

Svojstva homo- i heterometalnih kompleksnih spojeva priređenih upotrebom građevnih blokova tris(oksalato)kromata(III) i tris(oksalato)ferata(III) s alkil-amonijevim kationima

Lozančić, Ana

Doctoral thesis / Doktorski rad

2025

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:217:568415>

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

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



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Ana Lozančić

**SVOJSTVA HOMO- I HETEROMETALNIH
KOMPLEKSNIH SPOJEVA PRIREĐENIH
UPOTREBOM GRAĐEVNIH BLOKOVA
TRIS(OKSALATO)KROMATA(III) I
TRIS(OKSALATO)FERATA(III) S
ALKIL-AMONIJEVIM KATIONIMA**

DOKTORSKI RAD

Mentor: dr.sc. Marijana Jurić

Zagreb, 2025.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Ana Lozančić

**PROPERTIES OF HOMO- AND
HETEROMETALLIC
COMPLEXES PREPARED USING
TRIS(OXALATO)CHROMATE(III) AND
TRIS(OXALATO)FERRATE(III) BUILDING
BLOCKS WITH ALKYL-AMMONIUM
CATIONS**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor: dr.sc. Marijana Jurić

Zagreb, 2025.

*Ova disertacija izrađena je na Zavodu za kemiju materijala Instituta Ruđer
Bošković u Laboratoriju za funkcionalne materijale pod vodstvom
dr. sc. Marijane Jurić u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost
«Topološka raznolikost oksalatnih spojeva: sinteza, svojstva i upotreba za
okside» (IP-2019-04-5742).*

Zahvala

Prije svega zahvaljujem se mentorici, dr.sc. Marijani Jurić, na ukazanom povjerenju, pruženoj prilici, stručnom vodstvu i pomoći prilikom izrade i pisanja ove disertacije.

Želim zahvaliti suradnicima na snimanju, interpretacije i prenesenom znanju: iz kristalografije, dr. sc. Krešimiru Molčanovu i dr. sc. Lidiji Molčanov; iz fotokatalize, UV/Vis-difuzne refleksne spektroskopije i elektronske mikroskopije, dr. sc. Lidiji Androš Dubraji; iz magnetizma, dr. sc. Damiru Pajiću i dr. sc. Pavli Šenjug; iz električne vodljivosti, dr. sc. Ani Šantić i dr. sc. Sanji Renki; iz mikrostrukturne karakterizacije oksida, dr. sc. Martini Vrankić i dr. sc. Sanji Burazer, a osobito Sanji na pomoći oko izrade i pisanja disertacije. Zahvaljujem tehničkoj suradnici Đurđici Brlek na snimanju difraktograma iz praškastih uzoraka i dr. sc. Zoranu Kokanu na sugestijama oko snimanja UV/Vis spektara.

Zahvaljujem Hrvatskoj zakladi za znanost na stipendiji «Program odlazna mobilnost asistenata (MOBDOK-2023.) » kojim je omogućen moj studijski boravak na Sveučilištu Paderborn u Njemačkoj, kao i prof. dr. sc. Michaelu Tiemannu na srdačnom gostoprimstvu, omogućavanju pristupa opremi i prenesenom znanju iz protonske vodljivosti.

Zahvaljujem članovima povjerenstva, dr. sc. Ani Šantić, dr. sc. Jasminki Popović i prof. dr. sc. Željki Soldin na temeljitom čitanju i sugestijama oko disertacije.

Posebno hvala svim prijateljima i kolegama na razmjeni znanja i iskustava, podršci te što su mi uljepšali asistentske dane.

Najveća hvala mojoj obitelji i prijateljima, ponajviše roditeljima Josipu i Nadi, suprugu Tomislavu i djeci Mili i Bariši na ljubavi, potpori, razumijevanju i strpljenju kako u životu tako tijekom mog doktorskog studija.

Hvala Gospodinu jer je dobar, jer je vječna ljubav njegova (Psalam 118,1).

Ana

Sadržaj

SAŽETAK.....	XIII
ABSTRACT	XV
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	6
2.1. Koordinacijski polimeri i/ili metaloorganske mreže.....	6
2.1.2. <i>Kemija građevnih blokova: heterometalni oksalatni koordinacijski spojevi</i>	<i>9</i>
2.1.3. <i>Diskretni kompleksi</i>	<i>11</i>
2.1.4. <i>Jednodimenzijski oksalatni koordinacijski polimeri</i>	<i>15</i>
2.1.5. <i>Dvodimenzijski i trodimenzijski oksalatni koordinacijski polimeri.....</i>	<i>17</i>
2.2. Protonska vodljivost metaloorganskih spojeva	19
2.2.1. <i>Mehanizmi protonske vodljivosti.....</i>	<i>19</i>
2.2.2. <i>Strategija dizajna protonski vodljivih metaloorganskih materijala.....</i>	<i>22</i>
2.2.3. <i>Protonska vodljivost (oksalatnih) koordinacijskih spojeva.....</i>	<i>25</i>
2.3. Mješoviti metalni oksidi.....	35
2.3.1. <i>Najčešći predstavnici mješovitih metalnih oksida</i>	<i>35</i>
2.3.2. <i>Primjeri i priprava spinelnih oksida</i>	<i>39</i>
2.3.3. <i>Primjena mješovitih metalnih oksida</i>	<i>41</i>
2.3.4. <i>Heterometalni koordinacijski spojevi kao molekularni prekursori za pripremu MMO-a.....</i>	<i>47</i>
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	52
3.1. Priprava oksalatnih građevnih blokova kroma(III) i željeza(III)	53
3.1.1. <i>Priprava kalijevog tris(oksalato)kromata(III), $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$.....</i>	<i>53</i>
3.1.2. <i>Priprava amonijevog tris(oksalato)kromata(III), $(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$.....</i>	<i>53</i>
3.1.3. <i>Priprava oksalatnih građevnih blokova kroma(III) koji sadrže alkil-amonijeve katione</i>	<i>53</i>
3.1.4. <i>Priprava oksalatnih građevnih blokova željeza(III) koji sadrže alkil-amonijeve katione</i>	<i>54</i>
3.2. Priprava monokristalnih spojeva koji sadrže alkil-amonijeve katione.....	55
3.2.1. <i>Priprava spojeva u reakcijama $(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ i alkil-amina.....</i>	<i>55</i>
3.2.2. <i>Priprava monokristalnih spojeva u reakcijama $[A]_3[Cr(C_2O_4)_3]$ [$A = (CH_3)_2(C_2H_5)NH^+$ i $(CH_3)(C_2H_5)_2NH^+$] i soli bakra(II).....</i>	<i>56</i>
3.2.3. <i>Priprava monokristalnih spojeva u reakcijama $[A]_3[Cr(C_2O_4)_3]$ [$A = (CH_3)_2(C_2H_5)NH^+$ i $(CH_3)(C_2H_5)_2NH^+$] i soli mangana(II)</i>	<i>56</i>

3.2.4. Priprava monokristalnog spoja $\{[NH(CH_3)_2(C_2H_5)_2][MnCl_2(C_2O_4)]\}_n$ (II) reakcijom $[NH(CH_3)_2(C_2H_5)_2][Fe(C_2O_4)_3]$ i $MnCl_2 \cdot 4H_2O$	57
3.2.5. Priprava monokristalnih spojeva u reakcijama $[A]_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot [A = (CH_3)_2(C_2H_5)NH^+$ i $(CH_3)(C_2H_5)_2NH^+]$, soli mangana(II) i N-donorskog liganda	58
3.2.6. Priprava monokristalnih spojeva u reakcijama $[A]_3[Cr(C_2O_4)_3]$ $[A = (CH_3)_2(C_2H_5)_2NH^+$, $(CH_3)(C_2H_5)NH^+]$, soli kobalta(II) i N-donorskog liganda	59
3.2.7. Priprava monokristalnih spojeva u reakcijama $[A]_3[Fe(C_2O_4)_3]$ $[A = (CH_3)_2(C_2H_5)_2NH^+$ i $(CH_3)(C_2H_5)_2NH^+]$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ i N-donorskog liganda	60
3.2.8. Priprava monokristalnog spoja $[NH(CH_3)(C_2H_5)_2]_2[Co(bpy)_3]_2[Fe_2Cl_6O][FeCl_4]_4$ (24) u reakciji $[NH(CH_3)(C_2H_5)_2]_3[Fe(C_2O_4)_3]$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ i 2,2'-bipiridina.....	61
3.3. Priprava MMO-a termičkom razgradnjom prekursora u jednom koraku.....	62
3.3.1. $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$ (O1).....	62
3.3.2. Mn_2CrO_4 (O2).....	62
3.3.3. Co_2CrO_4 (O3).....	62
3.4. Priprava MMO-a modificiranom prekursorskom metodom.....	62
3.4.1. $MnCr_2O_4$ (O4)	62
3.4.2. $MnFeCrO_4$ (O5).....	63
3.4.3. $CoCr_2O_4$ (O6).....	63
3.4.4. $CoFeCrO_4$ (O7).....	63
3.5. Metode karakterizacije priređenih spojeva.....	63
3.5.1. Infracrvena spektroskopija (IR).....	63
3.5.2. Rendgenska strukturna analiza.....	63
3.5.3. Termička analiza.....	64
3.5.4. Električna mjerenja.....	64
3.5.5. Magnetska mjerenja.....	65
3.5.6. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM).....	65
3.5.7. UV/Vis-spektroskopija	66
3.5.8. Mjerenja fotokatalitičke aktivnosti.....	66
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	67
4.1. Građevni blokovi $[A]_3[M^{III}(C_2O_4)_3]$ ($M^{III} = Cr$ i Fe; $A = (CH_3)_2(C_2H_5)NH^+$ i $(CH_3)(C_2H_5)_2NH^+$)	67
4.2. Heterometalni spojevi priređeni iz građevnih blokova P1–P4	69
4.2.1. Dvodimenzijski spojevi.....	69
4.2.2. Jednodimenzijski koordinacijski polimeri.....	87
4.2.3. Spojevi s trinuklearnim jedinkama.....	92
4.2.4. Spojevi s dinuklearnim jedinkama.....	105
4.2.5. Spojevi s mononuklearnim jedinkama.....	109
4.3. Homometalni spojevi	129

4.3.1. Spojevi priređeni iz građevnih blokova P1–P4	129
4.3.2. Spojevi priređeni iz amina	136
4.4. Mješoviti metalni oksidi spinelne strukture pripremljeni modificiranom prekursorskom metodom.....	139
§ 5. ZAKLJUČAK	160
§ 6. LITERATURNI IZVORI.....	166
§ 7. DODATAK	XVIII
§ 8. ŽIVOTOPIS	XLIX



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

SVOJSTVA HOMO- I HETEROMETALNIH KOMPLEKSNIH SPOJEVA PRIREĐENIH UPOTREBOM GRAĐEVNIH BLOKOVA TRIS(OKSALATO)KROMATA(III) I TRIS(OKSALATO)FERATA(III) S ALKIL-AMONIJEVIM KATIONIMA

Ana Lozančić

Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

Reakcijama vodenih otopina građevnih blokova $[M(C_2O_4)_3]^{3-}$ ($M = Cr^{3+}, Fe^{3+}$) koji sadrže katione $(CH_3)_2(C_2H_5)NH^+$ odnosno $(CH_3)(C_2H_5)_2NH^+$ s jednostavnim solima prijelaznih metala (Cu^{2+} , Mn^{2+} ili Co^{2+}) uz dodatak *N*-donorskih liganada priređena su 23 nova spoja s ugrađenim alkil-supstituiranim kationima. Izolirano je 13 heterometalnih (8 $[Mn^{II}Cr^{III}]$, 3 $[Co^{II}Cr^{III}]$, 1 $[Mn^{II}Fe^{II}]$ i 1 $[Co^{II}Fe^{III}]$) i 10 homometalnih (7 $[Cr^{III}]$, 2 $[Fe^{III}]$ i 1 $[Mn^{II}]$) spojeva, različite nuklearnosti i dimenzionalnosti. Svojstva priređenih sustava istraživana su IR- i UV/Vis-spektroskopijom, termičkom analizom, difrakcijom rendgenskih zraka u monokristalu i prahu, te mjerenjem magnetizacije. Električna svojstva odabranih spojeva su istražena impedancijskom spektroskopijom mjerenjem ovisnosti vodljivosti o relativnoj vlažnosti i temperaturi. Tri izabrana heterometalna spoja istražena su kao molekulski prekursori za dobivanje čistih faza oksida spinelne strukture termičkom razgradnjom u jednom koraku. Četiri spinelna oksida su dobivena pirolizom smjese dvaju ili triju oksalatnih kompleksa pomiješanih u odgovarajućem omjeru. Svim oksidima istražena su (mikro)strukturna i optička svojstva, te fotokatalitička aktivnost u razgradnji organskih bojila pod vidljivim zračenjem bez i uz dodatak H_2O_2 , a odabranima magnetska i električna svojstva.

Disertacija obuhvaća 174 + LIV stranica, 132 slika, 15 tablice, 158 literaturnih navoda; izvornik je na hrvatskom jeziku.

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

Ključne riječi: tris(oksalato) građevni blokovi / homo- i heterometalni spojevi/ molekulski prekursori / mješoviti metalni oksidi / protonska vodljivost / fotokatalitička aktivnost /

Mentor: dr. sc. Marijana Jurić, zn. savj.

Rad prihvaćen: 15. siječnja 2025.

Ocjenitelji: 1. prof. dr. sc. Željka Soldin, PMF, Zagreb
2. dr. sc. Ana Šantić, zn. savj., IRB, Zagreb
3. dr. sc. Jasminka Popović, zn. savj., IRB, Zagreb



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

PROPERTIES OF HOMO- AND HETEROMETALLIC COMPLEXES PREPARED USING TRIS(OXALATO)CHROMATE(III) AND TRIS(OXALATO)FERRATE(III) BUILDING BLOCKS WITH ALKYL-AMMONIUM CATIONS

Ana Lozančić

Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

By reacting aqueous solutions of the building blocks $[M(C_2O_4)_3]^{3-}$ ($M = Cr^{3+}, Fe^{3+}$) containing cations $(CH_3)_2(C_2H_5)NH^+$ or $(CH_3)(C_2H_5)_2NH^+$ with simple salts of transition metals (Cu^{2+}, Mn^{2+} or Co^{2+}), with the addition of *N*-donor ligands, 23 new compounds with incorporated alkyl-substituted cations were prepared. 13 heterometallic (8 $[Mn^{II}Cr^{III}]$, 3 $[Co^{II}Cr^{III}]$, 1 $[Mn^{II}Fe^{II}]$ and 1 $[Co^{II}Fe^{III}]$) and 10 homometallic (7 $[Cr^{III}]$, 2 $[Fe^{III}]$ and 1 $[Mn^{II}]$) compounds with different nuclearity and dimensionality were isolated. The properties of the prepared compounds were investigated by IR and UV/Vis spectroscopy, thermal analysis, single-crystal and powder X-ray diffraction and magnetization measurements. The electrical properties of selected compounds were investigated using impedance spectroscopy by measuring the dependence of conductivity on relative humidity and temperature. Three selected heterometallic compounds were investigated as molecular precursors for the preparation of pure oxide phases with spinel structure by thermal decomposition in one step. Four spinel oxides were obtained by pyrolysis of a mixture of two or three oxalate complexes in a suitable ratio. The (micro)structural, optical and photocatalytic properties in the degradation of the organic dyes under visible irradiation without and with addition of H_2O_2 were investigated for all oxides, as well as the magnetic and electrical properties for selected oxides.

Thesis includes 174 + LIV pages, 132 figures, 15 tables, 158 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: tris(oxalato) building blocks / homo- and heterometallic compounds / molecular precursors / mixed metal oxides / proton conductivity / photocatalytic activity /

Supervisor: Dr. Marijana Jurić, Senior Scientist

Thesis accepted: 15th January 2025

Reviewers: 1. Dr. Željka Soldin, Full Professor, Faculty of Science, Zagreb
2. Dr. Ana Šantić, Senior Scientist, Ruđer Bošković Institute, Zagreb
3. Dr. Jasminka Popović, Senior Scientist, Ruđer Bošković Institute, Zagreb

§ 1. UVOD

Koordinacijski polimeri ili metaloorganske mreže posljednjih godina privlače veliko zanimanje zbog svojih strukturnih raznolikosti, topoloških noviteta, potencijalne primjene u molekulskom magnetizmu, skladištenju plina, sensorima, ionskoj izmjeni, nelinearnoj optici, isporuci lijekova i heterogenoj kataliza, a također omogućuju uvođenje ne samo jednog svojstva već nekoliko njih, što ih čini prototipovima multifunkcionalnih molekulskih materijala. Jedno- (1D), dvo- (2D) i trodimenzijske (3D) beskonačne strukture mogu se dobiti odabirom koordinacijske geometrije metalnih iona i dodatnih liganada. Osim strukturnog svojstva, ove kristalne krutine mogu također pokazivati i druga svojstva koja proizlaze iz različitih funkcionalnosti koja su uvedena u ove materijale, naročito poželjna magnetska, električna ili optička svojstva prihvatljivim odabirom metalnih iona, organskih liganada i načina na koji su oni međusobno povezani u krutini ili uključivanjem funkcionalnih molekula u pore. U potrazi za novim molekulskim magnetima intenzivno su se proučavali oksalatni kompleksi budući da oksalatni dianion, $C_2O_4^{2-}$, ima mogućnosti raznolikog vezivanja na metalne ione i posredovanja u magnetskoj interakciji između paramagnetskih centara. Od njihovog otkrića, homo- i heterometalne 2D i 3D oksalatne mreže opće formule $[M_a^{II/III}M_b^{I/II}(C_2O_4)]_n^{2n-n-}$, dobivene kombiniranjem tris(oksalato)metalata, $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$, i drugih metalnih iona, koristeći različite templatne katione, privukle su veliku pozornost. Anionske mreže izvor su magnetskog svojstva [fero-, antifero- ili ferimagnetsko uređenje], koje ovisi o prirodi premoštenih metalnih iona. Nadalje, ovi pripravljeni polimeri uglavnom su negativno nabijeni i stoga se mogu udružiti s različitim (funkcionalnim) molekulskim kationima, kombinirajući kooperativni magnetizam s drugim svojstvom od interesa, na primjer električnu vodljivost, stvarajući višenamjenske materijale.¹⁻³

Važnost velike protonske vodljivosti u čvrstim materijalima koji se koriste kao senzori vlage, membrane u elektrolizerima vode, a posebno u gorivnim ćelijama prepoznata je već neko vrijeme, ali i dalje predstavlja veliki izazov za istraživanje. Nedavno su istraženi koordinacijski polimeri i metaloorganske mreže koji imaju dodatne putove za vođenje protona, osiguravajući poboljšanje protonske vodljivosti. Ovi sustavi se općenito mogu postići uvođenjem ili molekula gostiju (kao što je voda) i protuiona ili kiselina u šupljine, što može poboljšati kiselost i hidrofilnost organskog liganada ili drugih funkcijskih skupina što pomaže

u stvaranju složene mreže vodikovih veza, i na taj način stvoriti učinkovit put prijenosa protona, poboljšavajući tako prijenos protona. Pokazalo se da 2D ili 3D koordinacijski polimeri s premoštenom oksalatnom skupinom mogu biti bifunkcionalni molekularni materijali, budući da pored magnetskih svojstava mogu pokazivati i veliku vodljivost. Trodimenzijske (3D) anionske oksalatne mreže s originalnom topologijom i neobičnim omjerom Mn^{II}/Cr^{III} pokazuju fero- i antiferomagnetsko dalekosežno uređenje, dok prisutnost molekula vode, amonijaka ili imidazola unutar kanala omogućuje protonsku vodljivost ovih spojeva u ovisnosti o vlazi. Protonska vodljivost slojevitih 2D oksalatnih $[M^{II}Cr^{III}]$ ($M^{II} = Fe, Mn$) mreža s kationskim komponentama koje nose karboksilnu skupinu može se poboljšati povećanjem hidrofilnosti iona. Slično, uvođenje hidroksilnih skupina u alkilni ostatak amonijevih iona u 2D oksalatnim mrežama $[M^{II}Cr^{III}]$ ($M^{II} = Mn, Fe, Co$) dovelo je do stvaranja hidrofilnih slojeva koji formiraju vodljive putove za protone. Uloga iona NH_4^+ u formiranju učinkovitih vodikovih mreža istražena je kod oksalatnog 2D polimera cinka(II) visoke protomske vodljivost, izmjenom amonijevih iona, kao tipičnih nositelja protona, s ionima kalija koji ne sudjeluju u stvaranju vodikovih veza. Učinak molekula kristalnih voda na protonsku vodljivost ovog koordinacijskog polimera je također proučavan. Iako veliku protonsku vodljivost pokazuju uglavnom 2D i 3D oksalatni sustavi, postoje primjeri u kojima oksalatni spojevi s 1D uređenjem također pokazuju veliku vodljivost.^{4,5}

Mješoviti metalni oksidi (MMO; *engl.* mixed metal oxide) su važna skupina naprednih materijala, i to zbog širokog spektra tehnološke primjene. U posljednje su vrijeme od posebnog interesa oksidi s fotokatalitičkom aktivnošću u cijepanju vode i sanaciji okoliša (npr. razgradnji boja) pod sunčevom svjetlošću. Međutim, do danas ne postoji fotokatalitički oksidni materijal koji zadovoljava sve praktične zahtjevi za ovim uspješnim upotrebama kao što je visoka izdržljivost, optimalna vrijednost energijskog procijepa za potpuno iskorištavanje cjelokupnog sunčevog spektra, dug životni vijek fotogeneriranih parova elektron-šupljina, niska cijena, ekološka prihvatljivost, visoka učinkovitost i stabilnost. U tom smislu, izuzetno je važno razviti racionalan dizajn optimiziranjem postojećih sintetskih strategija, koje mogu dovesti do dobro organiziranih fotokatalizatora pod vidljivom svjetlošću s dugim vijekom trajanja.⁶

Boje, koje nisu biorazgradive zbog svog izuzetne kemijske stabilnosti, glavni su uzrok onečišćenja tekstilnih otpadnih voda. One imaju negativan utjecaj na život u vodi i zdravlje ljudi, a također utječu na boju vode i smanjuju njezinu sposobnost propuštanja svjetlosti. Od

velike važnosti je pronaći jednostavan i učinkovit način pročišćavanja otpadnih voda. Fotokatalitički proces, koji koristi MMO za razgradnju boje vrlo je ekonomičan, pristupačan i ekološki prihvatljiv tretman u usporedbi s trenutno korištenim tehnologijama. Do sada je pripremljen veliki broj fotokatalizatora koji uspješno razgrađuju organska bojila iz otpadnih voda; međutim, većina tih materijala funkcionira samo pod utjecajem UV-zračenja. Stoga je izazov istražiti materijale velike kristaliničnosti i površine, koji će biti fotokatalizatori pod vidljivom svjetlošću.⁷

Uobičajena metoda pripreme oksidnih materijala temelji se na reakcijama u čvrstom stanju i zahtjeva dugotrajno i višestruko zagrijavanje pri visokim temperaturama, uz neophodne postupke usitnjavanja i miješanja uzorka tijekom obrade. Ovim se postupkom često dobivaju produkti niske čistoće ili višefazni sustavi, u kojima su često prisutni i tragovi reaktanata. Mogućnost upotrebe metaloorganskih koordinacijskih sustava kao molekulskih prekursora u sintezi nanomaterijala putem njihove termičke razgradnje, relativno se nedavno počela razmatrati. Općenito, ova metoda dobivanja oksidnih materijala u odnosu na standardne metode ima neke značajne prednosti: (i) dobiveni materijal je homogeniji budući da se metali miješaju na molekulskoj razini; (ii) kristalni oksidi nastaju pod znatno blažim uvjetima, zbog čega dobiveni materijali imaju relativno veliku specifičnu površinu; (iii) postojanje premošćujućih ili kelatirajućih liganada u prekursorima sprječava odvajanje metala tijekom nastajanja oksida; (iv) bolja kontrola stehiometrije metala u konačnom oksidu.³ Budući da se većina mješovitih metalnih oksida, dobivena ovom metodom istražuje i primjenjuju u različitim područjima (naročito kao fotokatalizatori i multiferoici), potrebno je pripremiti ih u odgovarajućem omjeru metala radi postizanja bolje elektrokemijske aktivnosti. Heterometalni kompleksi ne sadrže uvijek prikladan omjer i/ili kombinaciju metalnih iona za pripremu željenog jednofaznog oksida, stoga je izazov pripremiti ih miješanjem dvaju ili više pogodnih prekursora u određenim omjerima prije termičke razgradnje.⁸

Cilj istraživanja u sklopu ove doktorske disertacije je prije svega bio priprema novih homo- i heterometalnih kompleksa prijelaznih metala, korištenjem mononuklearnih oksalatnih prekursora kroma(III) i željeza(III), koji sadrže dimetiletal-, $[(CH_3)_2(C_2H_5)NH^+]$, odnosno dietilmetil-amonijeve katione $[(CH_3)(C_2H_5)_2NH^+]$, te njihova strukturna i spektroskopska karakterizacija. Odabranim spojevima s ugrađenim alkil-amonijeve kationima su istražena magnetska svojstva, te vodljivost u ovisnosti o relativnoj vlažnosti. U skladu s već poznatim rezultatima, neki od novo priređenih (heterometalnih) kompleksa poslužili su kao molekulski

prekursori za pripremu jednofaznih MMO-a termičkom razgradnjom, kojima se potom istražila fotokatalitička aktivnost u razgradnji organskih bojila.

Za pripremu novih homo- i heterometalnih oksalatnih spojeva primijenio se pristup „kemije građevnih blokova“; vodene otopine anionskih oksalatnih građevnih blokova $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ ($M^{III} = Cr, Fe$) s kationima $(CH_3)_2(C_2H_5)NH^+$ odnosno $(CH_3)(C_2H_5)_2NH^+$, koristili su se kao ligandi u reakcijama s jednostavnim solima prijelaznih metala, uz dodatak *N*-donorskih liganada po potrebi. Alkil-supstituirani amonijevi kationi su se na ovaj način uveli u reakcije kao nositelji protona, a njihovom ugradnjom u nove sustave htjelo se prije svega utjecati na protonsku vodljivost istih. Poznato je da uvođenje aromatskih liganada utječe na nuklearnost i topologiju koordinacijskih spojeva, te stabilizira strukturu u čvrstom stanju, a u slučaju korištenja oksalatnih prekursora sprječava stvaranje netopljivih oksalatnih specija.

U ispitivanju svojstava pripremljenih kompleksnih spojeva korištene su različite metode i tehnike karakterizacije, naglašavajući time izrazitu interdisciplinarnost ovih istraživanja: spektroskopske metode (FT-IR i UV/VIS spektroskopija), termička analiza, difrakcija rendgenskih zraka u monokristalnim i polikristalnim uzorcima, impedancijska spektroskopija (u ovisnosti o relativnoj vlažnosti i temperaturi), te mjerenje magnetizacije na SQUID-magnetometru (*engl.* Superconducting Quantum Interference Device). Pretvorba odabranih molekulskih prekursora u mješovite metalne okside termičkom razgradnjom izvodila se u laboratorijskoj peći u širem temperaturnom području. Strukturna i mikrostrukturna svojstva (nano)kristalnih produkata dobivenih ovom metodom proučavala se difrakcijom rendgenskih zraka u prahu. Morfologija površine i veličina pojedinačnog kristalnog zrna priređenih uzoraka razmatrala se s pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (*engl.* Scanning Electron Microscope, SEM). Dobivenim jednofaznim mješovitim metalnim oksidima ispitivala se fotokatalitička aktivnost u razgradnji organskih bojila u fotoreaktoru s Vis-lampama. Vrijednosti energijskih procijepa (*engl.* band gap) određivale su se s pomoću difuzne refleksijske UV/VIS-spektroskopije (*engl.* UV/Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy) na krutim uzorcima. Maksimum apsorpcije bojila u određenim vremenskim intervalima (nakon miješanja s potencijalnim fotokatalizatorom u reaktoru) mjerila se UV/Vis-spektrofotometrom.

Očekuje se da će istraživanja provedena u sklopu izrade ovog doktorskog rada dati značajan znanstveni doprinos u području anorganske i strukturne kemije odnosno da će

dovesti do novih spoznaja iz područja sinteze i svojstava novih homo- i heterometalnih (oksalatnih) spojeva različite dimenzionalnosti. Dobiveni rezultati trebali bi dovesti do boljeg razumijevanja ovisnosti magnetskih i električnih svojstava o strukturnim značajkama istraživanih spojeva, te biti osnova za moguću potencijalnu primjenu odnosno razvoj novih multifunkcionalnih materijala s fino podešenim svojstvima. Neki od priređenih spojeva pokazali su rast protonske vodljivosti za čak šest redova veličine s povećanjem relativne vlažnosti, ukazujući na njihovu potencijalnu primjenu kao senzorskih materijala na vanjske podražaje, u ovom slučaju na molekule vode. Priređivanje mješovitih metalnih oksidnih faza iz molekulskih prekursora predstavlja značajan doprinos rastućoj potrebi za funkcionalnim višekomponentnim materijalima. Fotokatalitička istraživanja provedena tijekom ovih istraživanja potvrdila su veliki potencijal oksida strukture spinela priređenih termičkom razgradnjom prekursora kao fotokatalizatora za uklanjanje organskih spojeva iz otpadnih voda pod sunčevom svjetlošću, uz prisutnosti H₂O₂.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

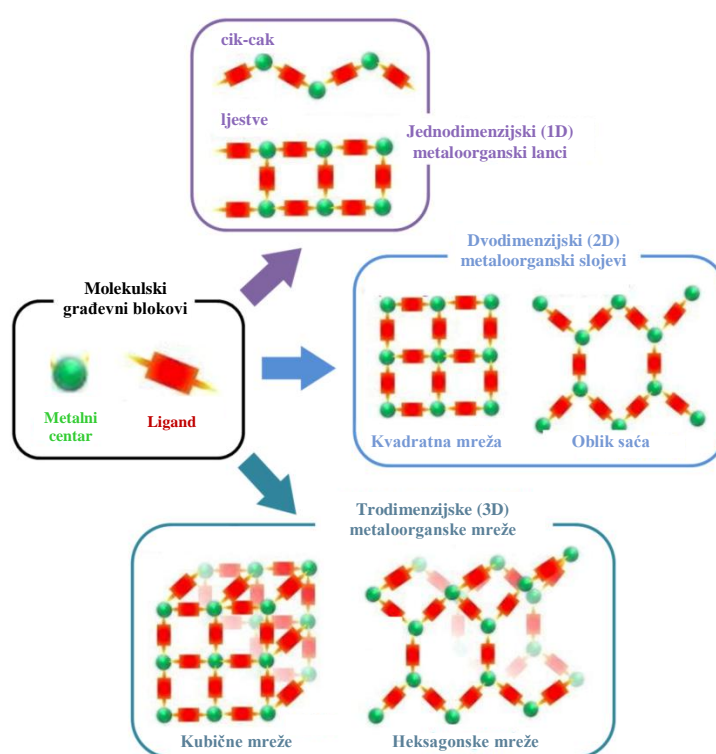
2.1. Koordinacijski polimeri i/ili metaloorganske mreže

Koordinacijski spoj sadrži koordinacijski entitet, tj. ionsku ili neutralnu molekulu izgrađenu od centralnog, metalnog atoma na koji je koordiniran atom ili skupina atoma koji se nazivaju *ligandima*. Koordinacijske veze metal–ligand su usmjerene, te se mogu proširiti u prostoru odnosno dolazi do ponavljanja koordinacijskih entiteta i nastaju koordinacijski polimeri. Pojam metaloorganske mreže (MOF; *engl.* metal-organic framework) je novijeg datuma, i općenito se smatra da treba postojati poroznost, koja se dokazuje izotermnim mjerenjem sorpcije plinova kako bi se spoj smatrao MOF-om. Zbog svojih strukturnih raznolikosti, topoloških noviteta, potencijalnih primjena u molekulskom magnetizmu, skladištenju plina, sensorima, ionskoj izmjeni, nelinearnoj optici, isporuci lijekova i heterogenoj katalizi, koordinacijski polimeri i metaloorganske mreže posljednjih godina privlače veliko zanimanje znanstvenika i javnosti. Nadalje, ovi spojevi omogućavaju uvođenje ne samo jednog svojstva već nekoliko njih, što ih čini multifunkcionalnim molekulskim materijalima.^{1,4,9–15}

Formirani spojevi mogu imati različito strukturno uređenje: (i) jednodimenzijske (1D) u obliku cik-cak (*engl.* zig-zag) lance, ljestve, lance s petljama ili helikoidalne zavojnice, (ii) dvodimenzijske (2D) slojeve kao što su kvadratne mreže ili one u obliku saća, te (iii) trodimenzijske (3D) kubične i heksagonske mreže (slika 1).¹⁶

Dimenzionalnost koordinacijskih polimera ovisi o odabiru organskih liganada, postojećih funkcijskih skupina na ligandu, o metalnom ionu te njegovim svojstvima. Sinteza anorgansko–organskih koordinacijskih polimera temelji se na strategiji samoudruživanja organskih liganada i metalnih iona, a njihova konačna struktura i topologija rezultat je kombinacija raznih sila uključujući jake i usmjerene interakcije (koordinacijska veza metal–ligand) i mnogo slabije interakcije kao što su vodikove veze, π -slaganje, halogen–halogen i C–H \cdots X (X= O, N, Cl ili I itd.) kontakti. Pri tom su važni mnogi reakcijski parametri, poput temperature reakcije/kristalizacije, pH, predložaka/aditiva, otapala i protuiona. Koordinacijske veze su jače i imaju bolju usmjerenost od vodikovih veza i drugih slabijih supramolekulskih interakcija. Formiranje struktura također ovisi o omjeru metala i liganda, prirodi metalnog iona ili metalnog klastera, koordinacijskom broju, koordinacijskoj

geometriji i koordinacijskom okruženju, oksidacijskom stanju, elektronskom svojstvu i prirodi organskih poveznica kao što su krutost/fleksibilnost, duljina, oblik, geometrija kao i njima pridružene funkcijske skupine.¹⁶⁻¹⁸ Anorganska je komponenta izvor korisnih magnetskih ili optičkih svojstava, mehaničke tvrdoće i termičke stabilnosti, dok organska komponenta omogućuje lakšu obradu, strukturnu raznolikost i luminiscentna svojstva. Kombiniranjem svojstava organskih i anorganskih komponenti omogućuje se dobivanje novih materijala s potencijalnom primjenom u katalizi, separaciji, sorpciji, luminiscenciji, biološkoj kemiji itd.^{1,4,9-15,17}



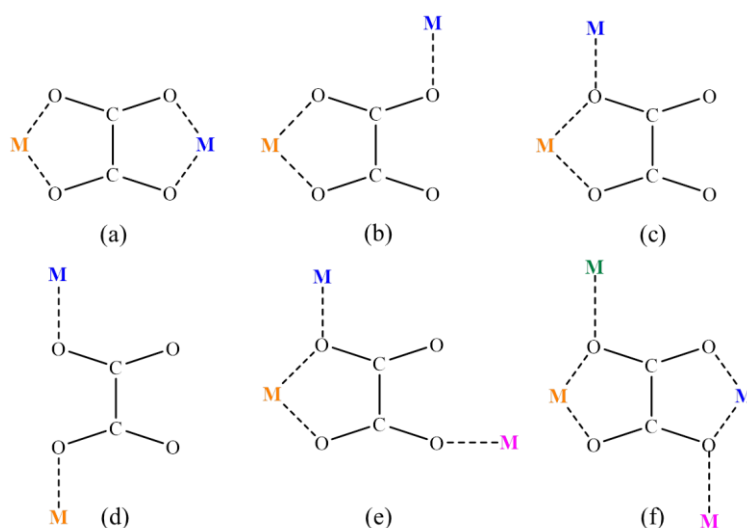
Slika 1. Strukture 1D, 2D i 3D koordinacijskih polimera odnosno metaloorganskih lanaca, slojeva i mreža.¹⁶ Korišteno uz dozvolu ref. 16 (<https://doi.org/10.3390/compounds4020017>): <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/> (pristupano 20. 09. 2024.)

U potrazi za novim molekulskim magnetima intenzivno se proučavaju koordinacijski spojevi. Posredovanje premošćujućeg liganda u magnetskoj interakciji između paramagnetskih centara, ovisno o prirodi premoštenih metalnih iona, može tvoriti spojeve fero-, antifero- ili ferimagnetskog uređenja. Svojstva ovakvih sustava, najvećim dijelom ovise o prirodi međudjelujućih metalnih iona i liganada koji ih premošćuju, ali i o cijelom strukturnom

uređenju, koje se može postići dodatnim supramolekulskim slaganjem.^{2,3,13,19,20} Ovi pripremljeni polimeri su uglavnom negativno nabijeni i stoga se mogu udružiti s različitim (funkcionalnim) molekulskim kationima, kombinirajući kooperativni magnetizam s drugim svojstvom od interesa, na primjer protonskom vodljivosti.^{21,22}

2.1.1. Oksalatna skupina kao ligand

Oksalatni se ligand ($C_2O_4^{2-}$) pokazao kao jedan od najpogodnijih za pripremu koordinacijskih polimera budući da sadrži četiri atoma kisika, te se može različito koordinirati na metalne centre. Mogućnost raznolikog vezivanja na metalne ione omogućava pripremu oksalatnih spojeva različitih struktura, dimenzionalnosti i nuklearnosti.^{17,18,23} Ovaj ligand ima vrlo važnu ulogu u dizajnu i sintezi multifunkcionalnih materijala, ne samo zbog svojih koordinacijskih mogućnosti nego i zbog posredovanja u magnetskoj interakciji između paramagnetskih metalnih centara, odnosno zbog sposobnosti prijenosa elektronskih efekata između magnetskih centara udaljenih više od 5 Å.¹² Na slici 2 su prikazani najčešći načini premošćivanja iona prijelaznih metala oksalatnom skupinom. Magnetska interakcija između paramagnetskih centara je najjača kada se oksalatna skupina premošćuje bis(didentatno) (slika 2a). Oksalatni je ligand također dobar akceptor prilikom stvaranja vodikovih veza, a ujedno je jeftin dostupan ligand.

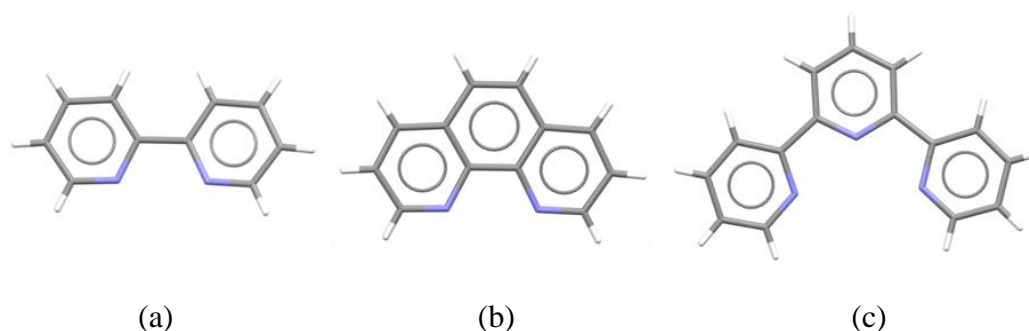


Slika 2. Najčešći načini premošćivanja (μ) atoma prijelaznih metala oksalatnom skupinom: (a) bis(didentatno) [μ -1,2,3,4], (b) didentatno-monodentatno [μ -1,2,3], (c) didentatno-monodentatno [μ -1,1,2], (d) bis(monodentatno) [μ -1,2], (e) didentatno-bis(monodentatno) [μ_3 -1,1,2,3], (f) bis(didentatno)-bis(monodentatno) [μ_4 -1,1,2,3,3,4].

2.1.2. Kemija građevnih blokova: heterometalni oksalatni koordinacijski spojevi

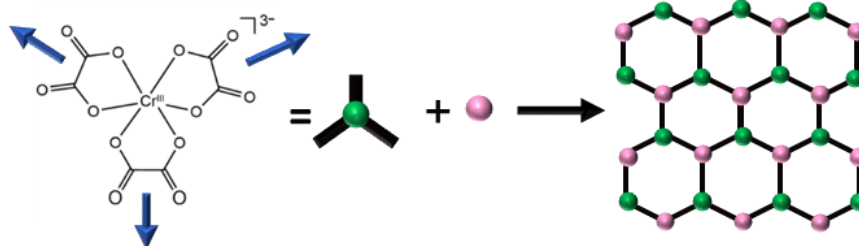
Kontrolirana priprava velik je izazov i potrebno je uložiti dodatan trud i znanje kako bi se bolje razumjele kooperativne interakcije između metalnih iona i organskih liganada. Da bi dobili željeni materijali za razne primijene koje bi bile od velikog tehnološkog značaja potrebno je da se oni povežu u sintezi na željeni način.

Za razliku od homometalnih, heterometalne koordinacijske sustave, u kojima novi materijal kombinira svojstva više vrsta metala, znatno je teže prirediti. Stoga je, razvijen postupak priprave ovih sustava na način da su anionski kompleksi korišteni kao ligandi prema drugom metalnom ionu. Ovaj pristup u sintezi heterometalnih spojeva naziva se *kemija građevnih blokova* ili *kompleksi kao ligandi*. Na nastanak koordinacijske mreže ovim načinom mogu utjecati: protuioni, molarni omjer liganda i metala, dodatak neutralnih liganada, temperatura, pH te otapala koja se koriste za kristalizaciju. Poznato je da uvođenje aromatskih liganada (*N*-donorski ligandi) utječe na nuklearnost i topologiju istraživanih spojeva, te njegova prisutnost stabilizira strukturu u čvrstom stanju, a u slučaju korištenja oksalatnih prekursora sprječava stvaranje netopljivih oksalatnih specija (slika 3).^{17,18}



Slika 3. Često korišteni *N*-donorski ligandi u sintezi koordinacijskih spojeva: (a) 2,2'-bipiridin (bpy), (b) 1,10-fenantrolin (phen) i (c) 2,2':6',2''-terpiridin (terpy).

Kombinacijom magnetskih koordinacijskih oksalatnih polimeri s organskim/anorganskim funkcionalnim kationima osigurava se prikladan pristup za dizajniranje hibridnih magnetskih materijala koji pokazuju multifunkcionalna svojstva. Većina molekularnih oksalatnih magneta koji su do danas opisani dobiveni su korištenjem građevnog bloka tris(oksalato)metalatnog aniona $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ ($M^{III} = Cr, Fe, Ru, Rh, Mn$ ili V) kao liganda za drugi metalni kation. (slika 4).²



Slika 4. Shematski prikaz iona tris(oksalato)kromata(III) i njegove uloge kao građevnog bloka.

Topologija spojeva s premošćujućim oksalatnim ligandom kontrolira se templatnim protuionom. Korištenjem različitih templatnih kationa do sada su priređene različite homo- i heterometalne 2D i 3D oksalatne mreže opće formule $[M^{\text{II/III}}M^{\text{I/II}}(\text{C}_2\text{O}_4)]_n^{2n-/n-}$. Slojevite 2D strukture u obliku saća formula $[M^{\text{II}}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n^{2n-}$ i $[M^{\text{II}}M^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n^{n-}$, koje pokazuju fero-, feri- ili antiferomagnetsko uređenje, priređene su korištenjem većeg organskog kationa $[\text{XR}_4]^+$ ($\text{X} = \text{N}$ i P ; $\text{R} =$ aril i alkil) koji neutralizira naboj mreže ili čak s pomoću dekametilmetalocenijevog kationa $[\text{A}(\text{Cp}^*)_2]^+$ ($\text{A} = \text{Fe}$ i Co ; $\text{Cp}^* =$ pentametilkiklopentadienil). Ostali oksalatni spojevi različite dimenzionalnosti, također se mogu pripraviti ovisno o veličini, obliku i naboju templatnog kationa s dimenzijama u rasponu od 0D do 3D.^{3,19,20}

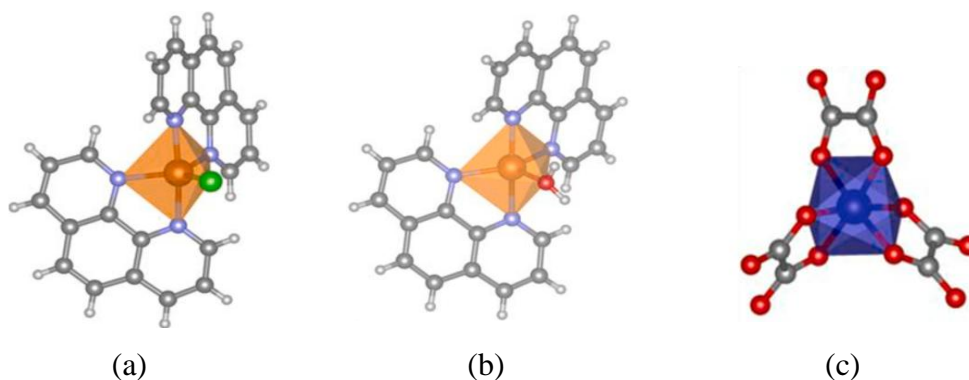
Upotrebom triskelatnih kationa $[\text{M}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ili $[\text{M}(\text{bpy})_3]^{3+}$ nastaju 3D mreže formule $[\text{M}^{\text{II}}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n^{2n-}$, $[\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n^{2n-}$ i $[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n^{n-}$. Homokiralne 3D anionske mreže imaju niže kritične temperature nego njihov heterokiralni 2D analozi, iako je put za magnetsku interakciju uglavnom isti, zbog različite orijentacije orbitala i zbog veće udaljenosti metal-metal. Umetanje kompleksnih kationa željeza(III), kao što su $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{-trien})]^+$ ili $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]^{2+}$ ($\text{H}_2\text{sal}_2\text{-trien} = N,N'$ -disalicilidenetrietenetetramine; $\text{bpp} = 2,6(\text{bispirazol-3-il})\text{piridin}$), između 2D slojeva $[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n^{2n-}$ i $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n^{n-}$, ili inkapsuliranjem u 3D mrežu $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n^{n-}$, priređuju se materijali s koegzistencijom magnetskog uređenja i spinskog prijelaza (*engl.* spin-crossover), u kojem se kritična temperatura magneta može ugoditi primjenom vanjskog podražaja (svjetlo i tlak) koji djeluje na „spin-crossover” komponentu.³

Pretraživanjem literature i kristalografske baze podataka [*engl.* Cambridge Structural Database (CSD)] pronađeni su brojni oksalatni spojevi različite nuklearnosti, dimenzionalnosti i supramolekulskog uređenja koji su priređeni korištenjem tris(oksalatnih)

građevnih blokova kroma(III), $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, i željeza(III), $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. U narednim poglavljima izdvojeni su i opisani primjeri heterometalnih oksalatnih spojeva različite dimenzionalnosti i nuklearnosti, a koji su priređeni korištenjem navedenih građevnih blokova.²³

2.1.3. Diskretni kompleksi

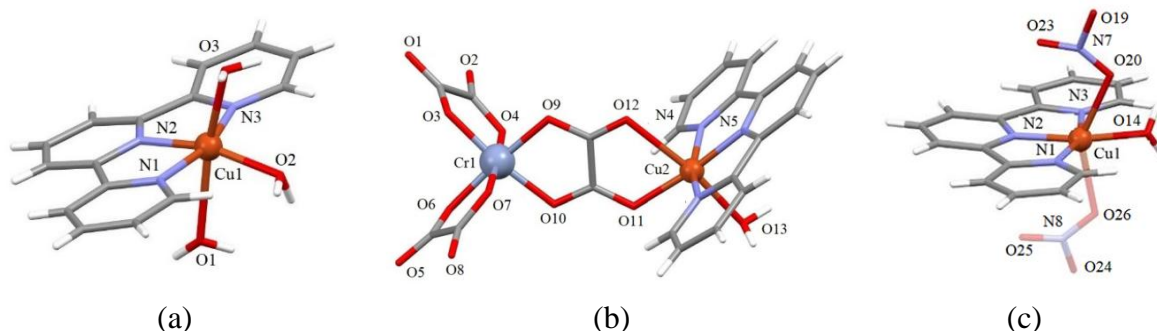
Heterometalni spoj s mononuklearnim jedinkama $[\text{CuCl}(\text{phen})_2][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ priređen je tehnikom nadslojavanja u tri sloja, reakcijom vodene otopina $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i otopine acetonitrila koji sadrži $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i 1,10-fenantrolin, u molarnom omjeru 1:1:1. Molekulsku strukturu čine dva različita mononuklearna kationa bakra(II), $[\text{CuCl}(\text{phen})_2]^+$ i $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2]^{2+}$, i jedan mononuklearni $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ anion, te pet molekula kristalnih voda. Dva kationa bakra(II) koordinirana su s četiri atoma dušika dvije molekule fenantrolina i jednim kloridnim ionom u jednom kationu, te molekulom vode u drugom kationu (slika 5). Solvatomorf ovoga spoja koji sadrži osam kristalnih voda priređen je kada se nije koristila tehnika nadslojavanja. Kao što je vidljivo iz dobivenih produkata, u ovim sintezama upotrebljeni građevni blok nije ispunio svoj zadatak, odnosno ioni bakra(II) i kroma(III) nisu premošteni oksalatnom skupinom.²⁴



Slika 5. Heterometalni spoj $[\text{CuCl}(\text{phen})_2][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ izgrađen od mononuklearnih kationa (a) $[\text{CuCl}(\text{phen})_2]^+$ i (b) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2]^{2+}$ te (c) mononuklearnog aniona $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$.²⁴

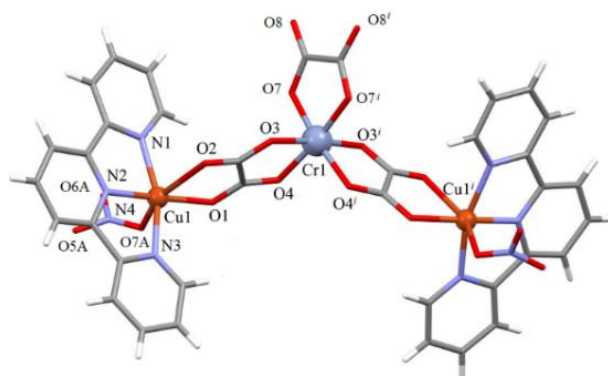
Pregledom literature pronađena su dva zanimljiva spoja koja sadrže isti heterodinuklearni anion, a izolirana su iz iste reakcijske smjese: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{terpy})][\text{CrCu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ koji je izgrađen od jedne kationske $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{terpy})]^{2+}$ i dvije anionske jedinice $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]^-$ te devet

molekula kristalnih voda, i spoj $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{NO}_3)][\text{CrCu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ koji je izgrađen od jedne identične anionske dinuklearne jedinice $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]^-$ i jedne kationske jedinice $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{NO}_3)]^+$ te šest molekula vode (slika 6). Oba spoja pokazuju feromagnetske interakcije iona bakra(II) i kroma(III) koji su premošteni oksalatnim mostom.²⁰

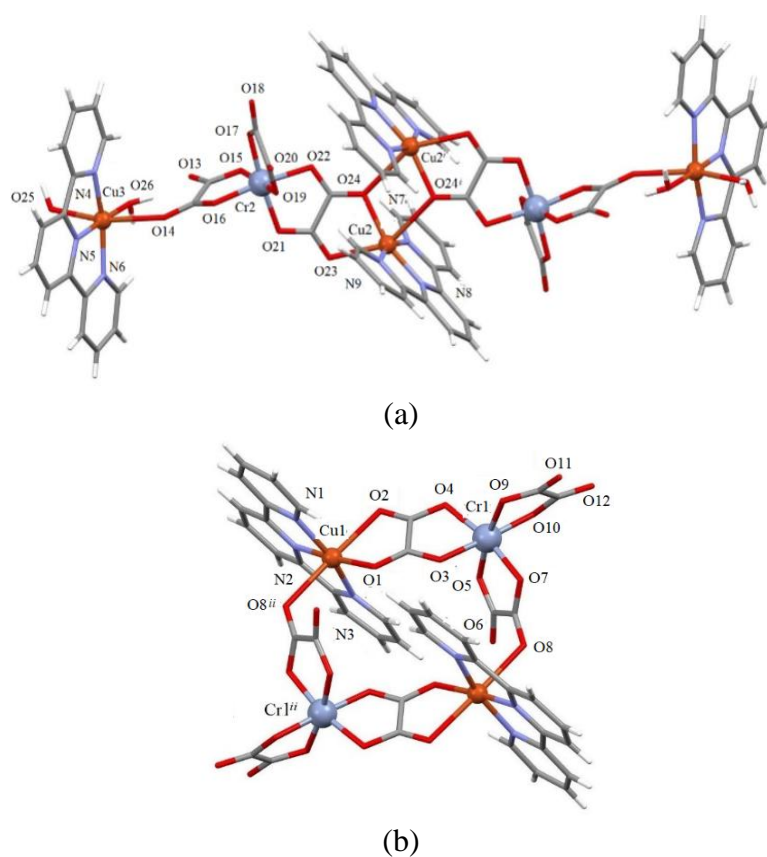


Slika 6. (a) Mononuklearni kation $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{terpy})]^{2+}$ i (b) heterodinuklearni anion $[\text{CrCu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^-$ spoja $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{terpy})][\text{CrCu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; (c) mononuklearni kation $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{NO}_3)]^+$ spoja $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{NO}_3)][\text{CrCu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.²⁰

Još je zanimljivije da su u istoj epruveti nastali kristali dvaju heterometalnih spojeva: $[\text{CrCu}_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{NO}_3)] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (slika 7) za koji se može reći da je izgrađen od dviju kationskih jedinki $[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{NO}_3)_{1/2}]^{3/2+}$ koje su premoštene anionom $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, te $[\text{Cr}_2\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{terpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_6][\text{Cr}_2\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6] \cdot 9\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ koji se sastoji od heteroheksanuklearnog kationa $[\text{Cr}_2\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{terpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_6]^{2+}$ (slika 8a) i heterotetranuklearnog aniona $[\text{Cr}_2\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6]^{2-}$ (slika 8b).²⁰



Slika 7. Heterotrinuklearna jedinica spoja $[\text{CrCu}_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{NO}_3)] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$.²⁰

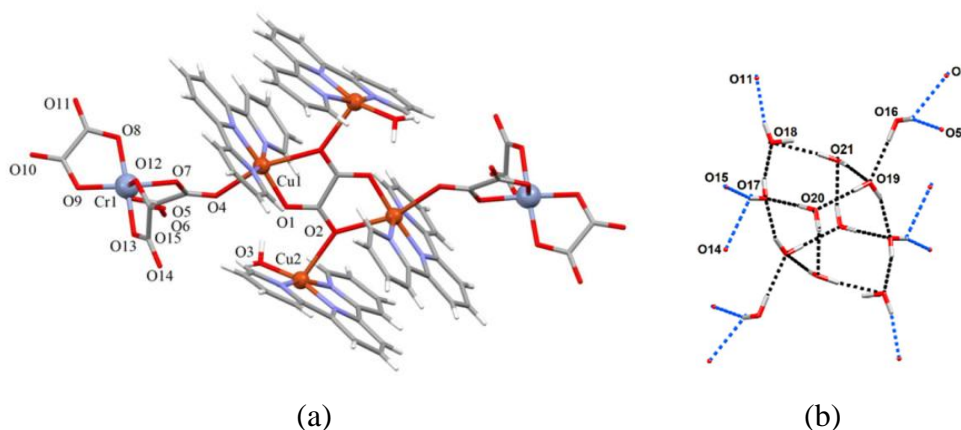


Slika 8. (a) Heteroheksanuklearni kation $[\text{Cr}_2\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{terpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_6]^{2+}$ i
 (b) heterotetranuklearni anion $[\text{Cr}_2\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6]^{2-}$ spoja
 $[\text{Cr}_2\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{terpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_6][\text{Cr}_2\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6] \cdot 9\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$.²⁰

Heteroheksanuklearni kation nastaje kada se jedna oksalatna skupina iz građevnog bloka kroma(III) koordinira didentatno-monodentatno $[\mu\text{-}1,2,3]$ na ion bakra(II) (Cu3), a druga oksalatna skupina istog građevnog bloka bis(didentatno) $[\mu\text{-}1,2,3,4]$ na drugi ion bakra(II) (Cu2). Međutim, kao posljedica centrosimetričnosti heksanuklearnog kationa, ova oksalatna skupina premošćuje tri metalna centra bis(didentatno)-monodentatno $[\mu_3\text{-}1,1,2,3]$ kako je prikazano na slici 8a. Heterometalni tetranuklearni anion, $[\text{Cr}_2\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6]^{2-}$, nastaje kada se jedna oksalatna skupina iz tris(oksalato) kromata(III) koordinira didentatno na ion bakra(II), a druga oksalatna skupina istog građevnog bloka monodentatno na drugi ion bakra(II) u drugom smjeru u usporedbi s kationom. Anion je centrosimetričan, sa središtem inverzije u sredini prstena kojeg čine četiri metalna atoma premoštena oksalatima.²⁰

Kada se umjesto metanolne otopine soli $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ koristi $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nastaje centrosimetrični heksanuklearni spoj $[\text{Cr}_2\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_7] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ koji se može

opisati monodentatno koordinacijom dvaju građevnih blokova kroma(III) na središnju kationsku jedinku $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]_2[\text{Cu}(\text{terpy})(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{terpy})]\}^{6+}$ u kojoj jedna oksalatna skupina premošćuje 4 iona bakra(II) bis(didentatno)-bis(monodentatno) $[\mu\text{-}1,1,2,3,3,4]$ (slika 9a). U spoju postoji šest nekoordiniranih molekula vode koje zauzimaju prazna mjesta u strukturi. Molekule heksanuklearnog kompleksa stvaraju 3D mrežu vodikovim vezama (slika 9b).²⁰



Slike 9. (a) Centrosimetrična heksanuklearna jedinka spoja $[\text{Cr}_2\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_7]$; (b) centrosimetrični dodekamer molekula vode.²⁰

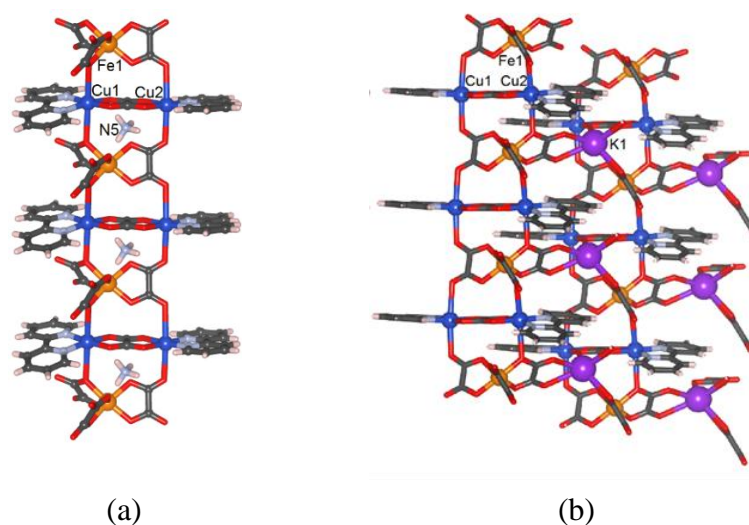
Zanimljivo, u epruveti koja sadrži ione NO_3^- dolazi do djelomične razgradnje tris(oksalato)kromatnog(III) aniona te do oslobađanja oksalatnog liganda iz koordinacijske sfere kroma(III). Posljedično, tijekom procesa kristalizacije, ovaj se oksalatni ligand koordinira na ione bakra(II) u reakcijskoj smjesi što rezultira nastajanjem kationa u kojem su ioni bakra(II) premošteni oksalatnom skupinom $[(\text{terpy})\text{Cu}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}$ (slika 9a).²⁰ Ova pojava kada građevni blok služi kao pogodan, dodatni izvor oksalata uočena je ne samo kod tris(oksalatnih) prekursora metalata(III), nego i kod bis(oksalatnih)kromata(III), $[\text{Cr}(\text{AA})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ (AA = ligand tipa α -diimin).^{3,19,24,25,26,27,28}

U svim ovim opisanim diskretnim kompleksnim spojevima, osim onog koji sadrži koordinirani ligand fenantrolin, ioni bakra(II) i kroma(III) su premošteni oksalatnom skupinom odnosno $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ je uspješno poslužio kao građevni blok.²⁰

2.1.4. Jednodimenzijski oksalatni koordinacijski polimeri

Korištenjem trisoksalatnog građevnog bloka željeza(III) odnosno kroma(III) kao liganda prema metalnom ionu Cu^{2+} uz dodatak *N*-donorskog liganda 2,2'-bipiridina tehnikom nadslojavanja priređena su četiri izostrukturalna spoja $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}]$ i $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}]$ – 1D koordinacijski polimeri u obliku ljestvi: $\{\text{A}[\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ [$\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr}, \text{Fe}$; $\text{A} = \text{NH}_4^+$ i K^+]. Ovi spojevi su izgrađeni od kationskih jedinaka $[\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{bpy})]^{2+}$, koje su međusobno premoštene oksalatnim skupinama iz $[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. Treba napomenuti da su spojevi koji sadrže željezo(III) priređeni iz reakcijske smjese koja je stajala u tami.^{19,25}

U istraživanim spojevima opažena su tri različita načina premošćivanja oksalatne skupine: bis(didentatno) $[\mu\text{-}1,2,3,4]$, didentatno-monodentatno $[\mu\text{-}1,1,2]$ i didentatno-bis(monodentatno) $[\mu_3\text{-}1,2,3,4]$. U svima je pronađena vrlo jaka antiferomagnetska interakcija kao posljedica međudjelovanja iona bakra koji su premošteni oksalatnom skupinom (slike 10a i b).^{19,25}



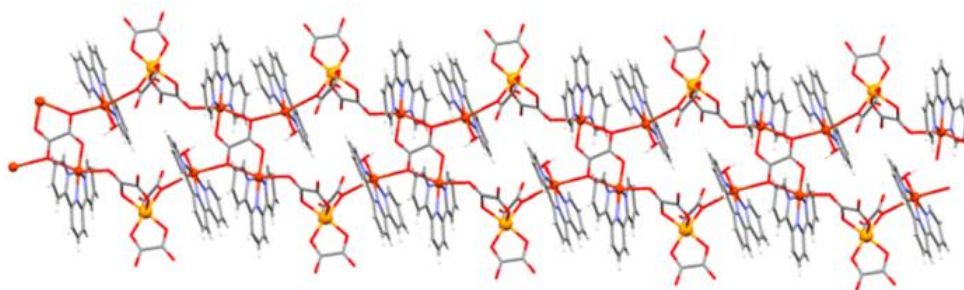
Slika 10. (a) 1D lanci spoja $\{\text{NH}_4[\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ u obliku ljestvi; (b) 2D sloj u kristalnom pakiranju spoja $\{\text{K}[\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$.¹⁹

Iako su proučavani spojevi pripremljeni u blagim reakcijskim uvjetima, poput blago kiselog pH i pri sobnoj temperature, neuobičajeno dolazi do razgradnje građevnih blokova tijekom kristalizacije. Zbog djelomične razgradnje tris(oksalato)metalatnih(III) aniona dolazi do oslobađanja oksalatnog liganda iz koordinacijske sfere i njegovog koordiniranja na ione bakra(II). Na taj način formiraju se dinuklearne oksalatne kationske vrste

$[\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{bpy})]^{2+}$, koje daljnjim premošćivanjem formiraju lance nalik ljestvama. Poznato je da su kompleksi kroma(III) prilično inertni prema supstituciji liganda, što omogućava dobru kontrolu ishoda reakcije. Također je neobično da su se jednostavni protuioni iz prekursora tj. građevnog bloka K^+ i NH_4^+ , koji obično samo pogoduju otapanju soli tris(oksalato)metalata(III), ugradili kao templatni kationi u istraživanim kompleksima.

Jednodimenzijski spojevi mogu nastati i u prisustvu još robusnijeg *N*-donorskog liganda kao što je tridentani terpiridin. Heterodimetalni spojevi $\{[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_{7/2}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ i $\{[\text{Cr}_2\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_7] \cdot 10\text{H}_2\text{O}\}_n$, priređeni su nadslojavanjem vodene otopine $\text{K}_3[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr}$ i Fe) smjesom metanolnih otopina $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i *terpy*. Koordinirani atom kisika iz oksalatne skupine aniona $[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ veže se na ion bakra(II) iz kationa $[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, dok se termilni atom kisika druge oksalatne skupine istog građevnog bloka koordinira na ion bakra(II) iz simetrične jedinice $[\text{Cu}(\text{terpy})(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}$. Ovakvo povezivanje iona bakra(II) iz simetrične jedinice omogućuje nastajanje 1D $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}]$ koordinacijskog polimera u obliku ljestvi duž osi *a* (slika 11).^{3,20}

I u ovim spojevima pronađena su tri načina premošćivanja oksalatne skupine: didentatno-monodentatno $[\mu\text{-}1,1,2]$, didentatno-monodentatno $[\mu\text{-}1,2,3]$ između iona bakra(II) i željeza(III), i bis(didentatno)-bis(monodentatno) $[\mu_4\text{-}1,1,2,3,3,4]$ između četiri bakrena centra što ukazuje na razgradnju korištenih građevnih blokova.^{3,20}



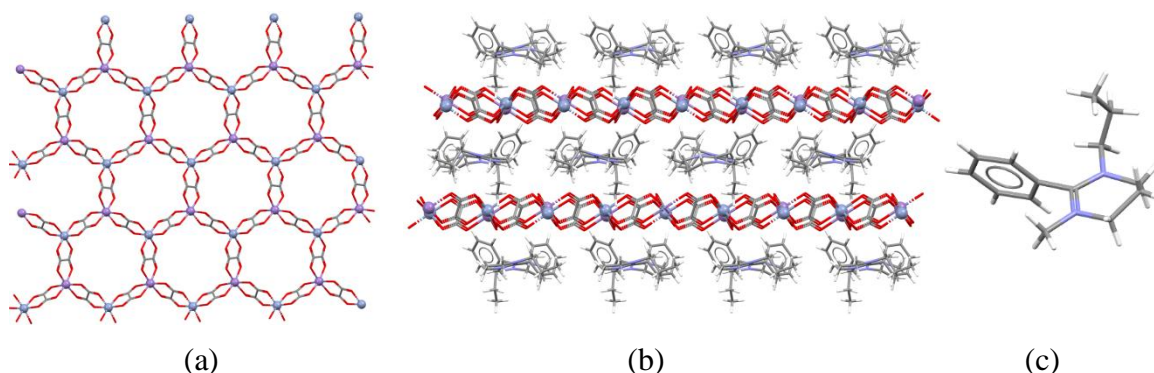
Slika 11. 1D lanac spoja $\{[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_{7/2}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ u obliku ljestvi duž osi *a*.³

Zanimljivo i neuobičajeno za opisane heterometalne sustave je to što sadrže više načina premošćivanja oksalatnom skupinom (slika 2e). Pretraživanjem kristalografske baze je pronađeno samo nekoliko heterometalnih spojeva koji sadrže prijelazne metale u kojima

oksalatni anion ima dva različita načina koordinacije (uglavnom bis(didentatno) + didentatno-monodentatno preko terminalnog atoma kisika).²³

2.1.5. Dvodimenzijski i trodimenzijski oksalatni koordinacijski polimeri

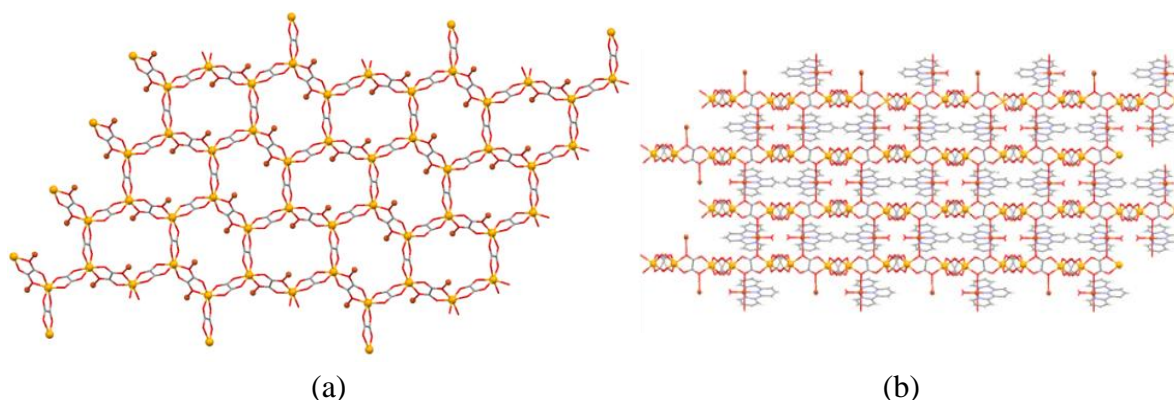
Hlapljenjem metanolne otopine koja sadrži amonijev tris(oksalato)kromat(III), manganov(II) klorid i heksafluorofosfatnu sol amidinijevog kationa, nastali su monokristali oksalatnog spoja formule $\{A[Mn^{II}Cr^{III}(C_2O_4)_3]\}_n$, A = 1-propil-2-fenil-3-metilamidinij. Ovaj dimetalni koordinacijski polimer izgrađen je od 2D slojeva u obliku saća, između kojih su smješteni kationi A^+ , koji nemaju nikakvu interakciju s anionskom koordinacijskom mrežom (slika 12). Spoj pokazuje feromagnetsko uređenje dugog doseg pri 6 K, kao posljedicu interakcije između iona mangana(II) i kroma(III).²⁹



Slika 12. (a) Heterometalna 2D anionska mreža $[Mn^{II}Cr^{III}(C_2O_4)_3]_n^{n-}$ u obliku saća; (b) kationi A^+ između anionskih dimetalnih ravnina; (c) kation 1-propil-2-fenil-3-metilamidinij, A^+ .²⁹

Dva polimorfa spoja $[Cu^{II}Fe^{II}_2(H_2O)(terpy)(C_2O_4)_3]_n$ pripravljena su hidrotermalno, iz vodene otopine koja sadrži građevni blok $K_3[Fe^{III}(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, ione Cu^{2+} i ligand terpiridin. Zanimljivo je da korištenjem kloridne soli bakra(II) spoj kristalizira u triklinskoj prostornoj grupi, a korištenjem nitratne soli u monoklinskoj prostornoj grupi. Izgrađen je od homometalnih 2D anionskih oksalatnih slojeva $[Fe^{II}_2(C_2O_4)_3]_n^{2n-}$ u obliku saća. Opaženo je da u hidrotermalnim uvjetima dolazi do redukcije željeza(III). Slojevi su međusobno povezani kompleksnim kationima bakra(II), $[Cu(H_2O)(terpy)]^{2+}$. Povezivanjem preko atoma kisika iz oksalatnih mostova anionske mreže u konačnici dolazi do formiranja 3D mreže (slika 13). U ovim su polimorfima uočena dva različita načina premošćivanja oksalatima: bis(didentatno),

$[\mu-1,2,3,4]$, između dva iona željeza(II) i bis(didentatno)-bis(monodentatno) $[\mu_4-1,1,2,3,3,4]$ između dva iona bakra(II) i dva iona željeza(II).³



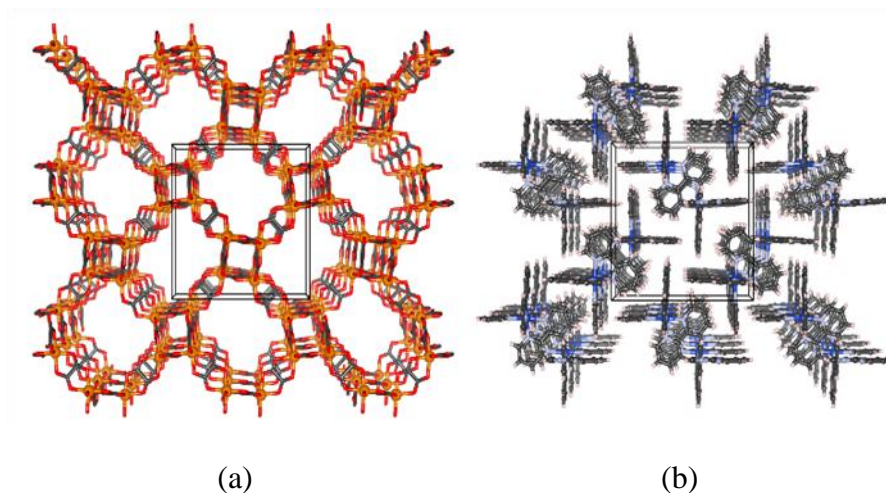
Slika 13. (a) Homometalna 2D anionska mreža $[\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n^{2n-}$ u obliku saća koja je koordinirana na ione Cu^{2+} preko atoma kisika oksalatnih mostova; (b) koordiniranjem oksalatnih atoma kisika na ion Cu^{2+} iz kationske jedinice $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]^{2+}$ nastaje 3D mreža.³

Slojevi $[\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n^{2n-}$ su antiferomagnetski uređeni (fazni prijelaz je pri 25 K), a slabija interakcija između slojeva prenosi se kroz katione $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]^{2+}$ preko mostova $\text{O}_{\text{ox}}-\text{Cu}-\text{O}_{\text{ox}}$. Prikazani koordinacijski polimer pokazuje slabu protonsku vodljivost $[10^{-13} \text{ S cm}^{-1}]$ pri sobnoj temperaturi koja raste s povećanjem relativne vlažnosti.³

U većini do sada poznatih spojeva tipa $\{(\text{A})_2[\text{M}^{\text{II}}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\}_n$ odnosno $\{\text{A}[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\}_n$ templatni ioni su smješteni između 2D anionskih oksalatnih slojeva, osim u upravo opisanom spoju te spojevima $\{[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\}_n$, $\{[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Co}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ i $\{[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{en})_2][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (en = etilendiamin; $\text{Me}_2\text{en} = N,N$ -dimetiletilendiamin), u kojima su kationske jedinice koordinirane na slojeve.^{30,31}

Izlaganjem reakcijske smjese koja sadrži vodenu otopinu $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ i metanolnu otopinu s ionima Cu^{2+} i ligandom bipiridinom, dnevnom svjetlu, početni građevni blok podliježe fotoredukciji te nastaje 3D koordinacijski polimer $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})_3][\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$. Osim toga, u hidrotermalnim uvjetima dolazi također do redukcije te nastaje spoj $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})_3][\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\}_n$ koji kristalizira bez molekule vode. Molekulska struktura ovih spojeva sastoji se od 3D anionske mreže $\{[\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\}_n^{2n-}$ (slika 14a) i tris(bipiridinskih) kationa bakra(II) $[\text{Cu}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (slika 14b) koji su smješteni u šupljine mreže. Fe-oksalatna mreža pokazuje dalekosežnu antiferomagnetsku interakciju izmjereno pri 2 K. Zbog postojanja kompleksnih kationa $[\text{Cu}(\text{bpy})_3]^{2+}$ smještenih unutar velikih dekanskih šupljina Fe-oksalatnih mreža ovi spojevi pokazuju osnovno stanje nulte

magnetizacije kao posljedice interakcije spinova Cu^{2+} s ukupnim poljem koje dolazi od iona Fe^{2+} .¹⁹



Slika 14. Kristalno pakiranje spoja $\{[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$: (a) 3D oksalatna anionska mreža $[\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n^{2n-}$ i (b) kationi $[\text{Cu}(\text{bpy})_3]^{2+}$ u šupljinama mreže.¹⁹

2.2. Protonska vodljivost metaloorganskih spojeva

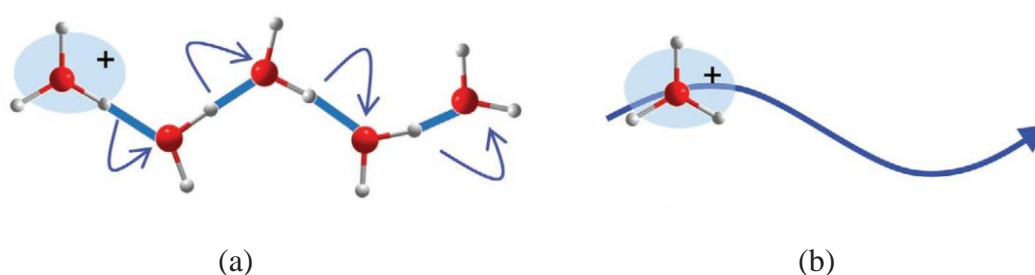
Kao što je već naglašeno, koordinacijski polimeri ili metaloorganske mreže posljednjih godina privlače veliko zanimanje zbog svojih strukturnih raznolikosti, topoloških noviteta, potencijalnih primjena u molekularnom magnetizmu, skladištenju plina, sensorima, ionskoj izmjeni, nelinearnoj optici, isporuci lijekova i heterogenoj katalizi. Više nego jedno svojstvo omogućuje im da postanu prototipovi multifunkcionalnih molekularnih materijala. Važnost velike protonske vodljivosti u čvrstim materijalima koji se koriste kao senzori vlage, membrane u elektrolizerima vode, a posebno u gorivnim ćelijama prepoznata je već neko vrijeme, iako i dalje predstavlja veliki izazov za istraživanje. Zbog svoje kristalnosti, dizajna i visoke poroznosti koordinacijski su sustavi privukli veliku pažnju kao nova klasa protonskih vodiča u čvrstom stanju. Kako bi se proton (H^+) učinkovito premještao/prenosio, od velike su važnosti gostujuće molekule koje imaju ulogu protonski vodljivog medija.^{4,5,32–38}

2.2.1. Mehanizmi protonske vodljivosti

Općenito, većina protonskih vodiča u čvrstom stanju koristi vodu kao vodljivi medij budući da voda: (i) stvara degenerirani konjugirani kiselobazni sustav ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$); (ii) ima dva proton-donorska i dva proton-akceptorska mjesta na atomu kisika. Ta mjesta mogu formirati mrežu vodikovih veza s tetraedarskom geometrijom, što je povoljno za učinkoviti prijenos protona lokalnim rotacijskim gibanjem molekule; (iii) ima malu

molekulsku veličinu (kinetički promjer 2,65 Å), što je korisno za dinamičko molekulsko gibanje i pokretljivost; (iv) je neutralna tekuća faza što olakšava njezinu upotrebu.³⁴

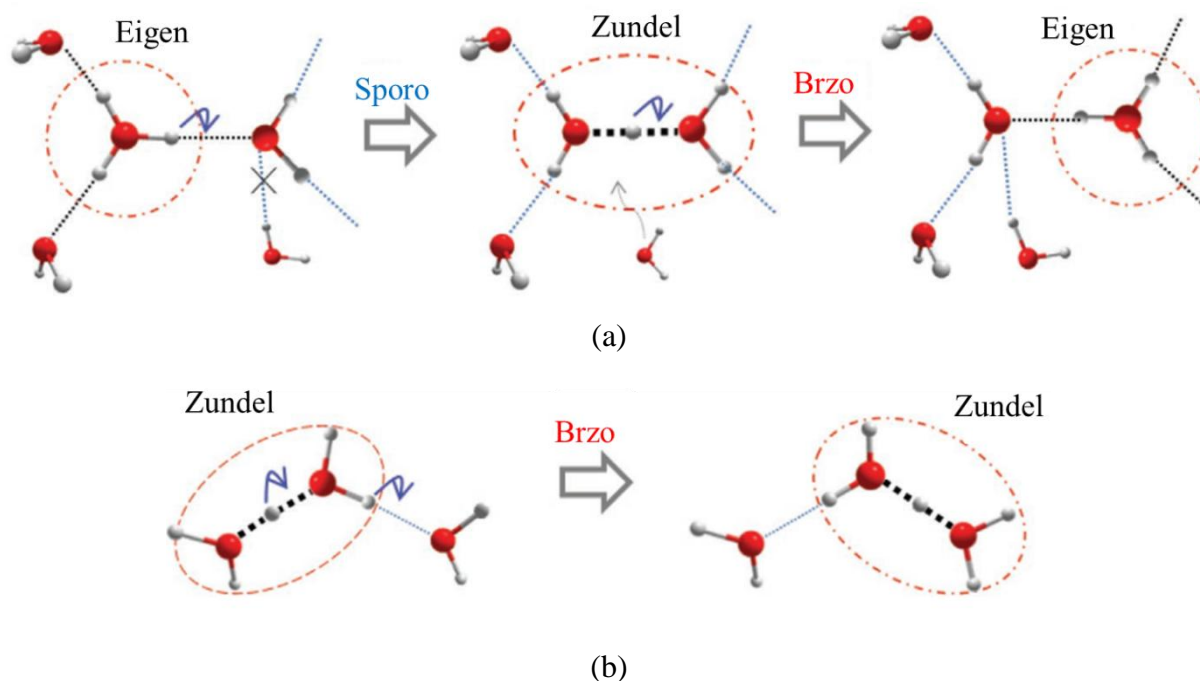
Poznata su dva mehanizma prijenos protona kada se voda koristi kao vodljiviji medij: Grotthusov mehanizam (*engl.* Grotthuss mechanism) i mehanizam vozila (*engl.* vehicle mechanism). Kod Grotthusovog mehanizma proton se kreće kroz mreže vodikovih veza između oksonijevog iona i vode, gdje se prijenos protona i uzastopna molekulska rotacija odvija istovremeno (slika 15a). S druge strane, u mehanizmu vozila, protonske vrste (H_3O^+ ili NH_4^+) difundiraju kroz strukturu kao „vozilo” u kojem je proton (slika 15b).^{4,34,37,38}



Slika 15. Shematski prikaz prijenosa protona u vodenom mediju: (a) Grotthusov mehanizam i (b) mehanizam vozila.³⁷

Grotthusov mehanizam, odnosno mehanizam skakanja protona, je proces u kojem se višak protona kreće kroz mrežu vodikovih veza koju tvore molekule vode ili druge molekule. Duž mreže vodikovih veza proton migrira stvaranjem i istovremeno cijepanjem vodikovih veza. Najvjerojatniji mehanizam kretanja protona u vodikovoj mreži uključuje brzu pretvorbu iz kationa *Eigen* (H_9O_4^+) u kation *Zundel* (H_5O_2^+), i onda opet u *Eigen* (E–Z–E), kao što je prikazano na slici 16a. U ovom modelu, cijepanje jedne vodikove veza na akceptorskoj strani pretvara kationsku jezgru H_3O^+ u H_5O_2^+ , a zatim se stvaranjem druge vodikove veze na donorskoj strani dovršava pretvorba. Cijepanje jedne vodikove veze je ovisan proces budući da se potrebna energija mijenja ovisno o temperaturi, tlaku i okolnom okruženju. U hidrofobnom nanokanalu predviđa se da se proton kreće prema drugačijem modelu, poznatom kao model „*Zundel* u *Zundel*” (Z–Z), što se može vidjeti na slici 16b. U njemu protoni učinkovitije skaču između susjednih mjesta zbog smanjene reorijentacije nositelja protona i energije međupretvorbe. Ovaj model bi mogao igrati važnu ulogu u učinkovitom prijenosu protona u hidrofobnim nanokanalima bioloških membranskih sustava.³⁷

U protonskoj vodljivosti u materijalima, mehanizam vozila i Grotthusov mehanizam nisu neovisni i mogu kooperativno doprinosti vodljivosti.



Slika 16. Shematski prikaz elementarnog procesa prijenosa protona Grotthusovim mehanizmom: (a) tipa E-Z-E i (b) tipa Z-Z.³⁷

Iz energije aktivacije (E_a) protonske vodljivosti moguće je saznati koji je mehanizam dominantan. Kada mehanizam vozila pretežito doprinosi protonskoj vodljivosti vrijednost aktivacijske energije iznosi $E_a > 0,4$ eV, budući da prijenos velikih ionskih vrsta zahtjeva relativno veliku energiju. Za Grotthusov mehanizam potrebna je manja energija, $E_a < 0,4$ eV, jer cijepanje vodikove veze i istodobna strukturna reorganizacija oksonijevog iona treba energiju od $\approx 0,2$ eV.^{4,34,37,38}

Amonijak je medij koji također može voditi protone budući da ima molekularni sastav koji je najbliži vodi, točnije tri proton-donorska mjesta i jedno proton-akceptorsko mjesto s tetraedarskom geometrijom. Također stvara degenerirano konjugirani kiselo-bazni sustav ($\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$) i ima malu molekularnu veličinu (kinetički promjer 2,60 Å). Amonijak je lako dostupan jer se može lako ukapljiti, a infrastrukture za tehnologiju NH_3 , kao što su sustavi proizvodnje, skladištenja i transporta, dobro su razvijene. Međutim, korozivnost plinovite faze NH_3 je nedostatak za upotrebu kao vodljivog medija. Stoga se protonska vodljivost s pomoću NH_3 obično ispituje ispod točke vrelišta (< 240 K), te su za praktičnu

upotrebu NH_3 kao vodljivog medija potrebni učinkoviti i robusni adsorbensi kao predložak za inkapsulaciju (ugrađivanje) NH_3 .³⁴

2.2.2. Strategija dizajna protonski vodljivih metaloorganskih materijala

2.2.2.1. Osnovni principi protonske vodljivosti

Kombinacija velike koncentracije protona i njihove dobre pokretljivosti je bitna za postizanje visoke protonske vodljivosti. Kako bi se povećala koncentracija protona u metaloorganskim spojevima treba razmatrati dizajn izvora protona odnosno nositelja protona, bilo preko kiselog dijela mreže ili kiselim molekulama gosta unutar pora.³⁷ Veći broj nositelja naboja, veća entropija kretanja i niža energija aktivacije preduvjeti su za povećanje protonske vodljivosti materijala. Entropija kretanja i energija aktivacije su pod velikim utjecajem oblika i okoline puta protonske vodljivosti. Pokretljivost molekula gosta u pori veća je kod 3D mreže nego kod 2D ili 1D struktura, budući da je manja frekvencija sudara između molekule gosta i zidova pore. Stoga, za vodljivost mehanizmom vozila, 3D porozna mreža je medij koji se smatra boljim vodičem. Međutim, to nije nužno slučaj i za Grotthusov mehanizam protonske vodljivosti. U ovom mehanizmu proces skakanja protona uključuje cijepanje i formiranje vodikovih veza i reorijentacija nositelja protona. U tim procesima, pokretljivost protona ili njegovih nositelja je pod velikim utjecajem okoline, pore i strukture mreže vodikovih veza. Nadalje, kao što je gore navedeno, učinak nano-ograničenja može postati očitiji u porama malih dimenzija, što dovodi do poboljšane pokretljivosti naboja. Posljedično, dobar put provođenja protona nije nužno 3D struktura. Zapravo, vrlo pokretna molekula vode se također može naći na površini sloja 2D strukture ili hidrofobnom 1D nano-kanalu.³⁷

2.2.2.2. Izvori protona

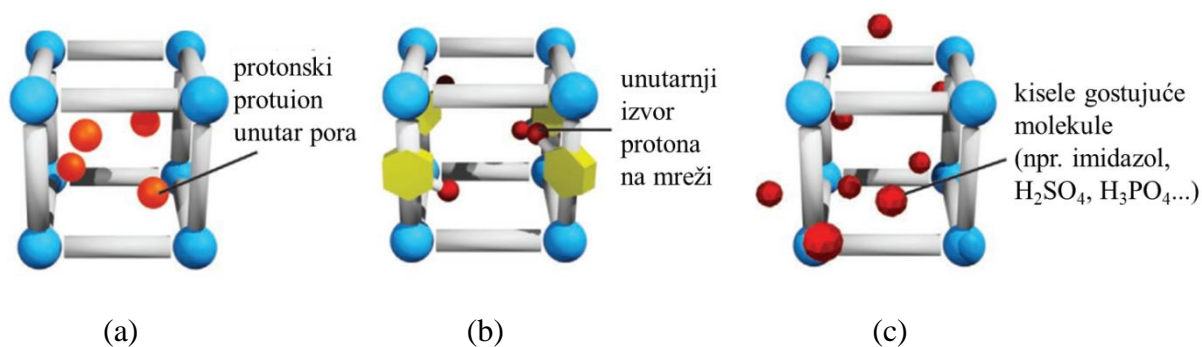
U većini slučajeva, u vodljivim metaloorganskim sustavima, proton se kreće kroz mrežu vodikovih veza koja nastaje između spoja i molekula gosta. Stoga je dizajn takvih sustava usmjeren na učinkovito stvaranje vodikove veze i povećanje pokretljivih protona. Postojanje pokretljivih izvora protona ključno je za postizanje protonske vodljivosti. Ovisno o prirodi izvora protona, vodljivi materijali mogu se podijeliti u tri vrste (slika 17):

Tip I: Uvođenje protonskih protuiona. Protonski protuioni kao što su oksonijev (H_3O^+), amonijev [NH_4^+ , $(\text{CH}_3)\text{NH}_3^+$, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$] ili hidrogen sulfat (HSO_4^-) su uključeni tijekom sinteze metaloorganskih spojeva ili putem postsintetske protuionske izmjene,

stvarajući nabijene mreže. Protonski protuioni tvore vodikove veze s gostujućom vodom ili samom mrežom, što dovodi do kontinuirane vodikove mreže za učinkovito provođenje protona.³⁷

Tip II: Unutarnji (intrinzični) izvori protona. U ovom tipu, kisele skupine na ligandu ili koordinirane protone molekule na metalnim centrima [H_2O , $(\text{CH}_3)\text{OH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OH}$, ili imidazol] su izvori protona. Nadalje, kisele skupine poput nekoordiniranih funkcijskih skupina u organskim ligandima (npr. $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$ i $-\text{PO}_3\text{H}_2$) mogu biti unutarnji izvori protona. Ugradnja takve kisele skupine postiže se pomoću dvije vrste procesa, tj. korištenjem unaprijed dizajniranih komponenti ili postsintetskom modifikacijom. Osim toga, protonski ligandi, kao što su hidroksilne i aminske skupine, koji su koordinirani na metalne centre, također se mogu smatrati izvorima protona.³⁷

Tip III: Gostujuća molekula kiseline u porama. Uključivanje molekula kiselina poput sulfonske kiseline, fosforne kiseline, klorovodične kiseline ili polioksometalata (POMs), predstavlja najjednostavniju metodu dobivanja protonski vodljivih metaloorganskih materijala. Kod ovakvih sustava vrlo je važna visoka kemijska stabilnost zbog činjenice da kisele gostujuće molekule mogu narušiti strukturu metaloorganskog materijala.³⁷



Slika 17. Strategije uvođenja izvora protona u metaloorganske materijale: (a) **Tip I:** protuioni smješteni u porama; (b) **Tip II:** Unutarnji izvori protona, kao što su kisele funkcijske skupine organskog liganda ili koordinirane protone molekule na metalnim centrima; i (c) **Tip III:** kisele organske molekule ili neutralne hlapljive kiseline u porama.³⁷

Uvođenje defekata u strukturu također je koristan pristup za povećanje protone vodljivosti. Ovisno o prirodi mjesta defekta, njegovo uvođenje može se također svrstati u gore navedenu klasifikaciju. Također treba napomenuti da neki dobri vodiči mogu sadržavati više različitih vrsta izvora protona u isto vrijeme.³⁷

2.2.2.3. Putevi prijenosa protona

Formiranje kontinuiranih puteva prijenosa protona bitno je za postizanje dobre protonske vodljivosti. Međutim, ne postoji opća strategija dizajniranja dobrog puta protonske vodljivosti budući da je teško planirati izgradnju optimalne mreže vodikovih veza u strukturama. Razni čimbenici, kao što su veličina pora, gostujuće molekulske/ionske vrste, protuioni i reakcijski uvjeti doprinose formiranju mreža vodikovih veza.

Površinska kemija metaloorganskih materijala posebno je važna u kontroliranju struktura i pokretljivosti protonskih gostujućih molekula unutar materijala. Također su od velike važnosti udaljenosti i jačina vezivanja između mjesta nositelja protona. Valja napomenuti da vrijednost pKa mjesta nositelja protona treba biti u srednjem rasponu. Mjesta s preniskim pKa-vrijednostima ne mogu učinkovito prihvatiti protone, dok ona s previsokim pKa-vrijednostima ne mogu otpustiti protone.³⁷

U mnogim je slučajevima hidrofilna mreža metaloorganskih protonskih vodiča prednost za postizanje velike protonske vodljivosti. Hidrofilne mreže mogu surađivati ili sudjelovati u formiranju kontinuirane mreže vodikovih veza gostujuće molekule (npr. molekule vode), što često dovodi do veće protonske vodljivosti u takvim sustavima.³⁷

Međutim, u nekim posebnim slučajevima, hidrofobnost pora je prednost, i to u posebno kada se prijenos protona događa samo među gostima u metaloorganskim materijalima. U ovom slučaju, hidrofobnost može rezultirati ubrzanjem nositelja protona zbog slabije interakcije domaćin-gost. Veća pokretljivost ovih gostujućih molekula unutar hidrofobnih struktura trebala bi dovesti do povećanja prijenosa protona kod mehanizma vozila, kao i učinkovitu reorijentaciju nositelja protona u procesu Grotthusovog tipa. Iako se važnost hidrofobnosti često zanemaruje, ona može igrati vitalnu ulogu u stvaranju visoke funkcionalnosti, kakva se može pronaći u biološkim sustavima poput akvaporina i protonskih pumpi.³⁷

Protonski vodiči u čvrstom stanju pokazuju veću vodljivost pri sobnoj temperaturi u odnosu na čvrste materijale s pokretljivim ionima, na primjer Li^+ ili Na^+ , jer vodikove veze u protonskim vodičima imaju kovalentni karakter i manji je naboj protona, što rezultira smanjenjem Coulombovog potencijala i niskom energijskom barijerom za prijenos protona.³⁴

2.2.3. Protonska vodljivost (oksalatnih) koordinacijskih spojeva

Kemijom građevnih blokova u kojoj se tris(oksalato)metalatni anion, $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$, koristi kao ligand prema drugom metalnom ionu uz različite templatne katione do sada su priređene različite homo- i heterometalne 2D i 3D oksalatne mreže opće formule $[M_a^{II/III}M_b^{I/II}(C_2O_4)]_n^{2n-/n-}$. Ovisno o prirodi premoštenih metalnih iona takve mreže mogu pokazivati fero-, antifero- ili ferimagnetsko uređenje te zanimljiva električna svojstva. Topologija ove vrste spojeva je pod utjecajem templatnog protuiona, a kombiniranjem intrinzičnih svojstava oksalatne mreže, dodatne funkcionalnosti odabrane molekule gosta odnosno kationa, mogu se dobiti vrlo zanimljivi multifunkcionalni koordinirani sustavi.^{2,3,19,20,39,40,41,42,43}

Poznato je da se prijenos protona događa duž mreže vodikovih veza. Stoga je konstrukcija ovakvih mreža za učinkovit prijenos protona važna kod istraživanja protonskih vodiča te je opsežno proučavana. Zbog širokog spektra različitih strukturnih uređenja, koordinacijski spojevi su se pokazali obećavajućim sustavima za dizajn ovih vrsta mreža. Nažalost, teško je izravno predvidjeti odnos između strukturne promjene protonskog vodljivog puta i protonske vodljivosti.^{4,37}

Protonski vodljivi materijali moraju imati dobru kemijsku otpornost, i na utjecaj vlage i na temperaturu. Općenito oksalatni sustavi imaju pravilne strukture i stabilne mreže. Atomi kisika oksalatne skupine mogu konstruirati složene mreže vodikovih veza s vodom, koje su više nego pogodne za provođenje protona. Iako 2D i 3D oksalatni koordinacijski polimeri najčešće pokazuju veliku protonsku vodljivost,^{21,22,44–53} strukture niže dimenzionalnosti mogu pokazivati jednako dobra svojstva protonske vodljivosti preko lanaca vodikovih veza, budući da šupljine mogu biti korisne za skakanje protona.⁴

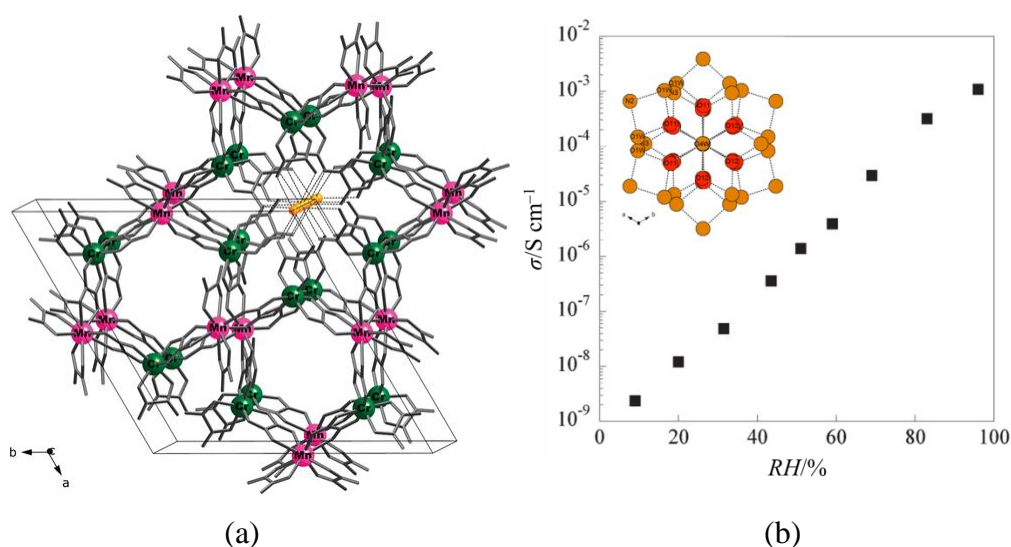
2.2.3.1. Trodimenzijski koordinacijski polimeri

Anionske 3D oksalatne mreže s originalnom topologijom i omjerom iona Mn^{2+} i Cr^{3+} pokazuju fero- i antiferomagnetsko dalekosežno uređenje, dok prisutnost molekula vode ili amonijaka unutar kanala omogućuje protonsku vodljivost ovih spojeva.^{21,22,51}

Ljubičasti kristali 3D heterometalnog koordinacijskog polimera $\{(NH_4)_4[MnCr_2(C_2O_4)_6] \cdot 4H_2O\}_n$ sa strukturom β -kvarca (slika 18a) priređeni su sporom tekućinskom difuzijom etanola u vodenu otopinu koja sadrži $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ i $(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ u omjeru 1:2. Opaženo dalekosežno feromagnetsko uređenje pri

niskim temperaturama (3 K) je posljedica feromagnetskog sprezanja između visokospinskih iona Mn^{2+} i Cr^{3+} preko oksalatnog mosta u anionskoj oksalatnoj mreži. Na slici 18a može se vidjeti kako dvije oksalatne grupe građevnog bloka tris(oksalato)kromata(III) premošćuju ione kroma(III) i mangana(II) bis(didentatno). Svaki ion mangana(II) nalazi se na sjecištu triju osi C_2 zbog čega je oksalatnim mostom povezan s četiri kroma(III). Amonijevi ioni se nalaze u šupljinama mreže.²¹

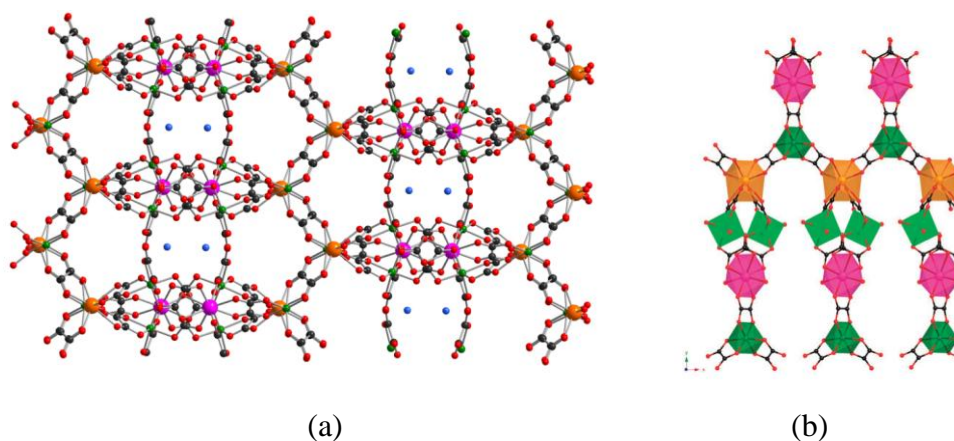
Protuioni i molekule gosta, smješteni oko oksalatne mreže i u kanalima strukture, uzrokuju visoku protonsku vodljivost pri sobnoj temperaturi. S povećanjem relativne vlažnosti, vrijednost provodnosti raste za 5 redova veličine, od $2,4 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ pri 9 % relativne vlažnosti, RH (*engl.* relative humidity) do $1,1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ pri 96 % RH (slika 18b). Za pretpostaviti je da neprekinuta mreža vodikovih veza kojeg čine i vanjske molekule gosta i središnje molekule vode predstavlja pogodan put za prijenos protona.²¹



Slika 18. (a) Anionska 3D mreža spoja $\{(\text{NH}_4)_4[\text{MnCr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$; Atomi metala prikazani su kuglicama; Cr zelenima, a Mn ljubičastima. Gostujuće molekule vode, prikazane narančastom bojom, smještene su u kanalima koje izgrađuju terminalni oksalatni ligandi. (b) krivulja ovisnosti provodnost (σ) o relativnoj vlažnosti (RH) pri 295 K; Umetak: detaljni prikaz fragmenta vodikovih veza između nositelja protona (amonijevi ioni i voda) i atoma kisika nepremošćujućih oksalatnih skupina. Slobodne molekule vode i amonijevi kationi prikazani su narančasto, a atomi karbonilnih kisika crvenom bojom.²¹

Jedinstvena topologija heterometalnog 3D oksalatnog koordinacijskog spoja formule $\{(\text{NH}_4)_5[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Cr}^{\text{III}}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_9] \cdot 10\text{H}_2\text{O}\}_n$ dovodi do antiferomagnetskog uređenja dugog dosega, dok njezini gosti uzrokuju protonsku vodljivost koja ovisi o vlažnosti. Spoj je iskristalizirao kada se metanolna otopina koja sadrži $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ u omjeru 1:1

nadslojila smjesom $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CHCl}_3$. Struktura prikazana na slici 19a sastoji se od anionske 3D mreže sa šupljinama ispunjenima amonijevim kationima i molekulama vode. Unutar mreže, dva su neovisna iona kroma(III), svaki koordiniran s tri oksalatna liganda. Nadalje, u jediničnoj ćeliji postoje i dvije vrste iona mangana(II), koji su koordinirani s osam atoma kisika. Atom Mn1 je koordiniran s dva atoma kisika različitih didentatno-monodentatnih oksalatnih liganada, te sa šest atoma triju bis(didentatnih) liganada. Zahvaljujući mješovitim načinima premošćivanja, Mn1 je premošten s pet iona kroma(III). Atom Mn2 je okružen s četiri bis(didentatna) oksalatna liganda, odnosno premošten je s četiri iona kroma(III). Anionsku mrežu presijecaju dvije vrste kanala, u kojima se nalazi po jedan amonijev kation vezan vodikovim vezama s kisikom nepremošćujućeg oksalata. (slika 19b).²²

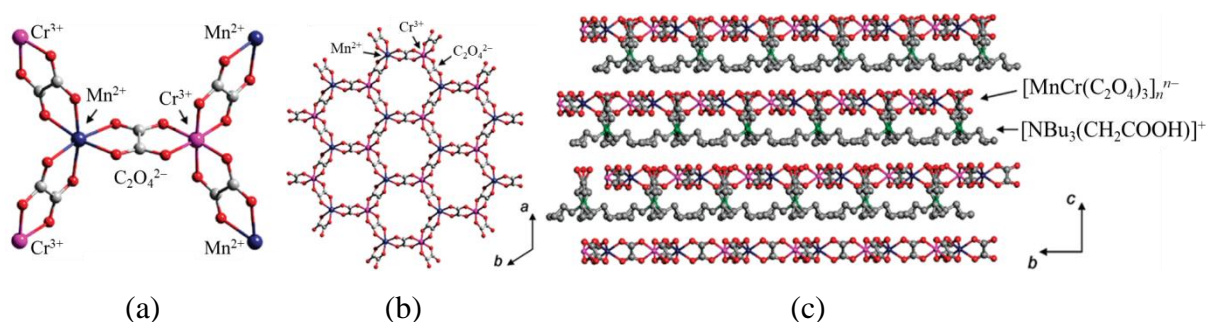


Slika 19. (a) Struktura koordinacijskog polimera $\{(\text{NH}_4)_5[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Cr}^{\text{III}}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_9] \cdot 10\text{H}_2\text{O}\}_n$ u kojoj su amonijevi ioni (plave kuglice) smješteni u šupljinama mreže; (b) prikaz dimetalne anionske mreže (atomi Mn1 su prikazani ružičastom bojom, atomi Mn2 narančastom, atomi Cr1 svijetlo zelenom, a atomi Cr2 tamno zelenom bojom).²²

S povećanjem relativne vlažnosti, raste provodnost za više od 5 redova veličine i pri 74 % RH ona iznosi $\sigma = 7,1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. Vrijednost od 74 % RH je maksimum pri kojoj se može mjeriti vodljivost, budući da se pri uvjetima veće vlažnosti kristali počinju otapati što sprječava daljnje mjerenje. Kada se relativna vlažnost smanji, vrijednost σ dramatično se smanji za pet redova veličine, do $9,1 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ pri 9,5 % RH. U usporedbi s prethodno opisanom te vrlo sličnom 3D oksalatnom mrežom, ovaj spoj pokazuje veću vodljivost pri usporedivim vrijednostima RH. Ovo povećanje može se objasniti većim presjekom kanala u usporedbi sa spojem strukture β -kvarca.¹⁶ S druge strane, ova poboljšana dostupnost molekula vode također može objasniti otapanje spoja pri visokim vrijednostima RH.²²

2.2.3.2. Dvodimenzijski koordinacijski polimeri

U 2D oksalatnim spojevima $\{[\text{NR}_3(\text{CH}_2\text{COOH})][\text{MCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}\}_n$ [R-MCr; M = Fe^{2+} , Mn^{2+} ; R = Me (metil), Et (etil), or Bu (*n*-butil)] koji sadrže slojeve u obliku saća te kationske komponente koje nose karboksilnu skupinu (slike 20a i b) protonska vodljivost raste s povećanjem hidrofilnosti kationa odnosno smanjenjem veličine kationa.⁴⁴ Ovi spojevi koji također pokazuju i feromagnetsko uređenje, priređeni su reakcijom građevnog bloka $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ili $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ s $\{\text{NR}_3(\text{CH}_2\text{COOH})\}\text{Br}$ u metanolu. Slojevi anionskih mreža i kationske komponente slažu se naizmjenično (slika 20c), a udaljenost između slojeva je od 7 do 9 Å ovisno o veličini kationa, što je dovoljno za uzlazak nekoliko molekula vode. Ugradnjom različitih vrsta amonijevih kationa podešavana je hidrofilnost spojeva; naime, manji kationi su se pokazali hidrofilniji od većih amonijevih kationa, a protonska vodljivost povećavala se povećanjem hidrofilnosti.⁴⁴

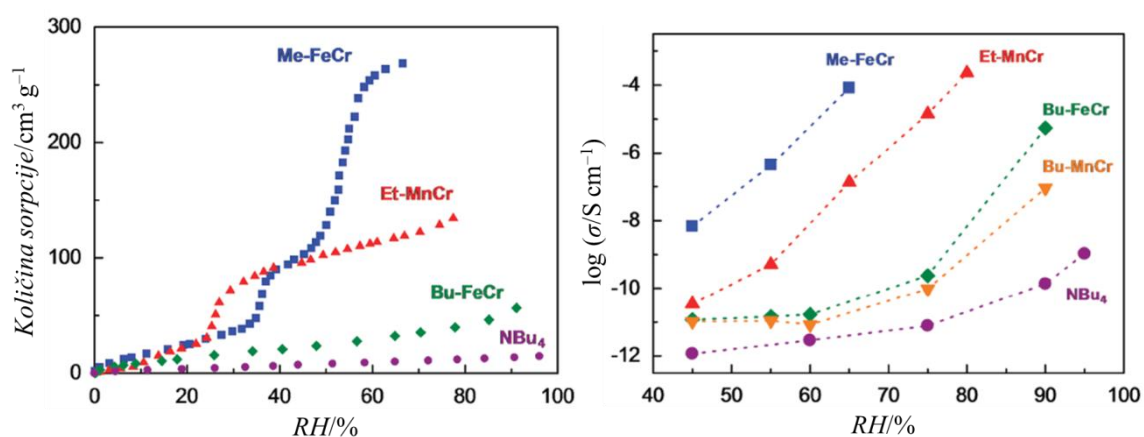


Slika 20. Kristalna struktura spoja $\{\text{NBu}_3(\text{COOH})\}[\text{MnCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n$: (a) koordinacijska geometrija iona Mn^{2+} i Cr^{3+} , (b) struktura slojeva u oblika saća i (c) slaganja duž slojeva.⁴⁴

Hidrofilnost i sposobnost uključivanja molekula vode izmjerene su apsorpcijskim izotermama (slika 21a). Ovisno u vrsti alkilne skupine na kationu spojevi različito adsorbiraju molekule vode. Spojevi Me-FeCr i Et-MnCr adsorbiraju vodu već ispod 60 % RH, dok Bu-FeCr puno slabije i postupno adsorbira vodu, čak i pri visokim relativnim vlažnostima. Pokazalo se da spoj sa hidrofobnijim kationom NBu_4 slične veličine kao $\{\text{NBu}_3(\text{CH}_2\text{COOH})\}^+$, slabo adsorbira vode, što ukazuje na to da karboksilna skupina također utječe na hidrofilnost koordinacijskih polimera. Karboksilne kiseline i molekule vode kao nositelji protona, doprinose visokom stupnju protonske vodljivosti kod ovih spojeva.⁴⁴

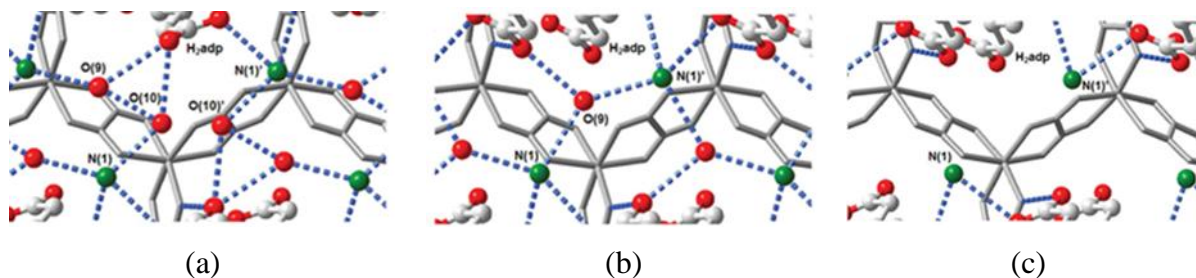
Visoka protonska vodljivost opaža se u slučaju hidrofilnijih spojeva, pod istim uvjetima vlažnosti zbog razlike u sadržaju vode, a smanjenje veličine alkilnih skupina pridonosi povećanju hidrofilnosti, ali i kapacitetu za gostujuće molekule vode u međuslojnim

prostorima. Stoga sustav Me-FeCr kao najhidrofilniji koordinacijski polimer pokazuje visoku protonsku vodljivost čak i pri niskoj vlažnosti, a osobito pri maksimumu vrijednost od 65 % RH gdje je provodnost iznosila $0,8 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. Pri najvećoj dopuštenoj vlažnosti kod spojeva s većim kationom Et-MnCr, Bu-FeCr i Bu-MnCr protonska provodnost iznosila je 2×10^{-4} (80 % RH), 5×10^{-6} (90 % RH) i $0,9 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ (90 % RH), dok je pri niskoj vlažnosti iznosila 1×10^{-7} (65 % RH), 2×10^{-11} (60 % RH) i $0,8 \times 10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$ (60 % RH) (slika 21b).⁴⁴



Slika 21. 2D koordinacijski polimeri R-MCr: (a) izoterme adsorpcije vodene pare pri 298 K, (b) ovisnost provodnosti o relativnoj vlažnosti (RH) pri 298 K.⁴⁴

Hidratacija povećava koncentraciju mobilnih protona i stvara protonski vodljivi put kroz vodikovu vezu. Na slikama 22a, b i c prikazane su mreže vodikovih veza u protonski vodljivim 2D anionskim oksalatnim koordinacijskim polimerima cinka(II) u ovisnosti o broju kristalnih voda u strukturi. Kod potpuno hidratiziranog uzorka, $\{(\text{NH}_4)_2(\text{H}_2\text{adp})[\text{Zn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (H_2adp = adipinska kiselina) provodnost iznosi $0,8 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ pri 298 K i 98 % RH, a kod dihidrata ona je $7 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$; anhidrat pokazuje provodnost od svega $2,2 \times 10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$ pri istim uvjetima. Općenito se može reći da više vodikovih veza u strukturi omogućava učinkovitiji prijenos naboja. Razjasniti odnos između strukture spojeva i njihove protonske vodljivost je izazov jer osim promjene broja kristalnih voda dolazi do nastajanja različitih solvatomorfa. Dihidrat i anhidrat kristaliziraju u monoklinskoj $P2_1/c$ prostornoj grupi, dok trihidrat kristalizira u trinklinskoj $P\bar{1}$. Solvatomorfe karakterizira promjena orijentacije molekula H_2adp , što je uzrok različitoj gustoći vodikovih veza.^{49,50}



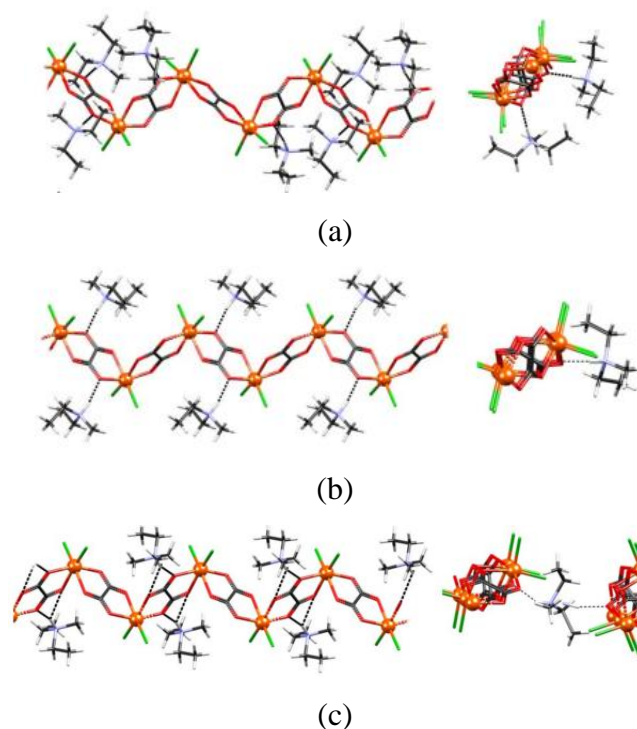
Slika 22. Prikaz dijela vodikove mreže u spojevima: (a) $\{(\text{NH}_4)_2(\text{adp})[\text{Zn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$, (b) $\{(\text{NH}_4)_2(\text{adp})[\text{Zn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ i (c) $\{(\text{NH}_4)_2(\text{adp})[\text{Zn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\}_n$.⁴⁹

Visoka protonska vodljivost trihidrata pripisuje se vodikovim vezama između protuiona NH_4^+ , organske molekule adipinske kiseline (H_2adp), kristalnih molekula vode i gostujuće molekule vode. Uloga iona NH_4^+ u formiranju učinkovitih mreža vodikovih veza s oksalatnim mostovima, istražena je izmjenom amonijevih iona, koji su uobičajeni nositelji protona, s ionima kalija koji ne sudjeluju u stvaranju vodikovih veza, uz zadržavanje 2D slojevitosti. U uvjetima 98 % RH i 298 K, koordinacijski spoj s ionima K^+ pokazao je provodnost od $1,2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, što je oko dva reda veličine niže od izvornog spoja s NH_4^+ .^{49,50}

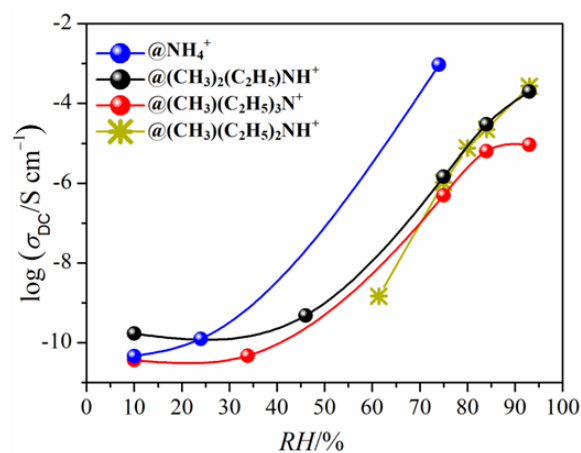
Iako veliku protonsku vodljivost pokazuju uglavnom 2D i 3D oksalatni sustavi, postoje primjeri u kojima spojevi s odgovarajućim nositeljima protona i 1D uređenjem⁵⁴ ili čak oni mononuklearni, također pokazuju veliku vodljivost putem mreža vodikovih veza, budući da mali prazni prostor može pogodovati prijenosu protona.

2.2.3.3. Jednodimenzijski koordinacijski polimeri

Na slici 23 je prikazan 1D koordinacijski polimer željeza(III) $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{FeCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]\}_n$, koji nije priređen pristupom kemije građevnih blokova. Ovaj spoj građen je od oksalatnih anionskih *cik-cak* lanaca $[\text{FeCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]_n^{2-}$ i proton donorskih dietilmetil-amonijevih kationa $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)\text{NH}^+$. Spoj pokazuje izvanredna svojstva osjetljivosti na vlažnost i vrlo visoku provodnost (slika 24) pri sobnoj temperaturi ($2,70 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$; 93 % RH) a nezavisni lanci iona željeza (III) premošteni oksalatnim skupinama pokazuju antiferomagnetsko uređenje. Zanimljivo, proučavani koordinacijski polimer pokazuje dva reverzibilna fazna prijelaza: iz visokotemperaturne faze HT u srednjetemperaturnu fazu MT pri $T \sim 213 \text{ K}$ i iz srednjetemperaturne faze MT u niskotemperaturnu fazu LT pri $T \sim 120 \text{ K}$.⁵⁵



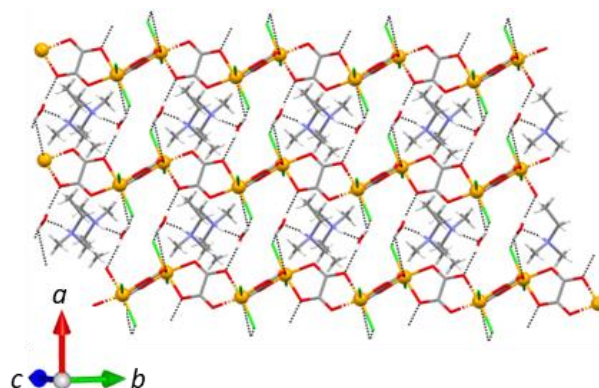
Slika 23. Tri polimorfa 1D koordinacijskog polimera $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{FeCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]\}_n$: (a) LT (120 K) (b) MT (213 K) i (c) HT (298 K).⁵⁵ Korišteno uz dozvolu iz ref. 55 (<https://doi.org/10.3390/ma14195543>): <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/> (pristupano 20. 09. 2024.).



Slika 24. Ovisnost provodnosti o relativnoj vlažnosti (RH) za spojeve $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{FeCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{FeCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]\}_n$ i $\{[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_3][\text{FeCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]\}_n$ pri sobnoj temperaturi.^{55,56}

Gotovo identičnu provodnost od $2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ pri sobnoj temperature i 84 % RH (slika 24) pokazuje spoj $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{FeCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, koji je strukturno vrlo sličan

prethodno opisanom spoju željeza(III) (slika 25). Nedostatak jedne metilenske skupine u kationu, te posljedično prisutnost jedne kristalne molekule vode nemaju značajan utjecaj na protonsku vodljivost, a osim toga je i spriječen fazni prijelaz zbog postojanja dodatnih vodikovih veza.⁵⁶



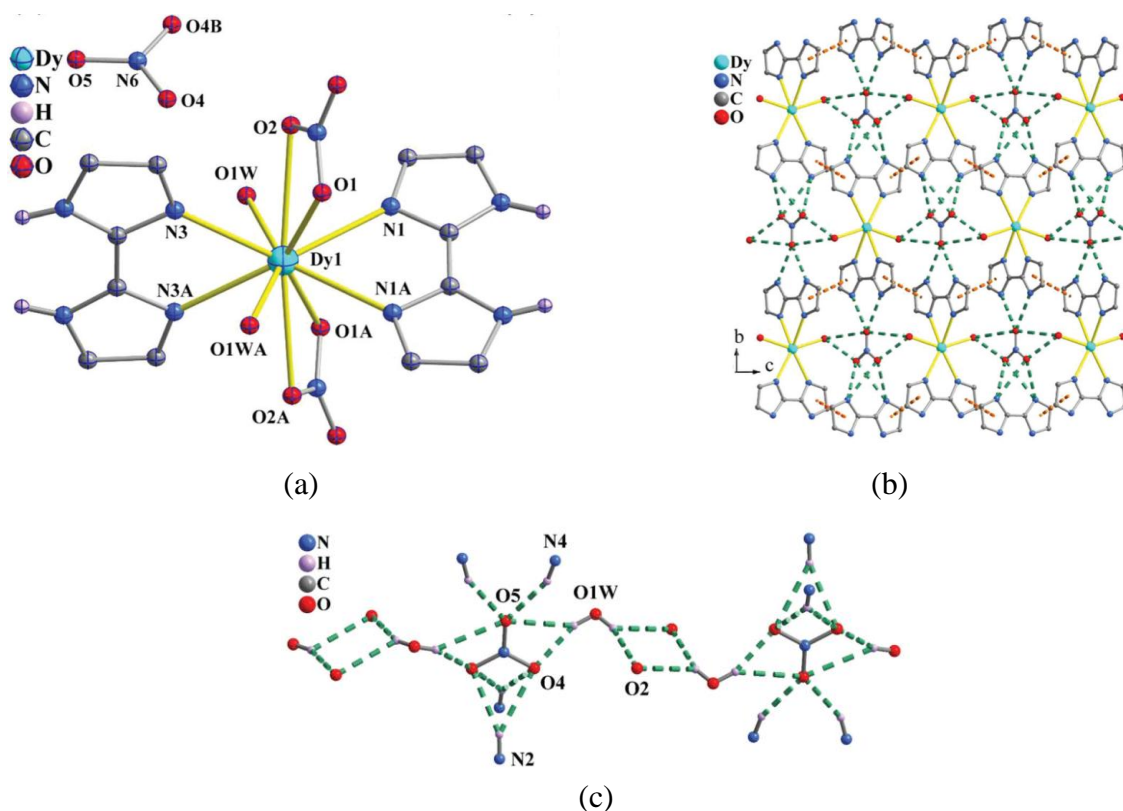
Slika 25. Kristalno pakiranje spoja $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{FeCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ s naznačenim vodikovim vezama (isprekidane crne crte).⁵⁶ Korišteno uz dozvolu ref. 56 (<https://doi.org/10.1039/d3ce01267k>): <https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/> (pristupano 20. 09. 2024.).

Protonska vodljivost pri sobnoj temperaturi izrazito je visoka za ova dva opisana spoja te sugerira da alkil-amonijevi kationi, koji su samo vodikovim vezama povezani s 1D koordinacijskim polimerom, mogu olakšati prijenos protona. Snažno povećanje vodljivosti s povećanjem relativne vlažnosti ukazuje da gostujuće molekule vode ne služe samo kao mediji za ugađanje koncentracije protona nego sudjeluju u konstrukciji učinkovitih provodnih putova za protone stvaranjem kontinuirane mreže vodikovih veza.⁵⁶ Dobiveni rezultati su u skladu s onima dobivenim za spoj $\{[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_3][\text{FeCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]\}_n$ koji sadrži trietilmetilamonijeve katione koji ne nose proton (ne postoje vodikove veze $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ ili $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ između aniona i kationa) te pokazuje najnižu provodnost (slika 24). Ovakvi rezultati mogu se objasniti manjim afinitetom za vodu te se može zaključiti da se hidrofilnost kationskih vrsta R_3NH^+ smanjuje s povećanjem njihove veličine, robusnosti.⁵⁶

2.2.3.4. Mononuklearni kompleksi

Mononuklearni spoj $[\text{Dy}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)$ (H_2bim = 2,2'-biimidazol) čija je struktura prikazana na slici 26 pokazuje visoku provodnost od $1,16 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ pri 35 °C i 100 % RH. Spoj pokazuje svojstvo jednomolekulskog magneta (*engl.* single molecular magnet). Ion disprozija(III) je koordiniran s četiri dušikova atoma iz dvije molekule H_2bim , četiri kisikova atoma iz dva koordinirana nitrata te dva kisikova atoma iz dvije koordinirane

molekule vode, što se može vidjeti na slici 26a. Aromatsko slaganje i veliki broj vodikovih veza igraju važnu ulogu u kristalnom pakiranju i stabilizaciji strukture. Četiri susjedna mononuklearna kationa $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{bim})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]^+$ povezani su vodikovim vezama između molekula H_2bim , koordiniranih molekula vode i nekoordiniranih nitratnih skupina, stvarajući 2D supramolekulske slojeve duž ravnine ac (slika 26b), koji su povezani vodikovim vezama u 3D supramolekulsku mrežu.⁵⁷

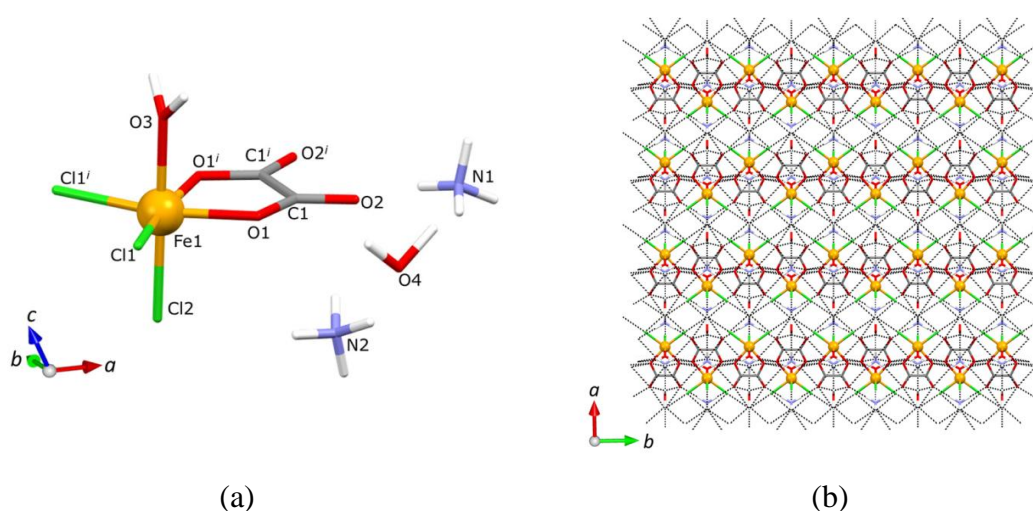


Slika 26. (a) Kristalna struktura mononuklearnog spoja $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{bim})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)$ ($\text{H}_2\text{bim} = 2,2'$ -biimidazol); (b) 2D supramolekulski sloj nastao vodikovim vezama (zelene isprekidane crte) i π -interakcijama (narančasto isprekidane crte) duž osi a (koordinirani nitratni anioni i H atomi izostavljeni su radi jasnoće); (c) 1D mreže vodikovih veza između molekula H_2bim , koordiniranih molekula vode i nitratnih iona.⁵⁷

Jednodimenzijaska mreža vodikovih veza u kojoj sudjeluju molekule H_2bim i koordinirane molekule vode kao donori, a nitratni ioni kao akseptori vodikovih veza, ima dominantnu ulogu u visokoj protonskoj vodljivosti ovog mononuklearnog kompleksa (slika 26c). Provodnost ovog spoja raste za 6 redova veličine kako se relativna vlažnost povećava s 20 % na 100 % RH pri 25 °C. Vrijednost aktivacijske energije, E_a , od 0,37 eV ukazuje na Grotthusov mehanizam odnosno dva procesa koja su uključena tijekom prijenosa protona:

skakanje protona i reorijentacija nositelja protona. Proton skače s nositelja na akceptor duž H-veze, a zatim se nositelj protona preorijentira prema drugom akceptoru. Dakle, broj protoniranih nositelja protona koji djeluju kao donori, broj neprotoniranih mjesta koja djeluju kao akceptori, i učinkovit put skoka protona u mreži vodikovih veza tri su ključna čimbenika koji određuju učinkovitost protonskog vodiča. Pokazalo se da mali nitratni anioni, koji su korisni za smanjenje prostornih prepreka, mogu biti blizu nositelja protona, tvoreći 1D lanac vodikovih veza što predstavlja učinkovit put za prijenos protona i uvelike poboljšava protonsku vodljivost.⁵⁷

Mononuklearni oksalatni spoj željeza(III) $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ građen od dva amonijeva kationa NH_4^+ , mononuklearnog aniona $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$ i kristalne molekule vode prikazan je na slici 27a. Atomi kisika oksalatne skupine, kloridni ioni, koordinirane i kristalne molekule vode te kationi NH_4^+ grade gustu 3D mrežu vodikovih veza od ukupno 11 simetrijski neovisnih vodikovih veza (slika 27b). Ioni NH_4^+ kao nositelji protona igraju bitnu ulogu u izgradnji mreže pogodne za prijenos protona. Vrijednost provodnosti ovog spoja povećava se s $4,59 \times 10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$ pri 10 % RH do vrlo visoke $2,17 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ pri 74 % RH. Molekule adsorbirane vode pomažu difuziju protona i služe kao posrednici kroz stvorenu 3D mrežu vodikovih veza, koja je odgovorna za tako visoku provodnost pri velikim vrijednostima RH.⁵⁶



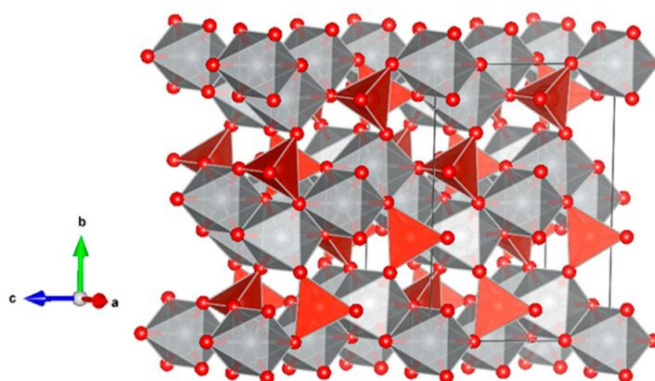
Slika 27. (a) Molekulska struktura mononuklearnog spoja $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$; (b) 3D-mreža vodikovih veza u kristalnom pakiranju gledano u smjeru $[100]$.⁵⁶ Korišteno uz dozvolu ref 56 (<https://doi.org/10.1039/d3ce01267k>): <https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/> (pristupano 20. 09. 2024.).

2.3. Mješoviti metalni oksidi

MMO su važna skupina naprednih materijala, zbog svoje stabilnosti, niske cijene, slabe toksičnosti, korisnih foto-fizikalnih svojstava i široke tehnološke primjene.^{6,58–60} Ovi oksidi su spojevi koji se sastoje od najmanje 3 elementa, odnosno 2 različita metalna kationa i aniona kisika, većinom su ternarni oksidi i prikazuju se općom formulom $A_xB_yO_z$. A i B su najčešće elementi prijelaznih metala kao što su Co, Ni, Zn, Mn, Cu, Fe ili Mo, koji mogu posjedovati višestruka oksidacijska stanja, što omogućava višestruke redoks reakcije. Ovisno o omjeru A/B/O, možemo ih svrstati u tri opće skupine; $A_3B_2O_8$, $ABO_{2/3/4}$ i AB_2O_4 , različitih kristalnih struktura, a time i različitih fizikalnih i kemijskih svojstava.⁶¹

2.3.1. Najčešći predstavnici mješovitih metalnih oksida

Predstavnici skupine $A_3B_2O_8$ su metalni ortovanadati (A = Ni, Co, itd., B = V), koji kristaliziraju u rompskoj $Cmca$ prostornoj grupi, u obliku Kagomeovih stuba. Tipičan predstavnik ove skupine je oksid $Ni_3V_2O_8$, u čijoj strukturi ioni Ni^{2+} zauzimaju oktaedarska mjesta, dok ioni V^{5+} ona tetraedarska (slika 28).^{61,62}

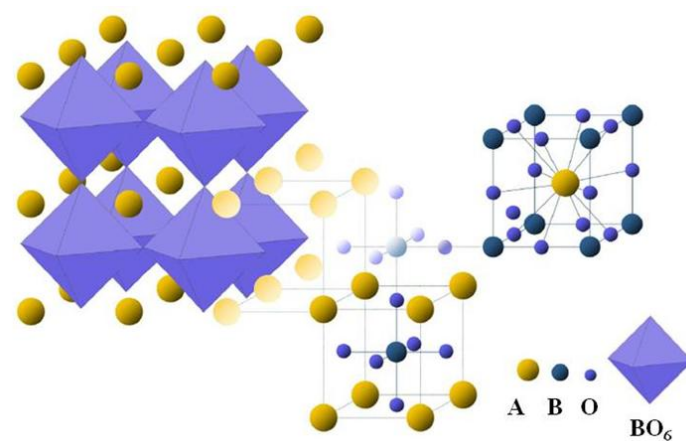


Slika 28. Kristalna struktura oksida $Ni_3V_2O_8$. Oktaedri NiO_6 su prikazani sivom, a tetraedri VO_4 crvenom bojom. Mali crveni kružići predstavljaju atome kisika.⁶² Korišteno uz dozvolu ref. 62 <https://doi.org/10.3390/cryst10100910>. <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/> (pristupano 20.09.2024.)

Oksidi tipa ABO_2 kristaliziraju po strukturnom tipu natrijevog klorida; na svim oktaedarskim mjestima nalaze se metali, a sva tetraedarska mjesta su prazna. Predstavnik ove grupe je oksid $NiCoO_2$, u kojem su ioni Ni^{2+} i Co^{2+} ugrađeni u sva oktaedarska mjesta (visokospinska stanja). Prazna tetraedarska mjesta u oksidu oblikuju 3D rešetku, koja je pogodna za ionske i elektronske prijelaze. Stoga ovaj spoj posjeduje manji energijski procijep (*engl.* band gap, E_g),

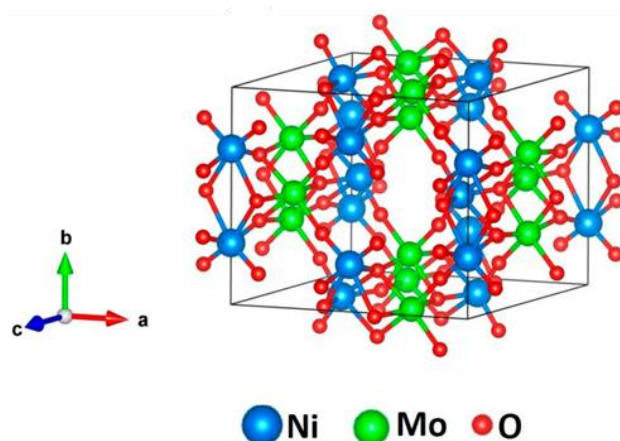
a time i veću električnu vodljivost od na primjer oksida NiCo_2O_4 koji ima ione Co^{3+} na oktaedarskim položajima (niskospinska i visokospinska stanja).⁶¹

Oksidi opće formule ABO_3 nazivaju se perovskitima (slika 29). Naziv su dobili po mineralu perovskitu, CaTiO_3 , koji je proučavan zbog fero-, piezo-, piroelektriciteta, magnetizma i elektrooptičkog efekta. Danas se perovskitni materijali uglavnom istražuju za pohranu energije. Natrij, kalij, olovo, litij i lantanoidi neki su od elemenata koji mogu zauzeti mjesto A perovskita, dok gotovo svi prijelazni metali mogu zauzeti mjesto B. Nadalje, kisik može biti supstituiran fluorom, klorom ili bromom.^{61,63} U idealnom obliku kristalna struktura kubičnog perovskita sastoji se od oktaedra $[\text{BO}_6]$ sa zajedničkim vrhovima i od kationa A koji zauzima dodekaedarske šupljine formirane od osam oktaedara. Odnosno, kation B zauzima središte kocke, a vrhove kocke zauzimaju kationi A, dok ioni kisika zauzimaju središta ploha kocke.⁶⁴



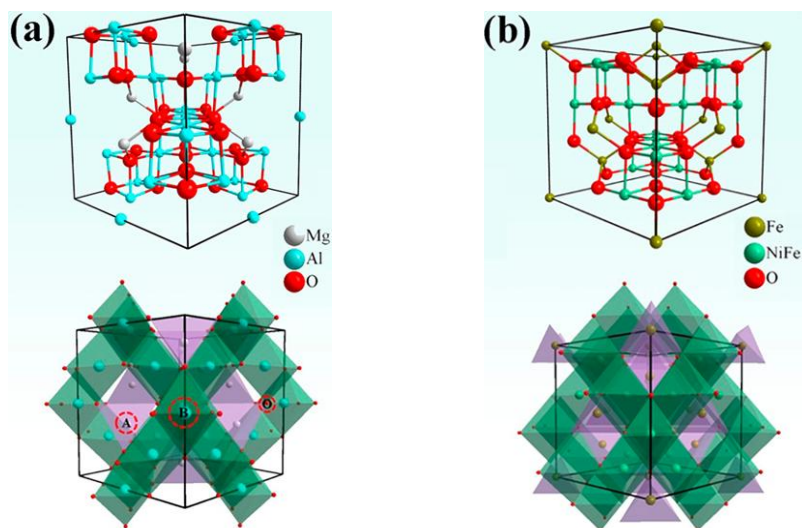
Slika 29. Prikaz idealne kubične strukture perovskita ABO_3 .⁶⁴

Kao predstavnika skupine ABO_4 ($A = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$, itd., $B = \text{Mo}, \text{W}$, itd.) može se navesti oksid NiMoO_4 (slika 30), koji se javlja u dvije kristalne faze: niskotemperaturnu $\alpha\text{-NiMoO}_4$, u kojoj ioni Mo^{6+} zauzimaju oktaedarske položaje i visokotemperaturnu $\beta\text{-NiMoO}_4$, u kojoj ioni Mo^{6+} zauzimaju tetraedarska mjesta. Reverzibilne redoks reakcije u oksidima tipa AMoO_4 temelje se na promjenama oksidacijskog stanja iona A, kao što su $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ u NiMoO_4 , $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ u CoMoO_4 i $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ u MnMoO_4 , u čemu posreduju ioni OH^- iz alkalnog elektrolita.^{61,65}

Slika 30. Kristalna struktura spoja α -NiMoO₄.⁶⁵

Važnu skupinu funkcionalnih materijala predstavljaju metalni oksidi iz skupine spinela, opće formule AB_2O_4 . Zbog svojih kemijskih, električnih, magnetskih i mehaničkih svojstava imaju širok raspon potencijalne primjene od sustava pohrane i pretvorbe energije, do magnetskih, elektroničkih materijala te u katalizi. Spinelna struktura sastoji se od plošno centrirane kubične rešetke aniona, dvovalentnih kationa A^{2+} koji zauzimaju tetraedarske šupljine i trovalentnih kationa B^{3+} koji zauzimaju oktaedarske šupljine. Ako se radi o normalnim spinelima, 1/8 tetraedarskih šupljina popunjena je kationima A^{2+} (8 A^{2+} kationa), dok su kationi B^{3+} raspoređeni na 1/2 svih oktaedarskih mjesta (16 B^{3+} kationa). Kationi manjeg polumjera češće zauzimaju mjesta A, dok kationi većeg polumjera mjesta B.^{58,66,67}

U nekim se vrstama spinela mogu uočiti različiti rasporedi kationa što znači da se kationi A i B mogu rasporediti na tetraedarska odnosno oktaedarska mjesta u različitim omjerima. Ovisno o raspodjeli kationa, spineli se mogu podijeliti na normalne i inverzne spinele. Normalna struktura spinela može se prikazati formulom: ${}^{\text{tet}}[A^{\text{II}}]_{\text{okt}}[B^{\text{III}}]_2O_4$, dok je inverzna struktura spinela predstavljena formulom ${}^{\text{tet}}[B^{\text{III}}]_{\text{okt}}[A^{\text{II}}]_{\text{okt}}[B^{\text{III}}]O_4$. U normalnom spinelu, što se može vidjeti na primjeru oksida $MgAl_2O_4$ (slika 31a), kationi Mg^{2+} zauzimaju tetraedarska mjesta dok oni Al^{3+} zauzimaju oktaedarska mjesta. U inverznom spinelu, kao što je oksid $NiFe_2O_4$ (slika 31b), polovica kationa Fe^{3+} zauzima tetraedarske položaje dok ioni Ni^{2+} i preostala polovica Fe^{3+} iona zauzima oktaedarske položaje.⁵⁸



Slika 31. Prikaz kristalne strukture: (a) normalnog spinela MgAl_2O_4 i (b) inverznog spinela NiFe_2O_4 .⁵⁸

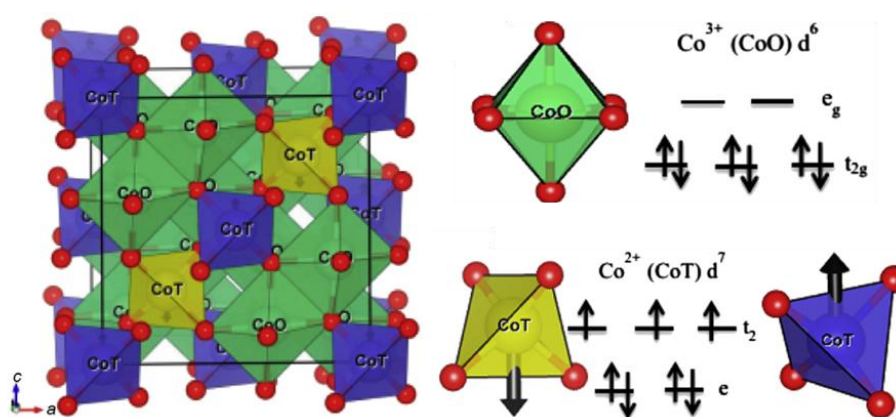
Nekoliko čimbenika može utjecati na raspodjelu kationa u spinelima, a to su već spomenuti polumjeri kationa, interakcije između kationa te kako kristalno polje utječe na preferenciju kationa za zauzimanjem oktaedarskog položaja (*eng.* octahedral site preference energy – OSPE). Prema teoriji kristalnog polja, OSPE se definira kao razlika stabilne energije kristalnog polja između oktaedarskog i tetraedarskog polja, a to znači da ako je veća apsolutna OSPE-vrijednost kationi će radije zauzeti oktaedarsko mjesto. Na primjer, apsolutna OSPE-vrijednost za Mn^{3+} ($95,2 \text{ kJ mol}^{-1}$) je veća od Mn^{2+} (0 kJ mol^{-1}), što ukazuje na to da ion Mn^{3+} radije zauzima oktaedarsko mjesto dok Mn^{2+} nastoji zauzeti tetraedarsko mjesto. Kao rezultat toga, utvrđeno je da je Mn_3O_4 normalni spinel formule $\text{tet}[\text{Mn}^{\text{II}}]_{\text{okt}}[\text{Mn}^{\text{III}}]_2\text{O}_4$. Nasuprot tome, Fe_3O_4 je inverzni spinel formule $\text{tet}[\text{Fe}^{\text{III}}]_{\text{okt}}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}]\text{O}_4$ budući da je apsolutna OSPE-vrijednost za Fe^{2+} ($16,7 \text{ kJ mol}^{-1}$) veća od Fe^{3+} (0 kJ mol^{-1}). Stoga, postojanje tetraedarskih i oktaedarskih mjesta u strukturi spinela pruža višestruku mogućnost za smještaj različitih kationa prijelaznih metala, a širok raspon valentnih stanja za stvaranje velikog broja oksida spinela s tri ili više ugrađenih metala. Raznolikost oksidacijskih stanja prisutnih metala može osigurati pojačanu elektrokemijsku aktivnost.⁵⁸

Spineli posjeduju 3D difuzijske putove kao i brojna aktivna mjesta za redoks reakcije, što predstavlja glavni doprinos električnoj vodljivosti ovih materijala. Vrijednost energijskog procijepa može im biti od 1,54 do 4 eV, što ih svrstava u poluvodiče.⁶¹ Spineli su široko dostupni i nisu skupi, prihvatljivi su za okoliš, sinteza im je relativno jednostavna, imaju poželjnu elektrokemijsku aktivnost, termodinamičku stabilnost te mali električni otpor. Danas

je primjena spinela najviše vezana uz ekološka i energetska pitanja koja se nastoje riješiti razvojem novih materijala što uključuje nove postupke pripreme i naprednu karakterizaciju.^{58,67}

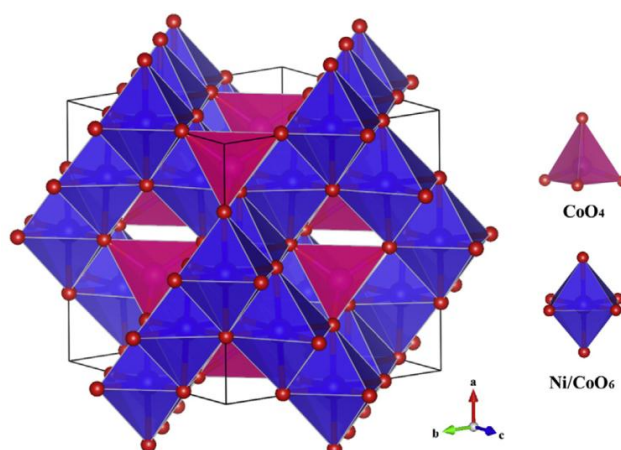
2.3.2. Primjeri i priprava spinelnih oksida

U primitivnoj ćeliji spinela Co_3O_4 ($E_g = 1,96$ eV) prikazanoj na slici 32 ioni Co^{2+} se nalaze u tetraedarskom položaju, a ioni Co^{3+} u oktaedarskom položaju. Ovaj oksid posjeduje vodljivost tipa p i ima veću električnu vodljivost od nekih drugih oksida istoga metala zbog različitih redoks svojstava budući da se većom raznolikošću valencija A^{2+}/A^{3+} i B^{2+}/B^{3+} može postići veća elektrokemijska aktivnost.⁶¹



Slika 32. Prikaz kubične jedinične ćelije oksida Co_3O_4 s dva neekvivalentna iona Co: ioni Co^{2+} s tetraedarski koordiniranim kisikom (CoT) smješteni duž ravnine $[111]$ koji međusobno djeluju antiferomagnetski (plave i žute sfere) i ioni Co^{3+} s oktaedarski koordiniranim kisikom (CoO).⁶¹

Ioni Co^{2+} i Co^{3+} tvore metalne okside skupine AB_2O_4 . Djelomičnom ili potpunom zamjenom položaja A^{2+} i B^{3+} drugim metalnim ionima mogu nastati spineli MMO-a. Spinelni kobaltati (ACo_2O_4 , $A = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Mn}$, itd.) su opsežno istraživani kao materijali za superkondenzatore zbog svog ultravisokog specifičnog kapaciteta i sposobnosti brzog prijenosa naboja. Inverzni spinel NiCo_2O_4 ($E_g = 2,1$ eV) je privukao veliku pažnju kao superkondenzator budući da ioni Ni^{2+} (visokospinsko stanje) zauzimaju oktaedarske položaje, a polovica iona Co^{3+} (visokospinsko stanje) tetraedarske položaje. Druga polovica iona Co^{3+} (niskospinsko i visokospinsko stanje) nalazi se na oktaedarskim mjestima (slika 32). Zbog različitog redoks ponašanja kobalta i nikla ovaj oksid posjeduje veću elektronsku vodljivost od binarnog niklovog oksida ili kobaltovog oksida.⁶¹

Slika 33. Kristalna struktura spinela NiCo_2O_4 .⁶¹

Oksidi CuCo_2O_4 i FeCo_2O_4 spadaju u inverzne spinele dok MnCo_2O_4 i ZnCo_2O_4 imaju normalnu spinelnu strukturu. Uzrok tomu su različite veličine ionskih polumjer metalnih iona te njihova raspodjela. Ionski polumjer Mn^{3+} i Fe^{3+} veći su od onoga Co^{3+} , a razlika između veličina ovih kationa može dovesti do promjena u fizikalnim i kemijskim svojstvima. Spineli NiFe_2O_4 i CoFe_2O_4 su inverzni budući da je ionski polumjer Fe^{3+} veći od polumjera iona Co^{3+} , dok su ZnFe_2O_4 i MnFe_2O_4 normalni spineli. Oksid CuMn_2O_4 spada u inverzne spinele, a ZnMn_2O_4 , CoMn_2O_4 i NiMn_2O_4 u normalne.⁶¹

Minimalna energija koja odgovara razlici energije valentne i vodljive vrpce odnosno energija procijepa najviše je ovisna o veličini kationa od kojeg su sastavljeni. Kod spomenutih spinela energija procijepa smanjuje se redom od normalnih prema inverznim spinelima stoga normalni spineli pokazuju manju električnu vodljivost od inverznih spinela: $\text{ZnCo}_2\text{O}_4 > \text{MnCo}_2\text{O}_4 > \text{CuCo}_2\text{O}_4 > \text{FeCo}_2\text{O}_4$ i $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 > \text{NiFe}_2\text{O}_4 > \text{CoFe}_2\text{O}_4 > \text{MnFe}_2\text{O}_4$. Veća vodljivost normalnih spinela mogla bi se postići povećanjem stupnja inverzije, što je također moguće postići različitim termičkim obradama. Iznimka je MnFe_2O_4 koji kao normalni spinel ima najmanju zabranjenu zonu od svih spomenutih. Kod spinela mangana zabranjena zona se smanjuje obrnuto od inverznog prema normalnom spinelu redom: $\text{CuMn}_2\text{O}_4 > \text{NiMn}_2\text{O}_4 > \text{CoMn}_2\text{O}_4$.⁶¹

Racionalno dizajniranje spinela potrebno je kako bi se precizno kontrolirala struktura, sastav, morfologija, defekti i poroznost. Gotovo svi pristupi koji uključuju kemijske i fizikalne pretvorbe mogu se koristiti za pripremu spinela, a koji se mogu podijeliti u tri široke kategorije: metode čvrste faze, metode otopinske faze i metode plinovite faze. U metode

čvrste faze spadaju visoko-temperатурne metode, rast fluksa (*engl.* flux growth), izgaranje, metode razgradnje nitrata, dobivanje iz metaloorganskih mreža i pulsne laserske metode. Priprave oksidnih materijala temeljene na ovim metodama zahtijevaju dugotrajno i višestruko zagrijavanje pri visokim temperaturama za što je potrebna velika količina energije. U metode otopinske faze spadaju sol-gel, hidrotermalne / solvotermalne, taložne, mikroemulzijske, mikrovalne i elektrokemijske. Kod ovih metoda osim utroška energije nedostatak su korištenje velike količine otapala ili skupih i osjetljivih reaktanata što nije prihvatljivo za okoliš. Plinovite metode su piroliza raspršivanjem, kemijsko taloženje iz pare, taloženje atomskog sloja, magnetronsko raspršivanje i metode plazme. Ove metode su često tehnički složene, a zahtijevaju i skupe uređaje.⁵⁸

Tradicionalne metode pripreme oksida spinela uključuje mljevenje mješavine oksida, nitrata ili karbonata, nakon čega slijedi kalcinacija pri visokim temperaturama te produljeno vrijeme zagrijavanja kako bi se svladale difuzijske barijere. Visoko-temperатурne metode mogu dovesti do razdvajanja faza i/ili učiniti dostupnima samo termodinamički povoljne produkte, a temperature diktiraju kristalnost, veličinu čestica i poroznost proizvedenih materijala, te mogu utjecati na sposobnost razvijanja specifičnih svojstava za primjenu. Kontrola brzine zagrijavanja važna je i za usmjeravanje razgradnje, a ne samo za taljenje/isparavanje molekularnih vrsta, do čega može doći brzim zagrijavanjem. Radi poboljšanja kinetike reakcije te kako bi se spineli dobili pri umjerenim temperaturama u novije vrijeme ove metode su zamijenjene novim metodama kao što su sol-gel metode, koprecipitacija i hidrotermalne/solvotermalne metode koje omogućuju i kontrolu veličine čestica.⁵⁸

2.3.3. Primjena mješovitih metalnih oksida

MMO su važna skupina naprednih materijala i to zbog širokog spektra svojstava kao što su ona feromagnetska, feroelektrična, fotoluminescentna, poluvodička odnosno potencijalne primjene u mikroelektronici, skladištenju energije, senzorima, biomedicini itd. Mnoge suvremene tehnologije koje se odnose na pohranjivanje i pretvorbu energije, fotokatalizu i vodljive materijale, superkondenzatore i baterijske komponente, koriste metalne oksidne materijale koji sadrže različite metale, faze ili dodatke. Njihova se fizikalno-kemijska svojstva mogu podešavati promjenom sastava, temperature, tlaka, defekata, morfologije i veličine nanočestica. Energijski procijepi i elektronska struktura ovih oksida mogu se kontrolirati

njihovom mikrostrukturuom; na njihova svojstva utječu veličina kristalita, morfologija i veličina čestica. Ovakvi nanostrukturirani oksidi su pronašli široku primjenu u katalizi zahvaljujući svojoj velikoj površini i brojnim reaktivnim mjestima zbog čega se koriste u različitim organskim sintezama.^{58–60}

2.3.3.1. Fotokatalitičke aktivnosti u razgradnji organskih bojila

Glavni izvor onečišćenja otpadnih voda su boje koje zbog svoje izuzetne kemijske stabilnosti nisu biorazgradive. Boje su vrsta organskih spojeva koja se široko koristi u tekstilnoj, tiskarskoj i prehrambenoj industriji. Imaju štetne učinke na život u vodi i ljudsko zdravlje. Također utječu na boju vode i smanjuju propusnost vode za svjetlost. Zbog svega navedenog od velike je važnosti pronaći jednostavan i učinkovit način pročišćavanja otpadnih voda. Fotokatalitički proces vrlo je učinkovit, pristupačan i ekološki prihvatljiv postupak u usporedbi s trenutnim tehnologijama, zbog čega je u tu svrhu istraživani veliki broj MMO poluvodiča.⁷ Napredni oksidacijski procesi (*engl.* advanced oxidation processes – AOP) su skupina oksidacijskih tehnika u kojima se organski kontaminanti razgrađuju na bezopasne produkte. Naime, u tom procesu radikali OH^\bullet proizvedeni *in situ*, pokreću oksidacijske reakcije koje završavaju potpunom razgradnjom organskih sustava na CO_2 i H_2O . U tom smislu, poluvodička fotokataliza je obećavajuća tehnika za razgradnju organskih zagađivača. Postoji nekoliko razloga zašto upotreba poluvodiča kao aktivatora u AOP-ima ima prednost: (i) oni su jeftini i netoksični; (ii) njihova električna i optička svojstva mogu se modificirati smanjenjem veličine čestice, dopiranjem ili senzibilizatorima; (iii) olakšan je proces prijenosa više elektrona; i (iv) mogu se reciklirati bez značajnog gubitka fotokatalitičke aktivnosti.⁷

Fotokatalitički materijali koji mogu iskoristiti vidljivu (Vis) svjetlost privlačniji su od onih koji djeluju pod ultraljubičastim (UV) zračenjem, koje čini manje od 5 % energije sunčeve svjetlosti. Poznato je da oksidi s energijom procijepa od oko 2 eV mogu djelovati kao fotokatalizatori u području vidljive svjetlosti ($420 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$).^{68–70} Stoga je potrebno razviti materijale koji će apsorbirati u području vidljive svjetlosti kako bi generirali sustav elektron-šupljina ali isto tako i onemogućili njihovu rekombinaciju.⁷¹

2.3.3.2. Osnovni principi i mehanizam fotokatalitičke razgradnja bojila

Postupak razgradnje organskih bojila uključuje upotrebu fotokatalizatora koji mogu inicirati stvaranje hidroksilnih i superoksidnih radikala, koji će potom reagirati s molekulama boje te dovesti do njihove razgradnje na vodu i CO₂. Zračenjem se pobuđuje prijelaz elektrona iz valentne vrpce (*engl.* valence band – VB) u vodljivu vrpcu (*engl.* conduction band – CB) poluvodičkog fotokatalizatora tako stvarajući pozitivnu šupljinu u valentnoj vrpci. Elektron preuzima kisik adsorbiran na površini fotokatalizatora i proizvodi superoksidni anion (O₂⁻), koji dalje reagira s vodom i proizvodi OH[•] radikal. Slično tome, pozitivna šupljina na površini katalizatora reagira s vodom i proizvodi OH[•] radikal. Upravo ti nastali OH[•] radikali su ključni za razgradnju zagađivača (slika 34):⁷² Cijeli postupak se može sažeti u 4 faze, a opis je popraćen prikazom reakcija od (1) do (12):

a) Fotopobuđivanje

Ozračivanjem se pokreće fotokatalitička reakcija u kojoj fotoelektron prelazi iz ispunjene valentne vrpce poluvodičkog fotokatalizatora u praznu vodljivu vrpcu. Apsorbirani foton ima energiju ($h\nu$) jednaku ili veću od energijskog procijepa poluvodičkog fotokatalizatora. Proces pobuđivanja ostavlja za sobom šupljinu u valentnoj vrpci ($h\nu_{VB}^+$), generirajući tako par elektrona i šupljine (e^-/h^+).

b) Ionizacija vode

Fotogenerirane šupljine valentne vrpce tada reagiraju s vodom te nastaje radikal OH[•] na površini ozračenog poluvodiča, koji je izuzetno moćno oksidacijsko sredstvo:



Nastali radikal reagira neselektivno s adsorbiranim organskim molekulama ili s onima koje su vrlo blizu površini katalizatora, uzrokujući njihovu razgradnju u opsegu koji ovisno o njihovoj strukturi i razini stabilnosti. Radikal ne reagira samo s organskim zagađivačima, već može napadati i mikroorganizme za njihovu pojačanu dekontaminaciju.

c) Ionosorpcija kisika

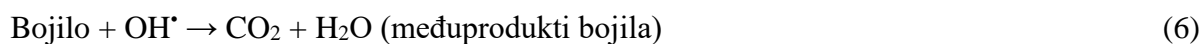
Dok fotogenerirana šupljina ($h\nu_{VB}^+$) reagira s površinski vezanom vodom ili OH⁻ te stvara hidroksilni radikal, vodljivi elektron (e_{CB}^-) reagira s kisikom te nastaje anionski superoksidni radikal O₂^{-•}:



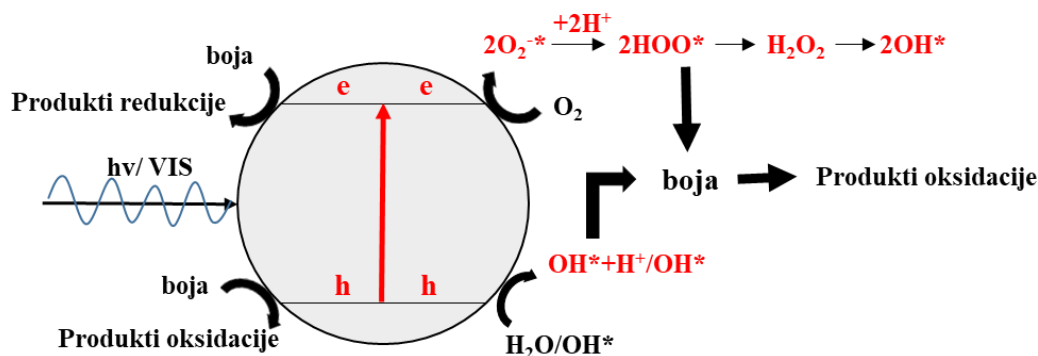
Ovaj superoksidni ion ne samo da sudjeluje u daljnjem procesu oksidacije, nego također sprječava rekombinaciju elektrona i šupljina, održavajući elektronsku neutralnost unutar molekula oksida.

d) Protoniranje superoksida

Dobiveni se superoksid (O_2^-) protonira i nastaje hidroperoksidni radikal (HO_2^*), a zatim H_2O_2 , koji dalje disocira na visoko reaktivne hidroksilne radikale (OH^*). Ovi radikali potom reagiraju s molekulama boje te dovode do njihove razgradnje na vodu i CO_2 .



Procesi oksidacije i redukcije obično se odvijaju na površini fotopobuđenog fokatalizatora.



Slika 34. Shematski prikaz procesa razgradnje bojila uz pomoć fotokatalizatora.⁷²

Vrijednost energijskog procijepa predstavlja termodinamički zahtjev, ali ne i dovoljan uvjet za fotokatalitičku aktivnost. Drugi čimbenici kao što su razdvajanje naboja, pokretljivost i životni vijek fotogeneriranih elektrona i šupljina također imaju učinak na fotokatalitička svojstva. Kristalna struktura, kristalnost i veličina čestica snažno utječu na odvajanje naboja i migraciju fotogeneriranih nositelja. Što je veća kvaliteta kristalita, manji je broj nedostataka. Defekti djeluju kao zamke i rekombinacijski centri između fotogeneriranih elektrona i šupljina, što dovodi do smanjenja fotokatalitičke aktivnosti. Ako je veličina čestice mala,

udaljenost koju fotogenerirani elektroni i šupljine moraju prijeći do reakcijskih mjesta na površini postaje kratka i to rezultira smanjenjem vjerojatnosti rekombinacije. Površinska svojstva kao što su površina i aktivna reakcijska mjesta također su važna. Iako se navodi da smanjenje veličine čestica materijala ima pozitivan učinak na razgradnju zbog povećanja površinski aktivnih mjesta, to također može dovesti do smanjenja stope razgradnje jer se pojačava površinska rekombinacija elektrona i šupljina. Fotokatalitička aktivnost također ovisi o nekoliko drugih parametara, kao što su temperatura vodene otopine, pH, koncentracija boje, intenzitetu svjetlosti kojim se zrači, vrijeme dostupno za razgradnju itd.^{68,73–75}

Kako bi se pojačala fotokatalitička aktivnost generiranjem dodatnih visokoreaktivnih hidroksilnih radikala i spriječilo rekombiniranje elektrona i šupljina, te neznatno promijenio pH otopine, fotokatalitička degradacija bojila se potpomaže vodikovim peroksidom (H₂O₂). On služi kao sredstvo za hvatanje elektrona, a ovaj proces odvija se uz činjenicu da je H₂O₂ bolji akceptor elektrona od O₂. Prihvatanjem elektrona iz vodljive vrpce i pretvaranjem u radikale OH[•] pogoduje se koncentraciji šupljina koje služe za proces oksidacije. Reaktivno vrijeme radikala OH[•] (~10⁻³ s) mnogo je duže od vremena površinske rekombinacije (~10⁻¹² s). Ovi jako oksidirajući radikali reagiraju s organskim bojilima i dovode do destruktivnih oksidacijskih procesa u njima.^{76–78}

U procesima potpomognutim vodikovim peroksidom može doći do fotoinducirane heterogene fotokatalize ili takozvanih foto-Fenton-procesa (slika 35). Procesi se događaju u prisutnosti oksida kao fotokatalizatora koji posjeduju metalne katione s izraženim međupretvorbenim oksido-redukcijskim procesima. Općenito se pod Fenton-reakcijom smatra reakcija raspada vodikovog peroksida u prisutnosti iona Fe²⁺ te stvaranje hidroksilnih radikala koji su vrlo oksidirajući.^{79,80}

Upravo su se spinelni oksidi posebice oni feritni pokazali obećavajućim heterogenim foto-Fenton-katalizatorima za razgradnju organskih zagađivača pod vidljivom svjetlošću. Naime, na površini ferita M₂FeO₄ (M = Cu, Zn, Ni i Co) dolazi do reakcije Fe³⁺ i H₂O₂ te nastajanja dodatnih hidroksilnih radikala:

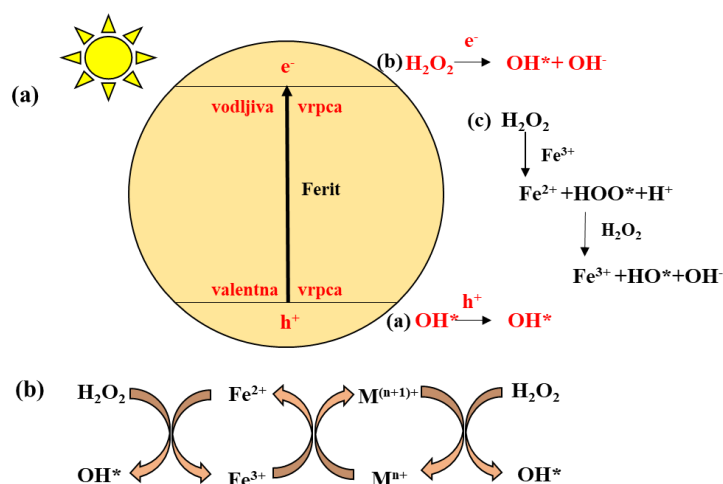


Budući da se povećava količina proizvedenih radikala OH[•], povećava se stopa razgradnje kod ove vrste potencijalnih fotokatalizatora.⁸⁰ U slučaju oksida CuFe₂O₄ uočena je

posebno velika fotokatalitička aktivnost. To je zbog činjenice da Cu^{2+} također može stvoriti Fenton reakciju:



Stvaranje redoks para $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ uzrokuje stvaranje još više radikala OH^\bullet što dovodi do velike aktivnosti oksida CuFe_2O_4 .⁸⁰



Slika 35. (a) Mehanizam nastanka hidroksilnog radikala (OH^\bullet) u prisutnosti sustava ferit/ H_2O_2 /svjetlo, (b) opći mehanizam prijenosa elektrona u feritu.⁸⁰

Mjerenje fotokatalitičke aktivnosti mješovitih metalnih oksida izvodi se praćenjem degradacije organskih boja pod UV- ili Vis-zračenje tijekom određenog vremenskog intervala.^{68,70,81} Postotak učinkovitosti razgradnje bojila prati se sljedećom jednadžbom:

$$\text{postotak raspada bojila} = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100 \% \quad (13)$$

gdje je c_0 koncentracija boje u početnoj fazi (0 min), a c je koncentracija boje u vremenu t .

Za razumijevanje kinetike reakcije degradacije koriste se kinetički modeli. Reakcija najčešće prati kinetiku prvog reda i izražena je Langmuir-Hinshelwoodovom (L-H) jednadžbom:

$$r = -\frac{dc}{dt} = \frac{kKc}{1+Kc} \quad (14)$$

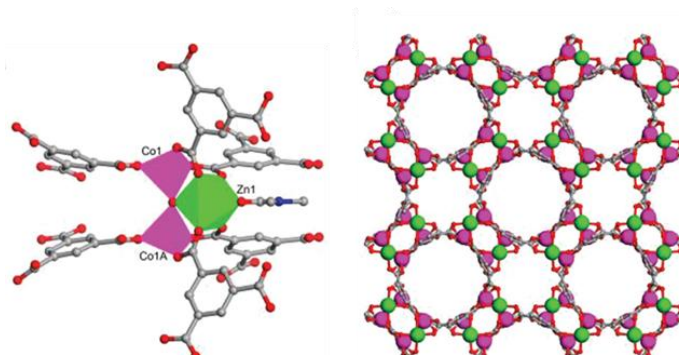
gdje su r i c brzina razgradnje odnosno koncentracija reaktanata, t je vrijeme, a k i K su konstanta brzine reakcije i apsorpcijski koeficijent reaktanta.⁷⁶

2.3.4. Heterometalni koordinacijski spojevi kao molekularni prekursori za pripremu MMO-a

Potpuna kontrola veličine i morfologije čestica preduvjet je za fotokatalitičku primjenu oksidnih materijala, gdje se velika površina, koja potiče adsorpciju supstrata na površini i povećava broj aktivnih mjesta, smatra bitnom. Visoke temperature se općenito koriste za sintezu vrlo kristalnih materijala, što često dovodi do povećanja veličine čestica i posljedično smanjenja površine. Stoga je još uvijek izazov postići visoku kristalnost i veliku površinu u istoj sintezi. Zbog ovih ograničenja, upotreba heterometalnih sustava kao prekursora od nedavno predstavlja alternativni sintetski put za dobivanje MMO-a, rekonstrukcijom topologije molekularskog vezivanja i uklanjanjem organskih skupina termičkom razgradnjom. Uočeno je da upotreba dobro definiranog prekursora može proizvesti kristalne oksidne materijale pod uvjetima koji su mnogo blaži od onih koji se koriste u tradicionalnoj sintezi u čvrstom stanju. Jedna od najvećih prednosti ove prekursorske metode je zadržavanje elementnog sastava koji je definiran molekularnim prekursorom uz gubitak samo hlapljivih komponenti, što osigurava izvrsnu stehiometrijsku kontrolu intermetalnog omjera u oksidnim produktima. Razgradnja metaloorganskih vrsta zahtjeva oslobađanje plinovitih organskih produkata razgradnje (i moguće molekula otapala), a oslobađanje tih plinova može utjecati na veličinu čestica i poroznost proizvedenog oksida. Veći udio organskih tvari u početnim materijalima jamči veću poroznost i manju veličinu čestica u produktima razgradnje, što je posljedica većeg oslobađanja plina tijekom termolize. Konačni proizvodi su homogeni zbog miješanja metala na molekularnoj razini. Osim toga, prisutnost premošćujućeg i/ili kelirajućeg liganada u prekursorima sprječava razdvajanje metala tijekom stvaranja oksida. Općenito, kristalni oksidi nastaju pod znatno blažim uvjetima, zbog čega dobiveni materijali imaju male veličine kristalita i relativno veliku specifičnu površinu.^{8,82-86}

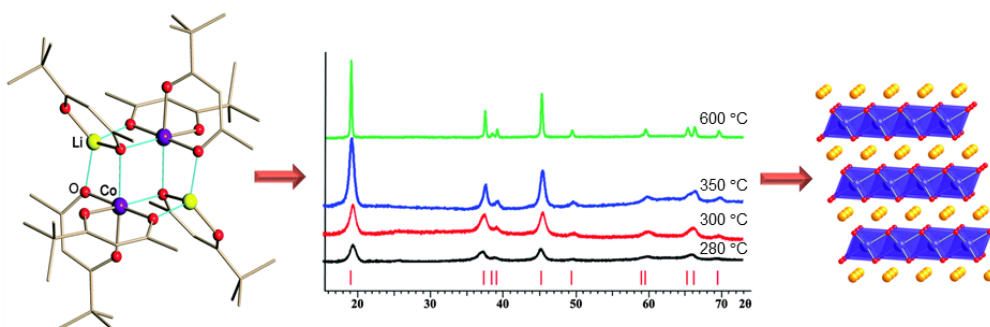
Dizajnirana je i sintetizirana nova porozna metaloorganska mreža $[\text{ZnCo}_2\text{O}(\text{BTC})_2(\text{DMF})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ (BTC = 1,3,5-benzotrikarboksilna kiselina) koja je istraživana kao molekularni prekursor (slika 36). Termičkom razgradnjom ovog spoja s trodimenzijskom strukturom priređene su nanočestice čiste faze ZnCo_2O_4 , pri trima različitim temperaturama: 400, 450 i 500 °C. Dobivene spinelne faze imaju veliku površinu te su se pokazale kao obećavajući potencijalni elektrodni materijal za superkondenzatore. Naime, elektrokemijska mjerenja su pokazala da pripremljeni ZnCo_2O_4 materijali posjeduju veliki specifični kapacitet i visoku elektrokemijsku stabilnost. Ovim se istraživanjima potvrdilo da priprema metalnih oksida iz metaloorganskih mreža ima očite prednosti u usporedbi s ostalim metodama, budući

da pripravljeni oksidi imaju veliku površinu i jedinstvenu strukturu. Mješoviti metalni oksidi s bogatijim redoks reakcijama pokazuju veći kapacitet. Dakle, mreže koje su izgrađene od metala kao što su Ni, Co, Zn i Mn su dobri prekursori za sintezu novih oksidnih materijala koji se istražuju kao elektrode superkondenzatora.⁸⁷



Slika 36. Trodimenzijska mreža $[ZnCo_2O(BTC)_2(DMF) \cdot H_2O]_n$ (BTC = 1,3,5-benzotrikarboksilna kiselina) je korištena kao prekursor za pripravu nanočestica čiste faze $ZnCo_2O_4$.⁸⁷

Diskretni heterometalni kompleksi također mogu biti pogodni prekursori za pripravu željenih oksida. Heterometalni spoj $LiCo(tbaoac)_3$ ($tbaoac$ = *tert*-butil acetoacetat) sadrži diskretnu tetranuklearnu jedinku $[Li_2Co_2L_6]$, te njegovom termičkom razgradnjom već pri 280 °C u zraku nastaje čista faza $LiCoO_2$ (slika 37). Ovaj je oksid najrašireniji katodni materijal koji se koristi u komercijalnim baterijama za mobilne telefone, prijenosna računala i kamere.⁸⁸



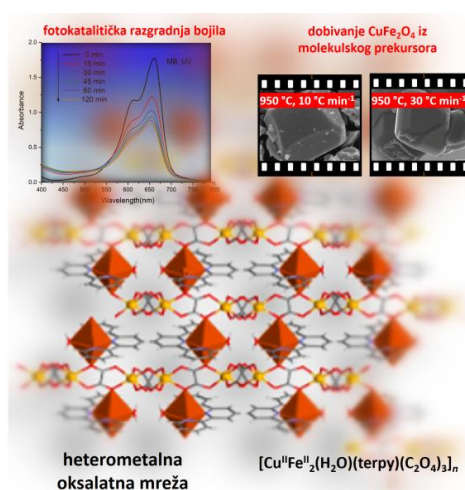
Slika 37. Termičkom razgradnjom heterotetranuklearnog spoja $[Li_2Co_2(tbaoac)_6]$ nastaje oksid $LiCoO_2$.⁸⁸

2.3.4.1. Oksalatni koordinacijski spojevi kao molekularni prekursori

Učinkovita pretvorba molekuskog prekursora u oksidni materijal zahtijeva razuman izbor liganada. Priroda upotrijebljenog liganda trebala bi prekursoru omogućiti termolizu pri niskoj temperaturi koja vodi do jednofaznog, ciljanog materijala, a njegova niska cijena učiniti heterometalne prekursori vrlo privlačnim za potencijalnu industrijsku primjenu. Jedan od

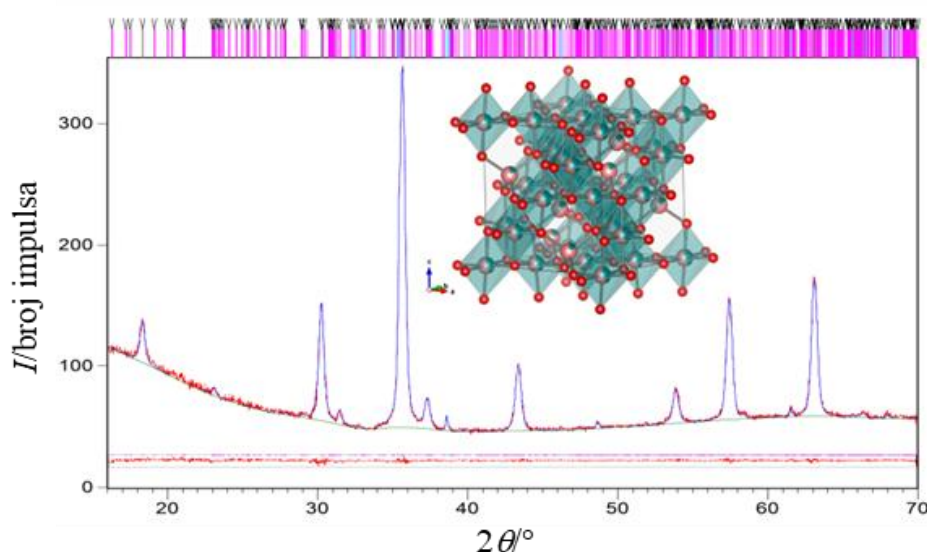
prikladnih liganada za sintezu molekulskih prekursora je oksalatni dianion, $C_2O_4^{2-}$, zbog lake razgradnje na plinovite faze CO_2 i CO pri relativno niskim temperaturama. Raznolikost u njegovom načinu koordiniranja na metalne centre osigurava pripremu heterometalnih oksalatnih kompleksnih spojeva poželjne stehiometrije. Još jedna prednost ovog liganda je dostupnost i niska cijena. Zbog toga se heterometalni oksalatni kompleksi već uspješno koriste kao prekursori za pripremu MMO-a termičkom razgradnjom u jednom koraku.^{81,83,85,89,90,91,92}

3D heterometalni oksalatni koordinacijski polimer $[Cu^{II}Fe^{II}_2(H_2O)(terpy)(C_2O_4)_3]_n$ (terpy = 2,2':6',2''-terpiridin) je zbog povoljnog omjera metalnih iona ispitivan kao prekursor za pripremu bakrenog ferita ($CuFe_2O_4$) pirolizom (slika 38). U ovom istraživanju optimizirane su temperature žarenja, brzine zagrijavanja i hlađenja, te vrijeme zagrijavanja pri određenoj temperaturi, te su nastalim produktima određeni fazni sastavi. Termička razgradnja koordinacijskog polimera pri $950\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 6 sati i brzinom grijanja/hlađenja od $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ rezultira nastajanjem isključivo tetragonske (*t*) spinelne faze $CuFe_2O_4$, dok je stvaranje i tetragonske i kubične (*c*) $CuFe_2O_4$ faze opaženo pri $950\text{ }^\circ\text{C}$ kada je brzina zagrijavanja odnosno hlađenja bila $30\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Kako bi se dobio visokotemperaturni *c*- $CuFe_2O_4$ spinel, heterometalni kompleks je zagrijavan pri $925\text{ }^\circ\text{C}$, a zatim naglo hlađen, što je dovelo do stvaranja željenog kubičnog ferita kao glavne faze kristalnog produkta. Istražena su fotokatalitička svojstva *t*- $CuFe_2O_4$ u razgradnji bojila rodamina b (RhB) i metilenskog modrila (MB) pod Vis- i UV-zračenjem (slika 38).⁸¹



Slika 38. Termičkom razgradnjom 3D koordinacijskog polimera $[Cu^{II}Fe^{II}_2(H_2O)(terpy)(C_2O_4)_3]_n$ mogu se prirediti kubična odnosno tetragonska faza spinela $CuFe_2O_4$ ovisno o brzini zagrijavanja i hlađenja.⁸¹

Nadalje, analizom produkata termičke razgradnje 3D heterometalnog koordinacijskog polimera $\{[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ pri različitim temperaturama (800–1000 °C) dokazano je da zagrijavanjem uzorka do 1000 °C nastaje spinelni oksid CuMn_2O_4 . Iz utočnjenih strukturnih parametara vidljivo je da dobiveni spinel karakterizira inverzijski parametar $\delta \sim 0,8$, te se stoga strukturna formula spoja pri sobnoj temperaturi može napisati kao $^{\text{tet}}[\text{Cu}_{0,17}\text{Mn}_{0,83}]^{\text{okt}}[\text{Mn}_{1,17}\text{Cu}_{0,83}]\text{O}_4$ (slika 39). Priprava spinela CuMn_2O_4 prekursorskom metodom u jednom koraku predstavlja sintetski put u kojem dolazi do manjeg utroška energije, budući da njegova priprava reakcijom CuO i Mn_2O_3 u čvrstom stanju traje 12 dana.⁹²



Slika 39. Grafički rezultat Rietveldovog utočnjavanja difrakcijskog uzorka priređenog termičkom razgradnjom spoja $\{[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ do 1000 °C. Položaji difrakcijskih maksimuma CuMn_2O_4 prikazani su sivom okomitom crtom, tirkizne crte označavaju difrakcijske maksimume CuO , dok su difrakcijski maksimumi Mn_2O_3 prikazani u boji magenta. Mjereni intenzitet prikazan je crvenom bojom, a izračunati plavom bojom. U umetku je prikazana kristalna struktura faze CuMn_2O_4 ; Tetraedarska mjesta A popunjena su s ~80 % Mn (svijetla breskva) i ~20 % Cu (zeleno), dok su oktaedarska B popunjena s ~60 % Mn (svijetla breskva) i ~40 % Cu (zeleno). Oktaedri oko položaja A su naznačeni plavo-zelenom bojom, dok su tetraedri oko položaja B izostavljeni radi jasnoće.⁹²

2.3.4.2. Modificirana prekursorska metoda

Većina metalnih oksida koji se istražuju i primjenjuju u različitim područjima, na primjer kao fotokatalizatori i multiferoici, nisu jednostavni sustavi, već mješoviti metalni oksidi koje nije jednostavno pripremiti. Heterometalni koordinacijski spojevi ne sadrže uvijek odgovarajući omjer metalnih iona da bi se istraživali kao molekularni prekursori za pripremu željenih jednofaznih oksidnih materijala specifičnih svojstava. Općenito je sinteza koordinacijskog spoja s dva ili više različitih metalnih centara u odgovarajućem omjeru i prikladnim ligandom zahtijevan zadatak. Stoga se pristupa modifikaciji postupka prema kojoj se termičkom obradom smjese dvaju ili više različitih, već poznatih i strukturno okarakteriziranih spojeva (prekursora) pomiješanih u primjerenom omjeru nastoji pripremiti ciljani oksid s dva ili više različitih metala.

Pregledom literature je pronađeno da se vodljiva faza BiVO_4 može pripremiti izravnom pirolizom spoja $\text{BiV(O)(Hsal)(sal)(salen^*)}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ [Hsal = $\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-2-OH}$; sal = $\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-2-O}$; salen* = etilenbis(3-metoksisalicilimin)], 2 sata pri $450\text{ }^\circ\text{C}$ u struji zraka, dok termička obrada smjese spojeva $\text{BiV(O)(Hsal)(sal)(salen^*)}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ i $\text{BiCu(Hsal)}_3(\text{salen})$ [salen = etilenbis(salicilimin)] ili $\text{BiNi(Hsal)}_3(\text{salen})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ pri $750\text{ }^\circ\text{C}$ također 2 sata u zraku, rezultira izolacijom mješovitih metalnih oksida $\text{Bi}_2\text{V}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_{5,5-\delta}$ (M = Cu, Ni). Ranija su istraživanja pokazala da faze tipa BiMVO_x nastaju reakcijama u čvrstom stanju zagrijavanjem 20 sati pri $800\text{ }^\circ\text{C}$.⁹³

Metoda pripreme MMO-a iz molekularnih prekursora i dalje predstavlja odmak od trenutnih istraživanja ove vrste u svijetu, koja se većinom temelje na standardnim reakcijama u čvrstom stanju. Ovakav način pripreme oksida ima veliki potencijal jer utječe na njihovu mikrostrukturu, odnosno morfologiju i veličinu zrna, što u konačnici bitno utječe na magnetska i električna svojstva, a naročito ona fotokatalitička.

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Većina novih spojeva priređenih tijekom istraživanja u sklopu izrade ove doktorske disertacije pripremljeni su metodom nadslojavanja odnosno sporom tekućinskom difuzijom⁹⁴ u vialama i klasičnom sintezom u čaši.⁹⁵ Dva spoja su priređena miješenjem reaktanata u tarioniku.

Sve korištene kemikalije nabavljene su iz komercijalnih izvora i koristile su se bez daljnjeg pročišćavanja.

Kemikalije korištene za pripravu kompleksnih spojeva

AgNO₃, srebrov(I) nitrat (*BDH Prolabo*)

Fe₂(SO₄)₃·nH₂O, željezov(III) sulfat hidrat (*Alfa Aesar GmbH&Co KG*)

HCl, klorovodična kiselina (*Kemika*)

H₂C₂O₄·2H₂O, oksalna kiselina dihidrat (*Kemika*)

K₂C₂O₄·H₂O, kalijev(I) oksalat monohidrat (*Kemika*)

K₂Cr₂O₇, kalijev(I) dikromat (*Pliva Zagreb*)

(NH₄)₂C₂O₄·H₂O, amonijev oksalat monohidrat (*Kemika*)

(NH₄)₂Cr₂O₇, amonijev dikromat (*Analar*)

(CH₃)N(C₂H₅)₂, dietilmetilamin (*Alfa Aesar GmbH&Co KG*)

(CH₃)₂N(C₂H₅), dimetiletilamin (*Alfa Aesar GmbH&Co KG*)

MnCl₂·4H₂O, manganov(II) klorid tetrahidrat (*Kemika*)

Mn(NO₃)₂·6H₂O, manganov(II) nitrat heksahidrat (*Kemika*)

CuCl₂·2H₂O, bakrov(II) klorid dihidrat (*Kemika*)

CoCl₂·6H₂O, kobaltov(II) klorid heksahidrat (*Fabricion Alemana, E. Merck AG*)

Co(NO₃)₂·6H₂O, kobaltov(II) nitrat heksahidrat (*Fabricion Alemana, E. Merck AG*)

BaSO₄, barijev(II) sulfat (*Nacalai Tesque, WAKO Chemical*)

H₂O₂, vodikov peroksid (*Kemika*)

C₁₈H₁₈N₃SCl, 3,7-bis(dimetilamino)-fenotiazin-5-ijev klorid, metilensko modriilo (MB) (*Kemika*)

C₂₈H₃₁ClN₂O₃, [9-(2-karboksifenil)-6-dietilamino-3-ksanteniliden]-dietilamonijev klorid, rodamin B (RhB) (*Fabricion Alemana, E. Merck AG*)

3.1. Priprava oksalatnih građevnih blokova kroma(III) i željeza(III)

Polazni oksalatni spojevi opće formule $A_3[M(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$ ($A = K^+, NH_4^+$; $M = Cr^{3+}, Fe^{3+}$) pripremljeni su prema uputama iz literature⁹⁶ i njihovom modifikacijom.

3.1.1. Priprava kalijevog tris(oksalato)kromata(III), $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$

U vodenu otopinu spoja $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (2,70 g; 21,42 mmol; 25 mL) dokapa se vodena otopina spoja $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ (1,20 g; 6,51 mmol; 10 mL) uz neprekidno miješanje i zagrijavanje, te se potom dokapa vodena otopina spoja $K_2Cr_2O_7$ (1,20 g; 4,08 mmol; 15 mL), pri čemu otopina poprima tamnosmeđu boju i pjeni budući da se oslobađa CO_2 . Kada je reakcija dovršena odnosno kada se mjehurići više ne pojavljuju, otopina se uparava do trećine početnog volumena. Nakon nekoliko dana uparavanjem nastaju crni kristali prekursora $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ s plavim odsjajem, koji se odijele od matičnice, isperu vodom i osuše na zraku ($m = 1,571$ g; iskorištenje 79 %).^{97,98}

3.1.2. Priprava amonijevog tris(oksalato)kromata(III), $(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$

Modifikacijom pripreme kalijevog prekursora,⁹⁷ tj. zamjenom kalijevih reaktanata amonijevim homolozima priređen je građevni blok $(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$. U vodenu otopinu $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (2,703 g; 21,42 mmol; 25 mL) dokapa se vodena otopina $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ (0,931 g; 6,51 mmol; 10 mL) uz neprekidno miješanje i zagrijavanje. Potom se dodaje vodena otopina $(NH_4)_2Cr_2O_7$ (1,032 g; 4,08 mmol; 15 mL) pri čemu nastaje tamnosmeđa otopina uz oslobađanje CO_2 . Nakon nekoliko dana nastaju crni kristali željenog spoja $(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ koji se izdvoje iz reakcijske smjese, isperu vodom i osuše na zraku ($m = 1,177$ g; iskorištenje 68 %).⁹⁷

3.1.3. Priprava oksalatnih građevnih blokova kroma(III) koji sadrže alkil-amonijeve katione

Polazni spojevi opće formule $[A]_3[Cr^{III}(C_2O_4)_3] \cdot mH_2O$ [$A = (CH_3)_2(C_2H_5)NH^+$ i $(CH_3)(C_2H_5)_2NH^+$] pripremljeni su modifikacijom pripreme poznatih spojeva iz literature.^{96,97} Kada se u vodenu otopinu soli $AgNO_3$ (1,694 g; 3,00 mmol; 6 mL) dokapa vodena otopina prekursora $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (0,491 g; 1,00 mmol; 6 mL) nakon dva sata nastaju crveno-crni kristali produkta, $Ag_{0,5}[Ag_{2,5}Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, koji se odvoje filtriranjem i isperu metanolom ($m = 0,493$ mg; iskorištenja 72%).⁹⁹

3.1.3.1. Priprava otopine dimetiletilamonijevog tris(oksalato)kromata(III),
 $[NH(CH_3)_2(C_2H_5)]_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot (P1)$

Vodena otopina 37 % klorovodične kiseline (0,300 mL; 3,000 mmol; 15 mL), u koju se prethodno dodao *N,N*-dimetiletilamin, $N(CH_3)_2(C_2H_5)$ (0,328 mL; 3,000 mmol) se uz miješanje dokapa u vodenu otopinu spoja $Ag_{0,5}[Ag_{2,5}Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (0,694 g; 1,000 mmol; 35 mL). Vrlo brzo nastaje bijeli talog AgCl koji se ukloni filtriranjem, a zaostane tamno ljubičasta otopina prekursora $[NH(CH_3)_2(C_2H_5)]_3[Cr(C_2O_4)_3]$.

3.1.3.2. Priprava otopine dietilmetilamonijevog tris(oksalato)kromata(III),
 $[NH(CH_3)(C_2H_5)_2]_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot (P2)$

Vodenoj otopini spoja $Ag_{0,5}[Ag_{2,5}Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (0,693 g; 1,000 mmol; 35 mL) se uz miješanje dokapa vodena otopina 37 % klorovodične kiseline, HCl (0,300 mL; 3,000 mmol; 15 mL) koja sadrži *N,N*-dietilmetilamin, $N(CH_3)(C_2H_5)_2$ (0,366 mL; 3,000 mmol). Bijeli talog AgCl nastao miješenjem se ukloni filtriranjem, a tamno ljubičasti filtrat je otopina prekursora $[NH(CH_3)(C_2H_5)_2]_3[Cr(C_2O_4)_3]$.

3.1.4. Priprava oksalatnih građevnih blokova željeza(III) koji sadrže alkil-amonijeve katione Polazni spojevi opće formule $[A]_3[Fe^{III}(C_2O_4)_3] \cdot mH_2O$ [$A = (CH_3)_2(C_2H_5)NH^+$ i $(CH_3)(C_2H_5)_2NH^+$] pripremljeni su također modifikacijom pripreve poznatih spojeva iz literature.^{97,100}

3.1.4.1. Priprava otopine dimetiletilamonijevog tris(oksalato)ferata(III),
 $[NH(CH_3)_2(C_2H_5)]_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot (P3)$

U vodenu otopinu koja sadrži $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ (0,830 g; 2,080 mmol; 50 mL) i BaC_2O_4 (1,670 g; 7,39 mmol; 100 mL) doda se vodena otopinu $H_2C_2O_4$ (0,631 g; 5 mmol; 50 mL) koja sadrži *N,N*-dimetiletilamin, $N(CH_3)_2(C_2H_5)$ (1,096 mL; 10 mmol). Nastaje bijeli talog spoja $BaSO_4$ koji se ukloni filtriranjem, te intenzivno zelenožuta otopina novog prekursora $[NH(CH_3)_2(C_2H_5)]_3[Fe(C_2O_4)_3]$ kojeg koristimo dalje u sintezi.

3.1.4.2. Priprava otopine dietilmetilamonijevog tris(oksalato)ferata(III),
 $[NH(CH_3)(C_2H_5)_2]_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot (P4)$

Vodena otopina $H_2C_2O_4$ (0,631 g; 5 mmol; 50 mL) koja sadrži *N,N*-dietilmetilamin, $N(CH_3)(C_2H_5)_2$ (1,222 mL; 10 mmol) se dokapa vodenoj otopini koja sadrži $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ (0,830 g; 2,080 mmol; 50 mL) i BaC_2O_4 (1,670 g; 7,390 mmol; 100 mL). Miješanjem nastaje

bijeli talog spoja BaSO_4 , koji se ukloni filtriranjem, a dobiveni zelenožuti filtrat je otopina prekursora $[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$.

3.2. Priprava monokristalnih spojeva koji sadrže alkil-amonijeve katione

3.2.1. Priprava spojeva u reakcijama $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i alkil-amina

3.2.1.1. $[\text{NH}_4]_2[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**)

U tarioniku se mehanokemijski samelju usitnjeni kristali prekursora $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,216 g; 0,500 mmol) i *N,N*-dimetiletilamin (0,117 mL; 1,500 mmol) 10 minuta, a zatim se u smjesu doda 1 mL destilirane vode. Nastala smjesa se promiješa staklenim štapićem kako bi se prekursor u potpunosti otopio. Gusti gel se ostavi da ishlapi do suha (oko 24 sata), kada počnu nastajati crni kristali spoja **1**, koji se mehanički odvoje, isperu apsolutnim etanolom i osuše na zraku ($m = 0,158$ g; iskorištenje 37 %).

3.2.1.2. $[\text{NH}_4]_6[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**)

U usitnjene kristale prekursora $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,216 g; 0,500 mmol) se dokapa *N,N*-dietilmetilamin (0,175 mL; 1,500 mmol). Smjesa se mehanokemijski samelje ručno u tarioniku 10 minuta te se potom doda 1 mL destilirane vode, promiješa staklenim štapićem kako bi se prekursor u potpunosti otopio. Nastali gusti gel hlapi 24 sata do suha, nakon čega nastaju crni kristali spoja **2**, koji se odvoje mehanički, isperu apsolutnim etanolom i osuše na zraku ($m = 0,269$ g; iskorištenje 39 %).

3.2.1.3. $[\text{NH}_4][\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**3**)

Vodenoj otopini građevnog bloka $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,216 g; 0,500 mmol; 10 mL) se dokapa vodena otopina $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,101 g; 0,500 mmol; 5 mL) i *N,N*-dietilmetilamin (0,175 mL; 1,500 mmol). U reakcijskoj smjesi vrlo brzo nastaje smeđi talog koji se ukloni filtriranjem (spektroskopski je utvrđeno da talog sadrži oksalatnu skupinu). Bistra otopina se ostavi pri sobnoj temperaturi da hlapi. Nakon nekoliko tjedana, kada otopina ishlapi do suha u čaši nastaju crni kristali spoja **3**. Nastali kristali se mehanički odvoje, isperu apsolutnim etanolom i osuše na zraku ($m = 0,089$ g; iskorištenje 35 %).

3.2.2. Priprava monokristalnih spojeva u reakcijama $[A]_3[Cr(C_2O_4)_3]$

$[A = (CH_3)_2(C_2H_5)NH^+$ i $(CH_3)(C_2H_5)_2NH^+$] i soli bakra(II)

3.2.2.1. $[NH(CH_3)_2(C_2H_5)][Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$ (4)

Vodena otopina priređena miješanjem otopina prekursora $[NH(CH_3)_2(C_2H_5)]_3[Cr(C_2O_4)_3]$ (0,100 mmol; 5 mL) i otopine $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,017 g; 0,100 mmol; 5 mL) se nadsloji s 5 mL apsolutnog etanola. Čaša se prekrije parafilmom s nekoliko rupica te ostavi pri sobnim uvjetima. Nakon nekoliko dana nastaje svijetlo plavi talog koji se ukloni filtriranjem. Boja i IR-spektar taloga ukazuje da je to spoj bakra(II) koji sadrži oksalatne ligande. Hlapljenjem zaostale otopine do suha nastaju crvenoljubičasti kristali spoja **4**. Kristali se mehanički odvoje, isperu vodom i osuše na zraku ($m = 0,018$ g; iskorištenje 45 %).

3.2.2.2. $[NH(CH_3)(C_2H_5)_2][Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$ (5)

Vodenoj otopini prekursora $[NH(CH_3)(C_2H_5)_2]_3[Cr(C_2O_4)_3]$ (0,100 mmol; 5 mL) se polagano, uz miješanje, dodaje vodena otopina $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,017 g; 0,100 mmol; 5 mL), nakon čega se reakcijska smjesa u čaši nadsloji s 5 mL apsolutnog etanola. Čaša se prekrije parafilmom s nekoliko rupica te ostavi pri sobnim uvjetima. Nakon nekoliko dana nastaje svijetlo plavi talog koji se filtrira. Spektroskopski je utvrđeno da je talog spoj bakra(II) koji sadrži oksalatne anione. Crvenoljubičasti kristali spoja **5** se počnu formirati kada otopina ishlapi do suha. Kristali se mehanički odvoje, isperu vodom i osuše na zraku ($m = 0,027$ g; iskorištenje 35 %).

3.2.3. Priprava monokristalnih spojeva u reakcijama $[A]_3[Cr(C_2O_4)_3]$ $[A = (CH_3)_2(C_2H_5)NH^+$ i $(CH_3)(C_2H_5)_2NH^+$] i soli mangana(II)3.2.3.1. $\{[NH(CH_3)_2(C_2H_5)]_8[Mn_4Cr_4Cl_4(C_2O_4)_{12}]\}_n$ (6)

$[NH(CH_3)_2(C_2H_5)][Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2] \cdot 4H_2O$ (7)

$[NH(CH_3)_2(C_2H_5)][MnCr(H_2O)_4(C_2O_4)_3]$ (8)

U pripremljenu vodenu otopinu prekursora $[NH(CH_3)_2(C_2H_5)]_3[Cr(C_2O_4)_3]$ (0,100 mmol; 5 mL) polagano se dokapa vodena otopina $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (0,019 g; 0,100 mmol; 5 mL), a zatim se reakcijska smjesa nadsloji s 5 ml apsolutnog etanola. Čaša se s bistrom otopinom prekrije parafilmom, napravi nekoliko rupica te ostavi da hlapi pri sobnim uvjetima. Nakon tjedan dana, kada otopina ishlapi do suha, na dnu čaše nastaju ljubičasti kristali spoja **6**. Kristali se mehanički odvoje, isperu apsolutnim alkoholom i osuše na zraku ($m = 0,189$ g; iskorištenje 85 %).

Ako se ljubičasti kristali spoja **6** ostave oko mjesec dana u hladnjaku pri 8–15 °C dolazi do rekristalizacije odnosno nastaju ljubičasti kristali spoja

$[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (7) i plavi kristali
 $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{MnCr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (8).

3.2.3.2. $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)]_8[\text{Mn}_4\text{Cr}_4\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}]\}_n$ (9)

U vodenu otopinu prekursora $[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (0,100 mmol; 5 mL) lagano se dokapava vodena otopina $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,019 g; 0,100 mmol; 5 mL), te se zatim reakcijska smjesa nadsloji s 5 ml apsolutnog etanola. Čaša se prekrije parafilmom koji sadrži nekoliko rupica, te ostavi da otopina hlapi. Nakon nekoliko dana, kada je otopina ishlapila do suha, nastaju ljubičasti kristali spoja 9. Kristali se mehanički odvoje, isperu apsolutnim alkoholom i osuše na zraku ($m = 0,187$ g; iskorištenje 80 %).

3.2.3.3. $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)]_4[\text{Mn}_2\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{NO}_3)(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (10)

Vodena otopina građevnog bloka $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)]_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (0,100 mmol; 5 mL) nadslojena vodenom otopinom $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,056 g; 0,200 mmol; 2,5 mL) u koju je dodano 2,5 mL apsolutnog etanola, nadsloji se s još 5 mL apsolutnog etanola. Nakon dva do tri tjedna hlapljenja otapala iz sadržaja čaše do suha nastaju tirkizni kristali spoja 10. Kristali se mehanički odvoje, isperu apsolutnim alkoholom i osuše na zraku ($m = 0,319$ g; iskorištenje 80 %).

3.2.4. Priprava monokristalnog spoja $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)]_2[\text{MnCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]\}_n$ (11) reakcijom $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)]_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ i $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

U pripravljenju vodenu otopinu prekursora $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)]_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (0,100 mmol; 5 mL) polagano se uz miješanje doda vodena otopina $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,038 g; 0,200 mmol; 5 mL). Dobivena se reakcijska smjesa nadsloji s 5 mL apsolutnog etanola. Čaša se s bistrom otopinom prekrije parafilmom, napravi nekoliko rupica te ostavi da otopina ishlapi u tami pri sobnim uvjetima. Nakon tjedan dana otapala ishlape do suha, a na dnu se čaše u žutom gelu (koji vjerojatno potječe od ostatka prekursora) počnu pojavljivati žuti kristali spoja 11. Kristali se mehanički odvoje, isperu apsolutnim alkoholom i osuše na zraku ($m = 0,015$ g; iskorištenje 23 %).

3.2.5. Priprava monokristalnih spojeva u reakcijama $[A]_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot [A = (CH_3)_2(C_2H_5)NH^+$ i $(CH_3)(C_2H_5)_2NH^+$], soli mangana(II) i N-donorskog liganda

3.2.5.1. $[NH(CH_3)_2(C_2H_5)][Mn_2Cr(bpy)_2(H_2O)_2Cl_2(C_2O_4)_3]$ (**12**)

U vodenu otopinu prekursora $[NH(CH_3)_2(C_2H_5)]_3[Cr(C_2O_4)_3]$ (0,100 mmol; 5 mL) se uz miješanje na magnetskoj miješalici polagano dodaje vodena otopina $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (0,040 g; 0,200 mmol; 5 mL). Dobivena reakcijska smjesa se nadsloji etanolnom otopinom liganda 2,2'-bipiridina (0,031 g; 0,200 mmol; 5 mL). Čaša se zatvori parafilmom s nekoliko izbušenih rupica te se ostavi da njezin sadržaj hlapi pri sobnim uvjetima. Nakon tri tjedna reakcijska smjesa ishlapi do suha te nastaju plavi kristali spoja **12**. Kristali se mehanički odvoje, isperu apsolutnim alkoholom i osuše na zraku ($m = 0,078$ g; iskorištenje 85 %).

3.2.5.2. $[NH(CH_3)(C_2H_5)_2][Mn_2Cr(bpy)_2(H_2O)_2Cl_2(C_2O_4)_3]$ (**13**)

Primjenom tehnike nadslojavanja pripremljen je spoj $[NH(CH_3)(C_2H_5)_2][Mn_2Cr(bpy)_2(H_2O)_2Cl_2(C_2O_4)_3]$ (**13**), tako što se smjesa vodenih otopina $[NH(CH_3)(C_2H_5)_2]_3[Cr(C_2O_4)_3]$ (0,100 mmol; 5 mL) i $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (0,040 g; 0,200 mmol; 5 mL) nadsloji etanolnom otopinom liganda 2,2'-bipiridina (0,031 g; 0,200 mmol; 5 mL) u čaši, koja se prekrije parafilmom s nekoliko rupica. Nakon tri tjedna reakcijska smjesa ishlapi do suha pri sobnoj temperaturi, nastaju plavi kristali spoja **13**. Kristali se mehanički odvoje, isperu apsolutnim alkoholom i osuše na zraku ($m = 0,080$ g; iskorištenje 85 %).

3.2.5.3. $\{[NH(CH_3)(C_2H_5)_2][MnCr(bpy)Cl_2(C_2O_4)_2]\}_n$ (**14**)

Vodenoj otopini prekursora $[NH(CH_3)(C_2H_5)_2]_3[Cr(C_2O_4)_3]$ (0,100 mmol; 5 mL) se uz konstantno miješanje dodaje vodena otopina $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (0,019 g; 0,100 mmol; 5 mL) i etanolna otopina 2,2'-bipiridina (0,017 g; 0,100 mmol; 5 mL). Čaša se prekrije parafilmom, izbuši nekoliko rupica te ostavi da hlapi pri sobnim uvjetima. Nakon dva tjedna, otapalo ishlapi i na dnu čaše se formira nekoliko crvenih kristala spoja **14**. Kristali se mehanički odvoje, isperu apsolutnim alkoholom i osuše na zraku ($m = 0,010$ g; iskorištenje 16 %).

3.2.5.4. $[NH(CH_3)_2(C_2H_5)][Cr(phen)_3][Cr(C_2O_4)_3]NO_3 \cdot 4H_2O$ (**15**)

Vodena otopina $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,029 g; 0,100 mmol; 5 mL) se dokapa vodenoj otopini prekursora $[NH(CH_3)_2(C_2H_5)]_3[Cr(C_2O_4)_3]$ (0,100 mmol; 5 mL), te se reakcijska smjesa nadsloji etanolnom otopinom liganda 1,10-fenantrolina (0,047 g; 0,200 mmol; 5 mL). Čaša s

reaktantima se prekrije parafilmom s nekoliko rupica te ostavi da hlapi pri sobnoj temperaturi. Nakon nekoliko dana nastane žuti talog koji se odvoji filtriranjem. Spektroskopski je utvrđeno da je talog spoj mangana (II) koji sadrži oksalatne anione. Kada ostatak otopine ishlapi do suha nastaju žuti kristali spoja **15**. Kristali se mehanički odvoje, isperu apsolutnim alkoholom i osuše na zraku ($m = 0,050$ g; iskorištenje 45 %).

3.2.5.5. $[NH(CH_3)(C_2H_5)_2][Mn(H_2O)_2(phen)_2][MnCr(phen)Cl_2(C_2O_4)_3] \cdot 5H_2O$ (**16**)

Vodena otopina koja sadrži građevni blok $[NH(CH_3)(C_2H_5)_2]_3[Cr(C_2O_4)_3]$ (0,100 mmol; 5 mL) i $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (0,040 g; 0,200 mmol; 5 mL) se nadsloji etanolnom otopinom liganda 1,10-fenantrolina (0,047 g; 0,200 mmol; 5 mL). Čaša s reakcijskom smjesom se prekrije parafilmom s nekoliko rupica te ostavi pri sobnoj temperaturi. Kada otopina ishlapi na pola početnog volumena prebaci se u epruvetu, nadsloji s 3 ml apsolutnog etanola te zatvori čepom. Nakon 5 dana se otvori, a nakon 3 mjeseca otopina ishlapi do suha i nastaju crveni igličasti kristali spoja **16**. Kristali se mehanički odvoje, isperu apsolutnim alkoholom i osuše na zraku ($m = 0,094$ g; iskorištenje 40 %).

3.2.6. Priprava monokristalnih spojeva u reakcijama $[A]_3[Cr(C_2O_4)_3]$

$[A = (CH_3)_2(C_2H_5)_2NH^+, (CH_3)(C_2H_5)NH^+]$, soli kobalta(II) i N-donorskog liganda

3.2.6.1. $[Cr(terpy)_2][Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2]Cl_2 \cdot 4,5H_2O$ (**17**) i

$[NH(CH_3)_2(C_2H_5)][Cr(terpy)_2][CoCl_4]_2$ (**18**)

Vodena otopina nastala miješenjem otopine $[NH(CH_3)_2(C_2H_5)]_3[Cr(C_2O_4)_3]$ (0,10 mmol; 5 mL) i otopine $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (0,046 g; 0,200 mmol; 5 mL) se nadsloji etanolnom otopinom liganda 2,2';6',2"-terpiridina (0,023 g; 0,100 mmol; 5 mL). Sadržaj u čaši koja je prekrivena parafilmom s nekoliko rupica se ostavi da hlapi. Nastali ružičasti talog se ukloni filtriranjem. Spektroskopski je utvrđeno da se u talogu nalazi spoj kobalta(II) koji sadrži oksalatne anione. Daljnjim hlapljenjem do suha nastaju crveno-ljubičasti kristali spoja **17** i zeleni kristali spoja **18**. Kristali se mehanički odvoje, isperu apsolutnim alkoholom i osuše na zraku ($m = 0,037$ g (**17**) i 0,050 g (**18**); iskorištenje: 20 % (**17**) i 50 % (**18**)).

3.2.6.2. $[NH(CH_3)(C_2H_5)_2][Cr(terpy)_2][CoCl_4]_2$ (**19**)

U vodenu otopinu građevnog bloka $[NH(CH_3)(C_2H_5)_2]_3[Cr(C_2O_4)_3]$ (0,10 mmol; 5 mL) se uz konstantno miješanje lagano dodaje vodena otopina $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (0,046 g; 0,200 mmol; 5 mL) te se reakcijska smjesa nadsloji etanolnom otopinom liganda 2,2';6',2"-terpiridina

(0,023 g; 0,100 mmol; 5 mL). Sadržaj se u čaši, koja je prekrivena parafilmom s nekoliko rupica, ostavi na sobnoj temperaturi da hlapi. Kroz nekoliko dana nastaje ružičasti talog koji se ukloni filtriranjem. IR-spektar taloga ukazuje da je to spoj kobalta(II) koji sadrži oksalatne anione. Daljnjim hlapljenjem do suha nastaju crveno-ljubičasti poliedri oksalatnog spoja **17** i zeleni kristali spoja **19**. Kristali se mehanički odvoje, isperu apsolutnim alkoholom i osuše na zraku ($m = 0,0356$ g (**17**) i 0,051 mg (**18**); iskorištenje: 19 % (**17**) i 50 % (**19**)).

3.2.6.3. $\{[NH(CH_3)(C_2H_5)_2][Cr(terpy)_2][Co(H_2O)_2(C_2O_4)](NO_3)_3 \cdot H_2O\}_n$ (**20**)

U vodenu otopinu prekursora $[NH(CH_3)(C_2H_5)_2]_3[Cr(C_2O_4)_3]$ (0,200 mmol; 10 mL) polagano se uz konstantno miješanje dodaje vodena otopina $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,029 g; 0,100 mmol; 2,5 mL). Reakcijska smjesa se nadsloji etanolnom otopinom liganda 2,2';6',2"-terpiridina (0,023 g; 0,100 mmol; 2,5 mL), a zatim i s 5 ml apsolutnog etanola. Ružičasti talog koji nastaje tijekom hlapljenja u čaši zatvorenoj parafilmom s nekoliko rupica se ukloni filtriranjem (IR- spektroskopijom je utvrđeno da je to kromov(III) oksalat). Daljnjim hlapljenjem smjese do suha pri sobnoj temperaturi nastaju narančasti kristali spoja **20**. Kristali se mehanički odvoje, isperu apsolutnim alkoholom i osuše na zraku ($m = 0,042$ g; iskorištenje 20 %).

3.2.7. Priprava monokristalnih spojeva u reakcijama $[A]_3[Fe(C_2O_4)_3]$

$[A = (CH_3)_2(C_2H_5)_2NH^+$ i $(CH_3)(C_2H_5)_2NH^+$], $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ i N -donorskog liganda

3.2.7.1. $[NH(CH_3)_2(C_2H_5)]_3[Fe(bpy)_3][Fe(C_2O_4)_3]Cl \cdot 2H_2O$ (**21**)

Vodena otopina priređena miješanjem otopina prekursora $[NH(CH_3)_2(C_2H_5)]_3[Fe(C_2O_4)_3]$ (0,100 mmol; 5 mL) i $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (0,038 g; 0,200 mmol; 5 mL) se nadsloji etanolnom otopinom liganda 2,2'-bipiridina (0,031 g; 0,200 mmol; 5 mL). Čaša s reakcijskom smjesom se prekrije parafilmom s nekoliko rupica te ostavi u tami pri sobnim uvjetima. Nakon nekoliko dana nastane žuti talog koji se odvoji filtriranjem. Spektroskopski je utvrđeno da se u talogu nalazi spoj mangana(II) koji sadrži oksalatne anione i bipiridin. Otopina se ostavi da ishlapi do suha, nakon čega se na dnu čaše formiraju crveni kristali spoja **21**. Kristali se mehanički odvoje, isperu apsolutnim alkoholom i osuše na zraku ($m = 0,109$ g; iskorištenje 60 %).

3.2.7.2. $[NH(CH_3)(C_2H_5)_2][Fe(bpy)_3][Fe(C_2O_4)_3]Cl \cdot 2H_2O$ (**22**)

Reakcijama vodene otopine koja sadrži građevni blok $[NH(CH_3)(C_2H_5)_2]_3[Fe(C_2O_4)_3]$ (0,100 mmol; 10 mL) i $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (0,038 g; 0,200 mmol; 5 mL) nadslojene etanolnom otopinom 2,2'-bipiridina (0,031 g; 0,200 mmol; 5 mL) u čaši prekrivenoj parafilmom s nekoliko rupica pri sobnim uvjetima u tami nakon nekoliko dana nastaje žuti kristalični talog koji se odvoji filtriranjem. Analizom infracrvenog spektra je utvrđeno je talog spoj mangana(II) koji sadrži oksalatne anione i bipiridin. Otopina se ostavi da ishlapi do suha, nakon čega se na dnu čaše formiraju crveni kristali spoja **22**. Kristali se mehanički odvoje, isperu apsolutnim alkoholom i osuše na zraku ($m = 0,111$ g; iskorištenje 60 %).

3.2.7.3. $[NH(CH_3)(C_2H_5)_2]_3[Mn(phen)_3][FeCl_4]_2Cl$ (**23**)

Vodenoj otopini prekursora $[NH(CH_3)(C_2H_5)_2]_3[Fe(C_2O_4)_3]$ (0,100 mmol; 5 mL) se dodaje vodena otopina $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (0,019 g; 0,100 mmol; 5 mL) te se nadsloji etanolna otopina 1,10-fenatrolina (0,023 g; 0,100 mmol; 5 mL). Čaša se prekrije parafilmom, izbuši nekoliko rupica te ostavi pri sobnim uvjetima. Nakon nekoliko dana nastane žuti talog koji se odvoji filtriranjem. Spektroskopski je utvrđeno da se u talogu nalazi spoj mangana(II) koji sadrži oksalatne anione. Nakon nekoliko dana ostatak otopine ishlapi do suha, a na dnu čaše se formiraju crveni kristali spoja **23**. Kristali se mehanički odvoje, isperu apsolutnim alkoholom i osuše na zraku ($m = 0,058$ g; iskorištenje 45 %).

3.2.8. Priprava monokristalnog spoja $[NH(CH_3)(C_2H_5)_2]_2[Co(bpy)_3]_2[Fe_2Cl_6O][FeCl_4]_4$ (**24**) u reakciji $[NH(CH_3)(C_2H_5)_2]_3[Fe(C_2O_4)_3]$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ i 2,2'-bipiridina

U pripravljenju vodenu otopinu prekursora $[NH(CH_3)(C_2H_5)_2]_3[Fe(C_2O_4)_3]$ (0,100 mmol; 5 mL) se polagano dodaje vodena otopina $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (0,047 g; 0,200 mmol; 5 mL) i nadsloji etanolna otopina liganda 2,2'-bipiridina (0,017 g; 0,100 mmol; 5 mL). Čaša s otopinom prekrije se parafilmom, izbuši nekoliko rupica te ostavi da hlapi pri sobnim uvjetima u tami. Nakon nekoliko dana nastane crveni talog koji se odvoji filtriranjem. Spektroskopski je utvrđeno da se u talogu nalazi spoj kobalta(II) koji sadrži oksalatne anione. Kada ostatak otopine ishlapi do suha na dnu čaše se pojave zeleni kristali spoja **24**. Kristali se mehanički odvoje, isperu apsolutnim alkoholom i osuše na zraku ($m = 0,066$ g; iskorištenje 28 %).

3.3. Priprava MMO-a termičkom razgradnjom prekursora u jednom koraku

Termička razgradnja usitnjenih kristala odabranih spojeva provedena je u peći Nabertherm, Model LHT 02/16, u platinskim lončićima kontroliranim zagrijavanjem brzinom $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, nakon čega se uzorak kontrolirano hladio brzinom $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ odnosno spontano do sobne temperature. Pri odabranim temperaturama uzorci su zagrijavani određeni broj sati.

3.3.1. $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$ (O1)

Zagrijavanjem izostrukturnih koordinacijskih polimera $\{A_8[Mn_4Cr_4Cl_4(C_2O_4)_{12}]\}_n$ [$A = (CH_3)_2(C_2H_5)NH^+$ (6) i $(CH_3)_2(C_2H_5)NH^+$ (9)] u temperaturnom rasponu $600\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ priređen je spinelni oksid $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$.

3.3.2. Mn_2CrO_4 (O2)

Termičkom razgradnjom heterotrinuklearnog spoja $\{A[Mn_2Cr(bpy)_2(H_2O)_2Cl_2(C_2O_4)_3]\}$ [$A = (CH_3)_2(C_2H_5)NH^+$ (12) i $(CH_3)_2(C_2H_5)NH^+$ (13)] pri $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, s vremenom zagrijavanja od 2,5 sata, priređen je spinel Mn_2CrO_4 .

3.3.3. Co_2CrO_4 (O3)

Zagrijavanjem heterometalnog kompleksnog spoja $[NH(CH_3)_2(C_2H_5)][CoCl_4]_2[Cr(terpy)_2]$ (18) odnosno $[NH(CH_3)(C_2H_5)_2][CoCl_4]_2[Cr(terpy)_2]$ (19) u temperaturnom rasponu $450\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ priređen je spinel Co_2CrO_4 . Pri određenim temperaturama uzorci su zagrijavani 1, 3 odnosno 6 sati.

3.4. Priprava MMO-a modificiranom prekursorskom metodom

Termička razgradnja smjese odabranih oksalatnih spojeva usitnjenih i pomiješanih u ahatnom tarioniku provedena je u peći Nabertherm, Model LHT 02/16, u platinskim lončićima kontroliranim zagrijavanjem brzinom $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, te kontroliranim hlađenjem brzinom $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Pri odabranim temperaturama uzorci su zagrijavani određeni broj sati.

3.4.1. $MnCr_2O_4$ (O4)

Priređeni koordinacijski polimer $\{[NH(CH_3)_2(C_2H_5)]_8[Mn_4Cr_4Cl_4(C_2O_4)_{12}]\}_n$ (6) [ili $\{[NH(CH_3)(C_2H_5)_2]_8[Mn_4Cr_4Cl_4(C_2O_4)_{12}]\}_n$ (9)] i građevni blok $(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ pomiješani su u omjeru 1:1 i zagrijavani pri $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 12 sati. Hlađenjem je dobiven oksid tipa spinela $MnCr_2O_4$.

3.4.2. $MnFeCrO_4$ (O5)

Miješanjem koordinacijskog polimera $\{[NH(CH_3)_2(C_2H_5)]_8[Mn_4Cr_4Cl_4(C_2O_4)_{12}]\}_n$ (6) [ili $\{[NH(CH_3)(C_2H_5)_2]_8[Mn_4Cr_4Cl_4(C_2O_4)_{12}]\}_n$ (9)] i građevnog bloka $(NH_4)_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ u omjeru 1:1, te zagrijavanjem dobivene smjese pri 1000 °C 3 sata dobiven je spinel koji sadrži tri različita metalna iona, $MnFeCrO_4$.

3.4.3. $CoCr_2O_4$ (O6)

Pirolizom kompleksnih soli $[NH(CH_3)_2(C_2H_5)][Cr(terpy)_2][CoCl_4]_2$ (18) [ili $[NH(CH_3)(C_2H_5)_2][Cr(terpy)_2][CoCl_4]_2$ (19)] i $(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ pomiješanih u omjeru 1:3, 12 sati pri 800 °C dobiven je spinel $CoCr_2O_4$.

3.4.4. $CoFeCrO_4$ (O7)

Zagrijavanjem smjese kompleksnih spojeva $[NH(CH_3)_2(C_2H_5)][Cr(terpy)_2][CoCl_4]_2$ (18) [odnosno $[NH(CH_3)(C_2H_5)_2][Cr(terpy)_2][CoCl_4]_2$ (19)], $(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ te $(NH_4)_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, pomiješanih u omjeru 1:1:2, pri 1000 °C 3 sata priređen je spinel $CoFeCrO_4$.

3.5. Metode karakterizacije priređenih spojeva

3.5.1. Infracrvena spektroskopija (IR)

Svaki priređeni spoj okarakteriziran je IR-spektroskopijom. Spektri su snimljeni spektrometrom Bruker Alpha-T (u području od 4000 do 350 cm^{-1}) tehnikom KBr-pastile (promjera 5 mm; hidraulična preša, tlak 10000 $kg\ cm^{-1}$) ili spektrometrom Agilent Cary 630 FTIR koji sadrži ATR-modul (u području 4000–650 cm^{-1}). IR-spektri vodenih otopina građevnih blokova kroma(III) i željeza(III) snimljeni su spektrometrom Bruker Alpha-T tako da je na čistu KBr-pastilu kapnuta vodena otopina prekursora.

3.5.2. Rendgenska strukturna analiza

3.5.2.1. Difrakcija rendgenskih zraka u monokristalnom uzorku

Kristalografski podatci su prikupljeni difraktometrima Rigaku Oxford Diffraction Synergy S i Oxford Diffraction Xcalibur Nova R korištenjem monokromatskog zračenja $Cu-K\alpha$ ($\lambda = 1,54184\ \text{Å}$) pri sobnoj temperaturi 293(2) K ili pri 100(2) K (dr. sc. K. Molčanov, Laboratorij za kemijsku i biološku kristalografiju, IRB).

Obrada izmjerenih intenziteta koja obuhvaća i numeričku korekciju apsorpcije učinjena je programskim paketom CrysAlis PRO.¹⁰¹ Za rješavanje i utočnjavanje kristalnih struktura korišteni su programi SHELXT¹⁰² i SHELXL-2017/1,¹⁰² pri čemu je korišten skup programa WinGX¹⁰³ i Olex2.¹⁰⁴

Za izračunavanje molekulskih geometrija i intermolekulskih kontakata korišten je program PLATON,¹⁰⁵ a slike molekulskih struktura i kristalnog slaganja izrađene su korištenjem programa ORTEP¹⁰³ i CCDC-Mercury.¹⁰⁶

3.5.2.2. Difrakcija rendgenskih zraka u polikristalnom uzorku (PXRD)

Strukturna karakterizacija (čistoća faze, kristaliničnost, identifikacija faza) dobivenih praškastih uzoraka polaznih spojeva i novopriređenih sustava, kao i kristalnih produkata dobivenih termičkom razgradnjom molekulskih oksalatnih prekursora provedena je rendgenskom difrakcijom u polikristalnom uzorku (*engl.* powder X-ray diffraction – PXRD) pri sobnoj temperaturi, korištenjem monokromatskog zračenja Cu-K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) na difraktometru Malvern Panalytical Empyrean u rasponu 2θ od 5° do 50° (Laboratorij za sintezu novih materijala, IRB). Strukture su po potrebi utočnjavane Rietveldovom metodom korištenjem programa X'Pert HighScore Plus, verzija 4.1 (PANalytical, 2014).

3.5.3. Termička analiza

Termogravimetrijska (TG) i diferencijalna termogravimetrijska analiza (DTA) odabranih spojeva provedena je u analizatoru Shimadzu DTG-60H. Uzorci su zagrijavani u platinskim lončićima, najviše do $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, u atmosferi sintetskog zraka uz brzinu protoka plina od 50 mL min^{-1} te brzinom zagrijavanja odnosno hlađenja od 5 ili $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Pojedini su uzorci analizirani na simultanom termičkom analizatoru PerkinElmer STA 6000 u struji kisika protoka 30 mL min^{-1} , brzinom zagrijavanja $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ u Al_2O_3 lončiću.

3.5.4. Električna mjerenja

Električna svojstva odabranih spojeva (**6**, **9**, **18**, **19**, **O1**, **O2**, **O3**, **O4**) istraživana su impedancijskim spektrometrom Novocontrol Alpha-AN (dr. sc. S. Renka, Laboratorij za funkcionalne materijale, IRB) u širokom frekvencijskom ($0,01 \text{ Hz} - 1 \text{ MHz}$) i temperaturnom rasponu ($0 - 240 \text{ }^\circ\text{C}$). Uz pomoć opreme SC7620 Sputter Coater, Quorum Technologies, na obje strane tabletiranog uzorka promjera 5 mm (hidraulična preša, tlak od 2000 kg cm^{-1})

nanesene su zlatne elektrode. Mjerenje provodnosti u ovisnosti o relativnoj vlažnosti (*engl.* relative humidity – RH) provedeno je pri sobnoj temperaturi u komori sa zasićenim vodenim otopinama soli: NaCl (RH \approx 75 %), KCl (RH \approx 84 %) i K₂SO₄ (RH \approx 98 %).

Spojevima (4, 5, 7, 12, 13) su vodljiva svojstva istraživana impedancijskim spektrometrom Novocontrol Alpha-A u širokom frekvencijskom (0,01 Hz–10 MHz) i temperaturnom rasponu (25 °C do 55 °C), a za kontrolu temperature i vlažnosti korištena je komora za pastile ESPEC-SH-242 (Sveučilište u Paderbornu, Njemačka).

Eksperimentalni impedancijski spektri analizirani su modeliranjem ekvivalentnim krugom uporabom kompleksne nelinearne metode najmanjih kvadrata u programu ZView, dok je DC provodnost izračunata iz vrijednosti električnog otpora (R) i dimenzija elektrode (A je površina elektrode i d je debljina uzorka) prema jednadžbi: $\sigma_{DC} = d/(A \times R)$. Aktivacijska energija DC provodnosti određena je iz nagiba pravca ovisnosti $\log(\sigma_{DC} \times T)$ o recipročnoj temperaturi prema Arrheniusovoj jednadžbi $\sigma_{DC} = (\sigma_0 / T) \times e^{-Ea/k_B T}$, gdje je σ_{DC} predeksponencijski faktor, Ea je energija aktivacije DC provodnosti, k_B je Boltzmannova konstanta i T temperatura.

Kronoamperometrijsko mjerenje odabranog peletiranog uzorka promjera 5 mm (hidraulična preša, tlak 2000 kg cm⁻¹) izvedeno je pomoću potencioštata PalmSens4 (dr. sc. L. Androš Dubraja, Laboratorij za sintezu novih materijala, IRB).

3.5.5. Magnetska mjerenja

Istraživanja magnetskih svojstava za odabrane spojeve (6, 9, 18, 19, O3) načinjena su pomoću SQUID-magnetometra (Superconducting Quantum Interference Device) MPMS3 (Quantum Design) (dr. sc. D. Pajić i dr. sc. P. Šenjuga, Laboratorij za magnetska mjerenja, Fizički odsjek, PMF, Sveučilište u Zagrebu) u temperaturnom području od 1,8 do 300 K za prekursore i od 1,8 do 400 K za okside, u magnetskom polju do 70 kOe. Temperaturna ovisnost magnetizacije je modelirana programom PHI.¹⁰⁷

3.5.6. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Veličine čestica, morfologija i elementni sastav jednofaznih oksida priređenih termičkom razgradnjom prekursora provedene su skenirajućim elektronskim mikroskopima (*engl.* scanning electron microscopy SEM) Axia ChemiSEM i FE-SEM JEOL (model JSM-7000 F) (dr. sc. L. Androš Dubraja, Laboratorij za sintezu novih materijala, IRB). Za određivanje elementnog sastava priređenih oksida korištena je energijski razlučujuća

rendgenska spektrometrija [*engl.* energy dispersive X-ray (EDX) spectrometry] odnosno EDX-analiza kao sastavni dio istraživanja SEM-om.

3.5.7. UV/Vis-spektroskopija

UV/Vis-spektri vodenih otopina (koncentracija $0,1 \cdot 10^{-3}$ i $1 \cdot 10^{-4}$ mol dm⁻³) građevnih blokova kroma(III) i željeza(III) snimljeni su spektrofotometrom Cary 60, tvrtke Agilent, u valnom području od 200 do 1100 nm, u kvarenim kivetama promjera 1 cm.

UV/Vis difuzna refleksijska spektroskopija (*engl.* diffuse reflectance spectroscopy – DRS) provedena je na spektrometru Shimadzu UV-Vis-NIR (model UV-3600) s integriranom sferom. Kao referentni uzorak korišten je barijev sulfat. Iz difuznih refleksijskih spektara dobiveni su apsorpcijski spektri Kubelka–Munkovom transformacijom. Vrijednosti energije procijepa (*engl.* band gap) procijenjeni su linearnom ekstrapolacijom dobivenih spektara iz Taucovog grafa.¹⁰⁸

3.5.8. Mjerenja fotokatalitičke aktivnosti

Fotokatalitička aktivnost oksida (1 mg) u razgradnji vodenih otopina bojila rodamina B (RhB) ili metilen plavog (MB) mjerena je pri sobnoj temperaturi u zatvorenom stacionarnom fotoreaktoru sa zatvorenom komorom Luzchem LZC-4V koji sadrži 14 LED lampi (8 W, Hitachi) s vidljivim zračenjem od 400 do 700 nm. Uzorak je dispergirani u 6 mL vodene otopine RhB ili MB koncentracije 5 ppm. Dobivena disperzija je držana 10 minuta u ultrazvučnoj kupelji, nakon čega je miješana 1 sat u tami. U eksperimentima s H₂O₂, 50 µL 30 % H₂O₂ dodano je u reakcijsku otopinu koja je potom miješana još 30 minuta u tami. Cilj je uspostaviti ravnotežu između adsorpcije i desorpcije bojila i potencijalnog fotokatalizatora prije izlaganja određenom zračenju. Magnetska je miješalica postavljena na dno ćelije kako bi smjesa ostala u homogenoj suspenziji tijekom istraživanja aktivnosti. U određenim vremenskim intervalima, 3 mL alikvota je centrifugirano 4–6 minuta pri 8000–10000 rpm kako bi se uklonio fotokatalizator. Reakcije fotokatalitičke razgradnje praćene su mjerenjem koncentracije razgradnje otopine bojila (filtrata) kao funkcije vremena UV/Vis-ozračivanja. Koncentracije RhB i MB određene su mjerenjem njihove apsorpcije pri 553 nm, odnosno 663 nm. Apsorpcijski spektri dobiveni su mjerenjem na UV/Vis-spektrofotometru Agilent Cary 60. Prije izvođenja eksperimenta, slijepe probe provedene su bez dodavanja fotokatalizatora u otopinu bojila.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

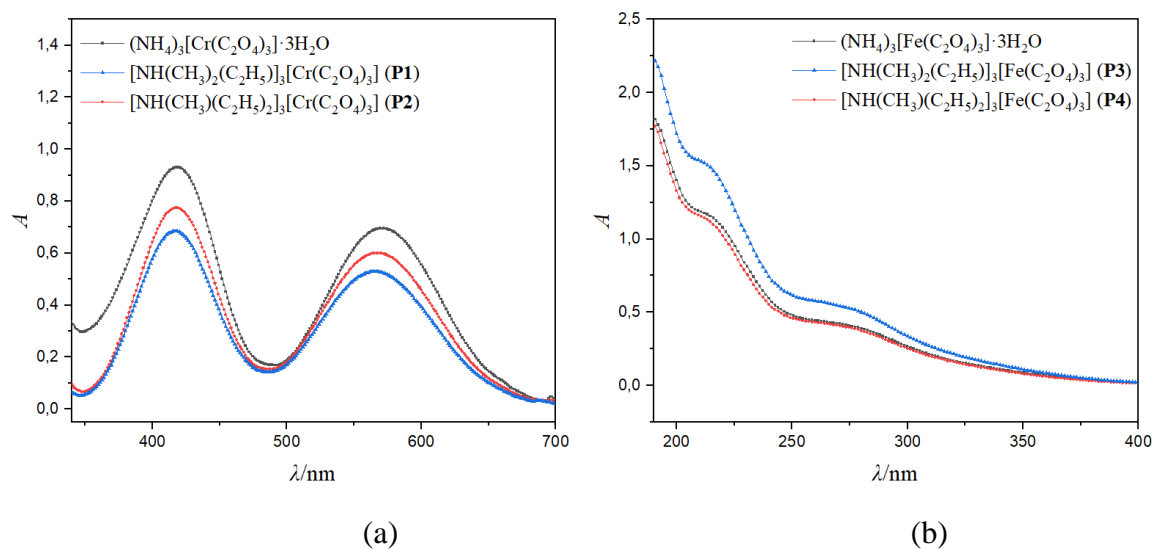
4.1. Građevni blokovi $[A]_3[M^{III}(C_2O_4)_3]$ ($M^{III} = Cr$ i Fe ; $A = (CH_3)_2(C_2H_5)NH^+$ i $(CH_3)(C_2H_5)_2NH^+$)

Kako bi se pripravili novi heteropolinuklearni oksalatni spojevi koji bi pored magnetskog uređenja pokazivali i protonsku vodljivost, u reakcijama su upotrebljene vodene otopine građevnih blokova $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ ($M^{III} = Cr, Fe$), koja sadrži protuione $(CH_3)_2(C_2H_5)NH^+$ ili $(CH_3)(C_2H_5)_2NH^+$, umjesto uobičajenijih NH_4^+ ili K^+ . Na ovaj su se način istovremeno u reakcije uključili alkil-amonijevi kationi kao nositelji protona te su se prevladali problemi tijekom sinteze koji se odnose na moguće postojanje kationa kao što su NH_4^+ u reakcijskoj smjesi.

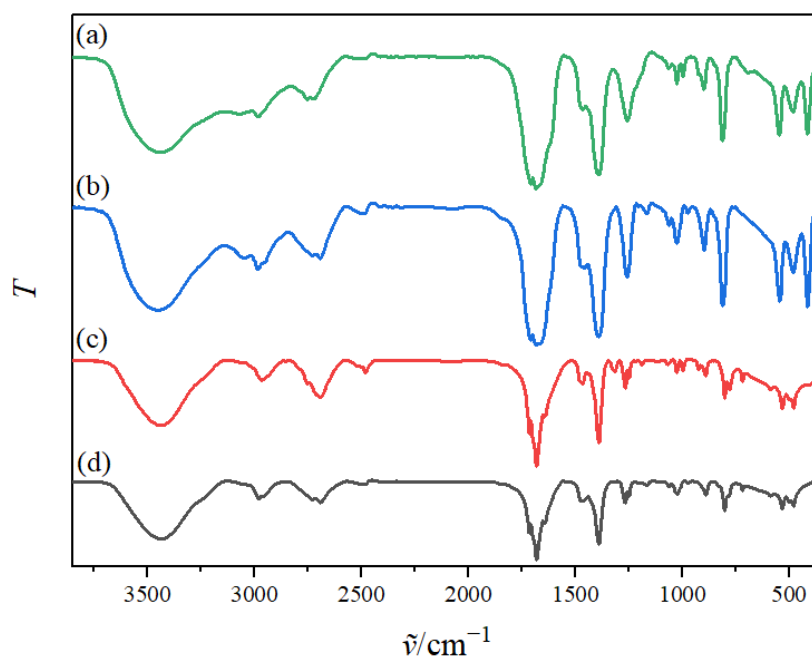
Budući da se nisu uspjeli dobiti jedinični kristali željenih oksalatnih građevnih blokova kroma(III) i željeza(III), snimljeni su UV/Vis-spektri priređenih vodenih otopina $[NH(CH_3)_2(C_2H_5)]_3[Cr(C_2O_4)_3]$ (**P1**), $[NH(CH_3)(C_2H_5)_2]_3[Cr(C_2O_4)_3]$ (**P2**), $[NH(CH_3)_2(C_2H_5)]_3[Fe(C_2O_4)_3]$ (**P3**) i $[NH(CH_3)(C_2H_5)_2]_3[Fe(C_2O_4)_3]$ (**P4**). Dodatno su, radi usporedbe, snimljeni spektri vodenih otopina poznatih prekursora $[NH_4]_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ i $[NH_4]_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (slika 40). Prisutnost oktaedarski koordiniranog kroma(III) u **P1** i **P2** potvrđena je postojanjem dviju vrpca s maksimumima pri 415 i 575 nm, koje se dobro slažu s dvije glavne apsorpcijske vrpce u elektronskom spektru poznatog prekursora $[NH_4]_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (slika 40a), a koje su posljedica dvaju dopuštenih spinskih prijelaza $d-d$, ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow 4T_{1g}(F)$ i ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow 4T_{2g}(F)$, u oktaedarskom polju iona elektronske konfiguracije d^3 .^{109,110} Oksalatni prekursori željeza(III), **P3** i **P4**, pokazuju apsorpcijske vrpce u UV-području pri 210 i 270 nm koje potječu od prijelaza koji su karakteristični za ligand i prijenos naboja s metala na ligand (slika 40b). Građevni blokovi **P3** i **P4** ne pokazuju apsorpcijske vrpce s maksimumima oko 400 nm najvjerojatnije zbog efekta solvatacije i spin-orbitalnog sprezanja.¹¹¹ Dakle, UV/Vis-spektri su pokazali da vodene otopine priređenih građevnih blokova sadrže metalne centre koji imaju oktaedarsku koordinaciju odnosno tris(oksalatno)metalatni anion.

Nadalje, u infracrvenim spektrima prekursora **P1–P4**, koji su prikazani na slici 41, prisutne su apsorpcijske vrpce koje odgovaraju vibracijama didentatno koordinirane oksalatne skupine¹¹² i alkil-supstituiranih amonijevih kationa.^{56,113} Na prisutnost navedenih kationa

ukazuju vrpce srednjeg intenziteta $\nu(\text{CH})$ i $\nu(\text{NH})$ prisutne u spektrima u području $2987\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$ i $2708\text{--}2474$, kao i one u područjima $1189\text{--}1024\text{ cm}^{-1}$ koje potječu od istežanja veze C–N (tablica 1).



Slika 40. UV/Vis-spektri vodenih otopina građevnih blokova koji sadrže katione NH_4^+ , $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}^+$ i $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}^+$: (a) tris(oksalato)kromata(III) i (b) tris(oksalato)ferata(III).



Slika 41. Infracrveni spektri oksalatnih građevnih blokova kroma(III) i željeza(III): (a) $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**P1**), (b) $[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**P2**), (c) $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**P3**) i (d) $[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**P4**).

Tablica 1. Položaji najznačajnijih apsorpcijskih vrpci ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) oksalatne skupine i alkil-amonijevih kationa u spektrima građevnih blokova **P1–P4**.

Spoj	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu_{as}(\text{CO})$	$\nu_s(\text{CO})$	$\delta(\text{OCO})$
P1	2971 m	2708 m 2509 w	1028 w 1067 w 1189 m	1712 s 1684 vs	1390 s	809 s
P2	2987 m 2957 m	2686 m 2495 w	1063 w 1063 w 1163 w	1712 s 1680 vs	1393 s	809 s
P3	2964 m	2686 m 2474 w	1024 w 1071 w 1189 w	1718 s 1680 vs 1642 vs	1390 s	801 s 780 m
P4	2978 m 2950 m	2686 m 2480 w	1024 w 1067 w 1163 w	1718 s 1681 vs 1642 vs	1393 s	801 s 780 m

Oznake intenziteta apsorpcijskih vrpci: vs (very strong), vrlo jaka; s (strong), jaka; m (medium), srednja; w (weak), slaba.

ν_{as} – vibracija antisimetričnog istezanja

ν_s – vibracija simetričnog istezanja

δ – vibracije svijanja

4.2. Heterometalni spojevi priređeni iz građevnih blokova P1–P4

4.2.1. Dvodimenzijski spojevi

Kao što je već naglašeno, kako bi se u strukturu heterometalnih sustava ugradili alkil-amonijevi protuioni kao nositelji protona, te istražila njihova protonska vodljivost, korišten je građevni blok $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ koji sadrži katione $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}^+$ ili $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}^+$ umjesto uobičajenijih NH_4^+ ili K^+ . Ljubičasti kristali spojeva $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)]_8[\text{Mn}_4\text{Cr}_4\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}]\}_n$ (**6**) i $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_8[\text{Mn}_4\text{Cr}_4\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}]\}_n$ (**9**) pripremljeni su laganim hlapljenjem vodene otopine građevnog bloka $[\text{A}]_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ $[\text{A} = (\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}^+$ (**P1**) i $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}^+$ (**P2**)] i soli $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u omjeru 1:1 tehnikom nadslojavanja. Primijećeno je da se ljubičasti kristali spoja **6** nakon mjesec dana stajanja u hladnjaku pri 8–15 °C rekristaliziraju/raspadaju, odnosno nastaju ljubičasti kristali mononuklearnog spoja $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**7**) i plavi kristali heterodinuklearnog spoja $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**8**).

Tirkizni kristali spoja $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)]_4[\text{Mn}_2\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{NO}_3)(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**10**) također su dobiveni sporom tekućinskom difuzijom korištenjem građevnog bloka **P2** kao liganda u

reakciji s $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, i to u omjeru 1:2. Nažalost, uz sve pokušaje, nije bilo moguće prirediti monokristale u istoj reakciji s građevnim blokom **P1**, niti pripremiti dovoljna količina čistog uzorka za daljnja istraživanja.

U ispitivanju svojstava spojeva **6**, **9** i **10** korištena je IR-spektroskopija te difrakcija rendgenskih zraka u monokristalu. Dodatno, spojevima **6** i **9** detaljno su istražena magnetska, termička i električna svojstva, a također su istraženi kao molekularni prekursori za pripremu MMO-a termičkom razgradnjom. Priređenim spinelnim fazama istražena su (mikro)strukturalna, optička i električna svojstva, te fotokatalitička aktivnost u razgradnji organskih bojila.

Karakterizacija spojeva 6, 9 i 10 infracrvenom spektroskopijom

Vrlo slični infracrveni spektri spojeva **6**, **9** i **10** prikazani su na slikama D1 i D2, a položaji najznačajnijih apsorpcijskih vrpca u tablici 2. Spektri kompleksa **6** i **9** pokazuju vrpce karakteristične za nekoordinirane (monodentatno-didentatno premošćivanje) i koordinirane [bis(didentatno) premošćivanje] CO skupina oksalatnih liganada.^{20,25,26,112}

Tablica 2. Položaji najznačajnijih apsorpcijskih vrpca ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) alkil-amonijevih kationa i oksalatnih skupina u spektrima spojeva **6**, **9** i **10**.

Spoj	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{CN})$	didentatna-monodentatna oksalatna skupina			bis(didentatna) oksalatna skupina		
				$\nu_{as}(\text{CO})$	$\nu_s(\text{CO})$	$\delta(\text{OCO})$	$\nu_{as}(\text{CO})$	$\nu_s(\text{CO})$	$\delta(\text{OCO})$
6	2987 br, s 2447 w	2887w 2760 m	1028 w 1063 w 1189 w	1707 s 1681 vs	1421 s 1294 s	816 s 805 s	1633 vs	1341 m	788 m
9	2996 br, s 2485 w	2878w 2765 m	1024 w 1067 w 1158 w 1202 w	1707 s 1679 vs	1419 s 1293 s	815 s 802 s	1633 vs	1341 m	788 m
10	3077 br, s 2486 m	2878 w 2789 m	1030 m 1062 w 1162 w	-	-	-	1625 vs	1349 s	799 s

Oznake intenziteta apsorpcijskih vrpca: vs (very strong), vrlo jaka; s (strong), jaka; m (medium), srednja; w (weak), slaba, br (broad) široka.

ν_{as} – vibracija antisimetričnog istezanja

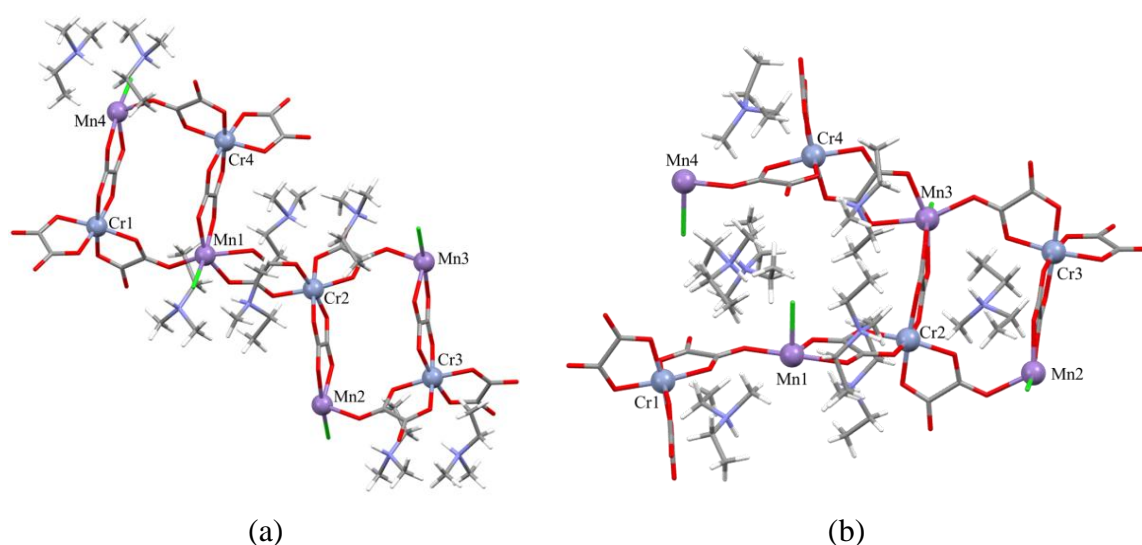
ν_s – vibracija simetričnog istezanja

δ – vibracije svijanja

U spektru spoja **10** postoje samo vrpce koje odgovaraju bis(didentatnom) načinu premošćivanja oksalatnog liganda.^{20,25,26,112} Zbog ugrađenih alkil-supstituiranih kationa, u spektrima sva tri spoja nalaze se vrpce srednjeg intenziteta u područjima 3077–2447 i 2887–2760 cm^{-1} , koje se mogu pripisati vibracijama istezanja $\nu(\text{NH})$ i $\nu(\text{CH})$, dok one u području 1202–2024 cm^{-1} potječu od vibracija istezanja veze C–N.^{56,113} Opažena vrpca jakog intenziteta pri 1385 cm^{-1} u spektru spoja **10** odgovara vibraciji istezanja $\nu(\text{NO})$ te potvrđuje postojanje nitratnog iona u strukturi.^{3,20}

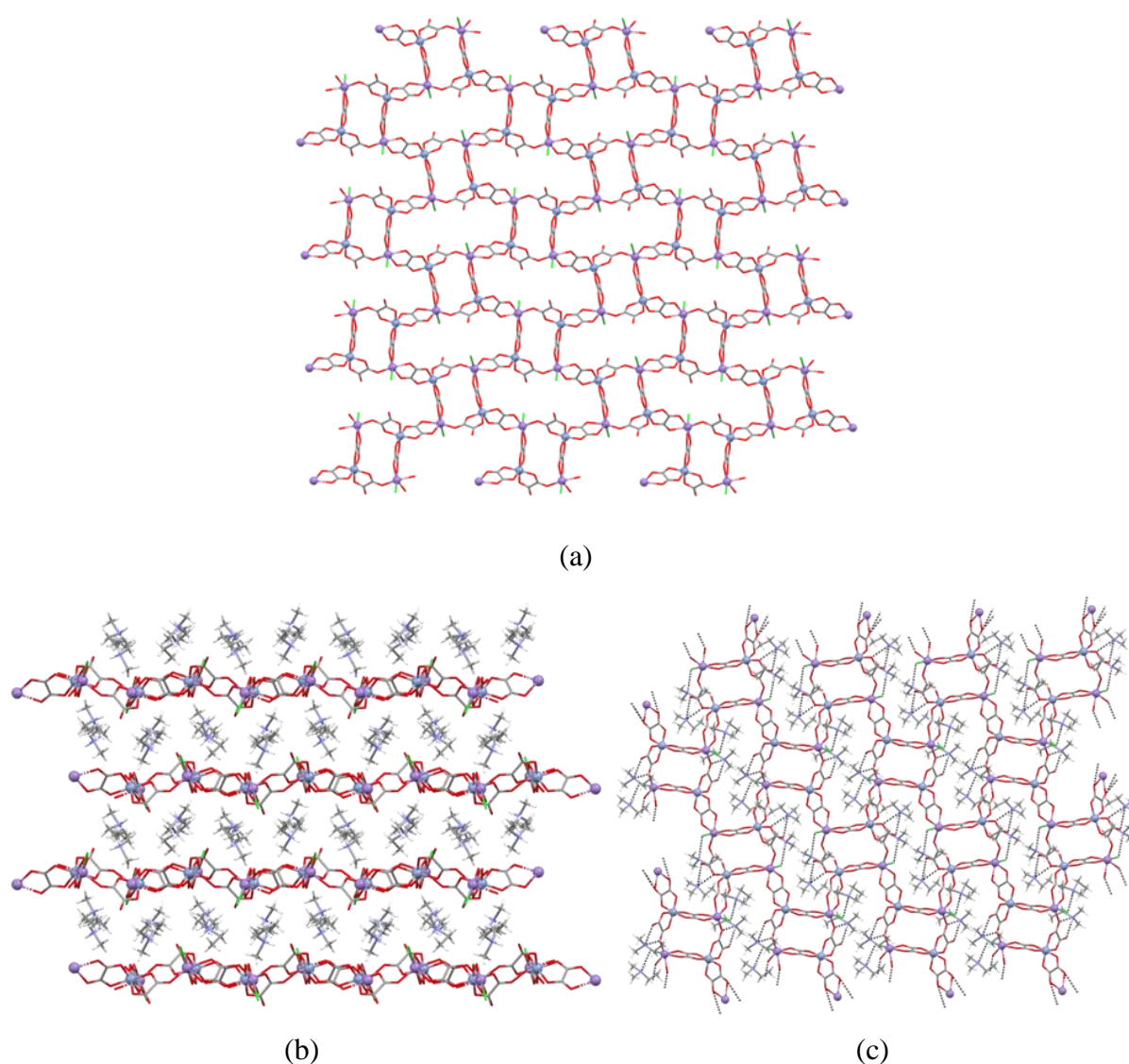
Molekulska i kristalna struktura spojeva 6 i 9

Izostrukturni kompleksi $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)]_8[\text{Mn}_4\text{Cr}_4\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}]\}_n$ (**6**) i $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)]_8[\text{Mn}_4\text{Cr}_4\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}]\}_n$ (**9**) kristaliziraju u polarnoj prostornoj grupi $P2_1$ (tablica D1), te sadrže nepravilne 2D heterometalne anionske mreže $[\text{Mn}_4\text{Cr}_4\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}]_n^{8n-}$ paralelne s ravninom (010), između kojih se nalaze templatni kationi $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}^+$ (**6**) ili $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}^+$ (**9**) povezani vodikovim vezama s atomima kisika oksalatne mreže. Ova se 2D oksalatna mreža razlikuje od poznatih, već spomenutih 2D i 3D opće formule $[\text{M}^{\text{II/III}}_a\text{M}^{\text{I/II}}_b(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n^{2n-/n-}$, koje su dobivene reakcijama tris(oksalato)metalatnog $[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ aniona ($\text{M}^{\text{III}} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ru}$ ili Rh) kao liganda prema drugom metalnom kationu.^{3,19,20} Analiza kristalne strukture pokazuje da se asimetrična jedinka spojeva **6** ili **9** sastoji od četiri neovisna građevna bloka $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ koordiniranih na četiri neovisna iona Mn^{2+} i osam kationa $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}^+$ ili $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}^+$ (slika 42).



Slika 42. Asimetrična jedinka $[\text{A}]_8[\text{Mn}_4\text{Cr}_4\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}]$: (a) spoja **6** [$\text{A} = (\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}^+$] i (b) spoja **9** [$\text{A} = (\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}^+$].¹¹⁴

Svaki je ion Cr^{3+} u oba spoja oktaedarski koordiniran sa šest atoma kisika iz triju premošćujućih oksalatnih liganda. Koordinacijski poliedar oko kromovih(III) iona je nepravilni oktaedar. Određene duljina veze Cr–O odgovaraju onima u sličnim spojevima koji sadrže isti tris(oksalatni) dio.^{20,25,26} Na ovaj je način svaki ion Cr^{3+} vezan za tri iona Mn^{2+} , ali s dva različita načina premošćivanja oksalatnih skupina: dvije su oksalatne skupine koordinirane didentatno, a jedna monodentatno na ione Mn^{2+} . To rezultira slojem u ravnini (010) koji se sastoji od izmjeničnih, gotovo pravilnih četverokutnih $[\text{Cr}_2\text{Mn}_2]$ i osmerokutnih prstenova $[\text{Cr}_4\text{Mn}_4]$ (slika 43a).



Slika 43. (a) 2D anionska mreža $[\text{Mn}_4\text{Cr}_4\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}]_n^{8n-}$ spoja **6** u ravnini (010); (b) templatni kationi $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}^+$ su smješteni između heterometalnih oksalatnih slojeva spoja **6**; (c) kationi $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}^+$ su vodikovim vezama povezani s oksalatnim slojevima u smjeru osi c .¹¹⁴

Ioni Mn^{2+} oktaedarski su koordinirani s dva atoma kisika iz bis(didentatnog) oksalatnog mosta (srednja vrijednost udaljenosti Mn-O iznosi 2,241 Å za spoj **6** i 2,248 Å za spoj **9**), jednim atomom kisika oksalatne skupine monodentatno-didentatno (srednja vrijednost udaljenosti Mn-O iznosi 2,158 Å za **6** i 2,167 Å za **9**), te jednim atomom kisika iz druge bis(didentatne) oksalatne skupine (srednja vrijednost veze Mn-O je 2,198 Å za spoj **6** i 2,209 Å za spoj **9**) iz tri različite $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ jedinice te zajedno sa drugim atomom kisika iz istog bis(didentatnog) mosta [udaljenosti Mn-O u rasponu od 2,237(6) do 2,255(7) Å za spoj **6** i od 2,239(7) do 2,264(7) Å za spoj **9**] i kloridnim ionima [udaljenosti Mn-Cl u rasponu od 2,402(3) do 2,428(3) za spoj **6** i od 2,416(3) do 2,429(3) Å za spoj **9**] u apikalnom položaju. Najkraća udaljenost Mn-O odgovara monodentatnom načinu koordiniranja.²¹ Dakle, svaki ion Mn^{2+} povezan je s tri jedinice $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. Kationi $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}^+$ ili $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}^+$ povezani su s dimetalnim slojem vodikovim vezama s atomima kisika iz monodentatno-didentatnih oksalatnih skupina i ionima klorida koordiniranih na ione Mn^{2+} (slika 43c). Udaljenosti između iona Cr^{3+} i Mn^{2+} koji se premošteni bis(didentatnim) oksalatnim ligandom su u rasponu 5,4282(19)–5,5165(16) Å u spoju **6** i 5,450(2)–5,5257(19) Å u spoju **9**, a one između iona Cr^{3+} i Mn^{2+} koji su premošteni didentatno-monodentatnim oksalatnim mostom su u rasponu 5,2319(16)–5,3883(17) Å (**6**) i 5,2444(19)–5,406(2) Å (**9**).¹¹⁴

Udaljenost između dva heterometalna oksalatna anionska sloja u spoju **6** je 8,55 Å, odnosno 8,67 Å u spoju **9**. Ove vrijednosti su u skladu s udaljenostima između slojeva sličnih 2D $\{A[\text{M}_a\text{M}_b(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\}_n$ spojeva, koje se kreću od 9,96 do 6,34 Å, ovisno o veličini kationa.^{44–47} Najkraća udaljenost između slojeva iznosi 6,34 Å i određena je u spoju $\{(\text{H}_2\text{dab})[\text{Zn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (dab = 1,4-diaminobutan) u kojem su ioni H_2dab kao protuioni ugrađeni u šupljine slojeva oblika saća,⁴⁵ a dvije su molekule vode prisutne u međuslojnom prostoru. Ovi rezultati ukazuju da spojevi **6** i **9** imaju dovoljno prostora između slojeva za prihvatanje nekoliko molekula vode.

Usporedbom eksperimentalno dobivenih difraktograma snimljenih za uzorke spojeva **6** i **9** te difraktograma dobivenih simulacijom iz struktura riješenih iz monokristala vidljivo je da su uzorci koji su upotrijebljeni za daljnja istraživanja bili čisti (slike D3 i D4).

Termička analiza spojeva 6 i 9

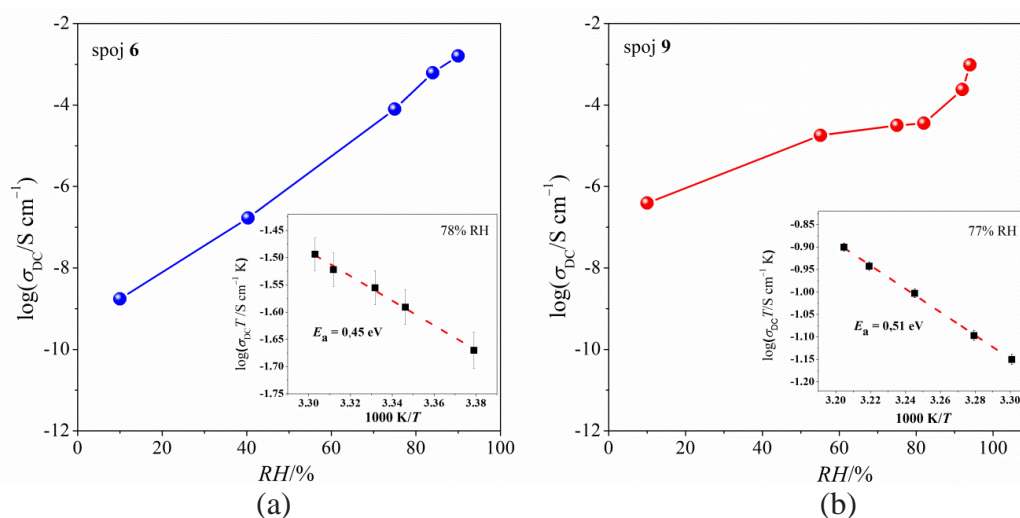
Ispitana su termička svojstva spojeva **6** i **9** u atmosferi sintetskog zraka, do 900 °C. TGA/DTA-krivulje prikazane na slici D5 pokazuju razgradnju u gotovo jednom koraku koja započinje pri ~200 °C i završava pri ~600 °C. Ovaj korak, praćen snažnim egzotermnim DTA-maksimumom, odgovara uklanjanju alkil-supstituiranih amonijevih i kloridnih iona te oksalatnih skupina iz spojeva. Kristalni produkti dobiveni nakon pirolize u rasponu 700–900 °C istraživani su PXRD-om pri sobnoj temperaturi i odgovaraju formiranju čiste oksidne faze sa strukturom kubičnog spinela $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$.

Protonska vodljivost spojeva 6 i 9

Nyquistovim dijagramom prikazani su rezultati impedancijske spektroskopije za spojeve **6** i **9** u atmosferi dušika (~10 % RH) (slika D6). Impedancijski spektri se sastoje od dobro definiranog polukruga koji odgovara procesu vodljivosti kroz volumen uzorka i malog linearnog dijela pri niskim frekvencijama, koji je posljedica efekta elektrodne polarizacije tj. blokiranja protona na površini metalnih elektroda. Za dobivanje vrijednosti istosmjerne provodnosti, svaki spektar je modeliran s pomoću odgovarajućeg ekvivalentnog električnog kruga koji se sastoji od paralelne kombinacije otpornika i elementa konstantne faze (CPE 1), koji predstavljaju električni odziv volumena uzorka, i dodatnog elementa konstantne faze (CPE 2), koji predstavlja električnu polarizaciju (umetak, slika D6).

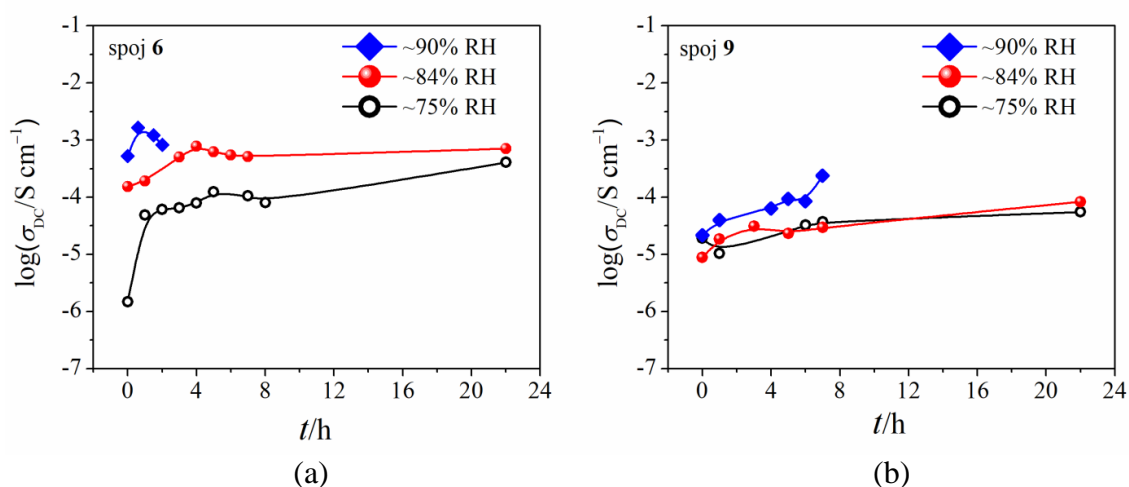
Iz parametara otpora (R) i geometrije elektrode, izračunata je istosmjerna provodnost, σ_{DC} , pri 30 °C u suhoj atmosferi dušika. Za spoj **6** ona iznosi $7,75 \times 10^{-9}$, odnosno $3,90 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ za spoj **9**. Utvrđeno je da su spojevi **6** i **9** izuzetno osjetljivi na uvjete relativne vlažnosti i pokazuju povećanje σ_{DC} za gotovo šest odnosno četiri redova veličine s povećanjem RH (slika 44). Ove značajke potvrđuju da je prijenos protona odgovoran za visoku vodljivost oba spoja. Vrijednosti električne provodnosti spoja **6** pri 75, 84 i 90 % RH iznose redom $1,69 \times 10^{-7}$, $6,20 \times 10^{-4}$ i $1,60 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, dok su za spoj **9** pri 74, 82 i 94 % RH one $3,3 \times 10^{-5}$, $3,56 \times 10^{-5}$, odnosno $9,6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. Umetci na slici 44a i 44b prikazuju Arrheniusovu ovisnost istosmjerne provodnosti o temperaturi za spojeve **6** i **9** izmjerenu pri 78 % odnosno 77 % RH. Iz nagiba pravca ovisnosti $\log(\sigma_{DC}T)$ o $1000/T$, izračunata je energija aktivacije za proces prijenosa: 0,45 eV za spoj **6** i 0,51 eV za spoj **9**. Dobivene vrijednosti nešto su veće od onih koje se obično pripisuju predominantnom Grotthusovom mehanizmu ($E_a < 0,4 \text{ eV}$), u kojem se proton giba unutar vodikovih mreža skakanjem.^{34,35} Očekivalo se da će mehanizam protonske vodljivosti spojeva **6** i **9** biti sličan

Grotthusovom, no rezultati sugeriraju da je vodljivost pod utjecajem i drugog procesa, kao što je izravna difuzija protona molekulama vode tj. mehanizma vozila.^{48,50}



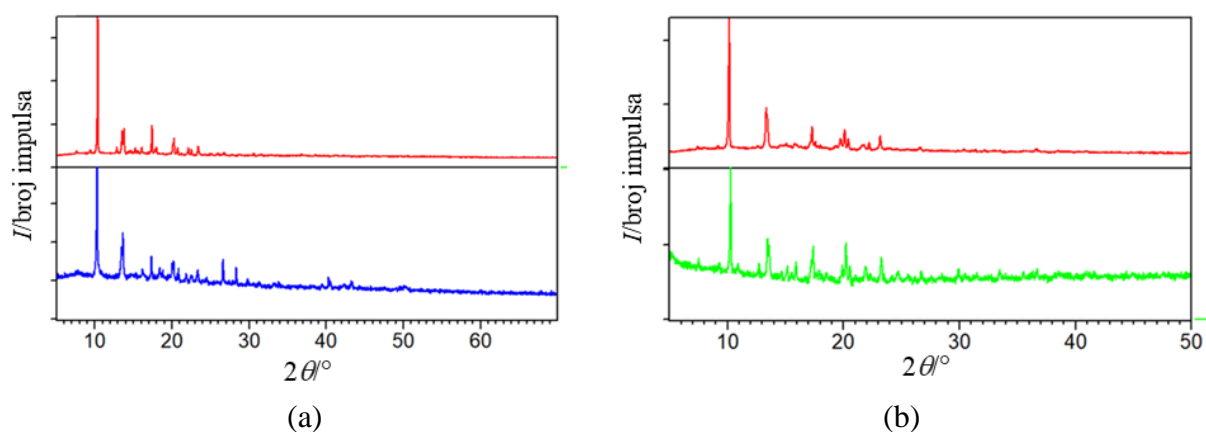
Slika 44. Protonska provodnost kao funkcija relativne vlažnosti (RH) pri sobnoj temperaturi za; (a) spoj $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)]_8[\text{Mn}_4\text{Cl}_4\text{Cr}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}]\}_n$ (6) i (b) spoj $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_8[\text{Mn}_4\text{Cl}_4\text{Cr}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}]\}_n$ (9). Umetci prikazuju Arrheniusovu temperaturnu ovisnost istosmjernje provodnosti s odgovarajućim vrijednostima aktivacijske energije za (a) spoj 6 pri 78 % RH i (b) spoj 9 pri 77 % RH.¹¹⁴

Kao što je prikazano na slici 45, nakon početnog povećanja provodnosti, koje se javlja unutar prva četiri sata pri 75 i 84 % RH, provodnost oba uzorka ostaje relativno stabilna u razdoblju od 22 sata, što je vrlo korisno za praktičnu primjenu ovih materijala. Međutim, pri vlažnosti većoj od 90 %, spoj 6 se počne otapati nakon 4 sata, a spoj 9 nakon 8 sati. Jasno je da ovi spojevi imaju granice stabilnosti pri sličnim vrijednostima vlažnosti i počinju se otapati iznad maksimalno dopuštene vlažnosti.



Slika 45. Ispitivanje vremenske ovisnosti provodnosti pri ~75 %, ~84 % i ~90 % RH za (a) spoj 6 i (b) spoj 9.

U primjeni ove vrste spojeva kao senzora za vlagu, njihova strukturna cjelovitost, prirodna funkcionalnost i svojstva moraju biti zadržana u radnim uvjetima. Stoga je strukturna stabilnost uvijek važna za proučavanje protonske vodljivosti koordinacijskih polimera u vlažnim uvjetima.³⁴ Eksperimentalni difraktogrami spojeva **6** i **9** nakon izloženosti vlazi pokazuju da nema promjena u strukturi, ukazujući na njihovu stabilnost (slika 46).



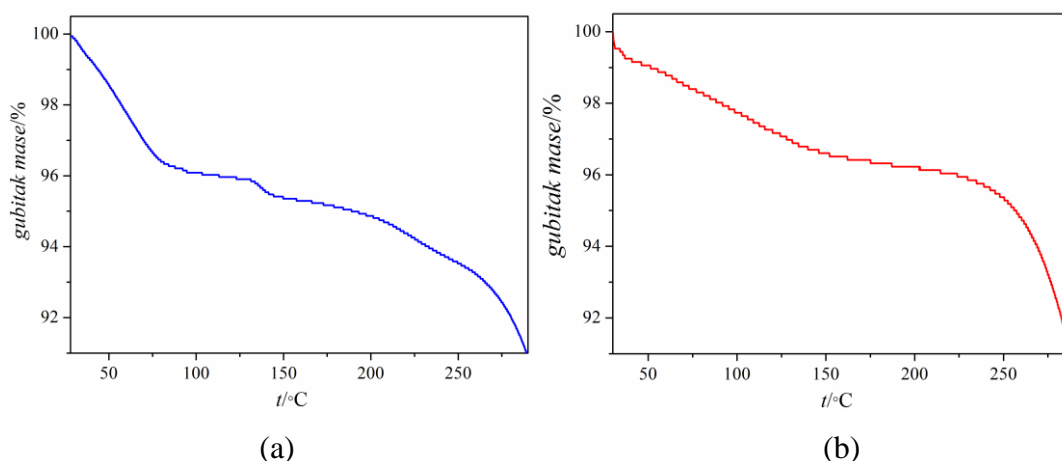
Slika 46. Difraktogrami (a) spoja **6** prije (crvena crta) i nakon (plava crta) i (b) spoja **9** prije (crvena crta) i nakon (zeleno crta) izloženosti vlazi.

Vrijednosti σ_{DC} pri 22 °C od $1,60 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ pri 90 % RH (**6**) i $9,6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ pri 94 % RH (**9**) vrlo su visoke, posebno ona spoja **6**, koja je uglavnom i viša od vrijednosti nekih drugih istraživanih 2D oksalatnih koordinacijskih polimera.^{44,46–50} Samo spoj $\{(\text{NH}_4)_2(\text{H}_2\text{adp})[\text{Zn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ pokazuje nešto veću provodnost [$8 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$; 98 % RH] među spojevima sa sličnim slojevitim strukturama.⁴⁸ U 3D oksalatnim mrežama, kanali su većinom ispunjeni ionima i vodom, te ovi spojevi općenito pokazuju bolju protonsku provodnost^{21,22,51,52,53} kao što je to u spojevima: $\{(\text{NH}_4)_4[\text{MnCr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($1,1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$; 96 % RH; 22 °C)²¹ i $\{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3(\text{SO}_4)_2[\text{Zn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\}_n$ ($4,2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$; 98 % RH; 25 °C).⁵²

Udaljenosti između oksalatnih slojeva iznose 8,55 Å (**6**) i 8,67 Å (**9**) te prema poznatim literaturnim podacima za slične koordinacijske polimere sa slojevitim strukturama koje apsorbiraju vodu, to je dovoljno prostora da se među njihove slojeve smjesti nekoliko molekula vode.^{44,45} Očigledno je da su vodikove veze formirane između dimetalnog sloja i alkil-supstituiranih amonijevih kationa donekle učinkovite za protonsko provođenje, dok slojevita struktura olakšava upijanje molekula vode doprinoseći poboljšanju protonske vodljivosti pri visokom RH. Iznad ~70 % RH, spoj **6** pokazuje bolju provodnost

(više od 1,5 puta) u usporedbi sa spojem **9**. Na temelju vrlo slične kristalne strukture, ovaj rezultat se može povezati s većom hidrofilnošću dimetiletil-amonijevih kationa u spoju **6** u odnosu na dietilmetil-amonijeve katione u spoju **9**. Rezultati termogravimetrijske analize uzoraka **6** i **9**, nakon izlaganja vlažnim uvjetima (80 % RH) nekoliko sati, pokazuju količinu apsorbiranih molekula vode (slika 47); ispod 130 °C spoj **6** pokazuje gubitak mase od 4,16 %, a spoj **9** od 3,00 %, kao posljedicu gubitka 4 odnosno 5 molekula vode po formuli, koje su bile smještene u prostor između slojeva. Dobivene vrijednosti u skladu su s rezultatima mjerenja provodnosti; spoj **6** pokazuje 1,67 puta veću provodnost od spoja **9** jer adsorbira više gustujućih molekula vode (1,39 puta) zbog veće hidrofilnosti.^{44,49}

Može se zaključiti da spojevi **6** i **9** pokazuju vrlo visoku protonsku vodljivost izazvanu molekulama vode kao gostima zbog čega imaju potencijal da se koriste kao materijali u uređajima za detekciju vlage.¹¹⁵

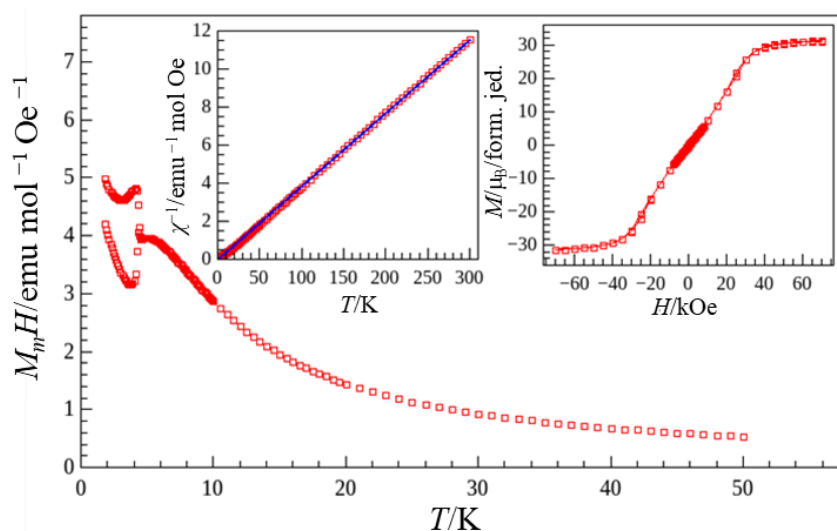


Slika 47. TGA-krivulje (a) spoja **6** i (b) spoja **9** nakon izlaganja uzoraka relativnoj vlažnosti od 80 % na nekoliko sati (sintetski zrak, zagrijavanje 5 °C min⁻¹).¹¹⁴

Magnetska svojstva spojeva 6 i 9

Magnetizacija spojeva **6** i **9** prikazana je na slikama 48 i 49 kao temperaturna ovisnost magnetizacije $M(T)$, u obliku Curie-Weissovog dijagrama $\chi^{-1}(T)$, i kao ovisnost magnetizacije o polju $M(H)$. Curie-Weissov fit (lijevi umetci) visokotemperaturnog dijela grafova $\chi^{-1}(T)$ daje vrijednosti za Curiejeve konstante C [$25,8 \pm 0,2$ emu K mol⁻¹ Oe⁻¹ (**6**) i $25,7 \pm 0,2$ emu K mol⁻¹ Oe⁻¹ (**9**)], koje su u skladu s prisutnim magnetskim ionima Mn²⁺ i Cr³⁺ u spojevima. Krivulje $M(T)$ oba spoja nesumnjivo ukazuju na magnetski fazni prijelaz pri 4,45 K, koji je uzet kao točka razdvajanja između krivulja magnetizacije hlađene bez polja i u

polju. Još jedna značajka koja zaslužuje pozornost je široki maksimum na krivuljama $M(T)$, koji se pojavljuje tek malo iznad spomenute temperature prijelaza. Uzimajući u obzir kristalne strukture **6** i **9**, ovaj se maksimum može pojaviti kao znak niskodimenzijskog magnetizma. Kandidati za niskodimenzijski 1D magnetizam su *cik-cak* lanci u smjeru osi a koji sadrže ione Mn^{2+} i Cr^{3+} premoštene bis(didentatnom) oksalatnom skupinom (slika 43a). Ovi lanci, čije su magnetske interakcije najjače, djeluju međusobno u anionskom sloju (ioni Mn^{2+} i Cr^{3+} su premošteni didentatno-monodentatnom oksalatnom skupinom; slika 43b) u smjeru osi c i stvaraju magnetske ravnine kao 2D slojeve snažno koreliranih spinova pri temperaturama malo iznad temperature dalekosežnog magnetskog faznog prijelaza.

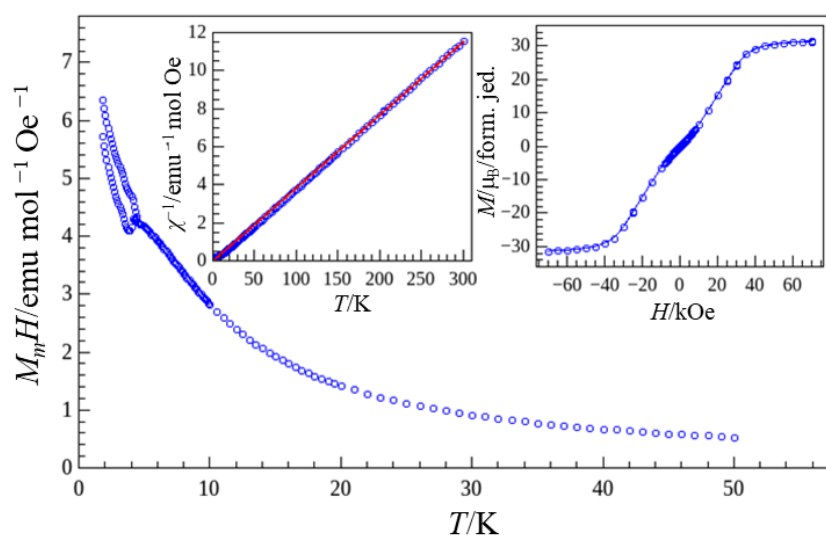


Slika 48. Temperaturna ovisnost magnetizacije za spoj **6** mjerena pri 100 Oe. Lijevi umetak: susceptibilnost mjerena pri 1 kOe u obliku Curie-Weissovog dijagrama s prikazom najbolje prilagodbe eksperimentalnih podataka teorijskom modelu (plava crta). Desni umetak: ovisnost magnetizacije o polju pri temperaturi od 2 K.¹¹⁴

Antiferomagnetske ravnine nastaju zbog feromagnetskih lanaca koji međusobno djeluju antiferomagnetski preko didentatno-monodentatnih oksalatnih mostova. Poznato je iz prethodnog istraživanja^{3,20,116} da takav način premošćivanja može osigurati malu antiferomagnetsku interakciju koja je dovoljno jaka da korelira spinove unutar ravnina ispod 5 K upravo zbog velikih spinova. Daljnjim hlađenjem pri 4,45 K dolazi do nagle promjene magnetizacije, kao što je prikazano na slikama 48 i 49 za polje od 100 Oe. Mjerenja napravljena ZFC- i FC-metodom znatno se razlikuju ispod ove temperature, pokazujući magnetsku ireverzibilnost koja je tipična za dalekosežne magnetske uređene sustave.^{3,92} Ovaj fazni prijelaz u dalekosežno magnetsko uređenje pokreće treća slabija interakcija između

slojeva, koja vjerojatno potječe iz interakcija super-izmjene između magnetskih ravnina, što se nažalost ne može utvrditi iz izvedenih pokusa i korištenih tehnika.

U konačnici, magnetska svojstva spojeva **6** i **9** mogu se opisati na sljedeći način: feromagnetski naizmjenični lanci koji sadrže ione Mn^{2+} i Cr^{3+} premoštene bis(didentatnom) oksalatnom skupinom međusobno djeluju antiferomagnetski, stvarajući antiferomagnetske ravnine, koje pod utjecajem druge slabe interakcije između ravnina dovode do dalekosežnog antiferomagnetskog uređenja. Iako su međulančane i međuravninske interakcije mnogo slabije od dominantnih unutarlančanih, veliki spinovi metalnih centara pojačavaju interakcije i čine fazni prijelaz pri 4,45 K vidljivim.¹¹⁴



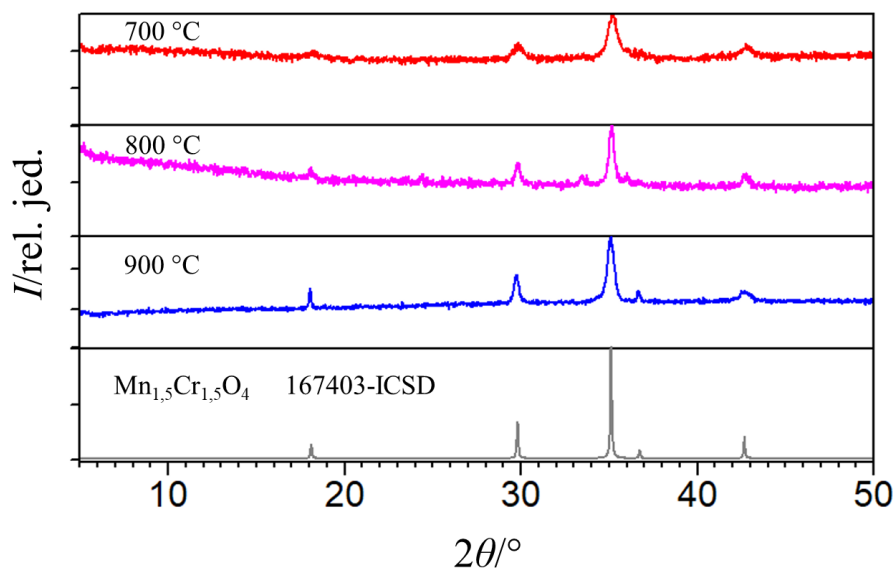
Slika 49. Temperaturna ovisnost magnetizacije za spoj **9** mjerena pri 100 Oe. Lijevi umetak: susceptibilnost mjerena pri 1 kOe u obliku Curie-Weissovog dijagrama s prikazom najbolje prilagodbe eksperimentalnih podataka teorijskom modelu (crvena crta). Desni umetak: ovisnost magnetizacije o polju pri temperaturi od 2 K.¹¹⁴

Spojevi 6 i 9 kao molekularni prekursori za pripremu spinela $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ (O1)

(Mikro)strukturalna karakterizacija

Spojevi **6** i **9** istraživani su kao molekularni prekursori za pripremu MMO-a termičkom razgradnjom u jednom koraku zbog odgovarajućeg omjera metalnih iona koje sadrže. Pirolizom u peći pri temperaturama od 700, 800 i 900 °C nastaje čisti MMO spinelne strukture $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ (**O1**), što je dokazano difrakcijom rendgenskog zračenja u polikristalnim uzorcima (slika 50). Uočeni su značajno širi difrakcijski maksimumi za uzorak koji je zagrijavan pri najnižoj temperaturi, dok povišenjem temperature dolazi do

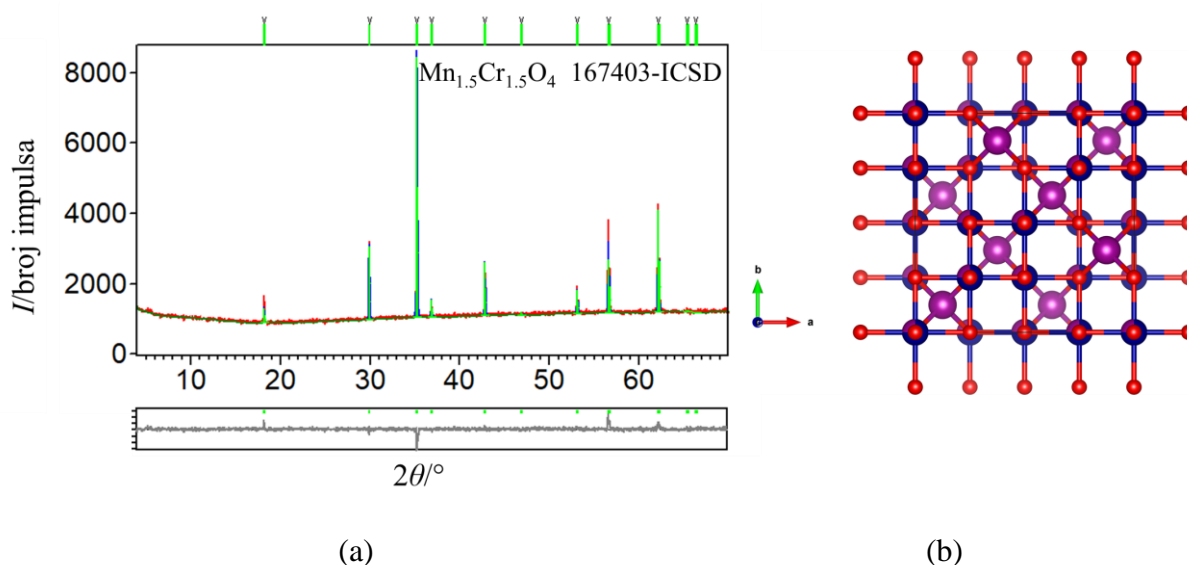
kontinuiranog rasta kristalita. U svim postupcima žarenja brzina zagrijavanja/hlađenja bila je $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, a vrijeme držanja pri navedenim temperaturama bilo je 1 sat.



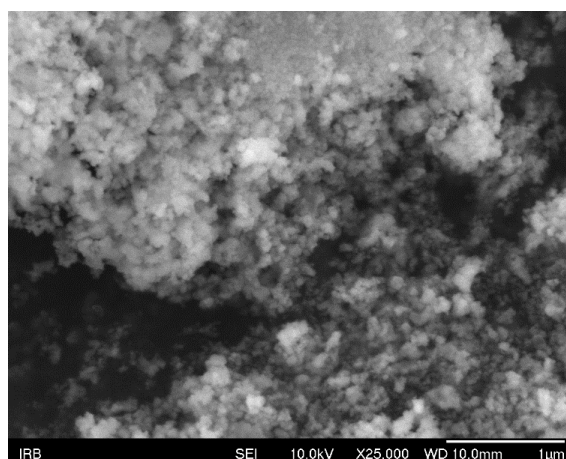
Slika 50. Difraktogrami kristalnog ostatka dobivenog pirolizom spoja **9** na temperaturama 700-900 °C, te simulirani difraktogram spinela $\text{tet}[\text{Mn}^{\text{II}}]_{\text{okt}}[\text{Mn}^{\text{III}}_{0.5}\text{Cr}^{\text{III}}_{1.5}]\text{O}_4$ (167403-ICSD).

Spinelna faza $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ (**O1**) kristalizira u kubičnoj $Fd\bar{3}m$ prostornoj grupi s jediničnom ćelijom $a = 8,447\text{ \AA}$ i strukturom normalnog spinela u kojoj su svi tetraedarski položaji zauzeti ionima Mn^{2+} , dok su oktaedarski položaji zauzeti s 25 % Mn^{3+} i 75 % Cr^{3+} (slika 51b). Uzevši u obzir ulazne omjere atoma iz sinteze i neutralnost naboja, u Rietveldovom utočnjavanju korišten je model uzet iz kristalografske baze podataka (167403-ICSD) s kojim je dobiven faktor slaganja eksperimentalnih i izračunatih podataka $R_{\text{wp}} = 5,89$, što je za podatke difrakcije u polikristalnom uzorku iznimno dobro (slika 51a). Teorijska formula spoja je $\text{tet}[\text{Mn}^{\text{II}}]_{\text{okt}}[\text{Mn}_{0.5}^{\text{III}}\text{Cr}_{1.5}^{\text{III}}]\text{O}_4$.

Slike dobivene skenirajućim elektronskim mikroskopom (slika 52) pokazuju površinsku morfologiju produkta priređenog pri 700 °C (1 sat zadržavan pri toj temperaturi). Vidi se da nastaju kristalinične, ali aglomerirane submikronske i mikronske čestice, što drastično smanjuje površinu te je nepoželjno za učinkovitost fotokatalitičke aktivnosti proučavanih oksida. Elementni sastav oksida istražen je EDX-analizom koja je pokazala da sintetizirani materijal sadrži elemente Mn, Cr i O (slika D7).



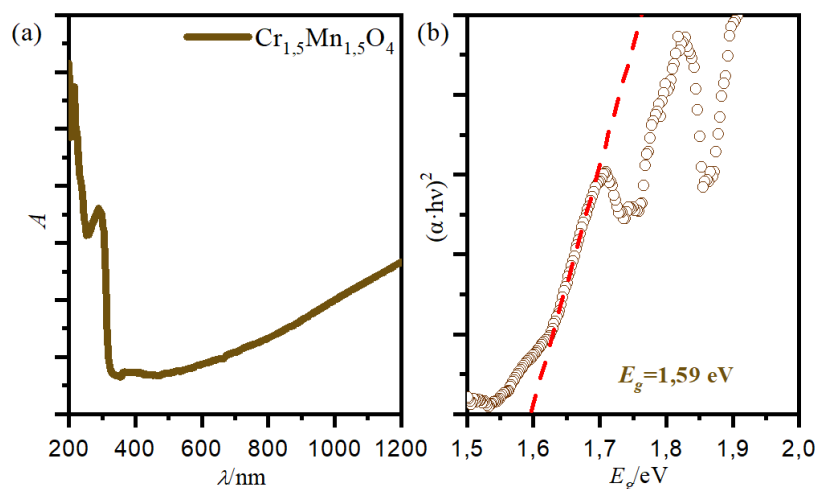
Slika 51. (a) Grafički rezultat Rietveldovog utočnjavanja podataka prikupljenih pri sobnoj temperaturi za fazu $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ (**O1**) dobivenu zagrijavanjem smjese oksalatnih spojeva pri $900\text{ }^\circ\text{C}$ 1 sat te hlađenjem na sobnu temperaturu. Zelene okomite crte predstavljaju difrakcijske maksimume oksida $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ (167403-ICSD). Eksperimentalni podaci prikazani su crvenom bojom, izračunati podaci plavom bojom, a razlika između izračunatih i eksperimentalnih podataka sivom; (b) Prikaz strukture $^{\text{tet}}[\text{Mn}^{\text{II}}]_{\text{okt}}[\text{Mn}^{\text{III}}_{0,5}\text{Cr}^{\text{III}}_{1,5}]\text{O}_4$: ioni Mn^{2+} na tetraedarskim položajima (ljubičasta boja), 25 % Mn^{3+} i 75 % Cr^{3+} na oktaedarskim položajima (ljubičasta i plava boja), a kisik je označen crvenom bojom.



Slika 52. SEM-slika oksida $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ (**O1**) koji je priređen termičkom razgradnjom spoja **6** pri $700\text{ }^\circ\text{C}$ (uvećanje 25 000 puta).

Energijski procijep i fotokatalitička aktivnost

Oksid spinela $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ (**O1**) dobiven zagrijavanjem molekulskog prekursora pri 700 °C analiziran je UV/Vis-spektroskopijom u čvrstom stanju kako bi mu se utvrdila optička svojstva. Vrijednost energije procijepa oksida od ~1,59 eV procijenjena je iz Kubelka–Munkovog apsorpcijskog spektra koristeći se Taucovom metodom (slika 53).

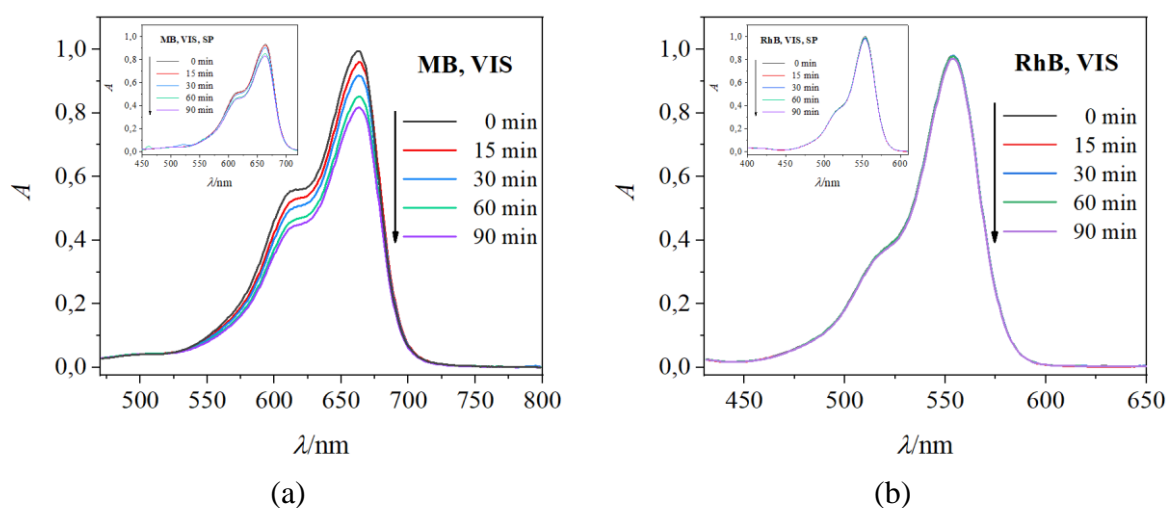


Slika 53. (a) Kubelka–Munkov apsorpcijski spektar difuzne refleksije za oksid $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ (**O1**); (b) procjena vrijednosti izravnog energijskog procijepa, E_g , ekstrapolacijom linearnog dijela krivulje na apscisu.

Pretraživanjem je pronađeno vrlo malo literature koja se odnosi na oksid $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$. Ovaj je materijal do sada priređen metodom reakcije u čvrstom stanju iz mješavine MnO_2 i Cr_2O_3 žarenjem pri 1000 °C 24 sata, nakon čega je uslijedio postupak sinteriranja pri 1200 °C 48 sati. Vrijednost energijskog prijelaza dobivena *ab initio* iznosila je 1,2 eV, što odgovara vrijednostima vodljivih materijala.¹¹⁷ Poznato je da se povećanjem količine iona Mn^{3+} na oktaedarskim položajima snižava vrijednost energije procijepa, zbog čega je ta vrijednost za oksid MnCr_2O_4 oko 2 eV.¹¹⁷ Ovaj se oksid također može pripremiti i postupkom sol-gel iz otopine koja sadrži $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ i glicin. Gel koji se priredi žari se pri 800 °C 2 sata, a zatim kalcinira pri 1500 °C 3 sata.¹¹⁸ Očigledno je da već postojeće veze u molekulama prekursora, naročito veze M–O, snižavaju barijeru nukleacije za stvaranje materijala u čvrstoj fazi pri nižim temperaturama, zbog čega se oksid $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ može dobiti već pri 700 °C ovom metodom. Velika količina topline koja se oslobađa tijekom

razgradnje organskih molekula također olakšava kristalizaciju čistih oksidnih faza pri relativno niskim temperaturama.

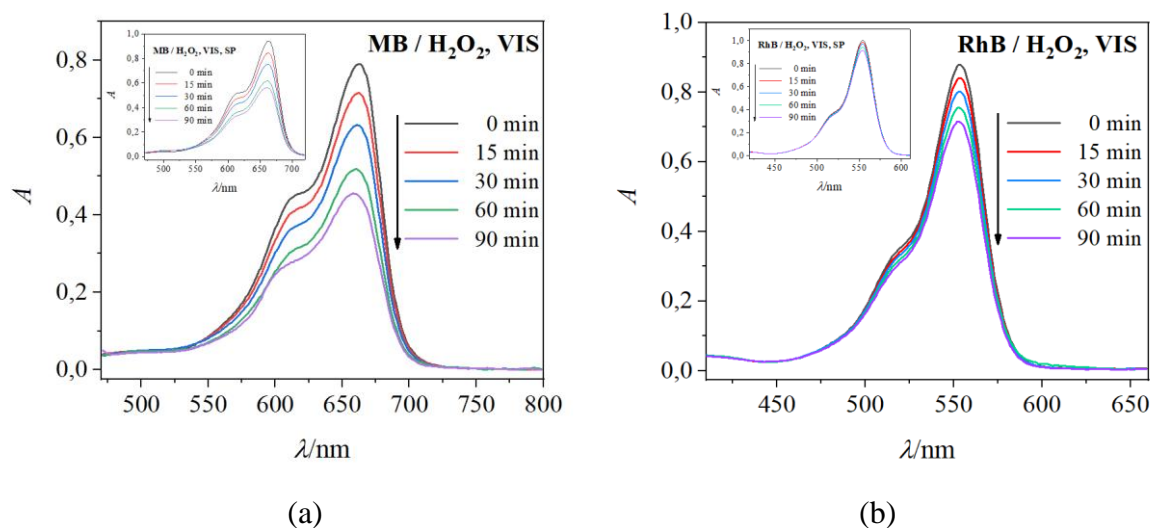
Budući da se procijenjena energija procijepa od 1,59 eV za **O1** nalazi unutar vidljivog zračenja istražena su njegova fotokatalitička svojstva. Spoj je pokazao vrlo lošu fotokatalitičku aktivnost u razgradnji organskih bojila MB i RhB (slika 54), što se moglo i pretpostaviti na osnovu morfološke i (mikro)strukturne karakterizacije. Kako bi se pojačala fotokatalitička aktivnost ovog spinela stvaranjem dodatnih visoko reaktivnih hidroksilnih radikala odnosno spriječila rekombinacija šupljina i elektrona, provedena je razgradnja potpomognuta H_2O_2 .⁷⁸ Treba naglasiti da pretraživanjem literature nije pronađen niti jedan članak u kojem je opisana fotokatalitička aktivnost ovoga spinelnog oksida.



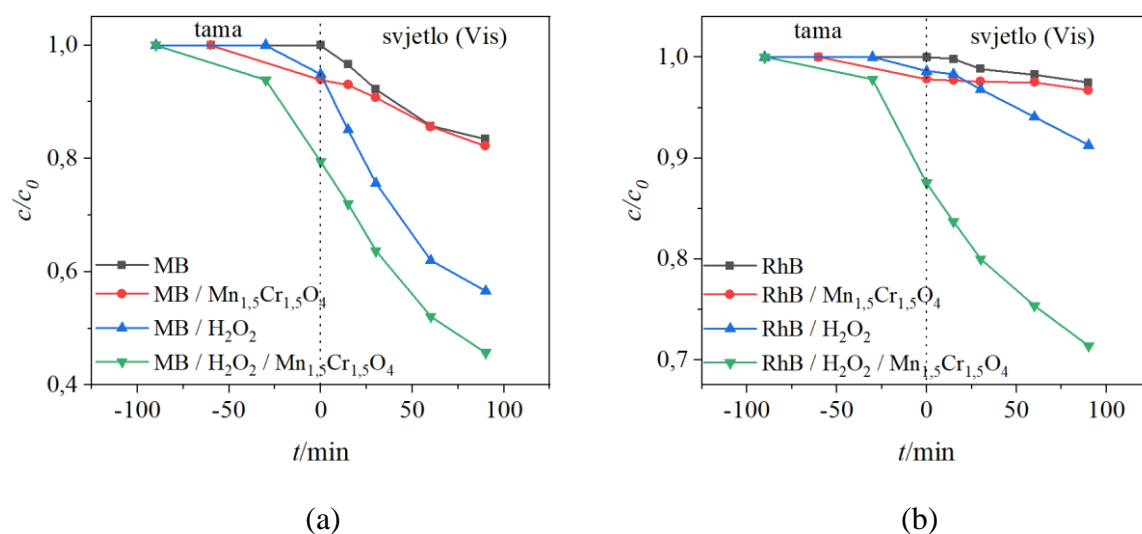
Slika 54. UV/Vis-spektri vodenih otopina bojila nakon izlaganja vidljivom zračenju u fotoreaktoru u različitim vremenskim intervalima: (a) MB u prisutnosti $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$ (**O1**); (b) RhB u prisutnosti $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$ (**O1**), s odgovarajućim slijepim probama (umetci).

Na slici 55 prikazani su UV/Vis-spektri otopina bojila MB i RhB nakon ozračivanja vidljivom svjetlošću u različitim vremenskim intervalima u prisutnosti H_2O_2 i $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$ pripremljenog termičkom obradom pri 800 °C. Primjetno je da se maksimumi apsorpcijskih vrpca bojila postupno smanjuju s povećanjem vremena ozračivanja, ukazujući na smanjenje koncentracije bojila u otopini zbog procesa razgradnje. Kako bi se ispitaio učinak razgradnje bojila MB i RhB uz pomoć H_2O_2 , ispitana su optička svojstva otopina bez katalizatora ozračivanjem u različitim vremenskim intervalima (umetak na slici 55). Rezultati su potvrdili da je degradacija nakon 90 minuta ozračivanja za MB iznosila 43,4 % i 8,7 % za RhB. Karakteristični maksimum apsorpcije bojila MB i RhB u prisutnosti H_2O_2 i fotokatalizatora

O1 nakon 90 minuta se smanjio za 54,3 % za MB i 28,6 % za RhB nakon izlaganja vidljivom zračenju (slika 55).



Slika 55. UV/Vis-spektri vodenih otopina bojila nakon izlaganja vidljivom zračenju u fotoreaktoru u različitim vremenskim intervalima: (a) MB u prisutnosti H_2O_2 i $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ (**O1**); (b) RhB u prisutnosti H_2O_2 i $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ (**O1**), s odgovarajućim slijepim probama (umetci).



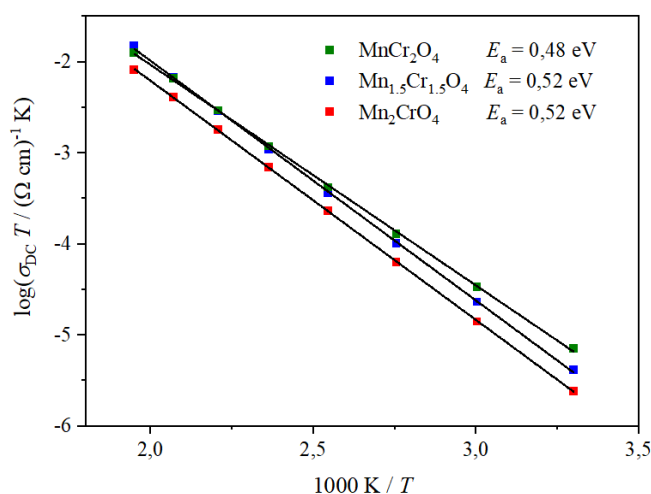
Slika 56. Učinkovitost razgradnje bojila (a) MB i (b) RhB nakon izlaganja vidljivom zračenju uz prisutnosti fotokatalizatora, s i bez prisutnosti H_2O_2 .

Učinkovitost razgradnje bojila MB i RhB je dobivena na temelju ovisnosti c/c_0 o vremenu ozračivanja, kao što je prikazano na slici 56. U prisutnosti H_2O_2 i fotokatalizatora ona iznosi 10,6 % za MB i 19,9 % za RhB. Spinel $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ (**O1**) priređen pri 700 °C nije pokazao značajnu fotokatalitičku aktivnost u fotokatalitičkoj razgradnji MB i RhB bojila u prisutnosti

H₂O₂ u Vis-području. Razgradnja RhB je bila neznatno učinkovitija, dok se MB nešto bolje razgrađivao u prisutnosti H₂O₂ nego RhB. Stoga se može zaključiti da je sredstvo za hvatanje elektrona pridonijelo regulaciji procesa površinske rekombinacije, čime se pojačala aktivnost razgradnje MB i RhB uz fotokatalizator **O1**, no ipak ne dovoljno.

Električna svojstva oksida

Na slici 57 je prikazan Arrheniusov dijagram ovisnosti DC provodnosti, σ_{DC} , o recipročnoj temperaturi za uzorak Mn_{1,5}Cr_{1,5}O₄ (**O1**), kao i za uzorke Mn₂CrO₄ i MnCr₂O₄, također priređene iz molekulskih prekursora. Iz grafa se vidi kako za sva tri uzorka provodnost raste s porastom temperature što potvrđuje poluvodičko ponašanje priređenih oksida. Proučavani oksid **O1** pri 30 °C pokazuje električnu provodnost od $1,38 \times 10^{-8}$ S cm⁻¹. Energija aktivacije za istosmjernu provodnost, E_a , određena je iz nagiba pravca i iznosi 0,52 eV, što odgovara vrijednostima pronađenim u literaturi.¹¹⁸



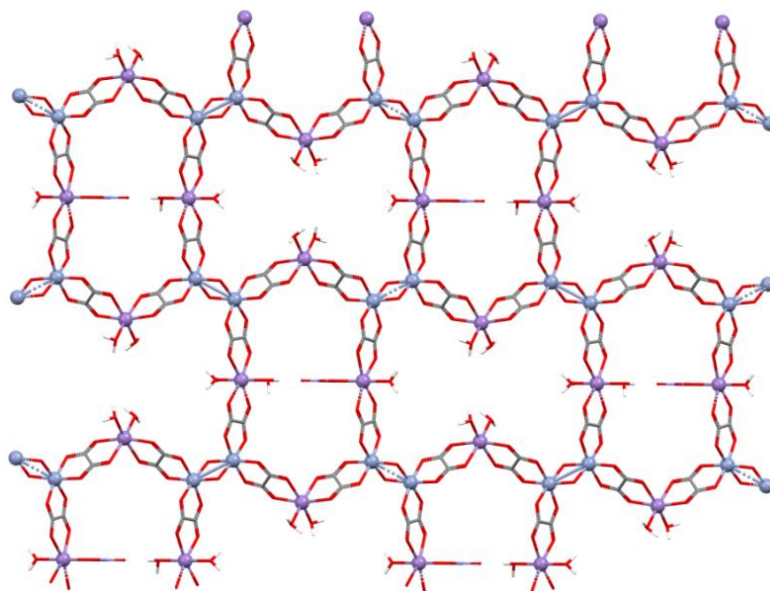
Slika 57. Arrheniusov dijagram ovisnosti DC provodnosti, σ_{DC} , o recipročnoj temperaturi za uzorke Mn_{1,5}Cr_{1,5}O₄ (**O1**), Mn₂CrO₄ i MnCr₂O₄, priređene termičkom razgradnjom molekulskih prekursora.

Molekulska i kristalna struktura spoja 10

Heterometalni koordinacijski polimer

{[NH(CH₃)₂(C₂H₅)]₄[Mn₂Cr₂(H₂O)₄(C₂O₄)₄(NO₃)(OH)₂](NO₃)₃·2H₂O}_n (**10**) kristalizira u prostornoj grupi *Pnma* (tablica D2) i građen je od nepravilnih 2D heterometalnih anionskih mreža [Mn₂Cr₂(H₂O)₄(C₂O₄)₄(NO₃)(OH)₂]_nⁿ⁻ (slika 58) između kojih se nalaze templatni kationi (CH₃)₂(C₂H₅)NH⁺, nitratni anioni te molekule kristalne vode koji su međusobno

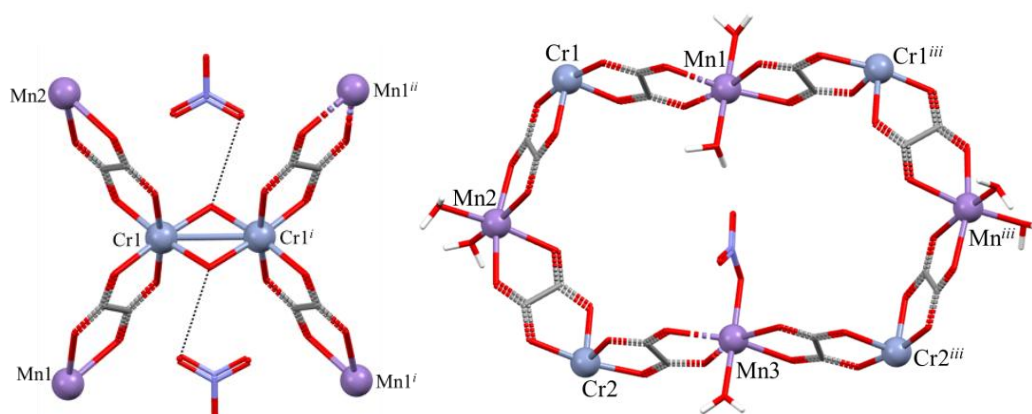
povezani vodikovim vezama. Ova se 2D oksalatna mreža znatno razlikuje od one spojeva **6** i **9** vjerojatno zbog značajnog utjecaja nitratnih iona korištene manganove(II) soli, kao i omjera početnih reaktanata.



Slika 58. 2D anionska mreža $[\text{Mn}_2\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{NO}_3)(\text{OH})_2]_n^{n-}$ spoja **10** u ravnini (101).

Tijekom kristalizacije došlo je do djelomične razgradnje građevnog bloka $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, na što upućuje koordinacija oko kromovih(III) iona u spoju **10**. Dvije njegove oksalatne skupine su didentatno koordinirane na iona mangana(II), a treća se supstituirala s dvije hidroksilne skupine koje premošćuju drugi ion kroma(III) koordiniran također s dvije oksalatne skupine (slike 58 i 59). Na ovaj način je nastala jezgra $\text{Cr}^{\text{III}}(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}^{\text{III}}$, koja je, na temelju podataka iz kristalografske baze,²³ pronađena samo u dva homodinuklearna spoja: $\text{Na}_4[\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{OH})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Cr}_2(\text{pyim})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})_2] \cdot 2\text{pyim} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (pyim = 2-(2'-pyridil)imidazol).^{119,120} Daljnja analiza kristalne strukture pokazuje da mrežu sačinjavaju tri neovisna iona mangana(II) (dva u specijalnom položaju): dva su koordinirana s četiri atoma kisika dviju premošćujućih oksalatnih skupina i s dvije koordinirane molekule vode, s tim da se kod atoma Mn1 vode nalaze u *trans*-, a kod atoma Mn2 u *cis*-položaju. Atom Mn3 je također oktaedarski koordiniran s četiri atoma kisika dviju premošćujućih oksalatnih skupina, a u apikalnim položajima koordiniran je nitratni ion te molekula vode (slika 58). Na ovaj je način svaki ion mangana(II) premošten s dva iona kroma(III), a svaki ion kroma(II) s dva iona mangana(II) i s jednim ionom kroma(III). Rezultat je sloj u ravnini

(101) koji se sastoji od naizmjeničnih osmerokutnih $[\text{Mn}_4\text{Cr}_4]$ i dvanaesterokutni $[\text{Mn}_4\text{Cr}_8]$ prstenova koji su stabilizirani vodikovim vezama između koordiniranih molekula vode i hidroksilnih skupina te nitratnih iona i kristalne molekule vode koje su smještene unutar ovog prstena koji sadrži 12 premoštenih metalnih centara (slika 58).



Slika 59. Koordinacija metalnih centara Cr^{3+} i Mn^{2+} u spoju **10**
[simetrijski operatori: (i) $-x, 1 - y, 1 - z$; (ii) $-x, 1/2 - y, 1 - z$; (iii) $x, 3/2 - y, z$].

Prosječna vrijednost udaljenosti između iona Cr^{3+} premoštenih hidroksilnim skupinama iznosi 2,997 Å i vrlo je slična onima pronađenima u literaturi,^{119,120} dok ona između iona Mn^{2+} i Cr^{3+} premoštenih bis(didentatnom) oksalatnom skupinom iznosi 5,457 Å. Udaljenost između dva heterometalna oksalatna anionska sloja je 8,45 Å, i vrlo je slična vrijednostima za spojeve **6** i **9** ukazujući da postoji dovoljno prostora između slojeva za prihvatanje nekoliko molekula vode. Stoga je za očekivati da bi spoj **10** pokazivao vrlo veliku protonsku vodljivost s porastom relativne vlažnosti, čak bolju i od spojeva **6** i **9**, budući da su između slojeva spoja **10** pored alkil-amonijevih kationa prisutni nitratni ioni i molekule vode koje sudjeluju u stvaranju vodikovih veza osiguravajući tako još učinkovitije putove prijenosa protona.

4.2.2. Jednodimenzijski koordinacijski polimeri

Kada se vodena otopina građevnog bloka $[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ pomiješa s vodenom otopinom soli $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i etanolnom otopinom 2,2'-bipiridina u omjeru 1:1:1 i ostavi da lagano hlapi iskristalizira nekoliko crvenih kristala spoja $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{MnCr}(\text{bpy})\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\}_n$ (**14**). Zanimljivo, tehnikom nadslojavanja iz istih reaktanata u omjeru 1:2:2 u daleko većem iskorištenju nastaju plavi kristali

heterotrinnuklearnog spoja $[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{Mn}_2\text{Cr}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**13**). Tijekom kristalizacije spoja **14** došlo je do razgradnje početnog prekursora, otpustila se jedna oksalatna skupina, a na krom(III) se koordinirao *N*-ligand. Pretragom literature i kristalografske baze podataka²³ nije pronađen niti jedan jednodimenzijski $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}]$ oksalatni spoj. Na žalost, zbog slabog iskorištenja i reproducibilnosti navedene reakcije, spoju **14** svojstva su istražena samo IR-spektroskopijom i difrakcijom rendgenskih zraka u monokristalu.

Nadalje, primjenom tehnike nadslojavanja te korištenjem građevnog bloka $[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ u reakciji s nitratnom soli kobalta(II) uz dodatak terpiridina kao *N*-donorskog liganda u omjeru 2:1:1 dobiveni su narančasto-žuti poliedri heterometalnog 1D spoja $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{Cr}(\text{terpy})_2][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**20**). Tijekom procesa hlapljenja došlo je do potpune razgradnje građevnog bloka: krom se koordinirao s dvije molekule terpiridina, a otpušteni oksalatni ligand se koordinirao na ione kobalta(II). Zanimljivo, u reakciji istog građevnog bloka i kloridne soli kobalta(II) uz dodatak istog liganda, ali u omjeru 1:2:1 nastaju zeleni poliedri heterometalnog spoja s mononuklearnim jedinkama $[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{Cr}(\text{terpy})_2][\text{CoCl}_4]_2$ (**19**). I u ovom slučaju anioni (kloridi i nitriti) soli prijelaznih metala, kao i omjer početnih reaktanata imali su veliki utjecaj na nuklearnost i dimenzionalnost priređenih spojeva.^{3,20}

Infracrvena karakterizacija spojeva 14 i 20

Infracrveni spektri polimera **14** i **20** prikazani su na slici D8, a položaji najznačajnijih apsorpcijskih vrpce koje su karakteristične za vibracije bis(didentatne) oksalatne premošćujuće skupine, kao i one za alkil-supstituirane katione mogu se vidjeti u tablici 3. Vrpce srednjeg intenziteta koje se nalazi pri 3252–2343 i 2949–2853 cm^{-1} odgovaraju vibracijama istezanja veza $\nu(\text{NH})$ i $\nu(\text{CH})$, a one pri 1163–1026 cm^{-1} vibracijama istezanja veze C–N iz kationa u alkil-amonijevom kationu.^{112,113} Druge vrpce prisutne u spektrima spojeva **14** i **20** mogu se objasniti vibracijama odgovarajućih veza koordiniranih molekula 2,2'-bipiridina odnosno 2,2':6',2"-terpiridina, a ona jakog intenziteta pri 1369 cm^{-1} u spektru spoja **20** odgovaraju vibracijama istezanja $\nu(\text{NO})$ te ukazuju na postojanje nitratnog iona u strukturi.²⁰

Tablica 3. Položaji najznačajnijih apsorpcijskih vrpca ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) oksalatne skupine i alkil-amonijevih kationa u spektrima spojeva **14** i **20**.

Spoj	v(NH)	v(CH)	v(CN)	bis(didentatna) oksalatna skupina		
				$\nu_{as}(\text{CO})$	$\nu_s(\text{CO})$	$\delta(\text{OCO})$
14	3075 br, s 2681 w, 2477 w 2389 w	2922 m 2853 w	1163 m, 1106 w 1063 w, 1041 w	1634 vs	1395 s	807 m
20	3252 br, s 3053 br, s; 2506 m, 2379 m, 2343 m	2949 m 2878 m	1098 m, 1058 m 1026 m	1629 vs	1397 s	807 m

Oznake intenziteta apsorpcijskih vrpca: vs (very strong), vrlo jaka; s (strong) jaka; m (medium), srednja; w (weak), slaba, br (broad) široka.

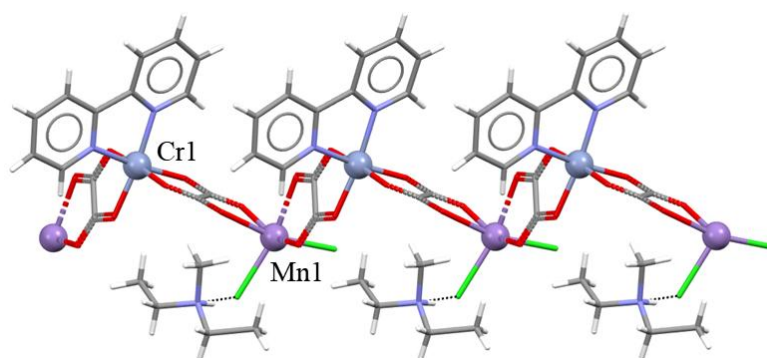
ν_{as} – vibracija antisimetričnog istezanja

ν_s – vibracija simetričnog istezanja

δ – vibracije svijanja

Molekulska i kristalna struktura spoja **14**

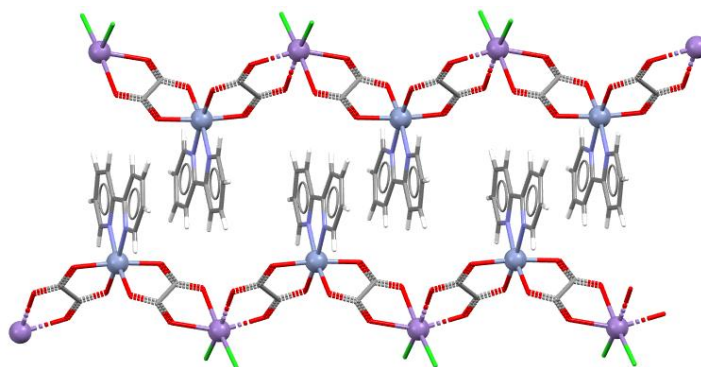
Spoj **14** kristalizira u prostornoj grupi $P2_1/c$ (tablica D3) i sadrži 1D cik-cak lance $[\text{MnCr}(\text{bpy})\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_n^{n-}$ u kojima su ioni mangana(II) i kroma(III) naizmjenično premošteni oksalatnom skupinom. Dietilmetil-amonijevi su kationi vodikovim vezama N–H \cdots Cl povezani s anionskim oksalatnim lancima (slika 60).



Slika 60. Prikaz 1D anionskog lanca $[\text{MnCr}(\text{bpy})\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_n^{n-}$ u smjeru osi a spoja **14**, koji je vodikovim vezama vezan za alkil-amonijeve katione $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}^+$.

Koordinacija oko iona mangana(II) može se opisati deformiranim oktaedrom, kojeg čine četiri atoma kisika dviju premošćujućih oksalatnih skupina (srednja vrijednost Mn–O = 2,265 Å), iz

dva djelomično supstituirana građevna bloka $[\text{Cr}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ i dva kloridna iona u *cis*-položaju (srednja vrijednost $\text{Mn}-\text{Cl} = 2,414 \text{ \AA}$). Zanimljivo, pretraživanjem CSD-baze,²³ pronađeno je samo 5 spojeva u kojima je ion mangana(II) koordiniran s dvije oksalatne skupine i samo jednim kloridnim ionom (šestu koordinaciju čini atom kisika koordinirane vode ili oksalatne skupine), ali niti jedan koji ima koordinirana dva kloridna iona. Geometriju oktaedra oko iona kroma(III) čine dva dušika iz koordinirane molekule bipiridina (srednja vrijednost $\text{Cr}-\text{N} = 2,052 \text{ \AA}$) i četiri atoma kisika dviju premošćujućih oksalatnih skupina (srednja vrijednost $\text{Cr}-\text{O} = 1,972 \text{ \AA}$). U kristalografskoj bazi²³ ne postoji niti jedan spoj u kojem je kompleksni anion $[\text{Cr}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ sa svoje dvije oksalatne skupine didentatno koordiniran na bilo koji ion prijelaznog metala. Prosječna udaljenost između paramagnetskih centara preko oksalatnog mosta iznosi $5,484 \text{ \AA}$. Aromatski sustavi susjednih lanaca povezani su π -interakcijama, u obliku zatvarača, tvoreći slojeve paralelne s ravninom (010) (slika 61).

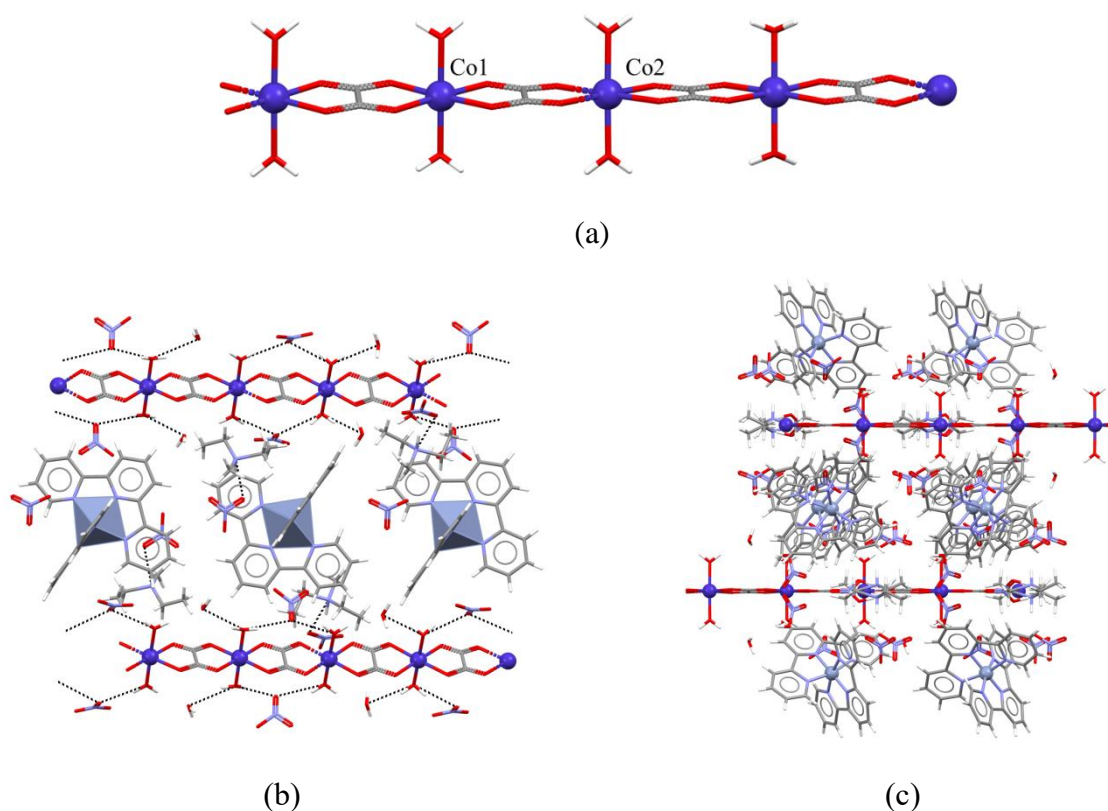


Slika 61. Aromatski sustavi molekula bipiridina susjednih lanaca su povezani π -interakcijama u smjeru osi *a*.

Molekulska i kristalna struktura spoja 20

Narančasto-žuti poliedri spoja $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{Cr}(\text{terpy})_2][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (20) kristaliziraju u prostornoj grupi *Pccn* (tablica D3), a strukturu čini neutralni oksalatni lanac kobalta(II) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$, mononuklearni kation kroma(III) $[\text{Cr}(\text{terpy})_2]^{3+}$, dietilmetil-amonijev kation, jedna kristalna vode, a sve je neutralizirano nitratnim anionima. Kao što se može vidjeti na slici 62, ion kobalta(II) je koordiniran s četiri atoma kisika dviju premošćujućih oksalatnih skupina, koje su se oslobodile razgradnjom tris(oksalatnog)kromata(III), te dvije molekule vode u apikalnom položaju. Pretraživanjem literature i kristalografske baze²³ pronađena su samo dva spoja koja su izgrađena od istog neutralnog oksalatnog lanca

$\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ i $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]\}_n$.^{121,122} Udaljenost između kobaltovih(II) iona iznosi 5,325 Å i kraća je od onih pronađenih u literaturi za slične spojeve (~5,43 Å). Mononuklearni kation $[\text{Cr}(\text{terpy})_2]^{3+}$ je već nastao tijekom istraživanja u sklopu izrade ove disertacije, u sličnim reakcijama kada se kao ligand koristio terpiridin. Očigledno je da krom(III) preferira kelatiranje s ovim tridentatnim ligandom u odnosu na oksalatni, što kao posljedicu ima razgradnju početnog građevnog bloka. Lanci su vodikovim vezama povezani s nitratnim ionima i kristalnim vodama, a alkil-amonijevi kationi vezama $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ s nitratnim anionima, koji dalje stvaraju veze $\text{O} \cdots \text{H}-\text{C}$ s terpiridinskim ligandima (slika 62), što u konačnici dovodi do 3D supramolekulskog uređenja.



Slika 62. (a) 1D oksalatni lanac kobalta(II) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$ koji izgrađuje spoj **20** Kristalno pakiranje spoja $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{Cr}(\text{terpy})_2][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**20**): (b) u ravnini (110); crnim isprekidanim crtama su prikazane vodikove veze, a ljubičastim poliedrima ioni kroma(III) i (c) u ravnini (010).

4.2.3. *Spojevi s trinuklearnim jedinkama*

Crveni kristali spojeva $[A][Mn_2Cr(bpy)_2(H_2O)_2Cl_2(C_2O_4)_3]$ [$A = (CH_3)_2(C_2H_5)NH^+$ (**12**) i $(CH_3)(C_2H_5)_2NH^+$ (**13**)] priređeni su laganim hlapljenjem smjese vodene otopine koja sadrži građevni blok $[A]_3[Cr(C_2O_4)_3]$ i $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ i etanolnu otopinu 2,2'-bipiridina u molarnom omjeru 1:2:2. Analizirano je kako strukturna svojstva novih trinuklearnih oksalatnih $[Mn^{II}Cr^{III}]$ spojeva utječu na električna svojstva. Također su priređeni spojevi istraženi kao molekularni prekursori za pripravu MMO-a termičkom razgradnjom u jednom koraku. Dobivenim oksidnim fazama ispitana su (mikro)strukturna, optička, fotokatalitička i električna svojstva. Treba napomenuti da kada je omjer navedenih reaktanata 1:1:1 nastaju crveni kristali 1D heterometalnog spoja $\{[NH(CH_3)(C_2H_5)_2][MnCr(bpy)Cl_2(C_2O_4)_2]\}_n$ (**14**).

Karakterizacija spojeva 12 i 13 infracrvenom spektroskopijom

Infracrveni spektri spojeva **12** i **13** (slika D9) prikazuju vrpce istezanja karakteristične za nekoordinirane i koordinirane [bis(didentatne)] CO skupine oksalatnih liganada te vrpce prisutnih molekula alkil-supstituiranih kationa. Na prisutnost navedenih kationa ukazuju vrpce srednjeg intenziteta $\nu(NH)$ prisutne u spektrima u području $3077-2295\text{ cm}^{-1}$ kao i one u području $1161-1042\text{ cm}^{-1}$ koje potječu od istezanja veze C–N. Vrpce vibracija $\nu(CH)$ su vjerojatno prekrivene vrpcom koja se nalazi na 3077 cm^{-1} (tablica 4).^{56, 112, 113}

Tablica 4. Položaji najznačajnijih apsorpcijskih vrpce ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) oksalatne skupine i amonijevih kationa u spektrima spojeva **12** i **13**.

Spoj	$\nu(NH)$	$\nu(CN)$	didentatna oksalatna skupina			bis(didentatna) oksalatna skupina		
			$\nu_{as}(CO)$	$\nu_s(CO)$	$\delta(OCO)$	$\nu_{as}(CO)$	$\nu_s(CO)$	$\delta(OCO)$
12	3077 br, s 2291 w	1042 w	1704 m	1392 s 1290 m	807 m	1648 vs 1630 vs	1389 s	780 m 764 m
		1058 w						
		1088 w						
		1161 m						
		1174 m						
13	3077 br, s 2295 w	1044 w	1703 m	1390 s 1290 m	807 m	1645 vs 1630 vs	1388 s	780 m 764 m
		1059 w						
		1088 w						
		1160 m						
		1172 m						

Oznake intenziteta apsorpcijskih vrpce: vs (very strong), vrlo jaka; s (strong), jaka; m (medium), srednja; w (weak), slaba, br (broad) široka.

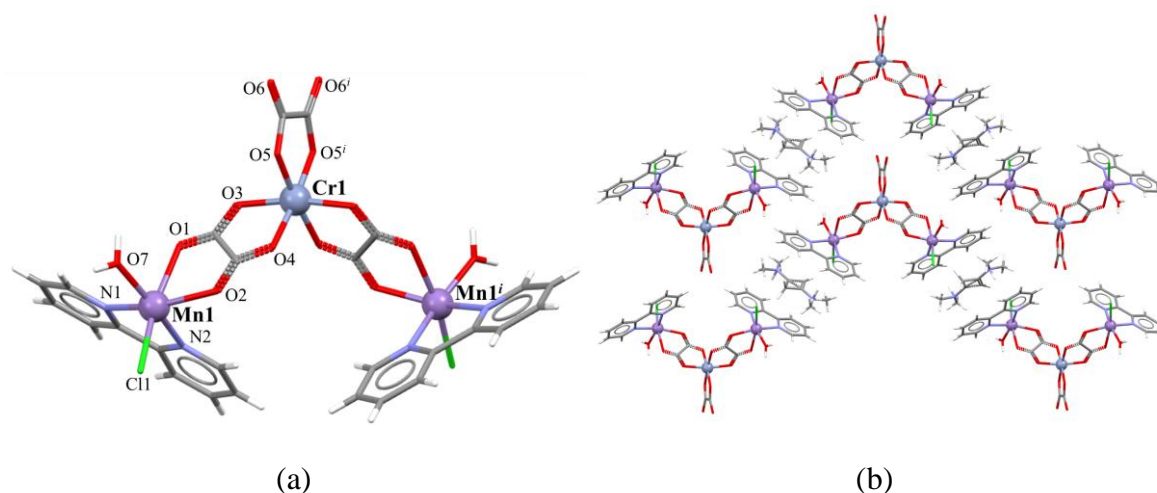
ν_{as} – vibracija antisimetričnog istezanja

ν_s – vibracija simetričnog istezanja

δ – vibracije svijanja

Molekulska i kristalna struktura spojeva **12** i **13**

Izostrukturni spojevi **12** i **13** kristaliziraju u monoklinskoj prostornoj grupi $C2/c$ (Tablica D4). Sadrže alkil-amonijeve katione $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}^+$ (**13**) ili $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}^+$ (**14**) i heterotrinnuklearni anion $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})\text{Mn}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Mn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^-$ s oksalatnim mostom. Može se smatrati da je trinuklearni anion građen od dvije jedinice $[\text{Mn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^+$ premoštene kompleksnim anionom $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, koji djeluje kao didentatni ligand prema svakom od atoma mangana (slika 63). Atom kroma smješten je na digiri, te trinuklearni anion ima približno C_2 simetriju. Osim toga, alkil-amonijev protuion je nađen u dva položaja koja su povezana centrom inverzije, tako da je okupacija svakog položaja 0,5.



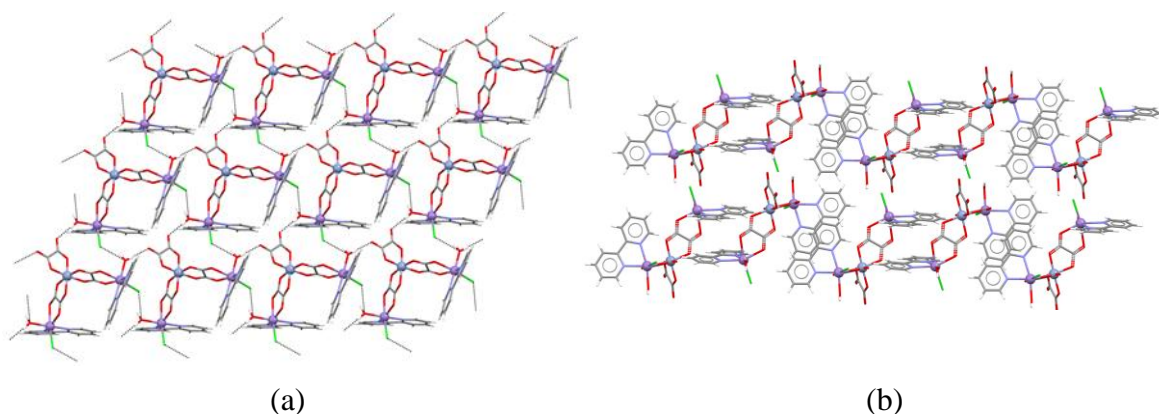
Slika 63. (a) Heterotrinnuklearni $[\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\}_2\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)]^-$ anion spoja **12**, [simetrijski operator: $(i) 1 - x, y, 1/2 - z$]; (b) Kristalno pakiranje aniona i neuređenih kationa u ravnini (101).

Ovo su prvi priređeni i okarakterizirani trinuklearni $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}]$ oksalatni spojevi; pretragom CSD-baze²³ pronađena su samo dva slična spoja koja sadrže bakar(II) umjesto mangana(II): $[\{\text{Cu}(\text{terpy})(\text{NO}_3)(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\}_2\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}^{20}$ i $[\{\text{Cu}(\text{bpy})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\}_2\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.¹²³ Spojevi u kojima su ioni Mn^{2+} i Cr^{3+} premošteni bis(didentatnim) oksalatnim mostom i sadrže alkil-amonijeve katione su uglavnom 2D ili 3D koordinacijski polimeri.¹²⁴⁻¹²⁷

Geometriju nepravilnog oktaedra oko iona kroma(III) čine šest atoma kisika dviju premošćujućih i jedne terminalne oksalatne skupine. Veze Cr–O kraće su za terminalne atome kisika [Cr–O5 = 1,962(3) Å (**12**) i 1,969(3) Å (**13**)] i duže za premošćujuće [Cr–O3 = 1,982(3) za (**12**) i 1,983(3) Å za (**13**) i Cr–O4 = 1,996(3) Å za (**12** i **13**)]. Ion

mangana(II) također posjeduje geometriju nepravilnog oktaedra koju čine dva atoma dušika iz molekule bpy [$\text{Mn-N1} = 2,241(4) \text{ \AA}$ (**12**) i $2,225(3) \text{ \AA}$ (**13**); $\text{Mn-N2} = 2,250(4) \text{ \AA}$ (**12**) i $2,250(3) \text{ \AA}$ (**13**)], dva atoma kisika iz oksalatnog mosta [$\text{Mn-O1} = 2,318(3) \text{ \AA}$ (**12**) i $2,312(3) \text{ \AA}$ (**13**) i $\text{Mn-O2} = 2,198(3) \text{ \AA}$ (**12**) i $2,189(3) \text{ \AA}$ (**13**)], molekula vode [$\text{Mn-O7} = 2,138(4) \text{ \AA}$ (**12**) i $2,141(4) \text{ \AA}$ (**13**)] i kloridni ion [$\text{Mn-Cl} = 2,4384(12) \text{ \AA}$ (**12**) i $2,4400(11) \text{ \AA}$ (**13**)]. Udaljenosti između iona Mn^{2+} i Cr^{2+} premoštenih oksalatnim ligandom je $5,5184(9) \text{ \AA}$ (**12**) odnosno $5,5124(8) \text{ \AA}$ (**13**).

Trinuklearne anionske jedinice $[\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\}_2\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)]^-$ međusobno su povezane vodikovim vezama preko kloridnih iona, koordiniranih molekula vode i atoma kisika oksalatnog liganda formirajući 2D slojeve u ravnini (001). Osim toga, svaki trinuklearni anion povezan je π -interakcijama susjednih aromatskih prstenova 2,2'-bipiridina tvoreći izmjenično π -slaganje poput sendviča u smjeru [001] (slika 64).



Slika 64. (a) Prikaz 2D sloja vodikovih veza u ravnini (001) spoja **12**. (b) Aromatski sustavi susjednih trinuklearnih aniona se slažu π -interakcijama u smjeru [001].

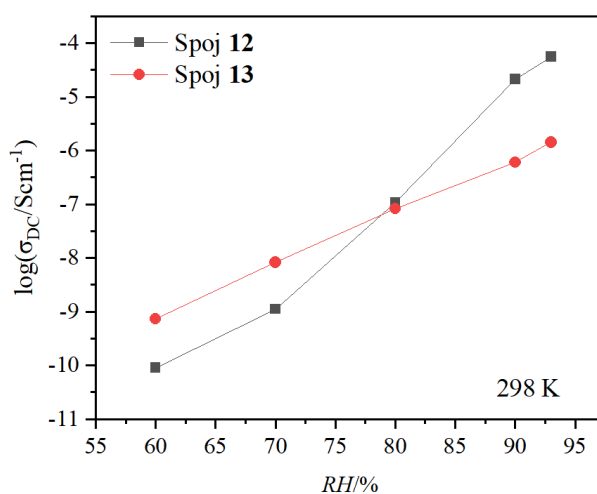
Termička analiza spojeva **12** i **13**

Termička analiza spojeva **12** i **13** provedena je do $900 \text{ }^\circ\text{C}$ u struji kisika. Ova dva izostrukturalna spoja pokazuju vrlo slične krivulje termičkog raspada (slika D10). Spojevi prolaze nekoliko uzastopnih procesa razgradnje koji počinje od $\sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$ i završava pri $\sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$. Oslobođanje alkil-amonijevog kationa, kloridnih iona, molekula bipiridina i oksalatnog liganda odgovorno je za većinu gubitka mase uzoraka (exp. $79,76 \%$, izračunato $80,65 \%$ (**12**); exp. $83,79 \%$, izračunato $80,94 \%$ (**13**)), s tri bliska i nerazlučiva koraka u TGA-krivuljama. Preostala masa ostaje konstantna nakon ovog temperaturnog intervala, a zaostali crni produkt odgovara

obitelji spinelnih oksida općenite formule $Mn_{1+x}Cr_{2-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$), što je potvrđeno PXRD-analizom.

Protonska vodljivost spojeva 12 i 13

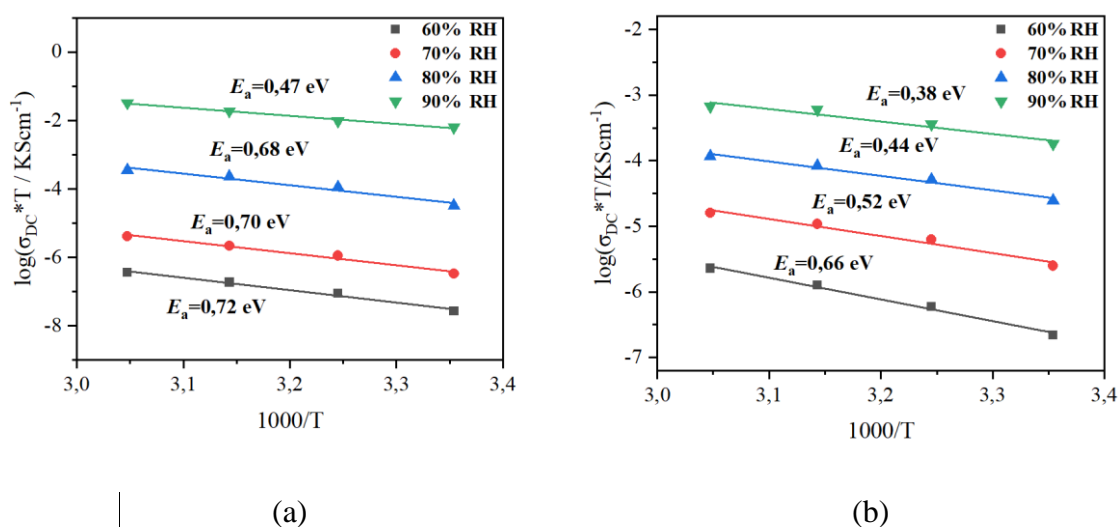
Protonska vodljivost spojeva **12** i **13** mjerena je pri različitim temperaturama i relativnoj vlažnosti na potpuno čistim uzorcima što je potvrđeno iz difrakcije u polikristalu i Rietveldovim utočnjavanjem struktura (slika D11). Kao što je već naglašeno, gostujuće molekule vode poboljšavaju vodljivosti sustava povećavajući koncentraciju protona i stvarajući puteve prijenosa protona kroz nizove vodikovih veza.³⁵ Utvrđeno je da su uzorci izuzetno osjetljivi na uvjete vlažnosti i pokazali su povećanje σ_{DC} pri sobnoj temperaturi za 6 redova veličine (**12**), od $9,1 \times 10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$ pri 60 % RH do $5,6 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ pri 93 % RH, i za 4 reda veličine (**13**), od $7,4 \times 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ pri 60 % RH do $1,8 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ pri 93 % RH (slika 65). Ove značajke potvrđuju da je prijenos protona odgovoran za povećanje vodljivosti ova dva spoja. Izmjerena provodnost spoja **12** pri velikoj relativnoj vlažnosti pokazala je nešto veću vrijednost od spoja **13** jer hidrofilnost kationskih iona R_3NH^+ općenito opada s povećanjem veličine R pa stoga kation $(CH_3)_2(C_2H_5)NH^+$ ima veću hidrofilnost u usporedbi s kationom $(CH_3)(C_2H_5)_2NH^+$, što dovodi do većeg afiniteta za vodu i posljedično izraženijeg svojstva protonske vodljivosti.^{114,128}



Slika 65. Protonska provodnost kao funkcija relativne vlažnosti (RH) pri sobnoj temperaturi spojeva $[NH(CH_3)_2(C_2H_5)][Mn_2Cr(bpy)_2(H_2O)_2Cl_2(C_2O_4)_3]$ (**12**) i $[NH(CH_3)(C_2H_5)_2][Mn_2Cr(bpy)_2(H_2O)_2Cl_2(C_2O_4)_3]$ (**13**).

Slika 66 prikazuje Arrheniusovu temperaturnu ovisnost istosmjerne provodnosti za spojeve **12** i **13** izmjerenu pri 60 %, 70 %, 80 % i 90 % relativne vlažnosti. Iz nagiba pravca dijagrama $\log(\sigma_{DC} * T)$ u odnosu na $1000/T$, određena je energija aktivacije (E_a) za proces vodljivosti: 0,72 eV, 0,70 eV, 0,68 eV i 0,47 eV (**12**) odnosno 0,66 eV, 0,52 eV, 0,44 eV i 0,38 eV (**13**). Pri odabranoj relativnoj vlažnosti, provodnost spojeva **12** i **13** blago raste s temperaturom, što sugerira da je povećanje σ posljedica termičke aktivnosti molekula vode, koja osigurava dovoljno energije za gibanje, rotaciju i preusmjerenje protona, olakšavajući prijenos protona s porastom temperature (slika 66); pri 328 K i 90 % RH σ_{DC} je $9,90 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (**12**) i $2,3 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (**13**).¹²⁹

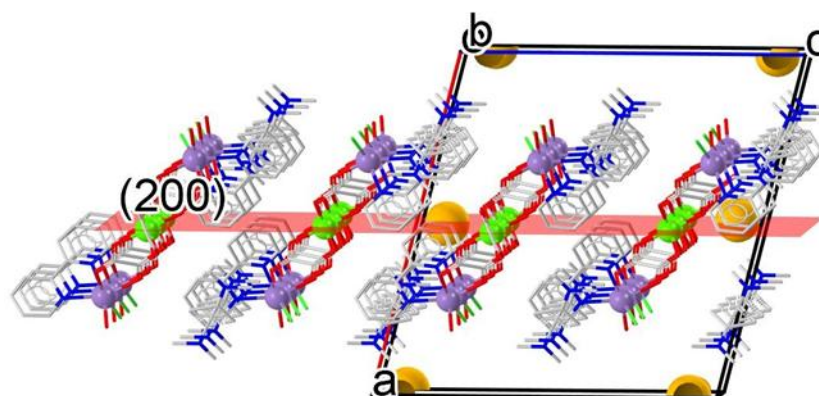
Dobivene vrijednosti E_a nešto su veće od onih dobivenih za koordinacijske polimere koji pokazuju Grotthusov mehanizam protonske vodljivosti ($E_a < 0,4 \text{ eV}$), u kojem se proton kreće unutar mreže vodikovih veza. Vrijednosti dobivene za spojeve **12** i **13** su u skladu s očekivanjima; u uvjetima niske RH, adsorbirane molekule vode služe kao vozilo koje nosi protone kao oksonijeve ione, tj. dolazi do izravne difuzije protona s molekulama vode. S povećanjem RH, adsorbirane molekule vode služe kao posrednik između susjednih nositelja protona stvarajući vodikove veze (Grotthusov mehanizam).



Slika 66. Arrheniusov diagram temperaturene ovisnosti DC provodnosti s odgovarajućim vrijednostima energija aktivacije za spojeve (a) **12** i (b) **13**.

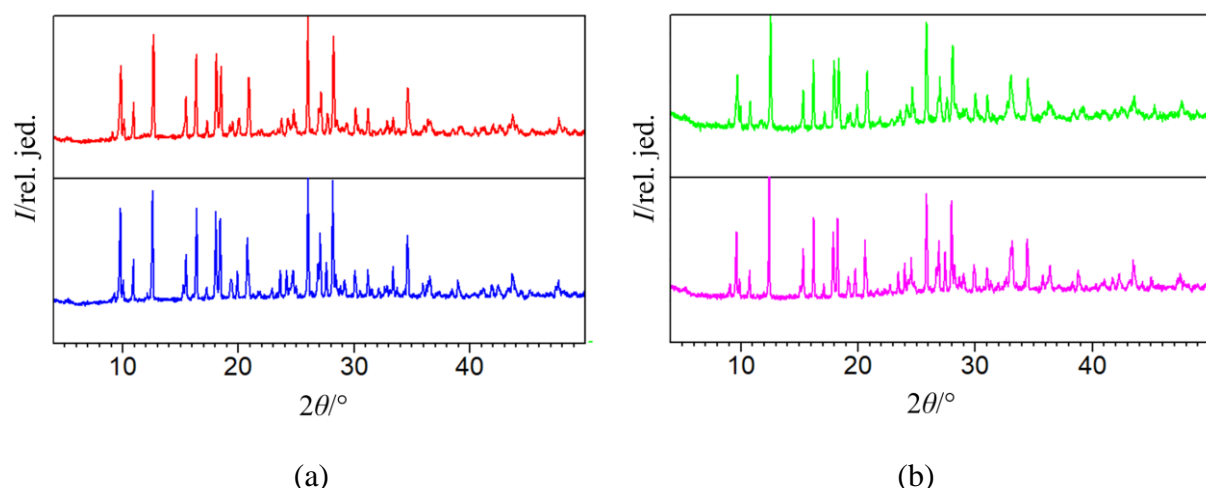
Strukturne karakteristike materijala određuju njegova svojstva i primjenu. Sposobnost apsorpcije vode i kontinuirano stvaranje vodikovih veza vrlo su važni čimbenici za prijenos protona. Oba spoja stvaraju vodikove veze između karbonilnih skupina oksalatnog liganda i

koordiniranih molekula vode, koje povezuju koordinacijske motive u supramolekulske 2D mreže. Nastale vodikove veze su kratkog dometa i relativno jake.¹³⁰ U vlažnim uvjetima stvara se odgovarajući kemijski potencijal na granicama zrna i površinama kristala kako bi se potakao ulazak molekula vode u strukture s porama i prazninama.^{131, 132} Prema analizi šupljina programom Mercury¹⁰⁶ spojevi **12** i **13** sadrže slobodan prostor u kristalnim strukturama. Izračunati volumen šupljina (32 \AA^3 za **12**) i položaj praznina (slika 67) pokazatelji su da ove strukture mogu primiti jednu molekulu vode po jediničnoj ćeliji (približni volumen za jednu molekulu vode je oko 40 \AA^3). Na taj način može se formirati dalekosežno uređeni lanac vodikove veze, između protona i molekula vode apsorbiranih u šupljinama koje poboljšavaju protonsku vodljivost. Iako prije i nakon tretmana vlagom spojevi **12** i **13** nisu pokazali razliku u strukturi, *in-situ* PXRD-analiza (slika 68) potvrdila je mala povećanja volumena jedinične ćelije spojeva **12** i **13** tijekom izlaganja vlažnim uvjetima u periodu od dva sata pri 80 % RH, što podržava gore navedeni scenarij.

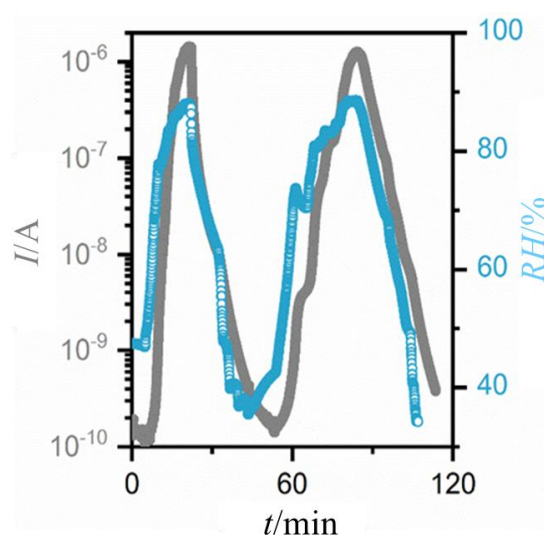


Slika 67. Žuta područja predstavljaju šupljine u koje se mogu smjestiti molecule vode u spoju **12**.

Kronoamperometrijski eksperiment je proveden na spoju **12** primjenom napona od 10 V na kompaktnu pastilu debljine 1 mm s zlatnim elektrodama promjera 3,5 mm. Relativna vlažnost se mijenjala tijekom eksperimenta i mjerena je struja kao odziv. Iz slike 69 može se vidjeti da s porastom relativne vlažnosti struja raste te se smanjuje sa smanjenjem relativne vlažnosti kao rezultat izmjene molekula vode (slika 69). Opaženo ponašanje ukazuje na potencijalnu primjenu istraživanih spojeva kao senzorskih materijala.¹¹⁵



Slika 68. Difraktogrami snimljeni *in-situ* tijekom izloženosti vlazi spojeva (a) **12** (prije izlaganja-crvena krivulja, poslije izlaganja-plava krivulja) i (b) **13** (prije izlaganja-zelena krivulja, poslije izlaganja-ružičasta krivulja).



Slika 69. Kronoamperometrijska mjerenja za spoj **12** tijekom promjene relativne vlažnosti.

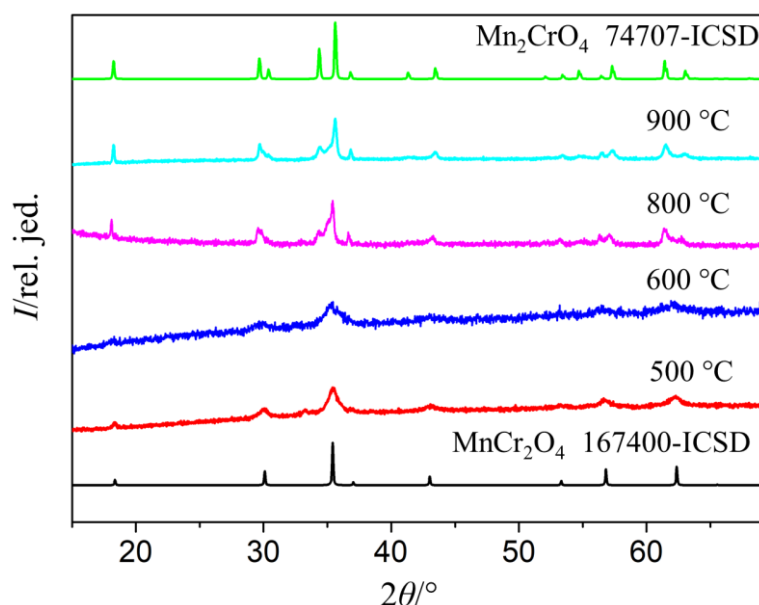
Spojevi 12 i 13 kao molekularni prekursori za pripravu spinela Mn_2CrO_4 (O2)

(Mikro)strukturna karakterizacija

Zbog odgovarajućeg omjera metalnih iona, spojevi **12** i **13** su istraženi kao molekularni prekursori za pripravu oksida spinelne strukture Mn_2CrO_4 . Detaljna evolucija sastava kao funkcija temperature termičke obrade tijekom razgradnje spojeva **12** i **13** nakon formiranja oksida pri 500 °C u peći praćena je *in-situ* visokotemperaturnim PXRD (do 900 °C) u zraku

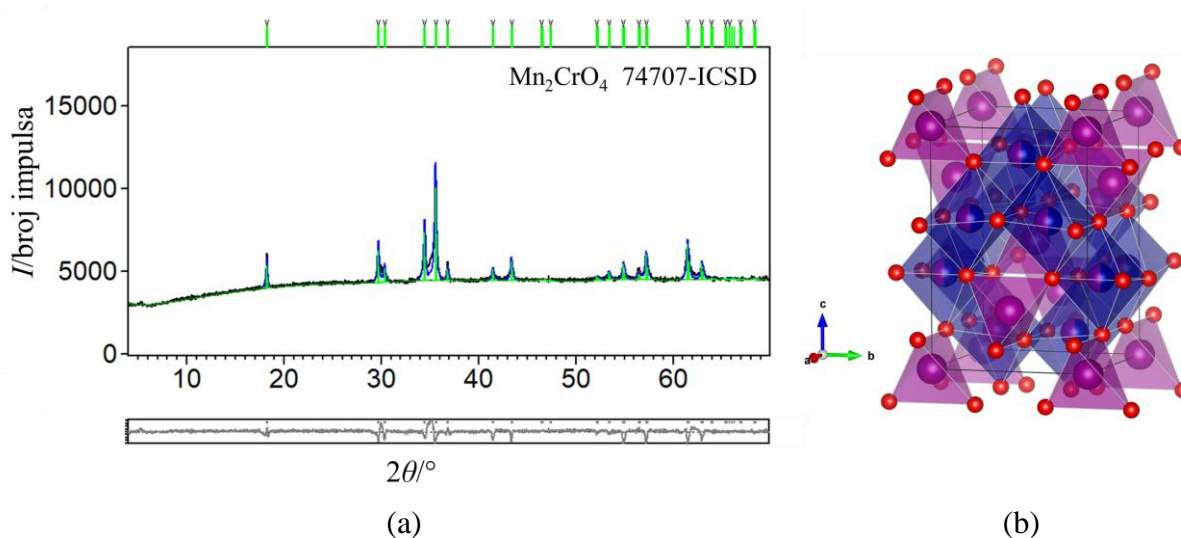
(slika 70). Eksperimenti su provedeni uz konstantnu brzinu zagrijavanja i hlađenja ($5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$).

Zagrijavanje pri $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ uzrokovalo je stvaranje spinelne faze MnCr_2O_4 . Povećanje temperature uzrokuje promjenu sastava spinela po formuli $\text{Mn}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$). Pri $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ $x = 0$, dok s porastom temperature do $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ x raste do 1 (slika 70). Kako x raste, koncentracija iona Mn^{3+} na oktaedarskom mjestu raste. Budući da ioni Mn^{3+} imaju veći ionski polumjer [$r(\text{Mn}^{3+}) = 0,785\text{ \AA}$] od iona Cr^{3+} [$r(\text{Cr}^{3+}) = 0,755\text{ \AA}$], razumno je očekivati linearno povećanje parametara rešetke kubičnog spinela s povećanjem koncentracije oktaedarskih iona Mn^{3+} . Ovaj trend je očit do $x = 0,7$. Pri $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, x raste na 1, a tetragonska kristalna struktura spinela Mn_2CrO_4 je stabilizirana. Ovi rezultati u skladu su s literaturnim koji pokazuju da je prijelaz iz kubične u tetragonsku strukturu, također poznat i kao makroskopska Jahn-Tellerova distorzija, povezan s klasteriranjem Mn^{3+} na oktaedarsko mjesto u $\text{Mn}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ spinelu. Valencije Mn i Cr u stehiometrijskom MnCr_2O_4 su +2, odnosno +3. Dok ioni Cr^{3+} radije zauzimaju oktaedarska mjesta, ioni Mn^{2+} imaju tendenciju zauzimati tetraedarska mjesta. Kako bi se nadoknadila ravnoteža naboja, dio Mn^{2+} u spinelu s $x > 0$ oksidira se u Mn^{3+} . Količina tetraedarskog Mn^{3+} može se zanemariti budući da ioni Mn^{3+} imaju veliku oktaedarsku preferiranu energiju.^{118, 133, 134}



Slika 70. Difraktogrami spinela $\text{Mn}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) dobiveni nakon termičke obrade pri $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (crvena crta), $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (plava crta), $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ružičasta crta) i $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (svijetlo plava crta). Teorijski difraktogrami MnCr_2O_4 (167400-ICSD) gdje je $x = 0$ (crna crta) i Mn_2CrO_4 (74707-ICSD) gdje je $x = 1$ (zeleno crta) simulirani su iz kristalografske baze podataka.

Spinel Mn_2CrO_4 (**O2**) kristalizira u tetragonskoj $I4_1/amd$ prostornoj grupi s jediničnom ćelijom $a = 5,912 \text{ \AA}$, $c = 8,731 \text{ \AA}$ i strukturom inverznog spinela, u kojoj su svi tetraedarski položaji zauzeti ionima Mn^{2+} , dok su oktaedarski položaji zauzeti s 50 % Mn^{3+} i 50 % Cr^{3+} (slika 71 b). Uzevši u obzir ulazne omjere atoma iz sinteze i neutralnost naboja, u Rietveldovom utočnjavanju korišten je model uzet iz kristalografske baze podataka (74707-ICSD), s kojim je dobiven faktor slaganja eksperimentalnih i izračunatih podataka $R_{wp} = 4,16$, što je za podatke difrakcije u polikristalnom uzorku iznimno dobro (slika 71a). Strukturna formula može se napisati kao $^{\text{tet}}[\text{Mn}^{\text{II}}]_{\text{okt}}[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}]\text{O}_4$.

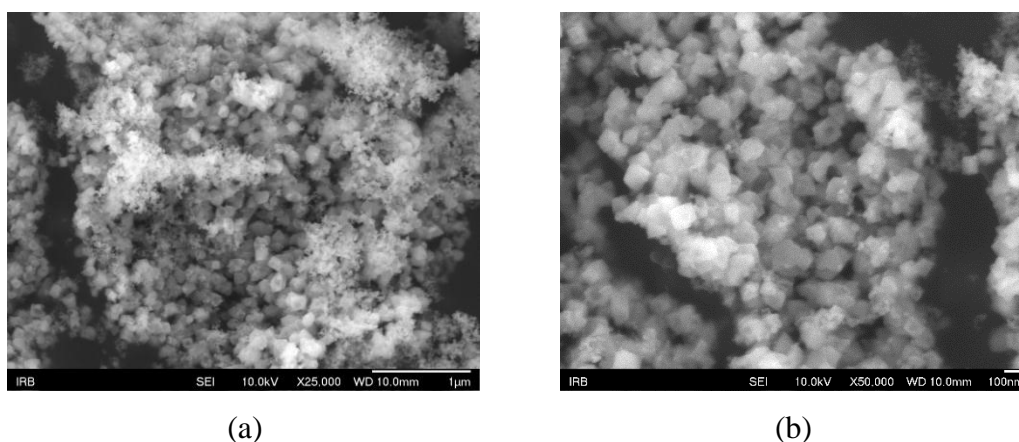


Slika 71. (a) Grafički rezultat Rietveldovog utočnjavanja podataka prikupljenih pri sobnoj temperaturi za fazu Mn_2CrO_4 (**O2**) pripremljenog pri $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 2,5 sata. Zelene okomite crte predstavljaju difrakcijske maksimume oksida Mn_2CrO_4 (74707-ICSD). Eksperimentalni podaci prikazani su crnom bojom, izračunati podaci plavom bojom, a razlika između izračunatih i eksperimentalnih podataka sivom; (b) Prikaz strukture $^{\text{tet}}[\text{Mn}^{\text{II}}]_{\text{okt}}[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}]\text{O}_4$ poliedrima: ioni Mn^{2+} na tetraedarskim položajima (ljubičasta boja), 50 % Mn^{3+} i 50 % Cr^{3+} na oktaedarskim položajima (ljubičasta i plava boja), a kisik je označen crvenom bojom.

Literatura koja opisuje pripremu i svojstva spinela Mn_2CrO_4 je vrlo oskudna. Ovaj oksid se može pripremiti metodom limunske kiseline iz vodene otopine koja sadrži kromov(III) nitrat, manganov(II) acetat i limunsku kiselinu; rezultirajuća smjesa se nakon miješanja suši pri $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 12 sati, a dobiveni prah se potom kalcinira 6 sati pri $650 \text{ }^\circ\text{C}$. Ovako pripremljen spinel je istraživao za niskotemperaturnu selektivnu katalitičku redukciju dušikovih oksida (NO_x) amonijakom.¹³³ Serija spojeva $\text{Mn}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 1$) pripravljena je postupkom sol-gel iz otopine koja sadrži $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ i glicin. Gel koji se priredi žari se pri $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 2 sata, a zatim kalcinira pri $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ 3 sata.¹¹⁸ Prijelaz iz kubične u tetragonsku fazu

dogada se kod $x = 0,8$, a stabilizira se na $x = 1$. U takvom inverznom spinelu električna vodljivost odvija se mehanizmom skoka malog polarona. Povećanjem udjela iona Mn povećava se i električna vodljivost kao posljedica smanjenja aktivacijske energije zbog porasta koncentracije iona Mn^{3+} i Mn^{4+} na oktaedarskom položaju.^{118, 134, 135}

Skenirajućom elektronskom mikroskopijom je utvrđeno da se produkt dobiven pirolizom spoja **12** pri 900 °C 2,5 sata sastoji od kristaliničnih, ali aglomeriranih čestica submikronskih i mikronskih veličina, raspodjele od 40 do 150 nm (slika 72). EDX-analiza je potvrdila da priređeni materijal sadrži elemente Mn, Cr i O (slika D12).



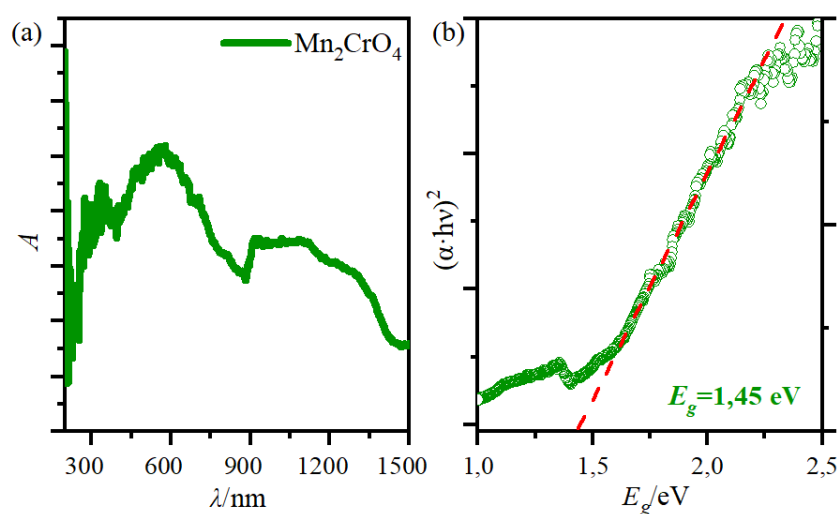
Slika 72. SEM-slike oksida Mn_2CrO_4 (**O2**) priređenog zagrijavanjem prekursora spoja **12** pri 900 °C 2,5 sata, pri različitim povećanjima: (a) 25 000 puta i (b) 50 000 puta.

Električna svojstva oksida

Oksid **O2** pokazuje porast električne vodljivosti s porastom temperature što potvrđuje poluvodičku prirodu priređenog oksida. Vrijednost električne provodnosti iznosi $8,01 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ pri 30 °C, i nešto je manja od one za oksid $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$ (**O1**). Iz Arrheniusovog dijagrama ovisnosti DC provodnosti, σ_{DC} , o recipročnoj temperaturi (slika 57) određena je energija aktivacije za istosmjernu vodljivost, E_a , iz nagiba pravca i iznosi 0,52 eV, što odgovara vrijednostima pronađenim u literaturi.¹¹⁸

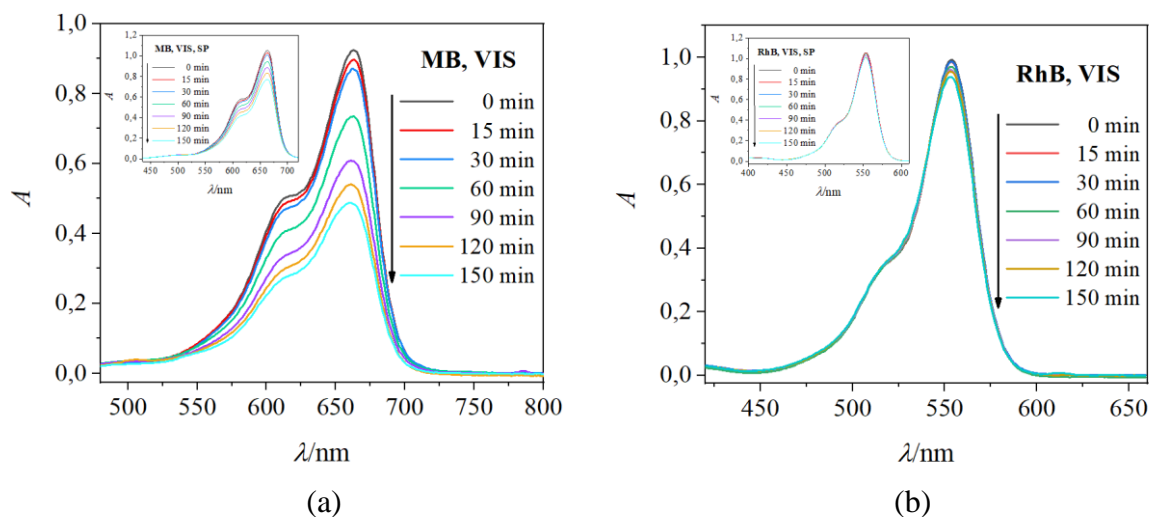
Energijski procijep i fotokatalitička aktivnost

Optička svojstva oksida Mn_2CrO_4 (**O2**) dobivenog zagrijavanjem spoja **12** pri 900 °C (2,5 sata) istražena su UV/Vis-difuznom refleksnom spektroskopijom (slika 73). Vrijednost energije procijepa spinela **O2** procijenjena je linearnom ekstrapolacijom, direktnom metodom te iznosi 1,45 eV.



Slika 73. (a) Kubelka–Munkov apsorpcijski spektar difuzne refleksije za oksid Mn_2CrO_4 (O2); (b) procjena vrijednosti izravnog energijskog procijepa, E_g , ekstrapolacijom linearnog dijela krivulje na apscisu.

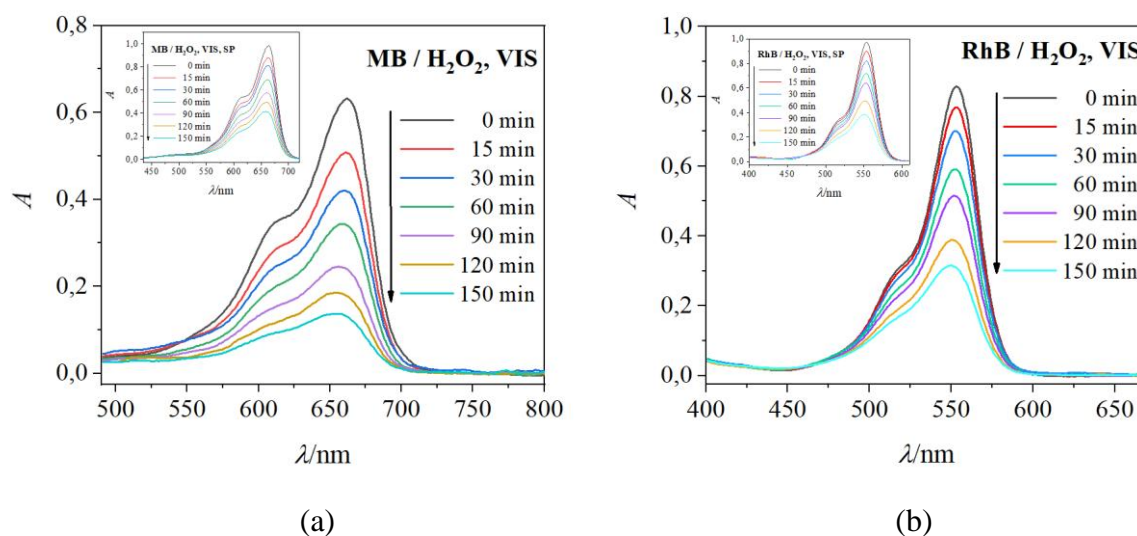
Na slici 74 su prikazani optički apsorpcijski spektri otopina bojila MB i RhB nakon različitog vremena zračenja vidljivom svjetlošću u prisutnosti potencijalnog fotokatalizatora Mn_2CrO_4 (O2). Slijepa je proba napravljena izravnim osvjetljavanjem otopina boje bez fotokatalizatora (umetak slika 74).



Slika 74. UV/Vis-spektri vodenih otopina bojila nakon izlaganja vidljivom zračenju u fotoreaktoru u različitim vremenskim intervalima: (a) MB u prisutnosti Mn_2CrO_4 (O2); (b) RhB u prisutnosti Mn_2CrO_4 (O2), s odgovarajućim slijepim probama (umetci).

Posebno loša fotokatalitička aktivnost dobivenog oksidnog materijala uočena je u razgradnji RhB. Učinkovitost razgradnje MB bila je veća od RhB, što bi moglo biti posljedica apsorpcijskih svojstava boje na površini Mn_2CrO_4 kao i molekulskog raspada boja. Kako bi se pojačala fotokatalitička aktivnost spinela stvaranjem dodatnih visoko reaktivnih hidroksilnih radikala odnosno spriječila rekombinacija šupljina i elektrona, provedena je razgradnja potpomognuta H_2O_2 .^{76,77,78}

Na slici 75 je prikazana razgradnja bojila MB i RhB u prisutnosti H_2O_2 pod vidljivim svjetlom. Ova fotokatalitička reakcija se povećava u prisutnosti fotokatalizatora Mn_2CrO_4 (O2). Otprilike 60,6 % MB odnosno 63,7 % RhB je razgrađeno nakon 150 minuta uz asistenciju H_2O_2 , što znači da je mala količina H_2O_2 aktivirana vidljivim svjetlom pokazala znatnu razgradnju bojila u slijepim probama. U prisutnosti fotokatalizatora i uz prisustvo H_2O_2 u istom vremenskom intervalu zračenja vidljivim svjetlom (150 minuta) razgrađeno je 87 % MB odnosno 74,9 % RhB (tablica 5).

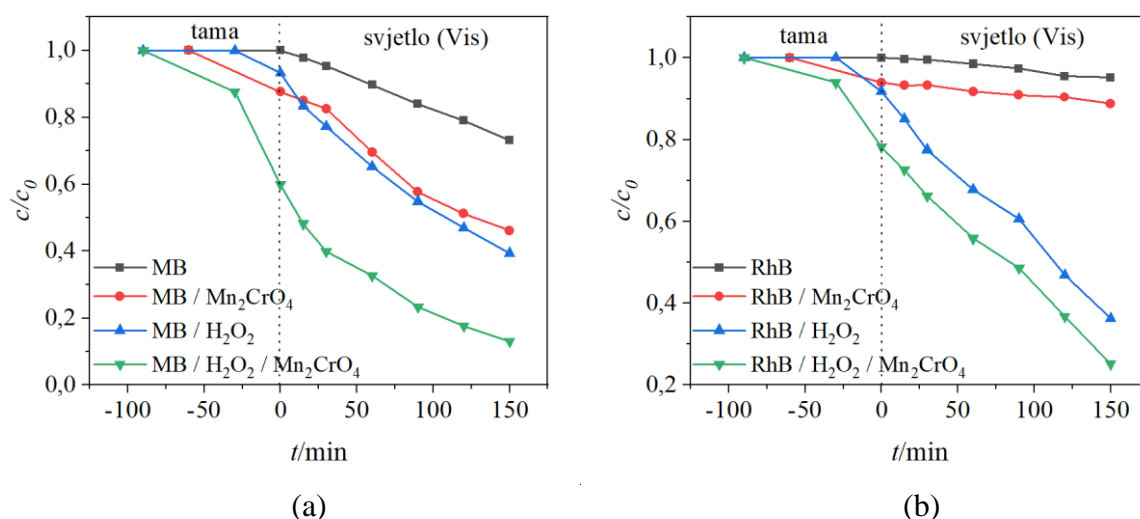


Slika 75. UV/Vis-spektri vodenih otopina bojila nakon izlaganja vidljivom zračenju u fotoreaktoru u različitim vremenskim intervalima: (a) MB u prisutnosti H_2O_2 i Mn_2CrO_4 (O2); (b) RhB u prisutnosti H_2O_2 i Mn_2CrO_4 (O2), s odgovarajućim slijepim probama (umetci).

Tablica 5. Postotci raspada vodenih otopina metilen plavog (MB) i rodamina B (RhB) pod vidljivom svjetlošću, i u prisutnosti Mn_2CrO_4 i/ili H_2O_2 , uz pripadajuće vrijeme ozračivanja.

Vis-zračenje	Vrijeme ozračivanja/min	Razgradnja/%
MB	150	26,81
MB + Mn_2CrO_4	150	53,83
MB + H_2O_2	150	60,61
MB + H_2O_2 + Mn_2CrO_4	150	87,00
RhB	150	4,91
RhB + Mn_2CrO_4	150	11,22
RhB + H_2O_2	150	63,72
RhB + H_2O_2 + Mn_2CrO_4	150	74,91

Učinkovitost razgradnje MB i RhB boja izračunata je na temelju krivulja c/c_0 u odnosu na vrijeme ozračivanja, kao što je prikazano na slici 76. Može se vidjeti da je učinkovitost razgradnje u odnosu na slijepu probu u prisutnosti fotokatalizatora Mn_2CrO_4 (O2) iznosila oko 27,0 % za MB i oko 6,3 % za RhB. U prisutnosti H_2O_2 i fotokatalizatora Mn_2CrO_4 (O2) učinkovitost razgradnje u odnosu na slijepu probu iznosila je 27,0 % za MB i 11,2 % za RhB.



Slika 76. Učinkovitost razgradnje bojila (a) MB i (b) RhB nakon izlaganja vidljivom zračenju uz prisutnosti fotokatalizatora O2 i H_2O_2 .

Ova istraživanja su pokazala lošu fotokatalitičku aktivnost pripremljenog spinela O2. Uvijek treba imati na umu da različiti parametri kontroliraju fotokatalitičku razgradnju organskih spojeva, kao što je vrsta fotokatalizatora, morfologija, veličina kristalita, metoda pripreme,

površina, energija procijepa, poroznost, koncentracija katalizatora, pH medija, dodavanje akceptora i donora elektrona, početna koncentracija onečišćivača, vrijeme ozračivanja i izvor svjetlosti.^{74, 128, 135, 136}

4.2.4. Spojevi s dinuklearnim jedinkama

Primijećeno je da ako se ljubičasti kristali heterometalnog 2D oksalatnog spoja $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)]_8[\text{Mn}_4\text{Cr}_4\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}]\}_n$ (**6**) ostave mjesec dana u hladnjaku pri 8–15 °C dolazi do njihove rekristalizacije/raspada te nastaju ljubičasti kristali mononuklearnog spoja $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**7**) i plavi kristali heterodinuklearnog spoja $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{MnCr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**8**). Na žalost, ova pojava nije opažena svaki put kada su se kristali ostavili u hladnjaku, zbog čega se nije uspjelo skupiti dovoljno homogenog uzorka za daljnja istraživanja, prije svega električnih svojstava. Opisani raspad nije opažen za izostrukturalni spoj **9** koji sadrži dietilmetil-amonijev kation.

Dugotrajnim hlapljenjem sadržaja epruvete koja sadrži građevni blok $[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i 1,10-fenatrolin u omjeru 1:2:2 nastaju narančasti kristali heterodinuklearnog spoja $[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2][\text{MnCr}(\text{phen})\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**16**). Zanimljivo, istom reakcijom i istim omjerom reaktanata, ali korištenjem didentatnog 2,2'-bipiridina umjesto tridentatnog liganda fenatrolina nastaje heterotrinuklearni spoj $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{MnCr}(\text{bpy})\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\}_n$ (**13**).

Karakterizacija spojeva **8** i **16** infracrvenom spektroskopijom

U infracrvenim spektrima spojeva **8** i **16** prisutne su apsorpcijske vrpce koje se mogu pripisati vibracijama bis(didentatno) i didentatno vezane oksalatne skupine (slika D13, tablica 6). Pomak apsorpcijskog maksimuma premošćujuće oksalne skupine prema nižim valnim brojevima u odnosu na onu didentano vezanu posljedica je produljenja veze između atoma ugljika i kisika. Vrpce srednjeg intenziteta koje se nalazi na 3096–2376 i 2996–2869 cm^{-1} pripisuju se vibracijama $\nu(\text{NH})$ i $\nu(\text{CH})$ i prikazane su za spojeve **8** i **16**. Na prikazanim spektrima mogu se uočiti i vrpce srednjeg intenziteta u području 1180–1024 cm^{-1} koje potječu od istežanja veze C–N. Ostale apsorpcijske vrpce u spektru spoja **16** potječu od različitih vibracija koordiniranih molekula fenatrolina.^{112–114}

Tablica 6. Položaji najznačajnijih apsorpcijskih vrpca ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) alkil-amonijevih kationa i oksalatnih skupina u spektrima spojeva **8** i **16**

Spoj	v(NH)	v(CH)	v(CN)	didentatna oksalatna skupina			bis(didentatna) oksalatna skupina		
				$\nu_{as}(\text{CO})$	$\nu_s(\text{CO})$	$\delta(\text{OCO})$	$\nu_{as}(\text{CO})$	$\nu_s(\text{CO})$	$\delta(\text{OCO})$
8	3096 br, s	2991 m 2869 w	1180 w	1713 s	1294 m	812 s	1683 vs	1394 s	795 s
	2525 m		1067 w						
	2376 w		1024 m						
16	3062 br, s	2996 m 2926 m	1141 m	1717 s	1342 s	815 s	1687 vs	1394 m	779 m
	2620 w		1089 m						
	2507 w		1032 w						

Oznake intenziteta apsorpcijskih vrpca: vs (very strong), vrlo jaka; s (strong), jaka; m (medium), srednja; w (weak), slaba, br (broad) široka.

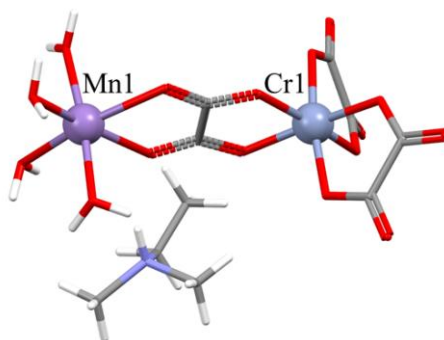
ν_{as} – vibracija antisimetričnog istezanja

ν_s – vibracija simetričnog istezanja

δ – vibracije svijanja

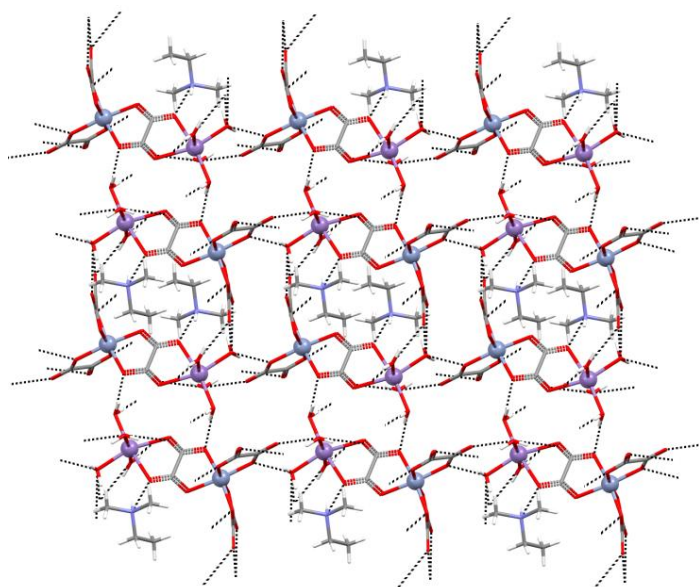
Molekulska i kristalna struktura spoja **8**

Heterometalni spoj $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{MnCr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**8**) kristalizira u triklnskoj prostornoj grupi $P\bar{1}$, a asimetrična jedinka prikazana na slici 77 sadrži dimetiletil-amonijev kation i heterodinuklearni $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Mn}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)]^-$ anion. Ion mangana(II) posjeduje geometriju oktaedra, kojeg čine četiri atoma kisika iz četiri molekule vode (srednja vrijednost veze Mn–O iznosi 2,148 Å) i dva atoma kisika premošćujuće oksalatne skupine (srednja vrijednost veze Mn–O_{ox} iznosi 2,243 Å). Ion kroma(III) je koordiniran sa šest atoma kisika iz triju oksalatnih skupinama; prosječna vrijednost duljina Cr–O, u kojima je kisik iz premošćujuće oksalatne skupine iznosi 1,986 Å, dok ona koja sadrži kisik iz nepremošćujuće iznosi 1,974 Å. Udaljenost između iona mangana(II) i kroma(III) premoštenih bis(bidentatnim) oksalatnim mostom iznosi 5,502(3) Å. Kristalografski podaci za spoj **8** nalaze se u tablici D5.

Slika 77. Asimetrična jedinka spoja $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{MnCr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**8**).

Pretraživanjem kristalografske baze²³ pronađena su samo dva oksalatna spoja koja sadrže tetra(akva)manganovu(II) jedinku, i to upravo u kombinaciji s tris(oksalato)metalatnim(III) anionom, odnosno pronađena su dva heterodinuklearna spoja: $\text{Cat}[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_4\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe}$ i Cr ; $\text{Cat}^+ = \text{bisamidinijum kation}$).¹³⁷ Pored ovog $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}]$ spoja u bazi je pronađen još samo jedan oksalatni dinuklearni spoj ova dva metalna iona, $[\text{MnCr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2][\text{Cr}(\text{phen})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.¹³⁸

Molekule koordiniranih voda, alkil-amonijev kation i atomi kisika terminalnih i premošćujućih oksalatnih skupina sudjeluju u stvaranju složene 3D mreže vodikovih veza u kristalnoj strukturi spoja **8** (slika 78).

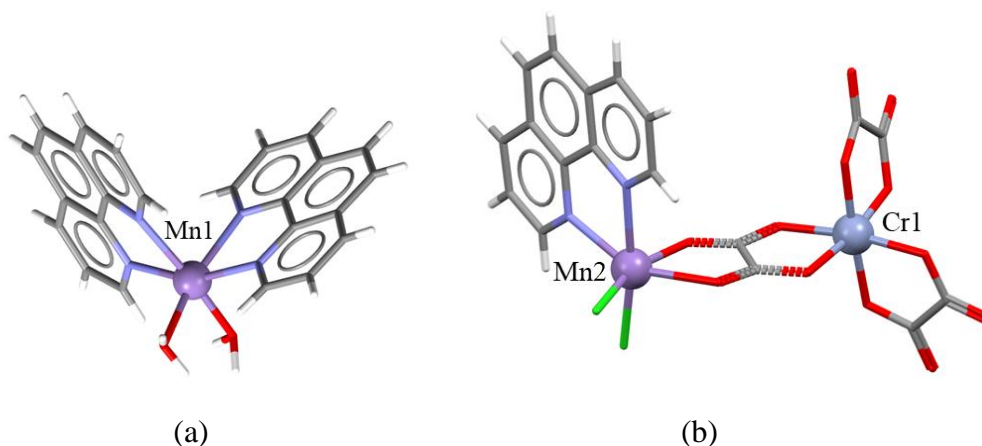


Slika 78. 3D mreža vodikovih veza (isprekidane crte) u spoju $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{MnCr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**8**).

Molekulska i kristalna struktura spoja 16

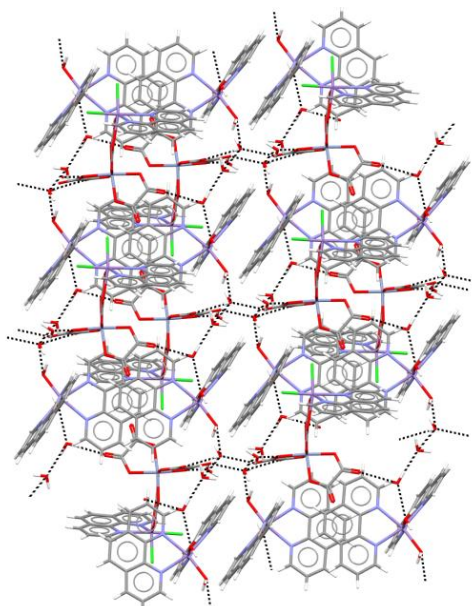
Heterometalni spoj s fenatrolinom $[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2][\text{MnCr}(\text{phen})\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**16**) koji kristalizira u triklinskoj prostornoj grupi $P\bar{1}$ (tablica D5), pored alkil-amonijevog kationa i molekula kristalnih voda sadrži mononuklearni kation $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2]^{2+}$ te heterodinuklearni anion $[\text{Cl}_2(\text{phen})\text{Mn}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)]^-$ koji je nastao koordiniranjem oksalatne skupine građevnog blok na ione mangana(II). U kationu, prikazanom na slici 79a, ion mangana(II) ima geometriju oktaedra kojeg čine četiri atoma dušika dvaju liganada fenantrolina (srednja

vrijednost veze Mn1–N je 2,263 Å), te dva atoma kisika iz dviju molekula vode (srednja vrijednost veze Mn1–O je 2,159 Å). U anionu prikazanom na slici 79b, koordinacija oko kroma je oktaedarska, a čini je šest atoma kisika iz triju oksalatnih skupina [srednja vrijednost veze Cr1–O (O iz terminalne oksalatne skupine) iznosi 1,957 Å odnosno 1,997 Å kada je O iz premošćujuće skupine], dok geometriju oko iona managna(II) čine dva atoma dšika *N*-liganda (srednja vrijednost veze Mn2–N = 2,263 Å), dva kloridna iona (srednja vrijednost veze Mn2–Cl = 2,133 Å) te dva atoma kisika premošćujuće oksalatne skupine (srednja vrijednost veze Mn2–O = 2,232 Å).



Slika 79. Strukturne jedinice spoja
 $[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2][\text{MnCr}(\text{phen})\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**16**):
 (a) mononuklearni kation $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2]^{2+}$ te (b) heterodinuklearni anion
 $[\text{Mn}(\text{phen})\text{Cl}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)]^{3-}$.

Kao što se može vidjeti na slici 80 molekule koordiniranih i kristalnih voda te atomi kisika oksalatnih skupina međusobno se povezuju vodikovim vezama u 3D supramolekulska uređenje. Također, u ovom spoju postoje π -interakcije između aromatskih prstenova susjednih molekula fenantrolina iz kompleksnog kationa i dinuklearnih aniona koje značajno utječu na cjelokupno uređenje. Kao što je nešto ranije naglašeno, u literaturi su pronađena samo dva oksalatna spoja koja sadrže dinuklearnu jedinku mangana(II) i kroma(III).^{23, 137, 138}



Slika 80. Kristalno pakiranje spoja $[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2][\text{MnCr}(\text{phen})\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**16**): 3D mreža vodikovih veza prikazana je isprekidanim crtama. Između aromatskih sustava fenantrolina postoje π -interakcije.

U oba opisana spoja tris(oksalatni)kromat(III) je djelomično ispunio ulogu građevnog bloka budući da se samo s jednom oksalatnom skupinom koordinirao na ion mangana(II) odnosno priređeni su spojevi koji sadrže heterodinuklearnu jedinku. Iako spojevi **8** i **16** nemaju postignutu koordinacijsku dimenzionalnost, gusta 3D mreža vodikovih veza bi vjerojatno osigurala učinkovite putove prijenosa protona zbog čega ove spojeve vrijedi ispitati kao protonske vodiče.^{56,57}

4.2.5. Spojevi s mononuklearnim jedinkama

Kako bi se pripravili novi heterometalni $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}]$ oksalatni spojevi s alkil-amonijskim kationima kao nositeljima protona, vodena otopina $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ s $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}^+$, odnosno s $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}^+$, korištena je kao izvor građevnih blokova u reakciji s kobaltovim(II) ionima i ligandom 2,2';6',2''-terpiridin, u omjeru 1:2:1. Tamnozeleni kristali heterometalne kompleksne soli $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{Cr}(\text{terpy})_2][\text{CoCl}_4]_2$ (**18**) odnosno $[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{Cr}(\text{terpy})_2][\text{CoCl}_4]_2$ (**19**) zajedno s ljubičastima kristalima homometalnog spoja $[\text{Cr}(\text{terpy})_2][\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**17**) nastali su laganim hlapljenjem reakcijske smjese pripravljene tehnikom nadslojavanja. Iz formula priređenih spojeva jasno je da se tijekom procesa kristalizacije jedan dio tris(oksalato)kromatnog(III) aniona potpuno razgradio

budući da spojevi **18** i **19** ne sadrže oksalatni ligand. Nadalje, jedan se dio djelomično raspao jer spoj **17**, koji nema ugrađene alkil-amonijeve katione, sadrži kompleksni anion kroma(III) u kojem se jedan oksalatni ligand supstituirao s dvije molekule vode.^{3,19,24,25,26,27,28} Do razgradnje aniona građevnog bloka vjerojatno je došlo zbog kiselih uvjeta (pH~2) tijekom sinteze i prisutnosti relativno velikog liganda terpiridina koji, u usporedbi s onima oksalatnim, učinkovitije kelira ione kroma(III). Budući da je alkil-supstituirani amonijev kation ugrađen u kristalne strukture spojeva **18** i **19**, pored strukturnih i magnetskih svojstava, istražena je i njihova protonska vodljivost.

Iz vodene otopine građevnog bloka $[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**P4**), soli $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i etanolne otopine 1,10-fenantrolina u omjeru 1:1:1 tehnikom nadslojavanja laganim hlapljenjem formiraju se crveni kristali spoja $[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3[\text{Mn}(\text{phen})_3][\text{FeCl}_4]_2\text{Cl}$ (**23**).

Zeleni kristali spoja $[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2[\text{Co}(\text{bpy})_3]_2[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Cl}_3\text{O}][\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]_4$ (**24**) također su dobiveni sporom tekućinskom difuzijom korištenjem građevnog bloka **P4** u reakciji s vodenom otopinom $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i etanolnom otopinom 2,2'-bipiridina u omjeru 1:2:1. Budući da je epruveta s reakcijskom smjesom stajala u tami, nije došlo do fotoredukcije željeza, te su nastali kristali koji sadrže ione Fe^{3+} .

Tijekom kristalizacije heterometalnih spojeva **23** i **24** došlo je do potpune razgradnje početnog prekursora, bez obzira je li reakcija išla u tami ili na danjem svjetlu, budući da spojevi ne sadrže oksalatne ligande; građevni blok **P4** nije ispunio ulogu liganda u reakciji s ionima Mn^{2+} i Co^{2+} . Priređenim spojevima istražena su spektroskopska i strukturna svojstva.

Karakterizacija spojeva 17, 18, 19, 23 i 24 infracrvenom spektroskopijom

Usporedbom IR-spektara spojeva **17**, **18** i **19** (slike D14 i D15), jasno je vidljivo da spektri soli **18** i **19** ne sadrže vrpce koje se mogu pripisati vibracijama didentatno vezane oksalatne skupine, a koje su prisutne u spektru spoja **17**. Na prisutnost navedenih kationa ukazuju vrpce srednjeg intenziteta $\nu(\text{CH})$ i $\nu(\text{NH})$ prisutne u spektrima u području $2925\text{--}2923\text{ cm}^{-1}$ i $3034\text{--}3030\text{ cm}^{-1}$, kao i one u području $1135\text{--}1025\text{ cm}^{-1}$ koje potječu od istezanja veze C–N (tablica 7). Ostale vrpce u spektrima sva tri spoja potječu od različitih vibracija koordiniranih molekula terpiridina.^{112, 113}

Infracrveni spektri spojeva **23** i **24** prikazani su na slici D16, a položaji najznačajnijih apsorpcijskih vrpce u tablici 7. Vrpce srednjeg intenziteta koje se nalaze u području

3082–2320 i 2986–2885 cm^{-1} prepoznate su kao vibracije istezanja veza $\nu(\text{NH})$ i $\nu(\text{CH})$, te one pri 1246–1024 cm^{-1} kao vibracije istezanja veze C–N u alkil-amonijevom kationu. Druge vrpce prisutne u spektrima spojeva mogu se objasniti vibracijama odgovarajućih veza koordiniranih molekula 1,10-fenatrolina (**23**) i 2,2'-bipiridina (**24**).

Tablica 7. Položaji najznačajnijih apsorpcijskih vrpca ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) alkil-amonijevih kationa u spektrima spojeva **18**, **19**, **23** i **24**.

Spoj	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{CN})$
18	3061 br, s 2371 w, 2320 w	2957 m	1246 m, 1180 w 1167 w, 1135 m 1091 m, 1057 m
19	3073 br, s 2371 w, 2320 w	2945 m	1246 m, 1180 w 1167 w, 1135 m, 1092 m, 1056 m
23	3053 br, m; 2646 m 2480 m, 2370 w	2974 m 2948 m	1224 m, 1165 w 1138 w, 1098 m 1057 m, 1024 m
24	3082 br, s; 2478 m 2370 w, 2343 w	2986 m 2885 m	1245 m, 1158 m 1127 w, 1110 m 1064 m, 1024 m

Oznake intenziteta apsorpcijskih vrpca: vs (very strong), vrlo jaka; s (strong), jaka; m (medium), srednja; w (weak), slaba, br (broad) široka.

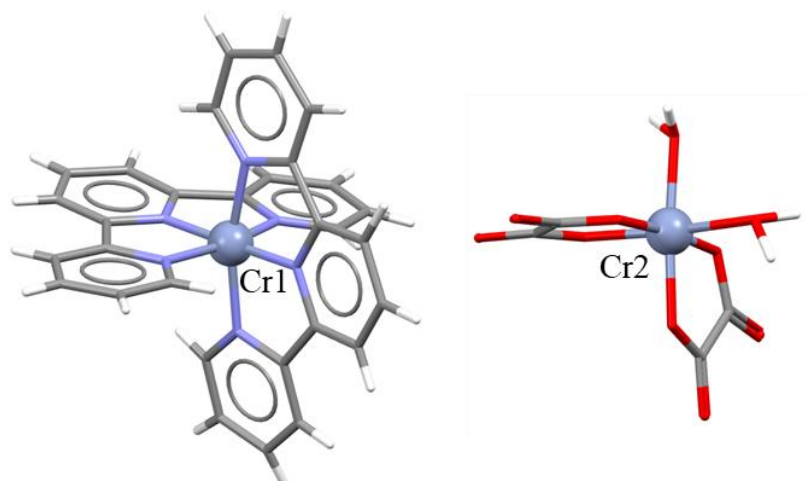
ν_{as} – vibracija antisimetričnog istezanja

ν_s – vibracija simetričnog istezanja

δ – vibracije svijanja

Molekulska i kristalna struktura spojeva **17**, **18** i **19**

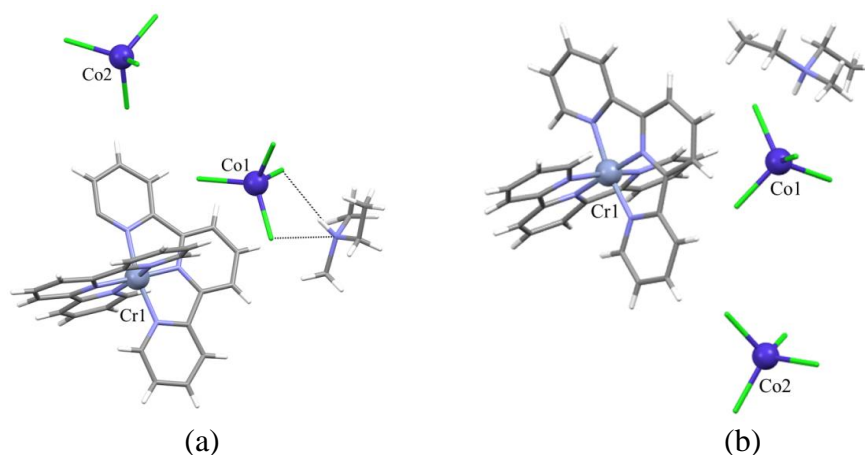
Formulsku jedinku spoja **17** čine mononuklearni kompleksni kation i kompleksni anion kroma(III) (slika 81; tablica D6), $[\text{Cr}(\text{terpy})_2]^{3+}$ i $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$, dva kloridna iona i četiri i pol molekule kristalne vode. U strukturi kompleksnog kationa ion kroma(III) oktaedarski je koordiniran s 6 dušikovih atoma iz dviju molekula terpiridina. Srednja vrijednost veze Cr–N iznosi 1,9276 Å. Kromovi(III) centri aniona su koordinirani s četiri kisikova atoma iz dvaju oksalatnih liganada i dvije molekule vode koje se nalaze u cis-položaju, kao posljedica djelomične razgradnje građevnog bloka kroma(III) odnosno supstitucije jednog oksalatnog aniona s dvije molekule vode. Molekule koordiniranih i kristalnih voda s atomima oksalatnih kisika i kloridnim ionima stvaraju 2D supramolekulsko uređenje.



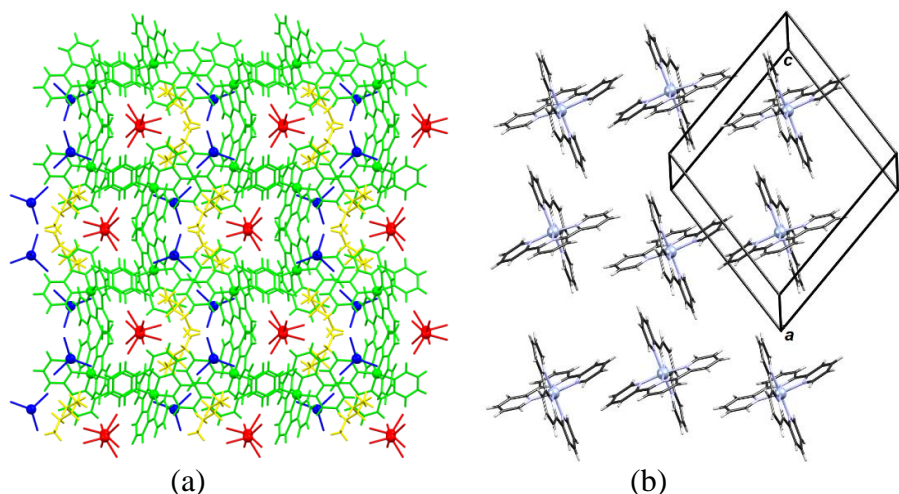
Slika 81. Molekulska struktura kationa $[\text{Cr}(\text{terpy})_2]^{3+}$ (lijevo) i aniona $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ (desno) spoja $[\text{Cr}(\text{terpy})_2][\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{Cl}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ (**17**).

Asimetrična jedinka izostrukturnih spojeva **18** i **19**, koji kristaliziraju u prostornoj grupi $P2_1/c$ (tablica D7), sastoji se od alkil-supstituiranog amonijevog kationa $[(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}]^+$ (**18**) ili $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}^+$ (**19**), mononuklearog kationa $[\text{Cr}(\text{terpy})_2]^{3+}$ i dvaju aniona $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ (slika 82). Koordinacija oko kroma je oktaedarska, a čini ju šest atoma dušika iz dvije koordinirane molekule terpiridina. Srednja vrijednost duljina veze Cr–N iznosi 1,917 Å (**18**) odnosno 1,915 Å (**19**), te je nešto kraća nego ona u jedina dva spoja koja sadrži navedeni kation: $[\text{Cr}(\text{terpy})_2][\text{ClO}_4]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (srednja vrijednost 2,03 Å) i $[\text{Cr}(\text{terpy})_2][\text{PF}_6]_3$ (srednja vrijednost 2,03 Å).^{139,140} Anioni $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ imaju tetraedarsku geometriju s prosječnom duljinom veze Co–Cl od 2,28(2) Å.²³

Kompleksni kationi $[\text{Cr}(\text{terpy})_2]^{3+}$ u spojevima **18** i **19** raspoređeni su u 2D rešetku paralelnu s pravcem (101), koja je formirana π -slaganjem paralelnih liganada terpiridina i interakcijama C–H $\cdots\pi$ između okomitih liganada terpiridina susjednih kationa (slika 83b), što je često slaganje u solima koje sadrže katione $[\text{M}(\text{terpy})_2]^{2+}$.¹⁴¹ Amonijevi kationi i anioni $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ nalaze se u utorima ovih slojeva (slika 83a).



Slika 82. Asimetrična jedinka spoja (a) $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{Cr}(\text{terpy})_2][\text{CoCl}_4]_2$ (**18**) i (b) $[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{Cr}(\text{terpy})_2][\text{CoCl}_4]_2$ (**19**).¹²⁸



Slika 83. (a) Kristalno pakiranje spoja **18** gledano u smjeru (001) pokazuje izmjenične slojeve kationa $[\text{Cr}(\text{terpy})_2]^{3+}$ i alkil-amonijevih kationa, te aniona $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, u kojem su simetrično-neekvivalentne molekule označene bojama; (b) slojevi kationa $[\text{Cr}(\text{terpy})_2]^{3+}$.¹²⁸

Usporedbom eksperimentalno dobivenih difraktograma snimljenih za uzorke spojeva **18** i **19** i difraktograma dobivenih simulacijom iz struktura riješenih iz monokristala može se vidjeti da su uzorci koji su upotrijebljeni za daljnja istraživanja svojstava bili čisti (slike D17 i D18).

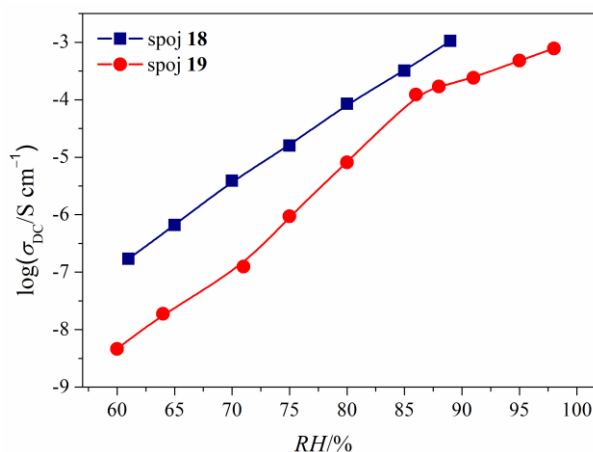
Termička analiza spojeva 18 i 19

Ispitano je termičko ponašanje spojeva **18** i **19** u struji kisika do 800 °C, a koje je vrlo slično za oba spoja. Odgovarajuće krivulje, s uzastopnim, vrlo bliskim i nerazlučivim koracima razgradnje prikazane su na slici D19. Glavni gubitak mase [eksperimentalno 82,45 %, izračunato 82,91 % (**18**); eksperimentalno 83,79 %, izračunato 83,15 % (**19**)] odgovara gubitku alkil-amonijevog kationa, kloridnih iona i molekulama terpiridina. Nakon termičke

razgradnje spojeva konstantna masa odgovara spinelnom Co_2CrO_4 oksidu, što je dokazano s pomoću PXRD-a.

Protionska vodljivost spojeva 18 i 19

Budući da su se alkil-supstituirani amonijevi kationi ugradili u kristalne strukture spojeva **18** i **19**, istražena je njihova protionska vodljivost. Kao što se vidi na slici 84, spoj **18** pokazuje povećanje provodnosti od 4 reda veličine, od $1,7 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ pri $\text{RH} = 61 \%$ do $1,1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ pri $\text{RH} = 89 \%$, i više od 5 redova veličine za spoj **19**, od $4,6 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ pri $\text{RH} = 60 \%$ do $7,8 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ pri $\text{RH} = 98 \%$. U rasponu primijenjene relativne vlažnosti spoj **18** ima nešto veću provodnost od spoja **19**, što je u skladu s prethodnim istraživanjima budući da hidrofilnost kationskog iona R_3NH^+ općenito opada kako se volumen R povećava. Stoga kation $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}^+$ ima veću hidrofilnost u usporedbi s $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}^+$, što rezultira većom protionskom vodljivošću spoja **18**. S druge strane, spoj **18** postaje nestabilan iznad 89% zbog svog većeg afiniteta za molekule vode; spoj **19** pokazuje stabilnu provodnost na najvišoj izmjerenoj RH od 98% . Ugradnjom gostujućih molekula vode koje djeluju kao medij poboljšava se protionska vodljivost, ne samo podešavanjem koncentracije protona nego stvaranjem vodikovih veza kao puteva za kretanje protona.

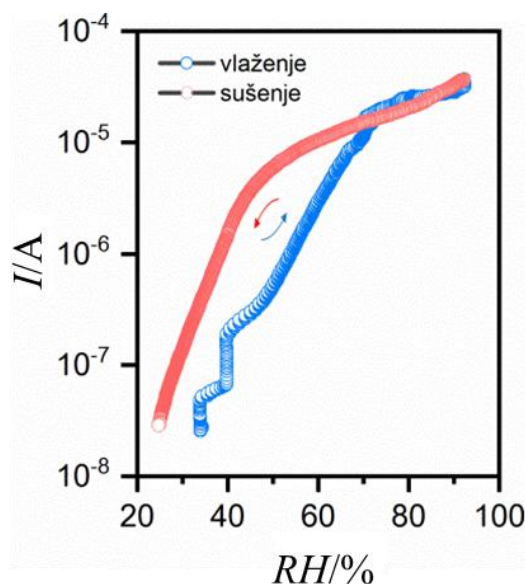


Slika 84. Protionska provodnost kao funkcija relativne vlažnosti (RH) pri sobnoj temperaturi za spojeve $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{Cr}(\text{terpy})_2][\text{CoCl}_4]_2$ (**18**) i $[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{Cr}(\text{terpy})_2][\text{CoCl}_4]_2$ (**19**).¹¹⁴

Najjednostavnija metoda za procjenu strukturne stabilnosti materijala koji mogu imati potencijalnu primjenu kao senzori za vlagu usporedba je difraktograma uzorka prije i nakon njegovog izlaganja vlazi. Poznato je da proces dehidracije-rehidracije dovodi do djelomičnog

gubitka kristalnosti, smanjenja poroznosti i specifične površine,²² no strukturalna cjelovitost spojeva mora biti osigurana kako bi se sačuvala funkcionalnost pod različitim uvjetima rada. Eksperimentalni difraktogrami spojeva **18** i **19** nakon izlaganja uzoraka vlazi pokazuju dobro slaganje s difraktogramima spojeva prije izlaganja i onih simuliranih iz difrakcijskih podataka monokristala, čime se potvrđuje stabilnost proučavanih spojeva nakon izlaganja visokom stupnju relativne vlažnosti (slike D17 i D18).

Također su dodatno izvedeni eksperimenti osjetljivosti na vlažnost na prešanoj pastili spoja **18** na kojoj su nanosene zlatne elektrode za kontakte. Pastila je bila izložena različitim vrijednostima relativne vlažnosti ($1\% > RH < 90\%$), te je kronoamperometrijskim mjerenjima praćena struja koja prolazi kroz pastilu. Kao što je prikazano na slici 85, pri niskoj vlažnosti (ispod 30 % RH) trenutni odziv je u području ispod 100 nA. Pri vrlo visokoj vlažnosti (iznad 60 % RH) postoji znatan porast struje, koja doseže vrijednosti ispod 10 μ A. Relativne promjene u trenutnom odzivu za više od tri reda veličine jasno pokazuju da proučavani spojevi imaju obećavajuća svojstva kao senzorski materijal. Opaženo svojstvo osjetljivosti na vlažnost dobro se slaže s onim protonske vodljivosti; ovi materijali u vlažnim uvjetima postižu vodljivije puteve za protone dovodeći do ukupnog povećanja vodljivosti.



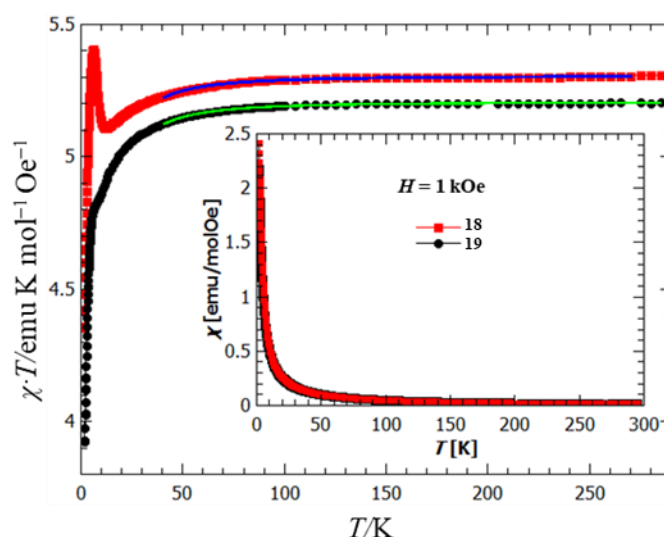
Slika 85. Promjena odziva struje pri porastu i smanjenju relativne vlažnosti (RH) za spoj **18**.¹²⁸

Vrijednosti provodnosti spojeva **18** i **19**, posebno spoja **18**, dobro su usporedive s onima mononuklearnog spoja, $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{bim})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)$ (H_2bim = 2,2'-biimidazol) čija

provodnost iznosi $1,16 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ pri 100 % RH i $35 \text{ }^\circ\text{C}$.⁵⁷ Kao što je već naglašeno, niskodimenzijske strukture također mogu pokazati izvrsna svojstva protonske vodljivosti putem mreže vodikovih veza s pretpostavkom da mali prazni prostor u strukturi može biti prednost za skakanje protona.⁴ Nadalje, dobivene maksimalne vrijednost protonske provodnosti za **18** i **19** također su usporedive s drugim 2D i 3D koordinacijskim polimerima visoke protonske vodljivosti koji sadrže alkil-amonijske katione.⁵

Magnetska svojstva spojeva **18** i **19**

Budući da spojevi **18** i **19** sadrže paramagnetske ione Co^{2+} i Cr^{3+} izmjerena je temperaturna ovisnost magnetizacije u širokom temperaturnom području, od 2 K do 300 K. Na slici 86 prikazana je ovisnosti $\chi \cdot T$ o temperaturi, te je izračunata molarna magnetska susceptibilnost χ za magnetsko polje 1 kOe (umetak slike 86).



Slika 86. Temperaturna ovisnost produkta $\chi \cdot T$ za spojeve **18** i **19** u magnetskom polju 1 kOe.

Krivulje predstavljaju najbolju prilagodbu eksperimentalnih podataka teorijskom modelu.

Umetak: Ovisnost molarne magnetske susceptibilnosti χ o temperaturi u magnetskom polju 1 kOe.¹²⁸

Vrijednost $\chi \cdot T$ pri sobnoj temperaturi iznosi $5,3 \text{ emu K mol}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$ za spoj **18** odnosno $5,2 \text{ emu K mol}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$ za spoj **19**, što je u skladu s vrijednosti od $5,6 \text{ emu K mol}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$ za nezavisne magnetske ione – jedan ion Cr^{3+} ($S = 3/2$) i dva visokospinska iona Co^{2+} ($S = 3/2$), s pretpostavkom da oba g -faktora iznose 2. Snižavanjem temperature primjetno je smanjenje $\chi \cdot T$; međutim ispod 10 K uočava se anomalija s dobro izraženim vrhom pri 6 K. Daljnjim hlađenjem, smanjenje $\chi \cdot T$ još je oštrije nego kod viših temperatura, zbog čega nije moguće

modelirati krivulju u cijelom temperaturnom intervalu. Prilagodba s modelom neovisnih magnetskih iona Co^{2+} i Cr^{3+} , oba sa spinom $3/2$, i uz odgovarajuće aksijalno cijepanje u nultom polju dvaju iona uspješno je iznad 40 K. Prilagodba je dala sljedeće rezultate: $g(\text{Co}^{2+}) = 1,96$, $D(\text{Co}^{2+}) = -11,94 \text{ cm}^{-1}$ i $g(\text{Cr}^{3+}) = 1,90$, $D(\text{Cr}^{3+}) = -1,04 \text{ cm}^{-1}$ za **18**, te $g(\text{Co}^{2+}) = 1,94$, $D(\text{Co}^{2+}) = -14,0 \text{ cm}^{-1}$ i $g(\text{Cr}^{3+}) = 1,90$, $D(\text{Cr}^{3+}) = -0,5 \text{ cm}^{-1}$ za **19**.¹²⁸ Dobiveni rezultati su u skladu s onima pronađeni u literaturi.¹¹⁵

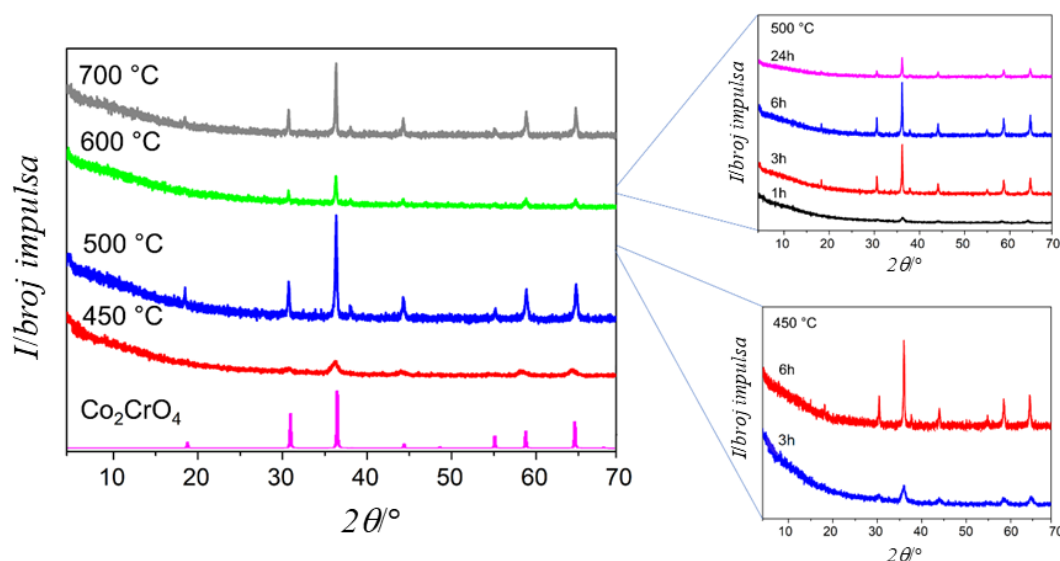
Spojevi 18 i 19 kao molekulski prekursori za pripravu spinela Co_2CrO_4 (O3)

(Mikro)strukturna karakterizacija

Spojevi **18** odnosno **19** su istraživani kao molekulski prekursori za pripravu MMO-a termičkom razgradnjom u jednom koraku zbog odgovarajućeg omjera metalnih iona koje sadrže. Difrakcijom rendgenskog zračenja u polikristalnim uzorcima pokazano je da njihovom pirolizom u peći, u rasponu od 450 do 800 °C, u prisutnosti zraka, nastaje spinelni oksid Co_2CrO_4 (**O3**). Tijekom zagrijavanja došlo je do termičke oksidacije, što ukazuje da je za sintezu spinela kisik uzet iz zraka, a molekulski kompleks korišten je kao izvor metalnih iona.¹⁴² Općenito, već postojeće veze u molekulama prekursora, naročito veze M–O, snižavaju barijeru nukleacije za stvaranje materijala u čvrstoj fazi pri nižim temperaturama i na taj način omogućavaju nastajanje oksidnih materijala s česticama male veličine i velike specifične površine. Bez obzira na to što kompleksi **18** i **19** nemaju koordinirane M–O veze, raspored iona heterometalnih kompleksnih soli smanjuju difuzijske udaljenosti potrebne za formiranje strukture mješovitog metalnog oksida (najkraće udaljenosti $\text{Co}\cdots\text{Co}$ i $\text{Co}\cdots\text{Cr}$ iznose 7,049 Å i 6,502 Å).¹⁴³ Osim toga, velika količina topline koja se oslobađa tijekom razgradnje organskih molekula također može olakšati kristalizaciju čistih oksidnih faza pri relativno niskim temperaturama, dopuštajući formiranje struktura s velikim površinama koje se inače ne bi mogle dobiti pri višim temperaturama.⁸

Nanokristalni produkti priređeni pirolizom kompleksa **18** u zraku u rasponu 450–800 °C te različitim vremenima zadržavanja (1, 3, 6 i 24 sata) na određenoj temperaturi i konstantnom brzinom zagrijavanja i hlađenja (5 °C min^{-1}) istraženi su PXRD-om pri sobnoj temperaturi (slika 87). Pokazano je da u svim slučajevima nastaje čista spinelna faza Co_2CrO_4 (**O3**). Uočeni su značajno širi difrakcijski maksimumi za uzorak koji je najkraće zagrijavan pri najnižoj temperaturi (3 sata pri 450 °C), vjerojatno zbog vrlo male veličine kristalita od oko samo 10 nm, što je izračunato pomoću Scherrerove jednadžbe.¹⁴⁴ Međutim,

nakon samo još 3 sata zagrijavanja pri istoj temperaturi (6 sati pri 450 °C), difrakcijski su maksimumi postali mnogo uži i oštriji, ukazujući na povećanje veličine kristalita do ≈ 35 nm. Promjena temperature za isto vrijeme držanja (3 sata) također je rezultiralo rastom veličine kristalita od ≈ 10 nm (450 °C), ≈ 43 nm (500 °C), ≈ 62 nm (600 °C), ≈ 92 nm (700 °C) do iznad 100 nm pri 800 °C. Povišenjem temperature dolazi do kontinuiranog rasta kristalita, dok se kod uzorka koji se zagrijava na istoj temperaturi dulje od 6 sati postiže maksimalna veličina kristalita te dugotrajnije zagrijavanje ne utječe dalje na veličinu kristalita.

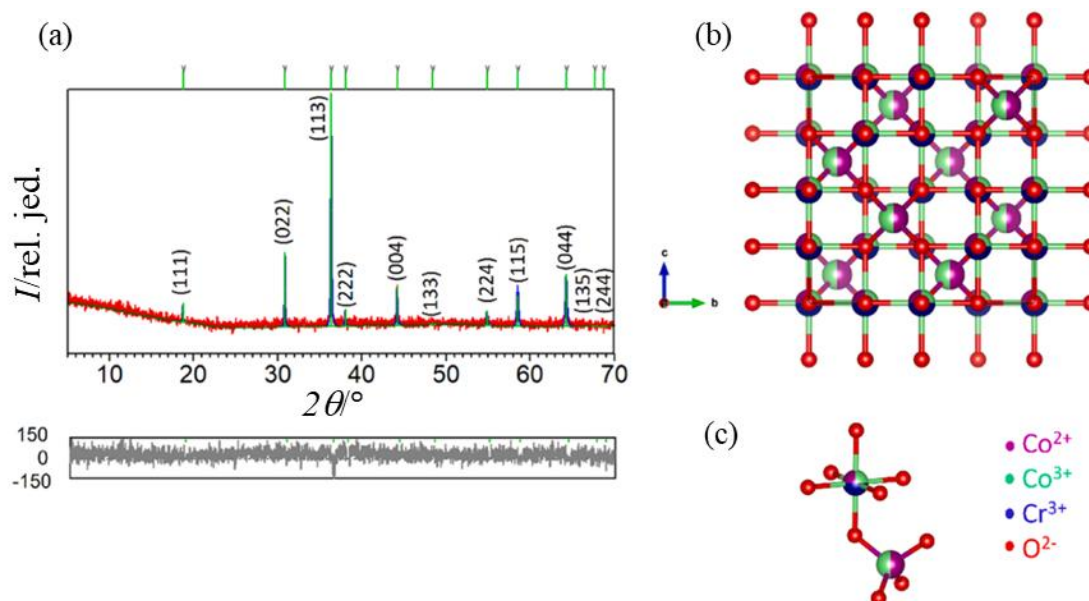


Slika 87. Prikaz simuliranog difraktograma Co_2CrO_4 iz baze (JC-PDS 00-024-0326) i difraktograma uzoraka dobivenih zagrijavanjem spoja **18** do navedenih temperatura i potom hlađenih na sobnu temperaturu. Brzina zagrijavanja/hlađenja bila je $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, a vrijeme zagrijavanja pri svakoj temperaturi 3 sata. Umetnute slike pokazuju difraktograme uzoraka dobivenih zagrijavanjem spoja **18** pri 450 °C i 500 °C tijekom navedenog vremenskog razdoblja.¹²⁸

Iz literature je poznato da Co_2CrO_4 kristalizira u kubičnoj $Fd\bar{3}m$ strukturi spinela, u kojoj su svi tetraedarski položaji zauzeti ionima Co^{2+} , dok ioni Cr^{3+} i Co^{3+} dijele oktaedarske položaje. Štoviše, govorimo o normalnoj strukturi spinela zbog velikog oktaedarskog polja liganda, te energije stabilizacije iona Cr^{3+} i Co^{3+} na oktaedarskim B mjestima, teorijske formule $\text{tet}[\text{Co}^{\text{II}}]_{\text{okt}}[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}]_4\text{O}_4$.¹⁴⁵ Međutim, najvjerojatniji predloženi model, koji se temelji na istraživanim magnetskim svojstvima uzorka priređenog pirolizom pri 800 °C (**S800**), sadrži polovicu iona Co^{2+} smještenih na tetraedarskim položajima i polovicu na oktaedarskim, što je popraćeno prepolovljenom raspodjelom iona Co^{3+} između tetraedarskih i oktaedarskih mjesta.

Ioni Cr^{3+} nalaze se na uobičajenom oktaedarskom položaju koja su rezervirana za veće i trovalentne ione.

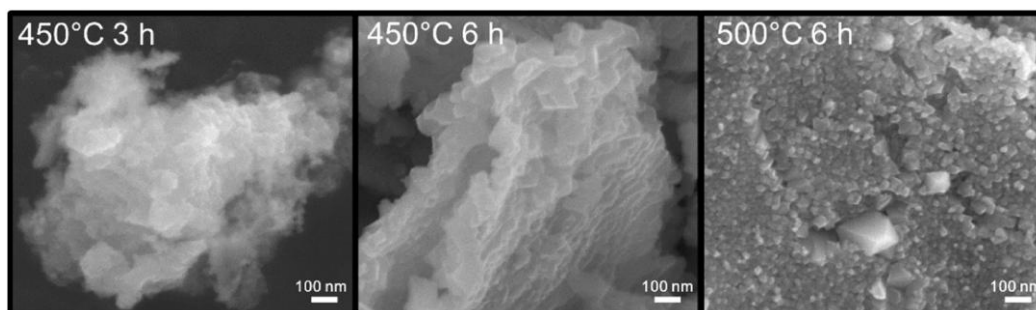
Struktura je utočnjena u kubičnoj prostornoj grupi $Fd\bar{3}m$, s jediničnom ćelijom $a = 8,188 \text{ \AA}$, koristeći predloženi strukturni model $\text{tet}[\text{Co}^{\text{II}}_{0,5}\text{Co}^{\text{III}}_{0,5}]^{\text{okt}}[\text{Co}^{\text{II}}_{0,5}\text{Co}^{\text{III}}_{0,5}\text{Cr}^{\text{III}}]\text{O}_4$. Grafički rezultat Rietveldovog utočnjavanja spinela Co_2CrO_4 dobivenog termičkom razgradnjom spoja **18** pri $800 \text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 3 sata, nakon čega je slijedilo hlađenje na sobnu temperaturu, prikazano je na slici 88. Dobro slaganje opaženih i izračunatih difraktograma ($R_{\text{wp}} = 9,32 \%$) nedvosmisleno potvrđuje nastanak faze Co_2CrO_4 .



Slika 88. (a) Grafički rezultat Rietveldovog utočnjavanja podataka prikupljenih pri sobnoj temperaturi za fazu Co_2CrO_4 (**O3**) dobivenu zagrijavanjem spoja **18** pri $800 \text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 3 sata te zatim hlađenu na sobnu temperaturu. Zelene okomite crte predstavljaju difrakcijske maksimume oksida Co_2CrO_4 . Eksperimentalni podaci prikazani su crvenom bojom, izračunati podaci plavom bojom, a razlika eksperimentalnih i izračunatih podataka prikazana je sivom bojom; (b) Prikaz strukture $\text{tet}[\text{Co}^{\text{II}}_{0,5}\text{Co}^{\text{III}}_{0,5}]^{\text{okt}}[\text{Co}^{\text{II}}_{0,5}\text{Co}^{\text{III}}_{0,5}\text{Cr}^{\text{III}}]\text{O}_4$; (c) prikaz tetraedarskih i oktaedarskih položaja; Co^{2+} je prikazan ljubičastim kuglicama, Co^{3+} zelenim, Cr^{3+} plavim dok je kisik obojen crveno.¹²⁸

SEM-slike pokazuju da se produkt **O3** dobiven pri $450 \text{ }^\circ\text{C}$ te s vremenom zagrijavanja od 3 sata sastoji od vrlo tankih kristala nanoveličine s pločastom geometrijom. Kako se vrijeme grijanja produljuje ili se temperatura povisuje, morfološke mikrostrukture se mijenjaju kao rezultat rasta zrna i aglomeracije, zajedno s poboljšanom kristalnošću. Spinel priređen zagrijavanjem metaloorganskog prekursora **18** pri $800 \text{ }^\circ\text{C}$ sastoji se od visokokristalnih,

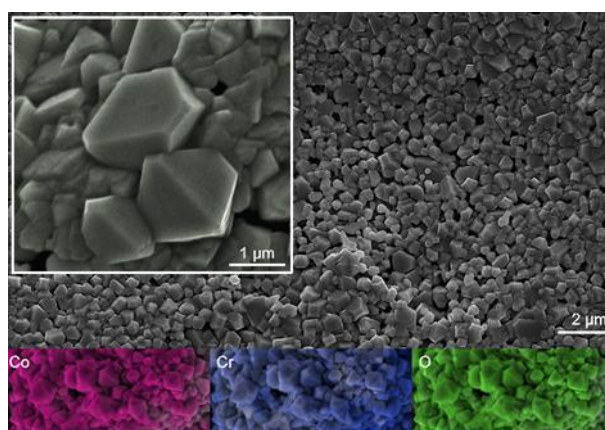
aglomeriranih čestica submikronskih i mikronskih veličina, koje imaju oblik krnje tetragonske bipiramide (slika 89).



Slika 89. SEM-slike oksida Co_2CrO_4 priređenog zagrijavanjem kompleksa **18** pri različitim temperaturama i vremenima zagrijavanja.

Molekulski prekursori koji su korišteni za pripravu oksida imaju prethodno oblikovane kristale (u rasponu μm) koji se razgrađuju kroz reakciju u čvrstom stanju kako bi se dobio oksidni materijal. To znači da čestice lagano aglomeriraju s povišenjem temperature, ali tako da je morfologija tih čestica (slika 90) kao i veličina kristalita (izračunata analizom širine difrakcijskih pikova) pod snažnijim utjecajem porasta temperature.

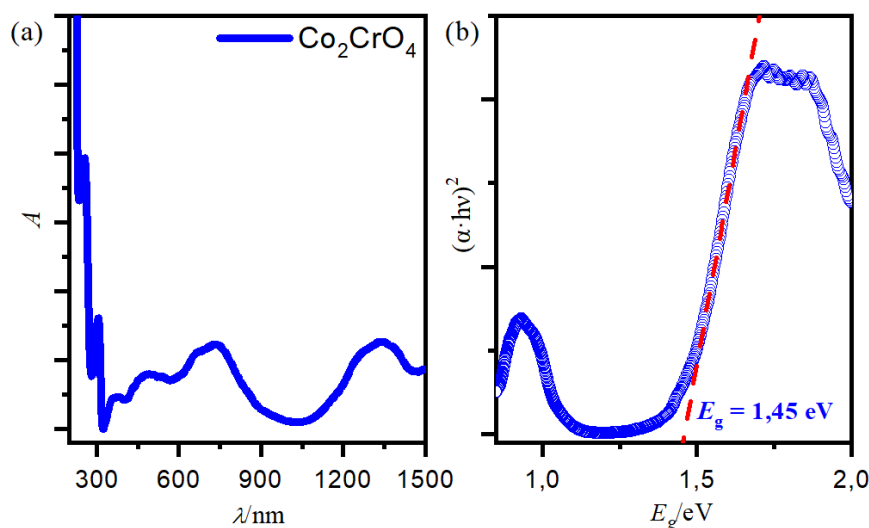
Slična morfologija pronađena je u drugim spinelnim oksidima kao što je CuFe_2O_4 , koji je također priređen iz molekulskog prekursora.⁸¹ Elementni sastav i raspodjela elemenata u uzorku oksida istražena je EDX-analizom mapiranja. Analiza pokazuje da sintetizirani materijal sadrži elemente Co, Cr i O, koji su ravnomjerno raspoređeni po materijalu (slika 90).



Slika 90. SEM-slike te EDX-mapiranje za oksid Co_2CrO_4 (**O3**) priređen iz molekulskog prekursora **18** pri 800 °C.

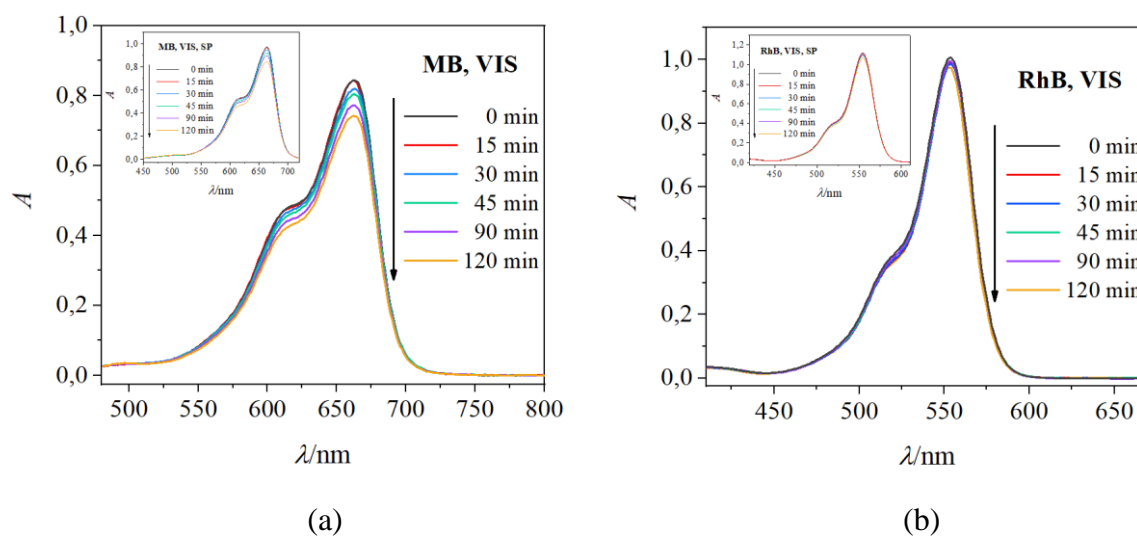
Energijski procijep i fotokatalitička aktivnost

Optička svojstva oksida **O3** priređenog zagrijavanjem spoja **18** pri 450 °C analizirani su UV/Vis difuznom refleksijskom spektroskopijom. Procijenjena vrijednost energije procijepa (E_g) iznosi ~1,45 eV (slika 91).



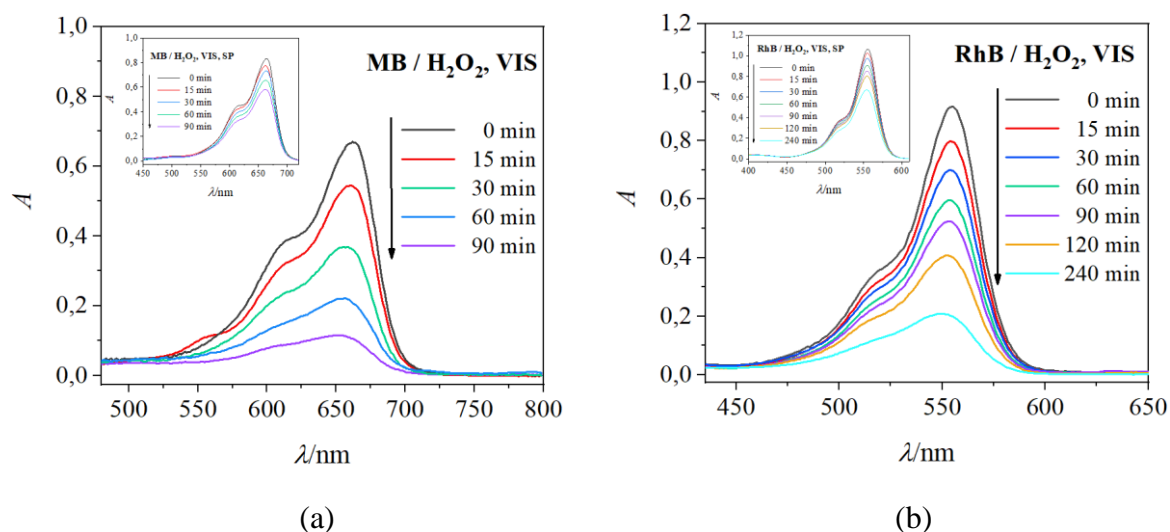
Slika 91. (a) Kubelka-Munkov apsorpcijski spektar difuzne refleksije za oksid Co₂CrO₄ (**O3**); (b) procjena vrijednost izravnog energijskog procijepa, E_g , ekstrapolacijom linearnog dijela krivulje na apscisu.

Istraživani spinel **O3** oksid je na granici za primjenu kao fotokatalizator u vidljivim području ($E_g = 1,45$ eV), budući da je najmanja vrijednost energije procijepa koja je prikladna za ovu vrstu zračenja ($420 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$) oko 1,55 eV.⁶⁸ Doista, dobiveni materijal je pokazao vrlo lošu fotokatalitičku aktivnost u razgradnji organskih bojila metilenskog plavo (MB) i rodamina B (RhB) (slika 92). Kao što je navedeno u literaturnom pregledu mnogi faktori utječu na fotokatalitička svojstva, kao što je vjerojatno slučaj i kod istraživane faze.^{68,73–75} Kako bi se pojačala fotokatalitička aktivnost spinela stvaranjem dodatnih visoko reaktivnih hidroksilnih radikala odnosno spriječila rekombinacija šupljina i elektrona, te neznatno promijenio pH otopine bojila (s 5,5 na 4,6), provedena je razgradnja potpomognuta H₂O₂.^{76,77,78}



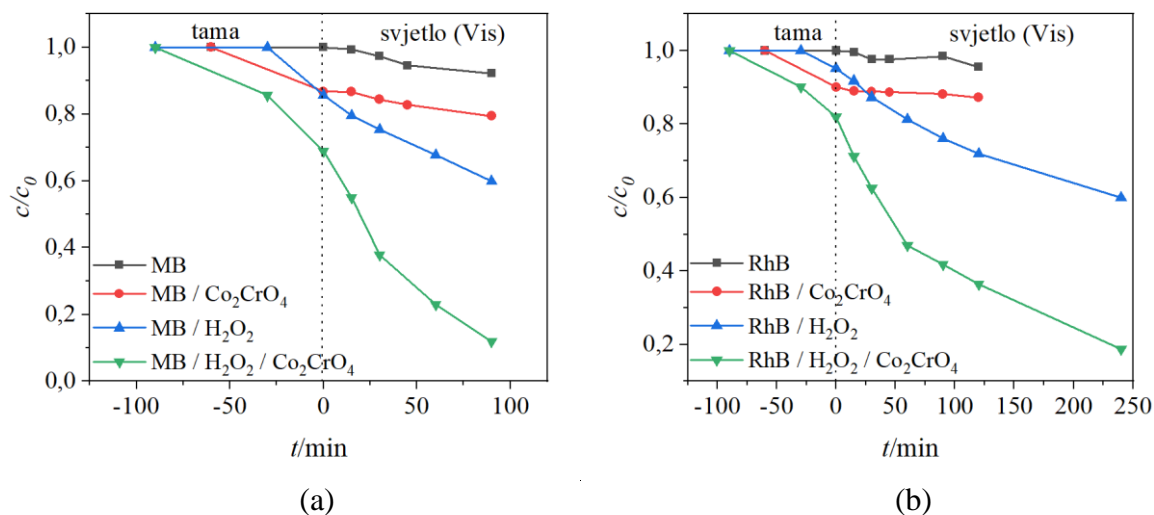
Slika 92. UV/Vis-spektri vodenih otopina bojila nakon izlaganja vidljivom zračenju u fotoreaktoru u različitim vremenskim intervalima: (a) MB u prisutnosti Co_2CrO_4 (**O3**); (b) RhB u prisutnosti Co_2CrO_4 (**O3**), s odgovarajućim slijepim probama (umetci).

Na slici 93 prikazani su UV/Vis-spektri otopina bojila MB i RhB nakon ozračivanja vidljivom svjetlošću u različitim vremenskim intervalima u prisutnosti Co_2CrO_4 , pripremljenog termičkom obradom pri $450\text{ }^\circ\text{C}$, i H_2O_2 . Primjetno je da se maksimumi apsorpcijskih vrpca bojila postupno smanjuju s povećanjem vremena ozračivanja ukazujući na smanjenje koncentracije bojila u otopini zbog procesa razgradnje. Kako bi se ispitaio učinak razgradnje bojila MB i RhB uz pomoć H_2O_2 , ispitana su optička svojstva otopina bez katalizatora ozračivanjem u različitim vremenskim intervalima (umetak na slici 93). Rezultati su potvrdili da je degradacija 30 % nakon 90 minuta ozračivanja za MB, odnosno 36,9 % nakon 240 minuta za RhB. Karakteristični maksimum apsorpcije bojila MB i RhB u prisutnosti H_2O_2 i fotokatalizatora Co_2CrO_4 (**O3**) se smanjio za 86,1 % (MB, 90 minuta) i 80,3 % (RhB; 240 minuta) nakon izlaganja vidljivom zračenju (slika 93). Učinkovitost razgradnje bojila MB i RhB u prisutnosti H_2O_2 je izračunata na temelju ovisnosti c/c_0 o vremenu ozračivanja, kao što je prikazano na slici 94. Učinkovitost razgradnje bojila u prisutnost H_2O_2 i fotokatalizatora je 56,1 % za MB i 43,4 % za RhB.



Slika 93. UV/Vis-spektri vodenih otopina bojila nakon izlaganja vidljivom zračenju u fotoreaktoru u različitim vremenskim intervalima: (a) MB u prisutnosti H_2O_2 i Co_2CrO_4 (**O3**); (b) RhB u prisutnosti H_2O_2 i Co_2CrO_4 (**O3**), s odgovarajućim slijepim probama (umetci).

Spinel Co_2CrO_4 priređen pri $450\text{ }^\circ\text{C}$ pokazao je priličnu aktivnost u fotokatalitičkoj razgradnji MB i RhB u prisutnosti H_2O_2 u Vis-području. Stoga se može zaključiti da je sredstvo za hvatanje elektrona bitno za regulaciju procesa površinske rekombinacije, što pojačava aktivnost fotokatalitičke razgradnje ovog oksida.



Slika 94. Učinkovitost razgradnje bojila (a) MB i (b) RhB nakon izlaganja vidljivom zračenju uz prisutnosti fotokatalizatora Co_2CrO_4 (**O3**) s i bez prisutnosti H_2O_2 .

Prekursorska metoda ne samo da otvara novi put pripreve spinelnih oksida nego također proširuje područja primjene koordinacijskih spojeva. Također, provedena fotokatalitička

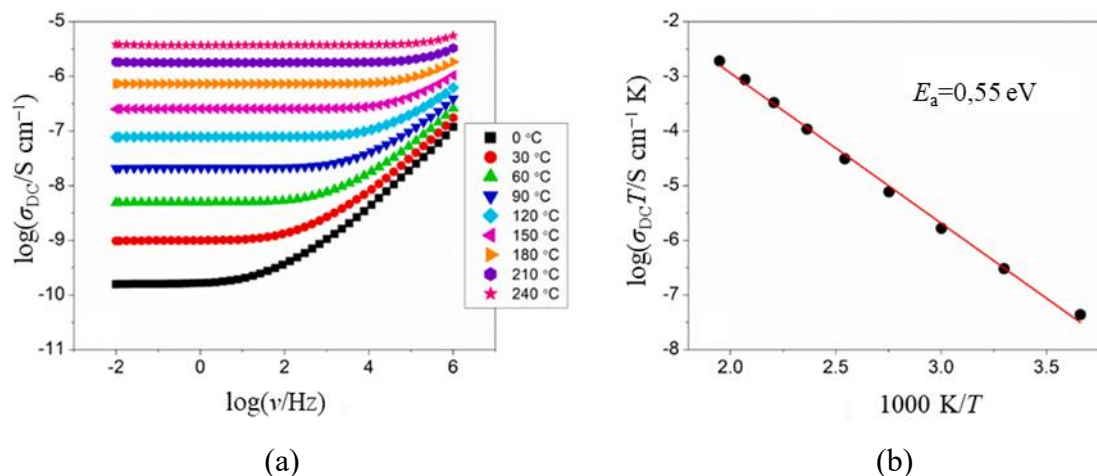
istraživanja su potvrdila veliki potencijal priređene spinelne faze kao fotokatalizatora za uklanjanje organskih spojeva iz otpadne vode uz pomoć H_2O_2 pod sunčevom svjetlošću.

Električna karakterizacija

Poznato je da kristalna faza, raspodjela kationa, veličina čestica, morfologija i sinteza imaju značajan utjecaj na električna svojstva spinelnih oksida. Dobra električna vodljivost u strukturama spinela posljedica je prelaska elektrona između valentnih stanja metala. Spineli koji sadrže krom(III) općenito nisu dobri vodiči jer Cr^{III} preferira oktaedarska mjesta i formira normalne spinele. Kobalt prisutan u ovoj vrsti oksida ima visoki oksidacijski potencijal i može sudjelovati u elektronskom transportu.^{146, 147}

Spektri električne provodnosti pri različitim temperaturama uzorka **O3** (priređen pri 800 °C) prikazani su na slici 95a. Spektri se sastoje od dvije karakteristične domene: frekvencijski-neovisnog područja (istosmjerna DC provodnost) i frekvencijski-ovisnog područja koje se naziva disperzija provodnosti. Dok frekvencijski neovisna provodnost odgovara dalekosežnom prijenosu nositelja naboja (elektrona u ovom slučaju), disperzija provodnosti posljedica je njihovog lokaliziranog transporta kratkog dometa. Budući da porast temperature povećava pokretljivost nositelja naboja, frekvencija na kojoj dolazi do prijelaza između istosmjerne provodnosti i disperzije pomiče se prema višim vrijednostima. Stoga je disperzija provodnosti naglašenija pri nižim temperaturama, dok pri višim temperaturama dominira istosmjerna provodnost. DC provodnost raste s porastom temperature što potvrđuje poluvodičku prirodu priređenog oksida.

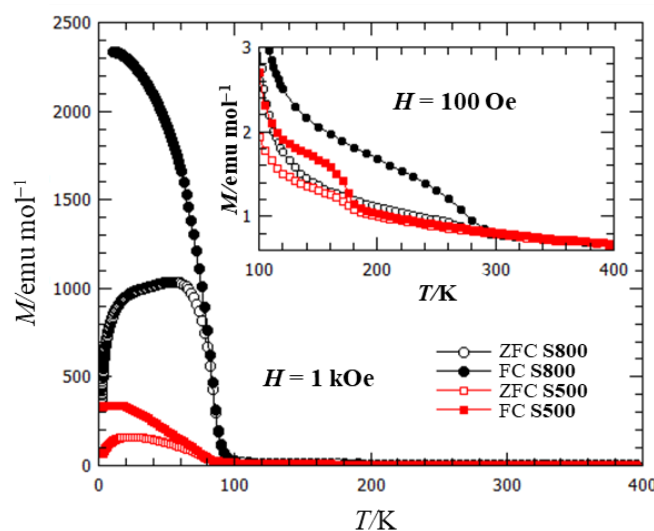
Proučavani oksid **O3** pri 30 °C pokazuje električnu provodnost reda veličine 10^{-9} S cm^{-1} te $3,73 \times 10^{-6}$ S cm^{-1} pri 240 °C. Slika 95b prikazuje Arrheniusovu temperaturnu ovisnost istosmjerne provodnosti, $\log(\sigma_{\text{DC}}T)$, o recipročnoj temperaturi, $1000/T$. Energija aktivacije za istosmjernu provodnost, E_a , određena je iz nagiba pravca i iznosi 0,55 eV, što odgovara vrijednostima pronađenim u literaturi.^{146,147,148}



Slika 95. (a) Spektri električne provodnosti snimljeni pri različitim temperaturama i (b) Arrheniusov dijagram za uzorak Co_2CrO_4 priređen termičkom razgradnjom molekulskog prekursora pri 800°C .¹²⁸

Magnetska svojstva

Temperaturna ovisnost magnetizacije spinela **O3** priređenog pri 800°C (**S800**) izmjerena je nakon hlađenja bez polja (*engl.* zero-field cooling), i nakon hlađenja u polju (*engl.* field cooling), kako je i prikazano na slici 96.

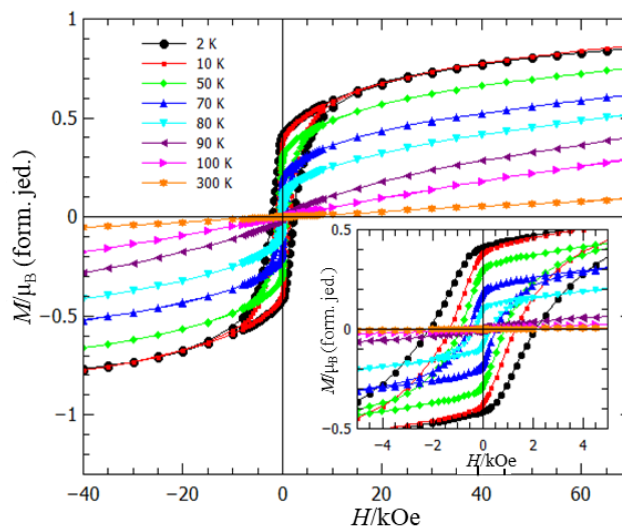


Slika 96. Ovisnost magnetizacije o temperaturi za spinel priređen termičkom razgradnjom molekulskog prekursora pri 800°C (**S800**; crni kružići) i 500°C (**S500**; crveni pravokutnici) u magnetskom polju 1 kOe . Umetak: $M(T)$ za **S800** (crni krugovi) i **S500** (crveni pravokutnici) pri visokim temperaturama u magnetskom polju 100 Oe .¹²⁸

Veliki porast magnetizacije tijekom hlađenja ispod 95 K ukazuje na magnetski fazni prijelaz koji je karakterističan za ferimagnetski uređene spinele s magnetskim ionima, iako normalni

spinelni tipa $M^{II}M^{III}_2O_4$ pokazuju ferimagnetski prijelaz znatno iznad sobne temperature.¹⁴⁸ Kada se postignu najniže temperature, oblik FC-krivulje postaje zasićen, kao što je uobičajeno za ferimagnetske spinele. ZFC-krivulja također ima karakterističan oblik za skupinu spinela.¹⁴⁸

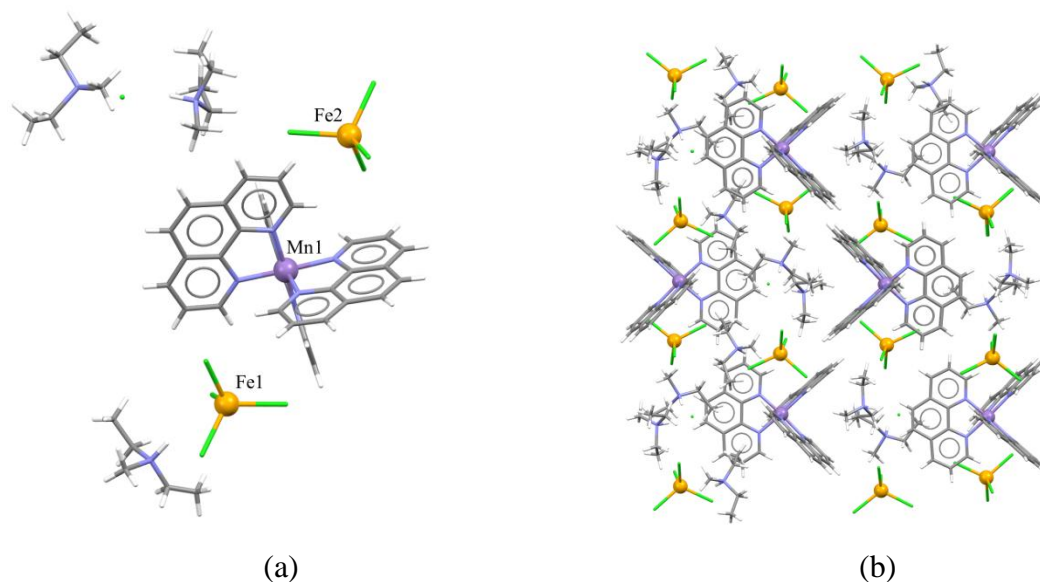
Na slici 97 prikazane su izmjerene petlje histereze pri različitim stabilnim temperaturama. Na najnižoj izmjerenoj temperaturi uočeno je koercitivno polje od oko 2,1 kOe, a magnetizacija zasićenja nije postignuta čak ni u polju od 70 kOe. Očito je iz slike 97 da bi ekstrapolacija dovela do zasićenja pri vrijednosti od $1 \mu_B$ po formulskoj jedinici Co_2CrO_4 . Sama vrijednost zasićenja ne može dati jasan odgovor na to kako su ioni raspoređeni u rešetki ili koje spinsko stanje imaju, budući da je moguć veliki broj kombinacija s obzirom na nekoliko slobodnih parametara koje treba uzeti u obzir. Međutim, opažena vrijednost od $1 \mu_B$ po jedinici Co_2Cr može se objasniti sljedećom vjerojatnom mogućnošću: polovica iona Co^{2+} smještena je na tetraedarska mjesta, a druga polovica Co^{2+} na oktaedarska; ovo je popraćeno raspodjelom pola-pola iona Co^{3+} između tetraedarskih i oktaedarskih mjesta, dok se ioni Cr^{3+} nalaze na uobičajenim oktaedarskim položajima. Ioni Co^{2+} su uglavnom u visokospinskom stanju $3/2$ i na tetraedarskim i oktaedarskim položajima. Poznato je da su spinovi Co^{3+} u većini slučajeva 0 na oktaedarskim mjestima i 2 na tetraedarskim mjestima.¹⁴² Stoga, vrlo vjerojatna raspodjela iona i spinova po rešetki je: $^{tet}[0,5 \times Co^{2+} (S = 3/2) + 0,5 \times Co^{3+} (S = 2)] - ^{okt}[0,5 \times Co^{2+} (S = 3/2) + 0,5 \times Co^{3+} (S = 0) + 1 \times Cr^{3+} (S = 3/2)]$, gdje tetraedarska i oktaedarska rešetka imaju suprotni spin te je zbroj $1/2$, koji, pomnožen g-faktorom od skoro 2 za sve ione rezultira magnetskim momentom od $1 \mu_B$. Kako bi se istražio utjecaj temperature pirolize na magnetska svojstva priređenog spinela, istraživanja su provedena na uzorku koji je zagrijavan samo pri $500^\circ C$ (**S500**). Mnogo niža magnetizacija (umetak slika 96), koja je otprilike polovica vrijednosti za **S800** daje drugo objašnjenje. Naime, vrijednost magnetskog momenta pri 50 kOe može se objasniti slično kao i gornji model, ali s različitim udjelima kationa kobalta u podreškama: $^{tet}[0,75 \times Co^{2+} (S = 3/2) + 0,25 \times Co^{3+} (S = 2)] - ^{okt}[0,25 \times Co^{2+} (S = 3/2) + 0,75 \times Co^{3+} (S = 0) + 1 \times Cr^{3+} (S = 3/2)]$. Ovu raspodjelu kobaltovih iona treba uzeti s rezervom, budući da zasićenje nije postignuto i magnetizacija se i dalje povećava pri visokim poljima, sa sličnim nagibom kao u području nižih polja. Nadalje, prosječna veličina kristalita spinela **S500** je na granici za korištenje potpuno drugačijeg magnetskog modela koji uzima u obzir jednodomske faze nanočestica i njihovo superparamagnetsko ponašanje.¹²⁸



Slika 97. Ovisnost magnetizacije o polju za oksid **S800** pri različitim temperaturama. Umetak: povećanje područja nižih polja.¹²⁸

Molekulska i kristalna struktura spoja **23**

Spoj $[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3[\text{Mn}(\text{phen})_3][\text{FeCl}_4]_2\text{Cl}$ (**23**) kristalizira u monoklinskoj prostornoj grupi $P2_1/n$ (tablica D8) i građen je od mononuklearnog kationa mangana(II) $[\text{Mn}(\text{phen})_2]^{2+}$, dva mononuklearna aniona željeza(II) $[\text{FeCl}_4]^{2-}$, tri alkil-amonijska kationa, a sve je neutralizirano jednim kloridnim ionom (slika 98a).

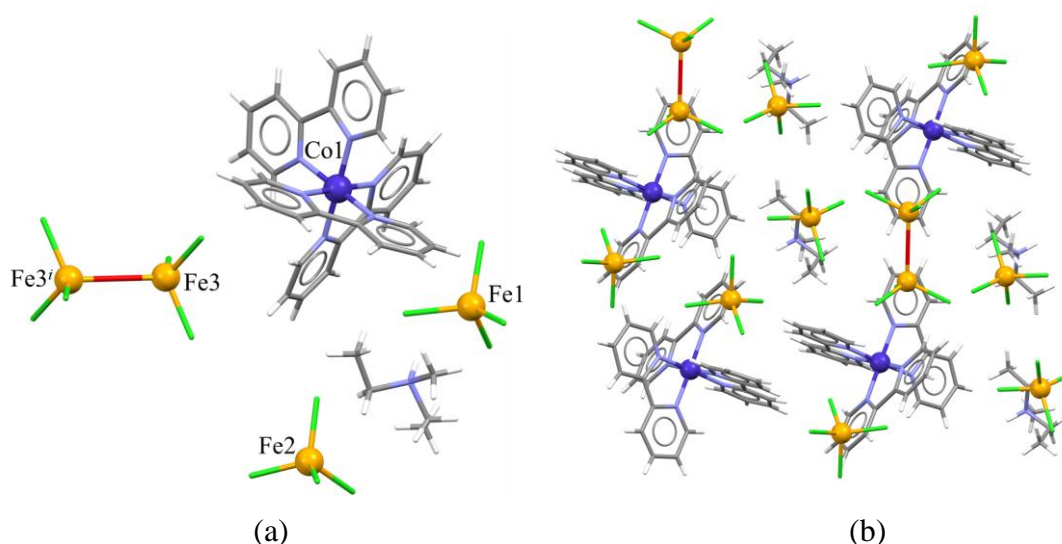


Slika 98. (a) Asimetrična jedinka spoja $[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3[\text{Mn}(\text{phen})_3][\text{FeCl}_4]_2\text{Cl}$ (**23**); (b) kristalno pakiranje kationa i aniona u spoju **23** gledano u smjeru osi a .

Atom Mn1 je oktaedarski koordiniran sa šest atoma triju didentatnih molekula fenatrolina (srednja vrijednost veze Mn–N iznosi 1,978 Å), a atomi Fe1 i Fe2 tetraedarski s četiri kloridna iona [srednja vrijednost veze Fe–Cl iznosi 2,357 Å (Fe1) i 2,360 Å (Fe2)]. Kationi i anioni se u strukturi povezuju N–H⋯Cl i C–H⋯Cl interakcijama (slika 98b). U kristalografskoj bazi nije pronađen niti jedan spoj koji pored aniona $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ sadrži atom mangana s koordiniranim atomima dušika.²³

Molekulska i kristalna struktura spoja 24

Heterometalni spoj $[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2[\text{Co}(\text{bpy})_3]_2[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Cl}_6\text{O}][\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]_4$ (**24**) kristalizira u prostornoj grupi $P\bar{1}$ (tablica D8) i asimetrična jedinka građena je od dietilmetil-amonijevog kationa, mononuklearnog kationa kobalta(II) $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$, pola dinuklearnog aniona željeza(III) $[(\text{FeCl}_3)_2(\mu\text{-O})]^{2-}$ budući da se centar inverzije nalazi na premošćujućem atomu kisika, te dvaju mononuklearnih aniona željeza(III) $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ (slika 99a).



Slika 99. (a) Asimetrična jedinka spoja $[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2[\text{Co}(\text{bpy})_3]_2[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Cl}_6\text{O}][\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]_4$ (**24**) [simetrijski operator: (i) $[-x, -y, 1 - z]$]; (b) kristalno pakiranje kationa i aniona u ravnini (100) spoja **24**.

U kationu je atom Co^{2+} oktaedarski koordiniran sa šest atoma dušika triju 2,2'-bipiridinskih liganada (srednja vrijednost veze Co–N iznosi 1,929 Å), a tetraedarsku geometriju oko atoma željeza(III), Fe1 i Fe2, čine četiri iona klora [srednja vrijednost veze Fe–Cl iznosi 2,178 Å (Fe1) i 2,277 Å (Fe2)]. U anionu $[\text{Cl}_3\text{Fe}(\mu\text{-O})\text{FeCl}_3]^{2-}$ dva iona Fe^{3+} premošteni su atomom kisika, a svaki je atom dodatno koordiniran s tri kloridna iona čineći tetraedarsko okruženje oko metalnih iona. Udaljenost između iona željeza(III) je 3,473 Å. Zanimljivo je da su

pretraživanjem kristalografske baze²³ pronađena samo dva spoja koja istovremeno sadrže anione $[(\text{FeCl}_3)_2\text{O}]^{2-}$ and $[\text{FeCl}_4]^-$.¹⁴⁹ Kationi i anioni se u kristalnom pakiranju međusobno drže vezama $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ i $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ (slika 99b).

4.3. Homometalni spojevi

4.3.1. Spojevi priređeni iz građevnih blokova **P1–P4**

4.3.1.1. Jednodimenzijski koordinacijski polimer

Reakcijom građevnog bloka $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)]_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ i $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ u omjeru 1:2 tekućinskom difuzijom nastali su žuti kristali homometalnog 1D oksalatnog spoja $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)]_2[\text{MnCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]\}_n$ (**11**). Tijekom kristalizacije došlo je do potpune razgradnje prekursora željeza(III); nastali spoj ne sadrži željezo (nalazi se u žutom gelu), a oslobođene oksalatne skupine su se koordinirale na ione mangana(II) prisutne u otopini. Spoj je karakteriziran IR-spektroskopijom i difrakcijom rendgenskih zraka u monokristalu.

Karakterizacija spoja **11** infracrvenom spektroskopijom

Infracrveni spektar spoja prikazan je na slici D20. Apsorpcijske vrpce karakteristične za vibracije bis(didentatne) premošćujuće oksalatne skupine, kao i one za alkil-supstituirane katione mogu se vidjeti u tablici 8. Vrpce srednjeg intenziteta koje se nalaze u području $3131\text{--}2363$ i 2853 cm^{-1} prepoznate su kao vibracije istezanja veza $\nu(\text{NH})$ i $\nu(\text{CH})$, te one u području $1183\text{--}1022\text{ cm}^{-1}$ kao vibracije istezanja veze $\text{C}-\text{N}$ u alkil-amonijevom kationu.

Tablica 8. Položaji najznačajnijih apsorpcijskih vrpca ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) oksalatne skupine i alkil-amonijevih kationa u spektrima spojeva **11**.

Spoj	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{CN})$	Didentatna oksalatna skupina		
				$\nu_{as}(\text{CO})$	$\nu_s(\text{CO})$	$\delta(\text{OCO})$
11	3131 br, s 3069 br, s 2526 m, 2363 w	2853 w	1183 m, 1134 w 1062 m, 1022 m	1639 vs	1395	795 m

Oznake intenziteta apsorpcijskih vrpca: vs (very strong), s (strong), jaka; vrlo jaka; m (medium), srednja; w (weak), slaba, br (broad) široka.

ν_{as} – vibracija antisimetričnog istezanja

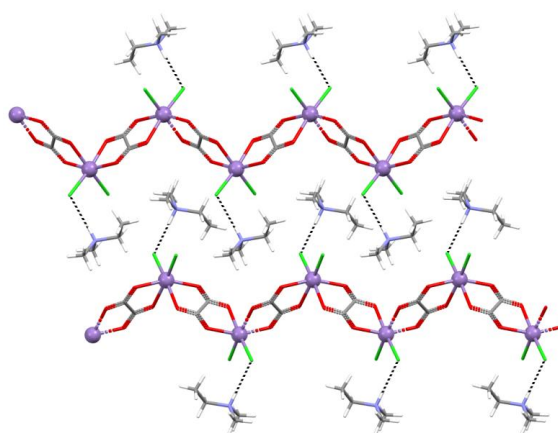
ν_s – vibracija simetričnog istezanja

δ – vibracije svijanjanja

Molekulska i kristalna struktura spoja 11

Spoj **11** kristalizira u prostornoj grupi I_2/a (tablica D9) i sadrži homometalne 1D *cik-cak* lance $[\text{MnCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]_n^{n-}$ u smjeru osi b u kojima su ioni mangana(II) premošteni oksalatnom skupinom (slika 98). Dimetiletil-amonijevi kationi se vodikovim vezama $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ drže za anionske oksalatne lance (slika 100) stvarajući slojeve u ravnini (100).

Koordinaciju deformiranog oktaedra oko iona mangana(II) čine četiri atoma kisika dviju premošćujućih oksalatnih skupina (srednja vrijednost $\text{Mn}-\text{O} = 2,152 \text{ \AA}$) i dva kloridna iona u *cis*-položaju (srednja vrijednost $\text{Mn}-\text{Cl} = 2,368 \text{ \AA}$). Slična koordinacija atoma mangana(II) je pronađena u heterometalnom 1D oksalatnom spoju $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{MnCr}(\text{bpy})\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\}_n$ (**14**) s nešto duljim vezama $\text{Mn}-\text{Cl}$. Osim ova dva spoja, u bazi ne postoji oksalatni spoj mangana(II) koji ima koordinirana dva kloridna iona.²³



Slika 100. 1D anionski lanci $[\text{MnCr}(\text{bpy})\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_n^{n-}$ u smjeru osi b spoja **11**, koji su vodikovim vezama povezani s alkil-amonijevim kationima $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}^+$.

4.3.1.2. Spojevi s mononuklearnim jedinkama

U pokušaju pripreme heterometalnih spojeva $[\text{CuCr}]$ koji bi sadržavali nositelje protona, tehnikom nadslojavanja iz vodene otopine koja sadrži $[\text{A}]_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ [$\text{A} = (\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}^+$ ili $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}^+$] i $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ priređeni su crvenoljubičasti kristali dvaju vrlo sličnih mononuklearnih spojeva $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (**4**) i $[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (**5**). Spoj $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**7**), solvatomorf spoja **4**, nastaje raspadom 2D heterometalnog oksalatnog spoja $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)]_8[\text{Mn}_4\text{Cr}_4\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}]\}_n$ (**6**) koji je u hladnjaku stajao mjesec dana.

Pripravljenim spojevima pored spektroskopskih i strukturnih svojstava, istražena je i protonska vodljivost.

Karakterizacija spojeva 4, 5 i 7 infracrvenom spektroskopijom

U infracrvenim spektrima spojeva **4**, **5** i **7** prisutne su apsorpcijske vrpce koje se mogu pripisati vibracijama didentatno vezane oksalatne skupine (slika D21; tablica 9). Vrpce srednjeg intenziteta koje se nalaze u području 3096–2376 i 2996–2869 cm^{-1} prepoznate su kao $\nu(\text{NH})$ i $\nu(\text{CH})$, a one u području 1180–1024 cm^{-1} kao $\nu(\text{CN})$.^{56, 112, 113}

Tablica 9. Položaji najznačajnijih apsorpcijskih vrpca ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) oksalatne skupine i alkilamonijevih kationa u spektrima spojeva **4**, **5** i **7**.

Spoj	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{CN})$	Didentatna oksalatna skupina		
				$\nu_{as}(\text{CO})$	$\nu_s(\text{CO})$	$\delta(\text{OCO})$
4	3070 br, s 2520 w	2826 m	1180 w, 1067 w 1024 w	1706 s 1652 vs	1395 s 1264 s	809 m
5	3128 br, s 2525 w	2996 m 2789 m	1176 w, 1067 w 1024 m	1708 s 1652 vs	1394 s 1264 s	809 m
7	3088 br, s 2529 w	2979 m 2926 m 2760 m	1185 w, 1098 w 1041 m	1704 s 1658 vs	1394 s 1290 s 1268 s	809 m

Oznake intenziteta apsorpcijskih vrpca: vs (very strong), vrlo jaka; s (strong), jaka; m (medium), srednja; w (weak), slaba, br (broad) široka.

ν_{as} – vibracija antisimetričnog istezanja

ν_s – vibracija simetričnog istezanja

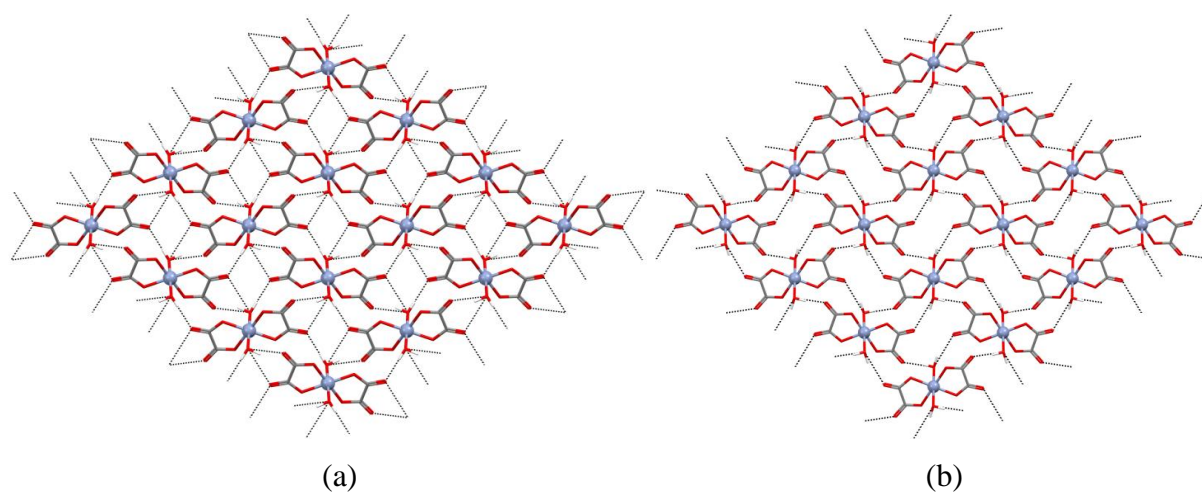
δ – vibracije svijanja

Molekulska i kristalna struktura spojeva 4, 5 i 7

Sva tri spoja izgrađena su od alkil-amonijevog kationa i mononuklearnog aniona $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$, dok spoj **7** sadrži i dvije kristalne molekule vode zbog čega se može smatrati solvatomorfom spoja **4**. Spojevi **4** i **5** kristaliziraju u monoklinskoj prostornoj grupi $P2_1/c$, a spoj **7** u triklinskoj $P\bar{1}$ (tablice D10 i D11). Anioni i kationi su u strukturama sva tri spoja smješteni u specijalnim položajima.

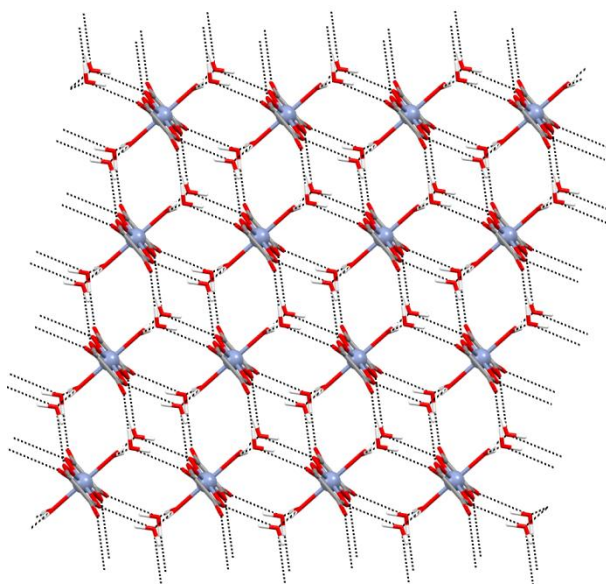
U kompleksnom anionu $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ ion kroma(III) je koordiniran s četiri atoma kisika dviju oksalatnih skupina, dok se u apikalnim položajima nalaze koordinirane molekule

vode. U CSD-bazi²³ je pronađeno 27 spojeva koji sadrže anion u kojem je io kroma(III) koordiniran s dvije oksalatne grupe i dvije molekule vode; kod njih 18 vode se nalaze u *trans*-položaju. Upravo zahvaljujući molekulama vode u tim položajima spojevi stvaraju 2D mrežu vodikovih veza (slike 101a,101b i 102), koja je nešto kompleksnija u spoju **7** koji ima dodatne kristalne vode. U svim spojevima, alkil-amonijevi kationi su smješteni između ovih 2D mreža kojima su povezani N–H···O vodikovim vezama.



Slika 101. 2D mreža vodikovih veza u ravnini (100) spojeva:

(a) $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (**4**) i (b) $[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (**5**).

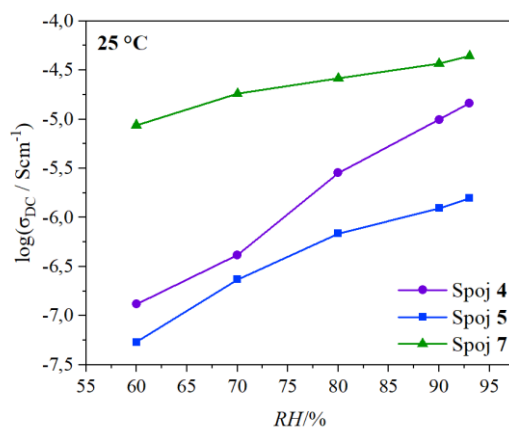


Slika 102. 2D mreža vodikovih veza u ravnini (001) spoja $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**7**).

Protionska vodljivost spojeva 4, 5 i 7

Budući da su dobiveni čisti uzorci spojeva 4, 5 i 7 (slika D22) s ugrađenim alkil-supstituiranim amonijevim kationima, te koji ujedno imaju i gustu mrežu vodikovih veza, istražena je njihova protionska vodljivost. Kao što se vidi na slici 103, spojevi 4 i 5 pokazuju povećanje provodnosti s porastom relativne vlažnosti (kod spoja 4 porast je dva reda veličine), potvrđujući tako da je provodnost posljedica gibanja protona. Pri sobnoj temperaturi i 93 % RH provodnost iznosi $1,47 \times 10^{-5}$ S cm⁻¹ za spoj 4 te $1,57 \times 10^{-6}$ S cm⁻¹ za spoj 5. U rasponu primijenjene relativne vlažnosti spoj 4 ima nešto veću provodnost od spoja 5, što je očekivano budući da kation (CH₃)₂(C₂H₅)NH⁺ ima veću hidrofilnost u usporedbi s (CH₃)(C₂H₅)₂NH⁺, što rezultira većim afinitetom za molekule vode odnosno većom protionskom vodljivošću.

Spoj 7 postiže najvišu vrijednost protionske provodnosti od sva tri prikazana spoja, i ona pri 93 % RH i sobnoj temperaturi iznosi $4,48 \times 10^{-5}$ S cm⁻¹. Kao što se može vidjeti na slici 103, njegova provodnost u odnosu na spojeve 4 i 5 raste slabije s povećanjem relativne vlažnosti. Razlog tomu je vjerojatno to što je složena mreža vodikovih veza spoja 7 (slika 102) dovoljno učinkovita za prijenos protona, dok kod spojeva 4 i 5 gostujuće molekule vode doprinose poboljšanju protionske vodljivosti pri visokim vrijednostima RH sudjelujući u stvaranju dodatnih puteva za prijenos protona.



Slika 103. Protionska provodnost kao funkcija relativne vlažnosti (RH) pri sobnoj temperaturi za spojeve [NH(CH₃)₂(C₂H₅)] [Cr(H₂O)₂(C₂O₄)₂] (4), [NH(CH₃)(C₂H₅)₂] [Cr(H₂O)₂(C₂O₄)₂] (5) i [NH(CH₃)₂(C₂H₅)] [Cr(H₂O)₂(C₂O₄)₂] · 4H₂O (7).

4.3.1.3. Spojevi koji sadrže N-ligand

Nadslojavanjem vodenih otopina [NH(CH₃)₂(C₂H₅)]₃[Cr(C₂O₄)₃], Mn(NO₃)₂ · 6H₂O i etanolne otopine liganda 1,10-fenantrolina u omjeru reaktanata 1:1:2 nastali su žuti kristali spoja

[NH(CH₃)₂(C₂H₅)] [Cr(phen)₃] [Cr(C₂O₄)₃] NO₃ · 4H₂O (**15**). Na žalost, ovom pripravom se nije uspio pripremiti heterometalni [MnCr] oksalatni spoj s ugrađenim alkil-amonijevim kationom. Iskristalizirala je heterometalna kompleksna sol kroma(III), u koju su se ugradili kation i anion početnog građevnog bloka. Građevni blok se djelomično razgradio, budući da su se molekule *N*-liganda koordinirale na krom(III), a oslobođeni oksalat istaložio.

Crveni kristali heterometalnih kompleksnih soli željeza(III) [A][Fe(bpy)₃][Fe(C₂O₄)₃]Cl · 2H₂O [A = (CH₃)₂(C₂H₅)NH⁺ (**21**) i (CH₃)(C₂H₅)₂NH⁺ (**22**)] priređeni su laganim hlapljenjem smjese vodene otopine koja je sadržavala građevni blok [A]₃[Fe(C₂O₄)₃] i MnCl₂ · 4H₂O i etanolnu otopinu 2,2'-bipiridina u molarnom omjeru 1:2:2, a koja je stajala u tami. Kao i kod spoja **15**, u strukturu spojeva **21** i **22** su se ugradili kation i anion korištenog građevnog bloka.

Karakterizacija spojeva 15, 21 i 22 infracrvenom spektroskopijom

Infracrveni spektri vrlo sličnih spojeva kroma(III) i željeza(III) prikazani su na slikama D23 i D24. Spektri pokazuju vrpce karakteristične za vibracije istezanja i deformacija odgovarajućih veza koordiniranih molekula 1,10-fenantrolina (**15**) i 2,2'-bipiridina (**21** i **22**), oksalatne skupine didentatno koordinirane na metalne centre, kao i one karakteristične za alkil-amonijeve katione (tablica 10).^{56, 112, 113}

Tablica 10. Položaji najznačajnijih apsorpcijskih vrpca ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) oksalatne skupine i amonijevih kationa u spektrima spojeva **15**, **21** i **22**.

Spoj	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{CN})$	Didentatna oksalatna skupina		
				$\nu_{as}(\text{CO})$	$\nu_s(\text{CO})$	$\delta(\text{OCO})$
15	3121br, s; 2478 w 2363 w, 2335 w	2993 m	1110 w, 1058 m 1022 m	1704 s 1680 vs	1397 s 1290 m	795 s
21	3049 br, s 2502 m, 2327 w	2989 m	1154 w, 1066 m 1026 m	1704 m 1660 vs	1381 s 1298 m	787 s
22	3057 br, s 2502m, 2283 w	2983 m	1154 w, 1066 w 1022 m	1708 m 1660 vs	1373 s 1294 m	779 s

Oznake intenziteta apsorpcijskih vrpca: vs (very strong), vrlo jaka; s (strong), jaka; m (medium), srednja; w (weak), slaba, br (broad) široka.

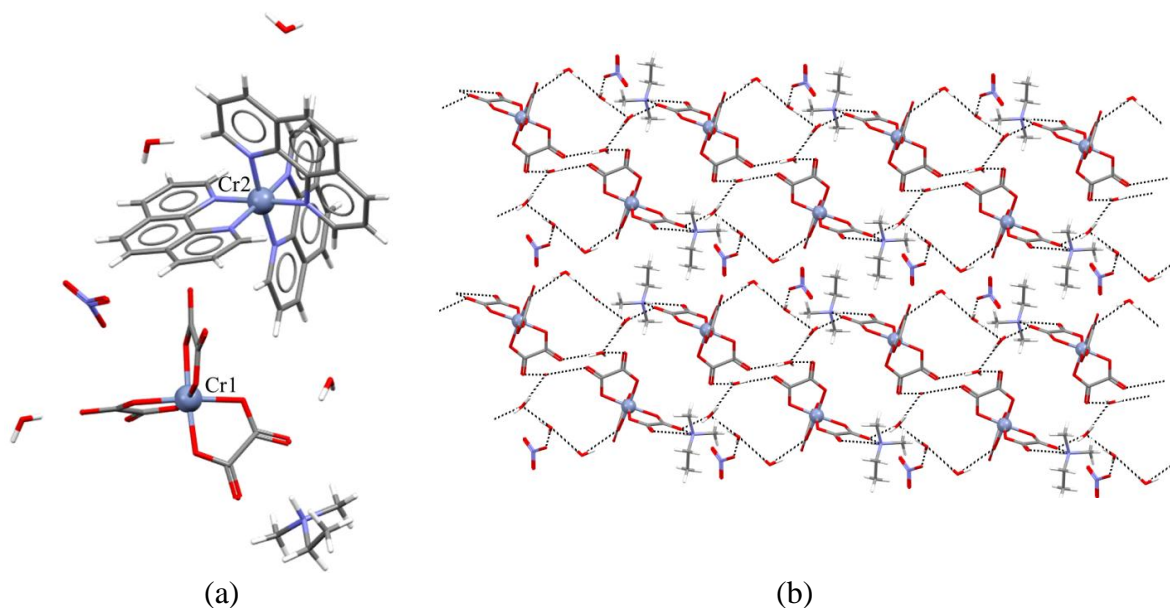
ν_{as} – vibracija antisimetričnog istezanja

ν_s – vibracija simetričnog istezanja

δ – vibracije svijanja

Molekulska i kristalna struktura spoja 15

Kompleksna sol $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{Cr}(\text{phen})_3][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**15**) kristalizira u prostornoj grupi $P\bar{1}$ (tablica D12), te pored molekula kristalne vode, alkil-amonijevog kationa i nitratnog aniona sadrži kompleksne ione kroma(III) $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ i $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ (slika 104a). Ion kroma(III) je oktaedarski koordiniran sa šest atoma dušika triju liganada fenantrolina u kationu odnosno sa šest atoma kisika triju didentatnih oksalatnih skupina u anionu. Zanimljivo, u kristalografskoj bazi pronađena su samo dva spoja koja sadrže kation kroma(III) pronađen u spoju **15** i to $[\text{Cr}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_3$ te $[\text{Cr}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.^{151,152} Molekule vode i dietilmetil-amonijevi kationi sudjeluju kao donori vodika, a nitratne i oksalatne skupine kao akceptori u stvaranju kompleksnih dvostrukih lanaca vodikovih veza u ravnini (001) (slika 104b). Kationi se za lance povezuju C–H \cdots O vodikovim vezama u ravnini (100).

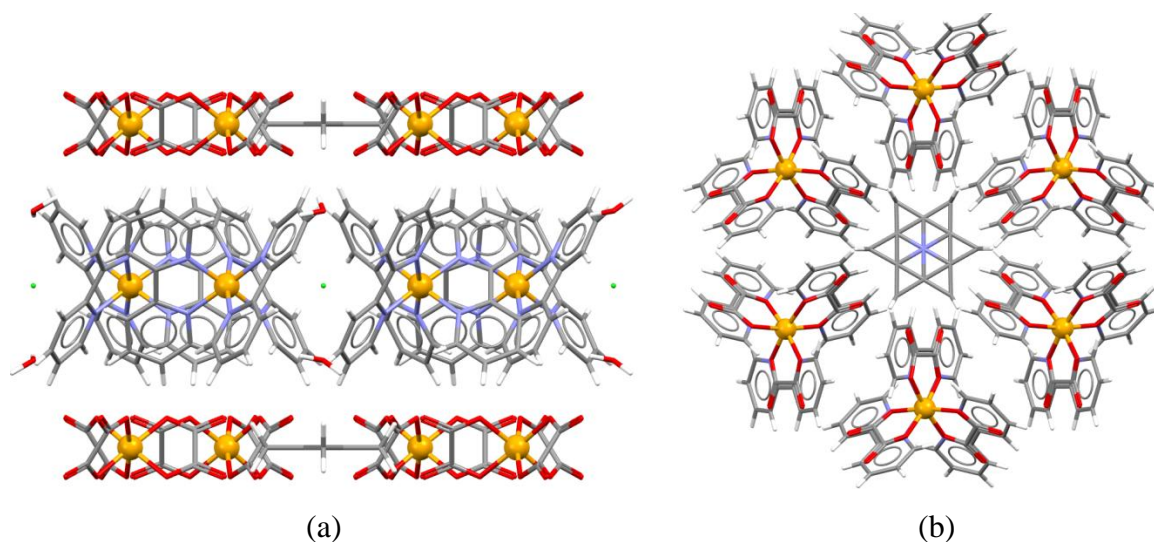


Slika 104. (a) Asimetrična jedinka spoja $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{Cr}(\text{phen})_3][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**15**); (b) kompleksni lanci vodikovih veza u ravnini (100).

Molekulska i kristalna struktura spojeva 21 i 22

Izostrukturni spojevi $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**21**) i $[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**22**) kristaliziraju u heksagonskoj prostornoj grupi $P622$ (tablica D13). Budući da je reakcijska smjesa stajala u tami, nije došlo do fotoredukcije željeza (III), te svaki od spojeva sadrži mononuklearni kation i anion željeza(III), $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$ i $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, pored alkil-amonijevog kationa, kloridnog aniona i

kristalnih voda. Na slici 105 je prikazano kristalno pakiranje spoja **22**, odnosno pakiranje mononuklearnih aniona i kationa željeza(III) te alkil-amonijevog kationa. U kristalografskoj bazi je pronađen samo jedan pohranjeni spoj koji sadrži i kation $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$ i anion $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $\text{K}[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Poznato je da se najčešće ion željeza(II) koordinira s tri molekule 2,2'-bipiridina.²³



Slika 105. Kristalno pakiranje spoja **22** u ravnini (011); (b) kristalno pakiranje mononuklearnih kationa i aniona željeza(III) te alkil-amonijevog kationa u ravnini (001) spoja **22**.

4.3.2. Spojevi priređeni iz amina

Mljevenjem u tarioniku prekursora $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i *N,N*-dimetiletilamina odnosno *N,N*-dietilmetilamina u omjeru 1:3 uz dodatak malog volumena destilirane vode nastaju crni kristali spoja $[\text{NH}_4]_2[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**) odnosno $[\text{NH}_4]_6[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**). Iznenađujuće, ovim su se postupkom pored amonijevih kationa upotrijebljenog građevnog bloka u strukturu ugradili i alkil-amonijevi kationi. Nadalje, u pokušaju priprave heterometalnog spoja $[\text{MnCr}]$, reakcijom vodenih otopina građevnog bloka $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ uz dodatak *N,N*-dietilmetilamina, u omjeru 1:1:3, dobiveni su crni kristali spoja $[\text{NH}_4][\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**3**). Kao što se može primijetiti, tijekom kristalizacije spojeva **1–3** alkil-amonijevi kationi su se u reakcije uvodili kao amini, a ne kao templatni kationi građevnog bloka. Navedenim spojevima su istražena spektroskopska i strukturna svojstva.

Karakterizacija spojeva 1–3 infracrvenom spektroskopijom

Infracrveni spektri spojeva 1–3 prikazuju vrpce istezanja karakteristične za didentatno koordinirane oksalatne skupine te vrpce alkil-amonijevih kationa (slika D25).^{56,112,113} Vrpce srednjeg intenziteta koje se nalaze u području 3205–2485 i 2987–2991 cm^{-1} prepoznate su kao $\nu(\text{NH})$ i $\nu(\text{CH})$ (tablica 11) iz alkil-amonijevog kationa. Na spektru prikazanom na slici D25 mogu se uočiti i vrpce srednjeg intenziteta u području 1186–1022 cm^{-1} koje potječu od istezanja veze $\nu(\text{CN})$.

Tablica 11. Položaji najznačajnijih apsorpcijskih vrpca ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) oksalatne skupine i alkil-amonijevih kationa u spektrima spojeva 1–3.

Spoj	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{CN})$	Didentatna oksalatna skupina		
				$\nu_{as}(\text{CO})$	$\nu_s(\text{CO})$	$\delta(\text{OCO})$
1	3136 br, s 2721 m, 2490 w	2991 m	1186 w 1066 w, 1026 w	1713 s 1683 vs	1399 s 1262 m	809 m
2	3157 br, s 2690 m, 2512 w	2987 m	1168 w 1064 w, 1026 m	1726 s 1675 vs	1390 s 1258 m	809 m
3	3205 br, s 2690 m, 2485 w	2982 m	1170 w 1062 w, 1022 m	1713 s 1659 vs	1394 s 1260 m	809 m

Oznake intenziteta apsorpcijskih vrpca: vs (very strong), vrlo jaka; s (strong), jaka; m (medium), srednja; w (weak), slaba, br (broad) široka.

ν_{as} – vibracija antisimetričnog istezanja

ν_s – vibracija simetričnog istezanja

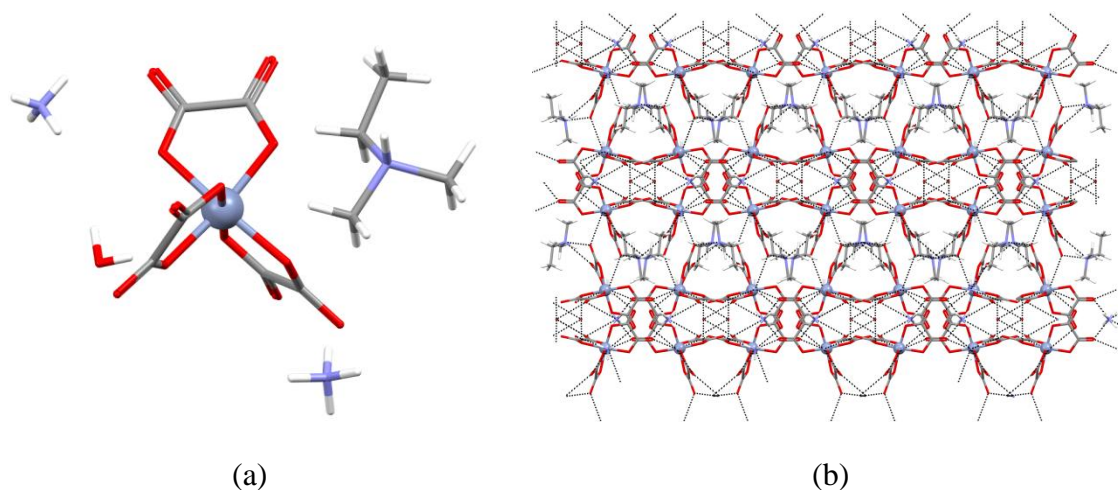
δ – vibracije svijanja

Molekulska i kristalna struktura spojeva 1–3

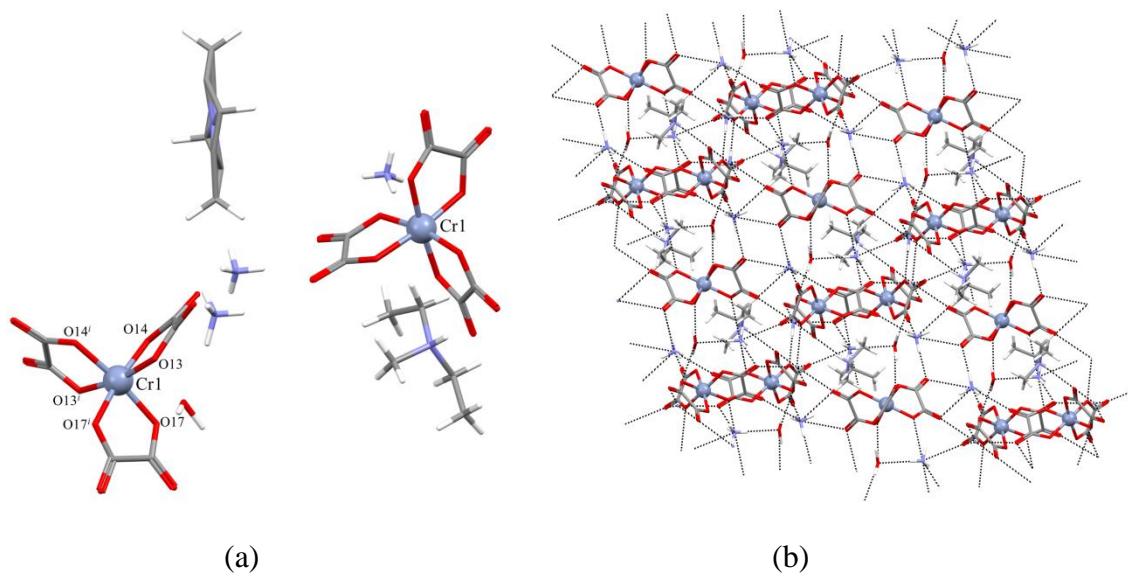
Iako su spojevi 1 i 2 građeni od skoro istih jedinki, NH_4^+ , $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ i $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}^+$ (1) odnosno $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}^+$ (2) (slika 106a i slika 107a), te su nastali sličnim postupkom pripreme, nisu izostrukturalni; spoj 1 kristalizira u prostornoj grupi $I2/a$, a spoj 2 u $C2/c$ (tablica D14). U spoju 2 alkil-amonijev kation i tris(oksalato)kromatni(III) ion se nalaze u specijalnom položaju. Vodikovi atomi amonijevih kationa, alkil-amonijevih kationa te kristalnih voda zajedno s atomima kisika oksalatnih skupina sudjeluju u stvaranju 3D mreže vodikovih veza u oba spoja (slika 106b i slika 107b).

Spoj 3, kao i spojevi 1 i 2, također sadrži jedinice NH_4^+ , $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ i $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}^+$ iako je pripremljen na nešto drugačiji način (slika 108a), te kristalizira u

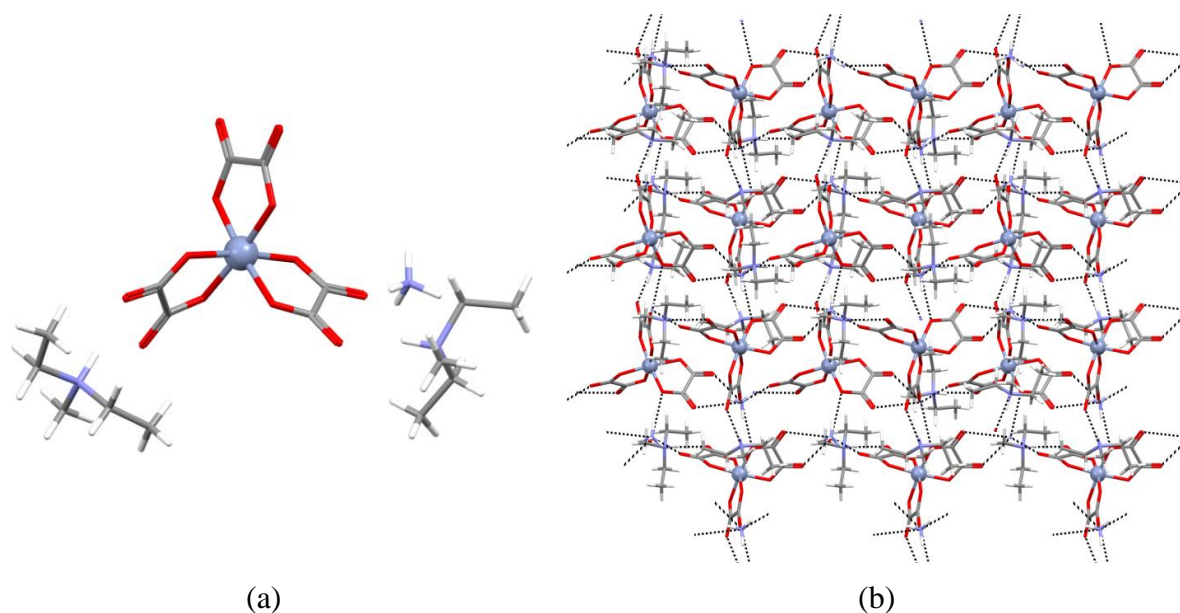
monoklinskoj prostornoj grupi $Pca2_1$ (tablica D15). Prisutni kationi i anioni također stvaraju 3D mrežu vodikovih veza (slika 108b).



Slika 106. (a) Asimetrična jedinka spoja $[\text{NH}_4]_2[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**); (b) 3D mreža vodikovih veza u ravnini (100) spoja **1**.



Slika 107. (a) Asimetrična jedinka spoja $[\text{NH}_4]_6[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) [simetrijski operator: (i) $1 - x, y, 1/2 - z$]; (b) 3D mreža vodikovih veza u ravnini (010) spoja **2**.



Slika 108. (a) Asimetrična jedinka spoja $[\text{NH}_4][\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**3**);
(b) 3D mreža vodikovih veza u ravnini (010) spoja **3**.

Poznato je da i mononuklearni spojevi mogu pokazivati izvrsnu vodljivost,^{56,57,128} ovisno o broju nositelja protona koji djeluju kao donori protona, broju neprotoniranih mjesta koja djeluju kao akceptori protona, i učinkovitom putu prijenosa protona. Stoga su se spoju **3** (slika D26), koji stvara 3D mrežu vodikovih veza, pokušana istražiti električna svojstva. Na žalost, mjerenja započeta pri 25 °C i 70 % RH nije bilo moguće provesti do kraja zbog velike topljivosti spoja (slika D27).

4.4. Mješoviti metalni oksidi spinelne strukture pripremljeni modificiranom prekursorskom metodom

Većina metalnih oksida koji su potencijalni fotokatalizatori i multiferoici nisu jednostavni sustavi, već ternarni oksidi koje nije lako pripremiti. Željeni jednofazni oksid često nije moguće prirediti termičkom razgradnjom molekuskog prekursora, budući da ni heterometalni kompleks koji sadrži prikladan omjer i/ili kombinaciju metalnih iona, niti odgovarajući ligand, nije jednostavno sintetizirati. Stoga je istraženo mogu li se mješoviti metalni oksidi pripremiti termičkom razgradnjom smjese odabranih (oksalatnih) kompleksa pomiješanih u odgovarajućem omjeru. Ovim su se postupkom na određeni način kombinirale dvije metode pripreme oksida – iz molekuskog prekursora i reakcijama u čvrstom stanju. Treba naglasiti da

su tijekom pripreve oksida ovom metodom korišteni koordinacijski spojevi koji su priređeni tijekom izrade ove doktorske disertacije.

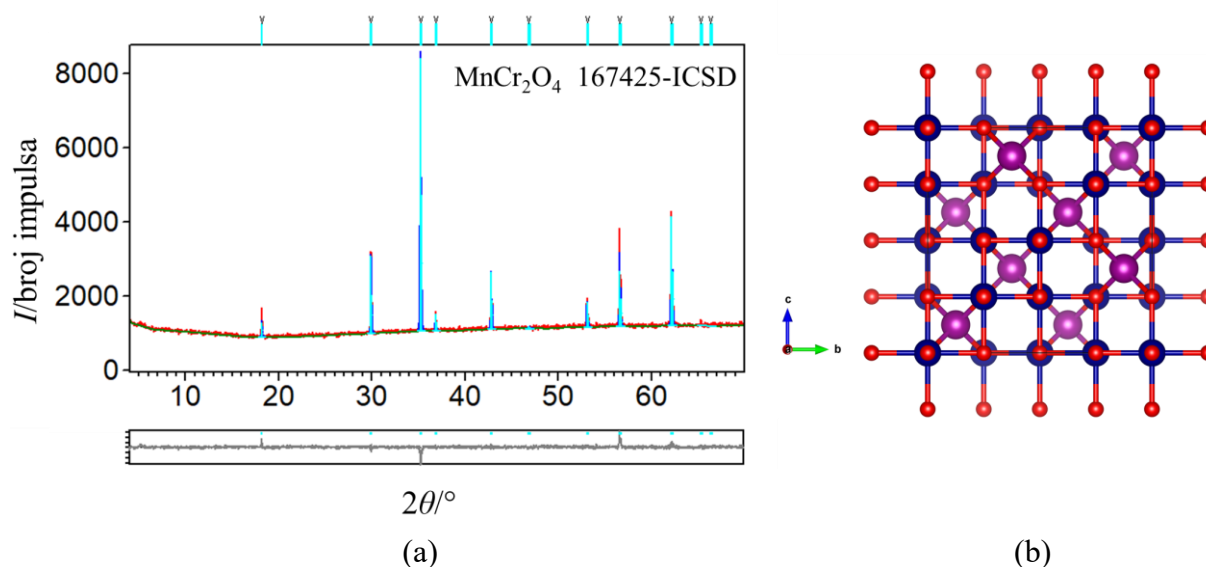
Oksidni spojevi dobiveni termičkom obradom koordinacijskih spojeva su okarakterizirani rendgenskom difrakcijom u polikristalu i potvrđeno je da su nastali čisti spojevi spinelne strukture, koji su ispitivani kao fotokatalizatori u razgradnji organskih bojila pod vidljivom svjetlošću. Odabranom spinelu istražena su i električna svojstva impedancijskom spektroskopijom. Nadalje, kako bi se odredio točan sastav i formula svakog spinela napravljeno je Rietveldovo utočnjavanje strukture, u svrhu dobivanja točnih vrsta, položaja i faktora zaposjednuća atomskih položaja. Ovi rezultati kombinirani su s teorijom stabilizacijskih energija kristalnog polja (*engl.* Crystal Field Stabilization Energy, CFSE) i rezultatima dobivenima EDX-analizom.

Spinel MnCr₂O₄ (O4)

(Mikro)strukturalna karakterizacija

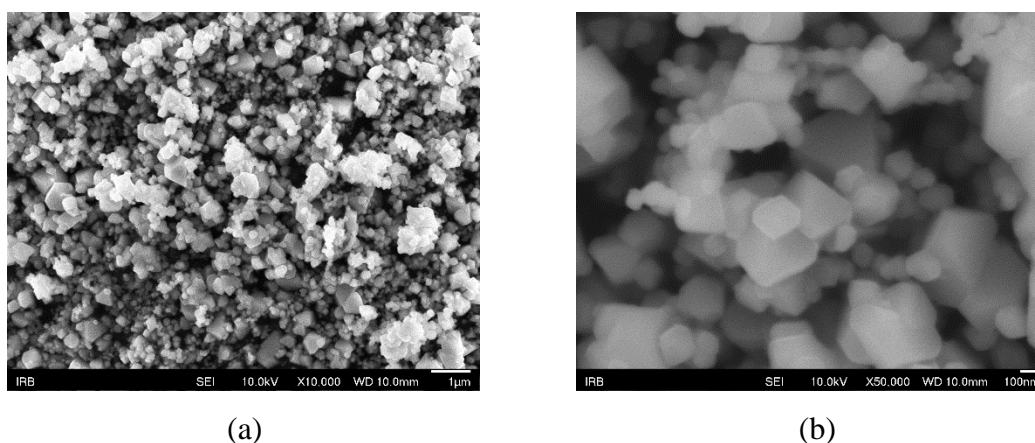
Termičkom razgradnjom smjese spojeva $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)]_8[\text{Mn}_4\text{Cr}_4\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}]\}_n$ (6) ili $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_8[\text{Mn}_4\text{Cr}_4\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}]\}_n$ (9) i prekursora $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ u omjeru 1:1 u peći pri 800 °C i hlađenjem na sobnu temperaturu, dobiven je MMO spinelne strukture MnCr₂O₄ (O4). Brzina zagrijavanja/hlađenja bila je 5 °C min⁻¹, a vrijeme držanja pri navedenoj temperaturi 12 sati. Kako bi se dobio jednofazni sustav, optimizirala se temperatura žarenja, brzina zagrijavanja/hlađenja i vrijeme držanja pri određenoj temperaturi. PXRD-analiza pokazala je da piroliza smjese odabranih kompleksa pri 800 °C rezultira stvaranjem čistog oksida spinelne strukture bez prisutnosti drugih faza (slika 109).

Faza O4 kristalizira u kubičnoj $Fd\bar{3}m$ prostornoj grupi s jediničnom ćelijom $a = 8,447 \text{ \AA}$ i strukturom normalnog spinela, u kojoj su svi tetraedarski položaji zauzeti ionima Mn²⁺, a oktaedarski s ionima Cr³⁺. Uzevši u obzir ulazne omjere atoma iz sinteze i neutralnost naboja, u Rietveldovom utočnjavanju korišten je model uzet iz kristalografske baze podataka (167425-ICSD), s kojim je dobiven faktor slaganja eksperimentalnih i izračunatih podataka $R_{\text{wp}} = 5,31$, što je za podatke difrakcije u polikristalnom uzorku iznimno dobro. Teorijska formula spoja je $^{\text{tet}}[\text{Mn}^{\text{II}}]^{\text{okt}}[\text{Cr}_2^{\text{III}}]\text{O}_4$ (Slika 109b).



Slika 109. (a) Grafički rezultat Rietveldovog utočnjavanja podataka prikupljenih pri sobnoj temperaturi za fazu MnCr_2O_4 (**O4**) dobivenu zagrijavanjem smjese oksalatnih spojeva pri $800\text{ }^\circ\text{C}$ 12 sati te hlađenjem na sobnu temperaturu. Svijetlo plave okomite crte predstavljaju difrakcijske maksimume oksida MnCr_2O_4 (167425-ICSD). Eksperimentalni podaci prikazani su crvenom bojom, izračunati podaci plavom bojom, a razlika između izračunatih i eksperimentalnih podataka sivom; (b) Prikaz strukture $\text{tet}[\text{Mn}^{\text{II}}]\text{okt}[\text{Cr}_2^{\text{III}}]\text{O}_4$; tetraedarski položaji okupirani su ionima Mn^{2+} (ljubičaste kuglice), oktaedarski položaji okupirani su ionima Cr^{3+} (plave kuglice), a kisik je prikazan crvenim kuglicama.

Skenirajućim elektronskim mikroskopom je utvrđeno da su kristalna zrna oksida **O4** priređenog pri opisanim uvjetima definiranih ploha, ali nepravilnog bipiramidalnog oblika. Raspon raspodjele veličine čestica je velik, između 80 nm i 300 nm (slika 110). EDX-analiza pokazala je da priređeni materijal sadrži elemente Mn, Cr i O (slika D28).



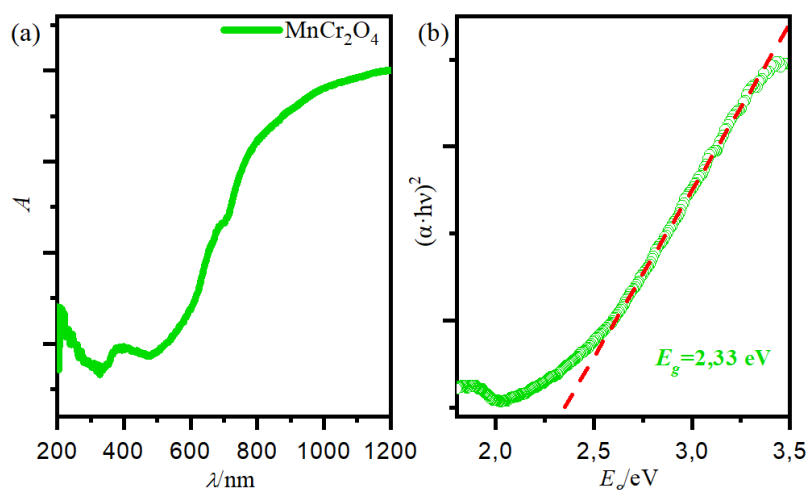
Slika 110. SEM-slike oksida MnCr_2O_4 (**O4**) priređenog termičkom razgradnjom smjese oksalatnih kompleksa ($800\text{ }^\circ\text{C}$) pri različitim povećanjima: (a) 10 000 puta i (b) 50 000 puta.

Električna svojstva oksida

Kao što se može vidjeti na slici 57, električna provodnost oksida **O4** raste kako temperatura raste, što potvrđuje poluvodičku prirodu ovog oksida. Električna provodnost iznosi $2,34 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ pri $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Iz Arrheniusovog dijagrama ovisnosti DC provodnosti, σ_{DC} , o recipročnoj temperaturi (slika 57) određena je energija aktivacije za istosmjernu provodnost, E_a . Priređeni oksid MnCr_2O_4 , spoj s najvećim udjelom kroma, pokazuje i najmanju energiju aktivacije DC provodnosti, $E_a = 0,48 \text{ eV}$. Ova vrijednost je nešto niža nego ona ($E_a = 0,75 \text{ eV}$) pronađena u literaturi za isti spinel.^{135, 153} Također, može se uočiti da elektronska provodnost blago raste s porastom udjela kroma u oksidima **O1**, **O2** i **O4** (slika 57) što ukazuje na pozitivan učinak ovog metala na elektronski prijenos bilo putem povećanja koncentracije nositelja naboja ili njihove mobilnosti.

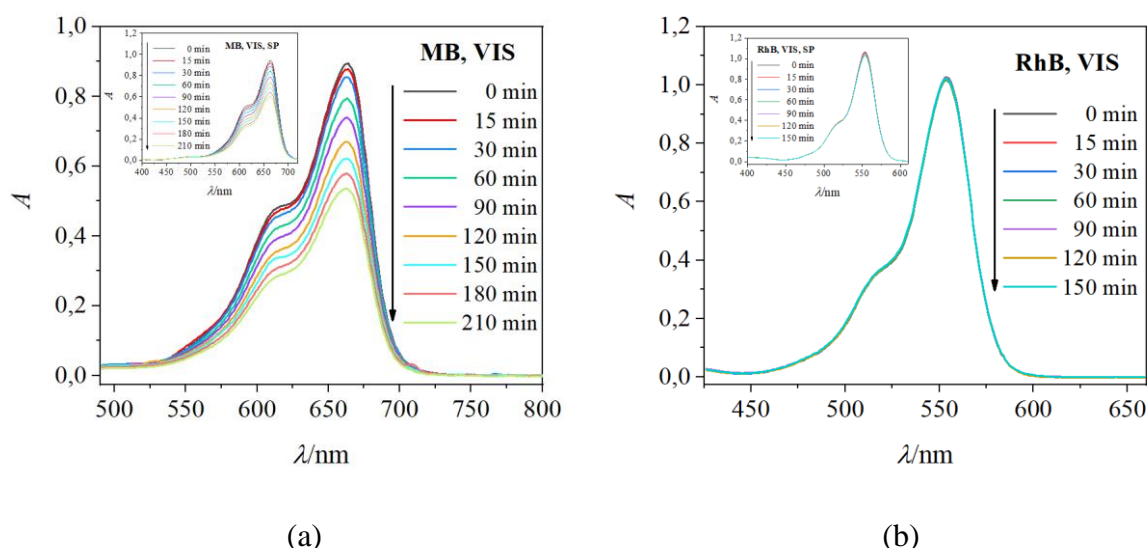
Energijski procijep i fotokatalitička aktivnost

Oksidnom materijalu **O4** koji je priređen iz smjese molekulskih prekursora pri $800 \text{ }^\circ\text{C}$ procijenjena je vrijednost energijskog procijepa pomoću UV/Vis-spektrometra u čvrstom stanju (slika 111). Vrijednost je procijenjena linearnom ekstrapolacijom, direktnom metodom te iznosi $2,33 \text{ eV}$. Iz literature je poznato da je vrijednost energije procijepa ovog poluvodičkog materijala između 3 i $3,7 \text{ eV}$. DFT-računi Navedite što je DFT! su pokazali da ona može biti i oko $2,2 \text{ eV}$.¹¹⁷ Također se zna da se povećanjem količine iona mangana na oktaedarskim položajima spinelne faze snižava vrijednost energije procijepa, zbog čega ta vrijednost za oksid $\text{tet}[\text{Mn}^{\text{II}}]_{\text{okt}}[\text{Cr}_2^{\text{III}}]\text{O}_4$ (**O4**) iznosi $2,33 \text{ eV}$, a za oksid $\text{tet}[\text{Mn}^{\text{II}}]_{\text{okt}}[\text{Mn}^{\text{III}}_{0,5}\text{Cr}^{\text{III}}_{1,5}]\text{O}_4$ (**O1**) je ona $1,59 \text{ eV}$.¹¹⁷ Oksid MnCr_2O_4 se može pripremiti postupkom sol-gel iz otopine koja sadrži $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ i glicin. Gel koji se priredi žari se pri $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 2 sata, a zatim kalcinira pri $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ 3 sata.¹¹⁸ Također se može dobiti zelenom sintezom, koristeći ekstrakt gorkog lista i različite koncentracije KMnO_4 . Tako pripremljenim fazama istraživana su strukturna, morfološka, optička i fotokatalitička svojstva. Vrijednost energijskog pocijepa iznosila je oko $1,88 \text{ eV}$, a oksid je pokazivao vrlo dobru fotokatalitičku aktivnost (69%) u razgradnji otopine kristalno ljubičaste boje pod vidljivim zračenjem.¹⁵⁴ Istraživanje magnetskih i električnih svojstva monokristala oksida MnCr_2O_4 pokazalo je da je ovaj spinel multiferoik i magnetoelektrik.¹⁵⁵



Slika 111. (a) Kubelka–Munkov apsorpcijski spektar difuzne refleksije za oksida MnCr₂O₄ (**O4**); (b) procjena vrijednosti izravnog energijskog procijepa, E_g , ekstrapolacijom linearnog dijela krivulje na apscisu.

Zbog opaženih optičkih svojstava priređeni je spinel **O4** istražen kao fotokatalizator u razgradnji organskih bojila MB i RhB pod vidljivim zračenjem.⁶⁸ Za pretpostaviti je da su relativno velike čestice oksida utjecale na brzu rekombinaciju generiranih elektrona i šupljina^{68,73–75} te posljedično vrlo lošu fotokatalitičku aktivnost u razgradnji bojila RhB, te nešto bolju u razgradnji MB (slika 112).

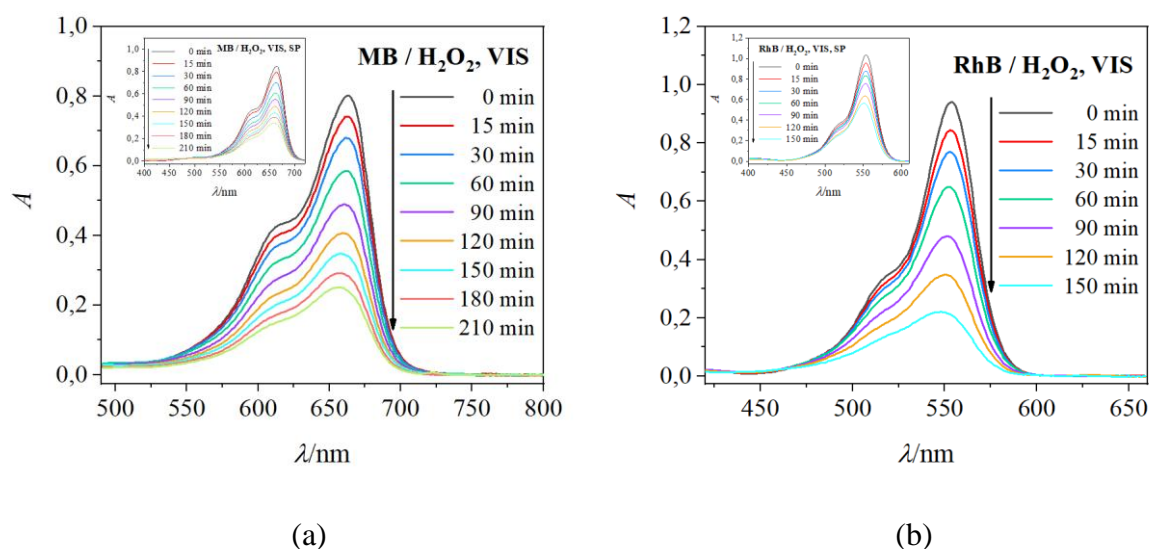


Slika 112. UV/Vis-spektri vodenih otopina bojila nakon izlaganja vidljivom zračenju u fotoreaktoru u različitim vremenskim intervalima: (a) MB u prisutnosti MnCr₂O₄ (**O4**); (b) RhB u prisutnosti MnCr₂O₄ (**O4**), s odgovarajućim slijepim probama (umetci).

Tablica 12. Postotci raspada vodenih otopina metilen plavog (MB) i rodamina B (RhB) pod vidljivom svjetlošću, i u prisutnosti MnCr_2O_4 i/ili H_2O_2 , uz pripadajuće vrijeme ozračivanja.

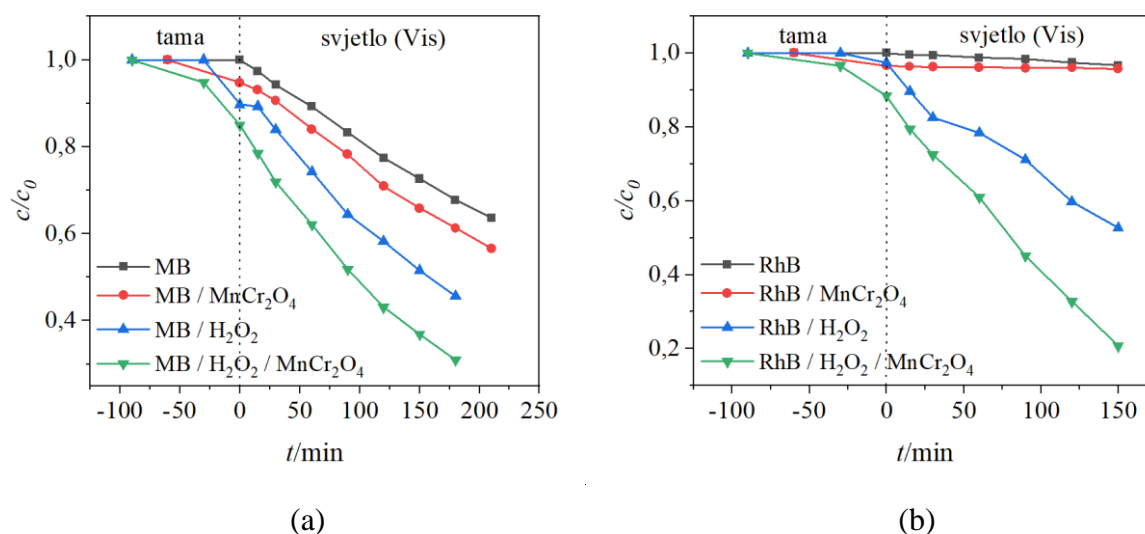
Vis-zračenje	Vrijeme ozračivanja/min	Raspad/%
MB	210	36,35
MB + MnCr_2O_4	210	43,37
MB + H_2O_2	210	58,48
MB + H_2O_2 + MnCr_2O_4	210	73,35
RhB	150	3,39
RhB + MnCr_2O_4	150	4,30
RhB + H_2O_2	150	47,36
RhB + H_2O_2 + MnCr_2O_4	150	79,30

Kako bi se pojačala fotokatalitička aktivnost ovog spinela stvaranjem dodatnih visoko reaktivnih hidroksilnih radikala te sprječavanjem rekombinacije šupljina i elektrona, provedena je razgradnja potpomognuta H_2O_2 (slika 113, tablica 12).⁷⁸



Slika 113. UV/Vis-spektri vodenih otopina bojila nakon izlaganja vidljivom zračenju u fotoreaktoru u različitim vremenskim intervalima: (a) MB u prisutnosti H_2O_2 i MnCr_2O_4 (**O4**); (b) RhB u prisutnosti H_2O_2 i MnCr_2O_4 (**O4**), s odgovarajućim slijepim probama (umetci).

Učinkovitost razgradnje MB i RhB boja u prisutnosti H_2O_2 izračunata je na temelju krivulja c/c_0 u odnosu na vrijeme ozračivanja, kao što je prikazano na slici 114. U prisutnosti H_2O_2 i fotokatalizatora učinkovitost iznosi 14,87 % za MB i 31,94 % za RhB. Nešto veći raspad bojila u prisustvu H_2O_2 pokazao je MB, iako je fotokatalitička aktivnost oksida bolja za bojilo RhB.



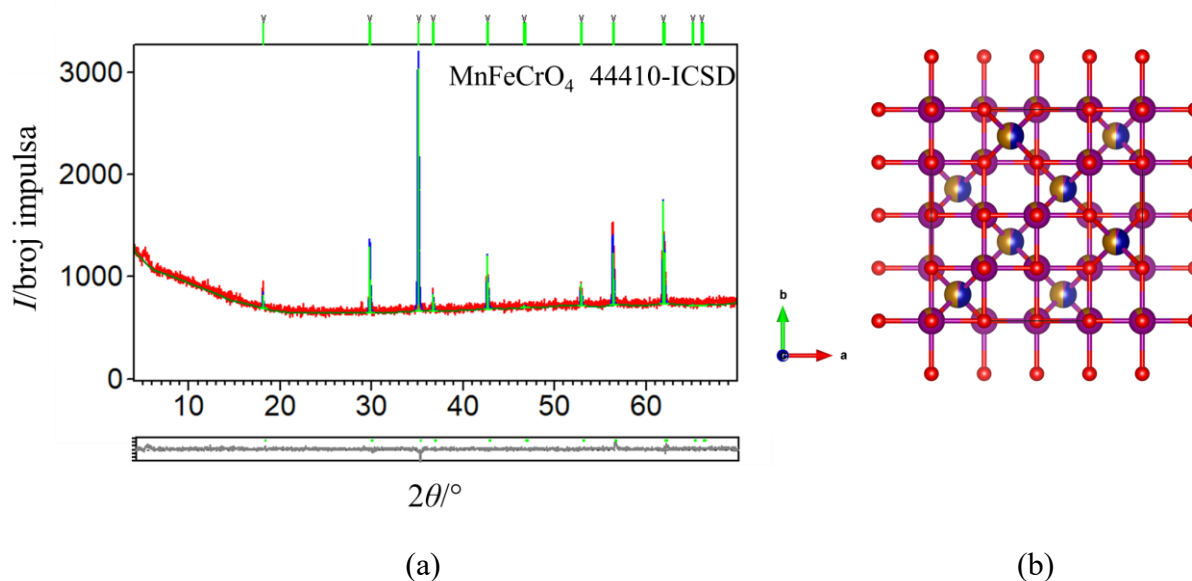
Slika 114. Učinkovitost razgradnje bojila (a) MB i (b) RhB nakon izlaganja vidljivom zračenju uz prisutnosti fotokatalizatora **O4** i H_2O_2 .

Ovaj oksid pokazao je nešto bolju fotokatalitičku aktivnost od oksida $\text{Cr}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (**O1**) koji na oktaedarskim položajima pored iona Cr^{3+} ima i ione Mn^{3+} . Mnogi čimbenici, kao što su vrijednosti energijskih procijepa, veličine čestica i njihova raspodjela, različit omjer metalnih iona kao i popunjenost oktaedarskih i tetraedarskih mjesta u strukturi spinela, mogli su utjecati na različitu fotokatalitičku aktivnost oksida **O1** i **O4**.

Spinel MnFeCrO_4 (**O5**)

(Mikro)strukturalna karakterizacija

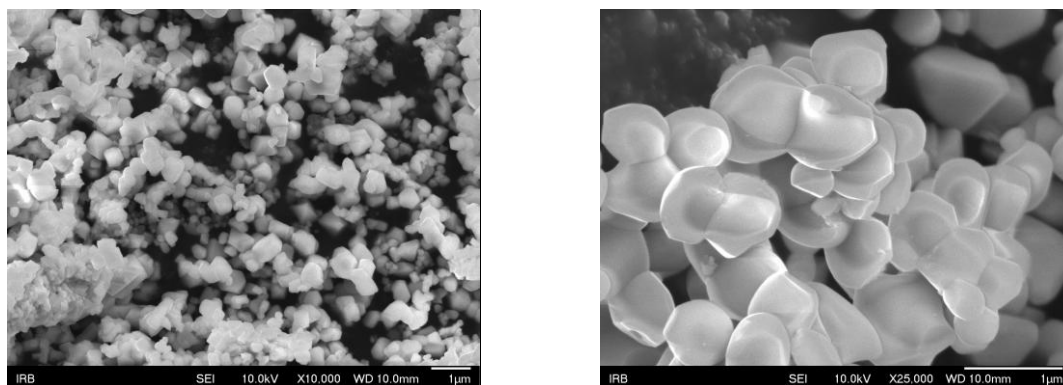
Termičkom razgradnjom smjese spojeva $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)]_8[\text{Mn}_4\text{Cr}_4\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}]\}_n$ (**6**) ili $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_8[\text{Mn}_4\text{Cr}_4\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}]\}_n$ (**9**) i prekursora $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ u omjeru 1:1 u peći pri temperaturi od $1000\text{ }^\circ\text{C}$ i hlađenjem na sobnu temperaturu dobiven je oksid spinelne strukture MnFeCrO_4 (**O5**). Brzina zagrijavanja/hlađenja bila je $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, a vrijeme grijanja na navedenoj temperaturi 3 sata. Kako bi se dobio jednofazni sustav optimizirala se temperatura žarenja, brzina zagrijavanja/hlađenja i vrijeme grijanja pri određenoj temperaturi. PXRD-analiza pokazala je da piroliza smjese odabranih kompleksa pri $1000\text{ }^\circ\text{C}$, u prisutnosti zraka rezultira stvaranjem čiste spinelne faze bez prisutnosti drugih faza (slika 115a).



Slika 115. (a) Grafički rezultat Rietveldovog utočnjavanja podataka prikupljenih pri sobnoj temperaturi za fazu MnFeCrO_4 (**O5**) dobivenu zagrijavanjem smjese oksalatnih spojeva pri $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 3 sata te hlađenjem na sobnu temperaturu. Zelene okomite crte predstavljaju difrakcijske maksimume oksida MnFeCrO_4 (44410-ICSD). Eksperimentalni podaci prikazani su crvenom bojom, izračunati podaci plavom bojom; a razlika između izračunatih i eksperimentalnih podataka sivom. (b) Prikaz strukture $\text{tet}[\text{Mn}^{\text{II}}_{0,9}\text{Fe}^{\text{III}}_{0,1}]^{\text{okt}}[\text{Mn}^{\text{II}}_{0,1}\text{Fe}^{\text{III}}_{0,9}\text{Cr}^{\text{III}}_1]\text{O}_4$; tetraedarski položaji okupirani su ionima Mn^{2+} (ljubičaste kuglice) i ionima Fe^{3+} (smeđe kuglice) u omjeru 0,9:0,1; oktaedarski položaji okupirani su ionima Mn^{2+} (ljubičaste kuglice), ionima Fe^{3+} (smeđe kuglice) i ionima Cr^{3+} (plave kuglice) u omjeru 0,1:0,9:1, a kisik je prikazan crvenim kuglicama.

Spoj **O5** kristalizira u kubičnoj $Fd\bar{3}m$ prostornoj grupi s jediničnom ćelijom $a = 8,474\text{ \AA}$, u kojoj su tetraedarska mjesta okupirana ionima Mn^{2+} i Fe^{3+} u omjeru 0,9:0,1, a oktaedarska mjesta dijele ioni Mn^{2+} , Fe^{3+} i Cr^{3+} u omjeru 0,1:0,9:1. U Rietveldovom utočnjavanju korišten je model uzet iz kristalografske baze podataka (44410-ICSD), koji je prilagođen ovim podacima uzevši u obzir ulazne omjere atoma iz sinteze i neutralnost naboja, te je dobiven faktor slaganja eksperimentalnih i izračunatih podataka $R_{\text{wp}} = 5,10$, što je za podatke difrakcije u polikristalnom uzorku iznimno dobro. Teorijska formula spoja je $\text{tet}[\text{Mn}^{\text{II}}_{0,9}\text{Fe}^{\text{III}}_{0,1}]^{\text{okt}}[\text{Mn}^{\text{II}}_{0,1}\text{Fe}^{\text{III}}_{0,9}\text{Cr}^{\text{III}}_1]\text{O}_4$ (slika 115b).

Skenirajućim elektronskim mikroskopom je utvrđeno da su kristalna zrna oksida **O5** priređenog pri opisanim uvjetima definiranih ploha, ali nepravilnog sferičnog oblika. Raspodjela veličine čestica je između 300 nm i 600 nm (slika 116). Čestice su u prosjeku veće od onih oksida **O4**, što je i očekivano s obzirom na višu temperaturu žarenja ($1000\text{ }^\circ\text{C}$) i činjenicu da su za pripravu **O5** miješana tri oksalatna prekursora. EDX-analiza je pokazala da priređeni materijal sadrži elemente Mn, Fe, Cr i O (slika D29).



(a)

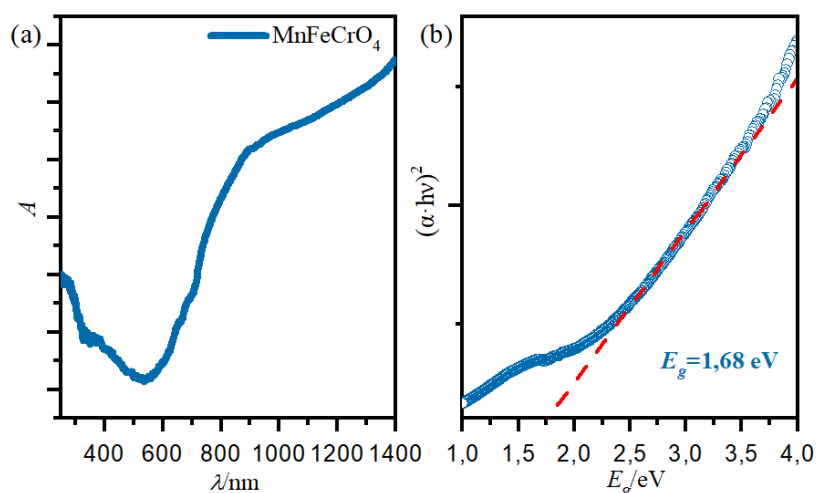
(b)

Slika 116. SEM-slika oksida MnFeCrO_4 (**O5**) priređenog termičkom razgradnjom smjese oksalatnih kompleksa ($1000\text{ }^\circ\text{C}$) pri različitim povećanjima: (a) 10 000 puta i (b) 25 000 puta.

Energijski procijep i fotokatalitička aktivnost

Pretraživanjem literature pronađena je serija oksida spinelne strukture $\text{MnFeCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 0, 0,05, 0,2$) koji su istraživani kao elektrode gorivnih članaka za elektrolizu čvrstih oksida. Za ova istraživanja korištene su legure FeCr na kojima su nanošene nitratne otopine metala.¹⁵⁶ U literaturi nisu pronađeni podaci koji se odnose na energiju procijepa niti fotokatalitičku aktivnost oksida MnFeCrO_4 .

Oksidnom spoju **O5** procijenjena je vrijednost optičkog energijskog procijepa pomoću UV/Vis-difuzne refleksne spektroskopije (slika 117). Vrijednost je procijenjena linearnom ekstrapolacijom, odnosno direktnom metodom te iznosi 1,68 eV. Ovo je niža vrijednost nego ona oksida MnCr_2O_4 (**O4**; $E_g = 2,33\text{ eV}$) i nešto viša nego za oksid $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ (**O1**; $E_g = 1,59\text{ eV}$). Poznato je da se zamjenom iona Cr^{3+} na oktaedarskim položajima spinela MnCr_2O_4 ionima prijelaznih metala kao što su Ni, Co, Cu i Fe snižava vrijednost energijskog procijepa čak do 1,5 eV.¹¹⁷

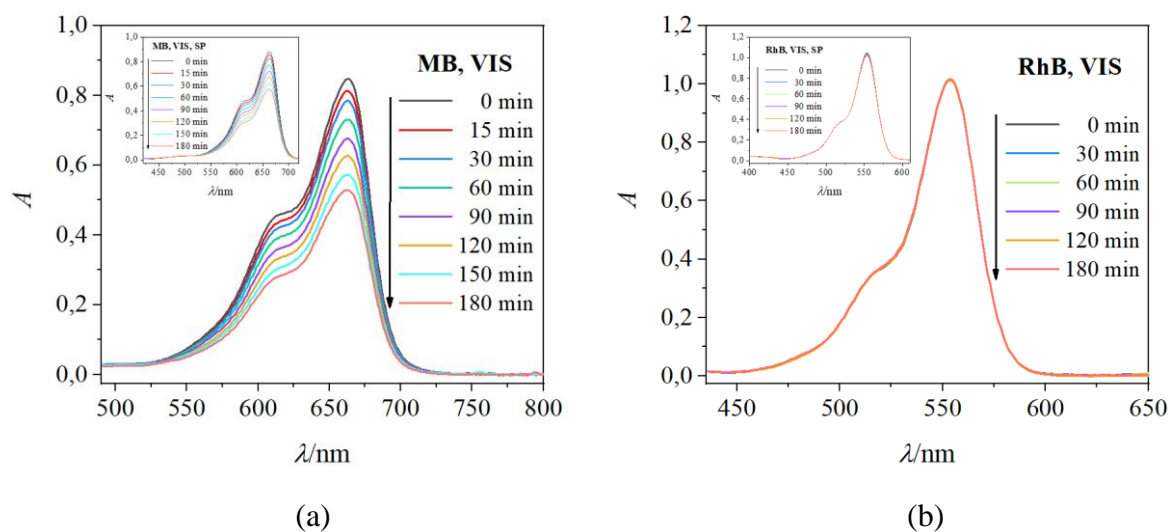


Slika 117. (a) Kubelka–Munkov apsorpcijski spektar difuzne refleksije oksida MnFeCrO_4 (**O5**); (b) procjena vrijednost izravnog energijskog procijepa, E_g , ekstrapolacijom linearnog dijela krivulje na apscisu.

Spinel MnFeCrO_4 (**O5**) priređen pri 1000 °C istražen je kao fotokatalizator u razgradnji organskih bojila MB i RhB pod vidljivim zračenjem.⁶⁸ Spoj je pokazao vrlo lošu fotokatalitičku aktivnost u razgradnji bojila RhB, te neznatno bolju u razgradnji MB (slika 118). Za pretpostaviti je da je veličina čestica utjecala na brzu rekombinaciju generiranih elektrona i šupljina.^{68,73–75} U tablici 13 su navedeni postoci raspada bojila MB i RhB uz prisutnost fotokatalizatora i slijepe probe te pripadajući vremenski interval ozračivanja.

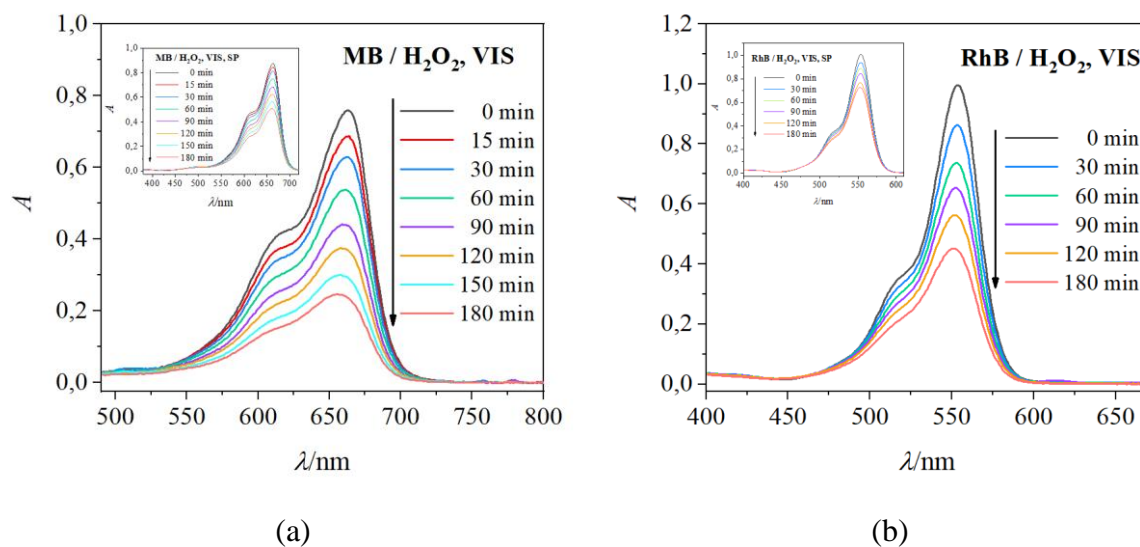
Tablica 13. Postoci raspada vodenih otopina metilen plavog (MB) i rodamina B (RhB) pod vidljivom svjetlošću, i u prisutnosti MnFeCrO_4 i/ili H_2O_2 , uz pripadajuće vrijeme ozračivanja.

Vis-zračenje	Vrijeme ozračivanja/min	Raspad/%
MB	180	38,31
MB + MnFeCrO_4	180	43,85
MB + H_2O_2	180	45,60
MB + H_2O_2 + MnFeCrO_4	180	74,35
RhB	180	2,74
RhB + MnFeCrO_4	180	2,83
RhB + H_2O_2	180	30,52
RhB + H_2O_2 + MnFeCrO_4	180	56,83



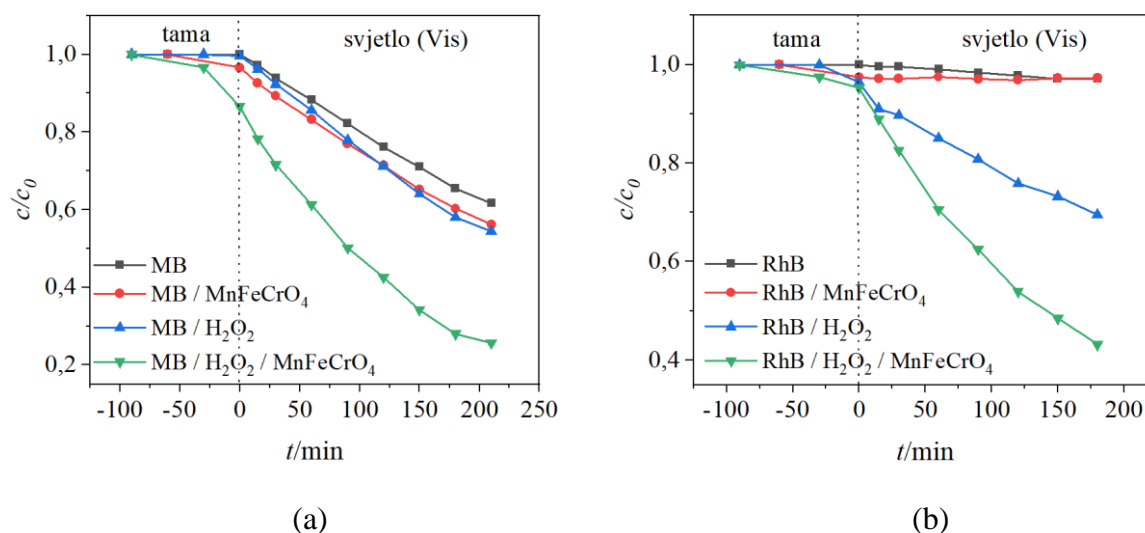
Slika 118. UV/Vis-spektri vodenih otopina bojila nakon izlaganja vidljivom zračenju u fotoreaktoru u različitim vremenskim intervalima: (a) MB u prisutnosti MnFeCrO_4 (**O5**); (b) RhB u prisutnosti MnFeCrO_4 (**O5**), s odgovarajućim slijepim probama (umetci).

Kako bi se pojačala fotokatalitička aktivnost ovog spinela stvaranjem dodatnih visoko reaktivnih hidroksilnih radikala te sprječavanjem rekombinacije šupljina i elektrona, provedena je razgradnja potpomognuta H_2O_2 (slika 119, tablica 13).⁷⁸



Slika 119. UV/Vis-spektri vodenih otopina bojila nakon izlaganja vidljivom zračenju u fotoreaktoru u različitim vremenskim intervalima: (a) MB u prisutnosti H_2O_2 i MnFeCrO_4 (**O5**); (b) RhB u prisutnosti H_2O_2 i MnFeCrO_4 (**O5**), s odgovarajućim slijepim probama (umetci).

Učinkovitost razgradnje MB i RhB boja u prisutnosti H_2O_2 izračunata je na temelju krivulja c/c_0 u odnosu na vrijeme ozračivanja, kao što je prikazano na slici 120. Učinkovitost razgradnje bojila u prisutnosti H_2O_2 i fotokatalizatora MnFeCrO_4 (**O5**) iznosi 28,75 % za MB i 26,31 % za RhB.



Slika 120. Učinkovitost razgradnje bojila (a) MB i (b) RhB nakon izlaganja vidljivom zračenju uz prisutnosti fotokatalizatora **O5** i H_2O_2 .

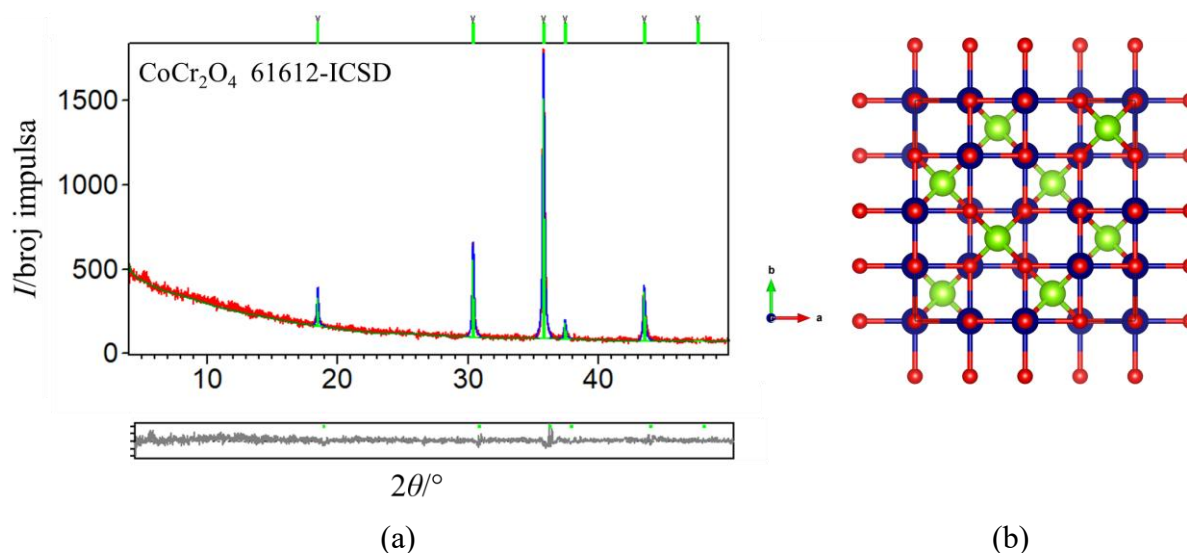
Iako su kristalna zrna dosta velika, oksid **O5** pokazuje bolju fotokatalitičku aktivnost za razgradnju oba bojila nego oksidi Mn_2CrO_4 (**O1**), $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ (**O2**) i MnCr_2O_4 (**O4**). To se može objasniti fotoinduciranom heterogenom fotokatalizom ili takozvanim foto-Fenton-procesom koji se događa u procesima potpomognutim vodikovim peroksidom, a u prisutnosti oksida koji posjeduju metalne katione s izraženim međupretvorbim oksido-redukcijskim procesima. Budući da oksid **O5** sadrži željezo na njegovoj površini dolazi do reakcije Fe^{3+} i H_2O_2 te nastajanja dodatnih hidroksilnih radikala, a time i učinkovitije razgradnje bojila.

Spinel CoCr_2O_4 (**O6**)

(Mikro)strukturalna karakterizacija

Termičkom razgradnjom smjese spojeva $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{Cr}(\text{terpy})_2][\text{CoCl}_4]_2$ (**18**) ili $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{Cr}(\text{terpy})_2][\text{CoCl}_4]_2$ (**19**) i prekursora $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ u omjeru 1:3 u peći pri temperaturi od 800°C i hlađenjem na sobnu temperaturu, dobiven je MMO spinelne strukture CoCr_2O_4 (**O6**). Brzina zagrijavanja/hlađenja bila je 5°C min^{-1} , a vrijeme grijanja na navedenoj temperaturi 12 sati. Kako bi se dobio jednofazni sustav optimizirana je temperatura žarenja, brzina zagrijavanja/hlađenja i vrijeme grijanja na određenoj temperaturi.

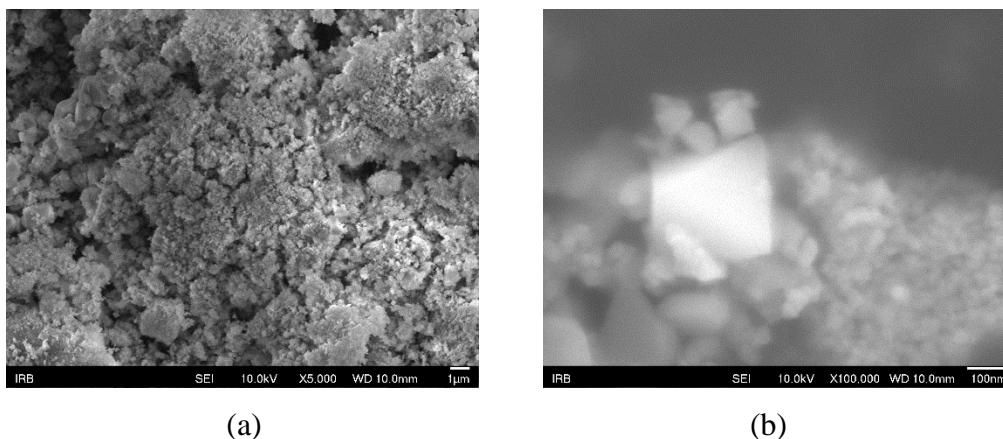
PXRD-analiza je pokazala da piroliza smjese odabranih kompleksa pri 800 °C rezultira stvaranjem čiste spinelne faze CoCr_2O_4 bez prisutnosti drugih faza (slika 121a).



Slika 121. (a) Grafički rezultat Rietveldovog utočnjavanja podataka prikupljenih pri sobnoj temperaturi za fazu CoCr_2O_4 (**O6**) dobivenu zagrijavanjem smjese oksalatnih spojeva pri 800 °C 12 sati te hlađenjem na sobnu temperaturu. Zelene okomite crte predstavljaju difrakcijske maksimume oksida CoCr_2O_4 (61612-ICSD). Eksperimentalni podaci prikazani su crvenom bojom, izračunati podaci plavom bojom, a razlika između izračunatih i eksperimentalnih podataka sivom; (b) Prikaz strukture $[\text{Co}^{\text{II}}]^{\text{tet}}[\text{Cr}_2^{\text{III}}]^{\text{okt}}\text{O}_4$; tetraedarski položaji okupirani su ionima Co^{2+} (zelene kuglice), oktaedarski položaji ionima Cr^{3+} (plave kuglice), a kisik je prikazan crvenim kuglicama.

Spoj **O6** kristalizira u kubičnoj $Fd\bar{3}m$ prostornoj grupi s jediničnom ćelijom $a = 8,335 \text{ \AA}$ i strukturom normalnog spinela u kojoj su svi tetraedarski položaji zauzeti ionima Co^{2+} , a oktaedarski s ionima Cr^{3+} . Uzevši u obzir ulazne omjere atoma iz sinteze i neutralnost naboja, u Rietveldovom utočnjavanju korišten je model uzet iz kristalografske baze podataka (61612-ICSD), s kojim je dobiven faktor slaganja eksperimentalnih i izračunatih podataka $R_{\text{wp}} = 9,28$, što je za podatke difrakcije u polikristalnom uzorku dobro. Teorijska formula spoja je $^{\text{tet}}[\text{Co}^{\text{II}}]^{\text{okt}}[\text{Cr}_2^{\text{III}}]\text{O}_4$ (slika 121b).

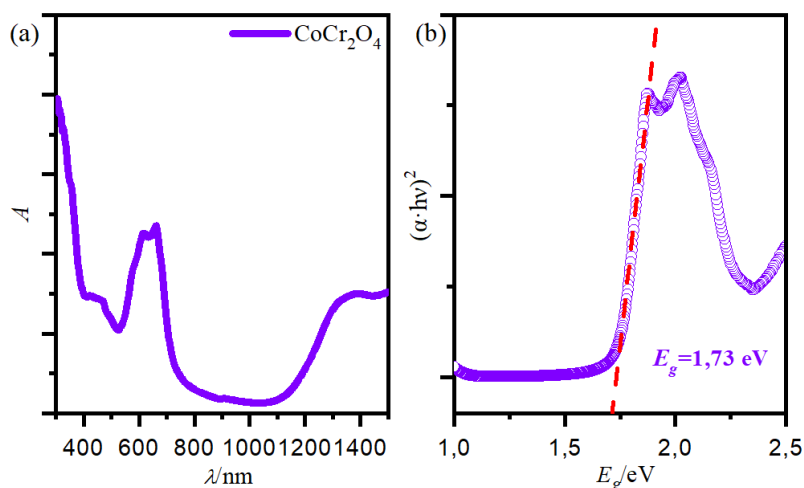
Skenirajućim elektronskim mikroskopom je utvrđeno da su kristalna zrna oksida **O6** priređenog pri opisanim uvjetima definiranih ploha, nepravilnog bipiramidalnog oblika. Raspon raspodjele veličine čestica je velik, između 40 nm i 400 nm (slika 122). EDX-analiza je pokazala da priređeni materijal sadrži elemente Co, Cr i O (slika D30).



Slika 122. SEM-slike oksida CoCr_2O_4 (**O6**) priređenog termičkom razgradnjom smjese oksalatnih kompleksa pri različitim povećanjima: (a) 5 000 puta i (b) 100 000 puta.

Energijski procijep i fotokatalitička aktivnost

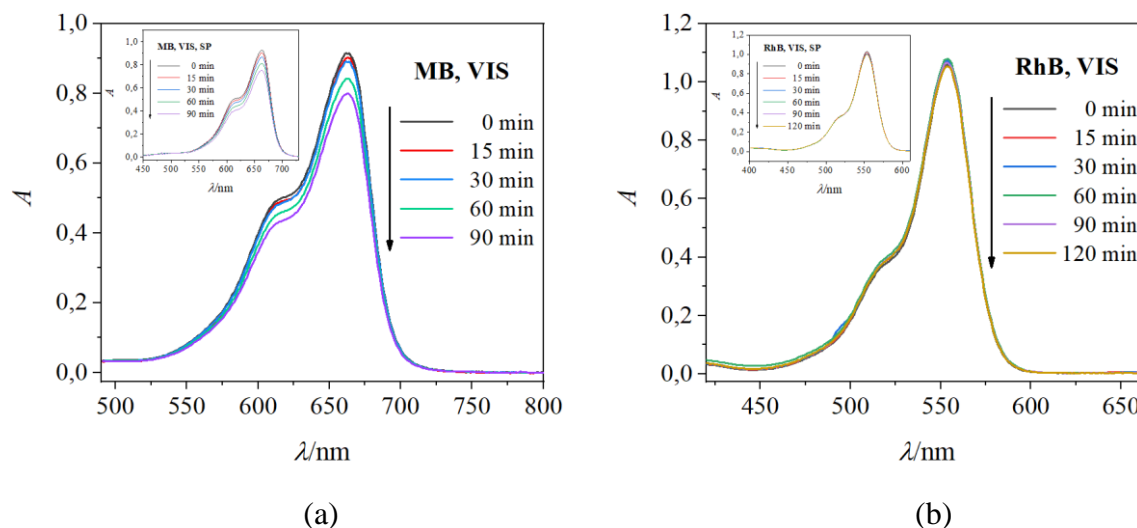
Oksidnom materijalu **O6** procijenjen je optički energijski procijep pomoću UV/Vis-spektrometra u čvrstom stanju (slika 123), te je njegova vrijednost direktnom metodom procijenjena na 1,73 eV. U literaturi su opisane različite metode sinteze CoCr_2O_4 kao što su reakcije u čvrstom stanju, sol-gel, solvotermalne, hidrotermalne, koprecipitacije, pirolize raspršivanjem, sonokemijske, mikrovalne i metode izgaranja.¹⁵⁷



Slika 123. (a) Kubelka–Munkov apsorpcijski spektar difuzne refleksije za oksid CoCr_2O_4 (**O6**); (b) procjena vrijednosti izravnog energijskog procijepa, E_g , ekstrapolacijom linearnog dijela krivulje na x-os.

Procijenjeno je da oksidi priređeni iz vodenih otopina nitratnih soli kobalta i kroma imaju energijski procijep 1,65 eV odnosno 1,74 eV,^{157, 158} te su istraživani kao fotokatalizatori u razgradnji otopine kationskog bojila BB41 (*engl.* Basic Blue 41) i Congo crvene boje pod

vidljivom odnosno sunčevim zračenjem. Ovaj se spinel također istražuje kao senzor za vlagu.¹⁵⁹ Zbog opaženih optičkih svojstava priređeni je oksid istražen kao fotokatalizator u razgradnji organskih bojila MB i RhB pod vidljivim zračenjem.⁶⁸ Pokazao je vrlo lošu fotokatalitičku aktivnost u razgradnji bojila RhB te nešto bolju u razgradnji MB (slika 124).^{68,73–75} U tablici 14 su navedeni postotci raspada bojila MB i RhB uz prisutnost katalizatora i slijepe probe uz pripadajući vremenski interval.

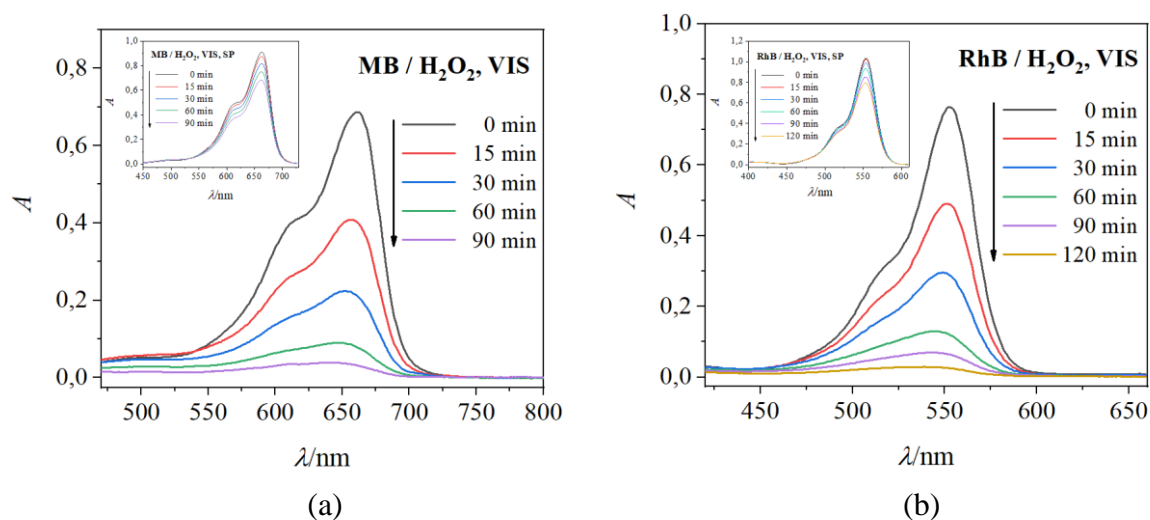


Slika 124. UV/Vis-spektri vodenih otopina bojila nakon izlaganja vidljivom zračenju u fotoreaktoru u različitim vremenskim intervalima: (a) MB u prisutnosti CoCr_2O_4 (**O6**); (b) RhB u prisutnosti CoCr_2O_4 (**O6**), s odgovarajućim slijepim probama (umetci).

Tablica 14. Postotci raspada vodenih otopina metilen plavog (MB) i rodamina B (RhB) pod vidljivom svjetlošću i u prisutnosti CoCr_2O_4 i/ili H_2O_2 , uz pripadajuće vrijeme ozračivanja.

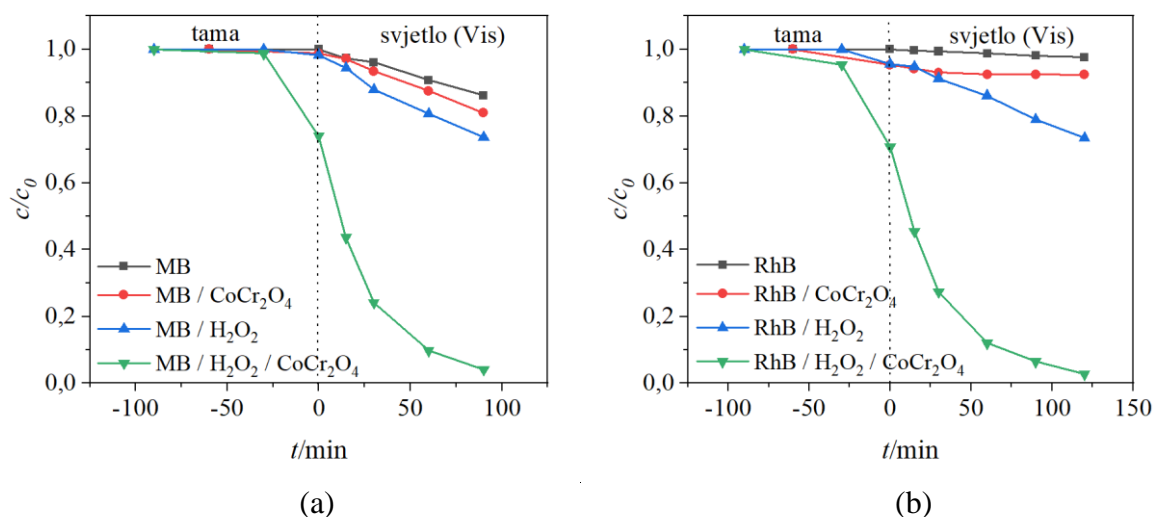
Vis-zračenje	Vrijeme ozračivanja/min	Raspad/%
MB	90	13,88
MB + CoCr_2O_4	90	19,03
MB + H_2O_2	90	26,38
MB + H_2O_2 + CoCr_2O_4	90	95,85
RhB	120	2,45
RhB + CoCr_2O_4	120	7,68
RhB + H_2O_2	120	26,55
RhB + H_2O_2 + CoCr_2O_4	120	97,32

Kako bi se pojačala fotokatalitička aktivnost ovog spinela stvaranjem dodatnih visoko reaktivnih hidroksilnih radikala te sprječavanjem rekombinacije šupljina i elektrona, provedena je razgradnja potpomognuta H_2O_2 (slika 125, tablica 14).



Slika 125. UV/Vis-spektri vodenih otopina bojila nakon izlaganja vidljivom zračenju u fotoreaktoru u različitim vremenskim intervalima: (a) MB u prisutnosti H_2O_2 i CoCr_2O_4 (**O6**); (b) RhB u prisutnosti H_2O_2 i CoCr_2O_4 (**O6**), s odgovarajućim slijepim probama (umetci).

Učinkovitost razgradnje MB i RhB boja u prisutnosti H_2O_2 izračunata je na temelju krivulja c/c_0 u odnosu na vrijeme ozračivanja, kao što je prikazano na slici 126. Učinkovitost razgradnje MB i RhB u prisutnost H_2O_2 i fotokatalizatora je 69,47 % za MB i 70,77 % za RhB.



Slika 126. Učinkovitost razgradnje bojila (a) MB i (b) RhB nakon izlaganja vidljivom zračenju uz prisutnosti fotokatalizatora **O6** i H_2O_2 .

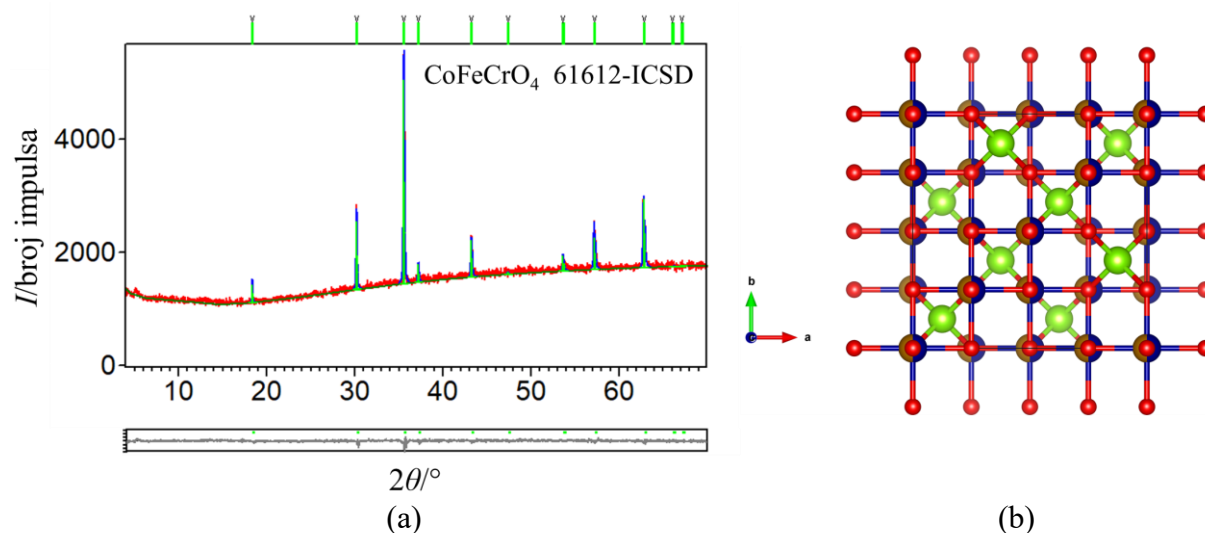
Oksid **O6** priređen modificiranom prekursorskom metodom pri $800\text{ }^\circ\text{C}$ pokazao je vrlo veliku fotokatalitičku aktivnost budući da je došlo do potpune degradacije bojila, već nakon 90 (MB) i 120 min (RhB) uz pomoć H_2O_2 , koji je poslužio kao sredstvo za hvatanje elektrona i

stvaranje dodatnih hidroksilnih radikala. Na dobra fotokatalitička svojstva utjecala je povoljna vrijednost energijskog procijepa, kristalna zrna nanometarske veličine (od 40 nm), kao i prisutnost iona kobalta koji je sklon oksido-redukcijskim procesima dovodeći do fotoinducirane heterogene fotokatalize.

Spinel CoFeCrO_4 (O7)

(Mikro)strukturna karakterizacija

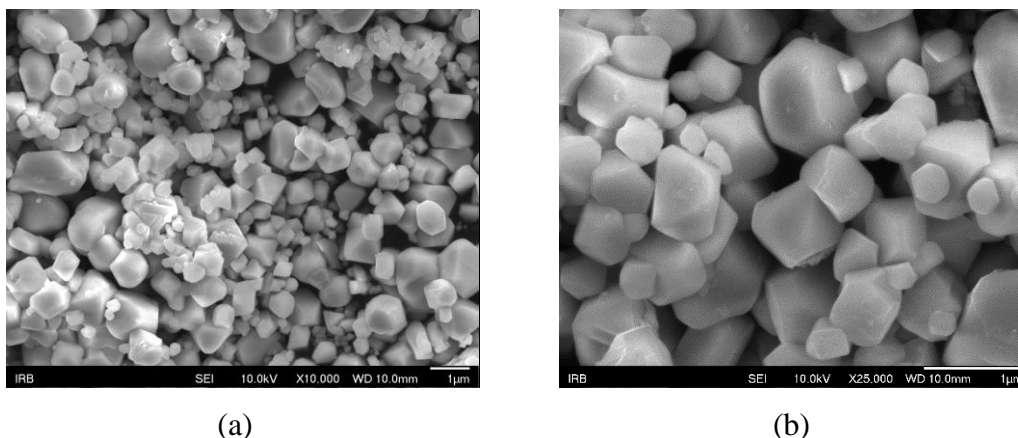
Termičkom razgradnjom smjese spojeva $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{Cr}(\text{terpy})_2][\text{CoCl}_4]_2$ (**18**) ili $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{Cr}(\text{terpy})_2][\text{CoCl}_4]_2$ (**19**) i građevnih blokova $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ u omjeru 1:1:2 u peći pri temperaturi od $1000\text{ }^\circ\text{C}$ i hlađenjem na sobnu temperaturu dobiven je oksid spinelne strukture CoFeCrO_4 (**O7**). Brzina zagrijavanja/hlađenja bila je $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, a vrijeme grijanja na navedenoj temperaturi 3 sata. Kako bi se dobio jednofazni sustav optimizirala se temperatura žarenja, brzina zagrijavanja/hlađenja i vrijeme grijanja na određenoj temperaturi. PXRD-analiza je pokazala da piroliza smjese odabranih kompleksa pri $1000\text{ }^\circ\text{C}$ rezultira stvaranjem čistog oksida spinelne strukture bez prisutnosti drugih faza (slika 127a).



Slika 127. (a) Grafički rezultat Rietveldovog utočnjavanja podataka prikupljenih pri sobnoj temperaturi za fazu CoFeCrO_4 (**O7**) dobivenu zagrijavanjem smjese oksalatnih spojeva pri $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 3 sata te hlađenjem na sobnu temperaturu. Zelene okomite crte predstavljaju difrakcijske maksimume oksida CoFeCrO_4 modificiranog iz baze (61612-ICSD) za ovaj uzorak. Eksperimentalni podaci prikazani su crvenom bojom, izračunati podaci plavom bojom; a razlika između izračunatih i eksperimentalnih podataka sivom. (b) Prikaz strukture $\text{tet}[\text{Co}^{\text{II}}]_{\text{okt}}[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}]\text{O}_4$; tetraedarski položaji okupirani ionima Co^{2+} (zelene kuglice), oktaedarski položaji okupirani s ionima Cr^{3+} (plave kuglice) i Fe^{3+} (smeđe kuglice) u omjeru 1:1, a kisik je prikazan crvenim kuglicama.

Spoj **O7** kristalizira u kubičnoj $Fd\bar{3}m$ prostornoj grupi s jediničnom ćelijom $a = 8,367 \text{ \AA}$ i strukturom normalnog spinela u kojoj su svi tetraedarski položaji zauzeti ionima Co^{2+} , dok su oktaedarski položaji zauzeti s Fe^{3+} i Cr^{3+} u omjeru 1:1. U Rietveldovom utočnjavanju korišten je model uzet iz kristalografske baze podataka (61612-ICSD), koji je prilagođen ovim podacima uzevši u obzir ulazne omjere atoma iz sinteze i neutralnost naboja, te je dobiven faktor slaganja eksperimentalnih i izračunatih podataka $R_{\text{wp}} = 4,47$, što je za podatke difrakcije u polikristalnom uzorku iznimno dobro. Teorijska formula spoja je $\text{tet}[\text{Co}^{\text{II}}]_{\text{okt}}[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}]\text{O}_4$ (slika 127b).

Skenirajućim elektronskim mikroskopom je utvrđeno da su kristalna zrna oksida **O7** priređenog pri opisanim uvjetima definiranih ploha, nepravilnog bipiramidalnog oblika. Raspodjela veličine čestice je velika, između 250 i 700 nm (slika 128) što je očekivano budući da je oksid **O7** priređen pri višim temperaturama. EDX-analiza je pokazala da priređeni materijal sadrži elemente Co, Cr Fe i O (slika D31).

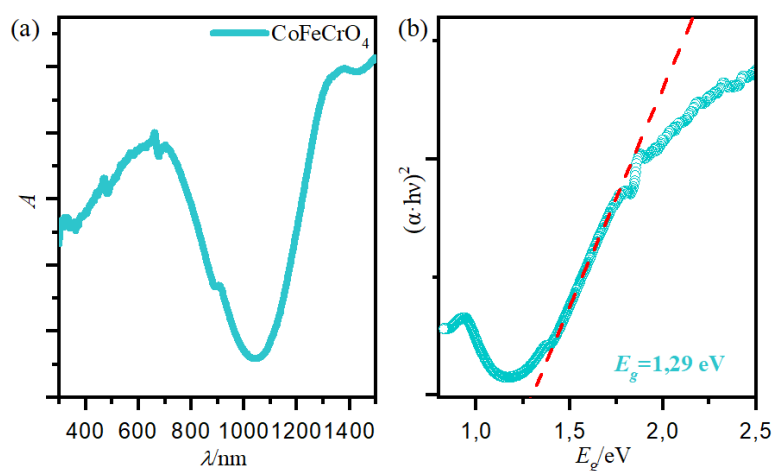


Slika 128. SEM-slike oksida CoFeCrO_4 (**O7**) priređenog termičkom razgradnjom smjese oksalatnih kompleksa ($1000 \text{ }^\circ\text{C}$) pri različitim povećanjima: (a) 10 000 puta i (b) 25 000 puta.

Energijski procijep i fotokatalitička aktivnost

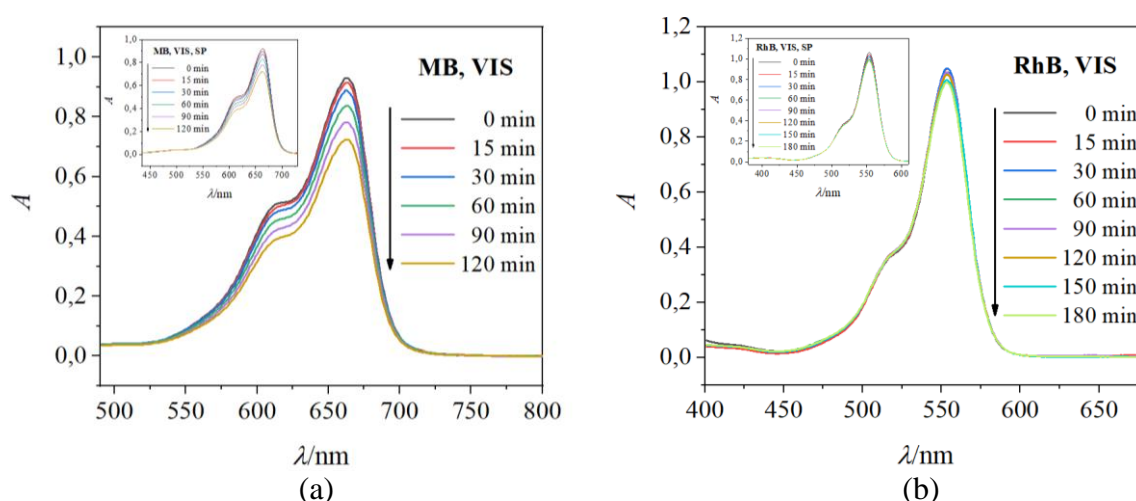
Oksid spinelne strukture CoFeCrO_4 je vrlo slabo istraživan te ne postoje podaci o njegovoj fotokatalitičkoj aktivnosti. Oksidu **O7** koji je priređen modificiranom prekursorskom metodom pri $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ procijenjen je energijski procijep koji iznosi $1,29 \text{ eV}$ (slika 129). Ta vrijednost je niža nego za oksid Co_2CrO_4 (**O3**), koji ima atome Co i na tetraedarskim i oktaedarskim položajima ($E_g = 1,45 \text{ eV}$) i CoCr_2O_4 (**O6**) kod kojeg su atomi Co samo u tetraedarskom položaju ($E_g = 1,73 \text{ eV}$). Najmanja vrijednost energijskog procijepa koja se uzima kao granična vrijednost za procjenu fotokatalitičkog potencijala oksida u vidljivom području ($420 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$) je oko $1,55 \text{ eV}$. Ali, treba imati na umu da je dobivena

vrijednost samo termodinamički zahtjev, ali ne i dovoljan uvjet za fotokatalitičku aktivnost.^{68,73–75}



Slika 129. (a) Kubelka–Munkov apsorpcijski spektar difuzne refleksije za oksid CoFeCrO_4 (O7); (b) procjena vrijednost izravnog energijskog procijepa, E_g , ekstrapolacijom linearnog dijela krivulje na apscisu.

Stoga je ipak priređeni oksid istražen kao fotokatalizator u razgradnji organskih bojila MB i RhB pod vidljivim zračenjem.⁶⁸ Spoj je pokazao vrlo lošu fotokatalitičku aktivnost; razgradnja MB je bila nešto bolja u odnosu na RhB (slika 130). Za pretpostaviti je da je veličina čestica utjecala na brzu rekombinaciju generiranih elektrona i šupljina.^{68,73–75} U tablici 15 su navedeni postotci raspada bojila MB i RhB uz prisutnost katalizatora i slijepe probe uz pripadajući vremenski interval.

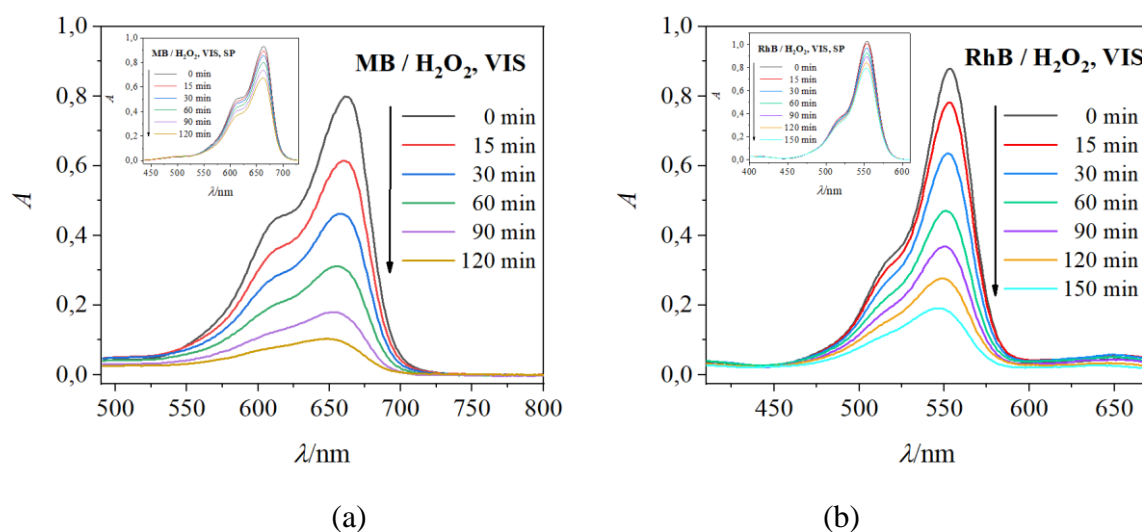


Slika 130. UV/Vis-spektri vodenih otopina bojila nakon izlaganja vidljivom zračenju u fotoreaktoru u različitim vremenskim intervalima: (a) MB u prisutnosti CoFeCrO_4 (O7); (b) RhB u prisutnosti CoFeCrO_4 (O7), s odgovarajućim slijepim probama (umetci).

Tablica 15. Postotci raspada vodenih otopina metilen plavog (MB) i rodamina B (RhB) pod vidljivom svjetlošću u prisutnosti CoFeCrO_4 i/ili H_2O_2 , uz pripadajuće vrijeme ozračivanja.

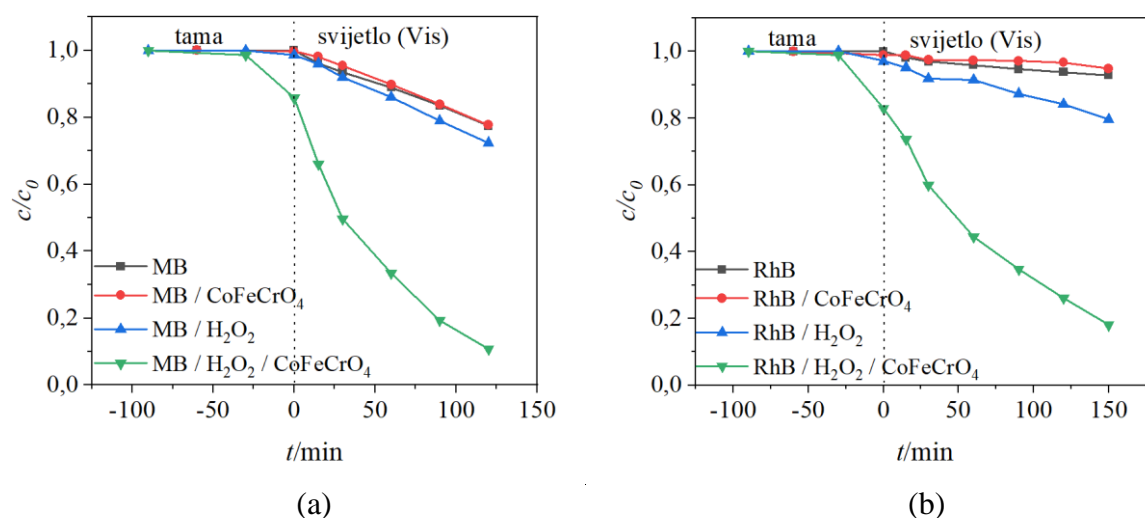
Vis-zračenje	Vrijeme ozračivanja/min	Raspad/%
MB	120	22,30
MB + CoFeCrO_4	120	22,65
MB + H_2O_2	120	27,61
MB + H_2O_2 + CoFeCrO_4	120	89,24
RhB	150	7,20
RhB + CoFeCrO_4	150	5,18
RhB + H_2O_2	150	20,43
RhB + H_2O_2 + CoFeCrO_4	150	82,00

Kako bi se pojačala fotokatalitička aktivnost ovog spinela stvaranjem dodatnih visoko reaktivnih hidroksilnih radikala te sprječavanjem rekombinacije šupljina i elektrona, provedena je razgradnja potpomognuta H_2O_2 (slika 131, tablica 15).⁷⁸



Slika 131. UV/Vis-spektri vodenih otopina bojila nakon izlaganja vidljivom zračenju u fotoreaktoru u različitim vremenskim intervalima: (a) MB u prisutnosti H_2O_2 i CoFeCrO_4 (O7); (b) RhB u prisutnosti H_2O_2 i CoFeCrO_4 (O7), s odgovarajućim slijepim probama (umetci).

Učinkovitost razgradnje MB i RhB boja u prisutnosti H_2O_2 izračunata je na temelju krivulja c/c_0 u odnosu na vrijeme ozračivanja, kao što je prikazano na slici 132. Učinkovitost razgradnje MB i RhB u prisutnosti H_2O_2 i fotokatalizatora je 61,63 % za MB i 61,57 % za RhB.



Slika 132. Učinkovitost razgradnje bojila (a) MB i (b) RhB nakon izlaganja vidljivom zračenju uz prisutnosti fotokatalizatora **O7** i H₂O₂.

Oksid **O7** je pokazao vrlo veliku fotokatalitičku aktivnost budući da je došlo do potpune degradacije bojila već nakon 120 (MB) i 150 min (RhB) uz asistenciju H₂O₂. I pored nepovoljne vrijednosti energije procijepa (1,29 eV) i velikih kristalnih zrna (do 700 nm), materijal se pokazao izvrsnim fotokatalizatorom u razgradnji organskih bojila, što se može pripisati sastavu istraživanog oksida. Čak dva metalna iona prisutna u oksidu, kobalt i željezo, su skloni oksidacijsko-redukcijskim procesima, te njihovom reakcijom s H₂O₂ na površini materijala dolazi do nastajanja dodatnih hidroksilnih radikala.

Najbolja fotokatalitička svojstva od svih pripremljenih i istraživanih oksida tijekom izrade ove disertacije imao je oksid CoCr₂O₄ (**O6**), potvrđujući da mnogi čimbenici/parametri kao što su vrijednost energijskog procijepa, kristalna struktura, sastav, kristalnost i veličina čestica utječu na razdvajanje naboja, pokretljivost i životni vijek fotogeneriranih elektrona i šupljina odnosno na fotokatalitičku aktivnost. Nadalje, modificirana se prekursorska metoda odnosno termička razgradnja smjese odabranih (oksalatnih) kompleksa pomiješanih u odgovarajućem omjeru, pokazala vrlo uspješnom za pripremu jednofaznih spinelnih oksida s potencijalnom primjenom kao fotokatalizatora za uklanjanje organskih spojeva iz otpadnih voda u prisutnosti H₂O₂ pod sunčevom svjetlošću.

§ 5. ZAKLJUČAK

U sklopu ove doktorske disertacije priređeni su novi homo- i heterometalni spojevi korištenjem građevnih blokova tris(oksalato)kromata(III) i tris(oksalato)ferata(III) koji sadrže templatne dimetiletil- odnosno dietilmetil-amonijeve katione, te su im istražena njihova strukturalna i spektroskopska svojstva. Odabranim spojevima s ugrađenim alkil-supstituiranim kationima su ispitana magnetska odnosno električna svojstva. Neki od novopriređenih heterometalnih kompleksa poslužili su kao molekularni prekursori za pripremu jednofaznih MMO-a termičkom razgradnjom u jednom koraku, kojima su se potom istražila (mikro)strukturalna, optička te fotokatalitička svojstva u razgradnji organskih bojila, a odabranima magnetska odnosno električna svojstva.

Kako bi se sintetizirali novi heteropolinuklearni oksalatni spojevi s nositeljima protona, pripravljena su četiri nova anionska građevna bloka, $[M(C_2O_4)_3]^{3-}$ [$M = Cr^{3+}$ (**P1** i **P2**) i Fe^{3+} (**P3** i **P4**)] s kationima $(CH_3)_2(C_2H_5)NH^+$ odnosno $(CH_3)(C_2H_5)_2NH^+$. Okarakterizirani su UV/Vis- i IR-spektroskopijom da bi se utvrdila koordinacija metalnih centara te prisutnost oksalatnih liganada i alkil-supstituiranih kationa. Ovi građevni blokovi su se koristili kao ligandi u reakcijama s jednostavnim solima prijelaznih metala Cu^{2+} , Mn^{2+} i Co^{2+} , uz dodatak, po potrebi, *N*-donorskih liganada.

Većina je opisanih spojeva pripravljena metodom nadslojavanja, tj. sporom tekućinskom difuzijom u viali i epruveti, osim u slučaju spojeva **1** i **2** koji su priređeni mehanokemijski reakcijom građevnog bloka $(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ i *N,N*-dimetiletilamina odnosno *N,N*-dietilmetilamina uz dodatak malo vode. Iz vodene otopine koja sadrži isti građevni blok i jednostavnu sol mangana(II) uz dodatak *N,N*-dietilmetilamina nastao je spoj **3**, dok su spojevi **7** i **8** nastali raspadom spoja **6** u hladnjaku.

Oksidi spinelne strukture **O1**, **O2** i **O3** priređeni su termičkom razgradnjom odabranih heterometalnih spojeva u peći pri nižim temperaturama (450–700 °C) i uz kraće vrijeme zagrijavanja (1–3 sata) u odnosu na standardne postupke pripreve. Nadalje, oksidi **O4–O7**, također spineli, dobiveni su termičkom razgradnjom u peći smjese dvaju (12 sati pri 800 °C) ili triju (3 sata pri 1000 °C) oksalatnih kompleksa pomiješanih u odgovarajućem omjeru.

Tijekom izrade ove disertacije istražena su dvadeset i tri nova spoja s ugrađenim alkil-supstituiranim kationima i sedam oksida spinelne strukture. Pripravljeno je i okarakterizirano deset novih homometalnih spojeva različite nuklearnosti i dimenzionalnosti:

- sedam koji sadrže jednu (**1**, **2**, **3**, **4**, **5** i **7**) ili više mononuklearnih jedinki kroma(III) (**15**)
- dva koja sadrže dvije mononuklearne jedinke željeza(III) (**21** i **22**)
- jedan 1D koordinacijski polimer mangana(II) (**11**).

Također je istraženo trinaest heterometalnih spojeva različitog strukturnog uređenja:

- dva $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}]$ s mononuklearnim jedinkama (**18** i **19**)
- jedan $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}]$ s mononuklearnim jedinkama (**24**)
- jedan $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}]$ s mononuklearnim jedinkama (**23**)
- dva $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}]$ s heterodinuklearnim jedinkama (**8**, **16**)
- dva $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}]$ s heterotrinuklearnim jedinkama (**12**, **13**)
- jedan 1D $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}]$ koordinacijski polimer (**14**)
- jedan $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}]$ koji sadrži 1D koordinacijski polimer kobalta(II) i mononuklearnu jedinku kroma(III) (**20**)
- tri 2D $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}]$ koordinacijska polimera (**6**, **9** i **10**).

Na strukturnu raznolikost priređenih spojeva utjecali su različiti uvjeti i načini sinteze što uključuje:

- upotrebu građevnog bloka koji sadrži krom(III) ili željezo(III)
- templatni kation građevnog bloka $\{[\text{A}]_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{A} = \text{NH}_4^+$, $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}^+$ ili $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}^+$
- odabir metode sinteze: tekućinska difuzija, sinteza u čaši ili mehanokemijska
- prisustvo *N*-donorskih liganada u reakcijskoj smjesi
- stehiometrijski omjer polaznih reaktanata
- kation i anion jednostavne soli, $\text{MX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [$\text{M} = \text{Cu}^{2+}$, Mn^{2+} , Co^{2+} ; $\text{X} = \text{Cl}^-$, NO_3^-]
- uvjeti svjetla ili tame na reakcijsku smjesu koja sadrži željezo(III).

Infracrveni spektri su snimljeni za sve kompleksne spojeve kao prva metoda karakterizacije kojom je potvrđena prisutnost alkil-supstituiranih kationa i oksalatnog liganda. Također je bilo moguće razlikovati vrpce koje potječu od vibracija nesimetričnog i simetričnog istezanja

koordinirane odnosno nekoordinirane CO skupine oksalatnog liganda ukazujući na njezine različite načine vezanja odnosno premošćivanja.

Kristalne strukture određene su svim opisanim kompleksima. Budući da su svi spojevi s alkil-amonijevim kationima kristalizirali kada je reakcijska smjesa ishlapila do suha, nastali kristali su bili vrlo mali pa je kvaliteta prikupljenih podataka za neke spojeve bila lošija. Rendgenska difrakcija u polikristalnom uzorku učinjena je za odabrane spojeve (**1**, **2**, **3**, **4**, **5**, **6**, **7**, **9**, **10**, **12**, **13**, **18** i **19**) kako bi se utvrdila čistoća uzoraka za daljnja istraživanja, te i za sve produkte dobivene termičkom razgradnjom molekulskih (oksalatnih) prekursora, kako bi se identificirale faze, odredila čistoća i kristaliničnost.

Termičkom analizom istražena je stabilnost i razgradnja metalnih kompleksa (**6**, **9**, **12**, **13**, **18** i **19**) tijekom grijanja, koji su potom detaljno istraživani kao molekulski prekursori.

Reakcijom građevnih blokova kroma(III), **P1** i **P2**, i soli mangana(II), bez prisutnosti *N*-donorskih liganada, priređeni su 2D $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}]$ koordinacijski polimeri **6**, **9** i **10**. Za pripremu izostrukturalnih spojeva **6** i **9** korištena je kloridna sol mangana(II), a omjer reaktanata bio je 1:1, dok je spoj **10** priređen iz nitratne soli istog metala omjerom reaktanata 1:2. Stajanjem spoja **6** u hladnjaku dolazi do njegovog raspada te nastaju heterodinuklearni spoj **8** i mononuklearni spoj kroma(III) **7**. Spoj **7** vrlo je sličan mononuklearnim spojevima **4** i **5** koji su priređeni nadslojavanjem **P1** ili **P2** s kloridnom soli bakra(II) u omjeru 1:1. Reakcijama građevnih blokova željeza(III), **P3** i **P4**, bez korištenja *N*-donorskih liganada nisu nastali heterometalni koordinacijski polimeri. Nastao je homometalni 1D koordinacijski polimer mangana(II) s ugrađenim dimetiletil-amonijevim kationom što sugerira da je došlo do potpune razgradnje prekursora željeza(III), a oslobođene oksalatne skupine su se koordinirale na ione Mn^{2+} .

Istovremeno postojanje alkil-amonijevih kationa i *N*-donorskih liganada u reakcijskoj smjesi značajno su utjecale na strukturno uređenje produkata; najvišu strukturnu uređenost pokazuju spojevi priređeni bez prisutnosti *N*-donorskih liganada. Tijekom sinteze spojeva iz građevnih blokova kroma(III) (**P1** i **P2**) u prisutnosti 2,2'-bipiridina i kloridne soli mangana(II) u omjeru 1:2:2 dobiveni su trinuklearni spojevi **12** i **13**. Ovi spojevi dobiveni su u boljem iskorištenju nego 1D koordinacijski polimer **14** priređen omjerom 1:1:1 istih reaktanata. Tijekom njegove kristalizacije došlo je do djelomične razgradnje početnog građevnog bloka, otpustila se jedna oksalatna skupina, a na krom(III) se koordinirala molekula bipiridina.

Do razgradnje građevnih blokova kroma(III) (**P1** i **P2**) ne dolazi u prisutnosti nešto većeg *N*-donorskog liganda, 1,10-fenantrolina, ali su zbog toga iskristalizirali spojevi bez strukturne dimenzionalnosti. Korištenjem nitratne soli mangana(II) u omjeru 1:1:2 nastaje homometalni spoj kroma(III) **15** s mononuklearnim jedinkama i $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}^+$, a s kloridnom soli mangana(II) u omjeru 1:2:2 heterodinuklearni spoj **16** s ugrađenim kationom $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}^+$. Tijekom pripreme ovih spojeva vidljiv je utjecaj omjera reaktanata, kationa prekursora te aniona jednostavnih soli na njihovu konačnu nuklearnost.

U sintezi građevnog bloka kroma(III) s kloridnim solima kobalta(II) i u prisutnosti velikog tridentatnog liganda 2,2';6',2"-terpiridina u omjeru 1:2:1 došlo je do potpunog raspada građevnog bloka. Nastaju heterometalni izostrukturalni spojevi **18** i **19** s mononuklearnim jedinkama, koji imaju ugrađene katione građevnog bloka, ali bez koordiniranog oksalatnog liganda. U istoj sintezi nastaje i homometalni spoj kroma(III) **17** s mononuklearnim jedinkama koji nema ugrađene alkil-supstituirane katione, ali za razliku od spojeva **18** i **19** ima oksalatne ligande. Vjerojatno zbog steričkih smetnji, templatni kation prekursora, tridentatni *N*-donorski ligand te oksalatni ligand ne mogu se istovremeno ugraditi u strukturu spoja. U sintezi istog prekursora i liganda s nitratnom soli kobalta(II) nastaje 1D koordinacijski polimer **20**, u kojem su kobaltni centri premošteni oksalatnim skupinama, a dvije molekule terpiridina su koordinirane na krom(III).

Upotrebom građevnih blokova željeza(III), **P3** i **P4**, u prisutnosti didentatnog liganda 2,2'-bipiridina i kloridne soli mangana(II) u tami dobiveni su homometalni spojevi željeza(III) s mononuklearnim jedinkama **21** i **22**. U ovoj sintezi nije došlo do raspada građevnih blokova, ali njihova uloga nije ispunjena tj. nije nastao heteropolinuklearni spoj. U sintezi s kloridnom soli kobalta došlo je do potpunog raspada građevnog bloka te nastanka heterometalnog spoja **24** s mononuklearnim jedinkama i ugrađenim dietilmetil-amonijevim kationom, ali bez oksalatnog liganda. U prisutnosti nešto većeg *N*-donorskog liganda 1,10-fenantrolina i kloridne soli mangana(II) nastao je spoj **23**, koji sadrži $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}^+$, ali ne i oksalatnu skupinu. Kako je ovaj spoj sintetiziran na svjetlu, došlo je do fotoredukcije iona željeza(III) tijekom sinteze. U sintezama ovih građevnih blokova u prisustvu liganda 2,2';6',2"-terpiridina nisu nastali monokristali niti jednog spoja.

Heterometalnim sustavima **6**, **9**, **18** i **19** ispitana su magnetska svojstva. Spojevi **6** i **9** pokazuju fazni prijelaz pri 4,45 K koji je posljedica (i) feromagnetske interakcije između iona Mn^{2+} i Cr^{3+} premoštenih bis(didentatnom) oksalatnom skupinom; (ii) antiferomagnetske

interakcije feromagnetskih lanaca preko didentatno-monodentatnih oksalatnih mostova; (iii) interakcije nastalih antiferomagnetskih ravnina. Magnetska svojstva spojeva **18** i **19** u skladu su s prisutnim nezavisnim magnetskim ionima – jednim ionom Cr^{3+} ($S = 3/2$) i dva visokospinska iona Co^{2+} ($S = 3/2$).

Električna svojstva odabranih spojeva (**4**, **5**, **6**, **7**, **9**, **12**, **13**, **18**, **19**) istraživana su impedancijskom spektroskopijom. 2D spojevi **6** i **9** zbog ugrađenih alkil-supstituiranih kationa i strukturnog uređenja pokazuju vrlo veliku protonsku provodnost, $1,60 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ pri 90 % RH (**6**) i $9,6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ pri 94 % RH (**9**), te dugotrajnu stabilnost u uvjetima vlage što ih čini potencijalnim materijalima za senzore za vlagu. Heterotrinuklearnim spojevima **12** i **13** također je istražena vodljivost i mehanizam prijenosa protona pri različitim vrijednostima relativne vlažnosti i različitim temperaturama. Ovi spojevi pokazuju povećanje provodnosti za 4 odnosno 3 reda veličine s povećanjem vlažnosti: $9,90 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ pri 95 % RH (**12**) i $2,3 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ pri 95 % RH (**13**). Mononuklearni spojevi **18** i **19** pokazuju povećanje provodnosti s porastom vlažnosti za čak 4 odnosno 5 redova veličine, nešto su manje stabilni od prethodnih spojeva pri visokim vlažnostima i pokazuju provodnost od $1,1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ pri 89 % RH (**18**) odnosno $7,8 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ pri 98 % RH (**19**). Homometalni spojevi kroma(III) **4**, **5** i **7** pokazuju relativno visoku provodnost od $1,47 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ pri 93 % RH (**4**), $1,57 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ pri 93 % RH (**5**) i $4,4 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ pri 93 % RH (**7**).

Svim oksidima pripremljenim prekursorskom metodom detaljno su istražena (mikro)strukturna i optička svojstva. Pri optimiziranim uvjetima priređene su čiste faze koje su izgrađene uglavnom od čestica nanometarskih veličina. Procijenjene vrijednosti energija procijepa ukazale su da su ovi oksidi prikladni za ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti pod vidljivim zračenjem, koja je istražena u razgradnji organskih bojila MB i RhB bez i uz dodatak H_2O_2 . Svi oksidi su pokazali slabu do umjereno slabu fotokatalitičku aktivnost koja je poboljšana dodatkom H_2O_2 ; oksidi **O1**, **O2**, **O4** i **O5** su pokazali umjereno poboljšanje od 10 do 33 %, dok su oksidi **O3**, **O6** i **O7** pokazali znatno poboljšanje fotokatalitičke učinkovitosti do čak 71 % u odnosu na slijepe probe. Može se pretpostaviti da su za njihovu bolju fotokatalitičku aktivnost zaslužni prisutni ioni kobalta(II/III) i željeza(II/III) budući da njihovom reakcijom s vodikovim peroksidom na površini materijala dolazi do nastajanja dodatnih hidrosilnih radikala. Električna svojstva istražena za okside **O1**, **O2**, **O3** i **O4** potvrdila su njihova poluvodička svojstva. Nadalje, oksidu **O3** detaljno su istražena

magnetska svojstva; veliki porast magnetizacije tijekom hlađenja ispod 95 K ukazuje na magnetski fazni prijelaz koji je karakterističan za ferimagnetski uređene spinele s magnetskim ionima. Također su izmjerene petlje histereze pri različitim stabilnim temperaturama iz čega se zaključila raspodjela i spinska stanja kationa na tetraedarskim i oktaedarskim položajima.

Istraživanja provedena u sklopu ovog doktorskog rada daju značajan doprinos sintezi novih homo- i heterometalnih kompleksnih spojeva različite nuklearnosti i dimenzionalnosti te razumijevanju ovisnosti njihovih magnetskih i električnih svojstava o strukturnim značajkama. Neki od priređenih spojeva pokazali su rast protonske vodljivosti za čak šest redova veličine s povećanjem relativne vlažnosti, što ukazuje na njihovu potencijalnu primjenu kao senzorskih materijala na vanjske podražaje, u ovom slučaju molekule vode. Priprava MMO-a termičkom razgradnjom molekulskih prekursora predstavlja značajan doprinos rastućoj potrebi za funkcionalnim višekomponentnim materijalima. Fotokatalitička istraživanja provedena tijekom ovih istraživanja potvrdila su veliki potencijal priređenih oksida spinelne strukture kao fotokatalizatora za uklanjanje organskih spojeva iz otpadnih voda pod sunčevom svjetlošću uz prisutnost vodikovog peroksida.

§ 6. LITERATURNI IZVORI

1. G. M. Espallargas i E. Coronado, *Chem. Soc. Rev.* **47** (2018) 533–557.
2. M. Clemente-León, E. Coronado, C. Martí-Gastaldoz i F. M. Romero, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 473–497.
3. L. Kanižaj, D. Barišić, F. Torić, D. Pajić, K. Molčanov, A. Šantić, I. Lončarić i M. Jurić, *Inorg. Chem.* **59** (2020) 18078–18089.
4. D.-W. Lim i H. Kitagawa, *Chem. Rev.* **120** (2020) 8416–8467.
5. X.-X. Xie, Y.-C. Yang, B.-H. Dou, Z.-F. Li, G. Li, *Coord. Chem. Rev.* **404** (2020) 213100.
6. S. Deka, *Dalton Trans.* **52** (2023) 839–856.
7. M. Nasrollahzadeh, M. Sajjadi, S. Iravani i R.S. Varma, *J. Hazard Mater.* **401** (2021) 123401.
8. H. Lu, D. S. Wright i S. D. Pike, *Chem. Commun.* **56** (2020) 854–871.
9. V. F. Yusuf, N. I. Malek i S. K. Kailasa, *ACS Omega* **7** (2022) 44507–44531.
10. G. Chakraborty, I. H. Park, R. Medishetty i J. J. Vittal, *Chem. Rev.* **121** (2021) 3751–3891.
11. M. Shahnawaz Khan, Yixiang Li, Dong-Sheng Li, Jianbei Qiu, Xuhui Xu i Hui Ying Yang, *Nanoscale Adv.* **5** (2023) 6318–6348.
12. C. Li, H. Zhang, M. Liu, F. F. Lang, J. Pang i X.-H. Bu, *Ind. Chem. Mater.* **1** (2023) 9–38.
13. A. E. Thorarinsdottir i T. D. Harris, *Chem. Rev.* **120** (2020) 8716–8789.
14. Q. Wang i D. Astruc, *Chem. Rev.* **120** (2020) 1438–1511.
15. A. Kirchon, L. Feng, H. F. Drake, E. A. Josepha i H. C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **47** (2018) 8611–8638.
16. C. E. S. Ferreira, S. S. Balula i L. Cunha-Silva, *Compounds* **4** (2024) 315–337.
17. A. Świtlicka-Olszewska, B. Machura, J. Mroziński, B. Kalińska, R. Kruszynskic i M. Penkala, *New J. Chem.* **38** (2014) 1611–1626.
18. M. Hernández-Molina, P. A. Lorenzo-Luisb i C. Ruiz-Pérez, *CrystEngComm* **16** (2001) 1–4.

19. L. Kanižaj, L. Androš Dubraja, F. Torić, D. Pajić, K. Molčanov, E. Wenger i M. Jurić, *Inorg. Chem. Front.* **6** (2019) 3327–3335.
20. L. Molčanov, P. Šenjug, D. Barišić, D. Pajić, K. Molčanov i M. Jurić, *Dalton Trans.* **51** (2022) 16292–16306.
21. E. Pardo, C. Train, G. Gontard, K. Boubekeur, O. Fabelo, H. Liu, B. Dkhil, F. Lloret, K. Nakagawa, H. Tokoro, S. I. Ohkoshi i M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 15328–15331.
22. C. Maxim, S. Ferlay, H. Tokoro, S.-I. Ohkoshi i C. Train, *Chem. Commun.* **50** (2014) 5629–5632.
23. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot i S. C. Ward, *Acta Crystallogr.* **72** (2016) 171–179.
24. L. Kanižaj, K. Molčanov, L. Androš Dubraja, T. Klaser i M. Jurić, *Polyhedron* **211** (2022) 115556.
25. L. Kanižaj, K. Molčanov, F. Torić, D. Pajić, I. Lončarić, A. Šantić i M. Jurić, *Dalton Trans.* **48** (2019) 7891–7898.
26. L. Kanižaj, P. Šenjug, D. Pajić, L. Pavić, K. Molčanov i M. Jurić, *Materials* **13** (2020) 5341.
27. L. Androš Dubraja, M. Jurić, F. Torić i D. Pajić, *Dalton Trans.* **46** (2017) 11748–11756.
28. G. Marinescu, M. Andruh, F. Lloret i M. Julve, *Coord. Chem. Rev.* **255** (2011) 161–185.
29. C. Maxim, S. Ferlay i C. Train, *C. R Chimie* **22** (2019) 534–540.
30. H. I. Buvailo, O. V. Desiatkina, V. G. Makhankova, V. N. Kokozay, K. V. Domasevitch, I. V. Omelchenko i V. V. Dyakonenko, *J. Solid State Chem.* **270** (2019) 563–568.
31. A. O. Beznischenko, V. G. Makhankova, V. N. Kokozay, R. I. Zubatyuk i O. V. Shishkin, *Inorg. Chem. Commun.* **10** (2007) 1325–1329.
32. K. Biradha, A. Goswami, R. Moi i S. Saha, *Dalton Trans.* **50** (2021) 50, 10655–10673.
33. J. Su, W. He, X. M. Li, L. Sun, H. Y. Wang, Y. Q. Lan, M. Ding i J. L. Zuo, *Matter* **2** (2020) 711–722.
34. D.-W. Lim, M. Sadakiyo i H. Kitagawa, *Chem. Sci.* **10** (2019) 16–33.
35. D.-W. Lim i H. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.* **50** (2021) 6349–6368.

36. Y. Ye, L. Gong, S. Xiang, Z. Zhang i B. Chen, *Adv. Mater.* **32** (2020) 1907090.
37. K.-i. Otake i H. Kitagawa, *Small* **17** (2021) 2006189.
38. X. Meng, H.-N. Wang, S.-Y. Song i H.-J. Zhang; *Chem. Soc. Rev.* **46**(2017) 464–480.
39. E. Burzuri, M. J. Martínez-Pérez, C. Martí-Gastaldo, M. Evangelisti, S. Mañas-Valero, E. Coronado, J. I. Martínez, J. R. Galán-Mascaros i F. Luis, *Chem. Sci.* **14** (2023) 3899–3906.
40. M. Clemente-León, E. Coronado, M. López-Jordà, J. C. Waerenborgh, C. Desplanches, H. Wang, J.-F. Letard, A. Hauser i A. Tissot, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 8655–8667.
41. M. Clemente-León, E. Coronado i M. López-Jordà, *Dalton Trans.* **42** (2013) **42**, 5100–5110.
42. A. Alberola, E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. Giménez-Saiz i C. J. Gómez-García, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 10774–10775.
43. E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, E. Martínez-Ferrero i S. van Smaalen, *Inorg. Chem.* **43** (2004) 4808-4810.
44. M. Sadakiyo, H. Ōkawa, A. Shigematsu, M. Ohba, T. Yamada i H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 5472–5475.
45. M. Sadakiyo, T. Yamada i H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 11050–11053.
46. H. Ōkawa, M. Sadakiyo, T. Yamada, M. Maesato, M. Ohba i H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 2256–2262.
47. H. Ōkawa, K. Shigematsu, M. Sadakiyo, T. Miyagawa, K. Yoneda, M. Ohba i H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 13516–13522.
48. M. Sadakiyo, T. Yamada i H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 9906–9907.
49. M. Sadakiyo, T. Yamada, K. Honda, H. Matsui i H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **136** (2014) 7701–7707.
50. M. Sadakiyo, T. Yamada i H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **136** (2014) 13166–13169.
51. M. Mon, J. Vallejo, J. Pasán, O. Fabelo, C. Train, M. Verdaguer, S. Ohkoshi, H. Tokoro, K. Nakagawa i E. Pardo, *Dalton Trans.* **46** (2017) 15130–15137.

- 52 S. S. Nagarkar, S. M. Unni, A. Sharma, S. Kurungot i S. K. Ghosh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** (2014) 2638–2642.
- 53 S. Tominaka, F. Coudert, T. D. Dao, T. Nagao i A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015) 6428–6431.
- 54 T. Yamada, M. Sadakiyo i H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **9** (2009) 3144–3145.
- 55 S. Burazer, K. Molčano, A. Šantić, T. Klase, E. Wenger, D. Pajić, Z. Jagličić, J. Popović i M. Jurić, *Materials* **14** (2021) 5543
- 56 A. Lozančić, S. Burazer, S. Renka, K. Molčanov, L. Molčanov i M. Jurić, *CrystEngComm* **26** (2024) 1892–1901.
- 57 S.-D. Zhu, L. Dong, J.-J. Hu, H.-R. Wen, Y.-B. Lu, W.-H. Deng, C.-M. Liu, S.-J. Liu, G. Xu i Z.-H. Fu, *J. Mater. Chem. C* **9** (2021) 481–488.
58. Q. Zhao, Z. Yan, C. Chen i Jun Chen; *Chem. Rev.* **117** (2017) 10121–10211.
59. C. Yuan, H. B. Wu, Y. Xie i X. W. Lou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** (2014) 1488–1504.
60. M. S. Chavali i M. P. Nikolova, *SN Appl. Sci.* **1** (2019) 607.
61. W. Rongming i W. Jian, 5 - Structure and Basic Properties of Ternary Metal Oxides and Their Prospects for Application in Supercapacitors, Editor(s): D. P. Dubal, P. Gomez-Romero, In *Metal Oxides, Metal Oxides in Supercapacitors*, Elsevier, 2017, 99–132.
62. D. Diaz-Anichtchenko, R. Turnbull, E. Bandiello, S. Anzellini i D. Errandonea, *Crystals* **10** (2020) 910.
63. M. Johansson i P. Lemmens, *J. Phys.: Condens. Matter* **20** (2008) 264001.
64. S. S. Hashim, M. R. Somalu, K. S. Loh, S. Liu, W. Zhou i J. Sunarso, *Int. J. Hydrogen Energy.* **43** (2018) 15281–15305.
65. P. Sharma, M. Minakshi, J. Whale, A. Jean-Fulcrand i G. Garnweitner, *Nanomaterials* **11** (2021) 580.
66. R. J. Hill, J. R. Craig i G. V. Gibbs, Systematics of the spinel structure type, *Phys. Chem. Miner.* **4** (1979) 317–339.
67. V. Tsurkan, H.-A. Krug von Nidda, J. Deisenhofer, P. Lunkenheimer i A. Loidl, On the complexity of spinels: magnetic, electronic, and polar ground states, *Phys. Rep.* **926** (2021) 1–86.
68. A. Kudo i Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **38** (2009) 253–278.

69. S. Y. Tee, K.Y. Win, W.S. Teo, L. D. Koh, S. Liu, C.P. Teng i M. Y. Han, *Adv. Sci.* **4** (2017) 1600337.
70. D. Kong, Y. Zheng, M. Kobielusz, Y. Wang, Z. Bai, W. Macyk, X. Wang i J. Tang, *Mater. Today* **21** (2018) 897–924.
71. Z. Z. Vasiljevic, M. P. Dojcinovic, J. D. Vujancevic, I. Jankovic-Castvan M. Ognjanovic, N. B. Tadic, S. Stojadinovic, G. O. Brankovic i M. V. Nikolic, *R. Soc. Open Sci.* **7** (2020) 200708.
72. A. Ajmal, I. Majeed, R. N. Malik, H. Idriss i M. A. Nadeem, *RSC Adv.* **4** (2014) 37003–37026.
73. S. Chandrasekaran, C. Bowen, P. Zhang, Z. Li, Q. Yuan, X. Ren i L. Deng, *J. Mater. Chem. A* **6** (2018) 11078–11104.
74. M. Khatun, P. Mitra i S. Mukherjee, *Hybrid Advances* **4** (2023) 100079.
75. K. Bano, S. K. Mittal, P. P. Singh i S. Kaushal, *Nanoscale Adv.* **3** (2021) 6446–6458.
76. M. Waimbo, G. Anduwana, O. Renagi, S. Badhula, K. Michael, J. Park, S. Velusamya i, Y. S. Kim, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* **204** (2020) 111781.
77. S. F. Resendea, R. Augustia, G. M. de Limaa, R. L. Gouveiaa, B. S. Oliveiraa, K. Krambrockb, G. O. Siqueirac i F. V. de Andraderc, *J. Environ. Chem. Eng.* **7** (2019) 103065.
78. K. Tantubay, P. Das i M. Baskey (Sen), *Environ. Sci. Pollut. Res.* **29** (2022) 17309–17318.
79. H. Jia, X. Jinga, Y. Xub, J. Yanb, H. Lib, Y. Lib, L. Huangb, Q. Zhangc, H. Xu i H. Li, *RSC Adv.* **5** (2015) 57960–57967.
80. R. Sharma, S. Bansal i S. Singhal, *RSC Adv.* **5** (2015) 6006–6018.
81. L. Molčanov, L. Androš Dubraja, M. Vrankić i M. Jurić, *J. Am. Ceram. Soc.* **106** (2023) 2997–3008.
82. M. Li, K. Yang, J. Liu, X. Hu, D. Kong, T. Liu, M. Zhang i F. Pan, *Chem. Commun.* **54** (2018) 10714–10717.
83. M. Li, J. Liu, T. Liu, M. Zhang i F. Pan, *Chem Commun.* **54** (2018) 1331–1334.
84. M. Jurić, J. Popović, A. Šantić, K. Molčanov, N. Brničević i P. Planinić, *Inorg. Chem.* **52** (2013) 1832–1842.
85. L. Androš, M. Jurić, J. Popović, A. Šantić, P. Lazić, M. Benčina, M. Valant, N. Brničević i P. Planinić, *Inorg Chem.* **52** (2013) 1429–1430.

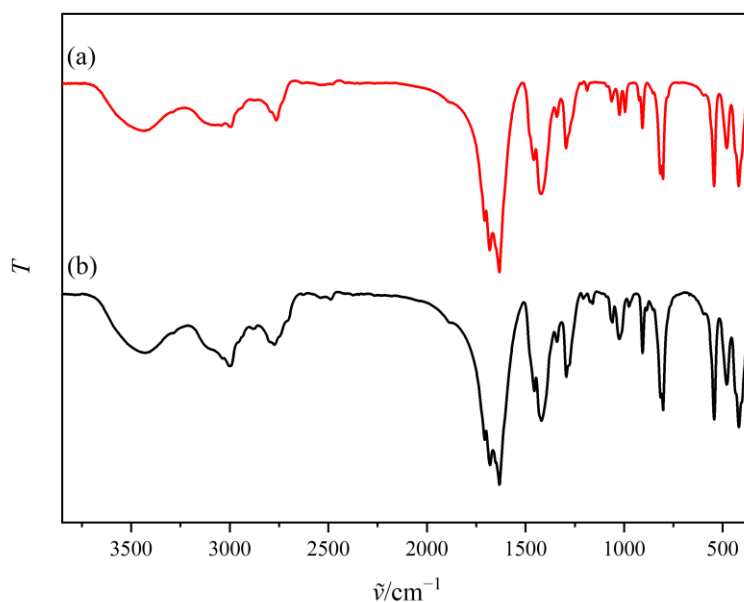
86. G. G. Nunes, G. A. Seisenbaeva i V. G. Kessler, *Cryst. Growth. Des.* **11** (2011) 1238–1243.
87. S. Chen, M. Xue, Y. Li, Y. Pan, L. Zhu, D. Zhang, Q. Fang i S. Qiu, *Inorg. Chem. Front.* **2** (2015) 177–183.
88. Z. Wei, H. Han, A. S. Filatov i E. V. Dikarev, *Chem. Sci.* **5** (2014) 813–818.
89. J. Habjanič, M. Jurić, J. Popović; K. Molčanov i D. Pajić, *Inorg. Chem.* **53** (2014) 9633–9643.
90. L. Androš Dubraja, D. Pajić, M. Vrankić, Ju. Dragović, M. Valant, M. Benčina i M. Jurić, *J. Am. Ceram. Soc.* **102** (2019) 6697–6704.
91. J. Popović, M. Jurić, D. Pajić, M. Vrankić, J. Zavašnik i J. Habjanič, *Inorg. Chem.* **56** (2017) 3983–3989.
92. M. Jurić, D. Pajić, D. Žilić, B. Rakvin, K. Molčanov i J. Popović, *Dalton Trans.* **44** (2015) 20626–20635.
93. J. H. Thurston, T. O. Ely, D. Trahan i K. H. Whitmire, *Chem. Mater.* **15** (2003) 4407–
94. B. Spingler, S. Schnidrig, T. Todorova i F. Wild, *CrystEngComm* **14** (2012) 751–757.
95. S. H. Feng i G. H. Li, *Mod. Inorg. Synth. Chem. Second Ed.*, Elsevier B.V, Changchun, 2017, str. 73–104.
96. L. F. Audrieth, C. F. Gibbs, W. C. Johnson i H. C. Perrin, *Inorg. Synth.* **1** (2007) 77–79.
97. J. C. Bailar i E.M. Jones, *Inorg. Synth.* **1** (1939) 35–38.
98. X. F. Chen, L. Liu, J. G. Ma, L. Yi, P. Cheng, D. Z. Liao, S. P. Yan i Z. H. Jiang, *J. Mol. Struct.* **750** (2005) 94–100.
99. P. A. W. Dean, D. Craig, I. Dance, V. Russell i M. Scudder, *Inorg. Chem.* **43** (2004) 443–449.
100. T. K. Sanyal i N. N. Dass, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42** (1980) 811–813.
101. O. D. Rigaku and P.R.O.CrysAlis, version: 1.171.39.46, Rigaku Oxford Diffraction Ltd, Yarnton, England, 2018.
102. G.M. Sheldrick, SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.* **71** (2015) 3–8.
103. L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **45** (2012) 849–854.

104. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard i H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **42** (2009) 339–341.
105. A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **36** (2003) 7–13.
106. C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler i P.A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **53** (2020) 226–235.
107. M. Atzori, F. Pop, P. Auban-Senzier, R. Clérac, E. Canadell, M. L. Mercuri i N. Avarvari, *Inorg. Chem.* **54** (2015) 3643–3653.
108. J. Tauc, R. Grigorovici i A. Vancu, *Phys. Status Solidi B* **15** (1996) 627–637.
109. D. Sutton, *Electronic Spectra of Transition Metal Complexes*, McGraw-Hill, London, **1968**.
110. E. I. Solomon i A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New York, **2006**.
111. I. P. Pozdnyakov, O. V. Kel, V. F. Plyusnin, V. P. Grivin i N. M. Bazhin, *Phys. Chem. A* **112** (2008) 8316–8322
112. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, fifth ed., John Wiley, New York, **1997**.
113. R. M. Silverstein, C. G. Bassler i T. C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, New York, 1974.
114. A. Lozančić, S. Renka, D. Barišić, S. Burazer, K. Molčanov, D. Pajić i M. Jurić, *Inorg. Chem.* **62** (2023) 9418–9428.
115. F. Xiang, S. Chen, Z. Yuan, L. Li, Z. Fan, Z. Yao, C. Liu, S. Xiang i Z. Zhang, *J. Am. Chem. Soc. Au* **2** (2022) 1043–1053.
116. J. Vallejo, I. Castro, M. Déniz, C. Ruiz-Pérez, F. Lloret, M. Julve, R. Ruiz-García i J. Cano, *Polyhedron* **52** (2013) 1246–1255.
117. G. D. Dwivedi, S M Kumawat, T.-W. Yen, C. W Wang, D. C. Kakarla, A. G Joshi, H. D. Yang, S.-M. Huang i H Chou, *J. Phys.: Condens. Matter* **33** (2021) 505802.
118. Z. Lu, J. Zhu, E. A. Payzant i M. P. Paranthaman, *J. Am. Ceram. Soc.* **88** (2005) 1050–1053
119. O. Schott, J. Ferrando-Soria, A. Bentama, S.-E. Stiriba, J- Pasán, C. Ruiz-Pérez, M. Andruh, F. Lloret i M. Julve, *Inorg. Chim. Acta.* **376** (2011) 358–366.
120. R. P. Scaringe, W. E. Hatfield i D.J. Hodgson, *Inorg. Chim. Acta* **22** (1977) 175–183.

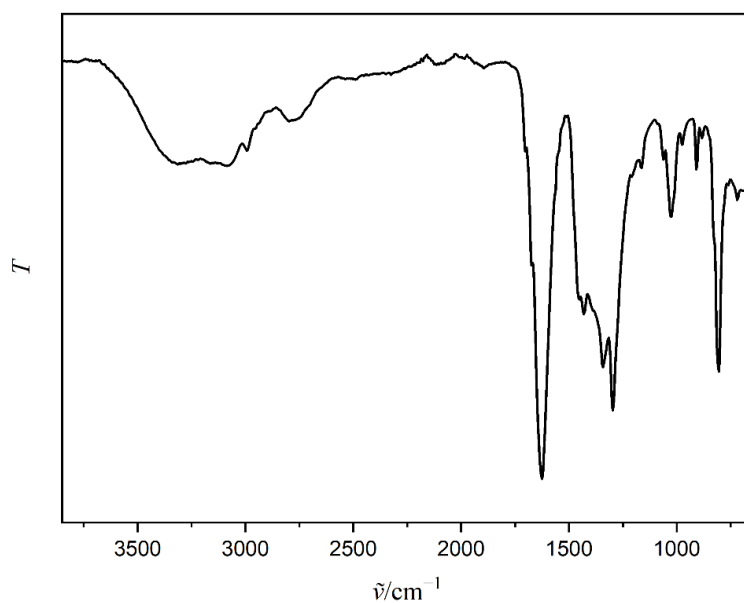
121. R. Deyrieux, C. Berro i A. Peneloux, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1973) 25.
122. U. García-Couceiro, O. Castillo, A. Luque, G. Beobide i P. Román, *Inorg. Chim. Acta.* **357** (2011) 339–344.
123. M. Jurić, P. Planinić, N. Brničević, D. Milić, D. Matković- Čalogović, D. Pajić i K. Zadro, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2006) 2701–2710.
124. C. Train, R. Gheorghe, V. Krstic, L.-M. Chamoreau, N. S. Ovanesyan, G. L. J. A. Rikken i M. Gruselle, *Nature Mater* **7**, 729–734 (2008).
125. G. V. Shilov, N. S. Ovanesyan, S. M. Aldoshin, M. Gruselle, C. Train i C. Guyard-Duhayon, *J. Coord. Chem.* **57** (2004) 1165–1171.
126. N. S. Ovanesyan, V. D. Makhaev, S. M. Aldoshin, P. Gredin, K. Boubekour, C. Train i M. Gruselle, *Dalton Trans.* 2005, 3101–3107.
127. R. Pellaux, H. W. Schmalle, R. Huber, P. Fischer, T. Hauss, B. Ouladdiaf i S. Decurtins, *Inorg. Chem.* **36** (1997) 2301–2308
128. A. Lozančić, S. Burazer, P. Šenjug, S. Renka, K. Molčanov, D. Pajić, L. Androš Dubraja i M. Jurić, *J. Alloys Compd.* **986** (2024) 174087.
129. X. Liang, S. Wang, S. Zhang, C. Lin, F. Xie, R. Li, F. Zhang, C. Wen, L. Feng i C. Wan, *Inorg. Chem. Front.* **10** (2023) 1238–1254.
130. T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** (2002) 48–76.
131. M. Dunatov, K. Molčanov, Z. Štefanić, R. Kruk i L. Androš Dubraja, *Inorg. Chem.* **63** (2024) 163–172
132. R.-Y. Li, H.-T. Liu, C.-C. Zhou, Z.-T. Chu, J. Lu, S.-N. Wang, J. Jin i W.-F. Yan, *Inorg. Chem. Front.* **7** (2020) 1880–1891.
133. F. Gao, Tang, H. Yi, S. Zhao, J. Wang i T. Gu, *Appl. Surf. Sci.* **4.66** (2019) 411–424.
134. P. Holba, M. Nevřiva i E. Pollert, *Mater. Res. Bull.* **10** (1975)853–60.
135. P. Shah, A. Unmarkat, F. Patel, M. Shah i P. Shah, *Process Saf. Environ. Prot.* 161 (2022) 703–722.
136. V. S. Kirankumar i S. Sumathi, *Mater. Today Chem.* **18** (2020) 100355
137. C. Maxim, S. Ferlay i C. Train, *New J. Chem.* **35** (2011) 1254–1259.
138. J. Vallejo, I. Castro, M. Déniz, C. Ruiz-Pérez, F. Lloret, M. Julve, R. Ruiz-García i J. Cano, *Inorg. Chem.* **51** (2012) 3289–3301.
139. E. C. Constable, C. E. Housecroft, M. Neuburger, J. Schönle i J. A. Zampese, *Dalton Trans.* **43** (2014) 7227–7235.

140. W. A. Wickramasinghe, P. H. Bird, M. A. Jamieson i N. Serpone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1979) 798–800.
141. J. McMurtrie i I. Dance, *CrystEngComm* **7** (2005) 216–229
142. J. Juráková i I. Šalitroš, *Mon. Chem.* **153** (2022) 1001–1036.
143. R. Vladoiu, A. Mandes, V. Dinca, E. Matei i S. Polosan, *Nanomaterials* **12** (2022) 3895.
144. C. N. R. Rao, *Pure Appl. Chem.* **66** (1994) 1765–1772.
145. A. Patterson, *Phys. Rev.* **56** (1939) 978–982.
145. K. W. Hanck i H. A. Laitinen, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **33** (1971) 63–73.
146. A. Petric i H. Ling, *J. Am. Ceram. Soc.* **90** (2007) 1515–1520.
147. A. Zaouali, A. Dhahri, A. Boughariou, E. Dhahri, R. Barillé, B.F.O. Costa i K. Khiroun, *J. Mater. Sci Mater. Electron.* **32** (2021) 1221–1232.
148. P. H. T. Ngamou i N. Bahlawane, *Chem. Mater.* **22** (2010) 4158–4165.
149. S. Milione i V. Bertolasi, *Tetrahedron Lett.* **52** (2011) 3570–3574.
150. R. L. Luck, P. Gawryszewska i J. P. Riehl, *Acta Crystallogr.* **C56** (2000) e238–e239.
151. B. Doistau, G. Collet, E. A. Bolomey, V. Sadat-Noorbakhsh, C. Besnard i C. Piguet, *Inorg. Chem.* **57** (2018) 14362–14373.
152. M. Javed, A. A. Khan, J.I. Kazmi, M. A. Mohamed, M. S. Ahmed i Y. Iqbal, *J. Alloys Compd.* **854** (2021) 156996.
153. C. O. Ugwuoke, A. G. Temam, R. O. Ijeh, H. E. Nsude, E. I. Ugwu, S. Mammah, A. Agbogu, S. Ezugwu i F. I. Ezema, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **34** (2023) 2111.
154. V. Kocsis, S. Bordács, D. Varjas, K. Penc, A. Abouelsayed, C. A. Kuntscher, K. Ohgushi, Y. Tokura, i I. Kézsmárki, *Phys. Rev. B* **87** (2013) 064416.
155. X. Zhang, J. Ni i C. Ni, *Energy Fuels* **37** (2023) 12215–12224.
156. D. Chaibeddra, M. Benamira, M. Colmont, H. Boulehal, H. Lahmar, I. Avramova i M. Trari, *Inorg. Chem. Commun.* **155** (2023) 111116.
157. Y. Benrighi, N. Nasrallah, T. Chaabane, V. Sivasankar, A. Darchen i O. Baaloudj, *Opt. Mater.* **122** (2021) 111819.
158. V. Jagadeesha Angadi, F. Tudorache, M. Ubaidullah, B. Pandit, S. O. Manjunatha i S. Wang, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron* **34** (2023) 1583.

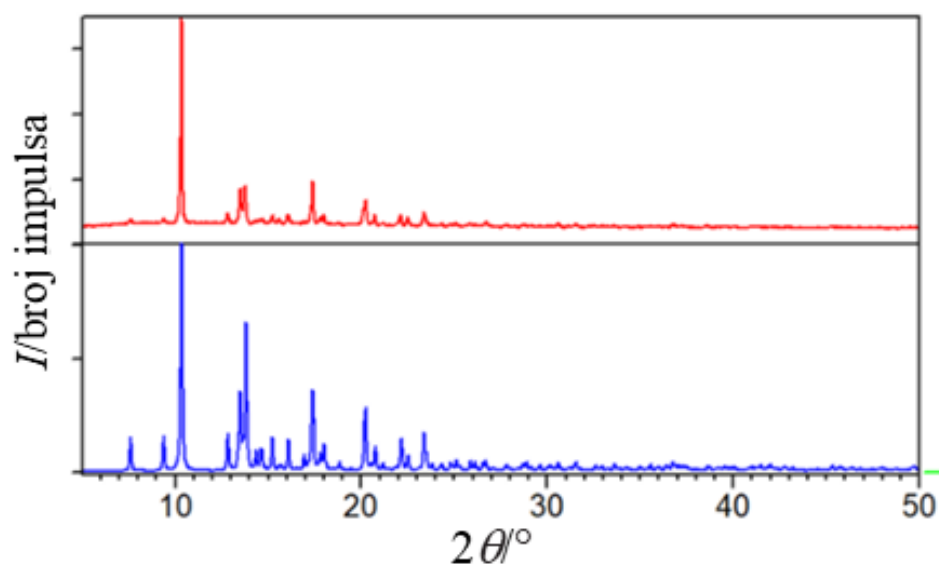
§ 7. DODATAK



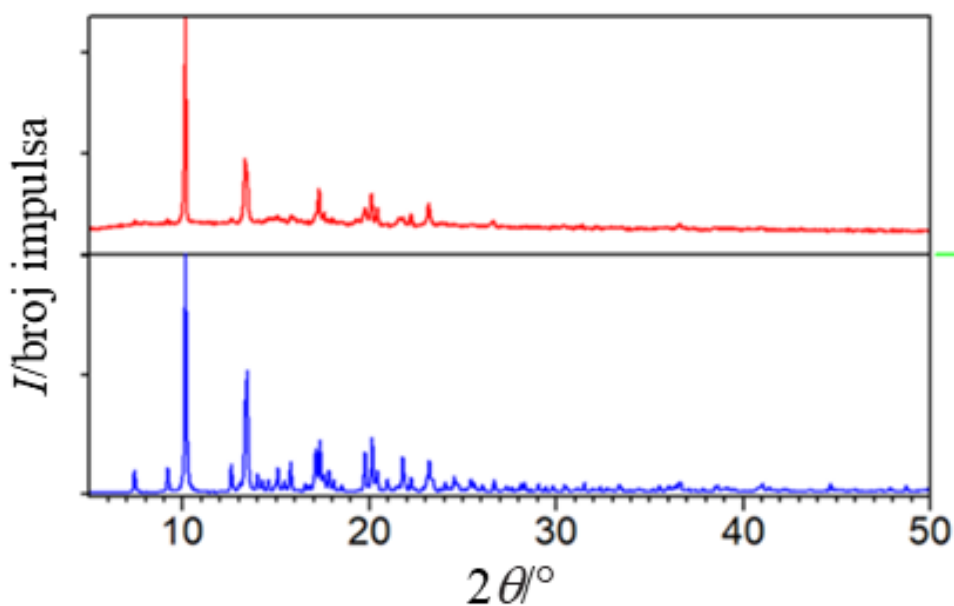
Slika D1. Infracrveni spektri spojeva (a) $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)]_8[\text{Mn}_4\text{Cr}_4\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}]\}_n$ (**6**) i (b) $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)]_8[\text{Mn}_4\text{Cr}_4\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}]\}_n$ (**9**).



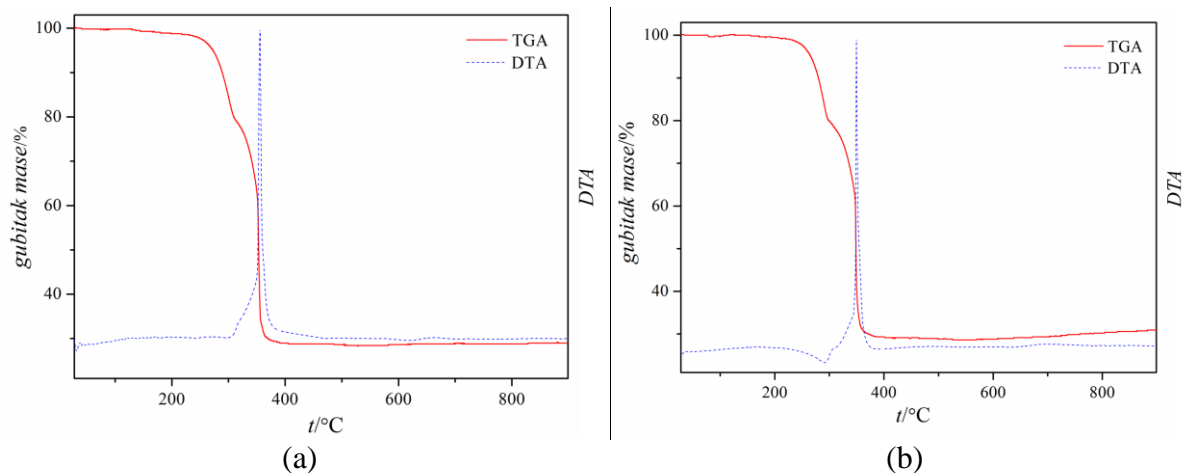
Slika D2. Infracrveni spektar spoja $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)]_4[\text{Mn}_2\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{NO}_3)(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**10**).



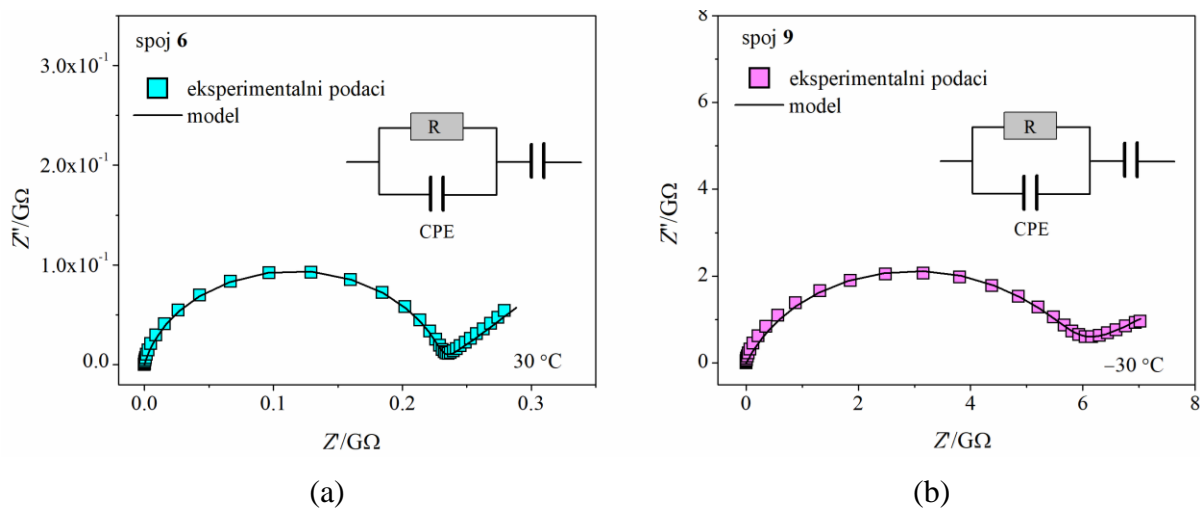
Slika D3. Usporedba eksperimentalno dobivenog difraktograma uzorka spoja $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)]_8[\text{Mn}_4\text{Cr}_4\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}]\}_n$ (**6**) (crvena crta) i difraktograma simuliranog iz difrakcijskih podataka monokristala spoja **6** (plava crta).



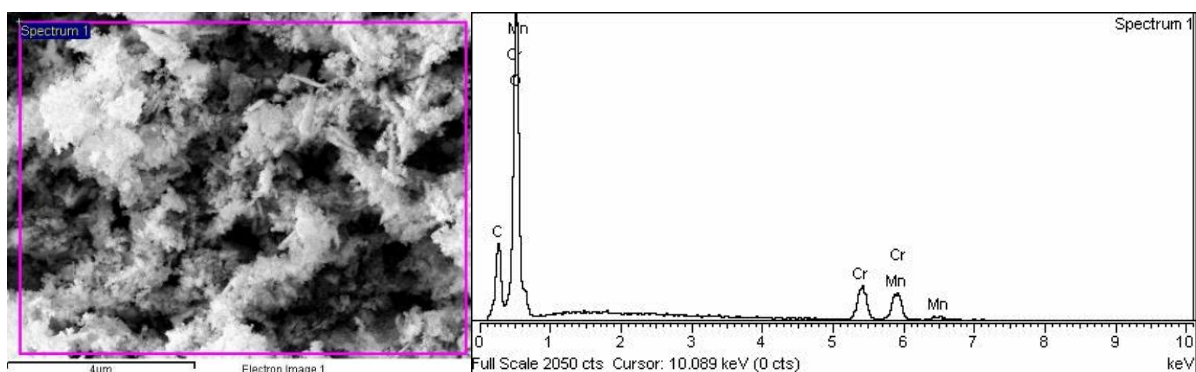
Slika D4. Usporedba eksperimentalno dobivenog difraktograma uzorka spoja $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)]_8[\text{Mn}_4\text{Cr}_4\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}]\}_n$ (**9**) (crvena crta) i difraktograma simuliranog iz difrakcijskih podataka monokristala spoja **9** (plava crta).



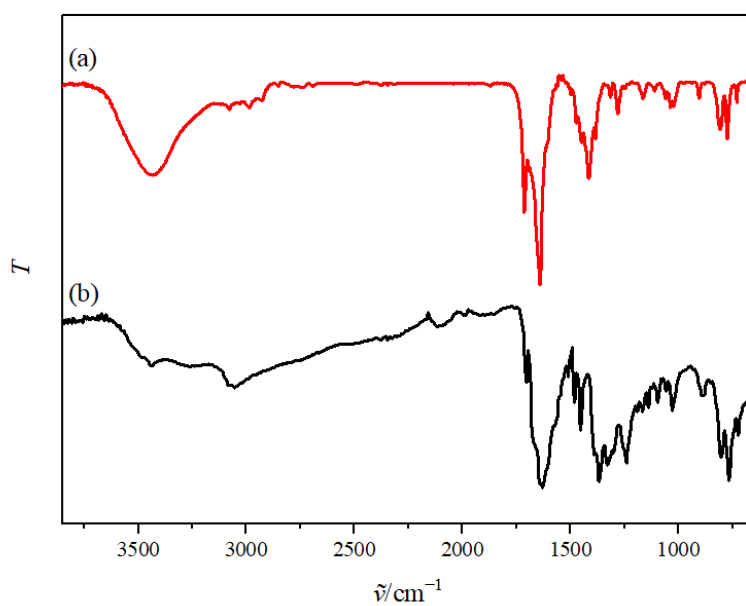
Slika D5. Krivulje termičke analize (a) spoja $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)]_8[\text{Mn}_4\text{Cr}_4\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}]\}_n$ (**6**) i (b) spoja $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)]_8[\text{Mn}_4\text{Cr}_4\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}]\}_n$ (**9**), u atmosferi sintetskog zraka.



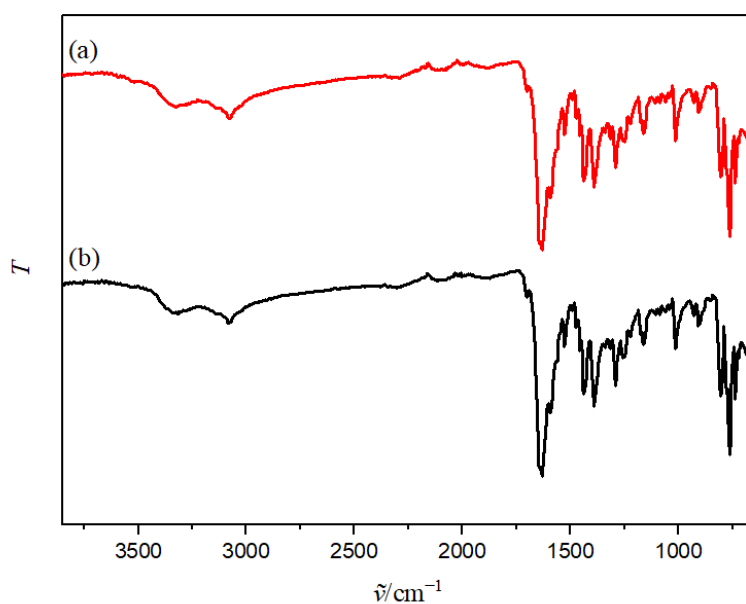
Slika D6. Nyquistov prikaz mjerenja u atmosferi suhog dušika za (a) spoj **6** pri 30 °C i (b) spoj **9** pri -30 °C.



Slika D7. SEM/EDX-analiza oksida **O1** dobivenog pirolizom spoja **6** pri 700 °C.

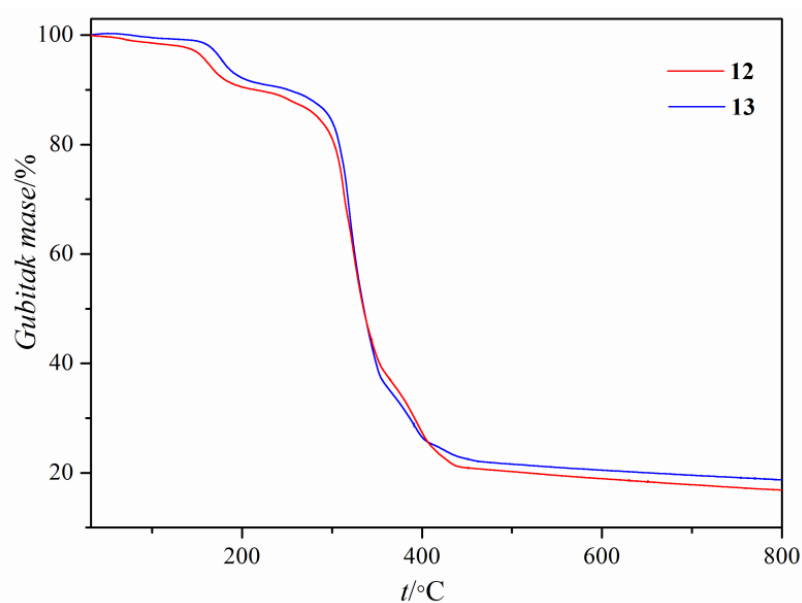


Slika D8. Infracrveni spektri spojeva (a) $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{MnCr}(\text{bpy})\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\}_n$ (**14**) i (b) $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{Cr}(\text{terpy})_2][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**20**).

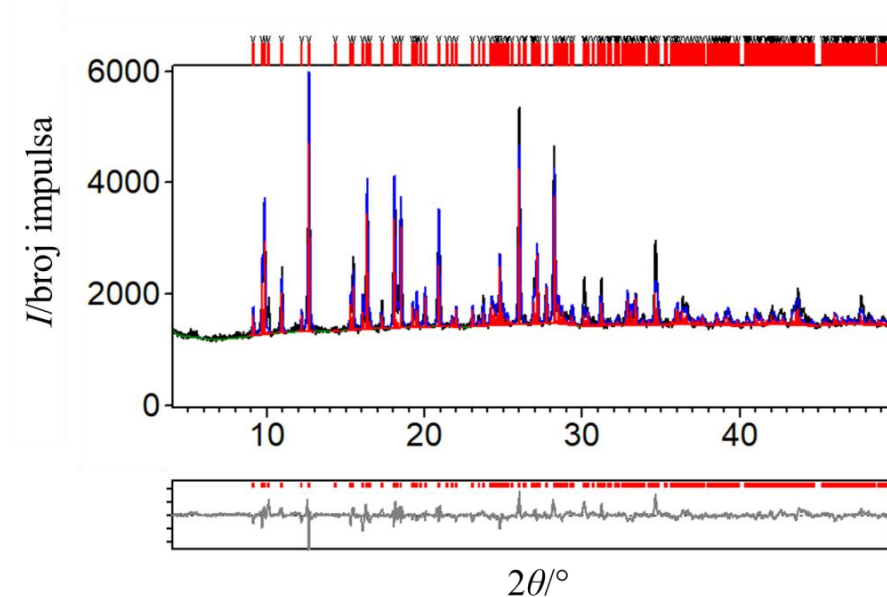


Slika D9. Infracrveni spektri spojeva

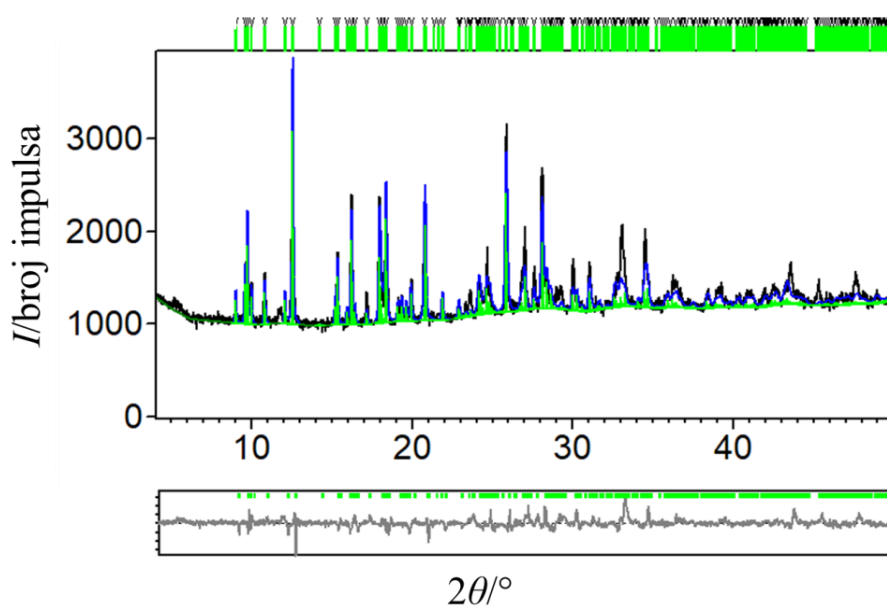
(a) $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{Mn}_2\text{Cr}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**12**) i
(b) $[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{Mn}_2\text{Cr}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**13**).



Slika D10. (a) TGA-krivulja spojeva $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{Mn}_2\text{Cr}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**12**) i $[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{Mn}_2\text{Cr}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**13**), mjereno u struji kisika.

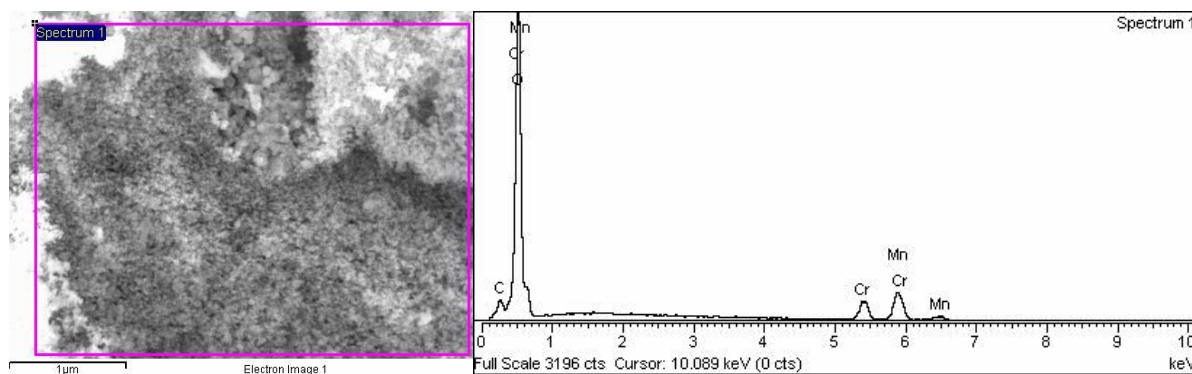


(a)

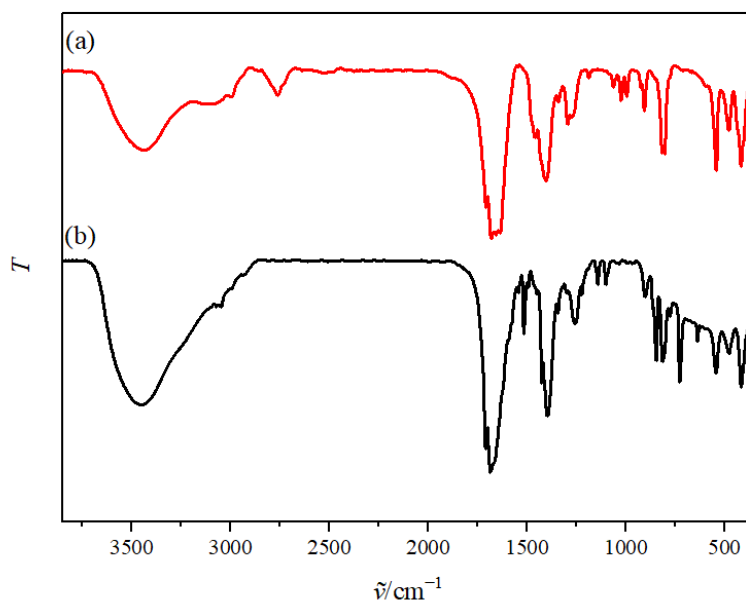


(b)

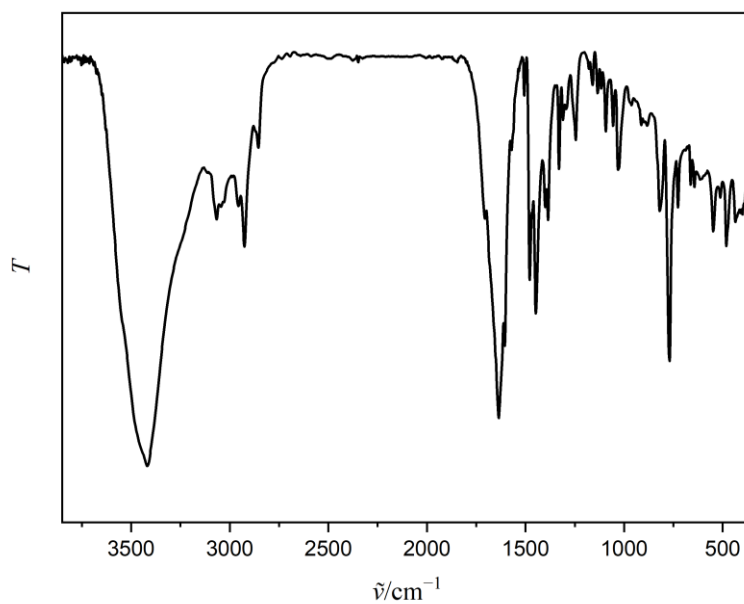
Slika D11. Grafički prikaz Rietveldovog utočnjavanja struktura spojeva (a) **12** i (b) **13** iz podataka snimljenih pri sobnoj temperaturi. Eksperimentalni podaci prikazani su crnom bojom, izračunati plavom bojom, a difrakcijski maksimumi za $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{Mn}_2\text{Cr}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**12**) su prikazani crvenom bojom i $[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{Mn}_2\text{Cr}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**13**) zelenom bojom. Razlika između izračunatih i eksperimentalnih podataka prikazana je sivom bojom.



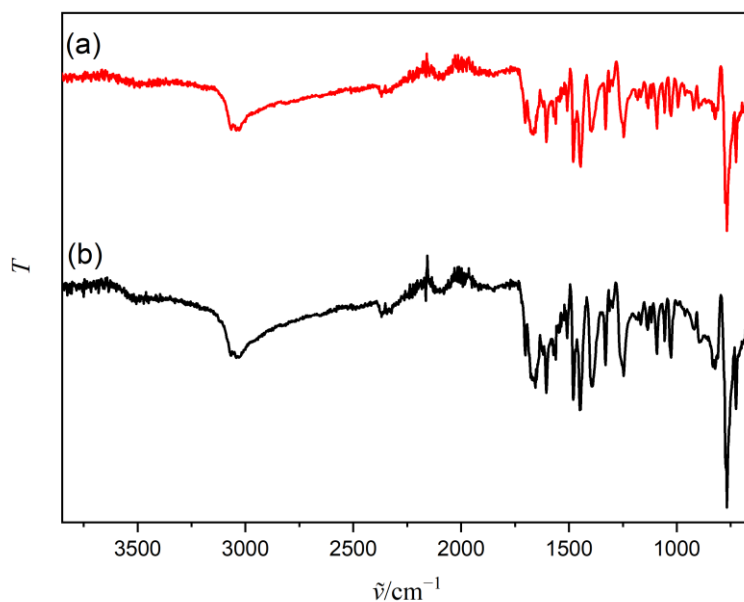
Slika D12. SEM/EDX-analiza oksida Mn_2CrO_4 (**O2**) dobivenog pirolizom spoja **12**, 2,5 sata pri $900\text{ }^\circ\text{C}$.



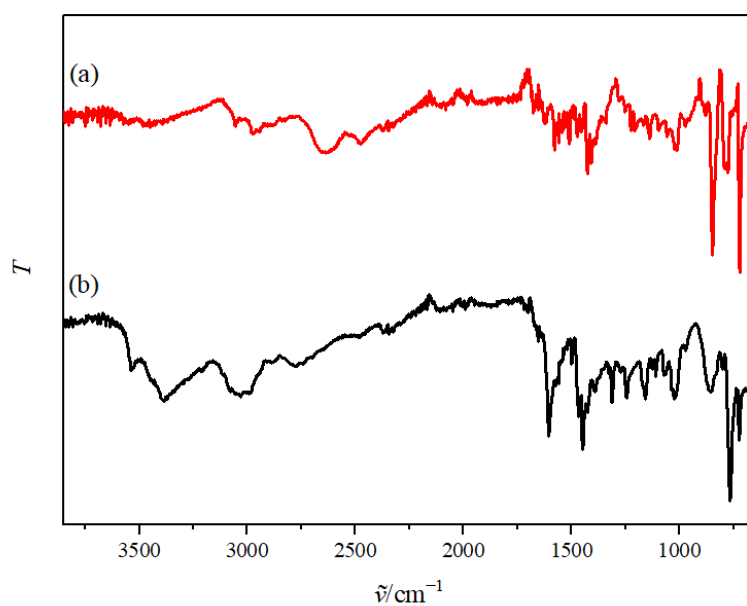
Slika D13. Infracrveni spektri spojeva
 (a) $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{MnCr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**8**) i
 (b) $[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2][\text{MnCr}(\text{phen})\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**16**).



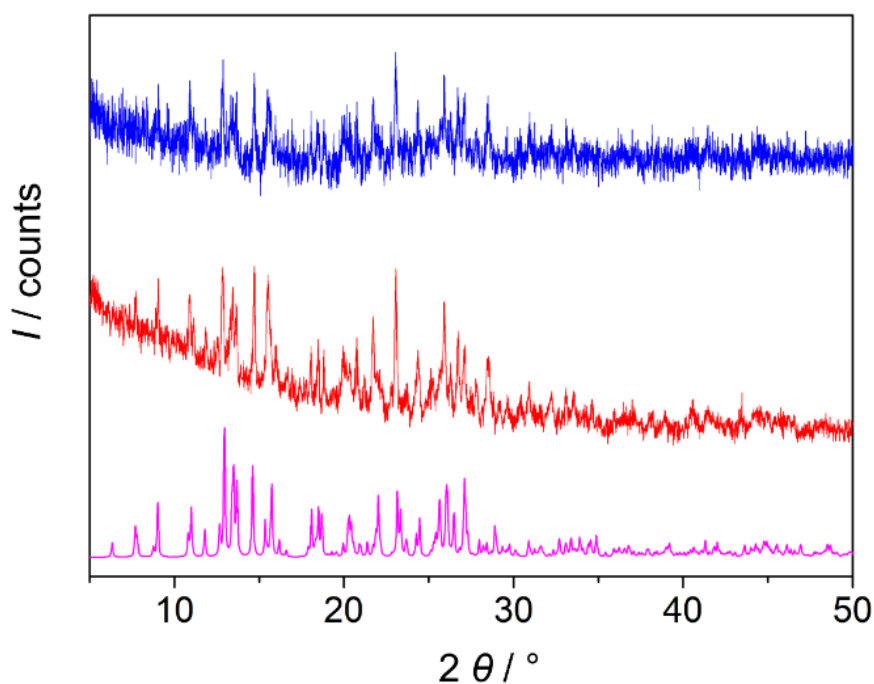
Slika D14. Infracrveni spektar spoja $[\text{Cr}(\text{terpy})_2][\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{Cl}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ (**17**).



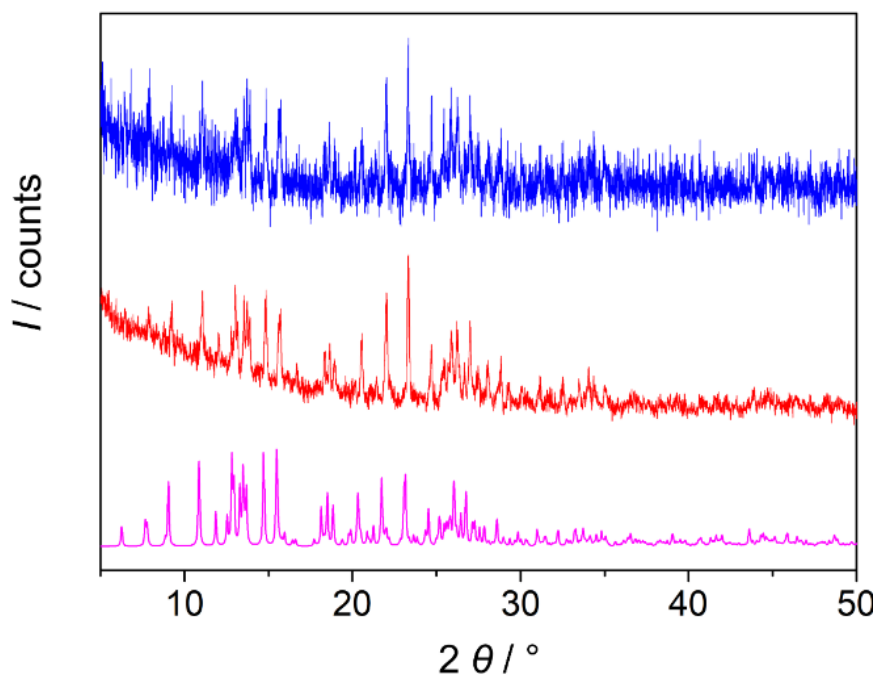
Slika D15. Infracrveni spektri spojeva (a) $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{Cr}(\text{terpy})_2][\text{CoCl}_4]_2$ (**18**) i (b) $[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{Cr}(\text{terpy})_2][\text{CoCl}_4]_2$ (**19**).



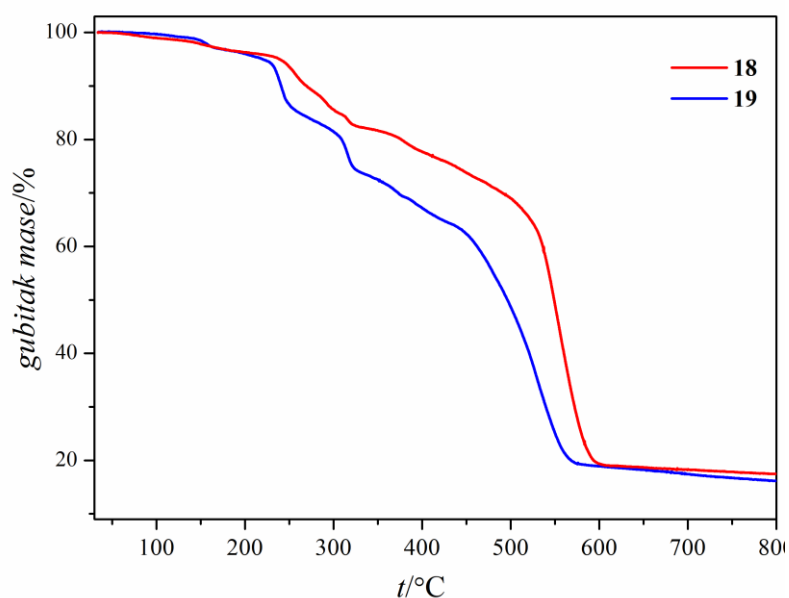
Slika D16. Infracrveni spektri spojeva (a) $[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3[\text{Mn}(\text{phen})_3][\text{FeCl}_4]_2\text{Cl}$ (**23**) i (b) $[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2[\text{Co}(\text{bpy})_3]_2[\text{Fe}_2\text{Cl}_6\text{O}][\text{FeCl}_4]_4$ (**24**).



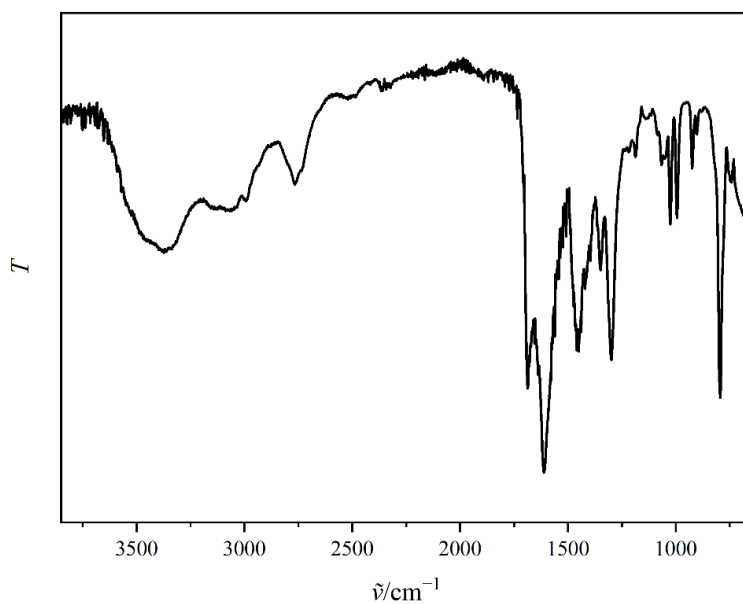
Slika D17. Usporedba eksperimentalno dobivenog difraktograma uzorka spoja $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{Cr}(\text{terpy})_2][\text{CoCl}_4]_2$ (**18**) (crvena crta), difraktograma uzorka **18** nakon 2 sata izloženosti vlazi od 90 % (plava crta) i difraktograma simuliranog iz difrakcijskih podataka monokristala spoja **18** (ružičasta crta).



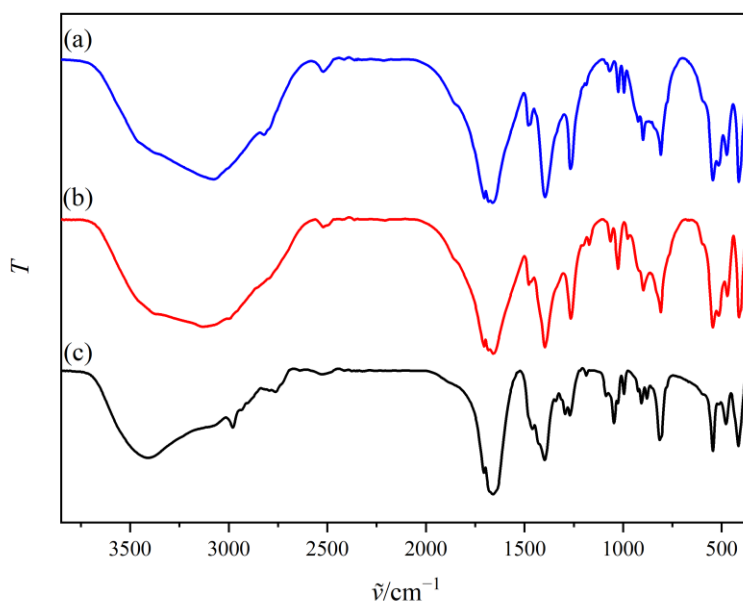
Slika D18. Usporedba eksperimentalno dobivenog difraktograma uzorka spoja $[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{Cr}(\text{terpy})_2][\text{CoCl}_4]_2$ (**19**) (crvena crta), difraktograma uzorka **19** nakon 2 sata izloženosti vlazi od 90 % (plava crta) i difraktograma simuliranog iz difrakcijskih podataka monokristala spoja **19** (ružičasta crta).



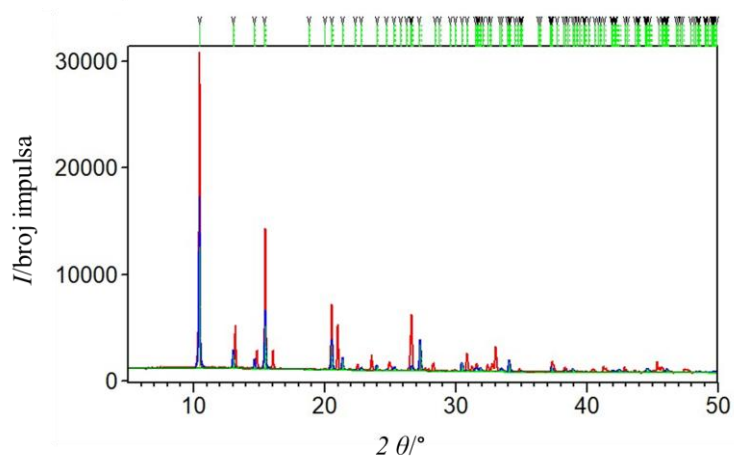
Slika D19. TGA-krivulje spojeve **18** i **19** izmjerene u struji kisika.



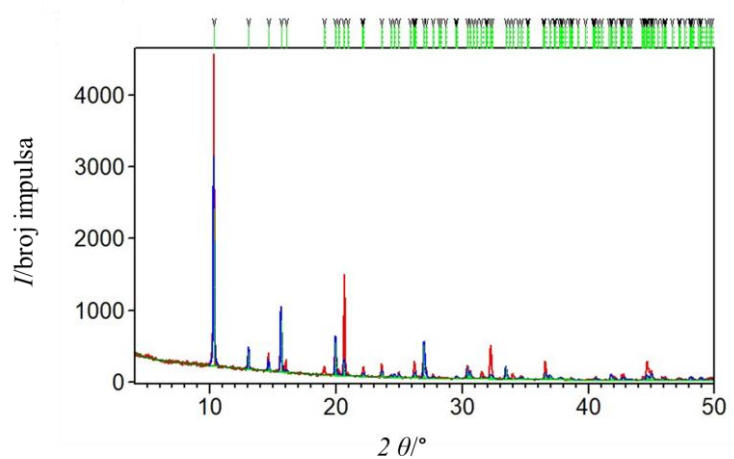
Slika D20. Infracrveni spektar spoja $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)]_2[\text{MnCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]\}_n$ (**11**).



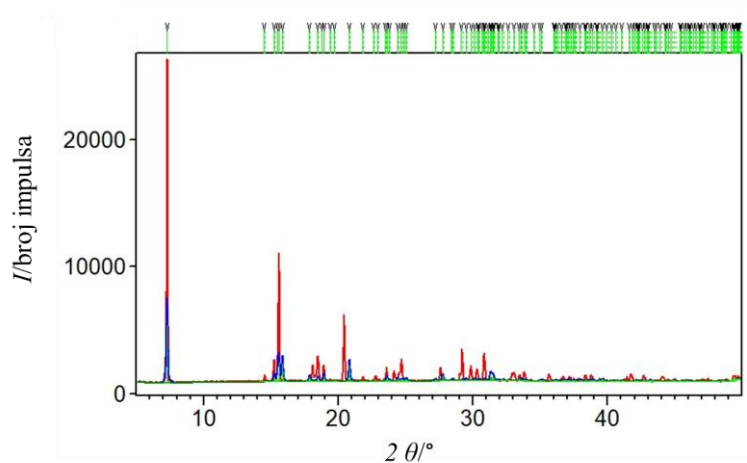
Slika D21. Infracrveni spektri spojeva (a) $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (**4**), (b) $[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (**5**) i (c) $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**7**).



(a)

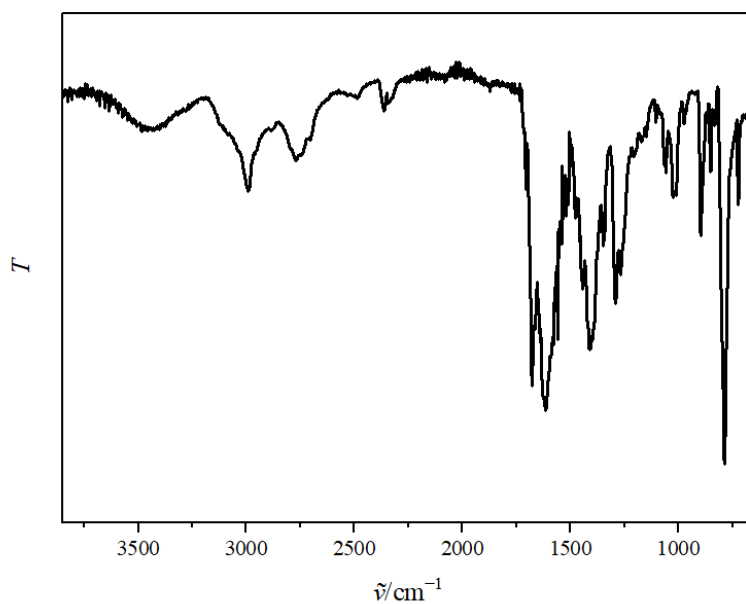


(b)

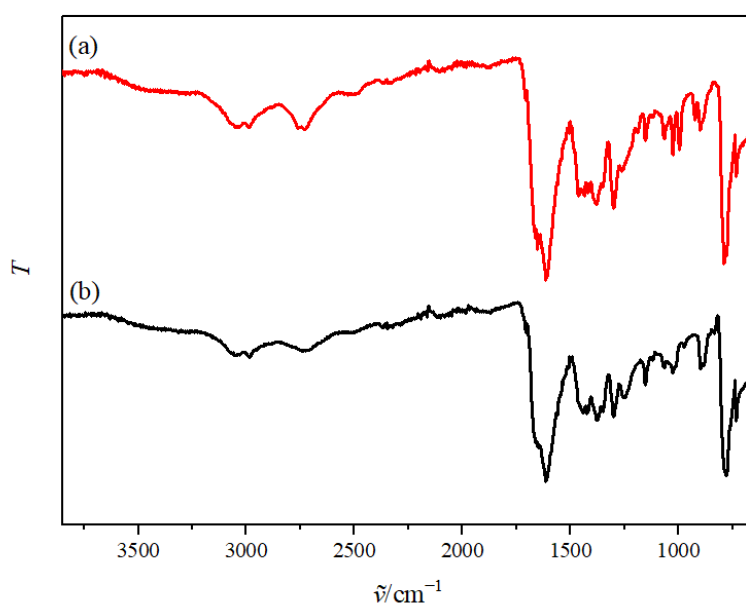


(c)

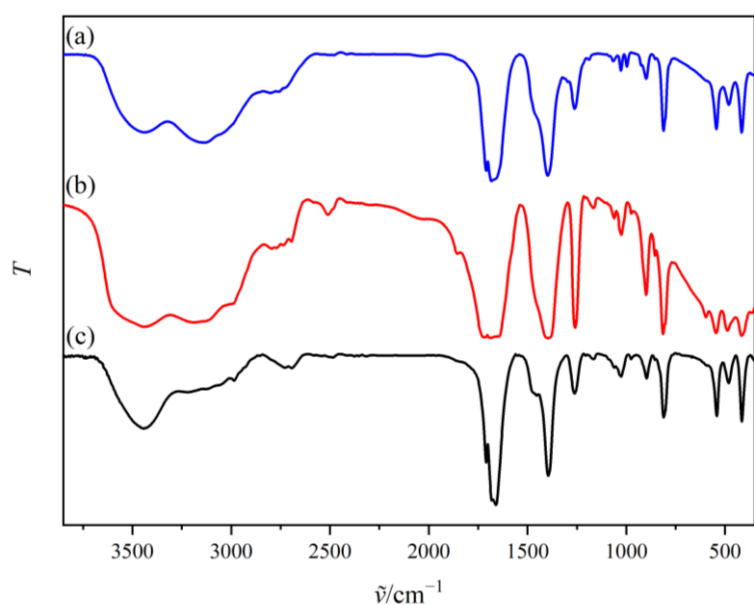
Slika D22. Grafički prikaz Rietveldovog utočnjavanja strukture spojeva (a) **4**, (b) **5** i (c) **7** iz podataka snimljenih pri sobnoj temperaturi. Eksperimentalni podaci prikazani su crvenom bojom, izračunati plavom bojom, a difrakcijski maksimumi za spojeve $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (**4**), $[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (**5**) te $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**7**) zelenom bojom.



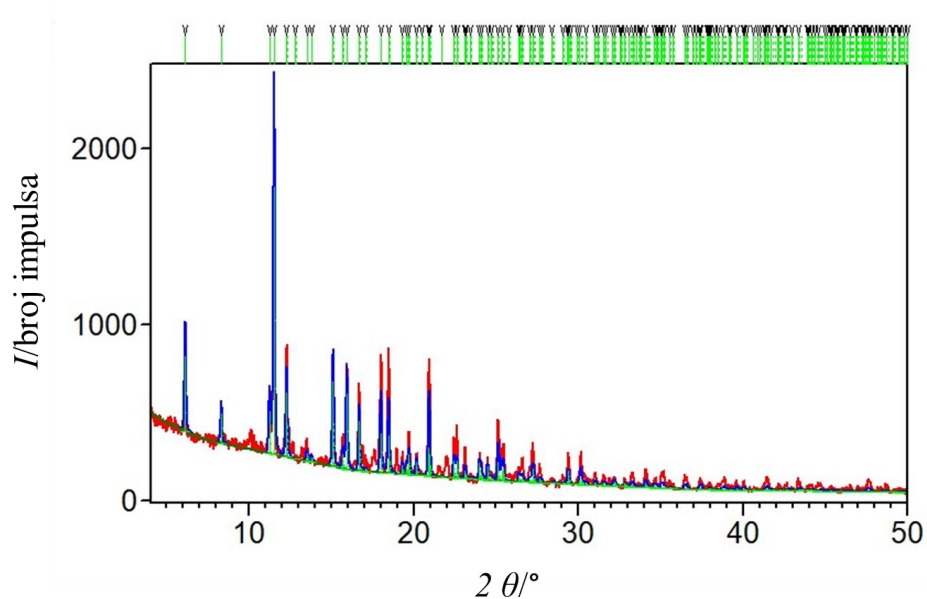
Slika D23. Infracrveni spektar spoja $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{Cr}(\text{phen})_3][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**15**).



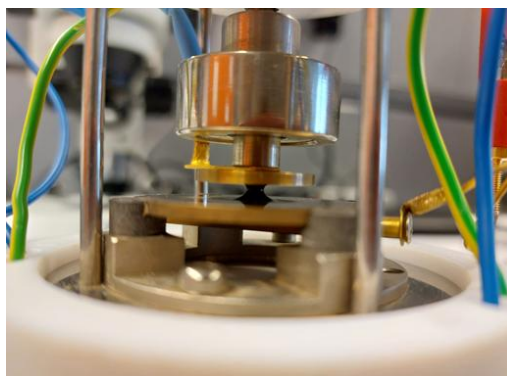
Slika D24. Infracrveni spektri spojeva (a) $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**21**) i (b) $[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**22**).



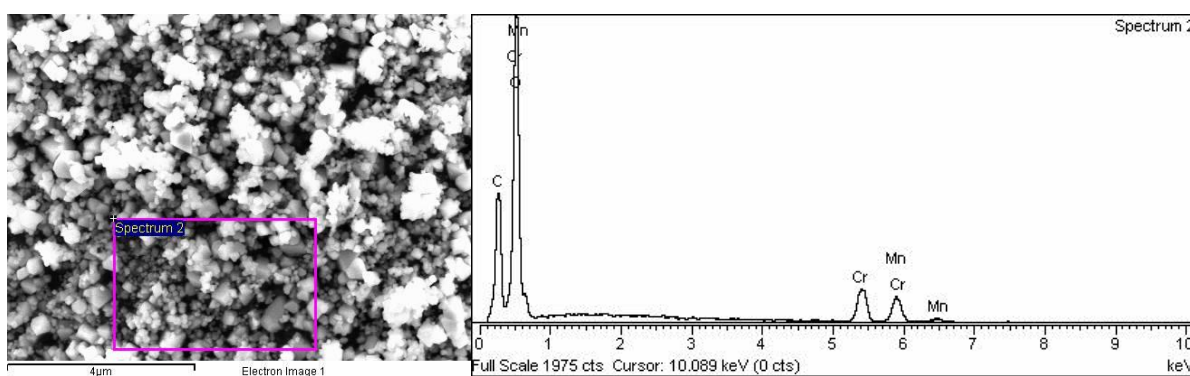
Slika D25. Infracrveni spektri spojeva (a) $[\text{NH}_4]_2[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**), (b) $[\text{NH}_4]_6[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) i (c) $[\text{NH}_4][\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**3**).



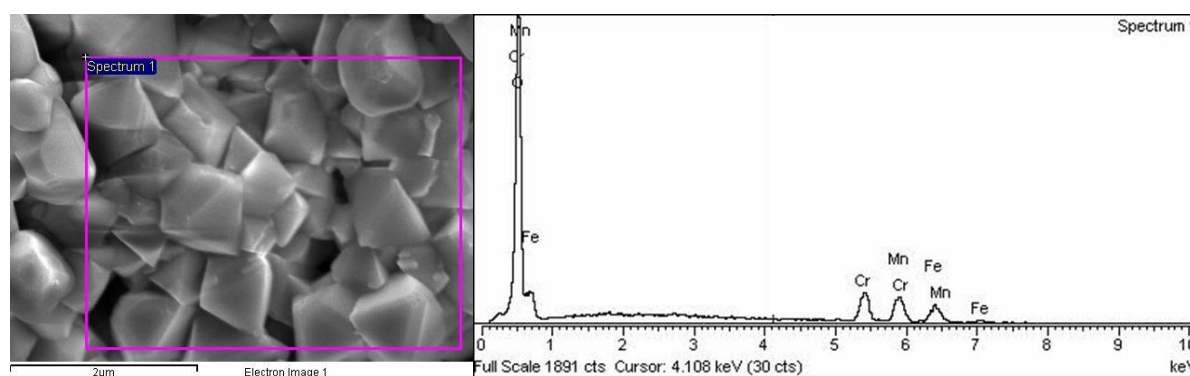
Slika D26. Grafički prikaz Rietveldovog utočnjavanja spoja **3** iz podataka snimljenih pri sobnoj temperaturi. Eksperimentalni podaci prikazani su crvenom bojom, izračunati plavom bojom, a difrakcijski maksimumi za $[\text{NH}_4][\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**3**) zelenom bojom.



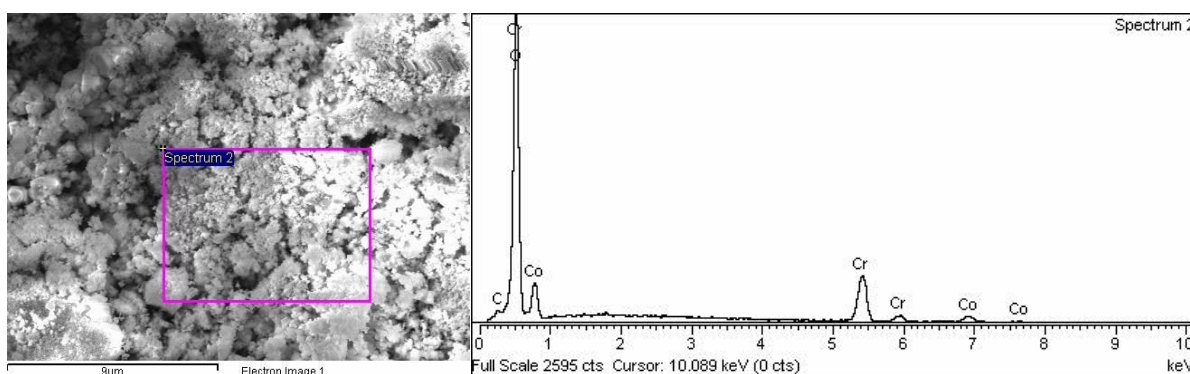
Slika D27. Izgled ćelije nakon pokušaja mjerenja protonске vodljivosti pri 25 °C i 70 % RH.



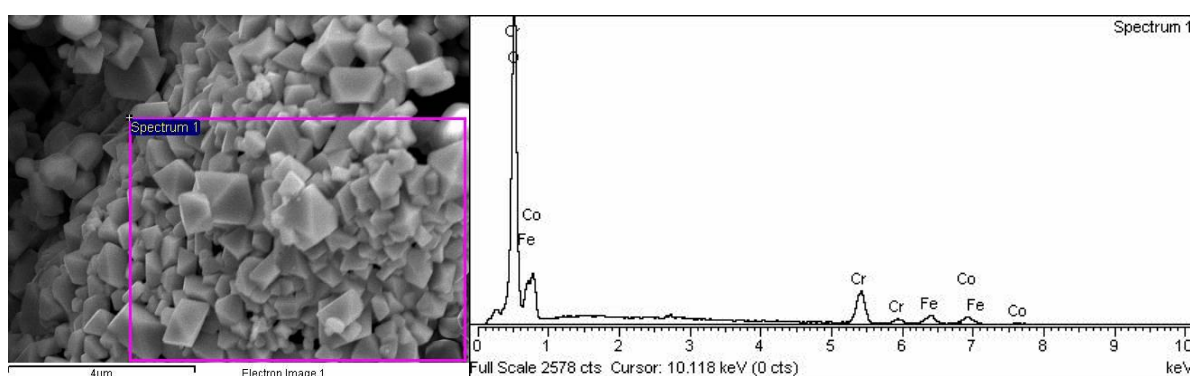
Slika D28. SEM/EDX-analiza oksida MnCr_2O_4 (O4) dobivenog iz smjese oksalatnih kompleksa pri 800 °C.



Slika D29. SEM/EDX-analiza oksida MnFeCrO_4 (O5) dobivenog iz smjese oksalatnih kompleksa pri 1200 °C.



Slika D30. SEM/EDX-analiza oksida CoCr_2O_4 (O6) dobivenog iz smjese oksalatnih kompleksa pri 800 °C.



Slika D31. SEM/EDX-analiza oksida CoFeCrO_4 (O7) dobivenog iz smjese oksalatnih kompleksa pri 1000 °C.

Tablica D1. Kristalografski podaci za spojeve
 $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)]_8[\text{Mn}_4\text{Cr}_4\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}]\}_n$ (6)
 $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)]_8[\text{Mn}_4\text{Cr}_4\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{12}]\}_n$ (9).

Spoj	6	9
Empirijska formula	$\text{C}_{56}\text{H}_{96}\text{Cl}_4\text{Cr}_4\text{Mn}_4\text{N}_8\text{O}_{48}$	$\text{C}_{64}\text{H}_{112}\text{Cl}_4\text{Cr}_4\text{Mn}_4\text{N}_8\text{O}_{48}$
Molarna masa/ g mol^{-1}	2218,97	2331,18
Boja i oblik kristala	ljubičaste prizme	ljubičaste prizme
Dimenzije kristala/ mm^3	$0,30 \times 0,15 \times 0,09$	$0,18 \times 0,17 \times 0,14$
Kristalni sustav	monoklinska	monoklinska
Prostorna grupa	$P2_1$	$P2_1$
$a/\text{Å}$	13,8321(4)	14,1863(3)
$b/\text{Å}$	17,1042(4)	17,3479(3)
$c/\text{Å}$	20,4209(4)	20,4140(4)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	91,874(2)	91,937(2)
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{Å}^3$	4828,7(2)	5021,07(17)
Z	2	2
$\lambda/\text{Å}$	1,54184 (CuK α)	1,54184 (CuK α)
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,526	1,542
μ/mm^{-1}	9,511	9,176
Θ -raspon/ $^\circ$	3,803–80,226	3,344–80,546
T/K	297(2)	296(2)
Prikupljeni refleksi	42337	83243
Nezavisni refleksi	15078	19946
Opaženi refleksi [$I > 2\sigma(I)$]	10704	15278
Broj parametara	10	10
R_{int}	0,0611	0,0696
$R(F)$	0,0795	0,0761
$wR(F^2)$	0,1431	0,2188
S^C	1,028	1,038
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}/e \text{ Å}^{-3}$	0,377; –0,435	2,058; –0,962

Tablica D2. Kristalografski podaci za spoj $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)]_4[\text{Mn}_2\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{NO}_3)(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**10**).

Spoj	10*
Empirijska formula	$\text{C}_{58}\text{Cr}_8\text{Mn}_8\text{N}_{28}\text{O}_{128}$
Molarna masa/g mol ⁻¹	3992,38
Boja i oblik kristala	plave prizme
Dimenzije kristala/mm ³	0,28 × 0,13 × 0,08
Kristalni sustav	ortorombska
Prostorna grupa	<i>Pnma</i>
<i>a</i> /Å	24,0158(7)
<i>b</i> /Å	24,4093(8)
<i>c</i> /Å	17,1007(6)
α /°	90
β /°	90
γ /°	90
<i>V</i> /Å ³	10024,6(6)
<i>Z</i>	2
λ /Å	1,54184 (CuK α)
D_{calc} /g cm ⁻³	1,323
μ /mm ⁻¹	8,303
Θ -raspon/°	3,1560–80,312
<i>T</i> /K	293(2)
Prikupljeni refleksi	86362
Nezavisni refleksi	11233
Opaženi refleksi [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	5997
Broj parametara ograničenja	515
<i>R</i> _{int}	0,1255
<i>R</i> (<i>F</i>)	0,1520
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,4639
<i>S</i> ^C	1,576
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ /e Å ⁻³	2,063; -1,811

*loši podaci

Tablica D3. Kristalografski podaci za spojeve
 $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{MnCr}(\text{bpy})\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\}_n$ (**14**)
 $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{Cr}(\text{terpy})_2][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**20**).

Spoj	14	20*
Empirijska formula	$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{Cl}_{12}\text{CrMnN}_2\text{O}_8$	$\text{C}_{73}\text{H}_{81}\text{Co}_2\text{Cr}_2\text{N}_{22}\text{O}_{38}$
Molarna masa/ g mol^{-1}	598,24	2096,46
Boja i oblik kristala	crvene prizme	narančaste prizme
Dimenzije kristala/ mm^3	$0,35 \times 0,27 \times 0,23$	$0,42 \times 0,30 \times 0,25$
Kristalni sustav	monoklinska	ortorombska
Prostorna grupa	$P2_1/c$	$Pccn$
$a/\text{Å}$	9,1399(4)	22,8932(5)
$b/\text{Å}$	17,6043(6)	21,8785(5)
$c/\text{Å}$	16,2113(6)	21,2976(4)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	102,348(4)	90
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{Å}^3$	2548,08(17)	10667,3(4)
Z	4	4
$\lambda/\text{Å}$	1,54184 (CuK α)	1,54184 (CuK α)
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,559	1,305
μ/mm^{-1}	9,898	4,776
Θ -raspon/ $^\circ$	3,754–75,796	3,481–79,940
T/K	293(2)	293(2)
Prikupljeni refleksi	5852	43476
Nezavisni refleksi	3735	11038
Opaženi refleksi [$I > 2\sigma(I)$]	3024	5657
Broj parametara	307	611
R_{int}	0,0291	0,1468
$R(F)$	0,0639	0,1545
$wR(F^2)$	0,1918	0,4508
S^C	1,047	1,431
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}/e \text{ Å}^{-3}$	1,029; –0,810	1,600; –0,651

*loši podaci

Tablica D4. Kristalografski podaci za spojeve
 [NH(CH₃)₂(C₂H₅)][Mn₂Cr(bpy)₂(H₂O)₂Cl₂(C₂O₄)₃] (12)
 i
 [NH(CH₃)(C₂H₅)₂][Mn₂Cr(bpy)₂(H₂O)₂Cl₂(C₂O₄)₃] (13).

Spoj	12	13
Empirijska formula	C ₃₀ H ₂₇ Cl ₂ CrMn ₂ N ₅ O ₁₄	C ₃₁ H ₃₂ Cl ₂ CrMn ₂ N ₅ O ₁₄
Molarna masa/g mol ⁻¹	914,35	937,87
Boja i oblik kristala	crvene prizme	crvene prizme
Dimenzije kristala/mm ³	0,11 × 0,08 × 0,07	0,10 × 0,05 × 0,04
Kristalni sustav	triklinska	triklinska
Prostorna grupa	C ₂ /c	C ₂ /c
<i>a</i> /Å	19,1532(5)	19,1396(2)
<i>b</i> /Å	11,7940(4)	11,6283(2)
<i>c</i> /Å	18,5477(6)	18,3693(3)
<i>α</i> /°	90	90
<i>β</i> /°	103,971(3)	104,4540(10)
<i>γ</i> /°	90	90
<i>V</i> /Å ³	4065,8(2)	3966,75(10)
<i>Z</i>	4	4
<i>λ</i> /Å	1,54184 (CuKα)	1,54184 (CuKα)
<i>D</i> _{calc} /g cm ⁻³	1,582	1,573
<i>μ</i> /mm ⁻¹	8,922	9,190
<i>Θ</i> -raspon/°	4,758–76,356	3,489–79,765
<i>T</i> /K	293(2)	100(2)
Prikupljeni refleksi	10257	16579
Nezavisni refleksi	4160	4209
Opazeni refleksi [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	3819	3929
Broj parametara	1	1
<i>R</i> _{int}	0,0277	0,0573
<i>R</i> (<i>F</i>)	0,0861	0,0833
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,2577	0,2504
<i>S</i> ^C	1,057	1,096
Δ <i>ρ</i> _{maks} , Δ <i>ρ</i> _{min} /e Å ⁻³	2,370; -0,602	3,092; -1,240

Tablica D5. Kristalografski podaci za spojeve

[NH(CH₃)₂(C₂H₅)][Mn(H₂O)₄(μ-C₂O₄)Cr(C₂O₄)₂]

(8)

i

[NH(CH₃)(C₂H₅)₂][Mn(H₂O)₂(phen)₂][MnCr(phen)Cl₂(C₂O₄)₃]·5H₂O (16).

Spoj	8	16*
Empirijska formula	C ₁₀ H ₂₀ CrMnNO ₁₆	C ₉₄ H ₇₄ Cl ₂ Cr ₂ Mn ₄ N ₁₄ O ₃₅
Molarna masa/g mol ⁻¹	517,21	2354,33
Boja i oblik kristala	plave prizme	crvene prizme
Dimenzije kristala/mm ³	0,25 × 0,25 × 0,15	0,15 × 0,06 × 0,05
Kristalni sustav	triklinska	triklinska
Prostorna grupa	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> /Å	8,5242(4)	10,79220(10)
<i>b</i> /Å	9,7781(5)	15,4253(2)
<i>c</i> /Å	12,8403(4)	18,4991(2)
<i>α</i> /°	78,220(3)	94,5700(10)
<i>β</i> /°	73,630(4)	91,8050(10)
<i>γ</i> /°	71,774(4)	99,6280(10)
<i>V</i> /Å ³	967,41(8)	3023,42(6)
<i>Z</i>	2	1
<i>λ</i> /Å	1,54184 (CuKα)	1,54184 (CuKα)
<i>D</i> _{calc} /g cm ⁻³	1,776	1,293
<i>μ</i> /mm ⁻¹	10,719	5,790
<i>Θ</i> -raspon/°	3,6100–80,137	3,8090–79,732
<i>T</i> /K	100(10)	297,20(11)
Prikupljeni refleksi	13585	48457
Nezavisni refleksi	4229	12705
Opaženi refleksi [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	3939	9959
Broj parametara	275	663
<i>R</i> _{int}	0,0398	0,0406
<i>R</i> (<i>F</i>)	0,0411	0,1154
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,1127	0,3486
<i>S</i> ^C	1,060	1,476
Δ <i>ρ</i> _{maks} , Δ <i>ρ</i> _{min} /e Å ⁻³	1,987; -0,743	1,701; -1,116

*loši podaci

Tablica D6. Kristalografski podaci za spoj
 $[\text{Cr}(\text{terpy})_2][\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{Cl}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ (**17**).

Spoj	17
Empirijska formula	$\text{C}_{68}\text{H}_{70}\text{Cl}_4\text{Cr}_4\text{N}_{12}\text{O}_{29}$
Molarna masa/ g mol^{-1}	1869,16
Boja i oblik kristala	crvene prizme
Dimenzije kristala/ mm^3	$0,25 \times 0,25 \times 0,15$
Kristalni sustav	monoklinska
Prostorna grupa	$P2_1/c$
$a/\text{Å}$	8,6844(2)
$b/\text{Å}$	13,4901(3)
$c/\text{Å}$	32,8495(8)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	94,475(2)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{Å}^3$	3836,70(15)
Z	4
$\lambda/\text{Å}$	1,54184 (CuK α)
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,618
μ/mm^{-1}	6,631
Θ -raspon/ $^\circ$	3,542–80,357
T/K	293(2)
Prikupljeni refleksi	33966
Nezavisni refleksi	8174
Opaženi refleksi [$I > 2\sigma(I)$]	7040
Broj parametara	569
R_{int}	0,0733
$R(F)$	0,0701
$wR(F^2)$	0,1943
S^C	1,048
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}/\text{e Å}^{-3}$	1,463; – 0,957

Tablica D7. Kristalografski podaci za $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{Cr}(\text{terpy})_2][\text{CoCl}_4]_2$ (**18**) i $[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{Cr}(\text{terpy})_2][\text{CoCl}_4]_2$ (**19**).

Spoj	18	19
Empirijska formula	$\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{Cl}_8\text{Co}_2\text{CrN}_7$	$\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{Cl}_8\text{Co}_2\text{CrN}_7$
Molarna masa/ g mol^{-1}	994,14	1008,17
Boja i oblik kristala	zeleni štapići	zeleni štapići
Dimenzije kristala/ mm^3	$0,28 \times 0,13 \times 0,08$ 018	$0,18 \times 0,18 \times 0,15$
Kristalni sustav	monoklinska	monoklinska
Prostorna grupa	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$a/\text{Å}$	14,4810(2)	14,3874(2)
$b/\text{Å}$	19,9651(3)	20,1716(3)
$c/\text{Å}$	14,1652(2)	14,0828(2)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	102,9900(10)	103,9370(10)
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{Å}^3$	3990,56(10)	3966,75(10)
Z	4	4
$\lambda/\text{Å}$	1,54184 (CuK α)	1,54184 (CuK α)
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,655	
μ/mm^{-1}	13,864	13,956
Θ -raspon/ $^\circ$	3,132–79,796	3,850–79,680
T/K	293(2)	100(2)
Prikupljeni refleksi	40494	36308
Nezavisni refleksi	8491	8471
Opaženi refleksi [$I > 2\sigma(I)$]	7394	7481
Broj parametara	0	0
R_{int}	0,0783	0,0639
$R(F)$	0,0550	0,0603
$wR(F^2)$	0,1583	0,1645
S^C	1,056	1,039
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}/e \text{ Å}^{-3}$	0,758; – 0,617	1,26; – 0,92

Tablica D8. Kristalografski podaci za spojeve
 [NH(CH₃)(C₂H₅)₂]₃[Mn(phen)₃][FeCl₄]₂Cl (23)
 [NH(CH₃)(C₂H₅)₂]₂[Co(bpy)₃]₂[Fe₂Cl₆O][FeCl₄]₄ (24).

Spoj	23	24*
Empirijska formula	C ₅₁ H ₅₉ Cl ₉ Fe ₂ MnN ₉	C ₇₀ H ₇₆ Cl ₂₂ Co ₂ Fe ₆ N ₁₄ O
Molarna masa/g mol ⁻¹	1283,76	2362,31
Boja i oblik kristala	crvene prizme	zelene prizme
Dimenzije kristala/mm ³	0,25 × 0,25 × 0,15	0,15 × 0,21 × 0,18
Kristalni sustav	monoklinska	triklinska
Prostorna grupa	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> /Å	12,3440(2)	11,0230(11)
<i>b</i> /Å	28,0441(4)	14,3961(13)
<i>c</i> /Å	19,0394(3)	16,3175(18)
α /°	90	97,552(9)
β /°	108,062(2)	91,754 (9)
γ /°	90	109,958(9)
<i>V</i> /Å ³	6266,20(18)	2404,8(4)
<i>Z</i>	4	1
λ /Å	1,54184 (CuK α)	1,54184 (CuK α)
<i>D</i> _{calc} /g cm ⁻³	1,361	1,631
μ /mm ⁻¹	9,125	15,683
Θ -raspon/°	3,801–73,467	2,741–77,678
<i>T</i> /K	293(2)	293(2)
Prikupljeni refleksi	17731	24662
Nezavisni refleksi	10426	9883
Opaženi refleksi [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	7896	4139
Broj parametara	661	520
<i>R</i> _{int}	0,0256	0,1530
<i>R</i> (<i>F</i>)	0,0648	0,1330
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,2166	0,4356
<i>S</i> ^C	1,042	1,078
$\Delta\rho_{maks}$, $\Delta\rho_{min}$ /e Å ⁻³	1,223; –0,428	0,891; –0,800

*loši podaci

Tablica D9. Kristalografski podaci za spoj $\{[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)]_2[\text{MnCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]\}_n$ (**11**).

Spoj	11
Empirijska formula	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{Cl}_4\text{Mn}_2\text{N}_3\text{O}_8$
Molarna masa/ g mol^{-1}	636,05
Boja i oblik kristala	žute prizme
Dimenzije kristala/ mm^3	$0,38 \times 0,25 \times 0,28$
Kristalni sustav	monoklinska
Prostorna grupa	I_2/a
$a/\text{Å}$	16,7204(4)
$b/\text{Å}$	9,0141(2)
$c/\text{Å}$	20,2153(5)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	94,795(2)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{Å}^3$	3036,17(12)
Z	4
$\lambda/\text{Å}$	1,54184 (CuK α)
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,391
μ/mm^{-1}	10,350
Θ -raspon/ $^\circ$	4,3760–78,2100
T/K	293(2)
Prikupljeni refleksi	11618
Nezavisni refleksi	3233
Opaženi refleksi [$I > 2\sigma(I)$]	2742
Broj parametara	142
R_{int}	0,0699
$R(F)$	0,0814
$wR(F^2)$	0,2273
S^C	1,093
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}/\text{e Å}^{-3}$	1,000; –0,786

Tablica D10. Kristalografski podaci za spojeve $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (**4**) i $[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (**5**).

Spoj	4	5
Empirijska formula	$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{CrN}_2\text{O}_{10}$	$\text{C}_{26}\text{H}_8\text{Cr}_2\text{NO}_{20}$
Molarna masa/ g mol^{-1}	388,17	758,33
Boja i oblik kristala	ljubičaste prizme	ljubičaste prizme
Dimenzije kristala/ mm^3	$0,25 \times 0,25 \times 0,15$	$0,25 \times 0,25 \times 0,15$
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$a/\text{Å}$	7,591(10)	28,08(4)
$b/\text{Å}$	10,908(3)	11,070(10)
$c/\text{Å}$	7,5825(2)	9,011(10)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	107,144(3)	107,474(2)
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{Å}^3$	683,29(3)	722,32(16)
Z	2	1
$\lambda/\text{Å}$	1,54184 (CuK α)	1,54184 (CuK α)
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,887	1,743
μ/mm^{-1}	7,542	7,088
Θ -raspon/ $^\circ$	6,723–79,214	3,962–87,488
T/K	100(2)	293(2)
Prikupljeni refleksi	4748	8521
Nezavisni refleksi	1438	1412
Opazeni refleksi [$I > 2\sigma(I)$]	1384	1361
Broj parametara	120	100
R_{int}	0,0356	0,0817
$R(F)$	0,0629	0,0990
$wR(F^2)$	0,1773	0,3034
S^C	1,062	1,208
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}/\text{e Å}^{-3}$	0,64; – 1,11	1,055; – 0,891

Tablica D11. Kristalografski podaci za spoj
 $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (7).

Spoj	7
Empirijska formula	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{CrNO}_{14}$
Molarna masa/ g mol^{-1}	410,20
Boja i oblik kristala	ljubičaste prizme
Dimenzije kristala/ mm^3	$0,15 \times 0,06 \times 0,05$
Kristalni sustav	triklinska
Prostorna grupa	$P\bar{1}$
$a/\text{Å}$	6,039(6)
$b/\text{Å}$	6,043(6)
$c/\text{Å}$	12,710(10)
$\alpha/^\circ$	102,950(7)
$\beta/^\circ$	95,902(8)
$\gamma/^\circ$	103,025(8)
$V/\text{Å}^3$	434,67(7)
Z	1
$\lambda/\text{Å}$	1,54184 (CuK α)
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,567
μ/mm^{-1}	6,107
Θ -raspon/ $^\circ$	3,645–79,501
T/K	100
Prikupljeni refleksi	4792
Nezavisni refleksi	1806
Opaženi refleksi [$I > 2\sigma(I)$]	1756
Broj parametara	142
R_{int}	0,0761
$R(F)$	0,1026
$wR(F^2)$	0,2821
S^C	1,355
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}/\text{e Å}^{-3}$	3,93; – 1,312

Tablica D12. Kristalografski podaci za spoj
 $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{Cr}(\text{phen})_3][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**15**).

Spoj	15*
Empirijska formula	$\text{C}_{46}\text{H}_{43}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}_{19}$
Molarna masa/ g mol^{-1}	1115,88
Boja i oblik kristala	žute prizme
Dimenzije kristala/ mm^3	$0,24 \times 0,22 \times 0,20$
Kristalni sustav	triklinska
Prostorna grupa	$P\bar{1}$
$a/\text{Å}$	12,4929(3)
$b/\text{Å}$	13,4391(4)
$c/\text{Å}$	14,7352(3)
$\alpha/^\circ$	83,929(2)
$\beta/^\circ$	74,7457(18)
$\gamma/^\circ$	87,874(2)
$V/\text{Å}^3$	2373,28(11)
Z	2
$\lambda/\text{Å}$	1,54184 (Cu $K\alpha$)
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,561
μ/mm^{-1}	4,544
Θ -raspon/ $^\circ$	4,136–80,552
T/K	293(2)
Prikupljeni refleksi	36023
Nezavisni refleksi	9998
Opaženi refleksi [$I > 2\sigma(I)$]	6998
Broj parametara	695
R_{int}	0,0835
$R(F)$	0,0670
$wR(F^2)$	0,2028
S^C	1,064
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}/e \text{ Å}^{-3}$	0,647; – 0.504

*loši podaci

Tablica D13. Kristalografski podaci za spojeve
 $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (21)
 $[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (22).

Spoj	21	22
Empirijska formula	$\text{C}_{76}\text{H}_{48}\text{ClFe}_4\text{N}_{12,33}\text{O}_{26}$	$\text{C}_{80}\text{H}_{36}\text{ClFe}_4\text{N}_{12,33}\text{O}_{26}$
Molarna masa/ g mol^{-1}	1808,78	1844,73
Boja i oblik kristala	crvene prizme	crvene prizme
Dimenzije kristala/ mm^3	$0,28 \times 0,25 \times 0,23$	$0,25 \times 0,25 \times 0,28$
Kristalni sustav	heksagonska	heksagonska
Prostorna grupa	$P622$	$P622$
$a/\text{Å}$	12,989(3)	13,020(2)
$b/\text{Å}$	12,989(3)	13,020(2)
$c/\text{Å}$	12,522(2)	12,483(2)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	90	90
$\gamma/^\circ$	120	120
$V/\text{Å}^3$	1829,4 (9)	1832,6 (7)
Z	1	1
$\lambda/\text{Å}$	1,54184 (CuK α)	1,54184 (CuK α)
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,642	1,671
μ/mm^{-1}	7,386	7,393
Θ -raspon/ $^\circ$	3,539–76,869	5,265–79,148
T/K	293(2)	293(2)
Prikupljeni refleksi	5846	8644
Nezavisni refleksi	1291	1330
Opaženi refleksi [$I > 2\sigma(I)$]	842	987
Broj parametara ograničenja	102	95
R_{int}	0,0676	0,1240
$R(F)$	0,0978	0,1008
$wR(F^2)$	0,3261	0,3233
S^C	1,124	1,254
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}/e \text{ Å}^{-3}$	0,900; –0,827	0,981; –1,176

Tablica D14. Kristalografski podaci za spojeve
 $[\text{NH}_4]_2[\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1)
 $[\text{NH}_4]_6[\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2).

Spoj	1	2
Empirijska formula	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{Cr}_2\text{N}_5\text{O}_{25}$	$\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{Cr}_3\text{N}_9\text{O}_{38}$
Molarna masa/ g mol^{-1}	854,57	1378,90
Boja i oblik kristala	ljubičaste prizme	ljubičaste prizme
Dimenzije kristala/ mm^3	$0,25 \times 0,25 \times 0,15$	$0,15 \times 0,16 \times 0,19$
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$I2/a$	$C2/c$
$a/\text{Å}$	12,9409(3)	28,0808(4)
$b/\text{Å}$	11,9961(3)	11,4749(1)
$c/\text{Å}$	22,7077(7)	18,6507(3)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	97,659(3)	107,863(1)
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{Å}^3$	3493,7(16)	5720,00(14)
Z	4	4
$\lambda/\text{Å}$	1,54184 (CuK α)	1,54184 (CuK α)
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,625	1,601
μ/mm^{-1}	6,055	5,614
Θ -raspon/ $^\circ$	3,974–81,546	4,177–79,662
T/K	100	100
Prikupljeni refleksi	26745	22387
Nezavisni refleksi	3760	6049
Opaženi refleksi [$I > 2\sigma(I)$]	3368	5680
Broj parametara,	271	448
R_{int}	0,1156	0,0384
$R(F)$	0,0757	0,0460
$wR(F^2)$	0,2178	0,1330
S^C	1,079	1,032
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}/e \text{ Å}^{-3}$	0,845; –1,138	0,582; –0,887

Tablica D15. Kristalografski podaci za spoj
 $[\text{NH}_4][\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (**3**).

Spoj	3
Empirijska formula	$\text{C}_{16,14}\text{H}_{30,42}\text{CrN}_3\text{O}_{12}$
Molarna masa/ g mol^{-1}	510,53
Boja i oblik kristala	ljubičaste prizme
Dimenzije kristala/ mm^3	$0,15 \times 0,06 \times 0,05$
Kristalni sustav	ortorombski
Prostorna grupa	$Pca2_1$
$a/\text{Å}$	15,7223(1)
$b/\text{Å}$	14,4006(1)
$c/\text{Å}$	11,1083(1)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{Å}^3$	2515,04(3)
Z	4
$\lambda/\text{Å}$	1,54184 (CuK α)
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,348
μ/mm^{-1}	4,284
Θ -raspon/ $^\circ$	4,163–75,806
T/K	293(2)
Prikupljeni refleksi	8359
Nezavisni refleksi	4033
Opaženi refleksi [$I > 2\sigma(I)$]	3867
Broj parametara,	303
R_{int}	0,0463
$R(F)$	0,454
$wR(F^2)$	0,1272
S^C	1,045
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}/\text{e Å}^{-3}$	0,427; –0,313

§ 8. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci

Ime i prezime	Ana Lozančić
Datum i mjesto rođenja	11. kolovoza 1985., Livno, Bosna i Hercegovina
E-mail	Ana.Lozacic@irb.hr

Obrazovanje

2020.–danas	Poslijediplomski studij na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, polje Kemija, smjer Anorganska i strukturna kemija
2017.–2019.	Diplomski studij kemije Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, smjer Primijenjena kemija. Diplomski rad: « <i>Priprava i karakterizacija vanadijeva oksida dopiranog cirkonijem</i> », Zavod za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale, voditelj: akad. S. Kurajica, red. prof.
2014.–2017.	Preddiplomski studij Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, smjer Primijenjena kemija Završni rad: « <i>Sorpcija prazikvantela na prirodne uzorke tla i sedimente</i> », Zavod za analitički kemiju, voditelj: dr. sc. D. Mutavdžić Pavlović, red. prof.
2000.–2004.	Medicinska škola Dubrovnik, smjer Farmaceutski tehničar, Dubrovnik, Hrvatska

Radno iskustvo

2020.–danas	Asistent , Zavod za kemiju materijala, Laboratorij za funkcionalne materijale, Institut Ruđer Bošković, Zagreb
2018.–2019.	Studentski posao , Stručni vanjski suradnik u službi za klijente, obrade i slaganje podataka te ažuriranje certifikata o kvaliteti laboratorijskih

ispitivanja na web stranicama dostupnim klijentima, Pliva Hrvatska d.o.o., Teva Pharmaceutical Industries

2007.–2014. Farmaceutski tehničar u ljekarni

Znanstveni radovi u časopisima (CC)

Lozančić, A.; Vrankić, M.; Razum, M.; Pavić, L.; Pajić, D.; Jurić, M, Modified molecular precursor route: Photocatalytic and electrical properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x = 0, 0.5$ and 1) prepared from the mixture of oxalate complexes. *J. Am. Ceram. Soc.* **2024**, rad na recenziji.

* **Lozančić, A.**; Burazer, S.; Šenjug, P.; Renka, S.; Molčanov, K.; Pajić, D.; Androš Dubraja, L.; Jurić, M. Facile one-step preparation of Co_2CrO_4 spinel from heterometallic compounds – Structural, magnetic, electrical and photocatalytic studies. *J. Alloys Compd.* **2024**, 986, 174087.

Lozančić, A.; Burazer, S.; Renka, S.; Molčanov, K.; Molčanov, L.; Jurić, M. Proton transport in oxalate compounds of iron(III) containing (alkyl)ammonium cations: the influence of the density of hydrogen bonds on conductivity. *CrystEngComm*, **2024**, 26, 1892-1901.

* **Lozančić, A.**; Renka, S.; Dario Barišić, D.; Burazer, S.; Molčanov, K.; Pajić, D.; Jurić, M. High proton conductivity of magnetically ordered 2D oxalate-bridged $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}]$ coordination polymers with irregular topology. *Inorg. Chem.* **2023**, 62, 9418-9428

Mutavdžić Pavlović, D.; Tolić Čop, K.; Barbir, V.; Gotovuša, M.; Lukač, I.; **Lozančić, A.**; Runje, M., Sorption of cefdinir, memantine, praziquantel and trimethoprim in sediment and soil samples. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2022**, 44, 66841.

Kurajica, S.; Mandić, V.; Panžić, I.; Gaboardi, M.; Mužina, K.; **Lozančić, A.**; Šipušić, J.; Munda, I. K.; Višić, L.; Lučić Blagojević, S.; Gigli, L.; Plaisier, J. R. In-Operando Diffraction and Spectroscopic Evaluation of Pure, Zr-, and Ce-Doped Vanadium Dioxide Thermo-chromic Films Derived via Glycolate Synthesis. *Nanomaterials*, **2020**, 10, 2537.

*radovi iz područja disertacije

Znanstveni projekti**Suradnik:**

- 2020.–2024. «*Topološka raznolikost oksalatnih spojeva: sinteza, svojstva i upotreba za okside*», Hrvatska zaklada za znanost, voditeljica: dr. sc. M. Jurić
- 2020.–2024. «*Projekt razvoja karijera mladih istraživača - izobrazba novih doktora znanosti*», Hrvatska zaklada za znanost, potpora za zapošljavanje doktorskih studenata, voditeljica: dr. sc. M. Jurić

Sudjelovanje na znanstvenom skupu iz područja kemije; usmeno priopćenje

1. **Lozančić, A.**; Molčanov, K.; Renka, S.; Burazer, S.; Jurić, M.
High proton conductivity in 2D oxalate-bridged [Mn^{II}Cr^{III}] coordination polymers with alkyl-ammonium cations. 12th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry (12th ISE), Zagreb, Hrvatska, **2023**.
2. **Lozančić, A.**; Molčanov, K.; Jurić, M.
Structural diversity of homo- and heterometallic compounds prepared using [M^{III}(C₂O₄)₃]³⁻ (M^{III} = Cr, Fe) building blocks with alkyl-ammonium cations. 29th Slovenian-Croatian Crystallographic Meeting–SCCM29, Topolšica, Slovenija, **2023**.
3. **Lozančić, A.**; Molčanov, K.; Renka, S.; Jurić, M.
High proton conductivity in 2D oxalate [Mn^{II}Cr^{III}] polymer with alkyl ammonium cations and its oxide-related usage. 28th Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting – CSCM28, Poreč, Hrvatska, **2022**.
4. **Lozančić, A.**; Mužina, K.; Brleković, F.; Mandić, V.; Kurajica, S.
Synthesis of Zr-doped VO₂ with the aim of developing a material for smart windows. ESKIM, I. Studentski kongres o inženjerstvu materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, Hrvatska, **2019**.

Sudjelovanje na znanstvenom skupu; postersko priopćenje:

1. **Lozančić, A.**; Molčanov, K.; Renka, S.; Burazer, S.; Androš Dubraja, L.; Jurić, M.
Photocatalytic properties of the spinels Co₂CrO₄, CoCr₂O₄ and CoCrFeO₄ prepared by molecular precursor route, Ljetna konferencija Hrvatskog kemijskog društva Rijeka-Pula 2024, Rijeka, Hrvatska, **2024**.
2. **Lozančić, A.**; Molčanov, K.; Renka, S.; Burazer, S.; Androš Dubraja, L.; Jurić, M.
Use of [CoCr] complexes with alkyl-substituted ammonium cations for the preparation of the spinel oxide Co₂CrO₄, 16th International conference on materials chemistry, MC16, Dublin, Irska, **2023**.

3. **Lozančić, A.**; Molčanov, K.; Burazer, S.; Jurić, M.
Use of the building block $[Fe^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ in the preparation of heterometallic compounds with alkyl-ammonium cations, Solid-State Science & Research meeting, SCIRES, Zagreb, Hrvatska, **2023**.
4. **Lozančić, A.**; Renka, S.; Molčanov, K.; Jurić, M.
The Role of Hydrogen Bonds in Proton-Conductive Homo- and Heterometallic Compounds with Ammonium Cations, Simpozij supramolekulske kemije, Zagreb, Hrvatska, **2022**.
5. **Lozančić, A.**; Molčanov, K.; Renka, S.; Jurić, M.
Controlled incorporation of alkyl ammonium cations into oxalate-bridged compounds $[Mn^{II}Cr^{III}]$ by N-ligand: A precursor for mixed oxide, 7th European Crystallographic School – ECS7, Lisabon, Portugal, **2022**.
6. **Lozančić, A.**; Kanižaj, L.; Molčanov, K.; Šantić, A.; Jurić, M.
Affect different ratio reactants to nuclearity and dimensionality on prepared complexes of tris(oxalato)chromate containing various alkyl ammonium cations, 56th International school of Crystallography – 56th course, Erice, Italija, **2022**.
7. **Lozančić, A.**; Molčanov, K.; Jurić, M.
Heteropolynuclear $[Mn^{II}Cr^{III}]$ oxalate-bridged coordination compounds with dimethylethylammonium cation – influence of N-donors ligand, 6. Simpozij studenata doktorskih studija PMF-a – 6. SSDS, Zagreb, Hrvatska, **2022**.
8. **Lozančić, A.**; Kanižaj, L.; Molčanov, K.; Šantić, A.; Jurić, M.
Characterization of the complexes prepared using building block tris(oxalato)chromate containing different alkyl ammonium cations. 27. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera – 27HSKIKI, Veli Lošinj, Hrvatska, **2021**.
9. **Lozančić, A.**; Burazer, S.; Kanižaj, L.; Molčanov, K.; Jurić, M.
Synthesis and structural characterization of the oxalate-based compounds with alkyl ammonium cations, Solid-State Science & Research – SCIRES, Zagreb, Hrvatska **2021**.
10. **Lozančić, A.**; Kanižaj, L.; Molčanov, K.; Jurić, M.
Homo- and heteropolynuclear compounds obtained using $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ ($M^{III} = Cr$ or Fe) as building blocks and alkyl-substituted amines. 5. Simpozij studenata doktorskih studija PMF-a – 5. SSDS, Zagreb, Hrvatska, **2021**.
11. **Lozančić, A.**; Mužina, K.; Kurajica, S.
The preparation of thermochromic smart material. XII. Susret mladih kemijskih inženjera, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, Hrvatska, **2018**.

Sudjelovanja na radionicama i školama

1. *19th BCA/CCG Intensive Teaching School on X-Ray Structure Analysis*, Durham, UK, **2023**.

2. *7th European Crystallographic School*, Lisabon, Portugal, **2022**.
3. *56th Course: International school of Crystallography – Crystallography under extreme conditions, The future is bright and very compressed*, Erice, Italija, **2022**.

Nagrade i stipendije

2023. Stipendija za studijski boravak «*Program mobilnosti – odlazna mobilnost asistenata (MOBDOK-2023)*», Paderborn, Njemačka
2023. Stipendija za pohađanje kristalografske škole *19th BCA/CCG Intensive Teaching School on X-Ray Structure Analysis*, Durham, UK
2018. Dekanova nagrada za zapaženi studentski rad «*Sinteza termokromnog vanadijevog oksida za izradu pametnih prozora*», Zavod za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale, FKIT, Sveučilište u Zagrebu, voditelj: Prof. dr. sc. Stanislav Kurajica, Zagreb, Hrvatska

Sudjelovanje na radionicama, mrežnim seminarima (webinari) i na projektima popularizacije znanosti

2024. Projekti popularizacije znanosti «*Frizbijada*», Institut Ruđer Bošković i Institut za fiziku, Zagreb, Hrvatska
2024. Radionica «*Znanstvena komunikacija i mediji*», Institut Ruđer Bošković, Zagreb, Hrvatska
2023. Projekti popularizacije znanosti «*Znanstveni piknik*», Institut Ruđer Bošković, Gornja Stubica, Hrvatska
2021. Projekti popularizacije znanosti «*Otvoreni dani Instituta Ruđer Bošković*», Institut Ruđer Bošković, Zagreb, Hrvatska
2020. Mrežni seminar (webinar) «*Speaking for Science Training with Malcolm Love*», Hrvatska / Velika Britanija
2020. Mrežni seminar (webinar) «*Step-by-step Guide on How to Prepare a Successful Paper*», Hrvatska / Njemačka
2018. Radionica «*Tehnike zaštite od korozije u betonu*», Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Hrvatska
2018. Radionica «*Kako napisati projekt EU*», Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Hrvatska
2018. Projekti povezivanja znanosti i gospodarstva «*Sajam ideja*», Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Hrvatska

Članstvo u organizacijama

Hrvatsko kemijsko društvo

Europska kristalografska zajednica

Kraljevsko kemijsko društvo

Ostalo

2023.–2024. Predstavnica asistenata Zavoda za kemiju materija, Institut Ruđer Bošković,
Zagreb, Hrvatska