  
"Magneto-strukturne korelacije u molekulskim magnetskim  
kompleksima istraživane spektroskopijom elektronske  
spinske rezonancije" (Voditelji: dr. sc. Dijana Žilić i Dr.  
Yulia Krupskaya (IFW-Dresden))
2019. – 2023. Projekt HrZZ i ESF, PZS-2019-02-4129  
"Mechanochemical and solvent-free strategies towards  
functional porous materials with advanced physico-  
chemical and catalytic properties" (Voditelj: dr. sc.  
Krunoslav Užarević)
2021. – 2022. Hrvatsko-njemački bilateralni projekt (MZO-DAAD)  
"Nova generacija magnetskih MOF kompozita temeljena  
na kontroliranom izoliranju odabranih endofulerena"  
(Voditelji: dr. sc. Krunoslav Užarević i Dr. Alexey Popov  
(IFW-Dresden))

**Znanstveni radovi**

\*1. **S. Muratović**, V. Martinez, B. Karadeniz, D. Pajić, I. Brekalo, M. Arhangelskis, M. Mazaj, G. Mali, T. Friščić, Y. Krupskaya, V. Kataev, D. Žilić, K. Užarević, Low-dimensional magnetism in multivariate copper/zinc MOF-74 materials formed via different mechanochemical methods, *Chemistry of Materials*, (submitted)

2. N. K. Garg, Y. Goriya, S. Manojveer, **S. Muratović**, D. Pajić, M. Cetina, I. Petreska, Y. Krupskaya, V. Kataev, M. T. Johnson, O. F. Wendt, D. Žilić, A mononuclear iron(III) complex with unusual changes of color and magneto-structural properties with temperature: synthesis, structure, magnetization, multi-frequency ESR and DFT study, *Dalton Transactions*, **51** (2022) 2338-2345.

3. D. Vušak, N. Smrečki, **S. Muratović**, D. Žilić, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović, Structural diversity in the coordination compounds of cobalt, nickel and copper with N-alkylglycinates: crystallographic and ESR study in the solid state, *RSC Advances*, **11** (2021) 23779-23790.

4. M. Memišević, A. Zahirović, A. Višnjevac, A. Osmanović, D. Žilić, M. Kralj, **S. Muratović**, I. Martin-Kleiner, D. Završnik, E. Kahrović, Copper(II) Salicylideneimine Complexes Revisited: From a Novel Derivative and Extended Characterization of Two Homologues to Interaction with BSA and Antiproliferative Activity, *Inorganica chimica acta*, **525** (2021) 120460.

5. V. Martinez, B. Karadeniz, N. Biliškov, I. Lončarić, **S. Muratović**, D. Žilić, S. M. Avdoshenko, M. Roslova, A. A. Popov, K. Užarević, Tunable Fulleretic Sodalite MOFs: Highly Efficient and Controllable Entrapment of C<sub>60</sub> Fullerene via Mechanochemistry, *Chemistry of Materials*, **32** 24 (2020) 10628-10640.

\*6. **S. Muratović**, B. Karadeniz, T. Stolar, S. Lukin, I. Halasz, M. Herak, G. Mali, Y. Krupskaya, V. Kataev, D. Žilić, K. Užarević, Modulating magnetic properties in mechanically responsive Ni(II)-MOF-74, *Journal of Materials Chemistry C*, **8** (2020) 7132-7142.

7. K. Smokrović, **S. Muratović**, B. Karadeniz, K. Užarević, D. Žilić, I. Đilović, Synthon Robustness and Structural Modularity of Copper(II) Two-Dimensional Coordination Polymers with Isomeric Amino Acids and 4,4'-Bipyridine, *Crystal growth & design*, **20** (2020) 4 2415-2423.

8. N. Pantalon Juraj, **S. Muratović**, B. Perić, N. Šijaković Vujičić, R. Vianello, D. Žilić, Z. Jagličić, S. I. Kirin, Structural variety of isopropyl-bis(2-picolyl)amine complexes with zinc(II) and copper(II), *Crystal growth & design*, **20** (2020), 4, 2440-2453.

\*9. B. Karadeniz, D. Žilić, I. Huskić, L. Germann, A. M. Fidelli, **S. Muratović**, I. Lončarić, M. Etter, R. E. Dinnebier, D. Barišić, N. Cindro, T. Islamoglu, O. K. Farha, T. Friščić, K. Užarević, Controlling the Polymorphism and Topology Transformation in Porphyrinic

Zirconium Metal– Organic Frameworks via Mechanochemistry, *Journal of the American Chemical Society*, **141** (2019), 49, 19214-19120.

10. V. Damjanović, D. Kuzman, V. Vrdoljak, **S. Muratović**, D. Žilić, V. Stilinović, M. Cindrić, Hydrothermal Reactions of  $[\text{CoIII}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$  and Polyoxomolybdates: Depolymerization of Polyoxomolybdates and in Situ Reduction of Cobalt, *Crystal growth & design*, **19** 11 (2019) 6763-6773.

11. D. Vušak, N. Smrečki, B. Prugovečki, I. Đilović, I. Kirasić, D. Žilić, **S. Muratović**, D. Matković-Čalogović, Cobalt, nickel and copper complexes with glycinamide: structural insights and magnetic properties, *RSC Advances*, **9** 38 (2019) 21637-21645.

12. A. Zahirović, D. Žilić, S. Kraljević Pavelić, M. Hukić, **S. Muratović**, A. Harej, E. Kahrović, Type of complex–BSA binding forces affected by different coordination modes of alliin in novel water-soluble ruthenium complexes, *New journal of chemistry*, **43** (2019) 5791-5804.

\* Radovi iz područja doktorske disertacije.

#### Sudjelovanje na znanstvenim skupovima

1. **S. Muratović**, V. Martinez, B. Karadeniz, D. Pajić, Y. Krupskaya, V. Kataev, D. Žilić, K. Užarević, *Magnetism of Cu(II)-MOF-74 and its three mixed analogous compounds with Zn(II)*, VI. Simpozij studenata doktorskih studija PMF-a - Knjiga sažetaka / Schneider, Petra (ur.). Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2022. str. 274-275 (poster)

2. V. Martinez, **S. Muratović**, B. Karadeniz, Y. Krupskaya, V. Kataev, D. Žilić, K. Užarević, *EPR uvid u magnetska svojstva dvometalnih bakar/cink MOF-74 materijala*, XIV. susret mladih kemijskih inženjera - Knjiga sažetaka / Žižek, Krunoslav; Katančić, Zvonimir; Kovačić, Marin (ur.). Zagreb Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, 2022. str. 25-25 (predavanje)

3. D. Žilić, **S. Muratović**, B. Karadeniz, V. Martinez, K. Užarević, D. Pajić, Y. Krupskaya, V. Kataev, *Magnetic properties of mixed copper/zinc MOF-74 compounds and their amorphous phases*, Book of Abstracts / Biliškov, N.; Brekalo, I.; Martinez, V. (ur.). Zagreb: Ruđer Bošković Institute, 2021. str. 63-111 (poster)

4. B. Karadeniz, K. Užarević, T. Friščić, D. Žilić, **S. Muratović**, *Mechanochemical synthesis and topology transformation in polymorphic Zr-MOF qubit candidates*, Abstracts of Posters, Crystal Engineering and Emerging Materials Workshop of Ontario and Quebec (CEMWOQ), Kanada, online (Zoom) konferencija, 2020. str. 33-33 (poster)

5. **S. Muratović**, B. Karadeniz, D. Žilić, K. Užarević, *Istraživanje cirkonijevih MOF-ova s ugrađenim metalnim ionima EPR spektroskopijom*, IV. Simpozij studenata doktorskih studija PMF-a - Knjiga sažetaka / Rončević, Sanda; Barišić, Dajana (ur.). Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2020. str. 117-117 (poster)

6. B. Karadeniz, K. Užarević, D. Žilić, **S. Muratović**, *Mehanokemijska kontrolirana sinteza polimorfa metalo-organskih mreža i njihove topološke pretvorbe*, XIII. susret mladih kemijskih inženjera - Knjiga sažetaka / Dejanović, Igor; Vrsaljko, Domagoj; Žižek, Krunoslav (ur.). Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, 2020. str. 45-45 (predavanje)
7. I. Đilović, K. Smokrović, **S. Muratović**, D. Žilić, D. Matković-Čalogović, *Structural diversity and magnetic properties of copper(II) 2D coordination polymers with amino-acids and 4, 4'-bipyridine*, American Crystallographic Association Annual Meeting Covington, SAD, 2019. (poster)
8. M. Cindrić, V. Stilinović, V. Damjanović, D. Kuzman, **S. Muratović**, D. Žilić, V. Vrdoljak, *From [Mo7O24]2- to Anderson-type anion [CoII(OH)6Mo6O18]4- in presence of [Co(ox)(NH3)4](NO3) and under hydrothermal conditions*, Proceedings of 2nd Euro Chemistry Conference, Valencia, Španjolska: Scient Open Access, Global Chemical Engineering and Process Technology, 2019. str. 41-41 (poster)
9. D. Žilić, **S. Muratović**, B. Karadeniz, K. Užarević, M. Herak, Y. Krupskaya, V. Kataev, *Ni-MOF-74 and its different phases ; structural, magnetization and ESR studies*, Solid-State Science & Research 2019, Book of Abstracts, 27-29 June 2019, Zagreb, Croatia / Biliškov, Nikola (ur.). Zagreb: Ruđer Bošković Institute, 2019. str. 83-83 (poster)
10. **S. Muratović**, D. Žilić, N. Pantalon Juraj, B. Perić, S. I. Kirin, *Magneto-structural correlation in Cu(II) complexes with iPr-bpa studied by ESR spectroscopy*, Solid-State Science & Research 2019, 27-29 June 2019, Zagreb, Croatia / Biliškov, Nikola (ur.). Zagreb: Ruđer Bošković Institute, 2019. str. 104-104 (poster)
11. N. Pantalon Juraj, B. Perić, **S. Muratović**, D. Žilić, R. Vianello, S. I. Kirin, "*Counterion effects on the formation of isopropyl-bis(2-picoyl)amine (iPr-bpa) complexes with Zn(II) and Cu(II)*", 5th EuChemS Inorganic Chemistry Conference, 24.06.–28.06.2019.; Moskva, Rusija; Book of Abstracts, str. 170-170 (poster)
12. **S. Muratović**, D. Žilić, Z. Džolić, M. Cetina, D. Pajić, Y. Krupskaya, V. Kataev, Y. Goriya, M. T. Johnson, *New Mononuclear Iron Complex: Synthesis, X-Ray Diffraction, Magnetization, X-Band and High-Field ESR Study*, ECMolS 2018 - 2nd European Conference on Molecular Spintronics, Peñíscola, Španjolska, 2018. str. 125-125 (poster)
13. D. Žilić, **S. Muratović**, B. Karadeniz, K. Užarević, Y. Krupskaya, V. Kataev, *Magneto-Structural Correlations in Ni(II)-MOF-74 and Intermediate Compounds Studied by HF-ESR Spectroscopy*, ECMolS 2018 - 2nd European Conference on Molecular Spintronics, Peniscola, Španjolska, 2018. str. 140-140 (poster)
14. **S. Muratović**, D. Žilić, Y. Goriya, M. T. Johnson, *New iron complex studied by ESR spectroscopy*, Solid-State Science & Research 2017, Book of Abstracts and Programme, Zagreb, 28-30.06.2017. / Juribašić Kulcsar, Marina; Halasz, Ivan (ur.). Zagreb: Ruđer Bošković Institute, 2017. str. 112-112 (poster)

### Organizacija znanstvenih skupova

Član organizacijskog odbora međunarodne konferencije "4th European Conference on Smart Inorganic Polymers" (4th EuSIP), 1-3 March 2018, COST Action CM1302: "European Network on Smart Inorganic Polymers" (SIPs)

### Nagrade i priznanja

Godišnja nagrada Instituta Ruđer Bošković za znanstveni rad objavljen u *Journal of Materials Chemistry C*, prosinac 2021.

Godišnja nagrada Instituta Ruđer Bošković za znanstveni rad objavljen u *Chemistry of Materials*, prosinac 2021.