

Priprava i karakterizacija miješanih metilamonijevih halogenometalata(II)

Ferenčić, Petra

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:200635>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-27**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijски odsjek

Petra Ferenčić

**PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA
MIJEŠANIH METILAMONIJEVIH
HALOGENOMETALATA(II)**

Diplomski rad

predložen Kemijском odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre kemije

Zagreb, 2022.

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

Zahvale

Veliku zahvalnost prvenstveno dugujem svojim mentoricama prof. dr. sc. Mirti Rubčić i prof. dr. sc. Sandi Rončević na pomoći u izradi ovog diplomskog rada kao i na strpljenju i vremenu odvojenom za moje brojne upite.

Nakon njih, moje neizmjerne zahvale idu mag. chem. Ediju Topiću i dr. sc. Ivanu Nemetu na pomoći, svim udijeljenim savjetima i razumijevanju.

Posebnu zahvalnost iskazujem svom suprugu Josipu na bezuvjetnoj požrtvovnosti i ljubavi.

Također, zahvaljujem svojim sestrama, svim svojim prijateljima i prijateljicama koji su uvijek bili uz mene.

I na kraju, najveću zaslugu za sva moja postignuća pripisujem roditeljima, koji su uvijek bili spremni ulagati u moje znanje i napredak.

Sadržaj

SAŽETAK.....	X
ABSTRACT	XII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	3
2.1. Perovskiti	3
2.2. Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu	9
2.3. Analitičke metode u čvrstom stanju	11
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	13
3.1. Materijali	13
3.2. Metode.....	14
3.2.1. Mehanokemijska sinteza	14
3.2.2. Infracrvena spektroskopija.....	14
3.2.3. Difrakcija rendgenskih zraka na praškastom uzorku.....	14
3.2.4. Difrakcija rendgenskih zraka na jediničnom kristalu.....	14
3.2.5. Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu.....	15
3.3. Priprava bromidne soli metilamina.....	15
3.4. Priprava odabranih metilamonijevih halogenometalata(II), $(MA)_2[MX_4]$, $(M^{2+} = Cu^{2+}, Mn^{2+}, X^- = Cl^-, Br^-)$ otopinskom sintezom	15
3.4.1. Priprava odabranih metilamonijevih tetraklorometalata(II), $(MA)_2[MCl_4]$ i tetrabromometalata(II), $(MA)_2[MBr_4]$ ($M^{2+} = Cu^{2+}, Mn^{2+}$)	15
3.4.2. Priprava miješanih metilamonijevih halogenokuprata(II), $(MA)_2[CuCl_xBr_{(4-x)}]$	16
3.4.3. Priprava miješanih metilamonijevih tetraklorometalata(II), $(MA)_2[Cu_xMn_{(1-x)}Cl_4]$	18
3.5. Priprava odabranih metilamonijevih halogenometalata(II), $(MA)_2[MX_4]$, $(M^{2+} = Cu^{2+}, Mn^{2+}, X^- = Cl^-, Br^-)$ mehanokemijskom sintezom	18
3.5.1. Priprava metilamonijevih tetraklorometalata(II), $(MA)_2[MCl_4]$ i tetrabromometalata(II), $(MA)_2[MBr_4]$ ($M^{2+} = Cu^{2+}, Mn^{2+}$).....	18
3.5.2. Priprava miješanih metilamonijevih halogenometalata(II), $(MA)_2[MCl_xBr_{(4-x)}]$ ($M^{2+} = Cu^{2+}, Mn^{2+}$)	19
3.5.3. Priprava miješanih metilamonijevih tetraklorometalata(II), $(MA)_2[Cu_xMn_{(1-x)}Cl_4]$ i tetrabromometalata(II), $(MA)_2[Cu_xMn_{(1-x)}Br_4]$	19
3.6. Analiza odabranih produkata pomoću spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu	21
3.7. Određivanje ukupnih halogenida u odabranim spojevima prema Fajansovoj metodi	22
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	23

4.1. Pripravljeni spojevi.....	23
4.2. Karakterizacija spojeva.....	25
4.2.1. <i>Infracrvena spektroskopija.....</i>	<i>25</i>
4.2.2. <i>Difrakcija rendgenskih zraka na praškastom uzorku.....</i>	<i>37</i>
4.2.3. <i>Difrakcija rendgenskih zraka na jediničnom kristalu.....</i>	<i>38</i>
4.2.4. <i>Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu.....</i>	<i>45</i>
4.2.5. <i>Određivanje ukupnih halogenida Fajansovom metodom.....</i>	<i>47</i>
§ 5. ZAKLJUČAK	49
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA (PREMA POTREBI)	51
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	53
§ 8. DODATAK	XV
§ 9. ŽIVOTOPIS	XXXIII



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA MIJEŠANIH METILAMONIJEVIH HALOGENOMETALATA(II)

Petra Ferenčić

U okviru ovog diplomskog rada pripremljeni su metilamonijevi halogenometalati(II) opće formule $(MA)_2[MX_4]$, ($M^{2+} = Cu^{2+}, Mn^{2+}$, $X^- = Cl^-, Br^-$) te miješani derivati $(MA)_2[MCl_xBr_{(4-x)}]$ ($M^{2+} = Cu^{2+}, Mn^{2+}$), $(MA)_2[Cu_xMn_{(1-x)}Cl_4]$ i $(MA)_2[Cu_xMn_{(1-x)}Br_4]$. Otopinskom sintezom polazeći od metilamina i halogenidnih soli bakra(II) i mangana(II), uz dodatak HCl ili HBr pripremljeni su metilamonijevi tetraklorokuprati(II), tetrakloromanganati(II) i tetrabromokuprati(II). Reakcijom CuO i metilamina uz različite omjere HCl i HBr pripremljena je serija miješanih metilamonijevih halogenokuprata(II) (s najvećim množinskim udjelom Br^- od 0,6). Mehanokemijskom sintezom iz CH_3NH_3Br i $CuBr_2$ odnosno $MnBr_2$ pripremljeni su $(MA)_2[CuBr_4]$ te $(MA)_2[MnBr_4]$. Mehanokemijskom sintezom iz CH_3NH_3Cl i $CuCl_2$ ($CuCl_2 \times 2H_2O$) i $MnCl_2$ ($MnCl_2 \times 4H_2O$) pripremljeni su $(MA)_2[CuCl_4]$ i $(MA)_2[MnCl_4]$. Mehanokemijskom sintezom pripremljeni su miješani metilamonijevi halogenokuprati(II) i halogenomanganati(II) kao i niz miješanih metilamonijevih tetraklorometalata(II) i tetrabromometalata(II). Karakterizacija pripremljenih spojeva provedena je uz infracrvenu (IR) spektroskopiju, difrakciju rendgenskih zraka na jediničnom kristalu i praškastim uzorcima. Maseni udjeli Mn i Cu određeni su spektrometrijom masa uz induktivno spregnutu plazmu ICP-MS, dok su udjeli ukupnih halogenida određeni titracijom prema Fajansu.

(86 stranica, 52 slika, 17 tablica, 20 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi: IR spektroskopija, slojeviti hibridni organsko-anorganski halogenometalati(II), spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu, titracija prema Fajansu

Mentori: prof. dr. sc. Mirta Rubčić i prof. dr. sc. Sanda Rončević

Neposredni voditelj: Edi Topić, mag. chem.

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Mirta Rubčić
2. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
3. doc. dr. sc. Đani Škalamera

Zamjena: doc. dr. sc. Tomislav Jednačak

Datum diplomskog ispita: 28. rujna 2022.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MIXED METHYLAMMONIUM HALOMETALATES(II)

Petra Ferenčić

As a part of this diploma thesis, methylammonium halometalates(II) of the general formula $(MA)_2[MX_4]$, ($M^{2+} = Cu^{2+}, Mn^{2+}$, $X^- = Cl^-, Br^-$) and mixed derivatives $(MA)_2[MCl_xBr_{(4-x)}]$ ($M^{2+} = Cu^{2+}, Mn^{2+}$), $(MA)_2[Cu_xMn_{(1-x)}Cl_4]$ i $(MA)_2[Cu_xMn_{(1-x)}Br_4]$ were prepared. Methylammonium tetrachlorocuprates(II), tetrachloromanganates(II) and tetrabromocuprates(II) were prepared by solution synthesis starting from methylamine and halide salts of copper(II) and manganese(II), with the addition of HCl or HBr. A series of mixed methylammonium (with the highest mass fraction of Br^- of 0.6) was prepared by the reaction of CuO and methylamine with different ratios of HCl and HBr. $(MA)_2[CuBr_4]$ and $(MA)_2[MnBr_4]$ were prepared by mechanochemical synthesis from CH_3NH_3Br and $CuBr_2$ respectively $MnBr_2$. $(MA)_2[CuCl_4]$ and $(MA)_2[MnCl_4]$ were prepared from CH_3NH_3Cl and $CuCl_2 (CuCl_2 \cdot 2H_2O)$ and $MnCl_2 (MnCl_2 \cdot 4H_2O)$. Mixed methylammonium halocuprates(II) and halomanganates(II) as well as a series of mixed methylammonium tetrachlorometalates(II) and tetrabromometalates(II) were prepared by mechanochemical synthesis. The identification of the prepared compounds was carried out with infrared (IR) spectroscopy, X-ray diffraction on a single crystal and powder samples. The mass fractions of Mn and Cu were determined by mass spectrometry with inductively coupled plasma ICP-MS, while the fractions of total halides were determined by Fajans method of precipitation titration.

(86 pages, 52 figures, 17 tables, 20 references, original in Croatian)

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

Keywords: Fajans method of precipitation titration IR spectroscopy, layered hybrid organic-inorganic halometalates(II), mass spectrometry with inductively coupled plasma

Mentor: Dr. Mirta Rubčić, Full Professor and Dr. Sanda Rončević, Full Professor

Assistant mentor: Edi Topić, mag. chem.

Reviewers:

1. Dr. Mirta Rubčić, Full Professor
2. Dr. Iva Juranović Cindrić, Full Professor
3. Dr. Đani Škalamera, Assistant Professor

Substitute: Dr. Tomislav Jednačak, Assistant Professor

Date of exam: September 28th, 2022.

§ 1. UVOD

Bakar i mangan su prijelazni elementi, sveprisutni u prirodnim i sintetičkim spojevima, te s raširenom primjenom. Oba metala esencijalna su za sve žive vrste. Bakar i mangan imaju značajno drukčija svojstva. Primjerice, stabilnih oksidacijskih stanja mangana ima znatno više (od +II pa sve do +VII) nego oksidacijskih stanja bakra (+I i +II).¹ Raznolikost oksidacijskih stanja mangana objašnjava njegova elektronska konfiguracija $[\text{Ar}]3d^54s^2$ s pet nesparenih elektrona u d-orbitali. Elektronska konfiguracija iona Mn^{2+} je $[\text{Ar}]3d^5$. U kompleksnim spojevima manganovi(II) ioni mogu imati koordinacijske brojeve 4, 6, 7 i 8.² Mangan je kemijski najbliži željezu zbog toga često nalazimo slične rude poput onih željezovih, a najveću primjenu nalazi upravo kao aditiv u čeliku. Mangan je u svom elementarnom stanju čelično sivo-bijele boje i tvrd metal.³

Bakar je nakon srebra najbolji vodič topline i elektriciteta, koji duljim stajanjem potamni zbog stvaranja bakrovog(II) oksida. Bakar se u prirodi najčešće dolazi u obliku spojeva, a vrlo rijetko u elementarnom stanju. U spojevima je gotovo uvijek jednovalentan ili dvovalentan.³ Elektronska konfiguracija iona Cu^{2+} je $[\text{Ar}]3d^9$. Ion Cu^{2+} je jaka Lewisova kiselina što znači da je akceptor elektronskog para zbog kojeg dolazi do jakih veze s donorima elektrona. Bakrovi(II) ioni u koordinacijskim spojevima mogu imati koordinacijske brojeve 4, 5 i 6. Spojevi u kojima bakar(II) ostvaruje koordinacijski broj 6 su (često deformirane) oktaedarske geometrije, a oni s koordinacijskim brojem 4 mogu biti geometrije od tetraedarske do kvadratno planarne.²

Dvodimenzijски perovskiti kao podvrsta hibridnih organsko-anorganskih halogenometalata (HOAH) su spojevi sa sljedećom općom formulom: $A'_m A_{(n-1)} B_n X_{(3n+1)}$, gdje A' označava velike organske katione koji se nalaze između aniona perovskitnih slojeva, A je mali organski ili anorganski kation, B dvovalentni kation (npr. Pb^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Cu^{2+}) i X halogenidni anion (Cl^- , Br^- ili I^-).^{4,5} Opća formula trodimenzijских perovskita glasi ABX_3 , čiji se građevni blokovi A , B i X mogu jednostavno zamjenjivati što omogućuje jednostavno ugađanje svojstva ovih spojeva.⁶ Jedan od najistraživanijih spojeva ove klase je metilamonijev olovov(II) jodid, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3), koji je pokazao izuzetna fotonaponska svojstva.^{5,7} Kasnijim istraživanjem i analizama zaključeno je da bi se toksično olovo moglo zamijeniti

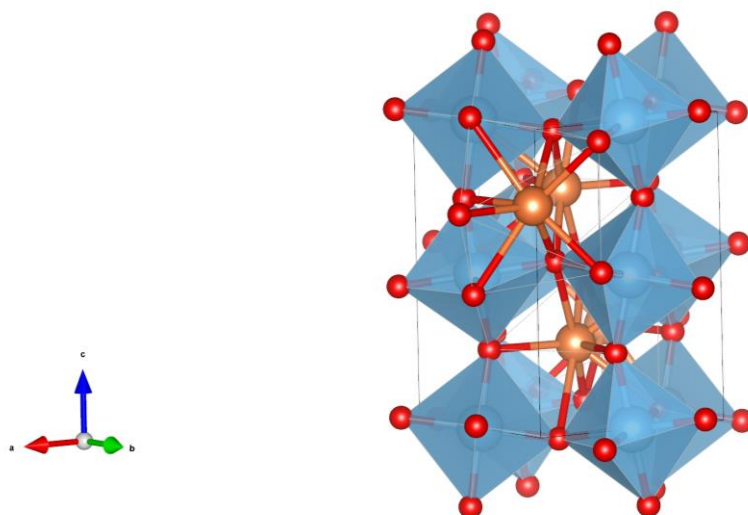
nekim od drugih dvovalentnih elemenata (npr. Cu^{2+} , Mn^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+}), kako bi dobili materijal sličnih ili boljih svojstava s manjom toksičnošću.

Slojeviti hibridni organsko-anorganski halogenometalati(II) koji u svom sastavu imaju bakar(II) i mangan(II) dijelom su opisani u literaturi,^{8,9,10,11,12} a ovaj rad je nastavak istraživanja takvih materijala. Cilj je ovog rada bio ispitati načine miješanih metilamonijevih halogenometalata(II), utvrditi prednosti i nedostatke otopinske odnosno mehanokemijske sinteze spomenutih spojeva, te detaljno istražiti njihove strukturne značajke i svojstva. Utvrđivanje kemijske čistoće sintetiziranih materijala provedeno je primjenom kvantitativne analitičke metode spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu ICP-MS, dok je udio halogenida utvrđen titracijom prema Fajansovoj metodi. Difrakcijom rendgenskih zraka na jediničnom kristalu određivane su strukturne značajke spojeva. Usporedba miješanih metilamonijevih halogenometalata(II) među kojima su $(\text{MA})_2[\text{MCl}_x\text{Br}_{(4-x)}]$ ($\text{M}^{2+} = \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$), $(\text{MA})_2[\text{Cu}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{Cl}_4]$ i $(\text{MA})_2[\text{Cu}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{Br}_4]$ s metilamonijevim tetraklorometalatima(II) i tetrabromometalatima(II) ($\text{M}^{2+} = \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$) provedeno je na temelju podataka infracrvene spektroskopije te difrakcije rendgenskog zračenja na praškastim uzorcima.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Perovskiti

Prvo otkriće karakteristične strukture perovskita datira od 1839. godine, a radi se o strukturi pronađenoj u rudi kalcijevog titanata (CaTiO_3 ; slika 1), koja je ime dobila po ruskom mineralogu grofu Levu Aleksejeviču von Perovskiju. Materijali slične strukture nazivaju se perovskitnim materijalima.⁷



Slika 1. Kristalna struktura perovskita, kalcijeva titanata (CaTiO_3). U sredini oktaedara nalaze se Ti^{4+} , na vrhovima oktaedara O^{2-} , između oktaedara Ca^{2+} ioni.⁴

Opća formula 3D perovskita glasi ABX_3 , a ion B ima dvostruko veći naboj od iona A i X. U spomenutoj općoj strukturi X najčešće označava anione (halogenidne ili halkogenidne) koji oktaedarski koordiniraju kation B, dok A označava kation koji zauzima oktaedarske šupljine. Na svakom opisanom mjestu A, B i X mogu biti jedna ili više vrsti, što omogućuje nastanak perovskita različitih svojstava, pri čemu se različite strukture odlikuju i različitom stabilnošću.⁶ Materijali perovskitne strukture koji imaju na mjestu A organski kation (najčešće manji organski kation), a na mjestu B metalni kation odnosno halogenidni anion na mjestu X nazivaju se hibridni organsko–anorganski halogenometalati (HOAH), ili hibridni perovskiti.⁶ Budući da stabilnost HOAH odnosno njihov životni vijek uvelike ovisi o sastavu, često je ograničavajući

faktor priroda kationa A koji gradi takvu 3D strukturu. Jedno od mogućih rješenje za stabilizaciju metastabilnih spojeva ove vrste jest smanjenje dimenzionalnosti strukture, odnosno priprava dvodimenzijских (2D) hibridnih perovskita.¹³

Sastav dvodimenzijских perovskita moguće je prikazati sljedećom općom formulom: $A'_m A_{(n-1)} B_n X_{(3n+1)}$ gdje A' označava velike organske katione koji mogu interkalirati između anionskih 2D perovskitnih slojeva (za monokatione, $m = 2$; za dikatione, $m = 1$), A je mali organski ili anorganski kation, B dvovalentni kation (npr. Pb^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Cu^{2+}) i X halogenidni anion (Cl^- , Br^- ili I^-).^{4,5} Općenito kada je $n = 1$ radi se o čistom dvodimenzijском hibridnom perovskitu, dok $n = \infty$ označava trodimenzijску strukturu, a svaki cijeli broj između te dvije granice odgovara takozvanom kvazi-2D hibridnom perovskitu.⁶

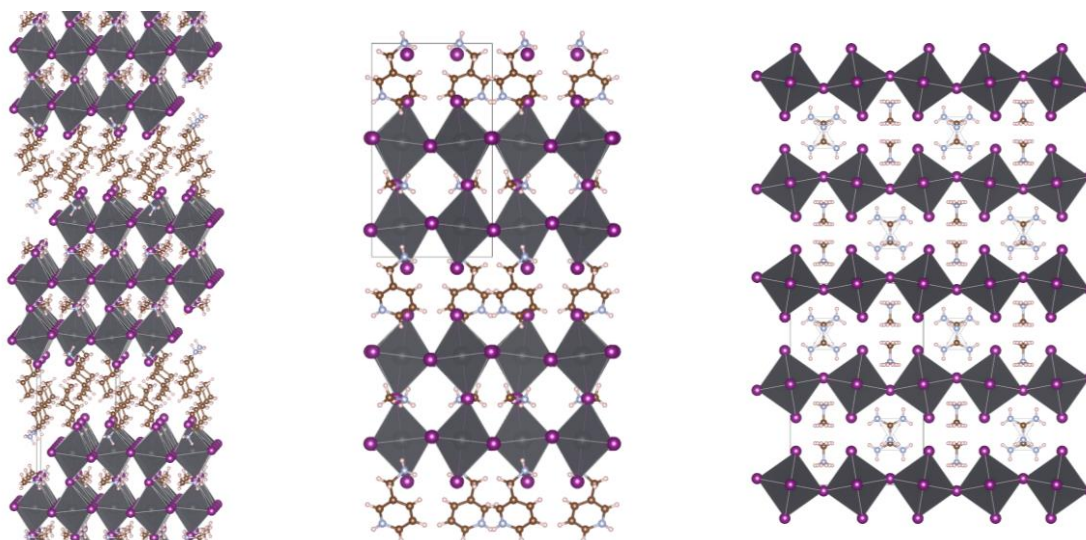
Među prvim otkrivenim i pomno istraženim trodimenzijским spojevima sličnih strukturnih značajki mineralu $CaTiO_3$ bio je metilamonijev olovov(II) jodid, $CH_3NH_3PbI_3$ ($MAPbI_3$).^{5,7} Nakon njega provedena su mnoga druga istraživanja na halogenidnim perovskitima u čiji sastav ulazi olovo(II) zbog njihovih odličnih fotonaponskih svojstava. Ta su svojstva velikim dijelom rezultat jedinstvene elektronske konfiguracije iona olova(II), odnosno rezultat sudjelovanjem elektrona Pb^{2+} u formiranju valentnih i vodljivih vrpca u perovskitu. Nažalost, ovi spojevi su otrovni i podložni razlaganju pod utjecajem atmosferilija. Posljednjih nekoliko godina istraživanja su okrenuta zamijeni toksičnog olova u hibridnim perovskitima s drugim dvovalentnim elementima kao što su primjerice Sn^{2+} , Ge^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , čime se pokušavaju riješiti prethodno navedeni problemi. Dokazano je da veličina iona B kao i njegova oksidacijska svojstva znatno utječu na stabilnost ovih materijala.⁷

Struktura dvodimenzijских perovskita može se izvesti „rezanjem“ strukture odgovarajućeg trodimenzijского perovskita duž specifične (hkl) ravnine. Uzimajući to u obzir, 2D perovskiti se mogu podjeliti u tri kategorije s obzirom na tri različite orijentacije: (100), (110) i (111) orijentirani perovskiti.^{6,7,14}

Dvodimenzionlni perovskiti (110) orijentacije su jako deformirani, a prisutne su i poteškoće u stabilizaciji takvih slojeva odnosno postoji vrlo mali broj kationa koji ih mogu stabilizirati zbog čega su relativno slabo istraženi. Strukture (111) orijentacije mogu se formirati jedino pomoću trovalentnih iona (npr. Bi^{3+} , Sb^{3+} , As^{3+}). Daleko su brojniji i značajno više istraženi (100) orijentirani 2D perovskiti. Slojevi (100)–orijentacije dopuštaju ugradnju velikog broja različitih kationa za razliku od onih (110) i (111) orijentacije.^{6,13}

Perovskiti (100) orijentacije mogu se podijeliti na Ruddlesden-Popperove (RP) faze, Dion-Jacobsonove (DJ) faze i faze s izmjeničnim kationima u prostoru između slojeva (ACI, engl. *Alternating cations in the interlayer space*) (slika 2).

Kod faze RP može se vidjeti da su anorganski slojevi pomaknuti za proizvoljni pomak duž *ab* ravnine paralelne ravnini sloja. Za razliku od faze RP, u fazi DJ ne nalazimo pomak, to jest anorganski slojevi su složeni točno jedan iznad drugoga (zapisano kao (0,0) pomak). Struktura faze s izmjeničnim kationima u prostoru između slojeva (ACI) se po spomenutim karakteristikama nalazi između faza RP i DJ pokazujući (x, 0) pomak. Faze se razlikuju i po razmaku između slojeva. Činjenica da se u sklopu faze RP u prostoru između slojeva nalazi dvosloj organskih kationa (dvosloj jednovalentnih kationa, RNH_3^+) omogućuje dobro odvajanje anorganskih slojeva (izolacijska barijera), te je na taj način interakcija među njima neznatna. Konkretna udaljenost između anorganskih slojeva varira zbog razlike u geometriji organskih kationa te jačini Van der Waalsovih interakcija među njima (od 1,5 duljine kationa do većih razmaka). Suprotno tome, u fazama ACI i DJ međuslojni razmaci su manji, organski se kationi bolje uklapaju u perovskitne slojeve i tako uzrokuju njihove jače međusobne interakcije. U fazi DJ je organski kation dvovalentan i on je vodikovim vezama povezan s anorganskim perovskitnim slojevima na oba kraja. Faza ACI je relativno rijedak tip strukture koji postoji samo u halogenidnim perovskitima, kao što je spomenuto on kombinira karakteristike faza RP i DJ, odlikuje ga smještanje različitih kationa u međusloju.^{6,7,13}



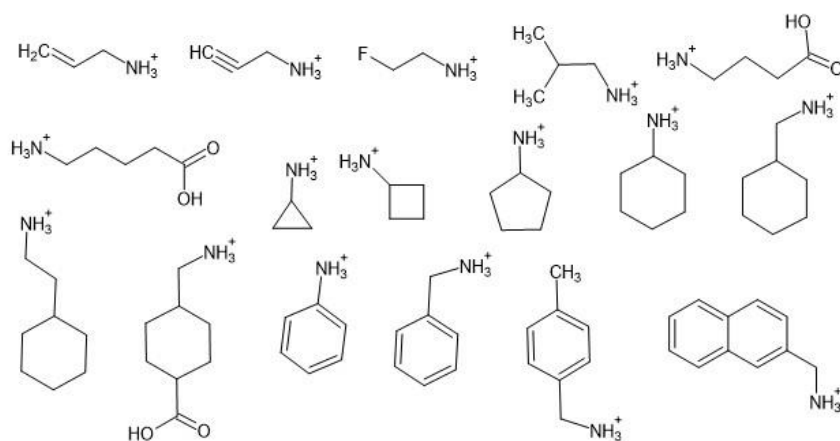
a)

b)

c)

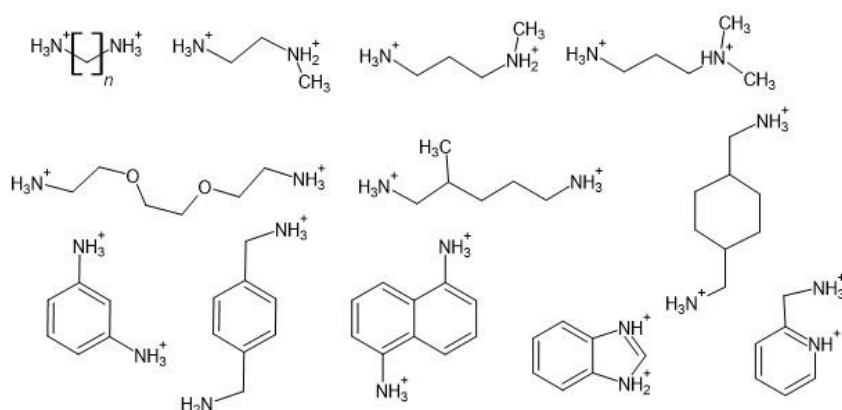
Slika 2. Podjela (100) orijentiranih perovskita na (slijeva-nadesno) a) Ruddlesden-Popperovu fazu (RP), $(\text{BA})_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$, b) Dion-Jacobsonovu fazu (DJ) $(3\text{AMP})(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$, i c) fazu ACI (engl. *Alternating cations in the interlayer space*), $(\text{GUA})(\text{MA})_3\text{Pb}_3\text{I}_{10}$.

Mnoge organske katione moguće je uspješno ugraditi između slojeva 2D perovskita. Na slikama 3 i 4 prikazani su neki od organskih kationa koji se ugrađuju u perovskite faze RP i DJ. Prikladnost pojedinog kationa za tvorbu 2D perovskitnih struktura ovisi o njegovim svojstvima.



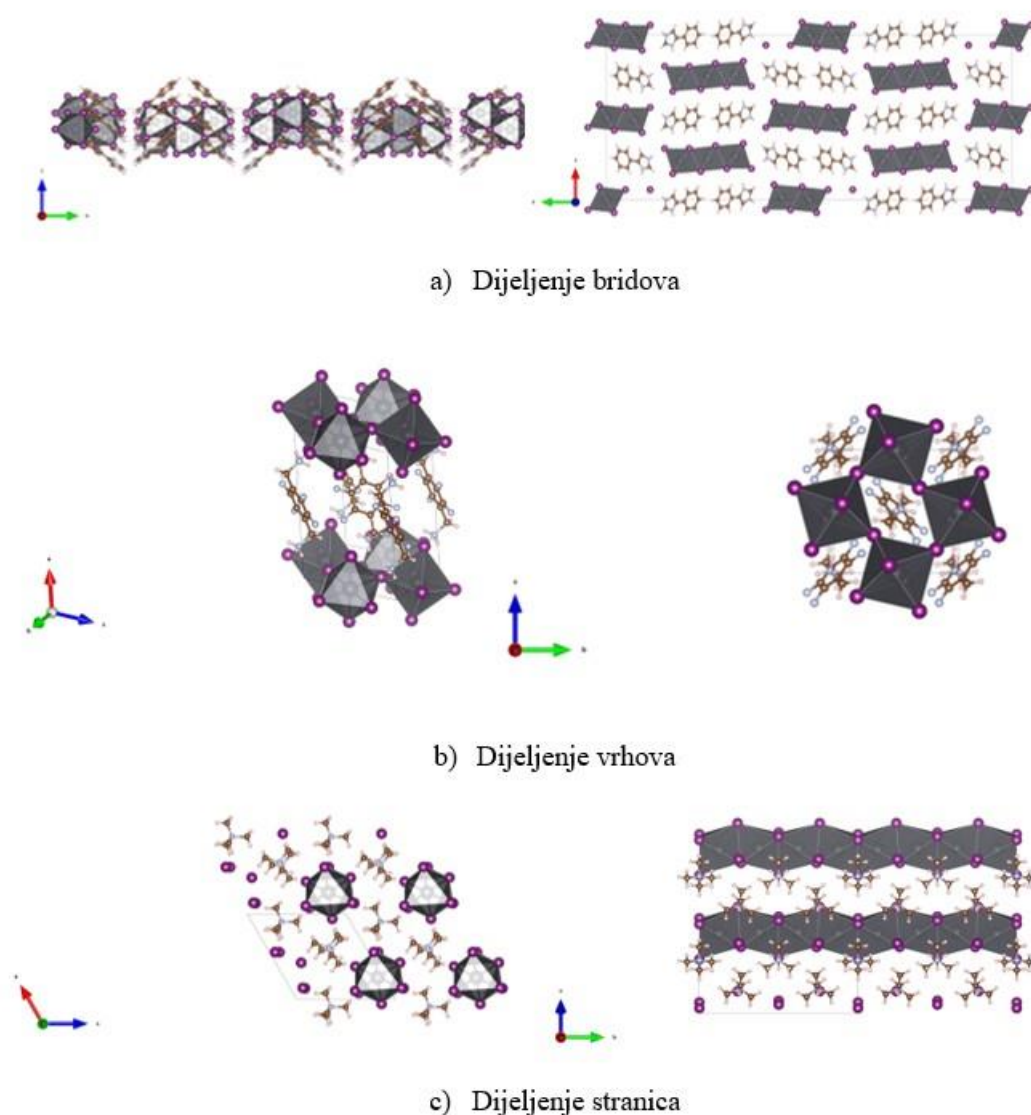
Slika 3. Strukture nekih kationa amina koje se mogu naći u slojevitim 2D perovskitnim strukturama (faza RP)

Među najvažnijim svojstvima su: 1.) sposobnost popunjavanja prostora (linearni kationi > razgranati nepravilni kationi); 2.) neto pozitivan naboj i stupanj supstitucije amina (primarni amin, RNH_3^+ > sekundarni amin, R_2NH_2^+ > tercijarni amin, R_3NH^+ > kvaterni amin, R_4N^+); 3.) sposobnost stvaranja vodikovih veza; 4.) konformacijska fleksibilnost (alifatski ugljikovodici (fleksibilni) > aromatski ugljikovodici (kruti)).^{6,13} Velik je broj kationa koji zadovoljavaju ova četiri uvjeta, te mogu stabilizirati strukturu 2D halogenometalnih perovskita s anorganskim slojem u kojem se halogenometalnatne jedinice oktaedarske građe povezuju preko vrhova.



Slika 4. Strukture nekih kationa diamina koji se mogu naći u slojevitim 2D perovskitnim strukturama (faza DJ)

Upravo je taj način povezivanja oktaedara najčešći, no pri određenim uvjetima moguće je postići stabilizaciju 2D perovskitne strukture i uz povezivanje oktaedarskih jedinica preko bridova ili stranica (slika 5). Budući da povezivanje oktaedarskih jedinica preko bridova ili stranica nužno smanjuje dimenzionalnost anorganske okosnice, takva se udruživanja u 2D perovskitima pojavljuju isključivo u kombinaciji s onim preko vrhova.¹³



Slika 5. Načini povezivanja jedinki oktaedarske građe u slojevitim 2D perovskitnim strukturama:

a) dijeljenjem bridova,¹⁵ b) dijeljenjem vrhova¹⁶ i c) dijeljenjem stranica.¹⁷

S obzirom na mnoštvo organskih kationa koji se mogu naći u sastavu HOAH, na njihove geometrijske značajke, konformacijsku fleksibilnost, ali i na interakcija do kojih može doći, nije uvijek moguće egzaktno predvidjeti tip faze (RP, DJ, ACI) koji će nastati. Deformacije unutar slojeva anorganskih oktaedara povezana su s različitim svojstvima materijala.⁵ Stoga je mogućnost predviđanja geometrije, kao i kvantifikacija geometrijskih distorzija u realnim perovskitima, kao i povezivanje istih sa svojstvima materijala, predmetom brojnih istraživanja.¹⁴

Već na temelju danog kratkog pregleda o različitim strukturama perovskita da se zaključiti da se takva strukturalna raznolikost može iskoristiti za prilagodbu različitih svojstava hibridnih perovskita za potrebe ciljane primjene.⁵ Uz sve što je spomenuto, miješanjem više metala ili halogenida mogu se značajno promijeniti elektronska svojstva perovskita. Iako su u 3D materijalima takve modifikacije sastava i strukture prilično istražene, u 2D perovskitima su takva istraživanja tek započela.¹³

2.2. Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu

Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu je metoda kojom je na moguće kvantitativno odrediti sadržaj elemenata u različitim uzorcima. Izotopi istog elementa razlikuju se u broju subatomske čestice neutrona koji znatno utječu na masu samog atoma, tako da je spektrometrijom masa moguće i određivanje različitih izotopa istog elementa.¹⁹

U spektrometar masa ulaze ioni elemenata i na temelju omjera mase (atomske mase elementa) i naboja tog iona (m/z) detektira se pojedini element. Prethodno je ionizacijom uklonjen elektron iz neutralnog atoma primjenom vanjskog izvora energije (npr. visokotemperaturnom plazmom) i nastaje pozitivan ion, $z = 1$. Budući da nastali pozitivni ion ima istu atomsku masu kao i element iz kojeg je nastao (masa elektrona je zanemariva u odnosu na masu protona; $m_e = 9,109 \times 10^{-31}$ kg, $m_p = 1,672 \times 10^{-27}$ kg) detekcija iona može se koristiti u elementnoj analizi. Važna karakteristika spektrometra masa je njegova rezolucija, tj. sposobnost odvajanja iona koji imaju slične omjere m/z .¹⁹

Proces analize u spektrometriji masa sastoji se od ionizacije, odvajanja iona na temelju različitih omjera m/z i detekcije. U sustavu ICP-MS plazma ima veliku ulogu u nastajanju iona koji se kasnije odvajaju i detektiraju. Općenito, plazma je stanje ionizirane plinovite tvari koja sadrži neutralne atome i molekule, te jednak broj pozitivnih iona i slobodnih elektrona pa je sveukupan električni naboj nula. Ono što plazmu razlikuje od plinova je to da pod utjecajem jakog magnetskog polja može oblikovati filamente, električne izboje i paralelne slojeve suprotnog električnog naboja. Tvar u stanju plazme emitira zračenje, što se postiže zagrijavanjem plina na visoke temperature ili pomoću jakih električnih polja. Za razliku od plamena, ovdje je potrebna vanjska energija u obliku električnog polja kako bi se ionizirao plin i formirala plazma koja će dio te energije prenijeti uzorku zbog čega će doći do njegove atomizacije, ionizacije i pobuđenog stanja. Plazme se dijele prema vrsti električnog polja koje

se koristi za stvaranje i održavanje plazme: plazma istosmjerne struje (engl. *Direct current plasma*; DCP), mikrovalno inducirana plazma (engl. *Microwave induced plasma*; MIP) i induktivno spregnuta plazma (engl. *Inductively Coupled Plasma*; ICP). Plin koji se koristi za stvaranje plazme je plemeniti plin (helij, argon) kojeg karakterizira visoka energija ionizacije (npr. $E_i(\text{Ar}) = 15,76 \text{ eV}$), inertnost i to što je monoatomski element. Jako su važne činjenice da plemeniti plin emitira jednostavan spektar za razliku od npr. plamena, zatim ima sposobnost pobuditi i ionizirati većinu elemenata periodnog sustava elemenata te ne radi stabilne spojeve s analitom. Visokofrekventno polje koje proizvodi generator ubrzava elektrone koji će ionizirati tzv. plazma plin (argon, helij). Zatim dolazi do radijacijske rekombinacije, ioni plemenitog plina se rekombiniraju s elektronima i dovode do pobuđivanja atoma plina. Temperature plazme su jako visoke, oko 7000 - 10000 K.

Povezivanje plazma izvora s spektrometrom masa prvi je put objavljeno 1980. godine, a do danas je primjena ICP-MS postala rutinskom. Brza analiza uzorka s visokim stupnjem osjetljivosti razlog je zbog kojeg se ICP-MS često koristi kao sustav za anorgansku spektrometriju masa. Nakon 2000. godine ova tehnika razvila se u glavnu analitičku metodu za elementnu analizu. U sam sustav ICP-MS uzorak se unosi putem pneumatskog raspršivača odnosno komore za raspršivanje. Nakon što se formiraju ioni, spektrometar masa na njih djeluje kao filter te propušta ione s određenim omjerom mase i naboja (m/z). Propušteni se ioni zatim detektiraju. Postoji više vrsta analizatora masa: analizatori s magnetnim sektorom, kvadrupolni analizatori mase, kvadrupolna „stupica za ione“, analizator vremena leta i Fourier transformirana MS „stupica za ione“. Analizator s magnetnim sektorom pomoću magneta savija putanje iona. Preteški ioni potom imaju premalo svinutu putanju, a prelagani ioni imaju previše svinutu putanju, te na taj način samo ioni određene mase dosegnu detektor. Kvadrupolni analizator mase sastoji se od četiri ravne paralelne metalne šipke (dvije su negativno nabijene, dvije pozitivno nabijene). Primjenom radiofrekventnog električnog polja i istosmjerne struje duž zajedničke osi šipki kvadrupola moguće je filtrirati ione ovisno o vrijednosti omjera mase i naboja (m/z). Kontinuiranom promjenom radiofrekventnog električnog polja moguće je analizirati željeni raspon masa. Kvadrupol se često koristi zbog brzine skeniranja. Glavni nedostatak kvadrupola je manja rezolucija nego kod ostalih analizatora. Kvadrupolna stupica za ione temelji se na hvatanju iona u „stupicu“, zatim njihovo izbacivanje iz „stupice“ i detektiranje. Izvedba je slična kvadrupolu, no bolja je rezolucija i osjetljivost. Analizator vremena leta podrazumijeva ubrzavanje iona električnim pulsevima, nakon čega ubrzani ioni

prolaze kroz cijev bez utjecaja magnetnog polja. Ubrzani ioni imaju jednake kinetičke energije, ali različite mase iona zbog čega lakši ioni putuju brže do detektora. Analizator je slabe rezolucije, no pogodan je za velike mase. Fourier transformirana MS „stupica za ione“ je analizator mase u kojem su ioni uhvaćeni u kružno gibanje u magnetskom polju pobuđeni jakim radiofrekventni pulsom. Signal nastaje u vremenskoj domeni te se Fourierovom transformacijom prevodi u spektar mase. Visoke je osjetljivosti i rezolucije te je pogodan za analizu velikih masa.¹⁹

Detektora u spektrometriji masa također ima više vrsta, no kontinuirani diodni elektronski multiplikator najčešće se koristi. Princip rada ovog detektora sličan je onom kod fotomultiplikatorske cijevi. Uređaj se sastoji od otvorene cijevi s širokim ulaznim konusom, a unutarnja strana cijevi je obložena poluvodičkim materijalom olovnim oksidom. Svi dolazni, pozitivni ioni privučeni su negativnim potencijalom u cijevi, pa udaraju u unutarnje stijenke cijevi i tako uzrokuju izbacivanje sekundarnih elektrona. Sekundarni elektroni također mogu udariti u stijenku cijevi i na taj se način izbacuju daljnji elektroni. Upravo je opisan sustav za umnožavanje elektrona. Takav se detektor zbog svoje osjetljivosti može koristiti kao detektor instrumenta ICP-MS. Potrebno je spomenuti da su prilikom analize moguće i interferencije koje u grubo možemo klasificirati prema njihovom podrijetlu: spektralne i nespektralne. Spektralne interferencije mogu nastati kao posljedica preklapanja atomskih masa različitih elemenata, a nespektralne interferencije najčešće su to interferencije same matrice koje rezultiraju pojačanjem ili smanjenjem signala u odnosu na atomsku masu. Do spektralnih interferencija može doći zbog prisutnosti kiseline koja je korištena za pripremu uzoraka, ali je i moguća tvorba oksida, hidroksida i dvostruko nabijenih vrsta koje imaju masu istu kao analit.²⁰

2.3. Analitičke metode u čvrstom stanju

U ovom radu priređeni spojevi okarakterizirani su i u čvrstom stanju, poglavito u svrhu identifikacije i kvantifikacije strukturnih promjena u miješanim spojevima. Produkti su analizirani infracrvenom spektroskopijom te tehnikama rendgenske difrakcije.

Infracrvena spektroskopija je instrumentalna metoda za detekciju i identifikaciju funkcionalnih skupina, a IR spektar se bilježi kao ovisnost apsorbiranog zračenja o valnoj duljini, odnosno valnom broju. Frekvencija zračenja koje se apsorbira podudara se s frekvencijom vibracija određene veze u molekuli (jedino takvim podudaranjem dolazi do interakcije). Spektri u infracrvenom području elektromagnetskog zračenja mogu se prikupiti u

bliskom (NIR; engl. *Near-infrared*), srednjem (MIR; engl. *Mid-infrared*) ili dalekom (FIR; engl. *Far-infrared*) infracrvenom području.

Metoda difrakcije rendgenskih zraka na praškastom (polikristalnom) uzorku koristi se za kvalitativnu i kvantitativnu analizu uzorka, za određivanje parametara jedinične ćelije, određivanje molekulske i kristalne strukture, za određivanje prosječne veličine kristalita i za određivanje preferirane orijentacije kristalita. Kada nije moguće prirediti jedinični kristal određene tvari, zadovoljavajuće kvalitete i veličine koristi se rendgenska strukturna analiza na polikristalnom uzorku. Svakom kemijskom spoju pripada njegov jedinstveni difraktogram koji sadrži difrakcijske maksimume na specifičnim difrakcijskim kutevima. Uspoređujući difraktograme praha dva dobivena spoja, može se zaključiti radi li se o istom spoju ukoliko se položaji difrakcijskih maksimuma poklapaju. Usporedbom difraktograma praha eksperimentalno dobivenog spoja sa simuliranim difraktogramom, koji je izračunat na temelju kristalne strukture spoja, može se potvrditi identitet dobivenog produkta.

Metodom difrakcije rendgenskih zraka na jediničnom kristalu (monokristalu) može se odrediti molekulska i kristalna struktura uzorka. Za difrakciju rendgenskih zraka na monokristalu koristi se jedan kristalić mikrometarskih dimenzija, za razliku od difrakcije na polikristalnom uzorku gdje je više sitnih kristalića. Pomoću ove metode dobivaju se informacije o strukturi kristala, a to su parametri jedinične ćelije, položaji atoma unutar jedinične ćelije, duljine veza između određenih atoma, kutevi između veza i međumolekulske interakcije (npr. vodikove veze)

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Kemikalije korištene u ovom radu uključujući one koje su upotrebljene u samoj sintezi i one koje su korištene u svrhu analize sintetiziranih spojeva navedene su u tablici 1.

Tablica 1. Kemikalije korištene u ovom radu

Naziv	Čistoća	Proizvođač
Bakrov(II) klorid dihidrat	p.a.	Kemika
Bakrov(II) klorid	-	*
Manganov(II) klorid tetrahidrat	p.a.	Kemika
Manganov(II) klorid	-	*
Bakrov(II) bromid	p.a.	Fluorochem
Manganov(II) bromid	p.a.	Fluorochem
Metilamin (EtOH)	33%	Kemika
Bakrov(II) oksid	p.a.	Kemika
Manganov(II) karbonat	p.a.	TCI
Metilamonijev klorid	min. 98%	Fluka Chemie AG
Bromovodična kiselina	p.a.	Kemika
Klorovodična kiselina	p.a.	Kemika
Dušična kiselina	67 – 69%	Fisher Chemical
Multielementna otopina „Standard IV-ICPMS-71A“ (HNO ₃)	3%	Inorganic Ventures
Standardna otopina AgNO ₃	$c = 0,05077$ mol/dm ³	Sigma Aldrich
Otopina diklorfluoresceina (u 70%-tnom etanolu)	0,2%	Sigma Aldrich

*Priređeni dehidratacijom hidrata reakcijom s tionil-kloridom.

3.2. Metode

3.2.1. Mehanokemijska sinteza

U svrhu provedbe mehanokemijske sinteze korišten je vibracijski mlin Retsch MM 400. Frekvencija mljevenja iznosila je 25 Hz. Volumen reakcijskih posudica bio je 12,5 mL, korištene su posudice od poli(tetrafluoroetilena), te kuglice od cirkonijevog oksida kao medij za mljevenje. Svaki je eksperiment mljevenja trajao 30 minuta.

3.2.2. Infracrvena spektroskopija

Spektri su snimljeni metodom prigušene totalne refleksije (engl. *Attenuated Total Reflectance*; ATR) uz četiri snimke po spektru pomoću spektrometra Spectrum Two proizvođača PerkinElmer. Razdjelnik zrake i prozori su izrađeni su od kalijeva bromida. Spektri su prikupljeni u spektralnom području od 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1} , uz razlučenje od 2 cm^{-1} . Spektri su obrađeni programom Perkin Elmer Spectrum. Prije snimanja prvog IR spektra, snimljen je pozadinski spektar te je napravljena korekcija. Prije snimanja uzorak je postavljen na dijamantni nosač ATR postava i pritisnut čeličnim nastavkom.

3.2.3. Difrakcija rendgenskih zraka na praškastom uzorku

Za eksperiment difrakcije rendgenskih zraka na praškastim uzorcima korišten je difraktometar proizvođača MalvernPanalytical, model Aeris, u Bragg-Brentanovoj geometriji. Usitnjeni uzorak je nanesen u tankom sloju na jedinični kristal silicija. Intenziteti difraktiranog zračenja prikupljeni su u kutnom području 2θ od 5° do 50° , uz korak od $0,02^\circ$ koristeći bakrovo $K\alpha$ zračenje. Za prikaz i usporedbu difraktograma upotrijebljen je program DiffractWD.

3.2.4. Difrakcija rendgenskih zraka na jediničnom kristalu

Kristal odgovarajuće kvalitete namješten je u najlonsku omčicu pomoću silikonske masti. Podaci su prikupljeni pri 170 K na difraktometru Rigaku XtaLAB Synergy opremljenim s četverokružnim $kappa$ goniometrom i HyPix detektorom koristeći molibdenovo $K\alpha$ zračenje. Za indeksaciju i redukciju podataka korišten je program CrysAlis. Rješavanje i utočnjavanje strukture izvedeno je pomoću SHELXTL programa u programskom sučelju Olex2.

3.2.5. Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu

Odabrani uzorci analizirani su tehnikom spektrometrije mase uz induktivno spregnutu plazmu na instrumentu Agilent 7900 ICP-MS (Agilent Technologies, Singapur) koji je opremljen standardnim Ni konusima, pneumatskim raspršivačem, kvarcnom komorom i plamenikom promjera 2.5 mm. Debljina uzorka koji se analizira je 10 mm. Mod ORS (engl. *The Agilent Octopole Reaction System*) je bez plina ili s plinom helijem. Protok plina za raspršivanje je 1,09 L/min. Napon na konusu prve leće iznosio je 0 V, a na drugoj leći -190 V. Snaga radiofrekvencijskog generatora ugođena je na 1550 W. Način detekcije je spektralni. Vrijeme integracije iznosilo je 0,1 s, uz tri ponavljanja.

3.3. Priprava bromidne soli metilamina

U jednu Erlenmeyerovu tikvicu otpipetirano je 8 mL 33%-tne otopine HBr u octenoj kiselini ($c(\text{HBr}) = 5 \text{ mol dm}^{-3}$), a u drugu 5 mL otopine metilamina u tetrahidrofuranu (THF) ($c(\text{metilamin}) = 8 \text{ mol dm}^{-3}$). Obje se otopine stave hladiti u ledenu kupelj. Lagano, uz stalno miješanje dokapava se otopina HBr u otopinu CH_3NH_2 (između dva obročna dodatka HBr, obje tikvice poklopljene su satnim stakalcima). Prilikom miješanja otopina dolazi do taloženja bijele kristalne krutine. Dobiveni produkt se profiltrira preko Hirschvogovog lijevka uz sniženi tlak, pa se stavi sušiti u eksikator iznad magnezijevog sulfata. Ovim postupkom dobiveno je 2,544 g produkta ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$) uz iskorištenje od 57 %. Identitet produkta potvrđen je IR spektroskopijom.

3.4. Priprava odabranih metilamonijevih halogenometalata(II), $(\text{MA})_2[\text{MX}_4]$, ($\text{M}^{2+} = \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$, $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) otopinskom sintezom

3.4.1. Priprava odabranih metilamonijevih tetraklorometalata(II), $(\text{MA})_2[\text{MCl}_4]$ i tetrabromometalata(II), $(\text{MA})_2[\text{MBr}_4]$ ($\text{M}^{2+} = \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$)

Odgovarajuća se masa soli ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, CuBr_2 , MnBr_2) izvaže u staklene posudice te joj se doda 2 mL HCl ($c = 2 \text{ mol dm}^{-3}$, u posudice s kloridnim solima) odnosno 2 mL HBr ($c = 2 \text{ mol dm}^{-3}$, u posudice s bromidnim solima). Zatim se u svaku posudicu doda

odgovarajući volumen metilamina ($w = 33\%$, EtOH). Reakcijske posudice ostavljene su na sobnoj temperaturi.

Vrijeme potrebno da metilamonijevi tetraklorometalati(II) i tetrabromometalati(II) iskristaliziraju različito je, kao i izgled samih kristala (tablica 2.). Dobivenim produktima snimljen je IR spektar.

Tablica 2. Podaci relevantni za provedene sinteze metilamonijevih halogenometalata(II), $(MA)_2[MX_4]$, ($M^{2+} = Cu^{2+}, Mn^{2+}$, $X^- = Cl^-, Br^-$) otopinskom sintezom

Bromidna/kloridna sol	m (sol) / mg	V (MA) / μ L	Vrijeme potrebno da produkt iskristalizira	Izgled	Očekivani produkt
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	17,0	25	~ 12 dana	Kristali zlatne boje	$(MA)_2[CuCl_4]$
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	19,8	25	~ 15 dana	Smjesa: Bijeli i blago ružičasti kristali	$(MA)_2[MnCl_4]$
$CuBr_2$	22,3	25	~ 34 dana	Tamno ljubičasti kristali	$(MA)_2[CuBr_4]$
$MnBr_2$	21,5	25	/	/	$(MA)_2[MnBr_4]$

3.4.2. Priprava miješanih metilamonijevih halogenokuprata(II), $(MA)_2[CuCl_xBr_{(4-x)}]$

Izvaže se 200 mg (2,5 mmol) bakrova(II) oksida (CuO) te se mikropipetom doda određeni volumen koncentrirane otopine HCl i koncentrirane otopine HBr (ukupna množina dodanog halogenida iznosi 20 mmol). Množinski udjeli dodanog kloridnog iona odnosno bromidnog iona dani su u tablici 3. Na reakcijsku smjesu potom je pažljivo dodano 1,5 mL vode, pa na to 2,5 mL (5 mmol) metilamina (MA) u THF-u (voda i metilamin dodaju se mikropipetom). Staklene su posudice zatvorene čepom i ostavljene na sobnoj temperaturi.

Nakon dva tjedna u otopinama 1, 2 i 3 bili su vidljivi iskristalizirani produkti, koji su profiltrirani preko Hirschvogovog lijevka uz sniženi tlak i osušeni na zraku. Nakon još tri dana izolirani su kristali iz otopina 4, 5, 6 i 7 na isti način kao i prethodni (profiltrirani preko Hirschvogovog lijevka uz sniženi tlak i osušeni na zraku). Matičnice 3 – 7 ostavljene su na sobnoj temperaturi, te su naknadno iz njih izolirani novonastali kristali. Iz otopina 8 – 11 nisu iskristalizirali produkti. Svi produkti dobiveni u ovom pokusu (uključujući kristale iz

matičnica) podvrgnuti su analizama: IR spektroskopija, difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu, spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu.

Zamijećen je nastanak veće količine produkta iz otopina 1, 2 i 3 nego iz otopina 4 – 7. Boja kristala kreće se od zlatnožute (1), ljubičastocrvene (2, 3), ljubičaste (4, 5) i tamnoljubičaste (6, 7). Opažanja su sukladna različitoj raspodjeli množinskih udjela halogenida u svakoj pojedinoj otopini.

Tablica 3. Množine halogenida, volumeni kiselina dodanih u otopinskoj sintezi miješanih metilamonijevih halogenokuprata(II), $(MA)_2[CuCl_xBr_{(4-x)}]$ i karakterizacija nastalog produkta

Otopina	$n(Cl^-) /$ mmol	$n(Br^-) /$ mmol	$V(HCl) /$ mL	$V(HBr) /$ mL	Izgled produkta
1	20	0	1,67	0,00	Zlatnožuti kristali
2	18	2	1,50	0,22	Ljubičastocrveni kristali
3	16	4	1,33	0,45	Ljubičastocrveni kristali
4	14	6	1,17	0,67	Ljubičasti kristali
5	12	8	1,00	0,90	Ljubičasti kristali
6	10	10	0,83	1,12	Tamnoljubičasti kristali
7	8	12	0,67	1,35	Tamnoljubičasti kristali
8	6	14	0,50	1,57	/
9	4	16	0,33	1,80	/
10	2	18	0,17	2,02	/
11	0	20	0,00	2,25	/

3.4.3. Priprava miješanih metilamonijevih tetraklorometalata(II), $(MA)_2[Cu_xMn_{(1-x)}Cl_4]$

U šest staklenih posudica izvagana je određena masa manganova(II) karbonata ($MnCO_3$) i bakrova(II) oksida (CuO). Ukupna množina ($MnCO_3$ i CuO zajedno) iznosi 2,5 mmol, točne vrijednosti mase zapisane su u tablici 4.

Tablica 4. Množine i mase manganova(II) karbonata i bakrova(II) oksida upotrebljene u otopinskoj sintezi metilamonijevih klorometalata(II), $(MA)_2[Cu_xMn_{(1-x)}Cl_4]$

Otopina	$n(MnCO_3) /$ mmol	$m(MnCO_3) /$ mg	$n(CuO) /$ mmol	$m(CuO) /$ mg	$V(HCl) /$ mL
1	2,5	287	0,0	0	1,67
2	2,0	230	0,5	40	1,67
3	1,5	172	1,0	80	1,67
4	1,0	115	1,5	120	1,67
5	0,5	57	2,0	160	1,67
6	0,0	0	2,5	200	1,67

U svaku je posudicu zatim mikropipetom dodano 1,67 mL koncentrirane otopine HCl što je izazivalo burnu reakciju. Najburnija je reakcija kod dodatka u posudicu sa samim $MnCO_3$, a smanjuje se kako je veći udio CuO u smjesi. Na reakcijsku smjesu se potom je dodano 1,5 mL vode, te nakon toga 2,5 mL metilamina u THF-u. Uslijed dodatka metilamina dolazi do zagrijavanja reakcijske smjese. Staklene su posudice potom zatvorene i ostavljene na sobnoj temperaturi.

Iz prethodno opisanih otopina dobiveni su kristali različitih sastava unutar iste otopine, što se lako zaključuje već po različitim bojama kristala. Dobiveni produkti analizirani su uz pomoć IR spektroskopije, difrakcije rendgenskog zračenja na prahu i jediničnom kristalu.

3.5. Priprava odabranih metilamonijevih halogenometalata(II), $(MA)_2[MX_4]$, ($M^{2+} = Cu^{2+}, Mn^{2+}$, $X^- = Cl^-, Br^-$) mehanokemijskom sintezom

3.5.1. Priprava metilamonijevih tetraklorometalata(II), $(MA)_2[MCl_4]$ i tetrabromometalata(II), $(MA)_2[MBr_4]$ ($M^{2+} = Cu^{2+}, Mn^{2+}$)

Odgovarajuća količina metilamonijevog klorida (za pripravu tetraklorometalata(II)) izvagana je i prebačena u teflonsku posudicu za mljevenje. Nakon toga je izvagana odgovarajuća količina soli bakra ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $CuCl_2$) za pripremu metilamonijevih tetraklorokuprata(II), odnosno

solu mangana ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, MnCl_2) za pripremu metilamonijevih tetrakloromanganata(II). Odnos množina soli metilamina i bakrove ili manganove soli bio je 2:1. Isto vrijedi kod pripreve tetrabromometalata(II), odvagano je metilamonijev bromid i prebačen u teflonsku posudicu, a zatim izvagana odgovarajuća količina soli bakra (CuBr_2) za pripremu $(\text{MA})_2[\text{CuBr}_4]$ i soli mangana (MnBr_2) za pripremu $(\text{MA})_2[\text{MnBr}_4]$. U ovom eksperimentu prilagođene su količine dodanih tvari tako da okvirna masa smjese u teflonskoj posudici bude oko 150 mg. Zatim je u posudicu stavljena kuglica od cirkonijeva(IV) oksida (ZrO_2), posudica je zatvorena i dodatno učvršćena parafilmom. Mljevenje je trajalo 30 min.

Produkt je izoliran na način da se inertnom plastičnom žličicom (ili spatulicom) sastrugalo s cirkonijeve kuglice i unutrašnjosti teflonskih posudica. Dobivenim produktima snimljen je IR spektar, te difraktogram praha.

3.5.2. Priprava miješanih metilamonijevih halogenometalata(II), $(\text{MA})_2[\text{MCl}_x\text{Br}_{(4-x)}]$ ($M^{2+} = \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$)

Analogno prethodno opisanoj izvedbi mehanokemijske sinteze (poglavlje 3.7.) pripremljeni su miješani metilamonijevi halogenometalati(II) $(\text{MA})_2[\text{MCl}_x\text{Br}_{(4-x)}]$ pri čemu M^{2+} označava Cu^{2+} ili Mn^{2+} . Jedina razlika je što je u teflonsku posudicu izvagano metilamonijev klorid sa bromidnim solima bakra(II) (CuBr_2) i mangana(II) (MnBr_2), a metilamonijev bromid sa kloridnim solima bakra(II) ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuCl_2) i mangana(II) ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, MnCl_2). Množine soli metilamina i bakrovih(II) odnosno manganovih(II) odnose se 2:1. Izoliranim su produktima prikupljeni IR spektari, kao i difraktogrami praškastih uzoraka.

3.5.3. Priprava miješanih metilamonijevih tetraklorometalata(II), $(\text{MA})_2[\text{Cu}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{Cl}_4]$ i tetrabromometalata(II), $(\text{MA})_2[\text{Cu}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{Br}_4]$

Za pripremu miješanih metilamonijevih tetraklorometalata(II) izvagano je 135,04 mg (2 mmol) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ i prebačeno u teflonsku posudicu za mljevenje. Zatim je izvagana određena količina MnCl_2 i CuCl_2 . Postupak je ponovljen šest puta, odnosno pripremljeno je šest reakcijskih smjesa za mljevenje koje se razlikuju u množinskom udjelu bakrova(II) klorida i manganova(II) klorida. Točne količine polaznih krutina korištenih za sintezu iskazane su u tablici 5.

Tablica 5. Množine i mase manganova(II) klorida i bakrova(II) klorida upotrebljene u mehanokemijskoj sintezi miješanih metilamonijevih tetraklorometalata(II), $(MA)_2[Cu_xMn_{(1-x)}Cl_4]$

Smjesa	$n(MnCl_2) / mmol$	$m(MnCl_2) / mg$	$n(CuCl_2) / mmol$	$m(CuCl_2) / mg$
1	1	126	0	0
2	0,8	101	0,2	26,89
3	0,6	76	0,4	53,78
4	0,4	50	0,6	80,67
5	0,2	25	0,8	107,56
6	0	0	1	134,45

Za sintezu miješanih metilamonijevih tetrabromometalata(II) izvagano je 111,97 mg (1 mmol) CH_3NH_3Cl i prebačeno u posudicu od teflona namjenjenu za mljevenje. Potom je izvagana određena količina $MnBr_2$ i $CuBr_2$. Postupak je analogno onom za pripremu miješanih metilamonijevih tetraklorometalata(II) ponovljen šest puta. Količine manganova(II) bromida i bakrova(II) bromida dane su u tablici 6.

Tablica 6. Množine i mase manganova(II) bromida i bakrova(II) bromida upotrebljene u mehanokemijskoj sintezi miješanih metilamonijevih tetrabromometalata(II), $(MA)_2[Cu_xMn_{(1-x)}Cl_4]$

Smjesa	$n(MnBr_2) / mmol$	$m(MnBr_2) / mg$	$n(CuBr_2) / mmol$	$m(CuBr_2) / mg$
1	0,5	107	0	0
2	0,4	86	0,1	22,34
3	0,3	64	0,2	44,67
4	0,2	43	0,3	67,01
5	0,1	21	0,4	89,34
6	0	0	0,5	111,68

Sve reakcije su provedene na jednak način. U teflonske posudice su izvagane količine reaktanata dane u tablicama 5 i 6 te je ubačena kuglica od cirkonijeva (IV) oksida. Potom su posudice zatvorene, dodatno pričvršćene parafilmom te postavljene na vibracijski mlin. Program mljevenja postavljen je na 30 min, nakon čega su produkti sastrugani pomoću plastične

žličice sa stijenka teflonske posudice i kuglice. Prikupljeni su IR spektri i difraktogrami praha svih dobivenih produkata.

3.6. Analiza odabranih produkata pomoću spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu

Popis odabranih produkata koji su analizirani pomoću spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu nalazi se u tablici 7. Odvagano je 1 do 2 mg uzorka u plastičnu odmjernu bočicu od 50,00 mL. Uzorak je zatim otopljen u manjoj količini 1 %-tne vodene otopine HNO₃ (prethodno je pripravljeno 500 mL 1 %-tne HNO₃; za pripremu je korištena ishodna otopina HNO₃ (67-69%)). Nakon što je uzorak otopljen, plastična odmjerna tikvica nadopunjena je 1 %-tnom HNO₃ do oznake 50 mL. Pripravljena se otopina uzorka dobro promućka.

Otpipetirano je 100 µL pripravljene otopine u novu odmjernu plastičnu bočicu od 50,00 mL i nadopunjeno 1 %-tnom vodenom otopinom HNO₃ do oznake 50 mL. Otopina je promućkana. Opisani postupak ponovljen je za svih četrnaest uzoraka.

Tablica 7. Produkti odgovarajućih sinteza (metilamonijev bromokuprat(II), (MA)₂[CuBr₄], metilamonijevi halogenokuprati(II) (MA)₂[CuCl_xBr_(4-x)], metilamonijev klorometalat(II) (MA)₂[Cu_xMn_(1-x)Cl₄]) u analizi spektrometrijom masa uz induktivno spregnutu plazmu; mase odvaga korištene u ovoj analizi

Uzorak	Očekivani produkt (sinteza)	<i>m</i> / mg
1	(MA) ₂ [CuBr ₄] (sinteza 3.4.1.)	1,730
2	(MA) ₂ [CuCl _x Br _(4-x)] (sinteza 3.4.2., otopina 1)	1,770
3	(MA) ₂ [CuCl _x Br _(4-x)] (sinteza 3.4.2., otopina 2)	1,855
4	(MA) ₂ [CuCl _x Br _(4-x)] (sinteza 3.4.2., otopina 3)	1,950
5	(MA) ₂ [CuCl _x Br _(4-x)] (sinteza 3.4.2., otopina 3, matičnica)	1,940
6	(MA) ₂ [CuCl _x Br _(4-x)] (sinteza 3.4.2., otopina 4)	1,495
7	(MA) ₂ [CuCl _x Br _(4-x)] (sinteza 3.4.2., otopina 4, matičnica)	1,450
8	(MA) ₂ [CuCl _x Br _(4-x)] (sinteza 3.4.2., otopina 5)	1,200
9	(MA) ₂ [CuCl _x Br _(4-x)] (sinteza 3.4.2., otopina 5, matičnica)	1,495
10	(MA) ₂ [CuCl _x Br _(4-x)] (sinteza 3.4.2., otopina 6)	1,420
11	(MA) ₂ [CuCl _x Br _(4-x)] (sinteza 3.4.2., otopina 6, matičnica)	1,975
12	(MA) ₂ [CuCl _x Br _(4-x)] (sinteza 3.4.2., otopina 7)	1,895
13	(MA) ₂ [CuCl _x Br _(4-x)] (sinteza 3.4.2., otopina 7, matičnica)	1,640
14	(MA) ₂ [Cu _x Mn _(1-x) Cl ₄] (sinteza 3.4.3., otopina 2)	1,550

Pripremljene razrijeđene otopine uzoraka, prethodno opisane, analizirane su pomoću spektrometra mase uz induktivno spregnutu plazmu. Za potrebe točne analize sastava metala u

uzorku, korišten je standard „Standard IV-ICPMS-71A“ koji sadrži poznate količine elemenata. Na temelju dobivenih rezultata izračunat je maseni udio metala (Cu, Mn) u uzorcima.

Precizna detekcija metala u uzorcima tehnikom ICP-MS omogućena je korištenjem destilirane deionizirane vode i vodene otopine HNO₃ (67-69%).

3.7. Određivanje ukupnih halogenida u odabranim spojevima prema Fajansovoj metodi

Popis spojeva u kojima su određivani ukupni halogenidi prema Fajansovoj metodi jednak je onom koji je analiziran tehnikom ICP-MS (izuzev uzorka 12 koji u potpunosti potrošen tijekom prethodno provedenih analiza). Mase uzoraka koje su otopljene u vodi nalaze se u tablici 8.

Odvagano je oko 15 mg uzorka (na 0,01 mg točnosti) u Erlenmeyerovu tikvicu od 250 mL, te se potom uzorak otopljen u 25 mL destilirane vode. Pripremljenoj otopini dodane su 3 kapi etanolne otopine diklorfluoresceina, te je zatim otopina uzorka titrirana standardnom otopinom AgNO₃ ($c = 0,05077 \text{ mol/dm}^3$) uz snažno mućkanje. Završetak titracije označava pojava ružičastog taloga.

Tablica 8. Mase odvaga produkata odgovarajućih sinteza (metilamonijev bromokuprat(II), (MA)₂[CuBr₄], metilamonijevi halogenokuprati(II) (MA)₂[CuCl_xBr_(4-x)], metilamonijev klorometalat(II) (MA)₂[Cu_xMn_(1-x)Cl₄) u svrhu određivanja ukupnih halogenida Fajansovom metodom

Uzorak	Očekivani produkt (sinteza)	<i>m</i> / mg
1	(MA) ₂ [CuBr ₄] (sinteza 3.4.1.)	18,14
2	(MA) ₂ [CuCl _x Br _(4-x)] (sinteza 3.4.2., otopina 1)	15,00
3	(MA) ₂ [CuCl _x Br _(4-x)] (sinteza 3.4.2., otopina 2)	15,00
4	(MA) ₂ [CuCl _x Br _(4-x)] (sinteza 3.4.2., otopina 3)	15,10
5	(MA) ₂ [CuCl _x Br _(4-x)] (sinteza 3.4.2., otopina 3, matičnica)	15,20
6	(MA) ₂ [CuCl _x Br _(4-x)] (sinteza 3.4.2., otopina 4)	14,60
7	(MA) ₂ [CuCl _x Br _(4-x)] (sinteza 3.4.2., otopina 4, matičnica)	15,80
8	(MA) ₂ [CuCl _x Br _(4-x)] (sinteza 3.4.2., otopina 5)	14,96
9	(MA) ₂ [CuCl _x Br _(4-x)] (sinteza 3.4.2., otopina 5, matičnica)	16,10
10	(MA) ₂ [CuCl _x Br _(4-x)] (sinteza 3.4.2., otopina 6)	14,90
11	(MA) ₂ [CuCl _x Br _(4-x)] (sinteza 3.4.2., otopina 6, matičnica)	15,45
12	(MA) ₂ [CuCl _x Br _(4-x)] (sinteza 3.4.2., otopina 7)	/
13	(MA) ₂ [CuCl _x Br _(4-x)] (sinteza 3.4.2., otopina 7, matičnica)	14,96
14	(MA) ₂ [Cu _x Mn _(1-x) Cl ₄] (sinteza 3.4.3., otopina 2)	14,60

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Pripravljene spojevi

U okviru ovog rada pripremljeni su klorokuprati(II) i kloromanganati(II), bromokuprati(II) i bromomanganati(II), te miješani sustavi otopinskom i mehanokemijskom sintezom. Otopinska sinteza spojeva provedena je uz vodu kao otapalo, dok su mehanokemijske sinteze provedene bez prisutnosti otapala (NG; engl. *Neat grinding*). Pregled pripremljenih spojeva u okviru ovog rada navedeni su u tablici 9. Svi su pripremljeni spojevi okarakterizirani IR spektroskopijom i difrakcijom rendgenskih zraka na polikristalnom (praškastom) uzorku, dok je nad miješanim sustavima provedena analiza spektrometrijom masa uz induktivno spregnutu plazmu, kako bi im se precizno utvrdio sastav, te difrakcijom rendgenskih zraka na jediničnom kristalu.

Tablica 9. Popis svih tipova sintetiziranih spojeva u sklopu diplomskog rada, njihov opis i način sinteze

Spoj	Način sinteze	Izgled
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$	Otopinska (octena kiselina, THF)	Pahuljasti, bijele boje
$(\text{MA})_2[\text{CuCl}_4]$	Otopinska (voda)	Kristali zlatne boje
$(\text{MA})_2[\text{MnCl}_4]$	Otopinska (voda)	Smjesa bijelih kristala i kristala blago ružičaste boje
$(\text{MA})_2[\text{CuBr}_4]$	Otopinska (voda)	Kristali tamnoljubičaste boje
$(\text{MA})_2[\text{CuCl}_x\text{Br}_{(4-x)}]$ ($1 < x \leq 4$)	Otopinska (voda)	Kristali zlatno-žute boje ($x=4$); Kristali ljubičasto-crvene, ljubičaste, tamnoljubičaste boje (s opadanjem vrijednosti x)
$(\text{MA})_2[\text{Cu}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{Cl}_4]$ ($0 \leq x \leq 1$)	Otopinska (voda)	Kristali različitog sastava iz iste otopine
$(\text{MA})_2[\text{CuCl}_4]$ (reaktant: $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$)	Mehanokemijska	Praškasti, žute boje
$(\text{MA})_2[\text{CuCl}_4]$ (reaktant: CuCl_2 bezvodni)	Mehanokemijska	Praškasti (suši nego onaj dobiven reakcijom $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$), žute boje

$(MA)_2[MnCl_4]$ (reaktant: $MnCl_2 \times 4H_2O$)	Mehanokemijska	Praškasti, svijetloružičaste boje
$(MA)_2[MnCl_4]$ (reaktant: $MnCl_2$ bezvodni)	Mehanokemijska	Praškasti (suši nego onaj dobiven reakcijom $MnCl_2 \times 4H_2O$), svijetloružičaste boje
$(MA)_2[CuBr_4]$	Mehanokemijska	Praškasti, tamnoljubičaste boje
$(MA)_2[MnBr_4]$	Mehanokemijska	Razmaziva krutina svijetloružičaste boje
$(MA)_2[CuCl_xBr_{(4-x)}]$ (reaktanti: CH_3NH_3Br , $CuCl_2$ bezvodni i $CuCl_2 \times 2H_2O$)	Mehanokemijska	Praškasti, smeđe boje
$(MA)_2[CuCl_xBr_{(4-x)}]$ (reaktanti: CH_3NH_3Cl , $CuBr_2$)	Mehanokemijska	Praškasti, smeđe boje
$(MA)_2[MnCl_xBr_{(4-x)}]$ (reaktanti: CH_3NH_3Br , $MnCl_2$ bezvodni i $MnCl_2 \times 4H_2O$)	Mehankemijska	Praškasti, svijetloružičaste boje (suši onaj dobiven reakcijom bezvodnog $MnCl_2$)
$(MA)_2[MnCl_xBr_{(4-x)}]$ (reaktanti: CH_3NH_3Cl , $MnBr_2$)	Mehanokemijska	Razmaziva krutina svijetloružičaste boje
$(MA)_2[Cu_xMn_{(1-x)}Cl_4]$ ($0 \leq X \leq 1$)	Mehanokemijska	Praškasti, s porastom vrijednosti X boja se mijenja od blago ružičaste boje ($X=0$) preko smeđe boje koja postepeno svijetli do žute boje ($X=1$)
$(MA)_2[Cu_xMn_{(1-x)}Br_4]$ ($0 \leq X \leq 1$)	Mehanokemijska	Razmaziva krutina blago ružičaste boje ($X=0$); praškasti, crne boje s zelenim odsjajem (razlike u boji gotovo nisu vidljive; $0 < X \leq 1$)

Otopinskom sintezom iz CH_3NH_3Br i $MnBr_2$ uz dodatak HBr nije dobiven očekivani produkt $(MA)_2[MnBr_4]$ (poglavlje 3.4.1.). Budući da je riječ o pripravi spomenutog spoja u vodenoj otopini (dodana HBr nije koncentrirana) moguće je da zbog relativno velike topljivosti spoj nije iskristalizirao niti nakon duljeg vremena. Prilikom pripreve miješanih metilamonijevih halogenokuprata(II), $(MA)_2[CuCl_xBr_{(4-x)}]$ (poglavlje 3.4.2.), iz otopina koje su sadržavale veći množinski udio dodanih bromidnih iona u odnosu na dodane kloridne ione (iz otopina 8, 9, 10

i 11) nisu iskristalizirali produkti. Pretpostavlja se da bi razlog mogao biti izrazita topljivost bromometalnih soli. Otopinska sinteza miješanih metilamonijevih tetraklorometalata(II), $(MA)_2[Cu_xMn_{(1-x)}Cl_4]$, (poglavlje 3.4.3.) rezultirala je kristalima različitih sastava iz iste otopine, što se može objasniti različitim topljivostima, zbog čega dolazi do postepene kristalizacije prvo manje topljivih, pa više topljivih faza.

Iz otopine br. 2 uzet je homogeni uzorak tamnocrvene boje koji je analiziran metodom ICP-MS. Sve mehanokemijske sinteze uspješno su provedene.

4.2. Karakterizacija spojeva

4.2.1. Infracrvena spektroskopija

Dobivenim, prethodno opisanim spojevima (poglavlje 4.1. Pripravljene spojevi) snimljeni su IR spektri u svrhu spektroskopske karakterizacije materijala. Produkti ovog eksperimentalnog rada snimljeni su u MIR području (2,5 - 50 μm ; 4000 – 400 cm^{-1}) ATR tehnikom (engl. *Attenuated total reflection*). Dobiveni MIR-FTIR spektri najviše doprinose identifikaciji organskih kationa u strukturi, no značajni su i u razlikovanju aniona koji čine anorgansku okosnicu slojevitih 2D HOAH.

Tablica 10. Odabrane vrpce IR spektra metilamonijeva bromida, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$

Valni broj / cm^{-1}	Opis vibracije
3020,9	$\nu_s(\text{N-H})$
2965,6	$\nu_s(\text{C-H})(\text{CH}_3)$
1614,9	$\delta_{sc}(\text{NH}_2)$
1569,7	$\delta_{as}(-\text{N-H})$
1494,4	$\delta_s(-\text{N-H})$
1404	$\delta_{sc}(\text{CH}_2)$
1253,4	$\delta_{tw}(\text{NH}_2)$
1002,3	$\nu(\text{C-N})$
917	$\delta_{rc}(\text{CH}_2)$

Asignirane vrpce IR spektra metilamonijevog bromida nalaze se u tablici 10 (IR spektar u poglavlju 8. Dodatak, slika D1). Opisane su karakteristične vrpce poput one široke za simetrične istezne vibracije N–H veze (oko 3020 cm^{-1}), zatim na nešto nižem valnom broju oštra vrpca simetrične istezne vibracije C–H veze metilenske skupine ($2965,6\text{ cm}^{-1}$). Više je karakterističnih vrpca deformacijskih vibracija N–H veze i same NH_2 skupine ($1615 - 1490\text{ cm}^{-1}$). Na spektru je potom pozicionirana vrpca deformacijske vibracije metilenske skupine (1404 cm^{-1}), te samostalna vrpca deformacije amino skupine ($1253,4\text{ cm}^{-1}$). Vrpca velikog intenziteta ispod 1000 cm^{-1} rezultat je deformacije CH_2 skupine.

Spektri dobiveni infracrvenom spektroskopijom ostalih početnih kemikalija u ovom eksperimentu (ostalih reaktanata) prikazani su na slikama D2-D9 (poglavlje 8. Dodatak).

Infracrveni spektri metilamonijevih halogenometalata(II) dobivenih otopinskom sintezom (poglavlje 3.4.1.) prikazani su na slikama D10-D12 (poglavlje 8. Dodatak). Uspoređujući spektar $(\text{MA})_2[\text{CuCl}_4]$ (slika D10) sa spektrom metilamina korištenog u sintezi tog spoja (slika D3) mogu se primjetiti slične vrpce koje polaze od istih vibracija (tablica 11), no međusobno su pomaknute zbog različitog okruženja i interakcija. Vrpce simetričnih i asimetričnih istezanja N–H veza metilamina ($3373,9 - 3306,9\text{ cm}^{-1}$) preklapaju se u spektru spoja $(\text{MA})_2[\text{CuCl}_4]$ ($3106,2\text{ cm}^{-1}$) i pomaknute su prema manjim valnim brojevima odnosno većim valnim duljinama. Takvo ponašanje je u skladu s očekivanjima zbog različitih interakcija i vodikovih veza unutar spoja. Istezanja C–H veze unutar metilne skupine uzrokuju vrpce ($2964,3$ i $2897,4\text{ cm}^{-1}$) koje su nešto većeg intenziteta u odnosu na vrpce IR spektra metilamina i s malim pomakom ($2975,1$ i $2878,7\text{ cm}^{-1}$). Područje od 2800 do 1700 cm^{-1} kod metilamina je jednolično, bez karakterističnih vrpca, dok su na IR spektru proučavanog spoja vidljive vrpce slabog intenziteta što je i razumljivo budući da je u pitanju složeniji sastav s većim brojem različitih interakcija. S druge strane, doprinos vibracija od strane $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (slika D4) su najvjerojatnije vrpce istezanja OH skupine što je uzrokovalo dodatno proširenje vrpce pri $3106,2\text{ cm}^{-1}$, te utjecaj vrpce deformacije striženja OH_2 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $1577,9\text{ cm}^{-1}$) na vrpcu spoja $(\text{MA})_2[\text{CuCl}_4]$ pri $1572,5\text{ cm}^{-1}$ (nije moguće u potpunosti ukloniti vodu). Vrpca slabog intenziteta koja odgovara deformaciji uvijanja NH_2 skupine kod metilamina ($1272,7\text{ cm}^{-1}$) pomiče se prema manjim valnim brojevima ($1256,7\text{ cm}^{-1}$), uz pojačanje intenziteta. Vrpca srednjeg intenziteta pri $1002,4\text{ cm}^{-1}$ rezultat je istezne vibracije primarnog amina (metilamin; 1088 cm^{-1}). Susjedna vrpca jačeg intenziteta ($927,45\text{ cm}^{-1}$) je rezultat sprege vibracije istezanja C–N veze i vibracije istezanja C–H veze (metilamin; $1047,9\text{ cm}^{-1}$).

Tablica 11. Odabrane vrpce IR spektra spoja (MA)₂[CuCl₄] (produkt otopinske sinteze)

Valni broj / cm ⁻¹	Opis vibracije
3106,2	$\nu(\text{N-H})$
2964,3	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})(\text{CH}_3)$
2897,4	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})(\text{CH}_3)$
1572,5	$\delta_{\text{sc}}(\text{OH}_2)$
1497,6	$\delta_{\text{sc}}(\text{NH}_2)$
1414,6	$\delta_{\text{sc}}(\text{CH}_2)$
1256,7	$\delta_{\text{tw}}(\text{NH}_2)$
1002,4	$\nu(\text{C-N})$
927,45	$\nu(\text{C-N})$ u sprezi s $\nu(\text{C-H})(\text{CH}_3)$

Očekivani produkt otopinske sinteze metilamina i MnCl₄·2H₂O je (MA)₂[MnCl₄]. Iz spomenute kristalizacijske posudice iskristalizirali su blago ružičasti kristali i bijeli kristali. Spektri bijelih kristala, blago ružičastih kristala i smjese prikazani su na slici D11. Spektar smjese kristala gotovo se podudara s spektrom bijelih kristala, dok je spektar blago ružičastih kristala nešto drugačiji. Budući da je kasnijom mehanokemijskom sintezom (metilamonijev klorid i MnCl₄·4H₂O) dobiven čisti svijetlo ružičasti produkt pretpostavlja se da je i u otopinskoj sintezi očekivani (MA)₂[MnCl₄] upravo ružičasti produkt (asigniran je njegov spektar; tablica 12, a spektar bijelih kristala samo komentiran

Tablica 12. Odabrane vrpce IR spektra spoja (MA)₂[MnCl₄] (produkt otopinske sinteze)

Valni broj / cm ⁻¹	Opis vibracije
3170,4	$\nu_{as}(N-H)$
3127,6	$\nu_s(N-H)$
2956,3	$\nu_{as}(C-H)(CH_3)$
2777,0 – 2750,2	$\nu_s(C-H)(CH_3)$
1578,6	$\delta_{sc}(OH_2)$
1497,9	$\delta_{sc}(NH_2)$
1417,2	$\delta_{sc}(CH_2)$
1261,2	$\delta_{tw}(NH_2)$
997,48	$\nu(C-N)$
927,52	$\nu(C-N)$ u sprezi s $\nu(C-H)(CH_3)$

Vrpce asimetričnih i simetričnih vibracija istezanja N–H veze (3170,4 i 3127,6 cm⁻¹) jasnije su vidljive, većeg intenziteta i pomaknute prema manjim valnim duljinama u odnosu na one u spektru metilamina (slika D3). Većeg su intenziteta i vrpce vibracije istezanja veze C–H (2956,3 cm⁻¹ i 2777,0 – 2750,2 cm⁻¹). Pozicija vrpce pri 2956,3 cm⁻¹ gotovo se poklapa se vrpcom u spektru metilamina, ali i u spektrima bijelih kristala. Između 2700 i 1800 cm⁻¹ nalaze vrpce manjeg intenziteta najčešće kao rezultat sprege različitih vibracija. Sljedeća vrpca jakog intenziteta (1578,6 cm⁻¹) kao i kod spoja (MA)₂[CuCl₄] dolazi od deformacijske vibracije striženja OH₂ skupine, koja ukazuje da se u strukturi nalazi zaostala voda. Striženje amino skupine uzrokuje vrpce pri 1497,9 cm⁻¹. Deformacijska vibracija CH₂ skupine (striženje; 1417,2 cm⁻¹), uvijanje amino skupine (1261,2 cm⁻¹), istezanje C–N veze samostalno (997,48 cm⁻¹) i u sprezi s istezanjem C–H skupine (927,52 cm⁻¹) uzrokuju oštre vrpce jakih intenziteta. Primijetimo da se vrpce ne razlikuje znatno od položaja vrpca istoimenih vibracija metilamonijevog klorokuprata (II) (tablica 11; slika D10).

Otopinska sinteza iz metilamina i manganova(II) bromida nije rezultirala nastankom kristala očekivanih metilamonijevih tetrabromomanganata(II). Stajanjem na sobnoj temperaturi, u otvorenoj staklenoj reakcijskoj posudici nalazi se sve gušća otopina, bez traga kristalima. Metilamonijev tetrabromokuprat(II) sintetiziran je i snimljen je njegov IR spektar prikazan na slici D12 (poglavlje 8. Dodatak).

Tablica 13. Odabrane vrpce IR spektra spoja $(MA)_2[CuBr_4]$ (produkt otopinske sinteze)

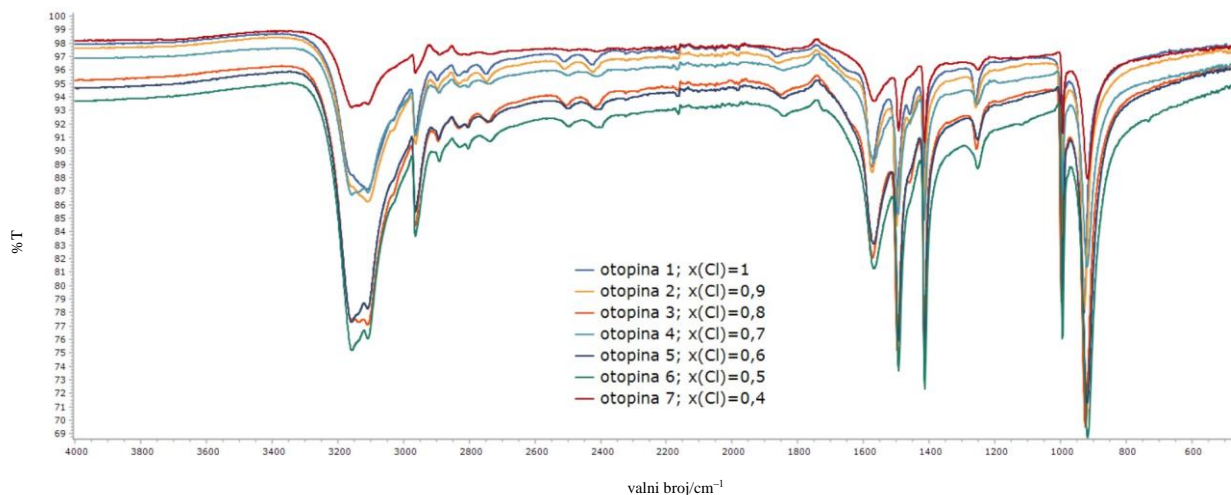
Valni broj / cm^{-1}	Opis vibracije
3298,9 – 2972,4	$\nu(N-H)$
2961,7	$\nu_{as}(C-H)(CH_3)$
2736,8	$\nu_s(C-H)(CH_3)$
1572,5	$\delta_{sc}(OH_2)$
1487,3	$\delta_{sc}(NH_2)$
1416	$\delta_{sc}(CH_2)$
1257,7	$\delta_{tw}(NH_2)$
991,08	$\nu(C-N)$
922,45	$\nu(C-N)$ u sprezi s $\nu(C-H)(CH_3)$

Za razliku od spektara dva prethodno opisana metilamonijeva tetraklorometalata(II), na IR spektru spoja $(MA)_2[CuBr_4]$ može se vidjeti široka vrpca na području od oko $3650 - 3300\text{ cm}^{-1}$. Budući da se vrpce vibracija istezanja N–H veze nalaze kao i kod $(MA)_2[MnCl_4]$ (slika D11) i $(MA)_2[CuCl_4]$ (slika D10) na području ispod 3200 cm^{-1} , može se naslutiti da je široka vrpca na većim valnim brojevima rezultat vibracije istezanja O–H skupine. Prisutnost vode u uzorku potkrijepljuje činjenica da se kristalni produkt nakon stajanja na sobnoj temperaturi neko vrijeme pretvorio u tekućinu. Najznačajnije su vrpce spektra asignirane u tablici 13.

Spektri metilamonijevih tetrahalogenometalata(II) u većoj se mjeri preklapaju, te je i opis vrpca odgovarajućih vibracija gotovo jednak, uz mali pomak.

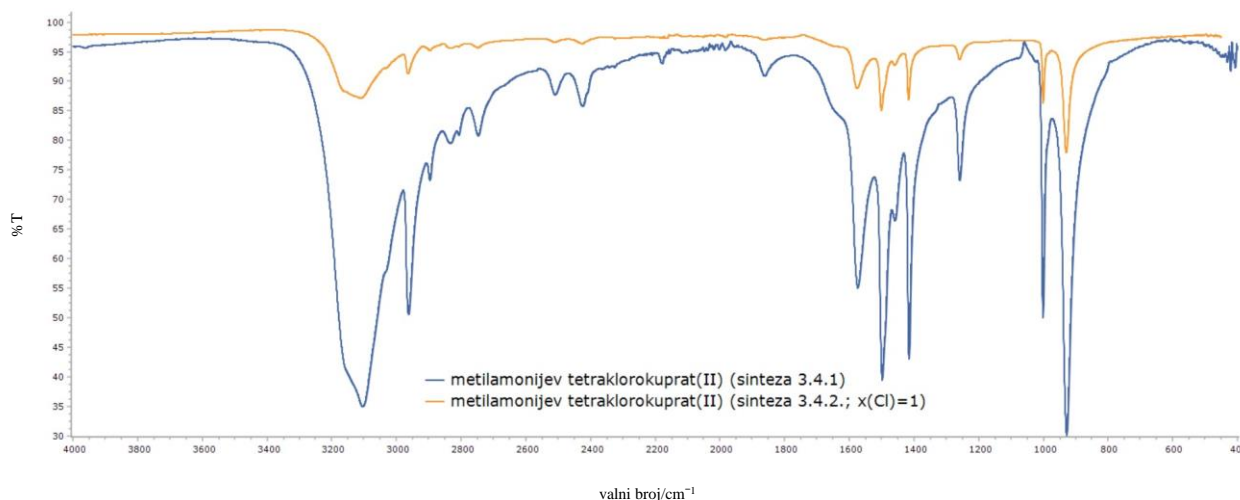
Iz sedam reakcijskih smjesa od ukupno jedanaest koje se razlikuju u množinskom udjelu kloridnih odnosno bromidnih iona dobiveni su kristali od zlatnožute boje, preko ljubičastocrvenih do tamnoljubičastih (kako raste udio dodanih bromidnih iona u smjesi). Iz otopina pod rednim brojem 8, 9, 10 i 11, u kojima je bio najveći udio bromida, nisu dobiveni kristali.

Iz otopina 1 i 2 (najveći udio klorida) najbrže dolazi do kristalizacije, iz tih otopina je izolirano najviše produkata. Otopine pod rednim brojevima od 3 do 7 profiltrirane su prilikom pojave prvih kristala, te su njihove matičnice sačuvane i dalje praćene. Dobivenim produktima, uključujući i kasnije nastale kristale iz matičnica 3 do 7 snimljen je IR spektar.



Slika 6. Infracrveni spektri miješanih metilamonijevih halogenokuprata(II), $(MA)_2[CuCl_xBr_{(4-x)}]$, izoliranih iz otopina 1–7 (različitih množinskih udjela halogenida)

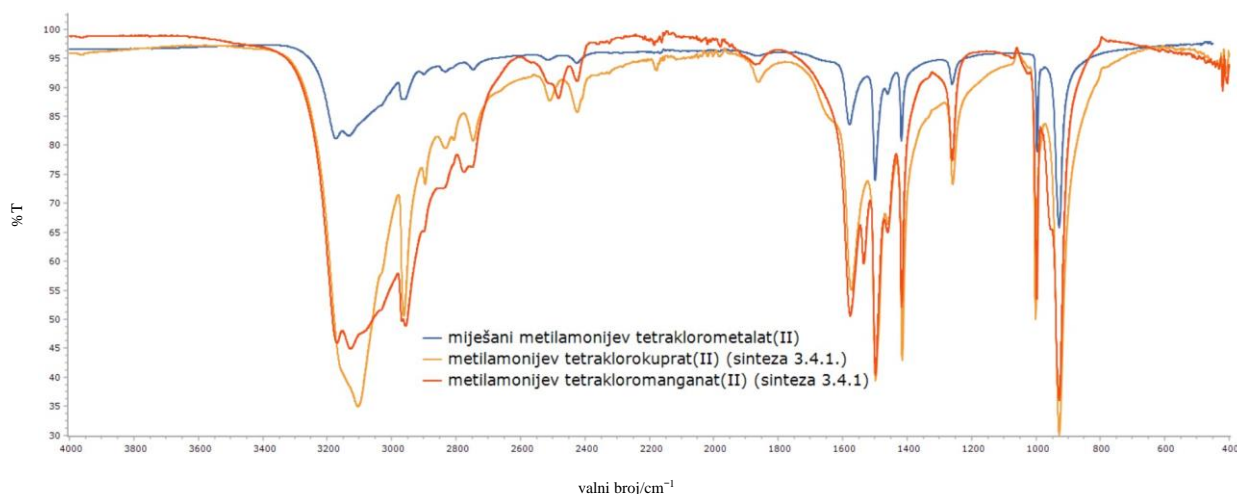
Na slici 6 prikazani su spektri miješanih metilamonijevih halogenokuprata(II) izoliranih iz otopina 1–7. Položaji vrpce poklapaju se kod svih sedam produkata. Najznačajnija razlika u spektrima je izgled široke vrpce koja je rezultat simetričnog i asimetričnog istežanja N–H veze. Položaji vrpca spektra produkta iz otopine 1 podudaraju se s položajem vrpca spektra $(MA)_2[CuCl_4]$ dobivenog otopinskom sintezom iz metilamina i $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (slika 7).



Slika 7. Usporedba IR spektra metilamonijevog tetraklorokuprata(II), $(MA)_2[CuCl_4]$ dobivenog sintezom 3.4.1. (iz metilamina i $CuCl_2 \cdot 2H_2O$; plavo) i sintezom 3.4.2. (otopina 1 ($x(Cl)=1$); žuto)

Na slici D13 (poglavlje 8. Dodatak) prikazani su IR spektri miješanih metilamonijevih halogenokuprata(II) izoliranih iz matičnica 3–7. Poput slučaja s produktima izoliranih iz otopina 1–7 (slika 6), spektri se podudaraju u položajima vrpca. Usporedbom spektara izoliranih produkata iz otopina 3–7 s onima izoliranim iz matičnica 3–7 (slike D14–D18) može se primijetiti gotovo izvrsno poklapanje spektara na slici D14 (spektar produkta iz otopine i matičnice 3; $x(\text{Cl})=0,8$), D16 (spektar produkta iz otopine i matičnice 5; $x(\text{Cl})=0,6$) i D17 (spektar produkta iz otopine i matičnice 6; $x(\text{Cl})=0,5$). Spektri iz otopina i matičnica 4, 5 i 7 razlikuju se u intenzitetima vrpca uz minimalne (gotovo neprimjetljive) međusobne pomake (slike D15 i D18).

Sinteza miješanih metilamonijevih tetraklorometalata(II), $(\text{MA})_2[\text{Cu}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{Cl}_4]$ provedena je iz manganova(II) karbonata i bakrova(II) oksida uz dodatak koncentrirane klorovodične kiseline. Otopine 1–6 razlikuju se u množinskom udjelu mangana i bakra odnosno početnog manganova(II) karbonata i bakrova(II) oksida. Iz postavljenih kristalizacija dobiveni su kristalni produkti različitih boja iz iste otopine. Boje dobivenih kristala kretale su se od žute, preko crvene do tamnocrvene ovisno o otopini. Iz otopine 2 izolirani su najtamnije crveni kristali i dalje analizirani. Snimljeni IR spektar spomenutog kristala nalazi se na slici D19. Usporedbom njegovog IR spektra sa spektrima metilamonijevog tetraklorokuprata(II) i metilamonijevog tetrakloromanganata(II) (dobivenih otopinskom sintezom) (slika 8.)



Slika 8. Usporedba IR spektra miješanog metilamonijevog tetraklorometalata(II), $(\text{MA})_2[\text{Cu}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{Cl}_4]$ (plavo) sa spektrima metilamonijevog tetraklorokuprata(II), $(\text{MA})_2[\text{CuCl}_4]$ (narančasto) i metilamonijevog tetrakloromanganata(II), $(\text{MA})_2[\text{MnCl}_4]$ (crveno)

Iako se vrpce spojeva $(MA)_2[CuCl_4]$ i $(MA)_2[MnCl_4]$ dobivenih otopinskom sintezom ne razlikuju bitno, ipak su vidljive posebnosti svakog. Jedna od tih posebnosti su vrpce između 3200 i 3000 cm^{-1} koje su rezultat asimetričnog i simetričnog istežanja N–H veze. U spektru spoja $(MA)_2[CuCl_4]$ spomenute se vrpce istežanja preklapaju i ne mogu se jasno odvojiti (rezultat sprege vibracija istežanja), dok se u spektru miješanog metilamonijevog tetraklorometalata(II), $(MA)_2[Cu_xMn_{(1-x)}Cl_4]$ baš kao i u spektru $(MA)_2[MnCl_4]$ jasno vide vrhovi vrpca. Istovrsne vrpce razlikuju se u intenzitetu. Vrpca asimetričnog istežanja C–H veze metilne skupine odgovara relativnom intenzitetu (u odnosu na intenzitet drugih vrpca u spektru) onom u spektru spoja $(MA)_2[MnCl_4]$.

Mehanokemijskom sintezom pripremljeni su metilamonijevi halogenometalati(II), $(MA)_2[MCl_4]$ i $(MA)_2[MBr_4]$ ($M^{2+} = Cu^{2+}$ i Mn^{2+}). U sintezi je korišten odgovarajući metilamonijev halogenid (CH_3NH_3Br ili CH_3NH_3Cl) i bromidna ili kloridna sol bakra(II) odnosno mangana(II). Spektri spoja $(MA)_2[CuCl_4]$ priređenog iz $CuCl_2$ i $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, kao i onog dobivenog otopinskom sintezom prikazani su na slici D20. U skladu s očekivanjima položaji vrpca spektra mehanokemijskih produkata se poklapaju. Usporedbom IR spektara $(MA)_2[CuCl_4]$ dobivenih mehanokemijskim reakcijama i onog dobivenog otopinskom sintezom, na spektru produkta otopinske sinteze zapažen je veći broj vrpca u području od 2800 do 1800 cm^{-1} nego kod spektara produkata mehanokemijske sinteze. Pokraj vrpce deformacijske vibracije uvijanja (oko 1250 cm^{-1}), u spektrima produkata mehanokemijske sinteze nalazi se još jedna vrpca slabijeg inteziteta ($1156,2\text{ cm}^{-1}$) koja je rezultat višeg tona deformacijske vibracije –C–N veze. Na spektru produkata mehanokemijskih sinteza ispod 700 cm^{-1} nalaze se vrpce za razliku od spektra produkta otopinske sinteze.

Uspoređeni spektri spoja $(MA)_2[MnCl_4]$ dobivenog mehanokemijskom sintezom iz $MnCl_2$ i $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, te istog spoja dobivenog otopinskom sintezom nalaze se na slici D21. I ovdje imamo sličnu situaciju kao i u prošlom primjeru.

Spektar spoja $(MA)_2[CuBr_4]$ dobivenog mehanokemijskom sintezom, kao i spektar tog spoja dobivenog otopinskom sintezom prikazani su na slici D22. Šire vrpce i veći intenziteti odlikuju spektar produkta otopinske sinteze. Najveća razlika je široka vrpca (oko 3400 cm^{-1}) u spektru produkta otopinske sinteze koja je već prethodno opisana. U spektru mehanokemijski dobivenog $(MA)_2[CuBr_4]$ nalazi se vrpca pri $1153,1\text{ cm}^{-1}$ za koju se pretpostavlja da je rezultat deformacijske vibracije amino skupine.

Za razliku od neuspjele pripreve spoja $(MA)_2[MnBr_4]$ otopinskom sintezom, spoj je uspješno sintetiziran mehanokemijski. Infracrveni spektar $(MA)_2[MnBr_4]$ prikazan je na slici D23, a opis karakterističnih vrpca nalazi se u tablici 13. Široka vrpca ($3359,6\text{ cm}^{-1}$) pripada istezanju O–H veze, odnosno signalizira prisustvo vode. Skup vrpca od 3220 do 2800 cm^{-1} rezultat je simetričnih i asimetričnih vibracija istezanja N–H veze, uz moguću spregu s asimetričnim istezanjem C–H veze. Vrpca slabog intenziteta pri $2835,2\text{ cm}^{-1}$ dolazi od simetrične vibracije C–H veze metilne skupine. Deformacijska vibracija striženja skupine OH_2 ($1612,1\text{ cm}^{-1}$) u sprezi je s deformacijskom vibracijom NH_2 ($1585,6\text{ cm}^{-1}$). Vrpce okarakterizirane kao rezultat simetričnih i asimetričnih deformacijskih vibracija amino skupine ($1487,4$ i $1418,4\text{ cm}^{-1}$) nisu samostalne već su u sprezi s drugim vibracijama susjednih skupina. Pri nižim valnim brojevima nalaze se vrpce isteznih vibracija C–N veze ($1216,8\text{ cm}^{-1}$) i u sprezi s isteznom vibracijom C–H veze ($927,58\text{ cm}^{-1}$).

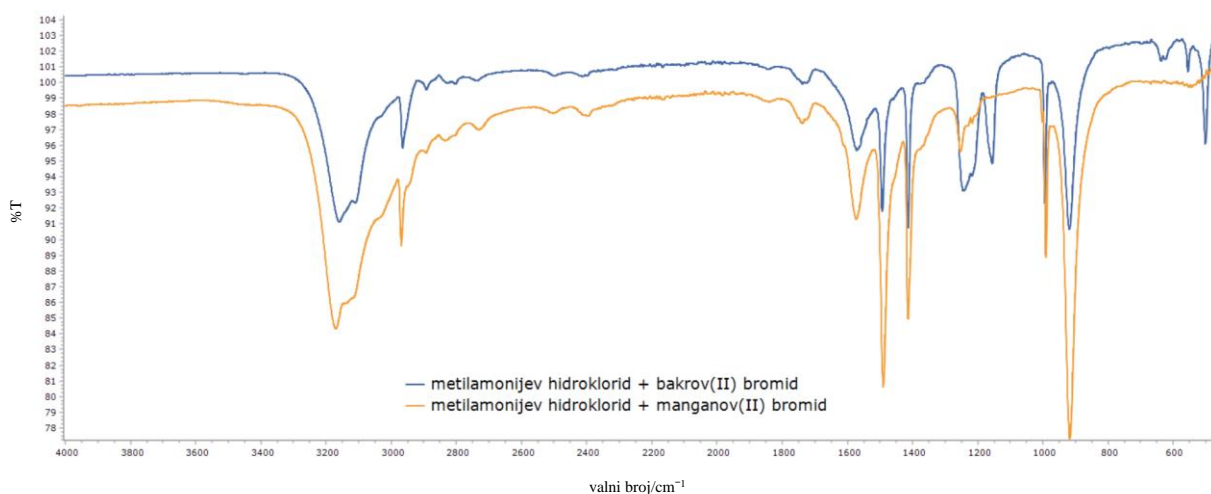
Tablica 14. Odabrane vrpce IR spektra spoja $(MA)_2[MnBr_4]$ (produkt mehanokemijske sinteze)

Valni broj / cm^{-1}	Opis vibracije
3359,6	$\nu(O-H)$
3220–2800	$\nu(N-H)$ u sprezi s $\nu_{as}(C-H)(CH_3)$
2835,2	$\nu_s(C-H)(CH_3)$
1612,1	$\delta_{sc}(OH_2)$
1585,6	$\delta_{sc}(NH_2)$
1487,4	$\delta_{as}(NH_2)$
1418,4	$\delta_s(NH_2)$
1216,8	$\nu(C-N)$
993,91	$\delta_{wg}(NH_2)$
927,58	$\nu(C-N)$ u sprezi s $\nu(C-H)(CH_3)$
516,33	$\delta(-C-N)$

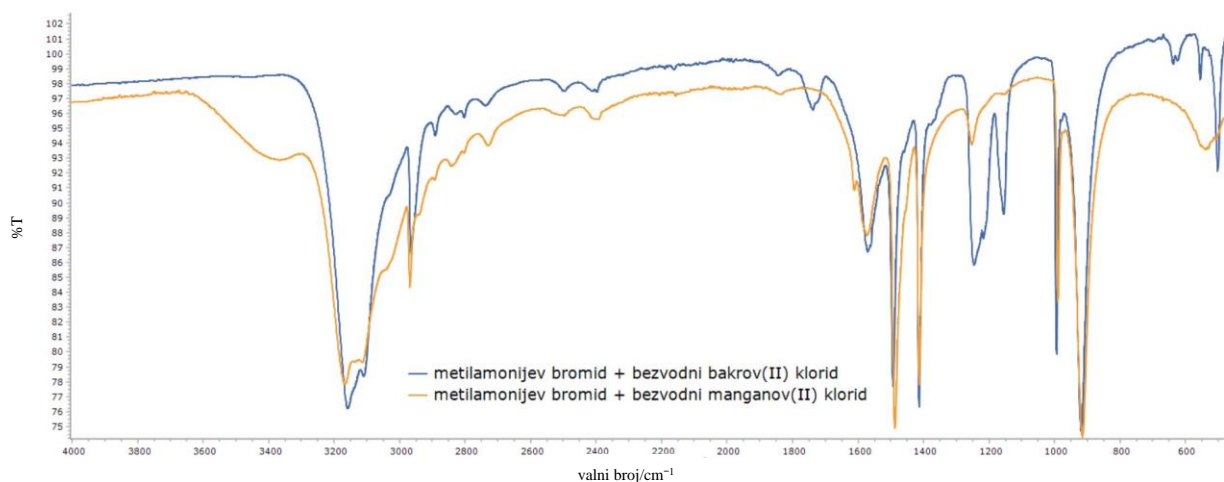
Mehanokemijskom sintezom pripremljeni su miješani metilamonijevi halogenometalati(II), $(MA)_2[MCl_xBr_{(4-x)}]$ ($M^{2+} = Cu^{2+}, Mn^{2+}$). Na slici 9. prikazani su spektri spojeva dobivenih reakcijom metilamonijevog klorida i bromidne soli bakra(II) odnosno mangana(II). Izuzev područja oko 1150 cm^{-1} i ispod 800 cm^{-1} , vrpce IR spektra oba spoja se gotovo poklapaju.

Spektar produkta reakcije $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ i CuBr_2 za razliku od spektra drugog spoja ima vrpca pri $1156,8 \text{ cm}^{-1}$ i nekoliko vrpca ispod 800 cm^{-1} .

Infracrveni spektri produkata dobivenih sintezom $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ i bakrovih(II) klorida (bezvodni i dihidrat) prikazani su na slici D24, a produkata dobivenih sintezom iste metilamonijeve soli i manganovih(II) klorida (bezvodni i tetrahidrat) na slici D25. Razlike između spektara spojeva koji potječu od hidrata kloridnih soli u odnosu na one koji potječu od bezvodnih kloridnih soli ne postoje ili su vrlo malo vidljive.

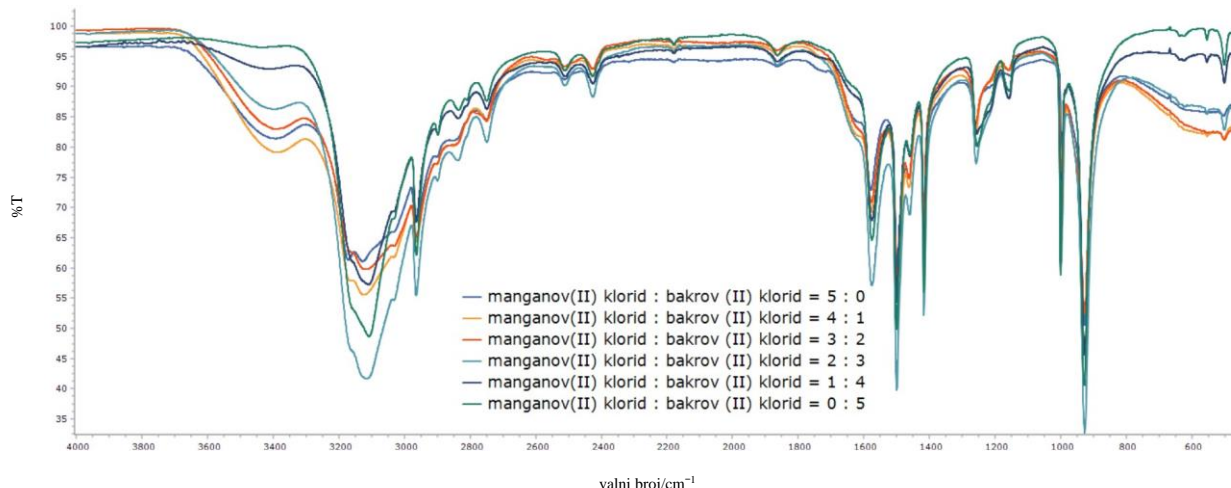


Slika 9. Infracrveni spektri miješanih metilamonijevih halogenometalata(II), $(\text{MA})_2[\text{MCl}_x\text{Br}_{(4-x)}]$ ($\text{M}^{2+} = \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$). Produkt mehanokemijske reakcije $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ i: a) CuBr_2 (plavo), b) MnBr_2 (narančasto)



Slika 10. Infracrveni pektri miješanih metilamonijevih halogenometalata(II), $(MA)_2[MCl_xBr_{(4-x)}]$ ($M^{2+} = Cu^{2+}, Mn^{2+}$). Produkt mehanokemijske reakcije CH_3NH_3Br i: a) $CuCl_2$ (plavo), b) $MnCl_2$ (narančasto).

Infracrveni spektri miješanih metilamonijevih halogenometalata(II) sintetiziranih polazeći od CH_3NH_3Br i $CuCl_2$ odnosno $MnCl_2$ nalaze se na slici 10. Očite razlike između dva spektra su široka vrpca slabog intenziteta (oko 3400 cm^{-1}) na spektru b), vrpca slabog intenziteta ($1736,1\text{ cm}^{-1}$) i uska vrpca slabog intenziteta ($1154,2\text{ cm}^{-1}$) na spektru a). Uska vrpca slabog intenziteta ($1154,2\text{ cm}^{-1}$) kao i izražene uske vrpce ispod 700 cm^{-1} na spektru a) predstavljaju ponovljenu situaciju sa slike 9. na spektru a), odnosno u spojevima koji u svom sastavu sadrže Cu^{2+} .

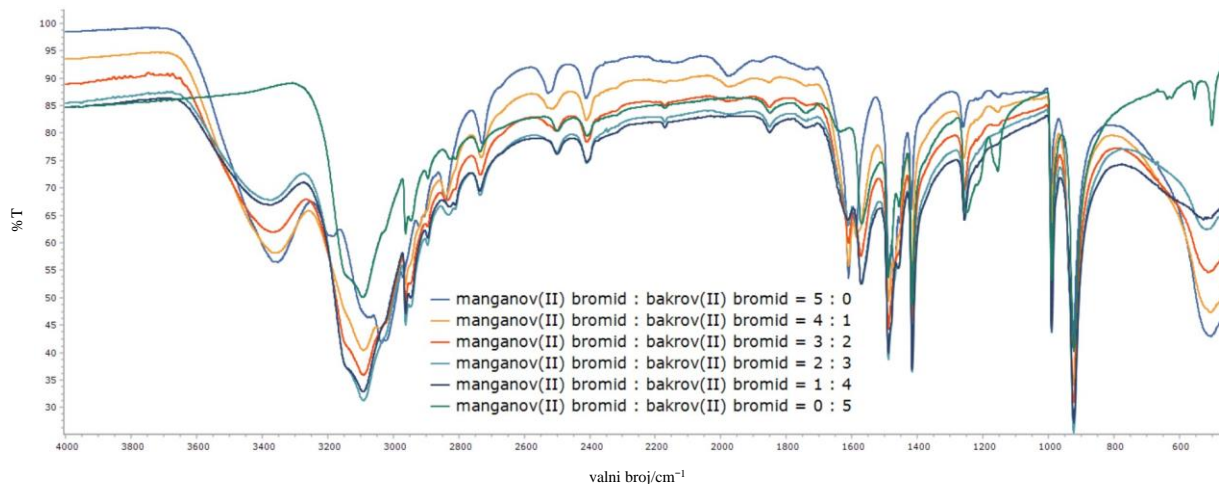


Slika 11. Infracrveni spektri miješanih metilamonijevih klorometalata(II), $[\text{Cu}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{Cl}_4]$.

Produkti mehanokemijske reakcije $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ s različitim udjelima CuCl_2 i MnCl_2

Na slici 11. prikazani su spektri produkata šest mehanokemijskih sinteza s različitim udjelima MnCl_2 i CuCl_2 zajedno s $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$. Vidljivo je smanjenje intenziteta široke vrpce (oko 3400 cm^{-1}) s povećanjem udjela bakrova(II) klorida. Spektar koji nije u skladu sa prethodnim opažanjem je spektar produkta reakcijske smjese u kojoj je $\text{MnCl}_2 : \text{CuCl}_2 = 4 : 1$. Nadalje, vidi se razlika u izgledu široke vrpce velikog intenziteta (oko 3100 cm^{-1}). Skup vrpca na spektru ispod 800 cm^{-1} postaje sve oštiji, tj. jasnije se vide vrpce tog područja kako se povećava udio bakrova(II) klorida u smjesi.

Spektri u infracrvenom području, produkata šest mehanokemijskih sinteza s različitim udjelima MnBr_2 i CuBr_2 zajedno s $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ prikazani su na slici 12. Razlike između prikazanih spektara su u intenzitetima široke vrpce (oko 3350 cm^{-1}), izgledu vrpce velikog intenziteta (oko 3100 cm^{-1}) i izgledu skupa vrpca ispod 700 cm^{-1} . Intenziteti vrpca (oko 3350 cm^{-1} i ispod 700 cm^{-1}) smanjuju se kako se povećava udio CuBr_2 u reakcijskoj smjesi.



Slika 12. Infracrveni spektri miješanih metilamonijevih bromometalata(II), $(MA)_2[Cu_xMn_{(1-x)}Br_4]$. Produkti mehanokemijske reakcije CH_3NH_3Br s različitim udjelima $CuBr_2$ i $MnBr_2$

4.2.2. Difrakcija rendgenskih zraka na praškastom uzorku

Produktima mehanokemijskih sinteza prikupljeni su difraktogrami praha koji su prikazani na slikama D26 – D32 (poglavlje 8. Dodatak). Difraktogrami D26 i D27 pokazuju spojeve $(MA)_2[CuCl_4]$ i $(MA)_2[MnCl_4]$ polazeći od bezvodnih odnosno hidratnih soli. Budući da se difraktogrami gotovo savršeno preklapaju može ih se smatrati izostrukturnim. Na difraktogramima D26 i D27 može se uočiti difrakcijski maksimum velikog intenziteta pri 2θ oko 10° , nakon kojeg se u pravilnim razmacima od okvirno 10° ponavljaju maksimumi koji su najintenzivniji u svojoj grupi. Takav raspored difrakcijskih maksimuma – jaka preferirana orijentacija kristalita - upućuje da se radi o slojevitoj strukturi. Na difraktogramu D28, spoja $(MA)_2[CuBr_4]$, može se također vidjeti intenzivan difrakcijski maksimum pri 2θ oko 10° , no ostali maksimumi nisu pravilno raspoređeni kao kod prethodna dva difraktograma. Difraktogram spoja $(MA)_2[MnBr_4]$ (slika D29) je znatno kompliciraniji difraktogram i nema najintenzivniji difrakcijski maksimum pri 2θ oko 10° , već oko 28° .

Usporedbom difraktograma praha uzoraka $(MA)_2[CuCl_xBr_{(4-x)}]$ dobivenih mehanokemijskom sintezom CH_3NH_3Br i bakrovih(II) klorida s difraktogramima praha produkta CH_3NH_3Cl i $CuBr_2$ može se vidjeti da se radi o jednakim strukturama (slika D30). Difraktogrami praškastih uzoraka dobivenih mehanokemijskom sintezom CH_3NH_3Br i $MnCl_2$

odnosno $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ne poklapaju se u potpunosti, što znači da se spojevi u manjoj mjeri razlikuju (slika D31). Isto tako, spomenuti se difraktogrami razlikuju od difraktograma produkta $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ i MnBr_2 što također upućuje da među spomenutim strukturama postoje razlike.

Na slici D32. prikazani su difraktogrami praškastih uzoraka $(\text{MA})_2[\text{Cu}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{Cl}_4]$ dobivenih mehanokemijskom sintezom $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ s MnCl_2 i CuCl_2 u različitim omjerima. Difrakcijski se maksimumi poklapaju, te s povećanjem udjela CuCl_2 intenziteti tih difrakcijskih maksimuma raste, izuzev za omjer $\text{MnCl}_2 : \text{CuCl}_2 = 1 : 4$, gdje su najniži intenziteti, te difraktogram uzorka s najvišim udjelom bakrova(II) klorida, odnosno bez manganova(II) klorida ima najintenzivnije maksimume. Na slici D33 prikazani su difraktogrami praškastih uzoraka $(\text{MA})_2[\text{Cu}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{Br}_4]$ dobivenih mehanokemijskom sintezom $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ s MnBr_2 i CuBr_2 u različitim omjerima. Analogno difraktogramima praškastih uzoraka $(\text{MA})_2[\text{Cu}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{Cl}_4]$ difrakcijski maksimumi se poklapaju, no s povećanjem udjela CuBr_2 intenziteti tih maksimuma se smanjuju. Sam izgled difraktograma praha za množinski omjer $\text{MnBr}_2 : \text{CuBr}_2 = 4 : 1$ doima se kao da dolazi od strukture koja nije toliko uređena u usporedbi s ostalim uzorcima miješanih $(\text{MA})_2[\text{Cu}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{Br}_4]$ spojeva. U oba slučaja (slika D32 i D33) vidi se periodičnost u pojavi difrakcijskih maksimuma najvećih intenziteta što upućuje da se radi o slojevitoj strukturi.

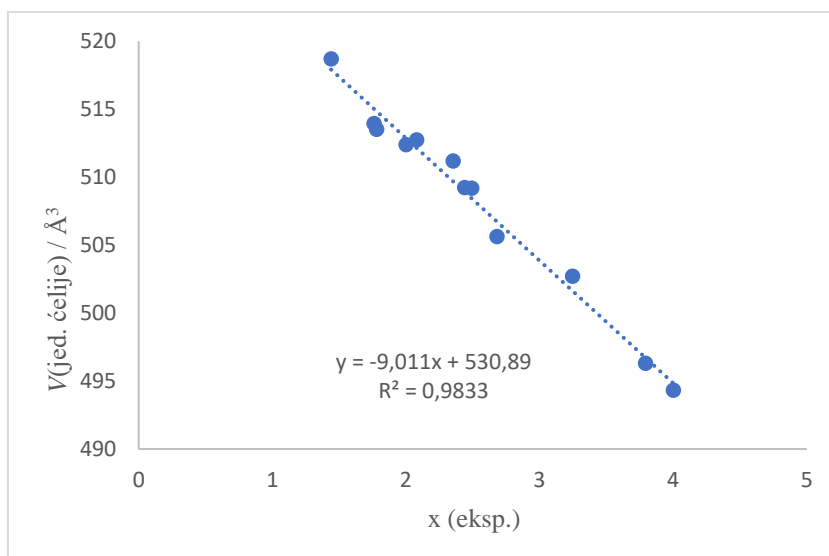
4.2.3. Difrakcija rendgenskih zraka na jediničnom kristalu

Otopinskom sintezom pripremljeni su miješani metilamonijevi halogenokuprati(II), $(\text{MA})_2[\text{CuCl}_x\text{Br}_{(4-x)}]$ te potom analizirani metodom difrakcije rendgenskih zraka na jediničnom kristalu. Iz utočnjavanja strukturnih parametara dobivenih metodom difrakcije rendgenskih zraka na jediničnom kristalu određivana je vrijednost x , odnosno okupacija Cl^- ili Br^- u analiziranom kristalu. Izmjereni podaci prikazani su u tablici 15.

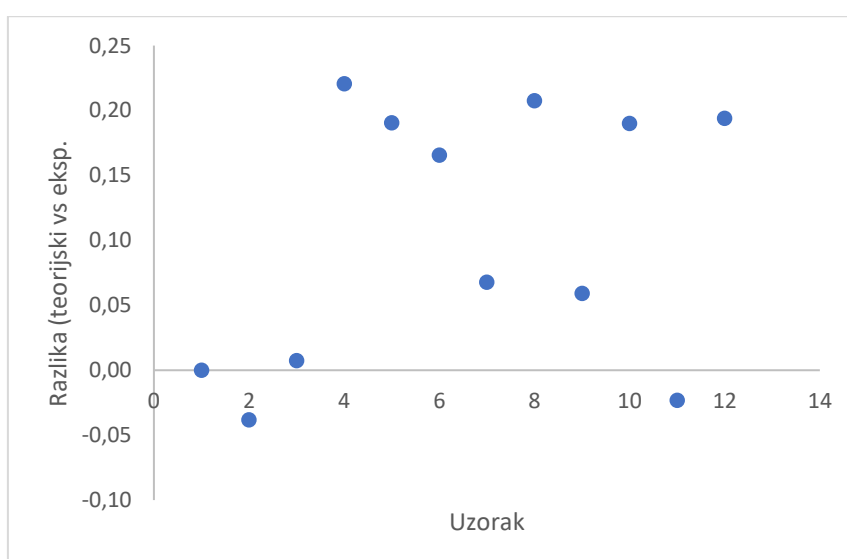
Tablica 15. Stehiometrijski koeficijenti pojedinih halogenida u strukturi (x) prema množinama reaktanata (teorijski) te koeficijenti određeni putem podataka difrakcije rendgenskih zraka na jediničnom kristalu za niz miješanih metilamonijevih halogenokuprata(II), $(MA)_2[CuCl_xBr_{(4-x)}]$ dobivenih otopinskom sintezom

Pokus	$n(HCl)/$ mmol	$n(HBr)/$ mmol	x (teorijski)	(4-x) teorijski	$V(\text{jed.ćelije})/$ Å^3	x (eksp.)	(4-x) eksp.	Razlika (teorijski vs eksp.)
1	20,04	0,00	4,00	0,00	494,32	4	0	0,00
2	18,00	1,74	3,65	0,35	496,31	3,792	0,208	-0,04
3	15,96	3,56	3,27	0,73	502,71	3,247	0,753	0,01
mat.3	15,96	3,56	3,27	0,73	505,63	2,68	1,32	0,22
4	14,04	5,29	2,90	1,10	509,22	2,44	1,56	0,19
mat.4	14,04	5,29	2,90	1,10	509,17	2,492	1,508	0,17
5	12,00	7,11	2,51	1,49	511,18	2,352	1,648	0,07
mat.5	12,00	7,11	2,51	1,49	512,74	2,08	1,92	0,21
6	9,96	8,85	2,12	1,88	512,39	2,01	1,99	0,06
mat.6	9,96	8,85	2,12	1,88	513,5	1,78	2,22	0,19
7	8,04	10,67	1,72	2,28	513,94	1,76	2,23	-0,02
mat.7	8,04	10,67	1,72	2,28	518,68	1,44	2,46	0,19

Proučavajući dobivene rezultate, može se uočiti da se eksperimentalno dobivene vrijednosti ne razlikuju znatno od onih očekivanih. Na temelju eksperimentalno dobivenih vrijednosti, okupancija kloridnih iona, odnosno vrijednost x može se staviti u odnos s volumenom jedinične ćelije. Ovisnost volumena jedinične ćelije o promijeni vrijednosti x pravilna je linearna ovisnost, uz manja odstupanja (slika 13). Linearnost dobivene funkcije rezultat je povećanja volumena jedinične ćelije uslijed povećane zamjene manjih kloridnih atoma s većim atomima broma. Izračunate su razlike između teorijskih vrijednosti x (očekivanih vrijednosti s obzirom na množinu Cl^- u početnoj otopini) i eksperimentalno dobivenih (tablica 15). Na slici 15 prikazana je izračunata razlika u odnosu na pojedini pokus.



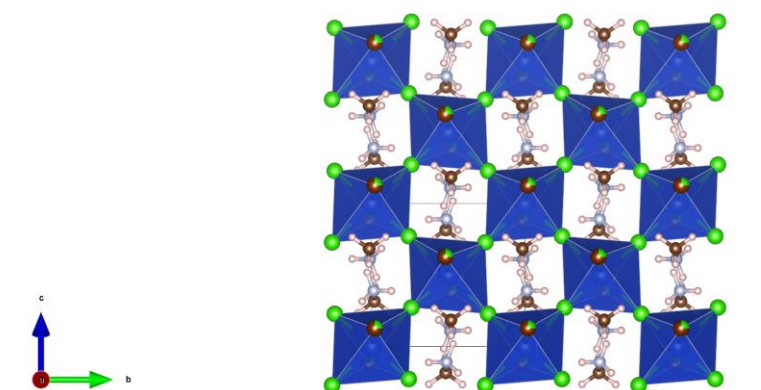
Slika 14. Ovisnost volumena jedinične ćelije (Å^3) o promijeni vrijednosti x (okupancija kloridnih iona) unutar niza miješanih metilamonijevih halogenokuprata(II), $(\text{MA})_2[\text{CuCl}_x\text{Br}_{(4-x)}]$ dobivenih otopinskom sintezom (otapalo je voda).



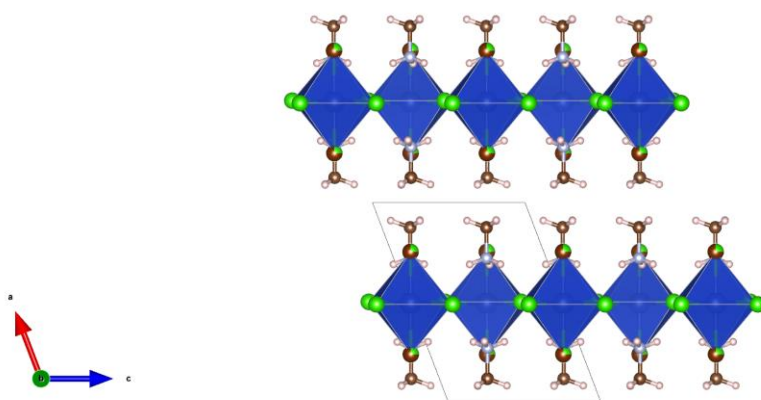
Slika 15. Razlike između teorijskih i eksperimentalno dobivenih vrijednosti x (okupancije Cl^-) za određeni pokus.

Iz prikazanih rezultata može se zaključiti da se eksperimentalno dobivene vrijednosti sastava razlikuju kod kristala dobivenih iz matičnica i onih iz prvotne izolacije. Kristali dobiveni iz matičnica imaju manji udio kloridnih iona. Zbog niže topljivosti miješanih spojeva s većim udjelom klorida, kristali s većim udjelom klorida prvi izlaze iz otopine.

Strukture sintetiziranih miješanih metilamonijevih halogenokuprata(II) pripremljenih u sklopu ovog diplomskog rada prikazane su slikama 16, 17 i 18 (opisana sinteza u poglavlju 3.4.2.; slika 16-mat.4; slika 17-otopina 5; slika 18-mat.6).

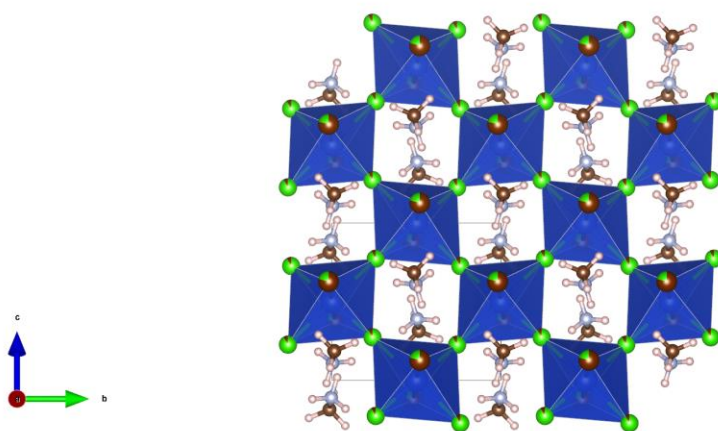


a)

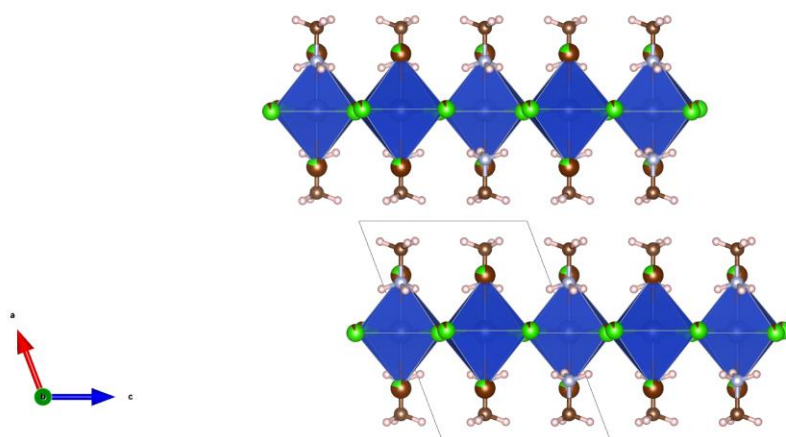


b)

Slika 16. Prikaz strukture miješanog metilamonijevog halogenokuprata(II) $(MA)_2[CuCl_xBr_{(4-x)}]$ (matičnica otopine 4; udio klorida jednak je 2,49/4): a) duž a, b) duž b-osi

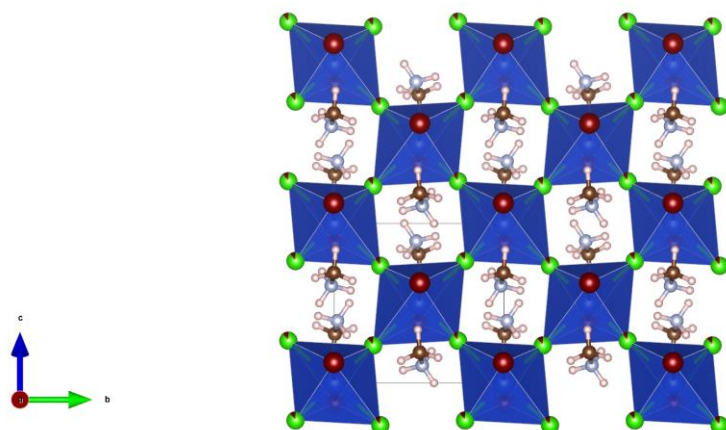


a)

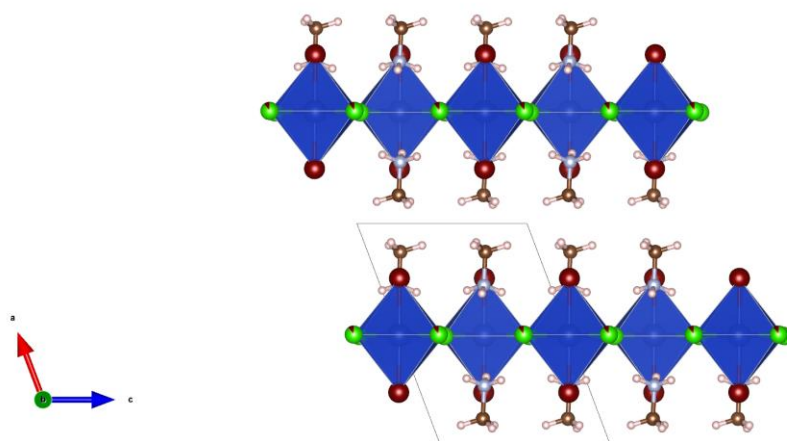


b)

Slika 17. Prikaz strukture miješanog metilamonijevog halogenokuprata(II) $(MA)_2[CuCl_xBr_{(4-x)}]$ (otopina 5; udio klorida jednak je 2,35/4): a) duž a, b) duž b-osi



a)

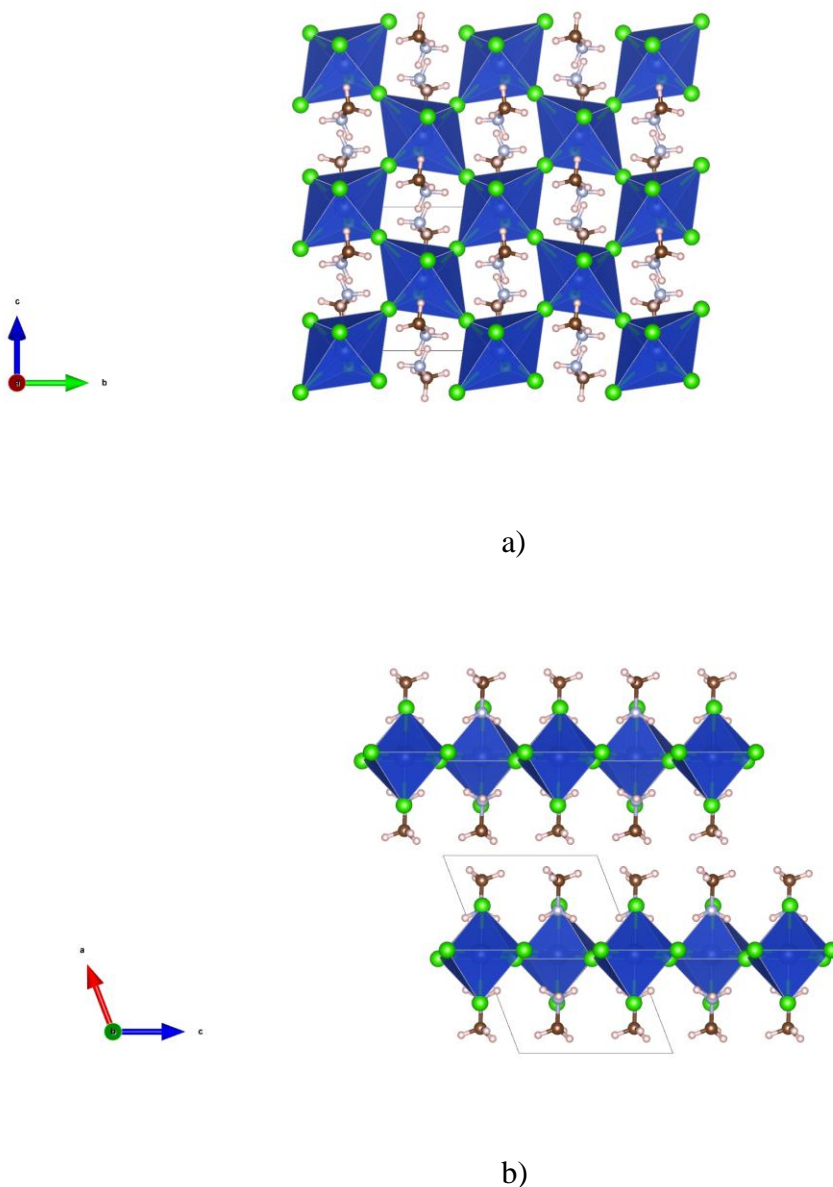


b)

Slika 18. Prikaz strukture miješanog metilamonijevog halogenokuprata(II) $(MA)_2[CuCl_xBr_{(4-x)}]$ (otopina 6; udio klorida jednak je 1,78/4): a) duž a, b) duž b-osi

Iz određenih kristalnih struktura može se zaključiti da s povećanjem udjela bromida u miješanim kristalima, bromidi prvo zaokupljaju aksijalne položaje (okomito na ravninu sloja). Daljnjim povećanjem udjela bromida, oni zauzimaju i ekvatorijalne položaje (unutar ravnine sloja).

Na slici 19. prikazana je slojevita struktura miješanog metilamonijevog tetraklorometalata(II) $(MA)_2[Cu_xMn_{(1-x)}Cl_4]$ duž a i b osi (opis pripreve spoja poglavlje 3.4.3.; otopina 2). Struktura je modelirana tako da ioni bakra i mangana zauzimaju isti položaj, pa je raspored slučajan (statistički), a utočnjavanjem je dobivena vrijednost okupancije bakrovih iona od 0,1, te manganovih 0,9.



Slika 19. Prikaz slojevite struktura miješanog metilamonijevog tetraklorometalata(II) $(MA)_2[Cu_{0,1}Mn_{0,9}Cl_4]$; a) duž a, b) duž b-osi.

4.2.4. Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu

Odabrani produkti otopinskih sinteza pripremljeni u sklopu ovog diplomskog rada analizirani su spektrometrijom masa uz induktivno spregnutu plazmu. Metilamonijev tetrabromokuprat(II), $(MA)_2[CuBr_4]$ (otopina 1), miješani metilamonijevi halogenokuprati(II) $(MA)_2[CuCl_xBr_{(4-x)}]$ (otopine 2-13) i miješani metilamonijev klorometalat(II) $(MA)_2[Cu_xMn_{(1-x)}Cl_4]$ (otopina 14) su analizirani ICP-MS-om u svrhu određivanja masenog udjela metala u spoju. U analizi su korištene razrijeđene otopine (detaljan opis u poglavlju 3.6.). Dobivene masene koncentracije metala u uzorcima, kao i na temelju njih izračunate vrijednosti masenih udjela nalaze se u tablici 16.

Tablica 16. Masene koncentracije dobivene kao rezultat analize spektrometrijom masa uz induktivno spregnutu plazmu, te na temelju njih izračunate vrijednosti masenih udjela bakra odnosno mangana u uzorcima.

Otopina	Uzorak	m / g	$\gamma (Cu) / ppb$	$w (Cu, uzorak) / \%$	$\gamma (Mn) / ppb$	$w (Mn, uzorak) / \%$
1	$(MA)_2[CuBr_4]$	0,001730	6,574	9,50	<0,000	/
2	3	0,001950	22,994	29,48	<0,000	/
3	4	0,001495	19,132	31,99	<0,000	/
4	5	0,001200	13,863	28,88	<0,000	/
5	6	0,001420	20,134	35,45	0,04	/
6	7	0,001895	21,08	27,81	0,04	/
7	1	0,001770	21,062	29,75	0,014	/
8	2	0,001855	22,909	30,87	0,034	/
9	mat. 3	0,001940	28,187	36,32	0,015	/
10	mat. 4	0,001450	17,98	31,00	0,609	/
11	mat. 5	0,001495	17,15	28,68	<0,000	/
12	mat. 6	0,001975	19,53	24,72	0,019	/
13	mat. 7	0,001640	14,737	22,46	<0,000	/
14	$(MA)_2[Cu_xMn_{(1-x)}Cl_4]$	0,001550	2,037	3,29	22,729	36,66

U skladu s razrjeđenjem koje je opisano (poglavlje 3.6) i masom odvage uzorka za izračun masenih udjela Cu i Mn u uzorcima korištena je sljedeća formula:

$$W(\text{Cu, Mn}) = \frac{\left[\frac{\gamma(\text{Cu, Mn})}{\text{ppb}} \right] \times 25}{\left[\frac{m(\text{uzorak})}{\text{g}} \right] \times 10000}$$

Teorijske vrijednosti masenih udjela bakra u spojevima $(\text{MA})_2[\text{CuBr}_4]$ (14,20 %) i $(\text{MA})_2[\text{CuCl}_4]$ (23,50 %) zapravo su granice između kojih su očekivani maseni udjeli bakra analiziranih spojeva. Usporedbom teorijski izračunate vrijednosti masenog udjela bakra za uzorak u otopini 1 (metilamonijev tetrabromokuprat(II)) koja iznosi 14,20 % i eksperimentalno dobivene vrijednosti koja iznosi 9,50 % vidimo da se te dvije vrijednosti ne razlikuju u velikoj mjeri. Otopina 7 (uzorak 1 pripremljen otopinskom sintezom 3.4.2.) spoj je bez dodanih bromidnih iona, odnosno očekivan spoj je $(\text{MA})_2[\text{CuCl}_4]$. Eksperimentalno dobivena vrijednost masenog udjela bakra u tom uzorku 29,75 % što premašuje teorijsku (23,50 %). Za otopinu 14 (miješani metilamonijev klorometalat(II)) eksperimentalno je dobiveno da je $w(\text{Cu}) = 3,29 \%$, a $w(\text{Mn}) = 36,66 \%$. Teorijski, ako je riječ o spoju $(\text{MA})_2[\text{CuCl}_4]$, maseni udio bakra iznosi 23,58 %, a ako je riječ o spoju $(\text{MA})_2[\text{MnCl}_4]$ teorijski maseni udio mangana u tom spoju iznosi 21,06 %. Maseni udio bakra u miješanom metilamonijevom klorometalatu(II), dobiven kao rezultat analize ICP-MS iznosi 3,29 % što je unutar očekivanja, no maseni udio mangana iznosi 36,66 % što premašuje onu graničnu teorijsku vrijednost. Kako je metoda spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu zaista točna metoda, moguće da se teorijska i eksperimentalna razlikuju zbog eventualnog unosa nečistoća, prisutnost analiziranih metala (kod vrijednosti većih od teorijske) ili drugih metala (kod vrijednosti manjih od teorijske) u otopini koja ne dolaze iz uzorka, manja odudaranja od očekivane strukture i slično. Zapravo moguće je da su prisutne spektralne interferencije (povećane vrijednosti), ili nespektralne

Također, potrebno je spomenuti da je u otopini uzorka tehnikom ICP-MS dokazano prisustvo i drugih metala koji se ne nalaze u strukturi analita. Zabilježene su značajnije količine ^{56}Fe (otopina 10; 11,058 ppb), ^{72}Ge (otopina 8; 80,104 ppb), ^{103}Rh (otopina 12; 21,438 ppb), ^{28}Si (sve otopine osim otopina 3, 5 i 7; > 200 ppb), ^{39}K (otopine 2,6 i 14; > 10 ppb), ^{44}Ca (otopina 5; 10,434 ppb), ^{118}Sn (sve otopine osim 3, 5 i 7; > 9 ppb), ^{123}Sb (većina otopina; < 60 ppb), ^{201}Hg (otopina 6; 58,581 ppb) i ^{202}Hg (otopina 7; 12,156 ppb).

4.2.5. *Određivanje ukupnih halogenida Fajansovom metodom*

Ioni srebra reagiraju s ionima Br^- i Cl^- iz vodene otopine uzorka. Budući da se radi o jednovalentnim ionima (halogenidni kao i srebrovi ioni su jednovalentni) množina utrošene standardne otopine AgNO_3 odgovara ukupnoj množini halogenidnih iona. Volumeni utrošene standardne otopine AgNO_3 za titraciju pojedine otopine uzorka nalaze se u tablici 17. Uz volumene AgNO_3 u tablici 17 nalazi se izračunata ukupna množina halogenida prisutnih u otopini uzorka i maseni udjeli ukupnih halogenida na temelju teorijskih predviđanja. Množina pojedinog halogenida u uzorku izračuna se na temelju množinskog udjela klorida, odnosno bromida u početnoj smjesi prilikom sinteze uzoraka (detaljan opis svakog uzorka u poglavlju 3.7.).

Tablica 17. Utrošeni volumeni standardne otopine AgNO_3 ($c = 0,05077 \text{ mol dm}^{-3}$) na titraciju uzoraka (Fajansova metoda), te izračunate množine i maseni udjeli ukupnih halogenida u uzorku

Otopina	Uzorak	$m(\text{uzorak}) / \text{g}$	$V(\text{AgNO}_3) / \text{mL}$	$n(\text{ukupni halogenidi}) / \text{mmol}$	$w(\text{ukupni halogenidi, uzorak}) / \%$
1	$(\text{MA})_2[\text{CuBr}_4]$	0,01814	2,25	0,11423	50,32
2	3	0,01500	1,55	0,00787	23,26
3	4	0,01500	1,60	0,08123	26,42
4	5	0,01510	2,00	0,10154	35,79
5	6	0,01520	2,55	0,12946	49,12
6	7	0,01460	3,05	0,15485	65,88
7	1	0,01580	4,55	0,23100	51,83
8	2	0,01496	2,00	0,10154	27,08
9	mat. 3	0,01610	3,35	0,17008	46,84
10	mat. 4	0,01490	2,90	0,14723	48,21
11	mat. 5	0,01545	2,45	0,12438	42,85
12	mat. 6	/	/	/	/
13	mat. 7	0,01496	2,60	0,13200	54,81
14	$(\text{MA})_2[\text{Cu}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{Cl}_4]$	0,01460	2,20	0,11169	27,12

Teorijski izračunati maseni udio klora u $(\text{MA})_2[\text{CuCl}_4]$ iznosi 52,62 %. Maseni udio ukupnih halogenida (klora i broma zajedno) u spoju u $(\text{MA})_2[\text{CuCl}_2\text{Br}_2]$ iznosi 64,00 %. I posljednja granica je spoj $(\text{MA})_2[\text{CuBr}_4]$ u kojem je maseni udio broma jednak 71,45 %. Ovim izračunom dobivamo raspon masenih udjela unutar kojeg bi trebali biti izračunati maseni udjeli ukupnih halogenida na temelju utrošene količine standardne otopine AgNO_3 . Izračunati maseni udjeli

nisu u potpunosti u tom rasponu. Svi izračunati maseni udjeli su manji od teorijskih (vrijedi prvenstveno za granične vrijednosti, jer se teorijske vrijednosti masenih udjela u miješanim metilamonijevim halogenokupratima(II) ne mogu odrediti unutar ovog diplomskog rada). Maseni udio kloridnih iona u otopini 7 (uzorak 1 pripremljen otopinskom sintezom 3.4.2.) iznosi 51,83 % što je vrlo blizu teorijske vrijednosti (52,62 %). Već prvim dodatkom bromidnih iona tj. otopina 8 (uzorak 2 pripremljen otopinskom sintezom 3.4.2.) ukupni maseni udio halogenidnih iona opada. Od otopine 3 (uzorak 4 pripremljen otopinskom sintezom 3.4.2.) maseni udio ukupnih halogenida raste. U kristalima izoliranim iz matičnica znatno su veći maseni udjeli ukupnih halogenida (izuzev uzorka 7 i matičnice 7). Otopina 1 (očekivani spoj $(MA)_2[CuBr_4]$) ima znatno manji maseni udio broma (50,32 %) od onog predviđenog (71,45 %). Maseni udio klorida u miješanom metilamonijevom kloromatalatu(II) (otopina 14) iznosi 27,12 %. Ako teorijski maseni udio klorida u spoju $(MA)_2[CuCl_4]$ iznosi kao što je već spomenuto 52,62 % , a u spoju $(MA)_2[MnCl_4]$ 54,36 % tada bi miješani metilamonijev klorometalat(II) trebao sadržavati klor u rasponu od 52,62 % do 54,36 %. Eksperimentalna vrijednost od 27,12 % gotovo je dvostruko niža od očekivane.

§ 5. ZAKLJUČAK

U okviru ovog diplomskog rada pripremljeni su otopinskim i/ili mehanokemijskim postupcima metilamonijevi halogenometalati(II) opće formule $(MA)_2[MX_4]$, ($M^{2+} = Cu^{2+}, Mn^{2+}$, $X^- = Cl^-, Br^-$) te miješani derivati $(MA)_2[MCl_xBr_{(4-x)}]$ ($M^{2+} = Cu^{2+}, Mn^{2+}$), $(MA)_2[Cu_xMn_{(1-x)}Cl_4]$ i $(MA)_2[Cu_xMn_{(1-x)}Br_4]$. Na temelju provedenih sinteza može se zaključiti kako su metilamonijevi bromometalati(II), $(MA)_2[CuBr_4]$ i $(MA)_2[MnBr_4]$ znatno topljiviji u vodi u odnosu na odgovarajuće klorometalate(II). Za razliku od spoja $(MA)_2[CuBr_4]$, spoj $(MA)_2[MnBr_4]$ nije pripremljen. Zbog te činjenice, nije iznenađujuće što tijekom otopinske sinteze miješanih metilamonijevih halogenokuprata(II), oni s većim udjelom broma nisu izolirani. Osim miješanih metilamonijevih halogenokuprata(II), provedene su i pripreve miješanih metilamonijevih klorometalata(II). Činjenica da su iste reakcijske davale kristalne produkte različitih boja, dalo je naslutiti kako otopinska sinteza nije najpogodniji način pripreve ove klase spojeva. Mehanokemijska se sinteza u za pripravu ovih materijala pokazala boljom alternativom te su tim postupkom u svim slučajevima uspješno pripremljeni metilamonijevi tetrabromometalati(II) ($(MA)_2[MBr_4]$, $M^{2+} = Cu^{2+}, Mn^{2+}$) i tetraklorometalati(II), ($(MA)_2[MCl_4]$, $M^{2+} = Cu^{2+}, Mn^{2+}$) kao i miješani metilamonijevi halogenometalati(II), ($(MA)_2[MCl_xBr_{(4-x)}]$, $M^{2+} = Cu^{2+}, Mn^{2+}$). Mehanokemijskom sintezom pripremljeni su, također, i miješani metilamonijevi klorometalati(II), ($(MA)_2[Cu_xMn_{(1-x)}Cl_4]$) i bromometalati(II), ($(MA)_2[Cu_xMn_{(1-x)}Br_4]$).

Analizom odabranih uzoraka ICP-MS tehnikom, titracijom uzoraka prema Fajansovoj metodi te analizom IR spektara, potvrđeno je kako su matičnice i primarne otopine istih reakcijskih smjesa dale miješane metilamonijeve halogenokuprate(II) različitih sastava. Eksperimentalno dobiveni maseni udjeli ukupnih halogenida u produktima spomenute sinteze opadaju s porastom u početku dodanog bromida. Konačno, rezultati ovog rada jasno pokazuju kako može se zaključiti da se demonstrirala mogućnost pripreve i analize miješanih metilamonijevih tetrahalogenometalata(II), te da je predstavljeni rad dobar temelj za daljnje razvijanje analitičkih i sintetskih postupaka kod miješanih hibridnih perovskita.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA (prema potrebi)

HOAH – hibridni organsko–anorganski halogenometalati

MA⁺ – metilamonijev kation

THF – tetrahidrofur

BA⁺ – butilamonijev kation

3AMP⁺ – 3-(aminoetil)piridinijev kation

GUA⁺ – gvanidinijev kation

ppb – parts per billion – dijelovi u milijardi

ν – istezna vibracija

ν_s – simetrična istezna vibracija

ν_{as} – asimetrična istezna vibracija

δ – deformacijska vibracija

δ_s – simetrična deformacijska vibracija

δ_{as} – asimetrična deformacijska vibracija

δ_{sc} – deformacijska vibracija striženja

δ_{wg} – deformacijska vibracija klaćenja

δ_{rc} – deformacijska vibracija zibanja

δ_{oop} – deformacijska vibracija izvan ravnine

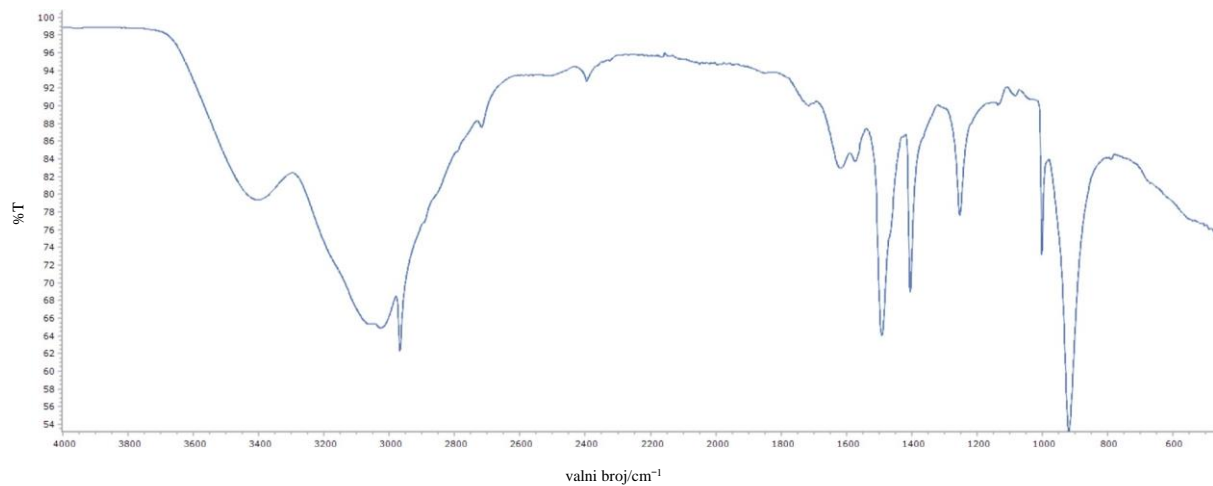
δ_{ip} – deformacijska vibracija unutar ravnine

δ_{tw} – deformacijska vibracija uvijanja

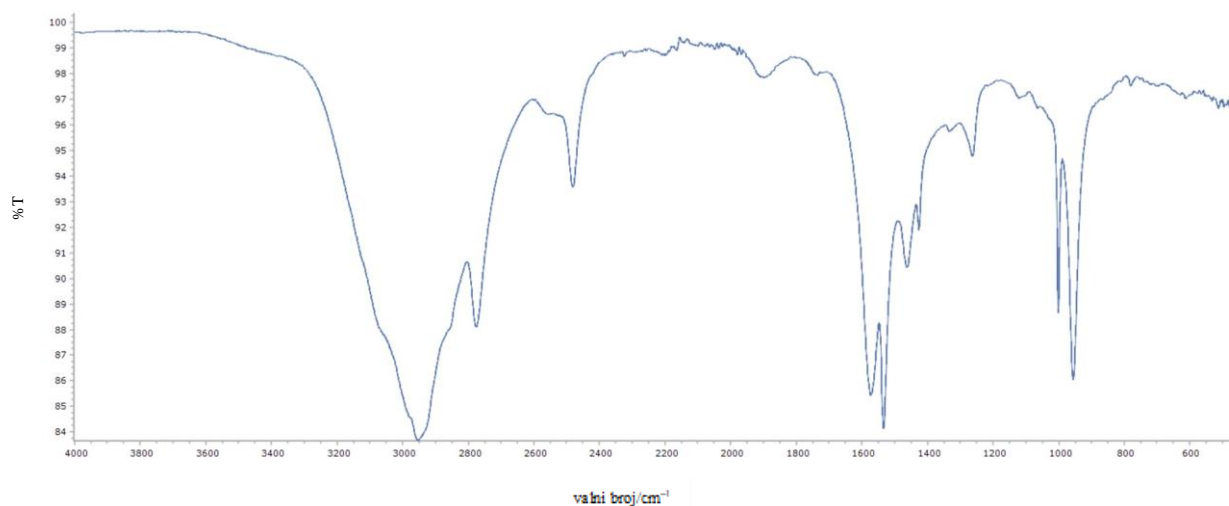
§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. Lj. Kovačević, I. Žugaj, *Kemijski elementi. Leksikonski priručnik* (Mangan), Zagreb, 1996
2. C.E.Housecroft, A.G.Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Forth Edition, Pearson, New York, 2012, str. 634-639
3. Lj. Kovačević, I. Žugaj, *Kemijski elementi. Leksikonski priručnik* (Bakar), Zagreb, 1996
4. Z. Wang, A. M. Ganose, C. Niu, D. O. Scanlon, *J. Mater. Chem. C* **7** (2019) 5139 – 5144
5. R. H. Buttner, E. N. Maslen *Acta Cryst.* B48 (1992) 644-649
6. M.–H. Tremblay, J. Bacsá, B. Zhao, F. Pulvirenti, S. Barlow, S. R. Marder, *Chem. Mater.* **31** (2019) 6145–6153
7. F. Zhang, H. Lu, J. Tong, J. J. Berry, M. C. Beard, K. Zhu, *Energy environ. Sci.* **13** (2020) 1154–1186
8. G. Chapuis, G. Brunisholz, C. Javet, R. Roulet, *Inorg. Chem.* **22** (1983), 455–458
9. W. Depmeier, J. Felsche, G. Wildermuth, *J. Solid State Chem.* **21** (1977) 57–65
10. W. Depmeier, *J. Solid State Chem.* **29** (1979) 15–26
11. I. Mikhail, *Acta Cryst.* **B33** (1977) 1317–1321
12. I. Pabst, H. Fuess, J. W. Bats, *Acta Cryst.* **C43** (1987) 413–416
13. J. Wang, J. Dong, F. Lu, C. Sun, Q. Zhang, N. Wang, *J. Mater. Chem. A* **7** (2019) 23563–23576
14. L. Mao, C. C. Stoumpos, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **141** (2019) 1171–1190
15. E. I. Marchenko, V. V. Korolev, A. Mitrofanov, S. A. Fateev, E. A. Goodilin, A. B. Tarasov, *Chem. Mater.* **33** (2021) 1213-1217
16. A. Liang, K. Wang, Y. Gao, B. P. Finekenauer, C. Zhu, L. Jin, L. Huang, L. Dou, *Angew. Chemie*, **15** (2021) 8337-8343
17. D. Wang, S.-C. Chen, Q. Zheng, *J. Mater. Chem. A* **9** (2021) 11778-11786
18. Y. Yin, Z. Chen, R.-H. Li, C. Yuan, T.-Y. Shao, K. Wang, H. Tan, Y. Sun, *Inorg. Chem.* **60** (2021) 9387-9393
19. J. R. Dean, *Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Newcastle, 2005, str. 90-103
20. S. J.Hill, *Inductively Coupled Plasma Spectrometer and its Applications*, Blackwell Publishing, Plymouth, 2007, str. 27-30

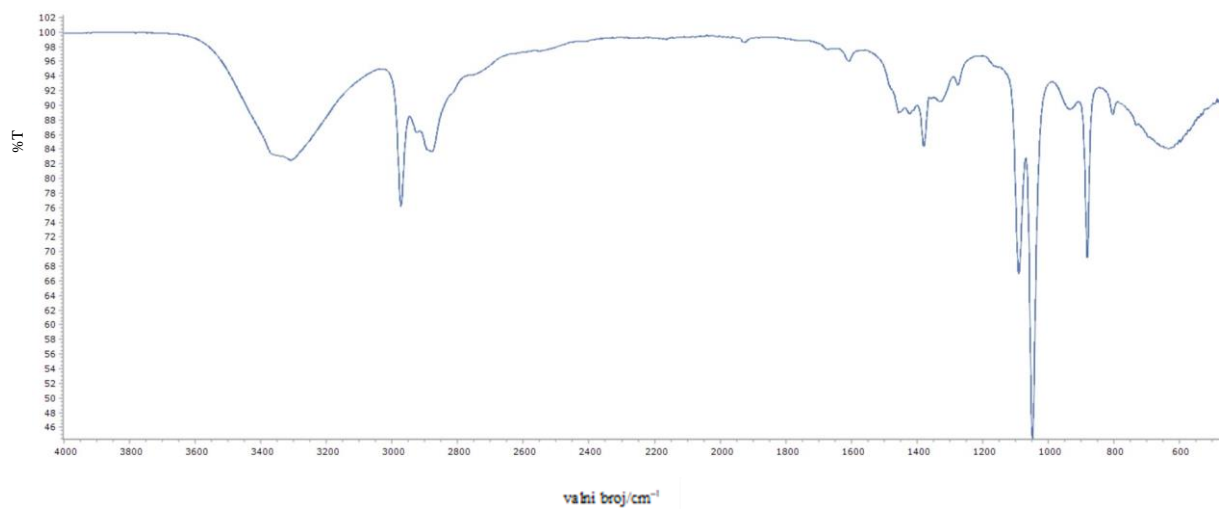
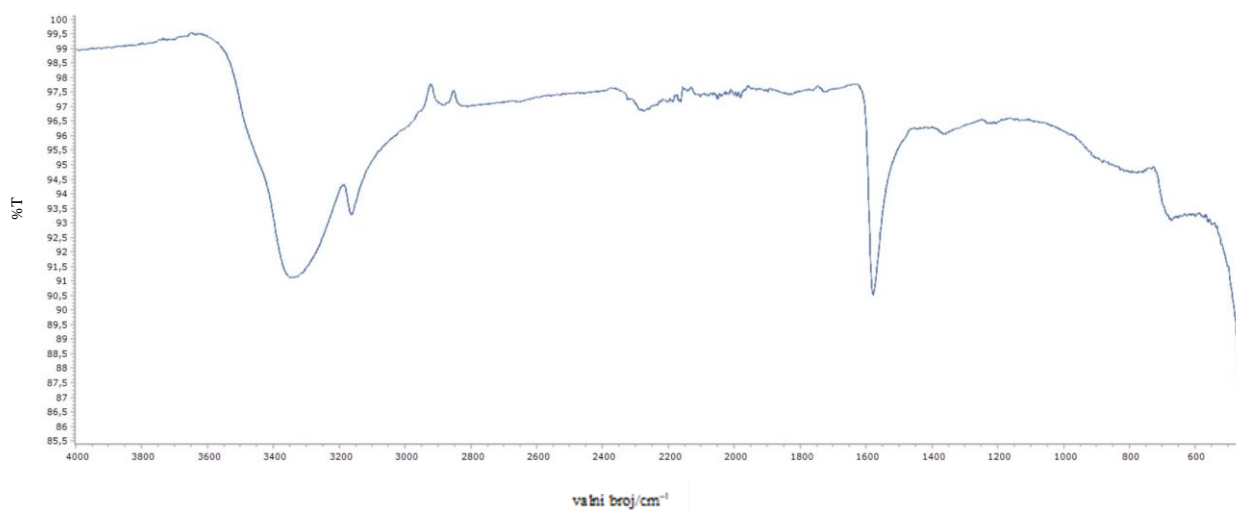
§ 8. DODATAK

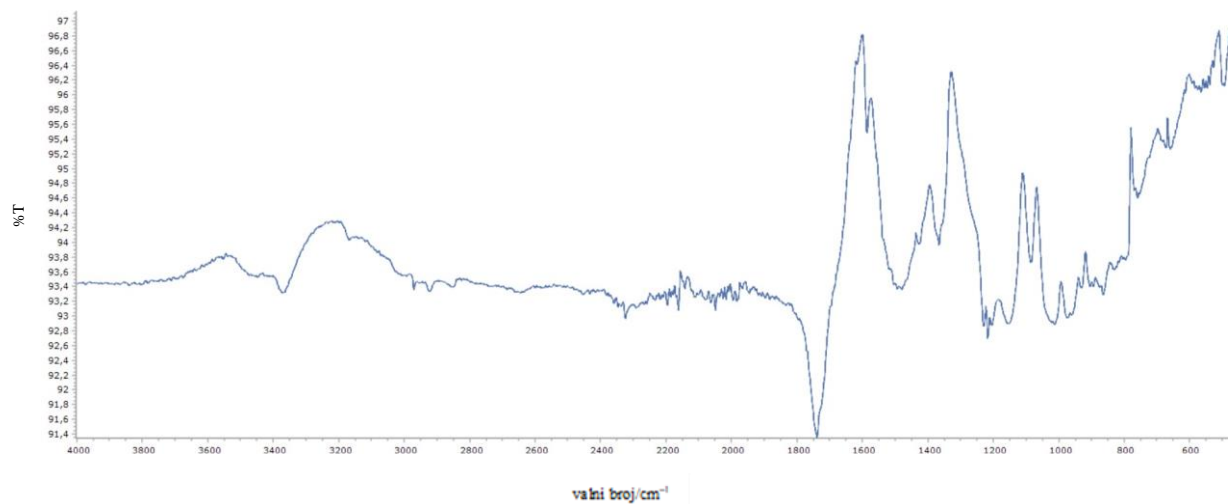
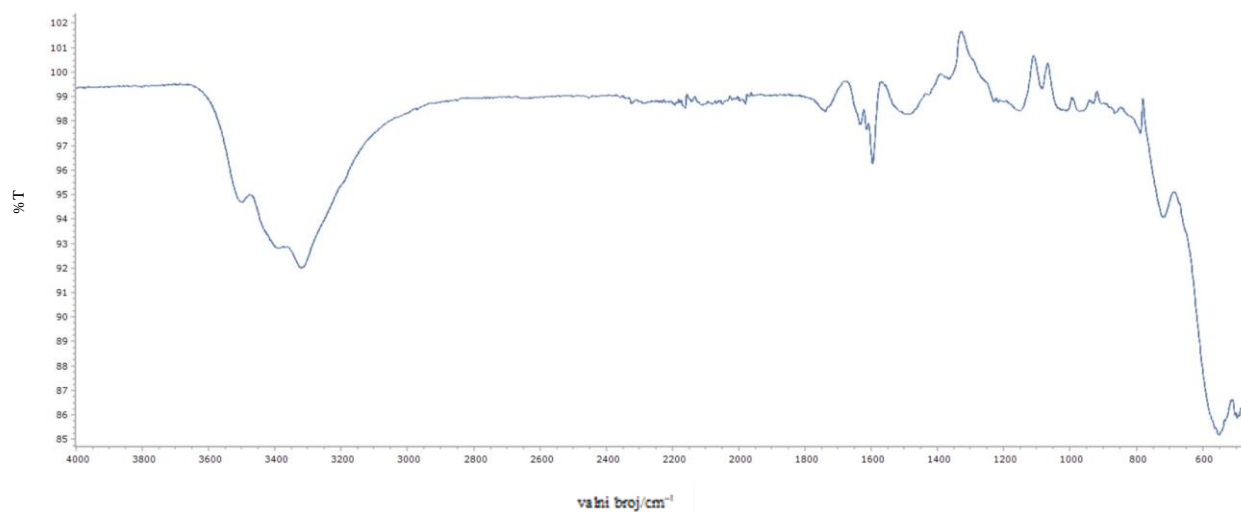


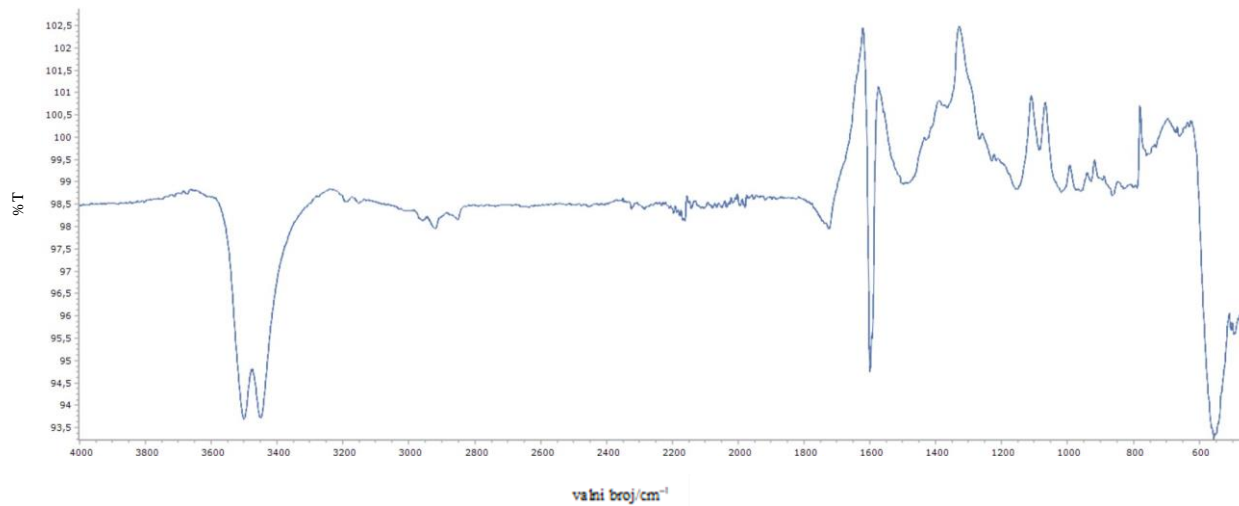
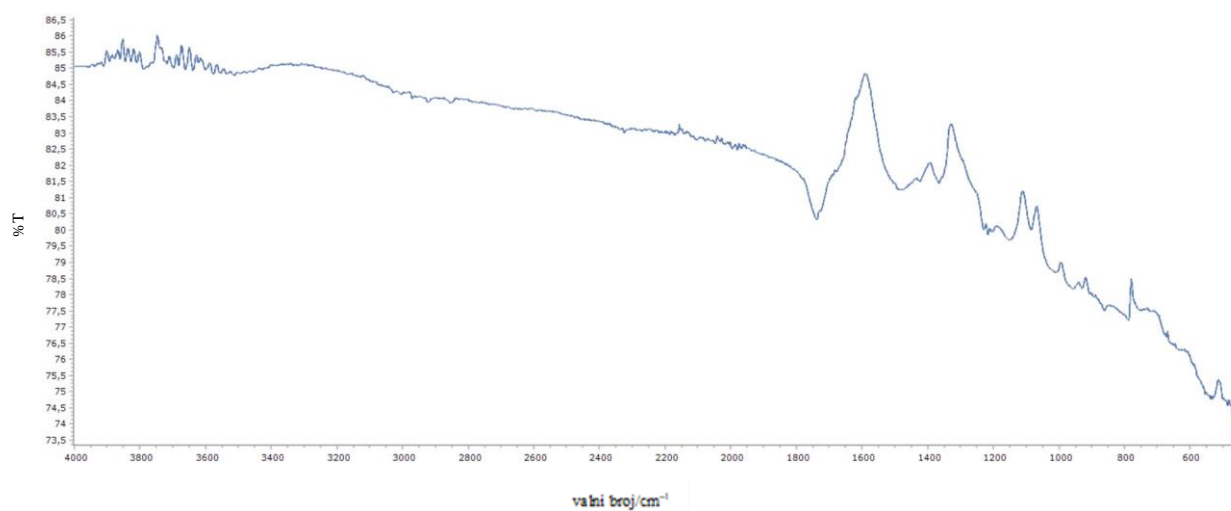
Slika D1. Infracrveni spektar metilamonijevog bromida, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$. Spoj je dobiven otopinskom sintezom (otapala su octena kiselina i THF)

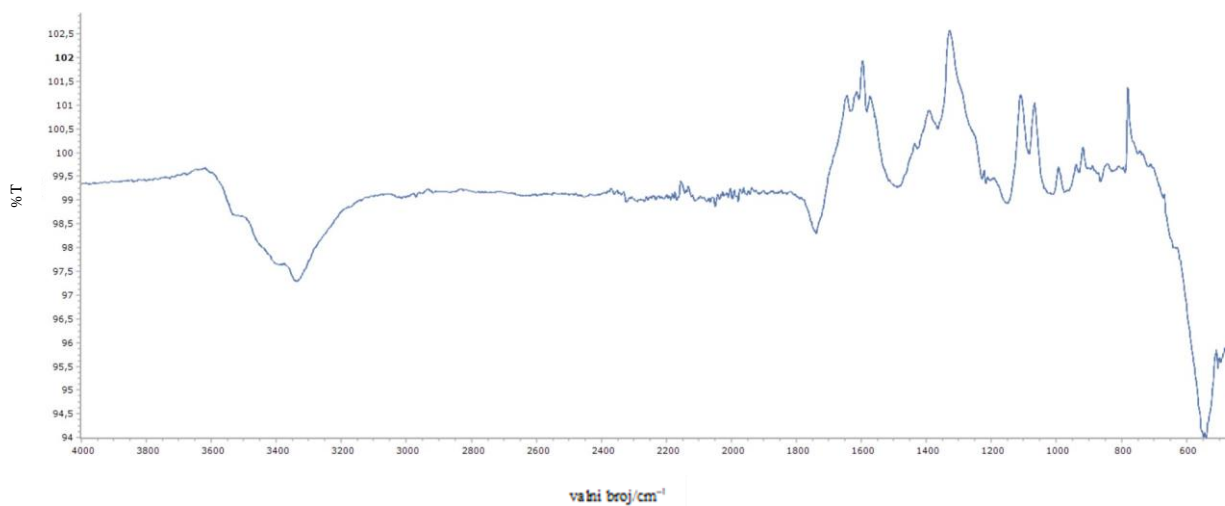
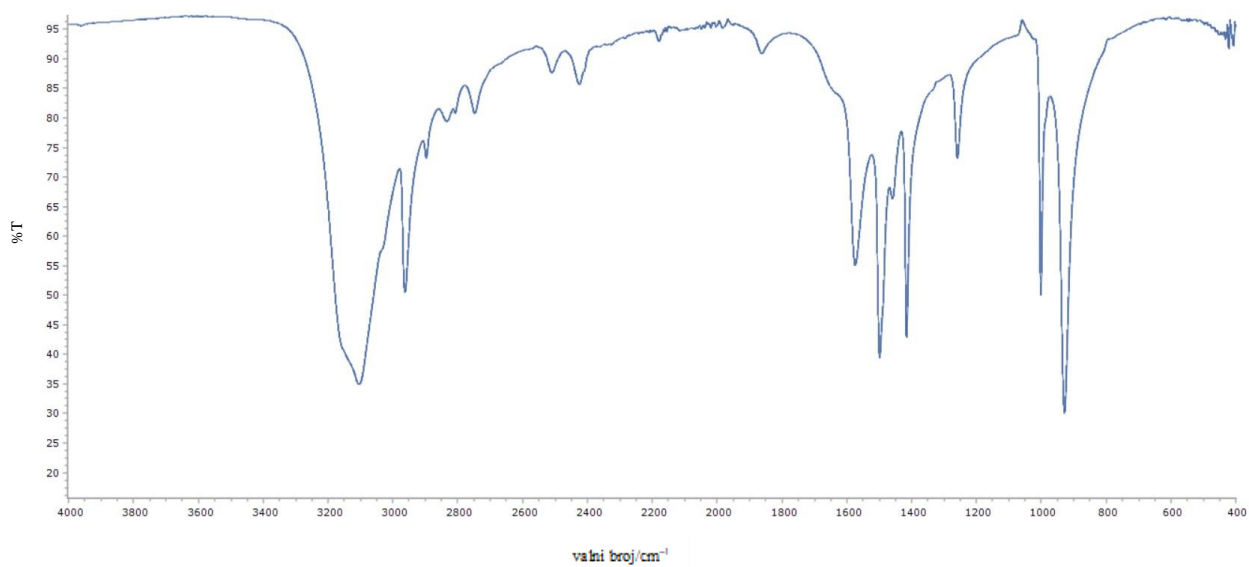


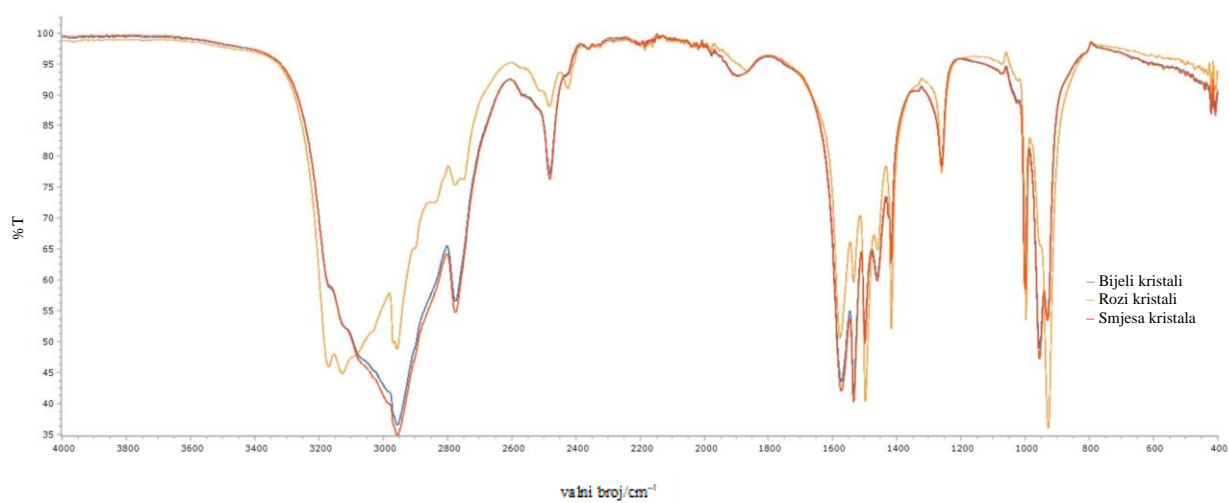
Slika D2. Infracrveni spektar metilamonijevog klorida, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$

Slika D3. Infracrveni spektar metilamina, CH_3NH_2 Slika D4. Infracrveni spektar spoja $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

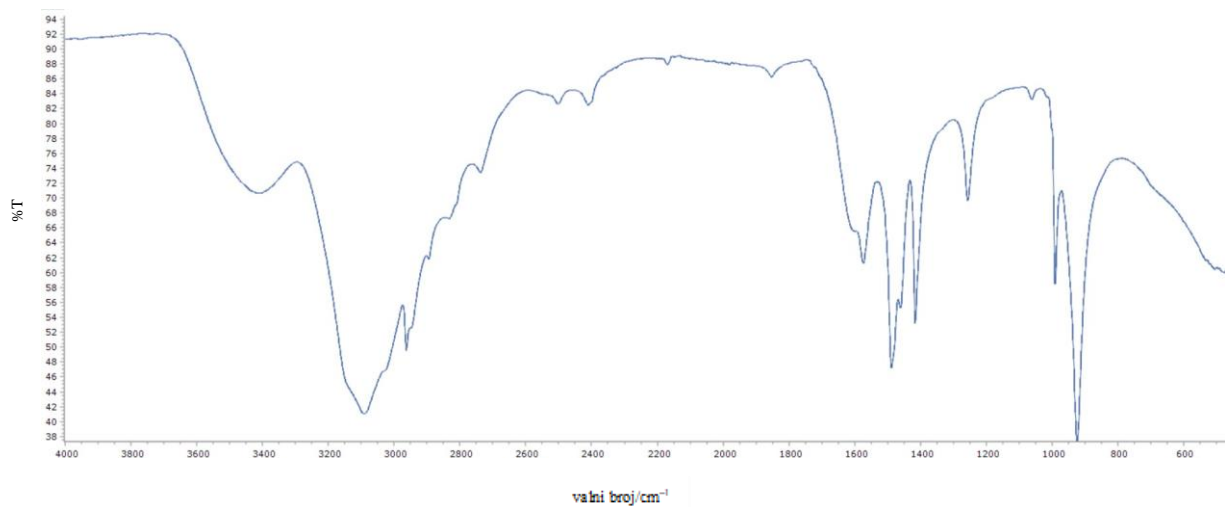
Slika D5. Infracrveni spektar spoja CuCl_2 (bezvodni)Slika D6. Infracrveni spektar spoja $\text{MnCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$

Slika D7. Infracrveni spektar spoja MnCl₂ (bezvodni)Slika D8. Infracrveni spektar spoja CuBr₂

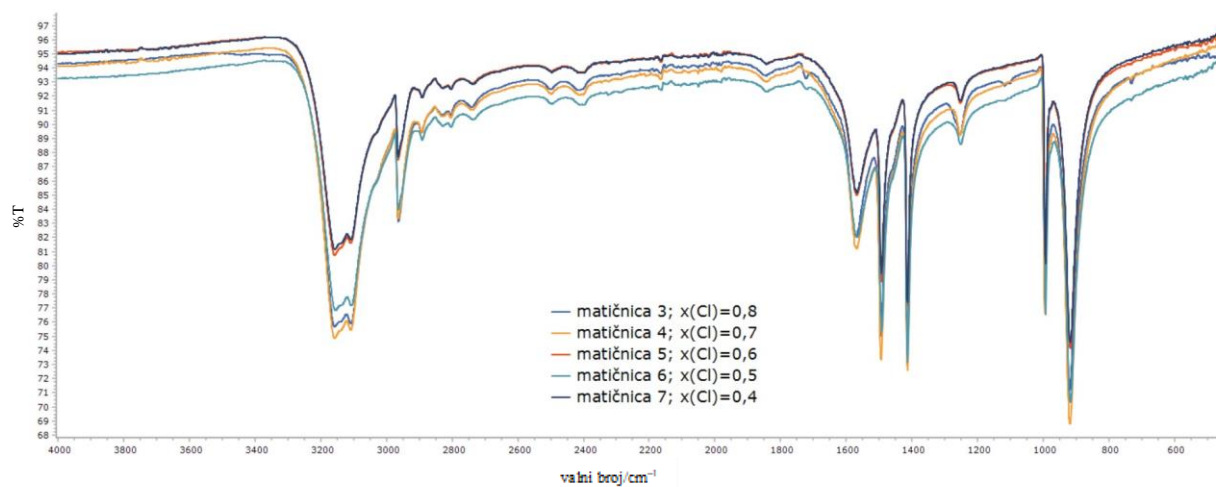
Slika D9. Infracrveni spektar spoja MnBr_2 Slika D10. Infracrveni spektar $(\text{MA})_2[\text{CuCl}_4]$. Spoj je dobiven otopinskom sintezom
(otapalo je voda)



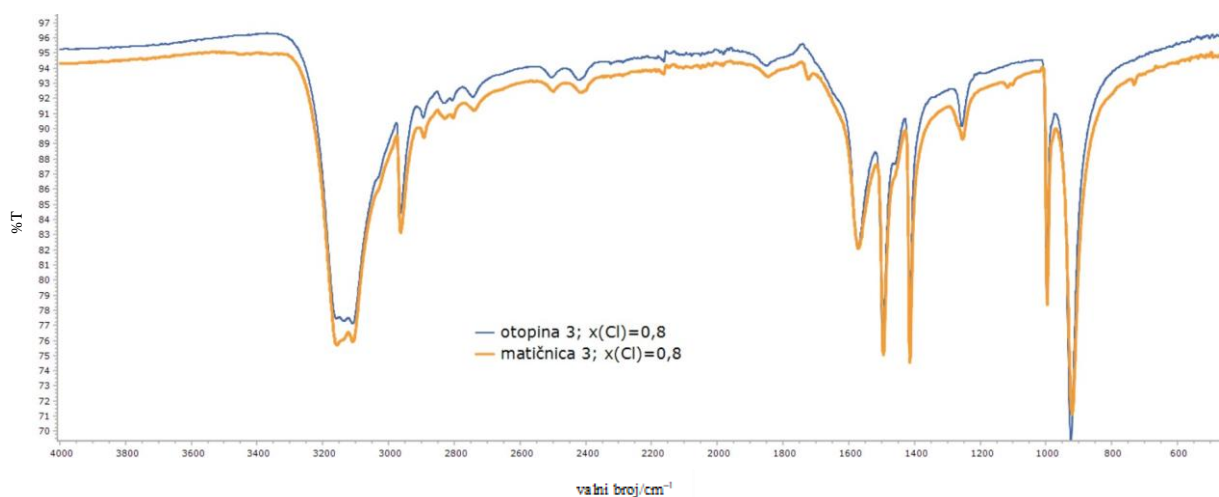
Slika D11. Infracrveni spektar $(MA)_2[MnCl_4]$ (bijeli i rozi kristali, smjesa kristala).
Spojevi su dobiveni otopinskom sintezom (otapalo je voda)



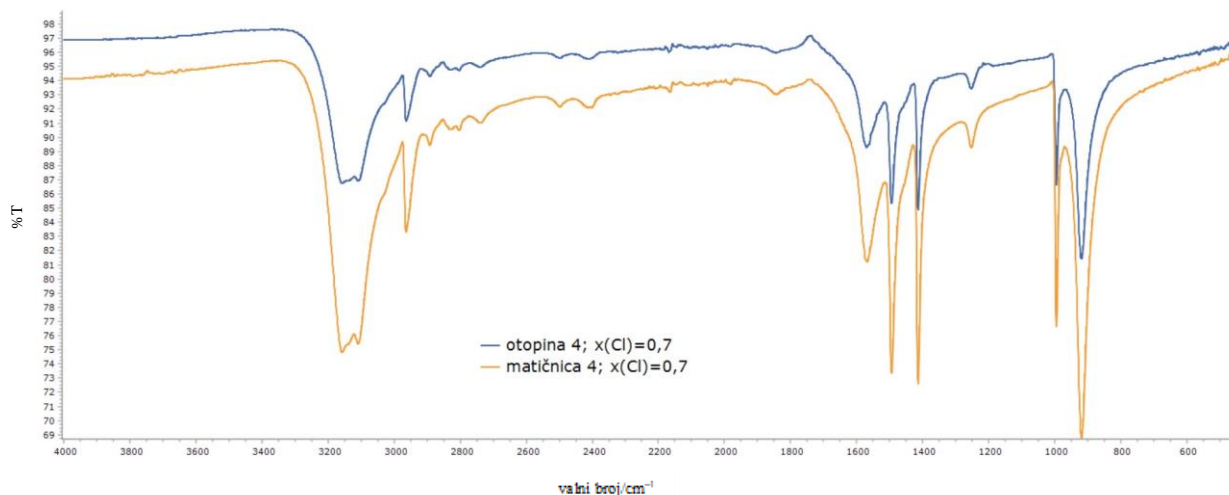
Slika D12. Infracrveni spektar $(MA)_2[CuBr_4]$. Spoj je dobiven otopinskom sintezom
(otapalo je voda)



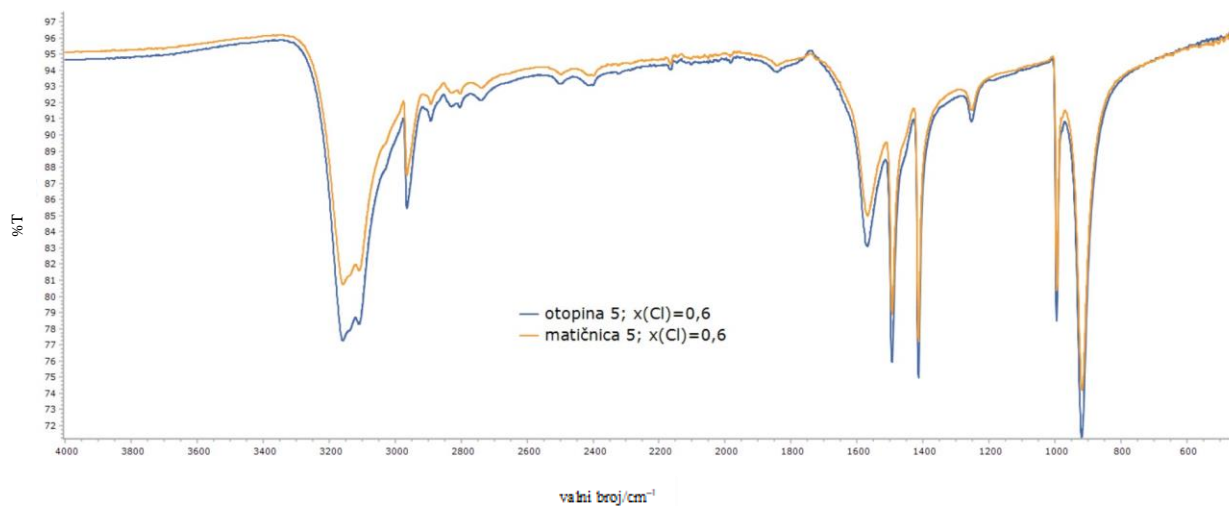
Slika D13. Infracrveni spektri miješanih metilamonijevih halogenokuprata(II), $(\text{MA})_2[\text{CuCl}_x\text{Br}_{(4-x)}]$ izoliranih iz matičnica otopina 3–7 (različitih množinskih udjela halogenida)



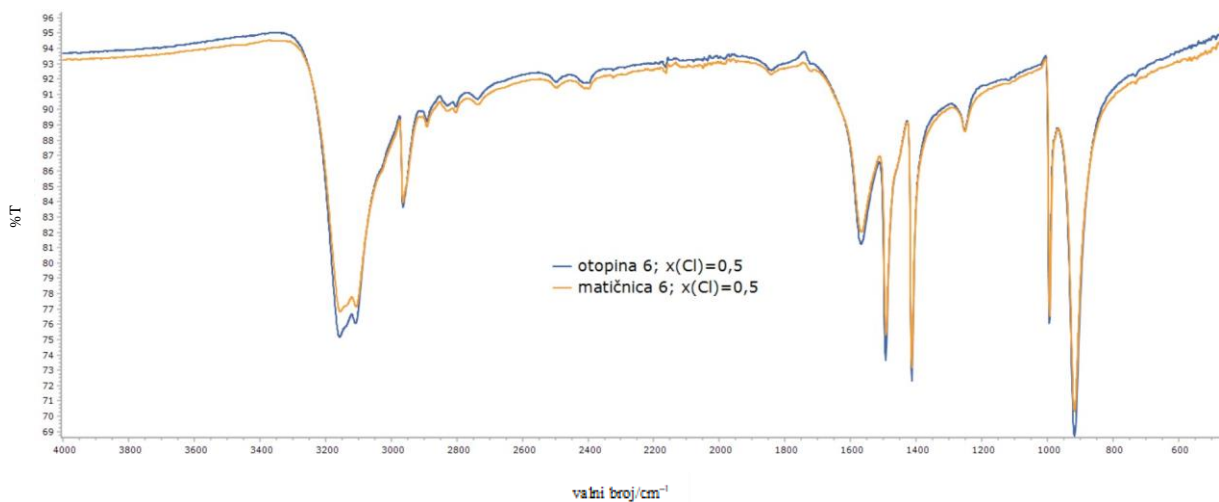
Slika D14. Usporedba IR spektra miješanog metilamonijevog halogenokuprata(II), $(\text{MA})_2[\text{CuCl}_x\text{Br}_{(4-x)}]$ dobivenog sintezom 3.4.2. (izoliranog iz otopine 3; plavo) i (izoliranog iz matičnice 3; žuto)



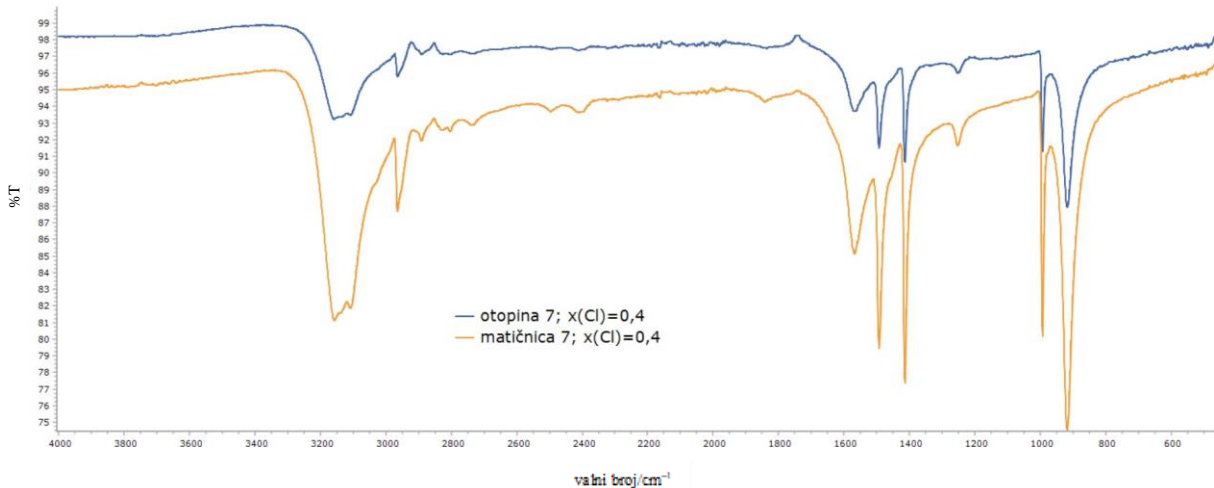
Slika D15. Usporedba IR spektra miješanog metilamonijevog halogenokuprata(II), $(MA)_2[CuCl_xBr_{(4-x)}]$ dobivenog sintezom 3.4.2. izoliranog iz otopine 4 (plavo) i izoliranog iz matičnice 4 (žuto)



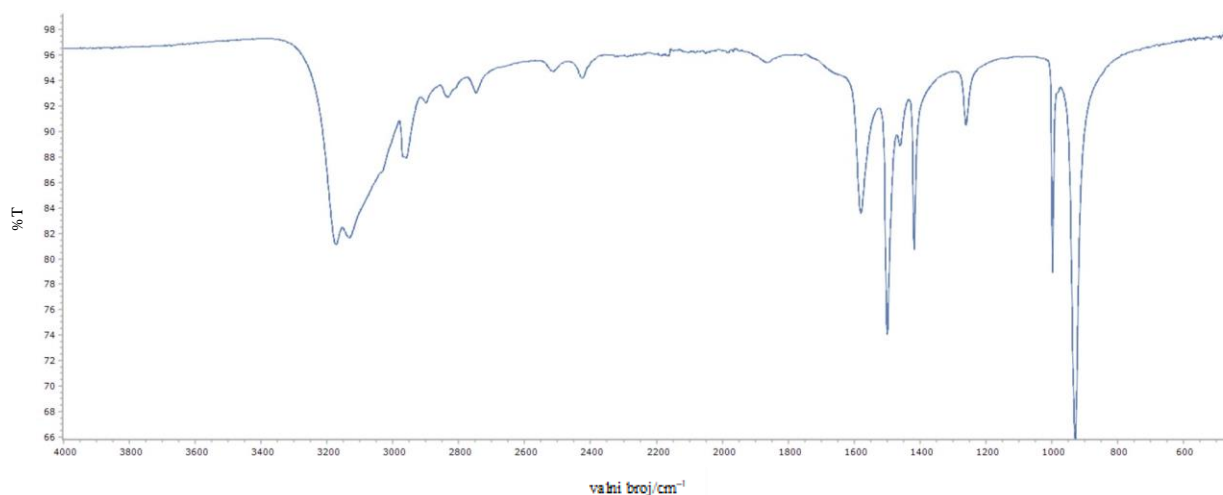
Slika D16. Usporedba IR spektra miješanog metilamonijevog halogenokuprata(II), $(MA)_2[CuCl_xBr_{(4-x)}]$ dobivenog sintezom 3.4.2. izoliranog iz otopine 5 (plavo) i izoliranog iz matičnice 5 (žuto)



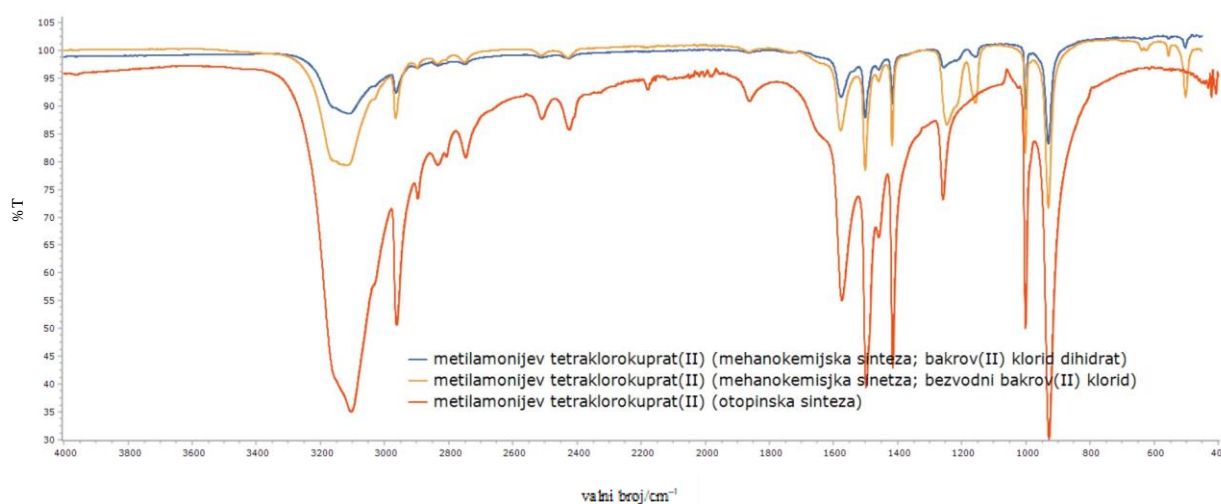
Slika D17. Usporedba IR spektra miješanog metilamonijevog halogenokuprata(II), $(\text{MA})_2[\text{CuCl}_x\text{Br}_{(4-x)}]$ dobivenog sintezom 3.4.2. izoliranog iz otopine 6 (plavo) i izoliranog iz matičnice 6 (žuto)



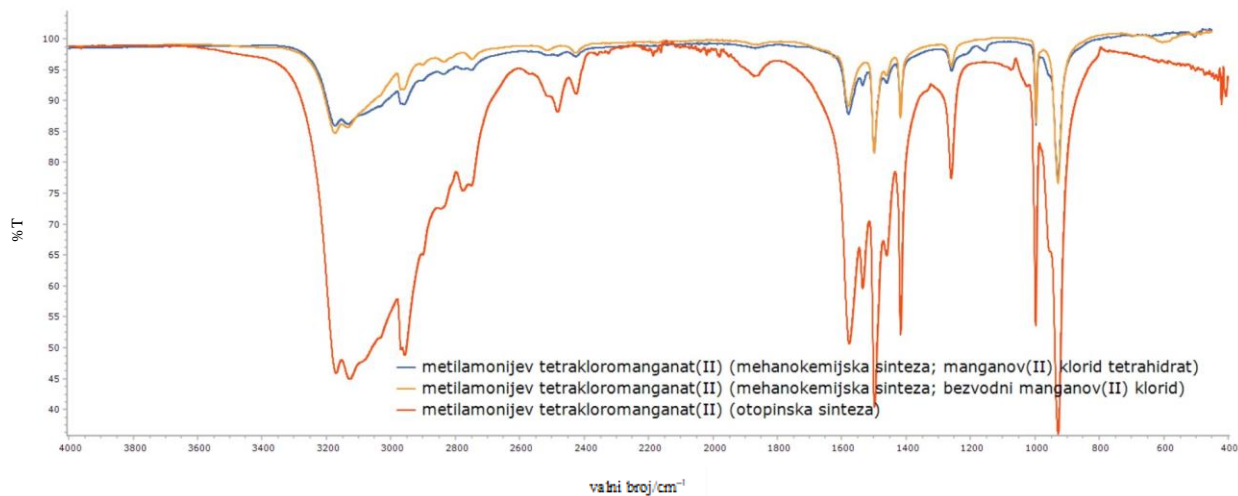
Slika D18. Usporedba IR spektra miješanog metilamonijevog halogenokuprata(II), $(\text{MA})_2[\text{CuCl}_x\text{Br}_{(4-x)}]$ dobivenog sintezom 3.4.2. izoliranog iz otopine 7 (plavo) i izoliranog iz matičnice 7 (žuto)



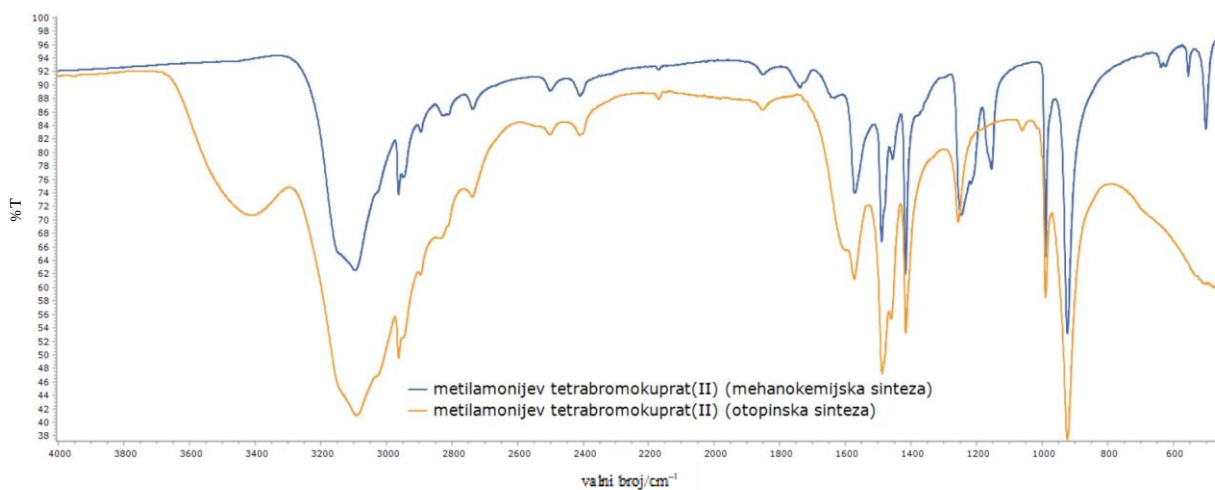
Slika D19. Infracrveni spektar miješanog metilamonijevog tetraklorometalata(II), $(MA)_2[Cu_xMn_{(1-x)}Cl_4]$. Spoj je izoliran iz otopine 2 (otopinska sinteza opisana u poglavlju 3.4.1.; otapalo je voda)



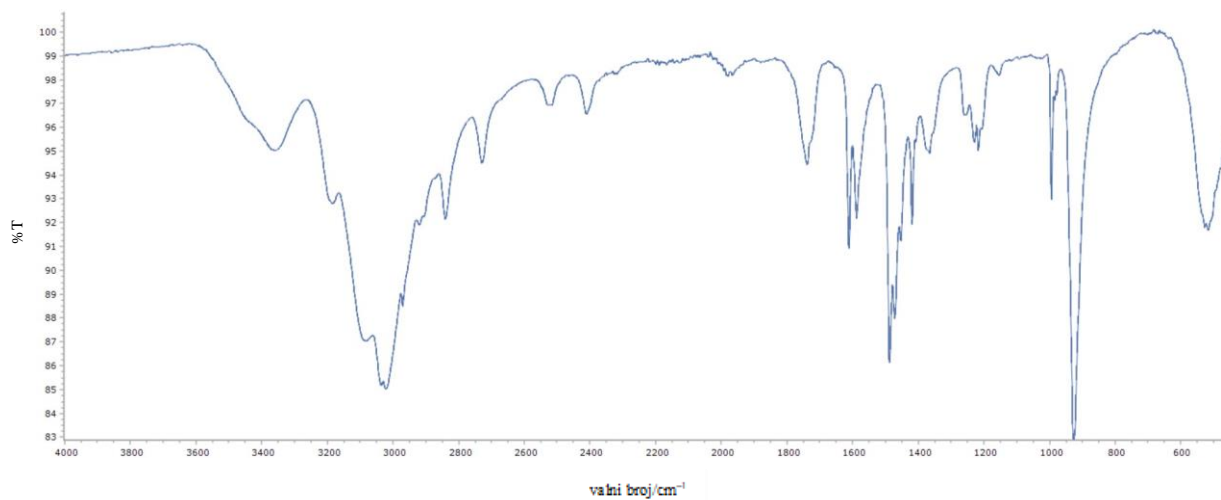
Slika D20. Infracrveni spektar metilamonijevog tetraklorokuprata(II), $(MA)_2[CuCl_4]$ dobivenog mehanokemijskom sintezom $CuCl_2$ (narančasto), $CuCl_2 \times 2H_2O$ (plavo) i dobivenog otopinskom sintezom (otapalo je voda; crveno)



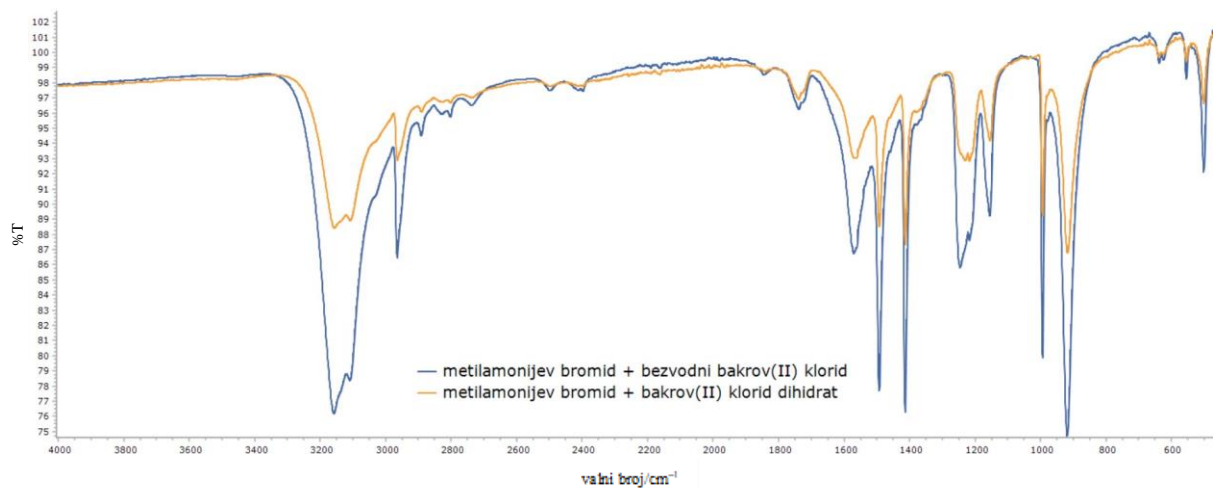
Slika D21. Infracrveni spektar metilamonijevog tetrakloromanganata(II), $(MA)_2[CuCl_4]$ dobivenog mehanokemijskom sintezom $MnCl_2$ (plavo), $MnCl_2 \times 4H_2O$ (narančasto) i dobivenog otopinskom sintezom (otapalo je voda; crveno)



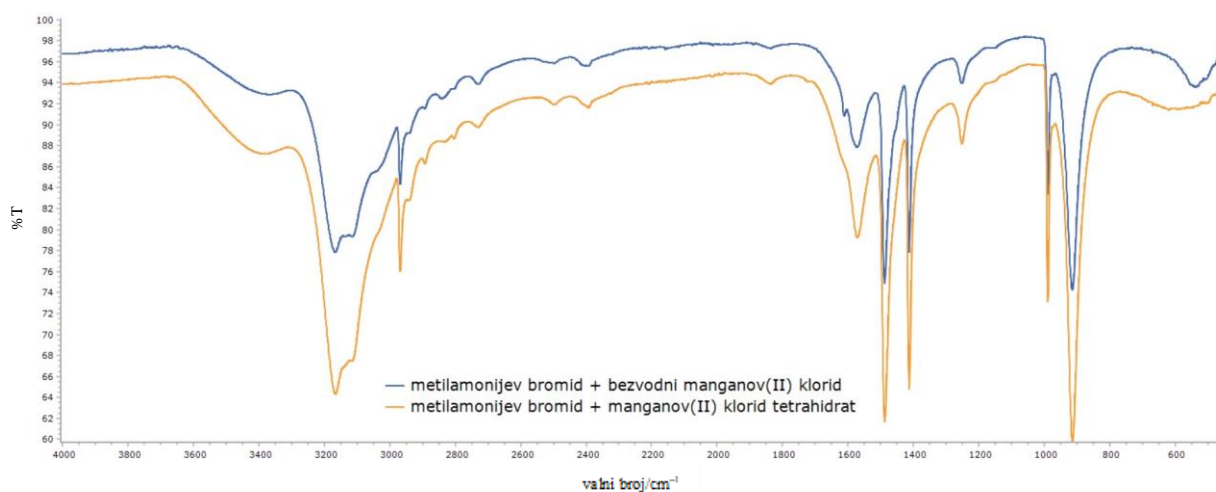
Slika D22. Infracrveni spektar metilamonijevog tetrabromokuprata(II), $(MA)_2[CuBr_4]$ dobivenog mehanokemijskom sintezom (plavo) i dobivenog otopinskom sintezom (otapalo je voda; narančasto)



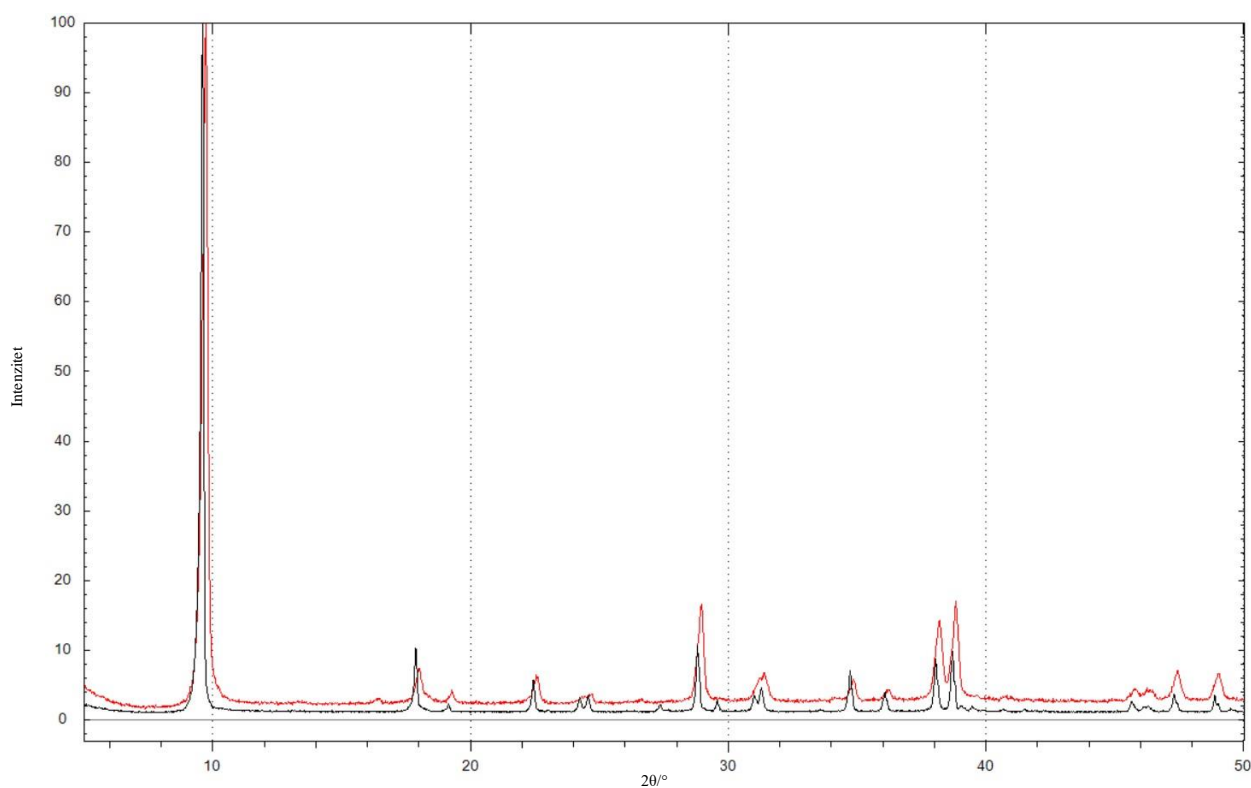
Slika D23. Infracrveni spektar metilamonijevog tetrabromomanganata(II), $(MA)_2[MnBr_4]$ dobivenog mehanokemijskom sintezom



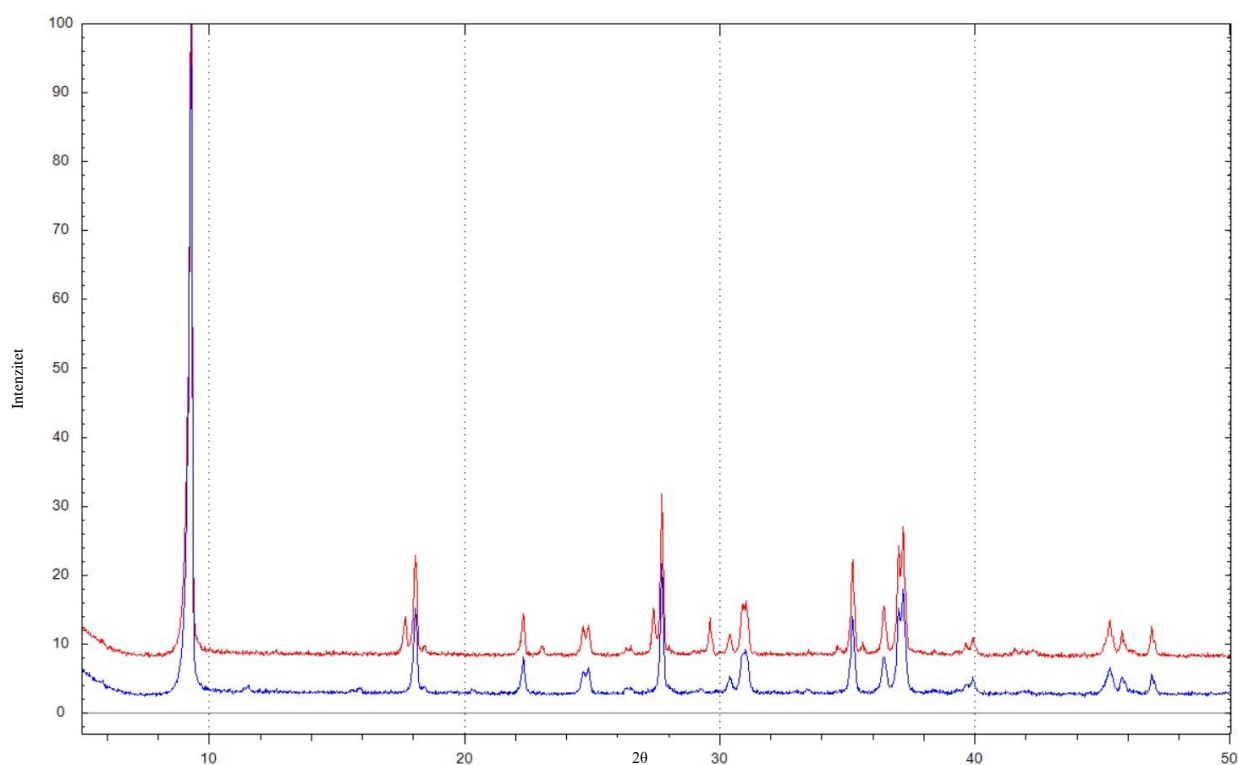
Slika D24. Infracrveni spektri miješanih metilamonijevih halogenokuprata(II), $(MA)_2[CuCl_xBr_{(4-x)}]$. Produkt reakcije CH_3NH_3Br i: a) $CuCl_2$ (plavo), b) $CuCl_2 \times 2H_2O$ (narančasto).



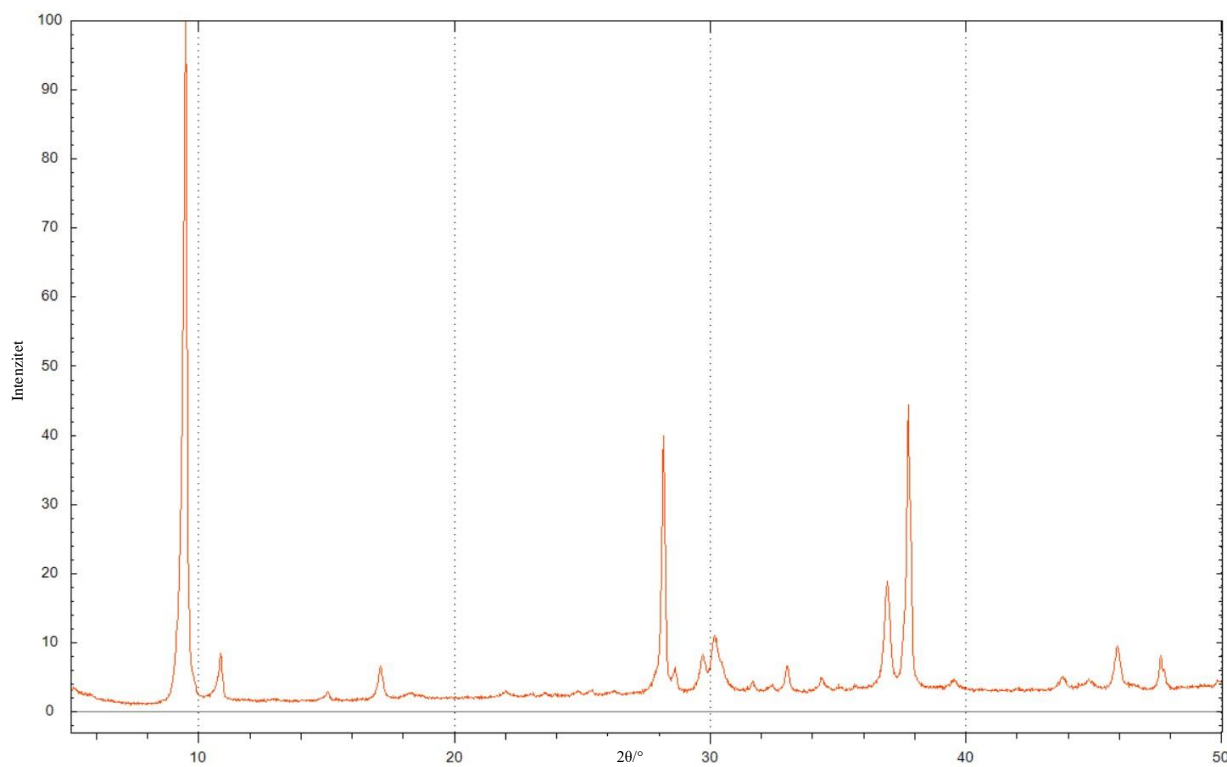
Slika D25. Infracrveni spektri miješanih metilamonijevih halogenomanganata(II), $(MA)_2[MnCl_xBr_{(4-x)}]$. Produkt reakcije CH_3NH_3Br i: a) $MnCl_2$ (plavo), b) $MnCl_2 \times 4H_2O$ (narančasto).



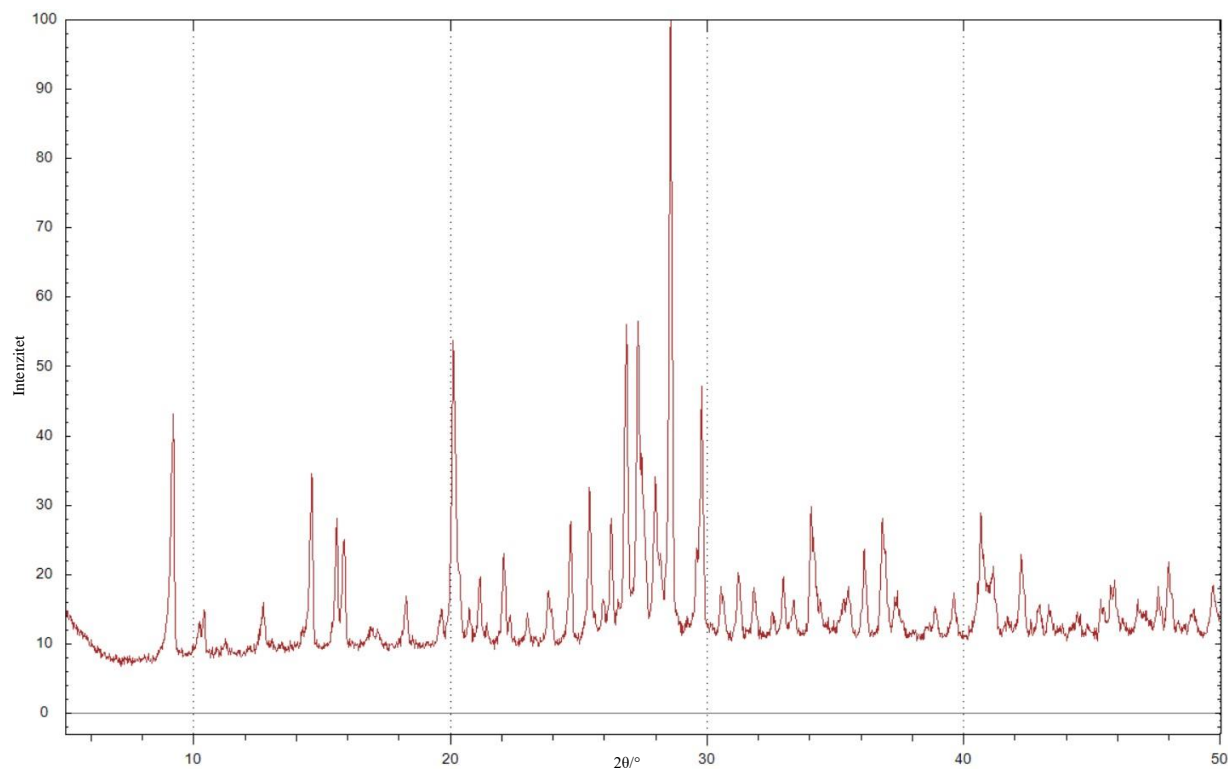
Slika D26. Difraktogrami praškastih uzoraka $(MA)_2[CuCl_4]$ dobivenih mehanokemijskom sintezom CH_3NH_3Cl i: a) $CuCl_2$ (crveno), b) $CuCl_2 \times 2H_2O$ (crno)



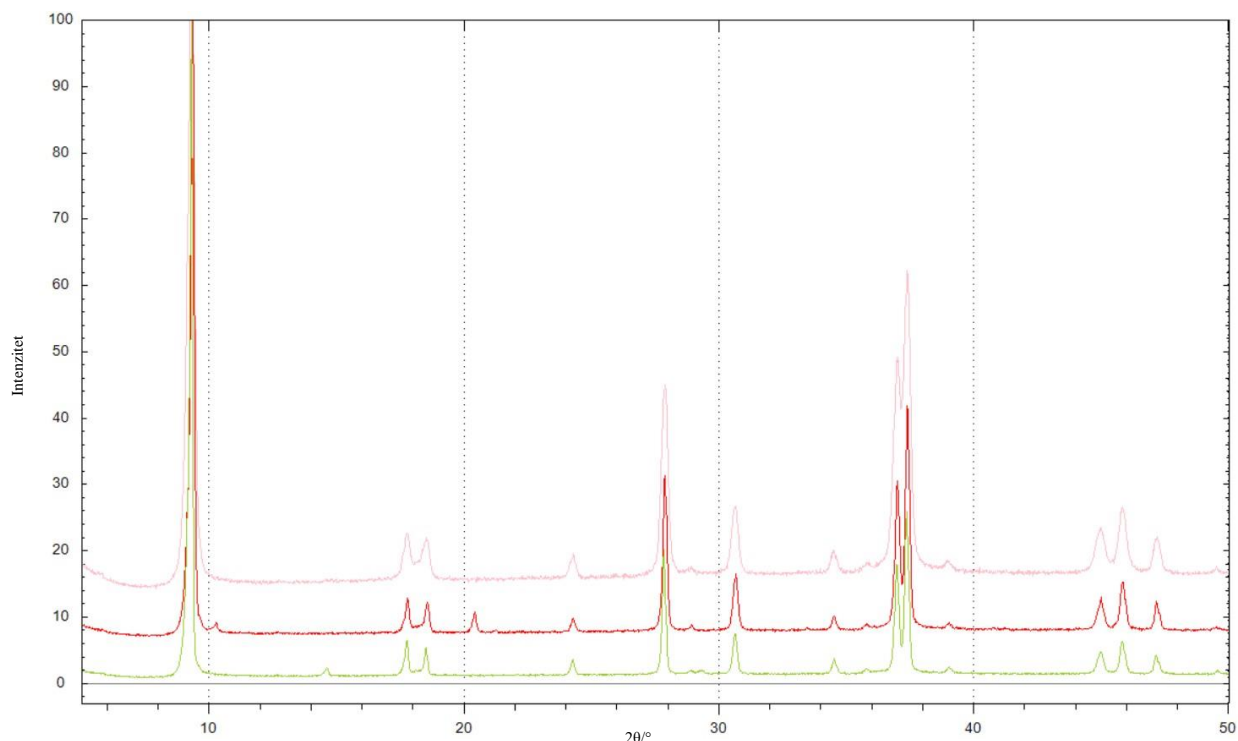
Slika D27. Difraktogrami praškastih uzoraka $(MA)_2[MnCl_4]$ dobivenih mehanokemijskom sintezom CH_3NH_3Cl i: a) $MnCl_2$ (crveno), b) $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (plavo)



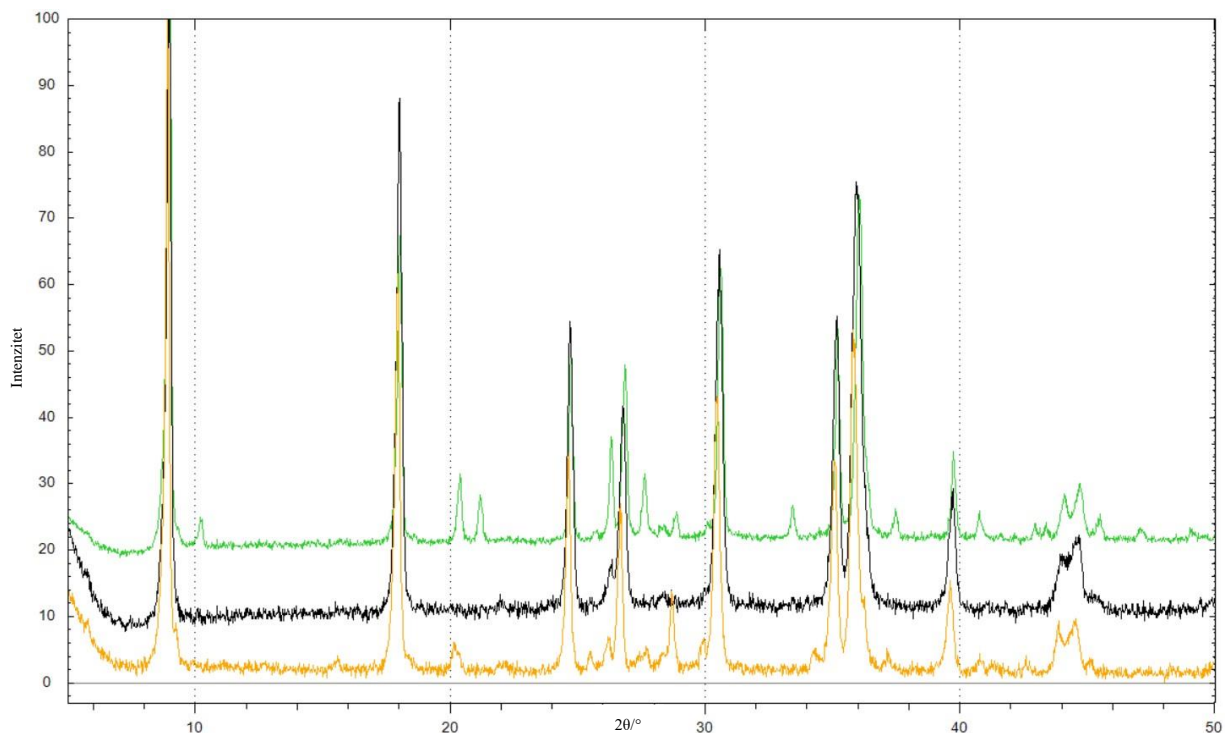
Slika D28. Difraktogram praškastog uzoraka $(MA)_2[CuBr_4]$ dobivenog mehanokemijskom sintezom CH_3NH_3CBr i $CuBr_2$



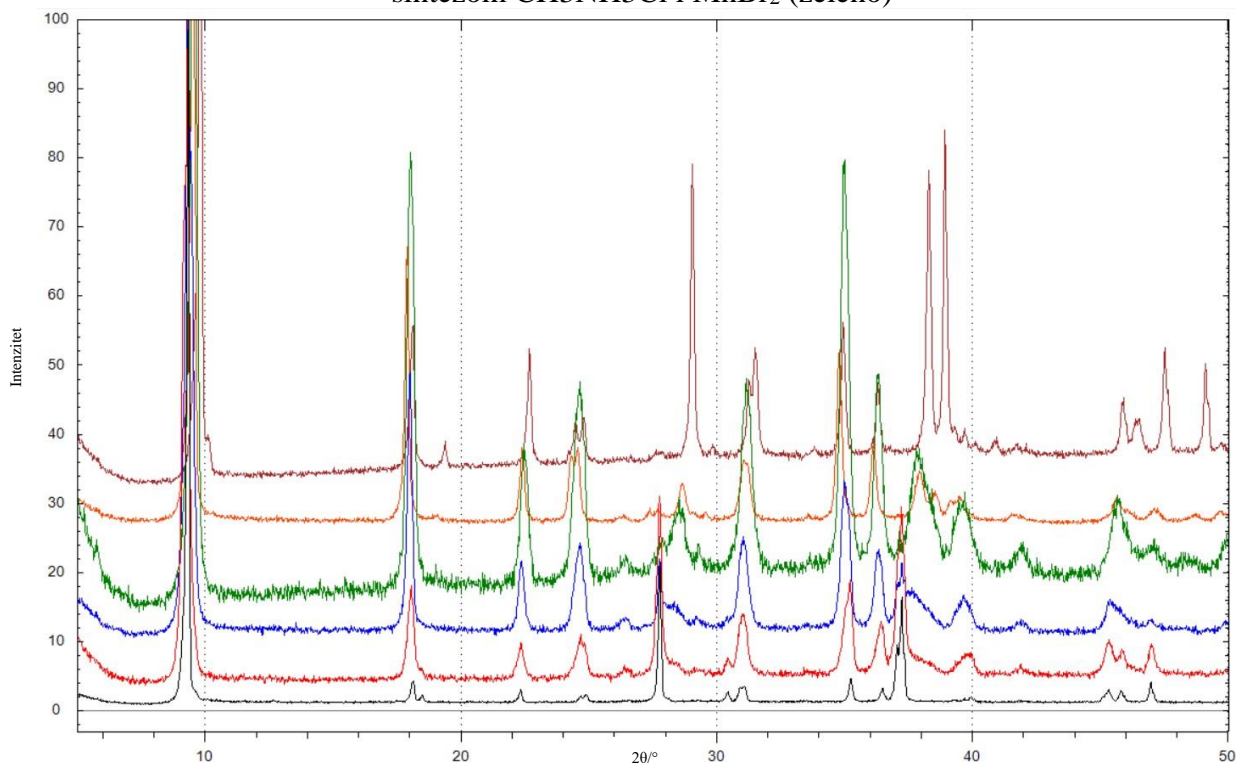
Slika D29. Difraktogram praškastog uzoraka $(MA)_2[MnBr_4]$ dobivenog mehanokemijskom sintezom CH_3NH_3CBr i $MnBr_2$



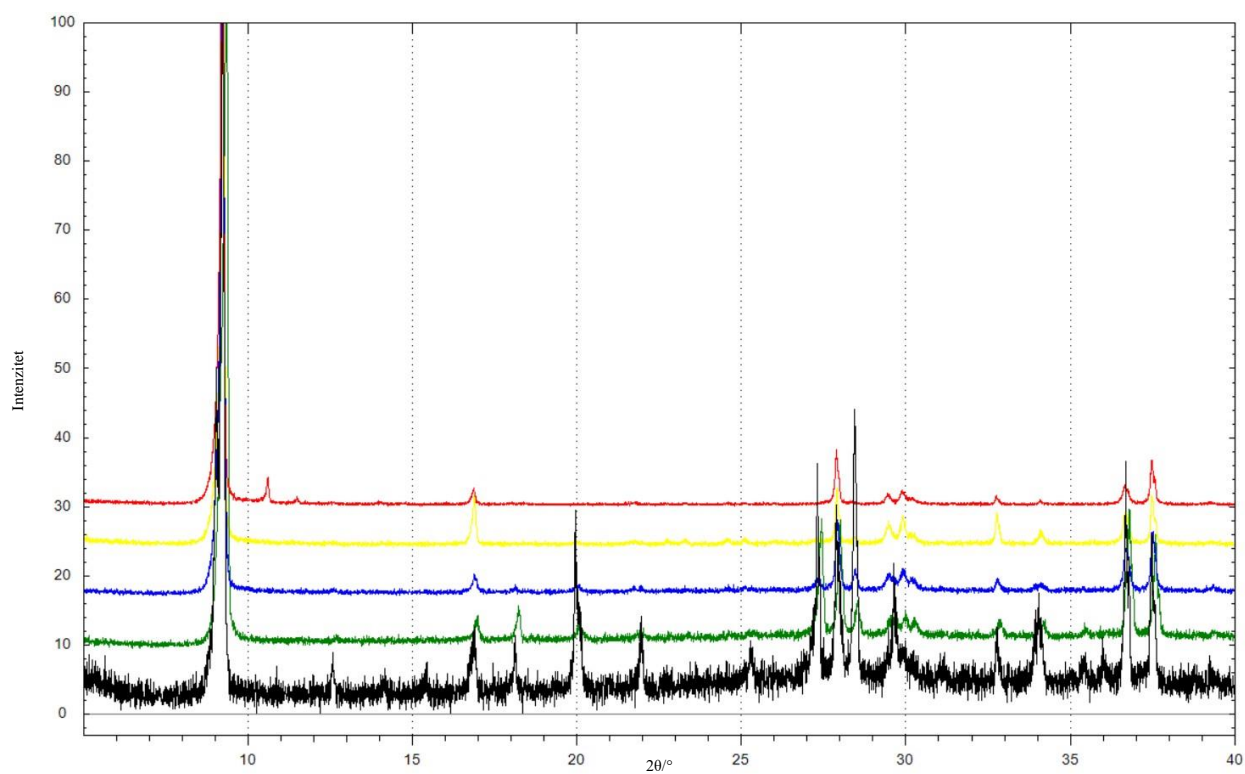
Slika D30. Difraktogrami praškastin uzoraka $(MA)_2[CuCl_xBr_{(4-x)}]$ dobivenih mehanokemijskom sintezom CH_3NH_3Br i: a) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (zeleno) b) $CuCl_2$ (crveno); c) sintezom CH_3NH_3Cl i $CuBr_2$ (ružičasto)



Slika D31. Difraktogrami praškastih uzoraka $(MA)_2[MnCl_xBr_{(4-x)}]$ dobivenih mehanokemijskom sintezom CH_3NH_3Br i: a) $MnCl_2$ (narančasto) b) $MnCl_2 \times 4H_2O$ (crno); c) sintezom CH_3NH_3Cl i $MnBr_2$ (zeleno)



Slika D32. Difraktogrami praškastih uzoraka $(MA)_2[Cu_xMn_{(1-x)}Cl_4]$ dobivenih mehanokemijskom sintezom CH_3NH_3Cl s $MnCl_2$ i $CuCl_2$ u omjerima: a) 5:0 (crno), b) 4:1 (crveno), c) 3:2 (plavo), d) 2:3 (zeleno), e) 1:4 (narančasto), f) 0:5 (smeđe)



Slika D33. Difraktogrami praškastih uzoraka $(MA)_2[Cu_xMn_{(1-x)}Br_4]$ dobivenih mehanokemijskom sintezom CH_3NH_3Br s $MnBr_2$ i $CuBr_2$ u omjerima: a) 4:1 (crno), b) 3:2 (zeleno), c) 2:3 (plavo), d) 1:4 (žuto), e) 0:5 (crveno)

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Petra Ferenčić

Datum rođenja: 09. ožujka 1997.

Mjesto rođenja: Grad Zagreb

Obrazovanje

2004.–2012. Osnovna škola Ivana Grandje, Soblinec

2012.–2016. Srednja škola Prirodoslovna škola Vladimira Preloga: Prirodoslovna gimnazija, Grad Zagreb

2016.–2020. Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Grad Zagreb

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2018. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu

2019. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu