

Priprava i karakterizacija halogenokuprata(II) izvedenih iz alifatskih triamina i tetraamina

Klarić, Petra

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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:217:892411>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-14**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Petra Klarić

**PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA
HALOGENOKUPRATA(II) IZVEDENIH IZ
ALIFATSKIH TRIAMINA I TETRAAMINA**

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre kemije

Zagreb, 2023.

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

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta:
Anorganski materijali: sinteza i karakterizacija (Potpora znanstvenim istraživanjima Sveučilita u Zagrebu; glavni istraživač: prof. dr. sc. V. Vrdoljak)

Zahvale

Veliku zahvalnost, u prvom redu, dugujem mentorici rada prof. dr. sc. Mirti Rubčić i neposrednom voditelju diplomskog rada mag. chem. Edi Topiću na trudu i pomoći oko izrade diplomskog rada, na strpljenju, vremenu, prenesenom znanju i divnoj atmosferi u laboratoriju.

Zahvaljujem roditeljima i obitelji, na podršci tijekom studiranja.

Zahvaljujem se Ivanu na svim motivacijskim i utješnim razgovorima, na zajedničkom učenju, neizmjerne podršci i bezuvjetnoj ljubavi.

Hvala svim prijateljima i kolegama koji su uvijek bili uz mene.

Sadržaj

SAŽETAK.....	X
ABSTRACT	XII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	3
2.1. Perovskiti i halogenometalati.....	3
2.1.1. <i>Strukturni tipovi slojevitih halogenometalata.....</i>	<i>4</i>
2.1.2. <i>Utjecaj temperature i tlaka na strukturu i svojstva slojevitih halogenometalata</i>	<i>9</i>
2.1.3. <i>Sinteza perovskita i halogenometalata.....</i>	<i>10</i>
2.1.4. <i>Pregled odabranih slojevitih halogenokuprata(II) temeljenih na triaminima i tetraaminima</i>	<i>11</i>
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	15
3.1. Materijali	15
3.2. Metode.....	15
3.2.1. <i>Mehanokemijska sinteza</i>	<i>15</i>
3.2.2. <i>FT-IR spektroskopija.....</i>	<i>16</i>
3.2.3. <i>Far-FTIR spektroskopija.....</i>	<i>16</i>
3.2.4. <i>Difrakcija rendgenskih zraka na praškastom uzorku.....</i>	<i>16</i>
3.2.5. <i>Difrakcija rendgenskih zraka na jediničnom uzorku</i>	<i>16</i>
3.2.6. <i>Razlikovna pretražna kalorimetrija (engl. Differential scanning calorimetry; DSC)</i>	<i>17</i>
3.3. Priprava trifenilfosfonijevog bromida	17
3.4. Priprava halogenidnih soli triamina i tetraamina.....	18
3.4.1. <i>Priprava dietilentriamonijevog klorida (H_3DETA)Cl₃.....</i>	<i>18</i>
3.4.2. <i>Priprava N-(2-amonioetil)-1,3-propandiamonijevog klorida ($H_3N-1,3-PDA$)Cl₃ i N-(2-amonioetil)-1,3-propandiamonijevog bromida ($H_3N-1,3-PDA$)Br₃</i>	<i>19</i>
3.4.3. <i>Priprava trietilentetraamonijevog klorida (H_4TETA)Cl₄.....</i>	<i>20</i>
3.5. Priprava odabranih tetraklorokuprata(II) i tetrabromokuprata(II) otopinskom sintezom	20
3.6. Priprava tetraklorokuprata(II) mehanokemijskom sintezom	22
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	23
4.1. Priprava spojeva	23
4.2. Karakterizacija.....	25
4.2.1. <i>Halogenidne soli triamina i tetraamina.....</i>	<i>25</i>
4.2.2. <i>Halogenokuprati(II) izvedeni iz dietilentriamina, (H_3DETA)[CuCl₃] i (H_3DETA)[CuBr₃]</i>	<i>25</i>

4.2.3. Halogenokuprati(II) izvedeni iz <i>N</i> -(2-aminoetil)-1,3-propandiamina, (<i>H₃N-1,3-PDA</i>)[CuCl ₅] i (<i>H₃N-1,3-PDA</i>)[CuBr ₅]	29
4.2.4. Halogenokuprati(II) izvedeni iz trietilentetraamina, (<i>H₄TETA</i>)[CuCl ₆] i (<i>H₄PEEA</i>)[CuBr ₆]·H ₂ O	34
§ 5. ZAKLJUČAK	37
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	38
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	39
§ 8. DODATAK.....	XLII
§ 9. ŽIVOTOPIS	LXXI



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA HALOGENOKUPRATA(II) IZVEDENIH IZ ALIFATSKIH TRIAMINA I TETRAAMINA

Petra Klarić

U okviru ovog diplomskog rada pripravljene su halogenidne soli alifatskih triamina dietilentriamina ((H₃DETA)Cl₃), *N*-(2-aminoetil)-1,3-propandiamina ((H₃N-1,3-PDA)Cl₃ i (H₃N-1,3-PDA)Br₃) kao i kloridna sol trietilentetraammina ((H₄TETA)Cl₄). Klasičnom otopinskom sintezom pripravljena je serija hibridno organsko-anorganskih halogenokuprata(II): (H₃DETA)[CuCl₅], (H₃DETA)[CuBr₅], (H₃N-1,3-PDA)[CuCl₅], (H₃N-1,3-PDA)[CuBr₅], (H₄TETA)[CuCl₆] i (H₄PEEA)[CuBr₆]·H₂O. Anorganske građevne jedinice kod svih priređenih halogenometalata su stehiometrije CuX₄, te se većinom udružuju u slojevite okosnice. Kod hibridnih halogenometalata sa slojevitom strukturom dolazi do ugrađivanja organskih kationa između anorganskih slojeva. Organski kationi povezuju se putem protoniranih terminalnih amino skupina za halogenokupratne(II) jedinice, a međusobno se udružuju putem N–H···X···H–N vodikovih veza. Pripremljenim hibridnim halogenometalatom određene su kristalne strukture pomoću difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu, a spojevi su dodatno okarakterizirani pomoću infracrvene spektroskopije, difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku te metodama termičke analize.

(41 stranica, 21 slika, 8 tablica, 46 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi: halogenokuprati, sinteza, strukturna analiza

Mentor: prof. dr. sc. Mirta Rubčić

Neposredni voditelj: Edi Topić mag. chem.

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Mirta Rubčić, PMF, Zagreb
 2. doc. dr. sc. Đani Škalamera, PMF, Zagreb
 3. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić, PMF, Zagreb
- Zamjena: izv. prof. dr. sc. Ivica Đilović, PMF, Zagreb

Datum diplomskog ispita: 21. veljače 2023.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HALOCUPRATES(II) DERIVED FROM ALIPHATIC TRIAMINES AND TETRAAMINES

Petra Klarić

In this work, halide salts of aliphatic triamines diethylenetriamine, $((\text{H}_3\text{DETA})\text{Cl}_3)$, *N*-(2-aminoethyl)-1,3-propanediamine, $(\text{H}_3\text{N-1,3-PDA})\text{Cl}_3$ and $(\text{H}_3\text{N-1,3-PDA})\text{Br}_3$, and the chloride salt of triethylenetetraamine, $(\text{H}_4\text{TETA})\text{Cl}_4$, were prepared. A series of hybrid organic-inorganic halocuprates(II) were prepared by solution crystallization: $(\text{H}_3\text{DETA})[\text{CuCl}_5]$, $(\text{H}_3\text{DETA})[\text{CuBr}_5]$, $(\text{H}_3\text{N-1,3-PDA})[\text{CuCl}_5]$, $(\text{H}_3\text{N-1,3-PDA})[\text{CuBr}_5]$, $(\text{H}_4\text{TETA})[\text{CuCl}_6]$ and $(\text{H}_4\text{PEEA})[\text{CuBr}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$. The inorganic building blocks of all prepared halogenometalates have stoichiometry CuX_4 , and they are mostly combined into layered frameworks. In the case of hybrid halometallates with a layered structure, organic cations are incorporated between the inorganic layers. Organic cations are connected *via* protonated terminal amino groups to halocuprate(II) units, and interlinked to each other *via* $\text{N-H}\cdots\text{X}\cdots\text{H-N}$ hydrogen bonds. The crystal structures of the prepared hybrid halogenometalates were determined using single-crystal X-ray diffraction, and the compounds were additionally characterized using infrared spectroscopy, powder X-ray diffraction and thermal analyses.

(41 pages, 21 figures, 8 tables, 46 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: halocuprates, synthesis, structural analysis

Mentor: prof. dr. sc. Mirta Rubčić

Assistant mentor: Edi Topić. mag. chem.

Reviewers:

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

Substitute: Dr. Ivica Đilović, Associate Professor

Date of exam: February 21st, 2023.

§ 1. UVOD

Bakar je element od iznimnog povijesnog značaja s obzirom da je jedan od prvih obrađivanih metala te ga ubrajamo u metale poznate čovjeku još od prapovijesnog doba. Elementarni bakar je metal sjajne crvene do crvenkastosmeđe boje, relativno je mekan, rastezljiv, lako obradiv i kovak. Stabilan je na zraku, ali duljim stajanjem dobiva zelenu patinu čiji sastav ovisi o nečistoćama u atmosferi. Bakar tvori spojeve u stupnjevima oksidacije +I, +II i +III, dok je tek par spojeva poznato u oksidacijskom stanju +IV. Spojevi oksidacijskog stanja +I su nestabilni, spojevi u vodenim otopinama su stabilni isključivo u oksidacijskom stanju +II, dok su spojevi oksidacijskog stanja +III i +IV su nestabilni i rijetki.¹ Bakar se najviše upotrebljava u industriji električnih vodiča, pri izgradnji generatora, transformatora i motora, u izradi izmjenjivača topline, grijača, uparivača i kotlova u prehrambenoj i kemijskoj industriji.² Sukladno razvoju tehnologije potrebe za bakrom i dalje kontinuirano rastu.

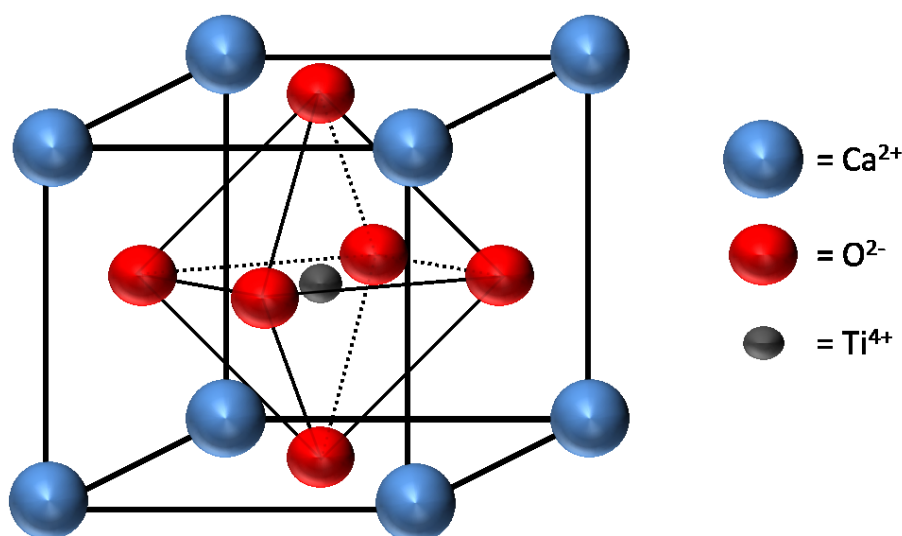
Slojeviti hibridni organsko-anorganski halogenometalati (HOAH) mogu se povezati sa strukturom perovskita formule ABX_3 , zbog čega se često nazivaju „dvodimenzijским (2D) perovskitima“.³ Opća formula HOAH spojeva je $(A)_m(A^*)_{n-1}B_nX_{3n+1}$ (A = veliki organski kation; A* = mali organski ili anorganski kation; $B^{2+} = Pb^{2+}, Sn^{2+}, Ge^{2+}$, itd.; X = I⁻, Br⁻, Cl⁻; n = broj slojeva oktaedara povezanih preko vrhova ili bridova). Geometrijske značajke slojevitih sustava ovog tipa, u odnosu na trodimenzijske sustave, pružaju veću strukturnu fleksibilnost zbog čega je moguća ugradnja većih organskih kationa između anorganskih slojeva. Inicijalno su ovi materijali privukli znatnu pažnju znanstvene zajednice zbog iznimnih optoelektričnih svojstava.⁴ Prvi priređeni spojevi ovog tipa sadržavali su živu(II) ili olovo(II) kao dvovalentni anorganski kation (kation B). Međutim, takvi su se spojevi pokazali izuzetno otrovnima i često nestabilnima. Primjerice, olovo(II) pri kontaktu s vodom ili vlažnim zrakom tvori spojeve topljive u vodi koji se akumuliraju u hranidbeni lanac i predstavljaju opasnost za živi svijet.⁵ Stoga se pokazala potreba za pronalaskom stabilnije i za okoliš povoljnije alternative, te su živa i olovo zamijenjeni drugim metalima poput bakra(II), kositra(II) i germanija(II). Ugradnjom takvih kationa dobiveni su u nekim slučajevima materijali s dodatnim funkcionalnostima, što je još značajnije potaknulo interes istraživača za ovom klasom spojeva.

Među poznatim primjerima slojevitih halometalata ovog tipa, mali je broj onih temeljenih na Cu(II)⁶, što je predstavljalo poticaj za istraživanje provedeno u okviru ovog diplomskog rada. Cilj je rada bio pripremiti hibridne halogenokuprate(II) temeljene na alifatskim triaminima i tetraaminima, te utvrditi njihove strukturne značajke. Strukture spojeva određene su difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnim kristalima. Priređenim halogenokupratim(II) ispitana je termička stabilnost te su spojevi okarakterizirani u čvrstom stanju infracrvenom spektroskopijom kao i tehnikom difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Perovskiti i halogenometalati

Povijest perovskita počinje njihovim otkrićem u 19. stoljeću. Grof Lev Aleksevich von Perovski prvi je otkrio i izolirao iz sirove rude planine Ural mineral kalcijev titanat CaTiO_3 te ga nazvao prema sebi.⁷ Danas se perovskitima, u širem smislu, smatraju materijali slične strukture, spojevi opće formule ABX_3 (A^+ = organski ili anorganski kation, B^{2+} = Pb^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} ; X = Cl^- , Br^- ili I^-), čije strukturne karakteristike odgovaraju mineralu CaTiO_3 (slika 1), ali i spojevi niže dimenzionalnosti, poput onih stehiometrije $(\text{A})_m(\text{A}^*)_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$ (A = veliki jednostruko ili dvostruko nabijen kation među slojevima; A^* = mali organski ili anorganski kation; B^{2+} = Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+} , itd.; X = I^- , Br^- , Cl^- ; n = broj slojeva oktaedara povezanih preko vrhova ili bridova). Prvi halogenidni perovskiti spominju se u radovima H. L. Wellsa i C. K. Møllera (CsPbX_3)^{8,9}, V. Augera i T. Karantassisa (CsSnX_3 i CsGeX_3)¹⁰, iako se smatra da je prvi pripremljen hibridno organsko-anorganski halogenidni perovskit metilamonijev olovov(II) jodid, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3) sintetiziran 1978. godine.¹¹ Najveći interes za ovu vrstu materijala postignut je nakon što je 2009. godine A. Kojima primijenio $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ kao sloj za absorbiranje svjetla u solarnim panelima.¹² Iako je efikasnost pretvorbe snage bila samo 3,8 %, ovo je predstavljalo prekretnicu u primjeni perovskitnih materijala u optoelektričnim uređajima.¹³



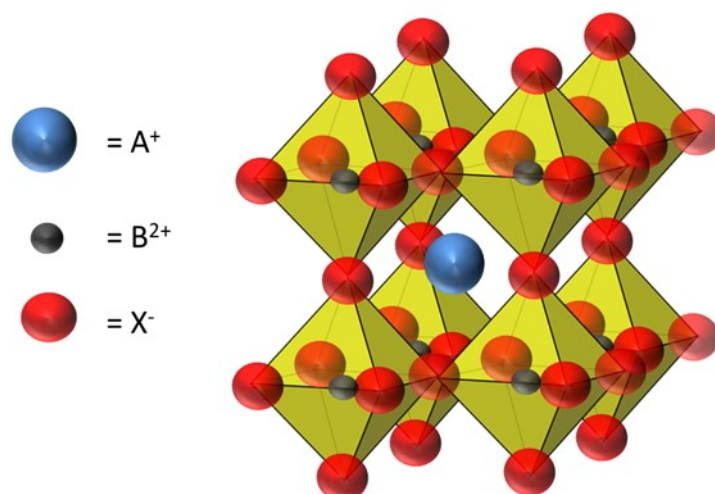
Slika 1. Jedinična ćelija perovskita kalcijeva titanata, CaTiO_3 .

2.1.1. Strukturni tipovi slojevitih halogenometalata

Kako je već bilo spomenuto, trodimenzijski halogenometalati perovskitnog tipa strukture spojevi su opće formule ABX_3 , gdje je B^{2+} kation metala koji se nalazi u oktaedarskom okruženju koje čine šest halogenidnih aniona X^- (slika 2). Udruživanjem osam takvih jedinica preko vrhova nastaje trodimenzijski anorganski „kostur“ stehiometrije BX_3 u čije se šupljine smještaju kationi A^+ . Kationi A^+ mogu biti anorganski poput Cs^+ ili mali organski kationi kao što su MA^+ , FA^+ . Norveški mineralog, Victor Moritz Goldschmidt, definirao je parametar *faktor tolerancije* (t) koji se može izračunati prema formuli:

$$t = (r_A + r_X) / \sqrt{2}(r_B + r_X)$$

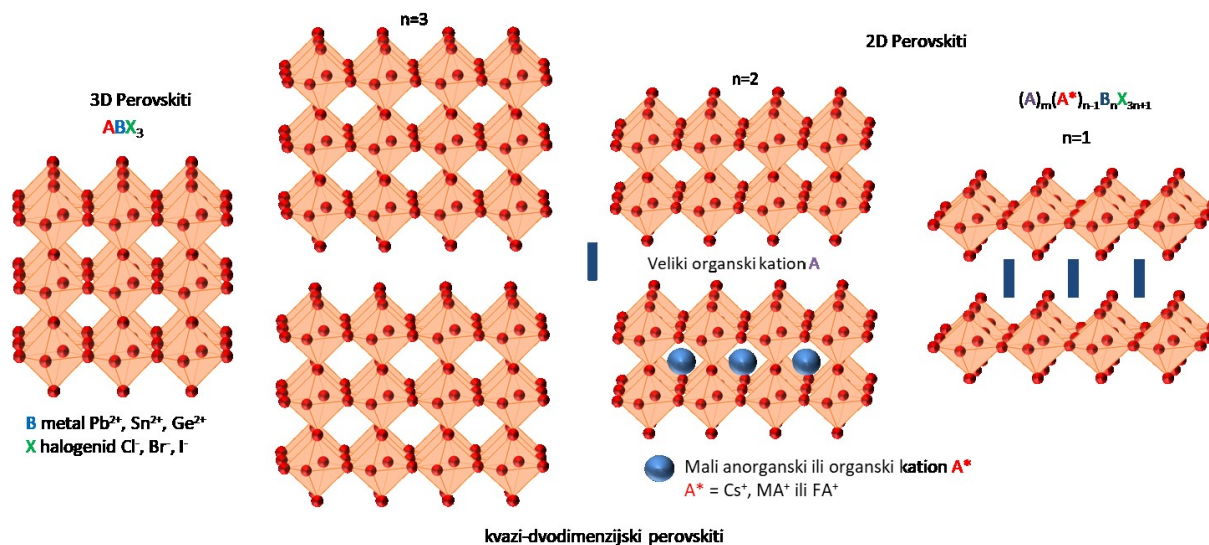
pri čemu su r_A , r_B i r_X odgovarajući ionski radijusi kationa i aniona prisutnih u strukturi. Faktor tolerancije može poslužiti za procjenu geometrijske kompatibilnosti iona za dani tip strukture. No, pokazalo se kako navedeni faktor nije neupitni pokazatelj hoće li dani set iona tvoriti strukturu perovskitnog tipa. Za takvu procjenu potreban je dodatni pokazatelj, definiran kao oktaedarski faktor $\mu = r_B / r_X$ (μ je uobičajeno između 0,4 i 0,9), pri čemu je r_B radijus kationa metala i r_X radijus halogenidnog aniona. Na temelju faktora μ može se procijeniti preferira li metal B oktaedarsku koordinaciju halogenidnog aniona X^- u odnosu na ostale koordinacije.¹⁴ Važno je istaknuti kako položaje iona A^+ , B^{2+} i X^- ne moraju nužno zauzimati istovrsni atomi već mogu sadržavati jedan ili više različitih elemenata što omogućava veću slobodu i fleksibilnost što omogućuje i fino ugađanje svojstava perovskita.¹⁵



Slika 2. Struktura trodimenzijskog halogenometalata formule ABX₃.

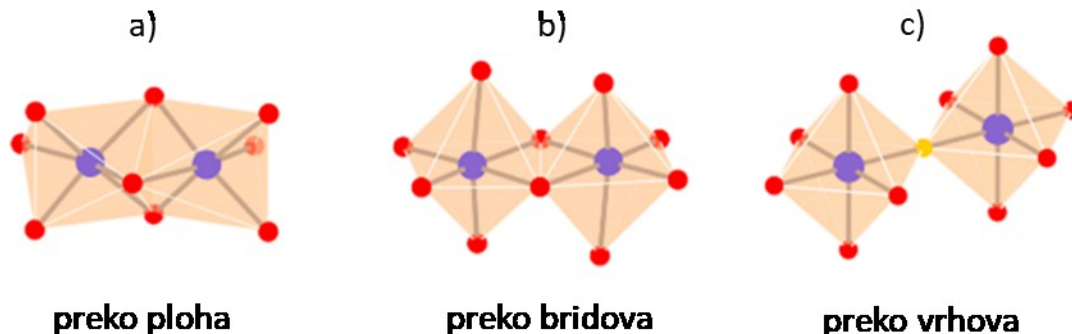
(A⁺ = mali organski ili anorganski kation; B²⁺ = Pb²⁺, Ge²⁺, Sn²⁺, itd.; X⁻ = I⁻, Br⁻, Cl⁻)

Hibridni organsko-anorganski halogenometalati (HOAH) slojevite strukture, koji se često opisuju i kao „dvodimenzijski perovskiti“, spojevi su opće formule (A)_m(A*)_{n-1}B_nX_{3n+1} (A = veliki jednostruko ili dvostruko nabijen kation među slojevima; A* = mali organski ili anorganski kation; B²⁺ = Pb²⁺, Ge²⁺, Sn²⁺, itd.; X = Cl⁻, Br⁻, I⁻; n = broj slojeva oktaedara povezanih preko vrhova ili bridova). U takvim se strukturama kationi vrste A (monokationi kada je m = 2 ili dikationi kada je m = 1) mogu interkalirati između anionskih slojeva. Takve slojevite strukture mogu se opisati kao da su dobivene „rezanjem“ polazne trodimenzijske strukture (A)₂(A*)_{n-1}B_nX_{3n+1} (A = veliki organski odstojni kation; A* = mali organski ili anorganski kation; B²⁺ = Pb²⁺, Ge²⁺, Sn²⁺, itd.; X = I⁻, Br⁻, Cl⁻) duž određene ravnine. Općenito, parameter n predstavlja broj slojeva oktaedara, pri čemu n = 1 odgovara dvodimenzijskoj slojevitoj strukturi, n = ∞ definira trodimenzijsku strukturu i kada n poprima vrijednost bilo kojeg cijelog broja, tada govorimo o kvazi-dvodimenzijskoj slojevitoj strukturi (slika 3).¹⁶



Slika 3. Shematski prikaz trodimenzijskih perovskita i slojevitih (2D) HOAH struktura.

U strukturama slojevitih HOAH opažaju se tri načina povezivanja strukturnih jedinica $[BX_4]^{2-}$: preko vrhova, bridova ili ploha (slika 4). Najpovoljniji, a time i najčešći, je način povezivanja preko vrhova, dok je najmanje povoljan način udruživanja preko ploha.¹⁷



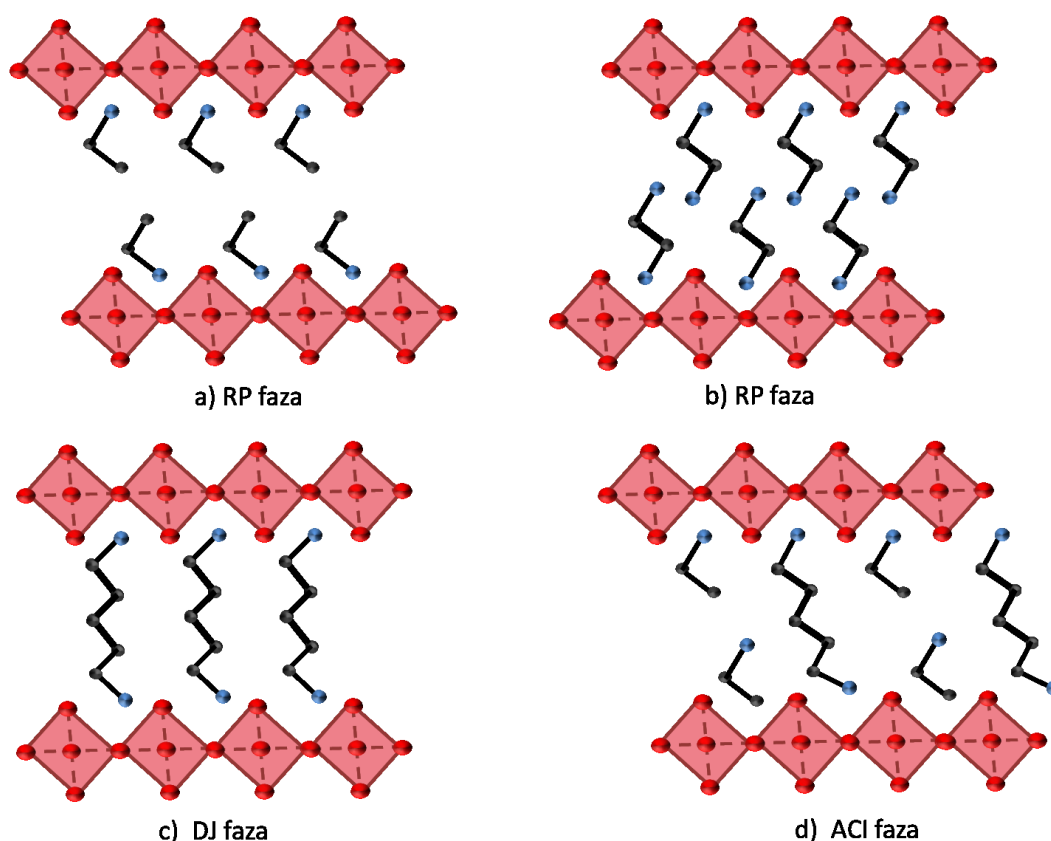
Slika 4. Shematski prikaz povezivanja jedinice oktaedarske građe u slojevitim HOAH strukturama: a) preko ploha, b) preko bridova, c) preko vrhova.

Najzastupljenija skupina dvodimenzijnskih HOAH spojeva je ona kojima se jedinice halogenometalne jedinice povezane preko vrhova, pri čemu je tu skupinu moguće dodatno razvrstati u tri podskupine s obzirom na specifičnu kristalografsku (hkl) ravninu polazne trodimenzijske strukture s kojom se povezuje.¹⁵ Tako razlikujemo (100) orijentirane, (110) orijentirane i (111) orijentirane strukture.

Među navedenim skupinama, najrjeđe su (110) orijentirane strukture, jer ih mogu stabilizirati samo mali i vrlo simetrični organski kationi. Anorganski slojevi u takvim strukturama su jako deformirani, a stabilizirani su odgovarajućim međumolekulskim interakcijama s prisutnim kationima, poput vodikove veze. Zanimljivo je istaknuti kako se upravo ova podskupina slojevitih halogenometalata odlikuje specifičnim optičkim svojstvima.¹⁸

(111) orijentirani perovskiti predstavljaju klasu deformiranih halogenometalata, pri čemu takve strukture mogu formirati jedino trovalentni kationi metala poput Bi^{3+} , Sb^{3+} i As^{3+} .¹⁹

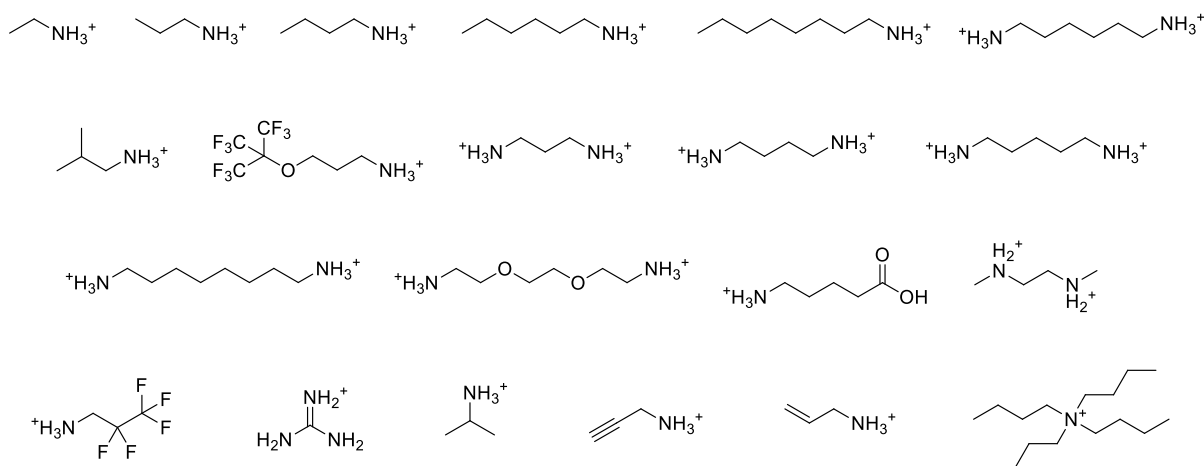
Najbrojniju i najviše istraživanu klasu dvodimenzionalnih HOAH čine oni koji se svrstavaju u (100) orijentirane strukture. Ovakav tip strukture omogućava ugradnju kationa različitih veličina i mogućnost rasta perovskita sloj-po-sloj.²⁰ (100) orijentirani HOAH mogu se dodatno podijeliti na Ruddlesden-Popperove (RP) faze, Dion-Jacobsonove (DJ) faze i ACI (eng. *Alternating cations in the interlayer space*) faze. Usporedba struktura RP, DJ i ACI faza prikazana je na slici 5.

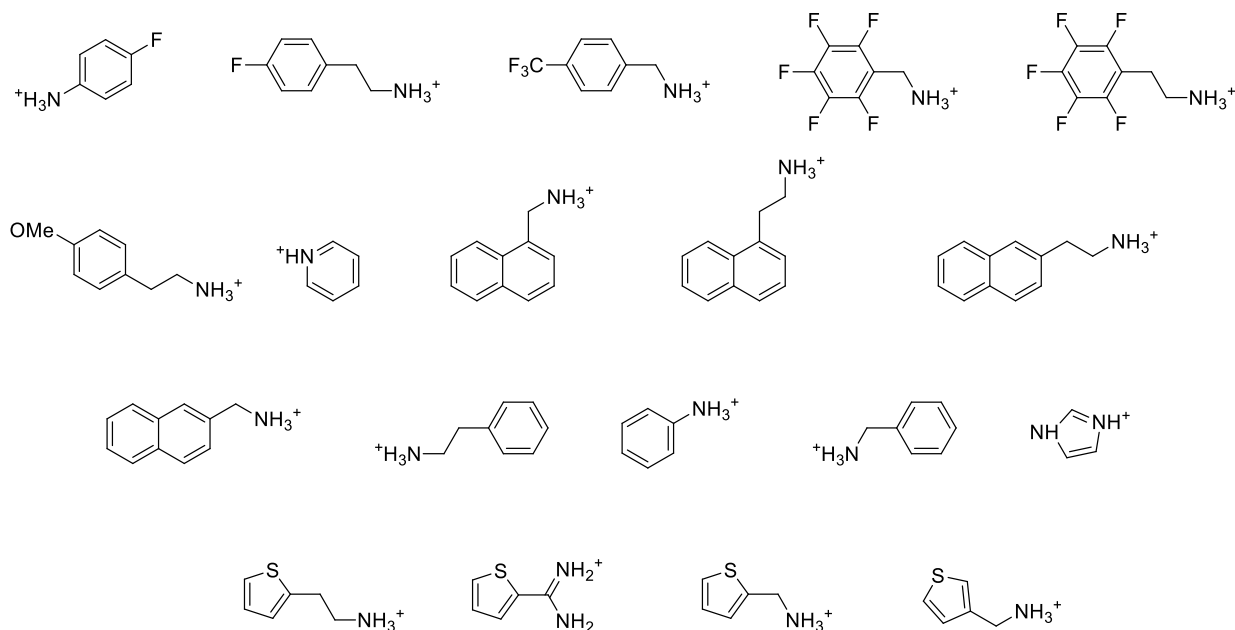


Slika 5. Shematski prikaz usporedbe struktura za: a) i b) RP faze; c) DJ faze te d) ACI faze.

Ruddlesden-Popperove (RP) faze privukle su značajnu pažnju zbog mogućnosti ugradnje velikih organskih (monovalentnih) kationa s hidrofobnim skupinama između slojeva. Anorganski se slojevi kod RP faza slažu tako da je svaki sljedeći pomaknut za ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$) u odnosu na onaj prethodni. Suprotno tome, kod Dion-Jacobsonovih faza, koje između anorganskih slojeva tipično sadrže (divalentne) organske katione, slojevi dolaze točno jedan iznad drugoga, bez ikakvog pomaka. Organski kationi povezani su s anorganskim slojevima, i kod RP i kod DJ faza, vodikovim vezama čime se struktura dodatno stabilizira.²¹ Kod struktura ACI tipa nalazimo karakteristike slaganja slojeva RP i DJ faza, što za posljedicu ima ($\frac{1}{2}$, 0) pomak između susjednih anorganskih slojeva. Udaljenost između anorganskih slojeva u sve tri spomenute faze ovisit će o izboru kationa A^{n+} . Kako je već bilo spomenuto, RP faze tipično tvore monovalentni kationi, što znači da će kationi tvoriti dvosloj između anorganskih slojeva. Ako su kationi takvi da među njima ne postoje značajne međumolekulske interakcije, anorganski će se slojevi nalaziti na udaljenosti koja približno odgovara dvije duljine kationa. Ukoliko dolazi do ostvarivanja značajnijih međumolekulskih interakcija između kationa, tada će anorganski slojevi biti bliže, udaljeni približno 1,5 duljine kationa.

Kada je riječ o organskim kationima, kod slojevitih HOAH struktura postoji znatno manje geometrijskih ograničenja nego što je to slučaj kod trodimenzionalnih halogenometala. S obzirom da organski kation stabilizira odgovarajuću strukturu putem vodikovih veza, prikladnost amina se očekivano smanjuje u nizu: $\text{RNH}_3^+ > \text{R}_2\text{NH}_2^+ > \text{R}_3\text{NH}^+ > \text{R}_4\text{N}^+$. Osim toga, na stabilnost strukture utječu geometrijske značajke kationa poput njegove duljine, razgranatosti i ukupnog naboja. Sa strukturnog stajališta, fleksibilni alifatski ugljikovodici znatno su prikladniji za ove tipove struktura u odnosu na rigidne aromatske ugljikovodike. Primjeri kationa s kojima su opisane slojevite HOAH strukture prikazani su na slici 6.





Slika 6. Strukture kationa amina s kojima su pripravljene slojevite HOAH strukture.

2.1.2. Utjecaj temperature i tlaka na strukturu i svojstva slojevitih halogenometalata

Strukturalna raznolikost slojevitih HOAH spojeva uvelike je povezana sa strukturalnom prilagodljivošću ovih sustava prilikom izlaganja različitim uvjetima tlaka i temperature. Promjena strukture kod ovih sustava je kompleksan proces pri čemu se organski i anorganski sloj zasebno pokušavaju prilagoditi novim uvjetima. Promjene u strukturi HOAH spojeva, uzrokovane promjenom temperature ili tlaka, prilično ovise o međumolekulskim interakcijama između organskih kationa. Izmjene u strukturi izazvane promjenom temperature potvrđuju hibridnu prirodu ovakvih materijala. Posebno je to izraženo kod halogenometalata kod kojih je anorganski sloj „debljine“ jedne oktaedarske jedinice, koji pokazuju karakteristično „otapanje“ organskih slojeva pri povišenim temperaturama, dok se kod anorganskih slojeva ova pojava javlja pri nižim temperaturama.²² Prilikom deformacije organskog sloja dolazi do znatnog narušavanja strukture zbog promjene razmaka između slojeva čime se povećava simetrija anorganskih slojeva. Temperatura pri kojoj dolazi do takvog poremećaja ovisi o duljini i razgranatosti alkilnog lanca organskog kationa.

Fazni prijelazi slojevitih HOAH spojeva mogu biti inducirani i primjenom tlaka, što je često popraćeno promjenom optičkih i električnih svojstava ovih materijala.^{23,24} Kada je riječ o strukturalnim promjenama koje su izazvane tlakom, strukturalni će odgovor znatno ovisiti o

smjeru primjenjenog tlaka. Uglavnom se manifestira kao naginjanje oktaedarskih jedinica i skraćivanje odgovarajućih duljina veza, dok se organski slojevi ponašaju poput „amortizera“ kako bi ublažili višak stresa.

2.1.3. Sinteza perovskita i halogenometalata

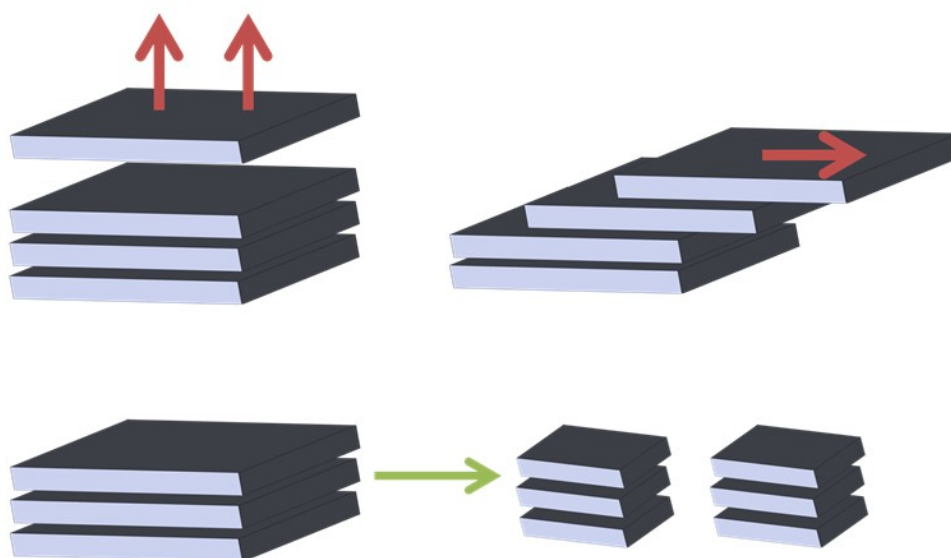
Tipični načini sinteze slojevitih materijala su klasična otopinska sinteza, solvotermalna te mehanokemijska sinteza.

Najčešći način sinteze perovskitnih materijala je otopinska sinteza koja uključuje miješanje otopina reaktanata, koje su pripremljene otapanjem reaktanata u prikladnom otapalu. Otapalo se na kraju reakcije može ukloniti filtracijom produkta, centrifugiranjem ili uparivanjem. Postoji nekoliko čimbenika koje je potrebno razmotriti pri planiranju sinteze ovim načinom, a to su topljivost, kompatibilnost otapala, cijena i toksičnost kemikalija. Neke od prednosti ovog načina sinteze u odnosu na druge je čistoća produkata kao i mogućnost pripreve jediničnih kristala.

Reakcije u čvrstom stanju predstavljaju način sinteze gdje su reaktanti i produkti u čvrstom stanju te se ne koriste otapala (ili se koristi jako mala količina otapala). U usporedbi s tradicionalnim pristupima sintezi, reakcijama u čvrstom stanju nudi se ekološki prihvatljiv način provođenja kemijskih reakcija. Ovim načinom mogu se pripraviti 3D perovskiti miješanjem karbonata ili oksida A i B metala. Takvim je postupkom pripremljen $\text{BaCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ na kojem je proučavana pojava apsorpcije vodika i transporta protona u perovskitima. Mehanokemijska sinteza $\text{BaCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ sastojala se od mljevenja reaktanata BaCO_3 , CeO_2 i YbO_3 u čvrstom stanju i male količine izopropanola. Mljevenje je trajalo 48 h, nakon čega je produkt sušen 10 h na 373 K, kalciniran 5 h na 773 K i potom sinteriran na 1573 K idućih 15 h.²⁵ Prisutstvo tekuće faze skraćuje vrijeme potrebno da mljevenjem dobijemo produkt i povećava kristaliničnost produkta.

Prvi detaljno izučavan 2D materijal, grafen, pripremljen je mehaničkom eksfolijacijom. Inspirirano ovime, sinteza perovskita mehaničkom eksfolijacijom postala je tema mnogih istraživačkih radova. Tijekom eksfolijacije potrebno je nadvladati van der Waalsove sile između susjednih slojeva. Ovisno o izvedbi, mehanička eksfolijacija može se podijeliti u dvije kategorije kako je prikazano na slici 7. Eksfolijacija tekuće faze je proces kojim se smanjuje broj slojeva slojevitih struktura. Idealnim produktom smatra se jednoslojna struktura, ali u nekim slučajevima to nije moguće postići. Kako bi se nadvladale van der Waalsove sile,

sustav disperzant-otapalo ulazi između slojeva i stvara interakcije sa površinom, osiguravajući pritom stabilnu disperziju tekuće faze. Sinteza perovskitnih materijala eksfolijacijom pokazala je da se mehaničkom eksfolijacijom dobivaju deblji slojevi, dok se eksfolijacijom tekuće faze mogu pripremiti slojevi različitih debljina i veličina. Jednoslojne strukture dobivene ovim načinom sinteze su iznimno mali (manji od 1 μm) iz čega se može zaključiti da su hibridni perovskitni slojevi jako lomljivi.²⁶ Ova metoda prikladna je za proučavanje osnovnih fizikalnih svojstava HOAH spojeva. Na ovaj način pripremljeni su kristali $(\text{PEA})_2\text{CsSn}_2\text{I}_7$ koji se koriste u mikropločama elektronskih uređaja.²⁷ Glavni nedostaci ove metode su poteškoće u kontroliranju procesa fragmentacije te kontroliranje debljine slojeva i veličine kristala.



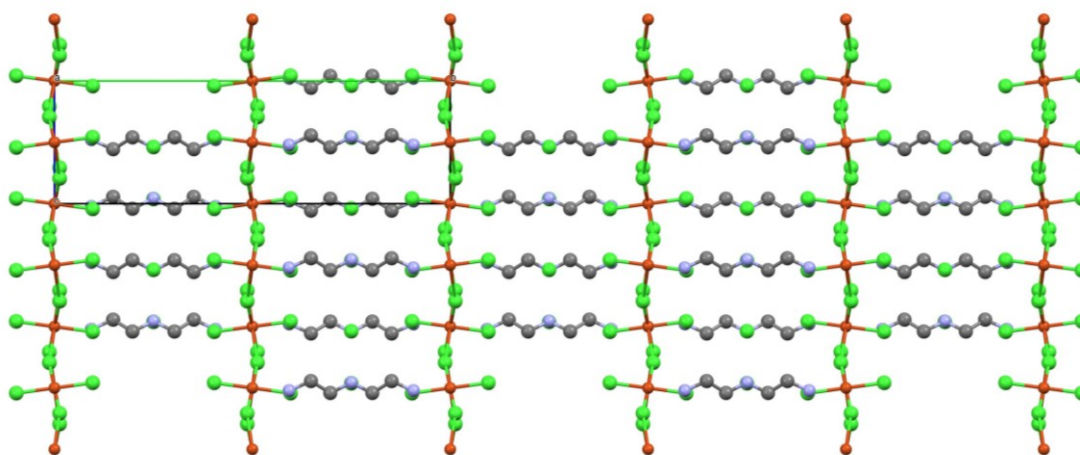
Slika 7. Tipovi mehaničke eksfolijacije: raslojavanje ovisno o smjeru primjenjene sile (gore) i fragmentacija (dolje).

2.1.4. Pregled odabranih slojevitih halogenokuprata(II) temeljenih na triaminima i tetraaminima

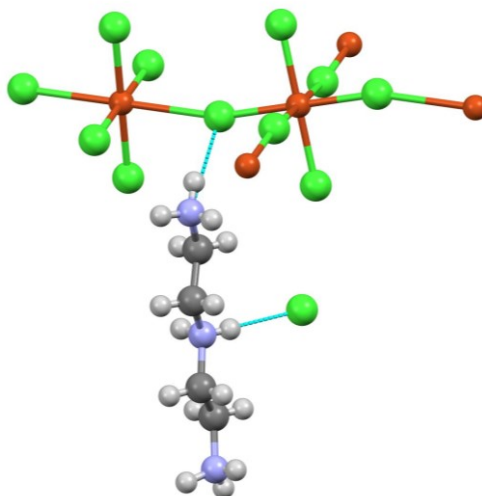
U literaturi postoji mali broj slojevitih hibridnih halogenometalata građenih iz trikationa ili tetrakationa. Tako su poznati tek dva primjera slojevitih halogenokuprata(II) temeljenih na triaminima i tetraaminima, $[\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_3][\text{CuCl}_5]$ i $[\text{C}_6\text{H}_{22}\text{N}_4][\text{CuCl}_6]$.

Jedinični kristali $[\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_3][\text{CuCl}_5]$ (u ovom radu $(\text{H}_3\text{DETA})[\text{CuCl}_5]$) pripremljeni su klasičnom otopinskom sintezom. Polaganim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi

kristalizirali su tanki, žuti, pločasti kristali.²⁸ Spoj kristalizira u romskom sustavu, u prostornoj grupi *Pnma*, a struktura mu je prikazana na slici 8. Između anorganskih slojeva nalazi se (mono)sloj organskih kationa. Organski kationi nalaze se u ispruženoj konformaciji, a zajedno sa slobodnim kloridnim ionom leže u istoj ravnini. Vodikovim vezama povezani su organski kationi sa slobodnim kloridnim ionima i sa premošćujućim kloridnim ionom u anorganskom sloju strukture (slika 9). Anorganski sloj nastaje udruživanjem $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ jedinici, pri čemu se svaki Cu(II) kation nalazi u oktaedarskom okruženju koje tvori šest kloridnih iona. Kationi Cu(II) iz susjednih slojeva leže jedan iznad drugoga. S obzirom da ne postoji pomak u ravnini, možemo zaključiti kako se radi o DJ fazi.

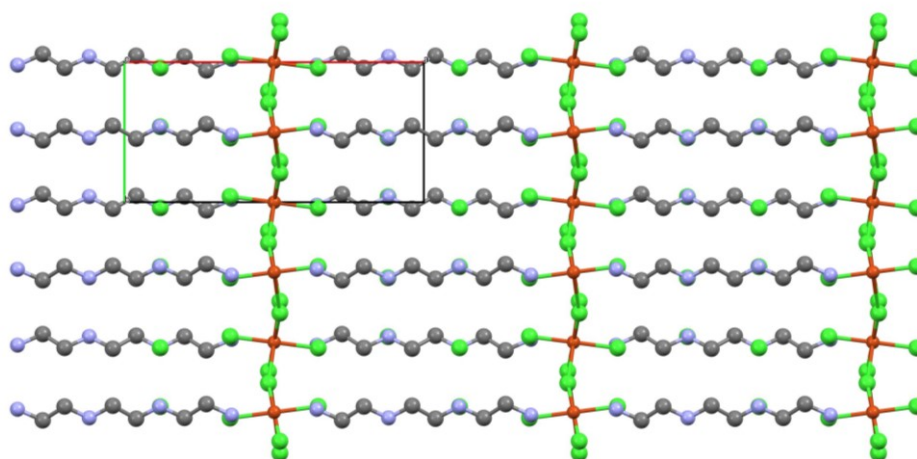


Slika 8. Prikaz pakiranja $[\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_3][\text{CuCl}_5]$ duž *a* smjera. Vodikovi atomi nisu prikazani radi preglednosti. (CSD zapis **AEATCU01**)²⁹

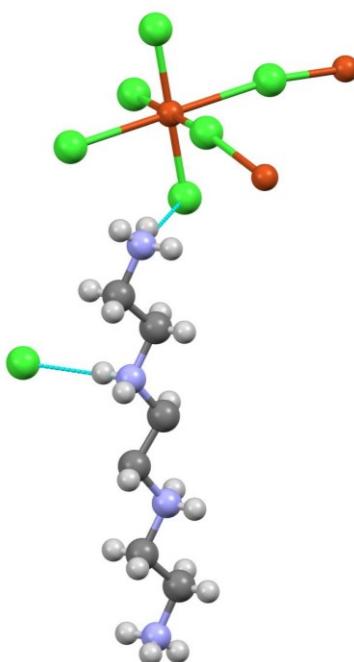


Slika 9. Strukturni fragment $[\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_3][\text{CuCl}_5]$. Vodikovi atomi prikazani su kao kuglice proizvoljnog radiusa. Vodikove veze istaknute su plavom isprekidanom linijom. (CSD refcode **AEATCU01**)

Spoj $[\text{C}_6\text{H}_{22}\text{N}_4][\text{CuCl}_6]$ (u ovom radu $(\text{H}_4\text{TETA})[\text{CuCl}_6]$) je također pripremljen klasičnom otopinskom sintezom, dodavanjem koncentrirane klorovodične kiseline u vodenu otopinu bakrovog(II) klorida i $(\text{H}_4\text{TETA})\text{Cl}_4$. Hlađenjem otopine do $0\text{ }^\circ\text{C}$ kristaliziraju tanki, pločasti, žuti kristali.³⁰ Spoj kristalizira u prostornoj grupi $P2_1/c$ i. Također se odlikuje slojevitom strukturom (slika 10). Kao i kod $[\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_3][\text{CuCl}_5]$, između anorganskih slojeva ugrađuju se organski kationi. Detaljna analiza strukture otkriva dva uzorka prisutnih vodikovih veza. Jedan uzorak uspostavlja se između protonirane amino skupine organskog kationa i aksijalnog klorida jedinice $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ iz anorganskog sloja, dok se drugim povezuje protonirana amino skupina kationa sa slobodnim kloridnim ionom (slika 11). Kao i u prethodnom primjeru, anorganski sloj nastaje udruživanjem $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ jedinici, pri čemu se svaki Cu(II) kation nalazi u oktaedarskom okruženju koje tvori šest kloridnih iona. Kationi Cu(II) iz susjednih slojeva leže jedan iznad drugoga, te možemo svrstati i ovaj spoj u skupinu DJ faza.



Slika 10. Prikaz pakiranja $[\text{C}_6\text{H}_{22}\text{N}_4][\text{CuCl}_6]$ duž c smjera. Vodikovi atomi nisu prikazani radi preglednosti. (CSD zapis **FOMFUI01**)



Slika 11. Strukturni fragment $[\text{C}_6\text{H}_{22}\text{N}_4][\text{CuCl}_6]$. Vodikovi atomi prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa. Vodikove veze istaknute su plavom isprekidanom linijom. (CSD zapis **FOMFUI01**)

Osim navedenih, poznate su strukture slojevitih hibridnih halogenometalata izvedenih iz dietilentriamina poput tetrakloromanganata(II)³¹ i heksaklorokromata(II)³².

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Tablica 1. Kemikalije korištene u okviru ovog rada.

Naziv	Čistoća	Proizvođač
Trifenilfosfin	99%	Sigma-Aldrich
Kloroform	p. a.	Kemika
Natrijev sulfat	p. a.	Kemika
Etil acetat	99%	Fluka
Bromovodična kiselina	p. a.	Alfa Aesar
Klorovodična kiselina	p. a.	Carlo Erba
Bakrov(II) klorid dihidrat	p. a.	Merck
Bakrov(II) bromid	98%	Fluorochem
Dietilentriamin	99%	Sigma-Aldrich
<i>N</i> -(2-aminoetil)-1,3-propandiamin	97%	Aldrich
Triilentetraamin	97%	Fluka
1,4-Dioksan	p. a.	Kemika
Diklormetan	99,5%	Lach Ner
Apsolutni etanol	p. a.	Lach-Ner
Aceton	99%	Sigma-Aldrich
Toluen	p.a.	T.T.T
Dietileter	p.a.	T.T.T
Magnezijev sulfat	99%	Sigma-Aldrich

Kemikalije su korištene bez dodatnog pročišćavanja.

3.2. Metode

3.2.1. Mehanokemijska sinteza

U svrhu pripreme spojeva mehanokemijskom sintezom korišten je mlin marke Retsch, model MM200. Frekvencija mljevenja je iznosila $25,0 \text{ s}^{-1}$, a vrijeme mljevenja bilo je 5 min. Koristila se posuda od pleksiglasa i kuglica od korunda.

3.2.2. FT-IR spektroskopija

IR spektroskopska analiza pripremljenih spojeva provedena je na PerkinElmer Spectrum Two spektrometru. Uređaj je opremljen s dijamantnim UATR dodatkom. Spektri su snimljeni metodom prigušene totalne refleksije (engl. *Attenuated Total Reflectance; ATR*) uz četiri skena po spektru. Spektralno područje je bilo od 400 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} uz razlučenje od 2 cm^{-1} . Korekcija za pozadinu napravljena je snimanjem pozadine prije snimanja prvog IR spektra. Uzorci su snimani tako da su direktno postavljeni na dijamantni ATR element, bez prethodne obrade. IR spektri obrađeni su programom Perkin Elmer Spectrum 10.4.2³³ i Spectragryphom 1.2.14.³⁴

3.2.3. Far-FTIR spektroskopija

Far-FTIR spektroskopska analiza provedena je na Nicoletis 50 spektrometru, snimanjem u spektralnom području od 150 cm^{-1} do 1800 cm^{-1} uz usprosječavanje 32 snimka po spektru. Korekcija za pozadinu napravljena je snimanjem pozadine neposredno prije prvog snimanja spektra. IR spektri obrađeni su programom Omnic.³⁵

3.2.4. Difrakcija rendgenskih zraka na praškastom uzorku

Difrakcija rendgenskih zraka na praškastom uzorku provedena je na difraktometru Malvern Panalytical Aeris sa Cu- K_{α} zračenjem ($\lambda = 1,5406\text{ \AA}$) u Bragg-Brentano geometriji. Uzorci su usitnjeni u tarioniku s tučkom. Usitnjeni uzorak nanesen je u tankom sloju na sredinu nosača od jediničnog kristala silicija. Uzorci su snimani u kutnom području u rasponu od $2\theta = 5^{\circ}$ do $2\theta = 40^{\circ}$. Difraktogrami su obrađeni programom DiffractWD.³⁶

3.2.5. Difrakcija rendgenskih zraka na jediničnom uzorku

Kristal zadovoljavajuće kvalitete učvršćen je na nosač pomoću najlonske omčice. Podaci su prikupljeni na difraktometru Rigaku XtaLAB Synergy-S opremljenim s četverokružnim κ goniometrom, Dualflex izvorom zračenja (Cu- K_{α} i Mo- K_{α}) te HyPix detektorom. Redukcija podataka i apsorpcijska korekcija provedeni su korištenjem softverskog paketa CrysAlisPro.³⁷ Strukture su riješene pomoću SHELXT programa,³⁸ dok je utočnjavanje parametara metodom namanjih kvadrata provedeno pomoću programa SHELXL,³⁹ unutar

Olex2 v1.5 softverskog paketa.⁴⁰ Atomi vodika vezani za ugljike postavljeni su u geometrijski izračunate položaje i utočnjeni su korištenjem *riding* modela (C–H 0,93 Å, N–H 0,88 Å, $U_{\text{iso}} = 1,2U_{\text{eq}}$). Atomi vodika vezani za heteroatome locirani su u Fourierovim diferentnim mapama u završnim fazama postupka utočnjavanja. Strukture su vizualizirane pomoću programa Mercury.⁴¹

3.2.6. Razlikovna pretražna kalorimetrija (engl. *Differential scanning calorimetry*; DSC)

Razlikovna pretražna kalorimetrija uzoraka provedena je na instrumentu TA DSC 25 u temperaturnom rasponu od -40 °C do 120 °C u dinamičkoj atmosferi dušika protoka 50 mL/min, te uz brzine grijanja i hlađenja od 10 °C/min. Uzorci su vagani u Tzero aluminijskim posudicama, koje su zatim hermetički zatvorene aluminijskim poklopcem. Podaci su obrađeni u programu TRIOS.⁴²

3.3. Priprava trifenilfosfonijevog bromida

Trifenilfosfonijev bromid pripravljen je prema literaturno opisanom postupku.⁴³ U 35 mL koncentrirane bromovodične kiseline otopljeno je 13,1 g trifenilfosfina. Suspenzija je miješana na 70 °C 5 minuta, nakon čega je ohlađena do sobne temperature. Smjesa je ekstrahirana 3 puta s po 15 mL kloroforma. Spojeni organski ekstrakti posušeni su pomoću bezvodnog natrijeva sulfata, a preostalo otapalo je upareno uz vakuum. Dobivena krutina isprana je s 30 mL toplog etil acetata kako bi se uklonili ostaci trifenilfosfina. Dobiveno je 10,63 g Ph₃PHBr ($\eta = 62\%$). Produkt je prebačen u Erlenmeyerovu tikvicu i skladišten u hladnjaku. IR spektar pripravljenog trifenilfosfonijevog bromida nalazi se u poglavlju Dodatak (slika D1).

3.4. Priprava halogenidnih soli triamina i tetraamina

IR spektri polaznih alifatskih amina nalaze se u poglavlju Dodatak (slike D2, D3 i D4), a odabrane vrpce asignirane su u tablici 2.

Tablica 2. Odabrane vrpce u IR spektrima odabranih alifatskih amina.

ν / cm^{-1}			Vrpca
Dietilentriamin	<i>N</i> -(2-aminoetil)-1,3-propandiamin	Trietilentetraamin	
3400–3100	3400–3100	3400–3100	$\nu(\text{N-H})$
3000–2800	3000–2800	3000–2800	$\nu(\text{C-H})$
1596	1599	1597	$\delta(\text{N-H})$
1454	1459	1455	$\delta(\text{CH}_2)$
1128	1126	1123	$\nu(\text{C-N})$

ν –istezna vibracija; δ –deformacijska vibracija

3.4.1. Priprava dietilentriamonijevog klorida ($(\text{H}_3\text{DETA})\text{Cl}_3$)

U Erlenmeyerovoj tikvici je otopljeno 10 mmol dietilentriamina u 10 mL hladnog acetona. Pripravljena otopina ohladi se na ledenoj kupelji oia je dokapano 33 mmol koncentrirane klorovodične (za pripremu kloridne soli) ili 33 mmol koncentrirane bromovodične kiseline (za pripremu bromidne soli). Reakcija je egzotermna. U slučaju kloridne soli, do kristalizacije je došlo ubrzo nakon miješanja reaktanata. Dobiveni produkt profiltriran je preko Hirschevog lijevka uz sniženi tlak, ispran hladnim acetonom i osušen u eksikatoru iznad magnezijevog(II) sulfata. Ovim postupkom je priređeno ukupno 1,52 g kloridne soli dietilentriamina ($\eta = 72\%$). IR spektar pripravljene kloridne soli dietilentriamina nalazi se u poglavlju Dodatak (slika D5). Difraktogram praha pripravljene kloridne soli dietilentriamina (slika D6) podudara se sa difraktogramom praha poznate strukture (CSD zapis **ETACLB02**).⁴⁴

IR ($(\text{H}_3\text{DETA})\text{Cl}_3$)/ cm^{-1} : 3300–2300 br, $\nu(\text{N-H})/\nu(\text{C-H})$; 1525 $\delta(\text{N-H})$; 1477 $\delta(\text{CH}_2)$; 1189 $\nu(\text{C-N})$ ⁴⁵

3.4.2. Priprava *N*-(2-aminoetil)-1,3-propandiamonijevog klorida ($H_3N-1,3-PDA$)Cl₃ i
N-(2-aminoetil)-1,3-propandiamonijevog bromida ($H_3N-1,3-PDA$)Br₃

U Erlenmeyerovoj tikvici otopljeno je 10 mmol *N*-(2-aminoetil)-1,3-propandiamina u 10 mL hladnog acetona. Pripravljena otopina ohladi se na ledenoj kupelji te joj je polako (kap po kap) dodano 33 mmol klorovodične kiseline (za pripravu kloridne soli) ili 33 mmol bromovodične kiseline (za pripremu bromidne soli). Reakcija je egzotermna. Do kristalizacije produkata došlo je ubrzo nakon miješanja reaktanata. Dobiveni produkti profiltrirani su preko Hirschevog lijevka uz sniženi tlak, isprani su hladnim acetonom i osušeni u eksikatoru iznad magnezijevog(II) sulfata. Ovim postupkom dobiveno je 1,16 g kloridne soli *N*-(2-aminoetil)-1,3-propandiamina ($\eta = 51\%$) i 0,69 g bromidne soli *N*-(2-aminoetil)-1,3-propandiamina ($\eta = 20\%$). IR spektri pripravljene kloridne i bromidne soli *N*-(2-aminoetil)-1,3-propandiamina nalaze se u poglavlju Dodatak (D7 i D8).

IR (($H_3N-1,3-PDA$)Cl₃)/cm⁻¹: 3300–2300 br, $\nu(N-H)/\nu(C-H)$; 1518 $\delta(N-H)$; 1468 $\delta(CH_2)$; 1151 $\nu(C-N)$

IR (($H_3N-1,3-PDA$)Br₃)/cm⁻¹: 3300–2300 br, $\nu(N-H)/\nu(C-H)$; 1556 $\delta(N-H)$; 1460 $\delta(CH_2)$; 1118 $\nu(C-N)$

Halogenidne soli *N*-(2-aminoetil)-1,3-propandiamina pripravljene su i na sljedeći način. Za pripravu kloridne soli u staklenoj čaši otopljeno je 1 mmol amina u 10 mL diklormetana i dokapano je 0,75 mL otopine koncentrirane klorovodične kiseline u dioksanu. Istaloženi produkt je profiltriran preko Hirschevog lijevka uz sniženi tlak i osušen u eksikatoru iznad magnezijevog(II) sulfata. Za pripravu bromidne soli otopljeno je 3 mmol prethodno pripremljenog trifenilfosfonijevog bromida u minimalnoj količini diklormetana te je na to dokapavano 1 mmol amina. Istaloženi produkt je profiltriran preko Hirschevog lijevka uz sniženi tlak i osušen u eksikatoru iznad magnezijevog(II) sulfata. Ovim postupkom dobiveno je 206,3 mg kloridne soli *N*-(2-aminoetil)-1,3-propandiamina ($\eta = 30\%$) i 348,1 mg bromidne soli *N*-(2-aminoetil)-1,3-propandiamina ($\eta = 32\%$). IR spektri pripravljene kloridne i bromidne soli *N*-(2-aminoetil)-1,3-propandiamina ovim postupkom nalaze se u poglavlju Dodatak (D9 i D10).

IR spektroskopijom utvrđeno je kako su u oba slučaja dobivene čiste kloridne soli istog sastava. Na temelju usporedbe IR spektara bromidnih soli možemo zaključiti kako je produkt dobiven reakcijom trifenilfosfonijevog bromida i amina zapravo smjesa bromidne soli i trifenilfosfonijevog bromida, odnosno da je produkt onečišćen reaktantom.

3.4.3. Priprava trietilentetraamonijevog klorida (H_4TETA)Cl₄

U Erlenmeyerovoj tikvici dodano je 10 mmol trietilentetraamina u 10 mL hladnog acetona. Pripravljena otopina ohladi se na ledenoj kupelji te joj je polako (kap po kap) dodano 33 mmol klorovodične kiseline. Reakcija je egzotermna. Do kristalizacije je došlo nakon par minuta hlađenja na ledenoj kupelji. Dobiveni produkt profiltriran je preko Hirschevog lijevka uz sniženi tlak, ispran je hladnim acetonom i osušen u eksikatoru iznad magnezijevog(II) sulfata. Ovim postupkom dobiveno je 1,27 g kloridne soli trietilentetraamina ($\eta = 44\%$). IR spektar pripravljene kloridne soli trietilentetraamina nalaze se u poglavlju Dodatak (D11).

IR ((H_4TETA)Cl₄)/cm⁻¹: 3300–2300 br, $\nu(N-H)/\nu(C-H)$; 1529 $\delta(N-H)$; 1473 $\delta(CH_2)$; 1161 $\nu(C-N)$

3.5. Priprava odabranih tetraklorokuprata(II) i tetrabromokuprata(II) otopinskom sintezom

Pripreme se vodene otopine klorovodične, odnosno bromovodične kiseline koncentracije 2 mol L⁻¹. U male kristalizirke odvaži se određena količina (tablica 3) bakrova(II) klorida dihidrata, odnosno bakrova(II) bromida. Odpipetirano je po 2 mmol svakog amina u kristalizirke te je potom pažljivo, kap po kap, dodana koncentrirana klorovodična (za pripravu odabranih tetraklorokuprata(II)), odnosno bromovodična kiselina (za pripravu odabranih tetrabromokuprata(II)). Reakcija je egzotermna. Preostalu krutinu otopi se u minimalnoj količini iste halogenvodične kiseline koncentracije 2 mol L⁻¹. Otopine su ostavljene stajati pri sobnoj temperaturi, a nastali produkti profiltrirani su preko Hirschevog lijevka uz sniženi tlak i osušeni u eksikatoru iznad magnezijevog(II) sulfata.

Tablica 3. Priprava odabranih tetraklorokuprata(II) i tetrabromokuprata(II) otopinskom sintezom.

Amin	n / mmol	V / mL	Metalni halogenid	n / mmol	m / mg	konc. kiselina	V / mL
DETA	2	0,220	CuCl ₂ ·2H ₂ O	2	340,2	HCl	0,8
N-1,3-PDA	2	0,260	CuCl ₂ ·2H ₂ O	2	344,1	HCl	0,8
TETA	2	0,300	CuCl ₂ ·2H ₂ O	2	340,9	HCl	1
DETA	2	0,220	CuBr ₂	2	443,5	HBr	1,1
N-1,3-PDA	2	0,260	CuBr ₂	2	443,1	HBr	1,1
TETA	2	0,300	CuBr ₂	2	446,7	HBr	1,3

Ovim postupkom priređeno je 422,6 mg (H₃DETA)[CuCl₅] ($\eta = 68\%$), 340,5 mg (H₃N-1,3-PDA)[CuCl₅] ($\eta = 53\%$), 175,6 mg H(H₃TETA)[CuCl₆] ($\eta = 21\%$), 726,5 mg (H₃DETA)[CuBr₅] ($\eta = 64\%$) i 580,8 mg (H₃N-1,3-PDA)[CuBr₅] ($\eta = 50\%$) i 209,6 mg smjese (H₄PEEA)[CuBr₆]·H₂O.

IR spektri pripremljenih spojeva dani su u poglavlju Dodatak (slike D12, D13, D14, D15, D16 i D17). Difraktogrami praha (slike D18, D19, D20, D22, D23) pripremljenih spojeva podudaraju se sa simuliranim difraktogramima.

IR ((H₃DETA)[CuCl₅])/cm⁻¹: 3300–2300 br, $\nu(\text{N-H})/\nu(\text{C-H})$; 1578 $\delta(\text{N-H})$; 1506 $\delta(\text{CH}_2)$; 1183 $\nu(\text{C-N})$.

IR ((H₃DETA)[CuBr₅])/cm⁻¹: 3300–2300 br, $\nu(\text{N-H})/\nu(\text{C-H})$; 1567 $\delta(\text{N-H})$; 1487 $\delta(\text{CH}_2)$; 1174 $\nu(\text{C-N})$.

IR ((H₃N-1,3-PDA)[CuCl₅])/cm⁻¹: 3300–2300 br, $\nu(\text{N-H})/\nu(\text{C-H})$; 1578 $\delta(\text{N-H})$; 1494 $\delta(\text{CH}_2)$; 1140 $\nu(\text{C-N})$.

IR ((H₃N-1,3-PDA)[CuBr₅])/cm⁻¹: 3300–2300 br, $\nu(\text{N-H})/\nu(\text{C-H})$; 1569 $\delta(\text{N-H})$; 1478 $\delta(\text{CH}_2)$; 1134 $\nu(\text{C-N})$.

IR ((H₄TETA)[CuCl₆])/cm⁻¹: 3300–2300 br, $\nu(\text{N-H})/\nu(\text{C-H})$; 1578 $\delta(\text{N-H})$; 1503 $\delta(\text{CH}_2)$; 1154 $\nu(\text{C-N})$.

IR ((H₄PEEA)[CuBr₆]·H₂O)/cm⁻¹: 3300–2300 br, $\nu(\text{O-H})/\nu(\text{N-H})/\nu(\text{C-H})$; 1527 $\delta(\text{N-H})$; ~1450 br $\delta(\text{CH}_2)$; 1165 $\nu(\text{C-N})$.

3.6. Priprava tetraklorokuprata(II) mehanokemijskom sintezom

Izvagano je 150 mg prethodno pripravljene kloridne soli dietilentriamina i prebačeno u posudicu od pleksiglasa za mehanokemijsku sintezu. U posudicu je dodana ekvimolarna količina bakrova(II) klorida dihidrata. Mikropipetom dodano je 20 μL apsolutnog etanola. U posudu je stavljena kuglica od aluminijevog oksida. Posuda je smještena u mlin te je provedeno mljevenje u trajanju od 5 minuta pri frekvenciji od 25 s^{-1} . Izolirano je 162,3 mg $(\text{H}_3\text{DETA})[\text{CuCl}_5]$ ($\eta = 74\%$). IR spektar i difraktogram praha nalaze se u poglavlju Dodatak (slike D24 i D25).

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Priprava spojeva

U okviru ovog diplomskog rada priređena je serija halogenidnih soli odabranih alifatskih triamina i tetraamina (dietilentriamina, *N*-(2-aminoetil)-1,3-propandiamina i trietilentriamina) te serija hibridnih tetraklorokuprata(II) i tetrabromokuprata(II) temeljena na spomenutim aminima. U tablici 4 sumirani su osnovni podaci za sve pripravljene spojeve u okviru ovog diplomskog rada.

Priprava kloridnih soli (H₃DETA)Cl₃, (H₃*N*-1,3-PDA)Cl₃ i (H₄TETA)Cl₄ rezultirala je najvišim iskorištenjem za (H₃DETA)Cl₃, dok su iskorištenja padala s povećanjem broja metilenskih i amino skupina odabranih amina. Potrebno je napomenuti kako je pripravljena kloridna sol (H₃DETA)Cl₃ kristalni produkt, dok su (H₃*N*-1,3-PDA)Cl₃ i (H₄TETA)Cl₄ polikristalni materijali. Od bromidnih soli odabranih amina pripravljena je jedino (H₃*N*-1,3-PDA)Br₃. Priprava (H₃*N*-1,3-PDA)Cl₃ u acetonu rezultirala je višim iskorištenjem u odnosu na pripravu uz otapalo HCl/dioksan. Priprava (H₃*N*-1,3-PDA)Br₃ u acetonu rezultirala je čistim spojem, dok je priprava uz Ph₃PHBr rezultirala fizičkom smjesom (H₃*N*-1,3-PDA)Br₃ i Ph₃PHBr, što je potvrđeno IR spektroskopijom.

Odabrani halogenokuprati(II) pripremljeni su klasičnom otopinskom sintezom, dok su na jednom modelnom sustavu ispitane mogućnosti mehanokemijske sinteze. Mehanokemijskom sintezom (H₃DETA)[CuCl₅] dobivena je fizička smjesa halogenokuprata(II) i CuCl₂·2H₂O, što je vidljivo iz usporedbe difraktograma praha (slika D26), stoga se ta sintetska metoda nije dalje razmatrala. Priprava odabranih tetraklorokuprata(II) rezultirala je najvišim iskorištenjem za spoj (H₃DETA)[CuCl₅], uz postepeno padanje iskorištenja kako je rastao broj metilenskih i amino skupina odabranih amina. Kristali sva tri tetraklorokuprata(II) sličnog su vanjskog izgleda i morfologije, točnije riječ je o narančasto-žutim pločastim kristalima. Iskorištenja za (H₃DETA)[CuBr₅] i (H₃*N*-1,3-PDA)[CuBr₅] niža su u odnosu na tetraklorokuprate(II) što se djelomično može objasniti time da su tetrabromokuprati(II) topljiviji od istoimenih tetraklorokuprata(II). Svi pripravljene tetrabromokuprati(II) su slične morfologije, riječ je o gotovo crnim pločastim kristalima.

Tablica 4. Pregled pripremljenih spojeva i načina njihove sinteze

Spoj	Način sinteze	Otopalo	m / g	η / %	Izgled
(H ₃ DETA)Cl ₃	otopinska	acetone	1,52	72	Smeđi kristali
(H ₃ N-1,3-PDA)Cl ₃	otopinska	acetone	1,16	51	Svijetlo smeđi prah
(H ₃ N-1,3-PDA)Cl ₃	otopinska	diklormetan	0,2063	30	Svijetlo smeđi prah
(H ₃ N-1,3-PDA)Br ₃	otopinska	acetone	0,69	20	Svijetlo smeđi prah
(H ₃ N-1,3-PDA)Br ₃	otopinska	diklormetan	0,3481	32	Bijeli prah
(H ₄ TETA)Cl ₄	otopinska	acetone	1,27	44	Svijetlo smeđi prah
(H ₃ DETA)[CuCl ₅]	otopinska	vodena otopina	0,4226	68	Narančasto-žuti pločasti kristal
(H ₃ DETA)[CuCl ₅]	mehanokemijska	etanol	0,1623	74	Prah, žute boje
(H ₃ DETA)[CuBr ₅]	otopinska	vodena otopina	0,7265	64	Crni pločasti kristal
(H ₃ N-1,3-PDA)[CuCl ₅]	otopinska	vodena otopina	0,3405	53	Narančasto-žuti pločasti kristal
(H ₃ N-1,3-PDA)[CuBr ₅]	otopinska	vodena otopina	0,5808	50	Crni pločasti kristal
(H ₄ TETA)[CuCl ₆]	otopinska	vodena otopina	0,1756	21	Narančasto-žuti pločasti kristal
(H ₄ PEEA)[CuBr ₆]·H ₂ O	otopinska	vodena otopina	0,2096	/	Crni pločasti kristal

4.2. Karakterizacija

4.2.1. Halogenidne soli triamina i tetraamina

IR spektri polaznih amina (slike D2, D3 i D4) su slični. Asignirane vrpce dane se u tablici 3. U sva tri spektra jasno se uočavaju N-H istežne vibracije u području od 3400 do 3100 cm^{-1} , C-H istežne vibracije u području od 3000 do 2800 cm^{-1} , dok se vrpce koje odgovaraju savijanju N-H skupina opažaju pri $\approx 1600 \text{ cm}^{-1}$, a one savijanju CH_2 skupina pri $\approx 1450 \text{ cm}^{-1}$.

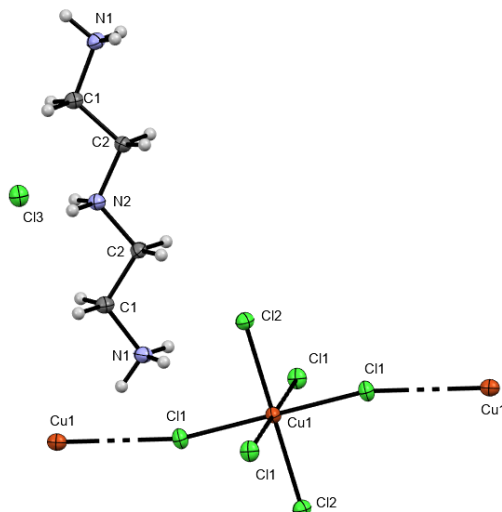
IR spektri kloridnih soli $(\text{H}_3\text{DETA})\text{Cl}_3$, $(\text{H}_3\text{N-1,3-PDA})\text{Cl}_3$ i $(\text{H}_4\text{TETA})\text{Cl}_4$ također su prilično slični i prikazani su u poglavlju Dodatak (slike D5, D7 i D11). U sva tri spektra uočavaju se široke vrpce u spektralnom području od približno 2300 do 3300 cm^{-1} , koje se pripisuju vibracijama istežanja $^+\text{N-H}$ i C-H skupina. Vibracije savijanja N-H skupina nalaze se oko $\approx 1600 \text{ cm}^{-1}$, dok se vrpce savijanja CH_2 skupine opažaju pri $\approx 1470 \text{ cm}^{-1}$. Uspoređujući IR spektre $(\text{H}_3\text{N-1,3-PDA})\text{Cl}_3$ (slika D7) sintetiziranog uz aceton kao otapalo i $(\text{H}_3\text{N-1,3-PDA})\text{Cl}_3$ (slika D9) pripremljenog uz smjesu otapala HCl/dioksan, možemo reći kako se radi o istom spoju. Difraktogram praha pripravljene kloridne sol $(\text{H}_3\text{DETA})\text{Cl}_3$ (slika D6) podudara se sa simuliranim difraktogramom (računatim na temelju podataka rendgenske strukturne analize na jediničnom kristalu, CSD zapis **ETACLB02**) što potvrđuje čistoću pripravljene soli.

4.2.2. Halogenokuprati(II) izvedeni iz dietilentriamina, $(\text{H}_3\text{DETA})[\text{CuCl}_5]$ i $(\text{H}_3\text{DETA})[\text{CuBr}_5]$

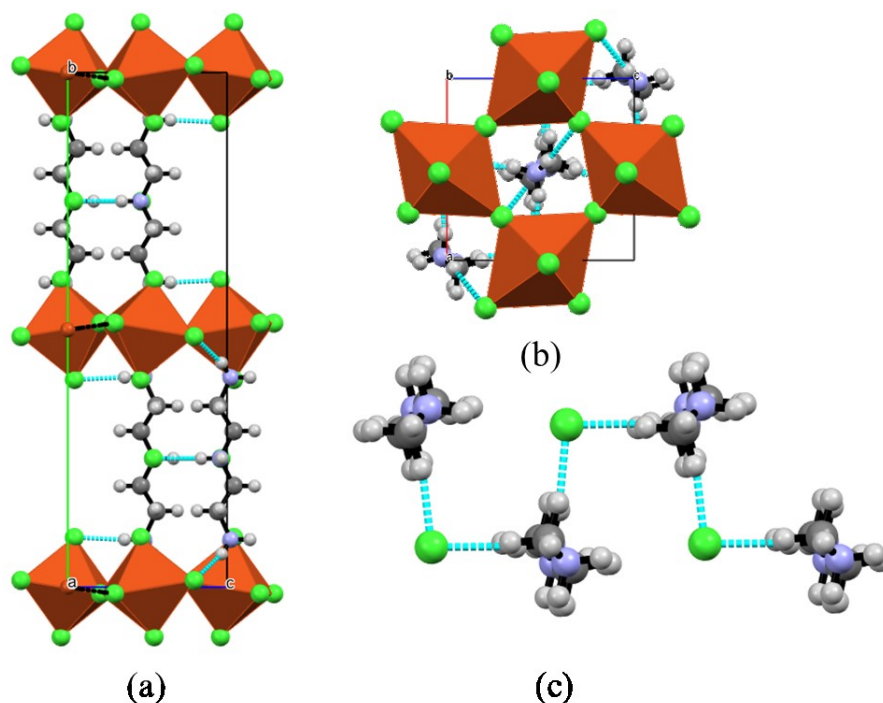
Klasičnom otopinskom sintezom pripremljeni su jedinični kristali tetraklorokuprata(II) $(\text{H}_3\text{DETA})[\text{CuCl}_5]$ i tetrabromokuprata(II) $(\text{H}_3\text{DETA})[\text{CuBr}_5]$. Struktura navedenog tetraklorokuprata(II) poznati je primjer iz literature (CSD zapis **AEATCU01**), dok struktura tetrabromokuprata(II) nije opisana u literaturi. Difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu određena je kristalna struktura uzorka. Tablica sa općim i kristalografskim podacima nalazi se u poglavlju Dodatak (tablica D27).

$(\text{H}_3\text{DETA})[\text{CuCl}_5]$ kristalizira u rompskom kristalnom sustavu i pripada prostornoj grupi *Pnma*. Građevna jedinica strukture, prikazana na slici 12, sastoji se od kationa Cu(II) u oktaedarskom okruženju koje čini šest kloridnih iona. Udruživanjem takvih jedinica preko vrhova formiraju se anorganski slojevi, između kojih se ugrađuje sloj organskih kationa (slika

13a). Organski kationi tvore supramolekulske lance preko N–H···Cl···H–N vodikovih veza (slika 13b i 13c). Vodikove veze uspostavljaju se između protoniranih terminalnih amino skupina i aksijalnih te terminalnih klorida anorganskog sloja.



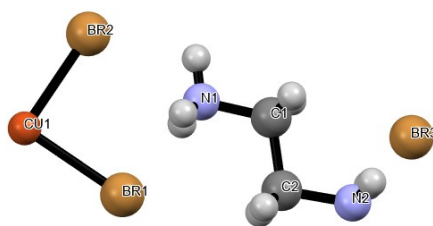
Slika 12. Prikaz građevnih jedinica $(\text{H}_3\text{DETA})[\text{CuCl}_5]$. Vodikovi atomi prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa.



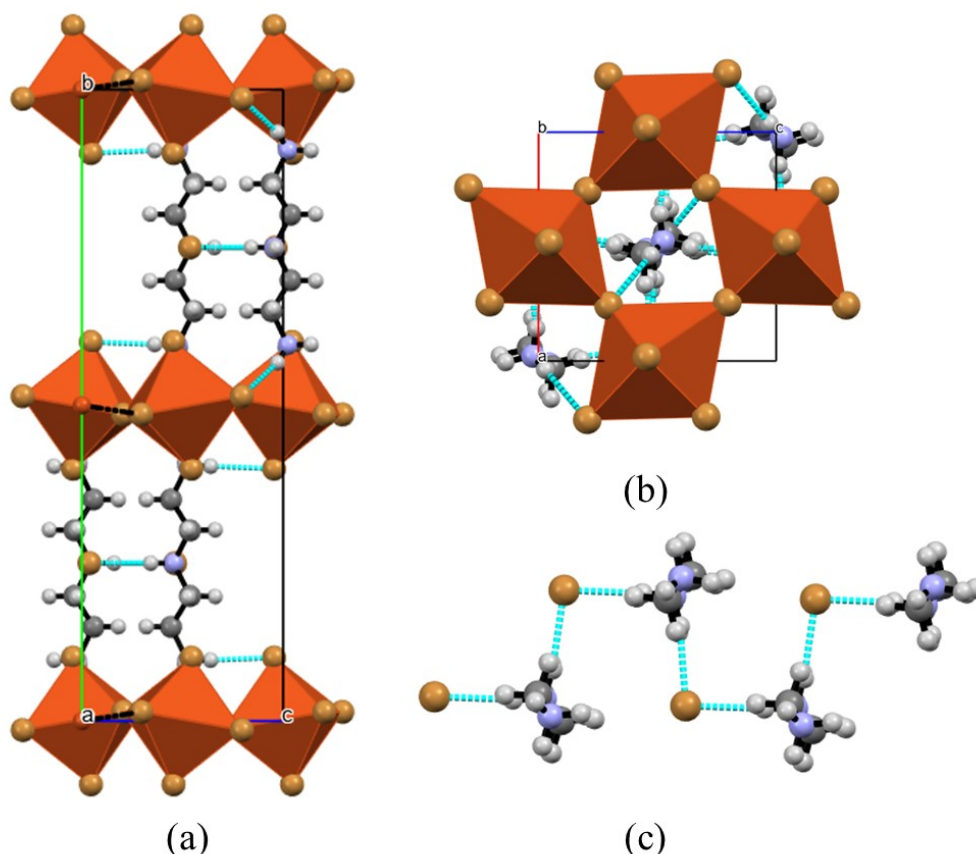
Slika 13. Prikaz pakiranja iona u kristalnoj strukturi $(\text{H}_3\text{DETA})[\text{CuCl}_5]$ (a) duž kristallograske osi a , (b) duž kristallograske osi b . Organski kationi tvore supramolekulske lance preko N–H···Cl···H–N vodikovih veza (c).

U anorganskom sloju, Cu(II) kationi susjednih oktaedarskih jedinica premošteni su kloridnim ionom. Veza Cu–Cl_{ekv}–Cu nije linearna, već je pod kutem od $\approx 164^\circ$, odnosno oktaedarske jedinice su međusobno nagnute. U strukturi je prisutna Jahn-Tellerova deformacija, karakteristična za Cu(II) koordinacijske spojeve. Tako u strukturi postoje dvije duže Cu-Cl veze duljine $\approx 2,8 \text{ \AA}$ i četiri kraće veze Cu-Cl veze koje su duge $\approx 2,3 \text{ \AA}$ (tablica D28). Iz strukture je vidljivo kako bakrovi atomi u susjednim slojevima leže direktno jedan iznad drugog što znači da nema pomaka u ravnini. Iz navedenog proizlazi da (H₃DETA)[CuCl₅] pripada DJ fazi.

(H₃DETA)[CuBr₅] također kristalizira u rompskom kristalnom sustavu i pripada prostornoj grupi *Pnma*. Volumen jedinične ćelije veći je od istoimenog tetraklorokuprata(II), što je očekivano, jer je ionski radijus bromidnog iona veći od radijusa kloridnog iona. Tablica sa općim i kristalografskim podacima nalazi se u poglavlju Dodatak (tablica D29). Građevne jedinice u strukturi (H₃DETA)[CuBr₅] prikazane su na slici 14. (H₃DETA)[CuBr₅] se, kao i istoimeni tetraklorokuprat(II), odlikuje slojevitom strukturom u kojoj se između anorganskih slojeva ugrađuju organski kationi (slika 15a). Organski kationi u ispuženoj konformaciji tvore supramolekulske lance preko N–H \cdots Br \cdots H–N vodikovih veza (slika 15b i c). Vodikove veze uspostavljaju se između protoniranih terminalnih amino skupina i aksijalnih te terminalnih bromida anorganskog sloja. Duljine vodikovih veza prikazane su u tablici 5.



Slika 14. Asimetrična jedinica (H₃DETA)[CuBr₅]. Vodikovi atomi prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa.



Slika 15. Prikaz pakiranja iona u kristalnoj strukturi $(\text{H}_3\text{DETA})[\text{CuBr}_5]$ (a) duž kristalografske osi c , (b) duž kristalografske osi a . Organski kationi tvore supramolekulske lance preko $\text{N-H}\cdots\text{Br}\cdots\text{H-N}$ vodikovih veza (c).

Tablica 5. Vodikove veze $\text{D-H}\cdots\text{A}$ u strukturi $(\text{H}_3\text{DETA})[\text{CuBr}_5]$.

Vodikova veza $\text{D-H}\cdots\text{A}$	D-H	A	duljina veze / Å
	N-H	Br^-	$\approx 3,26$
	N-H	Br_{aks}	$\approx 3,34$
N-H	Br_{ekv}	$\approx 3,36$	

U anorganskom sloju, Cu(II) kationi susjednih oktaedarskih jedinica premošteni su bromidnim ionom. Kao i u slučaju tetraklorokuprata(II), veza Cu-Br-Cu nije linearna, već pod kutem od $\approx 162^\circ$. Naginjanjem oktaedarskih jedinica dolazi do efekta „boranja“ anorganskog sloja. Udaljenosti između kationa Cu(II) i bromidnih iona upućuju na Jahn-Tellerov efekt. Duljine veza Cu-Br nisu jednake, već postoje dvije $\text{Cu-Br}_{\text{aks}}$ veze od $\approx 2,45$ Å, dvije kraće veze $\text{Cu-Br}_{\text{ekv}} \approx 2,42$ Å i dvije duže $\text{Cu-Br}_{\text{ekv}} \approx 2,98$ Å (tablica D30). Atomi bakra u susjednim slojevima leže direktno jedan iznad drugoga što znači da nema pomaka u ravnini. Iz navedenog proizlazi da $(\text{H}_3\text{DETA})[\text{CuBr}_5]$ pripada DJ fazi.

IR spektri (H₃DETA)[CuCl₅] i (H₃DETA)[CuBr₅] (slike D12 i D15) su slični te oba sadrže karakteristične široke vrpce u području od 2300 do 3300 cm⁻¹ koje se pripisuju vibracijama istezanja ⁺N–H te –CH skupina, dok se vibracije savijanja ⁺N–H i CH₂ skupina opažaju u području 1500-1600 cm⁻¹.

Na temelju analize Far-FTIR spektara može se potvrditi kako su pripremljeni spojevi tetraklorokuprati(II) i tetrabromokuprati(II). Kod tetraklorokuprata(II) (slika D31) uočava se istezna Cu–Cl vibracija pri 264 cm⁻¹. Kod tetrabromokuprata(II) (slika D32) javlja se istezna vibracija Cu–Br pri ≈ 230 cm⁻¹. Vrijednosti pri kojima se nalaze vrpce odgovaraju vrijednostima koje se nalaze u literaturi.⁴⁶

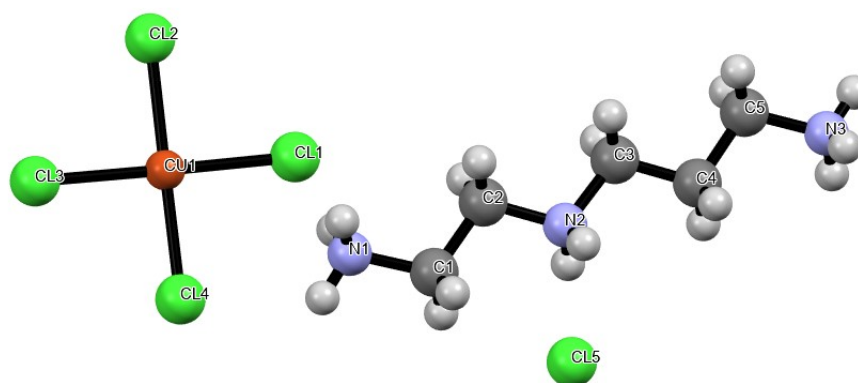
Difraktogrami praha (H₃DETA)[CuCl₅] i (H₃DETA)[CuBr₅] nalaze se u poglavlju Dodatak (slike D21 i D22). Difraktogrami tetraklorokuprata(II) i tetrabromokuprata(II) su slični što upućuje na strukturnu sličnost ovih spojeva (slika D20). Iz navedenog možemo zaključiti kako zamjena klorida sa bromidom nema veliki utjecaj na strukturne promjene.

Krivulje dobivene na temelju DSC analize (slika D33 i D34) ne upućuju na fazne prijelaze kod (H₃DETA)[CuCl₅], dok se kod (H₃DETA)[CuBr₅] uočava kompleksno termičko ponašanje pri višim temperaturama.

4.2.3. Halogenokuprati(II) izvedeni iz N-(2-aminoetil)-1,3-propandiamina, (H₃N-1,3-PDA)[CuCl₅] i (H₃N-1,3-PDA)[CuBr₅]

Klasičnom otopinskom sintezom pripremljeni su jedinični kristali tetraklorokuprata(II) (H₃N-1,3-PDA)[CuCl₅] i tetrabromokuprata(II) (H₃N-1,3-PDA)[CuBr₅]. Strukture oba spoja nisu opisane u literaturi. Difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu određena im je kristalna struktura. Tablice sa općim i kristalografskim podacima nalaze se u poglavlju Dodatak (tablice D27 i D29).

(H₃N-1,3-PDA)[CuCl₅] kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu, u polarnoj prostornoj grupi *Pc*. Volumen jedinične ćelije dvostruko je manji od (H₃DETA)[CuCl₅].

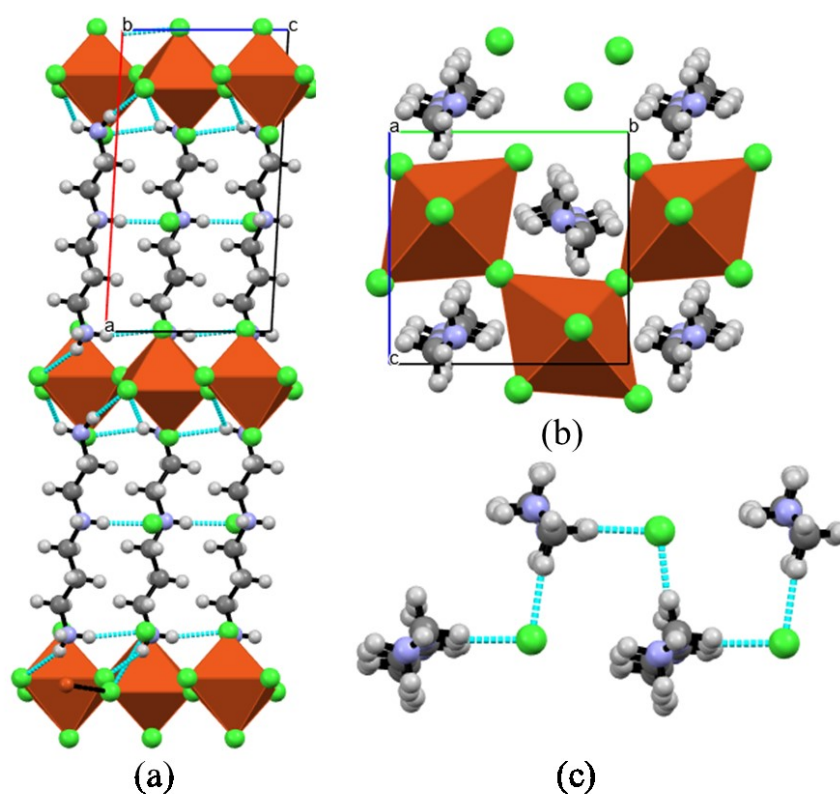


Slika 16. Strukturni fragment u $(\text{H}_3\text{N-1,3-PDA})[\text{CuCl}_5]$. Vodikovi atomi prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa.

Anorganski sloj nastaje udruživanjem tetraklorokupratnih građevnih jedinica, a između slojeva se ugrađuju organski kationi (slika 17a). Supramolekulske lance u strukturi tvore organski kationi preko $\text{N-H}\cdots\text{Cl}\cdots\text{H-N}$ vodikovih veza (slika 17b i 17c). Kao i kod prethodnih struktura, vodikove veze uspostavljaju se protoniranih terminalnih amino skupina organskog kationa i aksijalnih klorida, slobodnog kloridnog iona i ekvatorijalnih klorida. Uzorak vodikovih veza usporediv je s onima u $(\text{H}_3\text{DETA})[\text{CuCl}_5]$.

Tablica 6. Vodikove veze $\text{D-H}\cdots\text{A}$ u strukturi $(\text{H}_3\text{N-1,3-PDA})[\text{CuCl}_5]$.

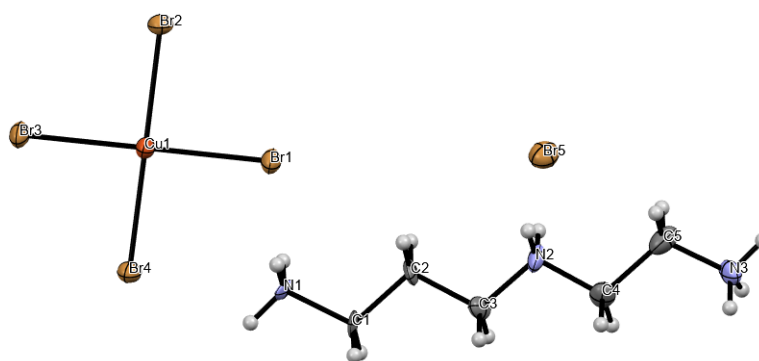
Vodikova veza $\text{D-H}\cdots\text{A}$	D-H	A	duljina veze / Å
		N-H	Cl^-
	N-H	Cl_{aks}	$\approx 3,20$
	N-H	Cl_{ekv}	$\approx 3,34$



Slika 17. Prikaz pakiranja iona u kristalnoj strukturi $(\text{H}_3\text{N-1,3-PDA})[\text{CuCl}_5]$ (a) duž kristalografske osi b , (b) duž kristalografske osi a . Organski kationi tvore supramolekulske lance preko $\text{N-H}\cdots\text{Cl}\cdots\text{H-N}$ vodikovih veza (c).

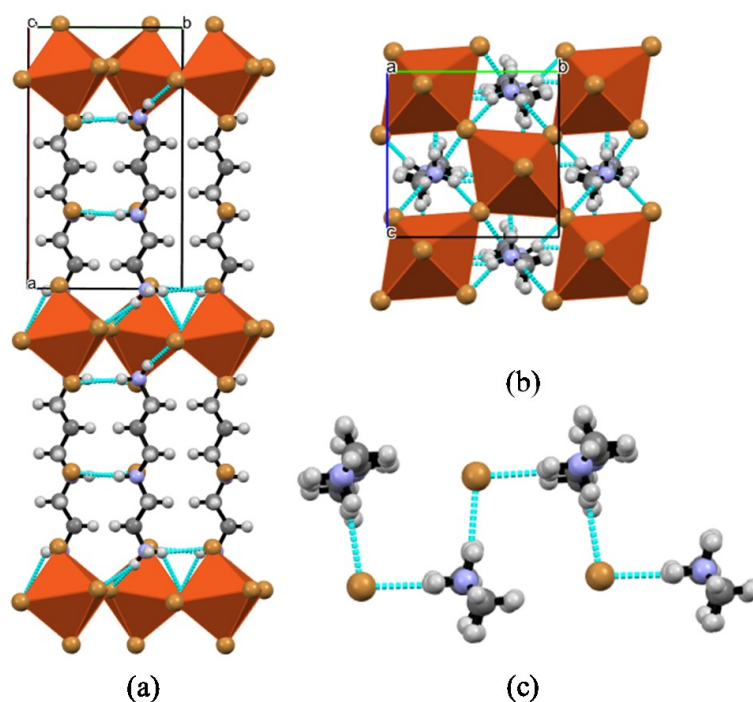
U anorganskom sloju, Cu(II) kationi susjednih oktaedarskih jedinica premošteni su kloridnim ionom. S obzirom da veza Cu-Cl-Cu nije linearna, već pod kutem od $\approx 166^\circ\text{C}$, dolazi do naginjanja oktaedarskih jedinica i pojave efekta „boranja“ anorganskog sloja. Udaljenosti između kationa Cu(II) i kloridnih iona upućuju na Jahn-Tellerov efekt. Duljine veza Cu-Cl nisu jednake, već postoje dvije $\text{Cu-Cl}_{\text{aks}}$ veze od $\approx 2,3 \text{ \AA}$, dvije kraće veze $\text{Cu-Cl}_{\text{ekv}}$ $\approx 2,3 \text{ \AA}$ i dvije duže $\text{Cu-Cl}_{\text{ekv}}$ $\approx 2,8 \text{ \AA}$. Ostali geometrijski podaci u kristalnoj strukturi navedeni su u tablici D35 u poglavlju Dodatak. Atomi bakra u susjednim slojevima leže direktno jedan iznad drugoga što znači da nema pomaka u ravnini. Iz navedenog proizlazi da $(\text{H}_3\text{N-1,3-PDA})[\text{CuCl}_5]$ pripada DJ fazi.

$(\text{H}_3\text{N-1,3-PDA})[\text{CuBr}_5]$ također kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu u polarnoj prostornoj grupi Pc . Volumen ćelije je veći od $(\text{H}_3\text{N-1,3-PDA})[\text{CuCl}_5]$ zbog većeg ionskog radijusa bromidnog iona. Prikaz strukturnog fragmenta na kojem su vidljivi osnovni građevni blokovi strukture prikazan je na slici 18.



Slika 18. Strukturni fragment u $(\text{H}_3\text{N-1,3-PDA})[\text{CuBr}_5]$. Vodikovi atomi prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa.

$(\text{H}_3\text{N-1,3-PDA})[\text{CuBr}_5]$ se, kao i istoimeni tetraklorokuprat(II), odlikuje slojevitom strukturom u kojoj se između anorganskih slojeva ugrađuju organski kationi (slika 19a). Organski kationi u ispuženoj konformaciji tvore supramolekulske lance preko $\text{N-H}\cdots\text{Br}\cdots\text{H-N}$ vodikovih veza (slika 19b i c). Vodikove veze uspostavljaju se između terminalnih protoniranih amino skupina organskog kationa i aksijalnih te ekvatorijalnih bromida, i između $^+\text{NH}_2$ skupine sekundarnih amina i slobodnog bromidnog iona. Duljine vodikovih veza navedene su u tablici 7.



Slika 19. Prikaz pakiranja iona u kristalnoj strukturi $(\text{H}_3\text{N-1,3-PDA})[\text{CuBr}_5]$ (a) duž kristallograske osi *c*, (b) duž kristallograske osi *a*. Organski kationi tvore supramolekulske lance preko $\text{N-H}\cdots\text{Br}\cdots\text{H-N}$ vodikovih veza (c).

Tablica 7. Vodikove veze D–H···A u strukturi (H₃N-1,3-PDA)[CuBr₅].

Vodikova veza D–H···A	D–H	A	duljina veze / Å
	N–H	Br ⁻	≈ 3,04
	N–H	Br _{aks}	≈ 3,20
	N–H	Br _{ekv}	≈ 3,23

Kao i u prethodnim strukturama, najjače interakcije uspostavljene su između slobodnog bromidnog iona i ⁺NH₂ skupine sekundarnog amina, dok su najslabije interakcije one između protonirane terminalne amino skupine organskog kationa i ekvitorijalnih bromida.

Cu(II) kationi susjednih oktaedarskih jedinki u anorganskom sloju premošteni su bromidnim ionom. Veza Cu–Br–Cu nije linearna, već pod kutem od ≈ 164 °C, zbog čega dolazi do naginjanja oktaedarskih jedinica i pojave efekta „boranja“ anorganskog sloja. Udaljenosti između kationa Cu(II) i bromidnih iona upućuju na Jahn-Tellerov efekt. Duljine veza Cu–Br nisu jednake, već postoje dvije Cu–Br_{aks} i dvije kraće veze Cu–Br_{ekv} ≈ 2,4 Å i dvije duže Cu–Br_{ekv} ≈ 3,0 Å. Ostali geometrijski podaci o kristalnoj strukturi navedeni su u tablici D36 u poglavlju Dodatak. Kationi Cu(II) u susjednim slojevima leže direktno jedan iznad drugoga što znači da nema pomaka u ravnini. Iz navedenog proizlazi da (H₃N-1,3-PDA)[CuBr₅] pripada DJ fazi.

Slično kao i u slučaju (H₃DETA)[CuCl₅] te (H₃DETA)[CuBr₅], IR spektri (H₃N-1,3-PDA)[CuBr₅] i (H₃N-1,3-PDA)[CuCl₅] (slike D13 i D16) su vrlo slični. Siroke vrpce koje se opažaju u spektralnom području od približno 3300 do 2300 cm⁻¹ pripisuju se istezanju ⁺N–H skupina te istezanju alifatskih C–H skupina. Dodatno, vrpce koje odgovaraju savijanju N–H skupina i CH₂ skupina opažaju se oko 1500-1600 cm⁻¹.

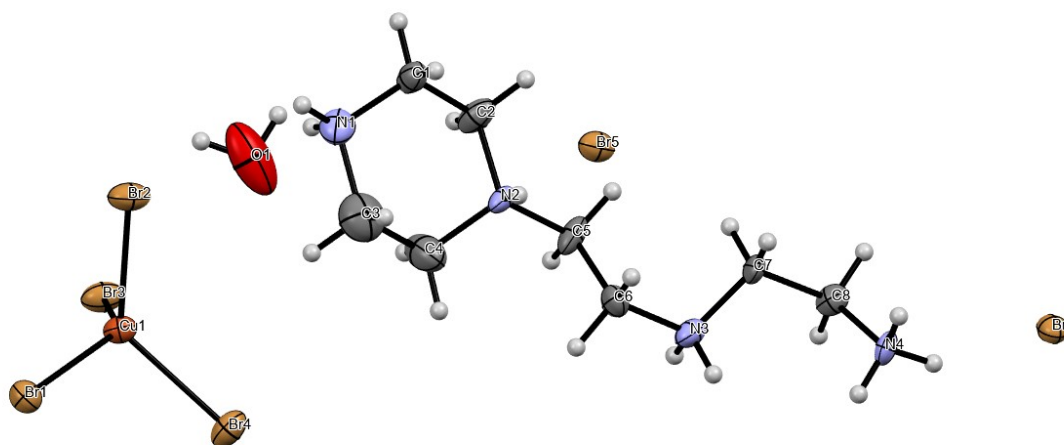
Far-FTIR spektri potvrđuju kako su pripremljeni spojevi tetraklorokuprati(II) i tetrabromokuprati(II). Kod spektra (H₃N-1,3-PDA)[CuCl₅] (slika D37) uočava se istezna Cu–Cl vibracija (pri 264 cm⁻¹). U Far-FTIR spektru (H₃N-1,3-PDA)[CuBr₅] (slika D38) javlja se samo jedna istezna vibracija Cu–Br pri ~230 cm⁻¹. Vrijednosti pri kojima se nalaze vrpce odgovaraju vrijednostima koje se nalaze u literaturi.⁴⁶

Krivulje dobivene na temelju DSC analize (slika D39 i D40) pokazuju da se ni kod (H₃N-1,3-PDA)[CuCl₅] ni kod (H₃N-1,3-PDA)[CuBr₅] ne dolazi do faznih prijelaza.

4.2.4. Halogenokuprati(II) izvedeni iz trietilentetraamina, $(H_4TETA)[CuCl_6]$ i $(H_4PEEA)[CuBr_6] \cdot H_2O$

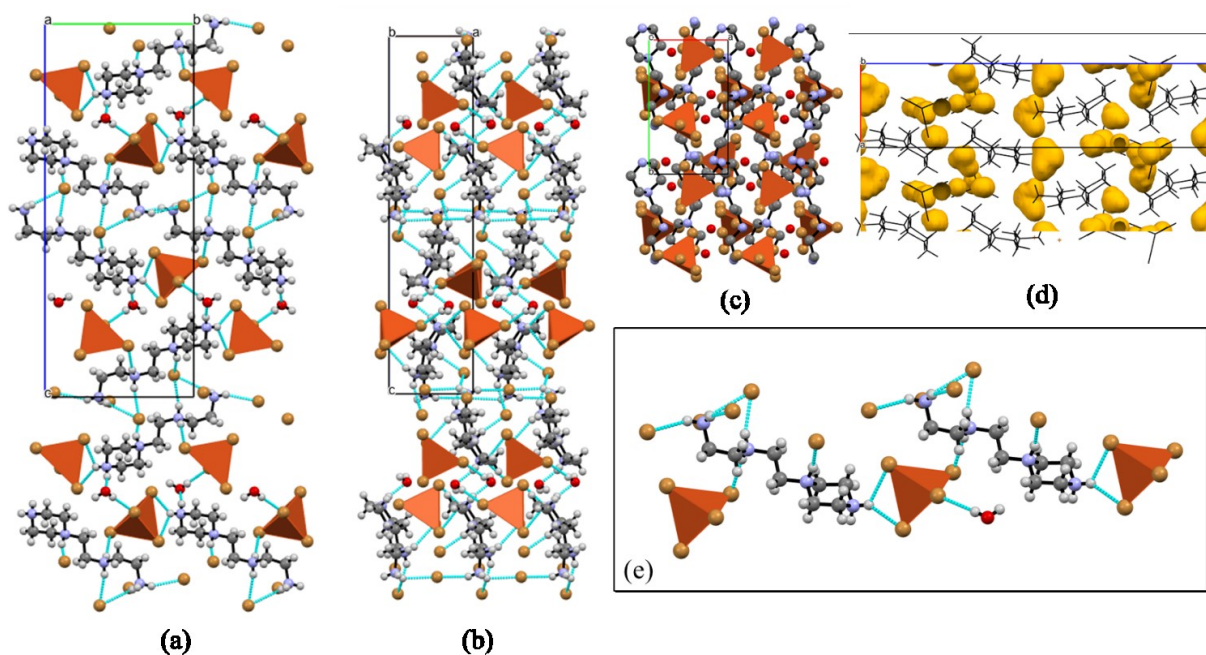
Klasičnom otopinskom sintezom pripremljeni su jedinični kristali tetraklorokuprata(II) $(H_4TETA)[CuCl_6]$ i tetrabromokuprata(II) $(H_4PEEA)[CuBr_6] \cdot H_2O$. Struktura navedenog tetraklorokuprata(II) poznati je primjer iz literature (CSD zapis **FOMFUI01**), dok struktura tetrabromokuprata(II) nije opisana u literaturi. Tablica sa općim i kristalografskim podacima nalazi se u poglavlju Dodatak (tablica D42).

$(H_4PEEA)[CuBr_6] \cdot H_2O$ kristalizira u rompskom kristalnom sustavu i pripada prostornoj grupi $P2_12_12_1$. Asimetrična građevna jedinica prikazana je na slici 20.



Slika 20. Asimetrična jedinica $(H_4PEEA)[CuBr_6] \cdot H_2O$. Vodikovi atomi prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa.

Struktura $(H_4PEEA)[CuBr_6] \cdot H_2O$ se razlikuje od prethodnih tetrabromokuprata(II) (slika 21). Naime, došlo je do ciklizacije alifatskog trietilentriamina i ugradnje molekule vode u kristalnu strukturu. Molekule vode slažu se u naizmjeničnim smjerovima duž ab ravnine (slika 21d) i povezuju se vodikovim vezama za tetraedarske bromokupratne(II) jedinice (slika 21e). Svaki organski kation povezuje se vodikovim vezama sa bromidnim ionima vezanima na kation Cu(II), te sa slobodnim bromidnim ionima.



Slika 21. Prikaz pakiranja iona u kristalnoj strukturi $(\text{H}_4\text{PEEA})[\text{CuBr}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (a) duž kristalograske osi a , (b) duž kristalograske osi b , (c) duž kristalograske osi c , uz uklonjene vodikove atome radi preglednosti. Molekule vode slažu se u naizmjeničnim smjerovima duž ab ravnine (d). Svaki organski kation povezuje se vodikovim vezama s dvije tetraedarske tetrabromokupratne jedinice i pet različitih bromidnih iona. Tetraedarske jedinice povezuju se vodikovim vezama s molekulama vode (e).

Duljine vodikovih veza navedene su u tablici 19. Na temelju duljine vodikovih veza možemo zaključiti da je najjača interakcija između molekula vode i tetrabromokupratne(II) jedinice, a najslabija interakcija uspostavlja se između $^+\text{NH}_2$ skupina sekundarnih amina i slobodnih bromidnih iona (tablica 8).

Tablica 8. Vodikove veze u $(\text{H}_4\text{PEEA})[\text{CuBr}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Vodikova veza D–H···A	D–H	A	duljina veze / Å
	N–H	Br^-	$\approx 3,38$
	N–H	$\text{Br}_{(\text{Cu})}$	$\approx 3,33$
	O–H	$\text{Br}_{(\text{Cu})}$	$\approx 3,28$
	O–H	$\text{N}_{(\text{PEEA})}$	$\approx 2,69$

Duljine veza u tetrabromokupratnoj(II) jedinici iznose $\approx 2,4$ Å i čine pravilan tetraedar. Ostali geometrijski podaci o kristalnoj strukturi nalaze se u poglavlju Dodatak (tablica D44).

Najveća razlika u između IR spektara $(\text{H}_4\text{PEEA})[\text{CuBr}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ i $(\text{H}_4\text{TETA})[\text{CuCl}_6]$ (slike D17 i D14) opaža se u području između 3300 i 2300 cm^{-1} , što je posljedica prisutnosti

kristalne vode u uzorku $(\text{H}_4\text{PEEA})[\text{CuBr}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Spektar $(\text{H}_4\text{TETA})[\text{CuCl}_6]$ pokazuje sličnosti sa spektrima ostalih tetraklorokuprata(II).

U Far-FTIR spektru $(\text{H}_4\text{TETA})[\text{CuCl}_6]$ (slika D44) javlja se istežna Cu–Cl vibracija (pri 266 cm^{-1}). U spektru $(\text{H}_4\text{PEEA})[\text{CuBr}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (slika D45) javlja se istežna vibracija Cu–Br pri $\approx 230\text{ cm}^{-1}$.⁴⁶

Difraktogrami praha pripremljenih spojeva $(\text{H}_4\text{PEEA})[\text{CuBr}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ i $(\text{H}_4\text{TETA})[\text{CuCl}_6]$ nalaze se u poglavlju Dodatak (slike D23 i D24). Difraktogrami tetraklorokuprata(II) i tetrabromokuprata(II) nisu slični, što nam govori da zamjena kloridnog iona sa bromidnim ionom ima velik utjecaj na strukturu.

Krivulje dobivene na temelju DSC analize (slika D46 i D47) pokazuju da se kod $(\text{H}_4\text{TETA})[\text{CuCl}_6]$ ne događaju fazni prijelazi, dok se u krivulji $(\text{H}_4\text{PEEA})[\text{CuBr}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ jasno uočavaju dva nereverzibilna procesa, egzotermni pri $60\text{ }^\circ\text{C}$ i endotermni pri $90\text{ }^\circ\text{C}$. Usporedba teorijskog pada mase ($w(\text{H}_2\text{O}, (\text{H}_4\text{PEEA})[\text{CuBr}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}) = 2,5\text{ \%}$) i eksperimentalno utvrđenog ($\Delta m/m = 5,5\text{ \%}$) iz termogravimetrijske krivulje (dodatak D48) upućuje na izlazak vode iz kristala uz simultani raspad spoja.

§ 5. ZAKLJUČAK

U okviru ovog diplomskog rada uspješno je pripravljena serija hibridno organsko-anorganskih tetrahalogenokuprata(II) (H_3DETA)[CuCl₅], ($\text{H}_3\text{N-1,3-PDA}$)[CuCl₅], (H_4TETA)[CuCl₆], te (H_3DETA)[CuBr₅], ($\text{H}_3\text{N-1,3-PDA}$)[CuBr₅] i (H_4PEEA)[CuBr₆]·H₂O. Strukture spojeva (H_3DETA)[CuCl₅] i (H_4TETA)[CuCl₆] poznati su primjeri iz literature.

Difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnim kristalima određene su strukture pripremljenih spojeva. Utvrđeno je kako se, osim (H_4PEEA)[CuBr₆]·H₂O, preostali spojevi odlikuju slojevitim strukturama, u kojima se halogenokupratne jedinice udružuju tvoreći anorganske slojeve. Između anorganskih slojeva ugrađuju se organski kationi, koji tvore supramolekulske lance preko N–H···X···H–N vodikovih veza, pri čemu anorganski dio pokazuje efekt „boranja“. Struktura spoja (H_4PEEA)[CuBr₆]·H₂O otkriva kako je tijekom sinteze došlo je do neočekivane ciklizacije amina.

Razlikovna pretražna kalorimetrija sugerira da se kod tetraklorokuprata(II) ne događaju fazni prijelazi, dok se kod tetrabromokuprata(II) događaju određene strukturne promjene, koje bi valjalo detaljnije ispitati.

Na temelju FTIR spektara potvrđena je prisutnost organskog kationa u strukturama kroz vrpce karakteristične za protoniranu amino skupinu ($-\text{NH}_3^+$) i one karakteristične za metilensku skupinu ($-\text{CH}_2-$). Deformacijske i istežne vibracije Cu–X (X = Cl, Br), vidljive u Far-FTIR spektrima, dodatno su potvrdile postojanje tetraklorokupratnih(II) i tetrabromokupratnih(II) građevnih jedinica u strukturi pripremljenih spojeva.

Konačno, s obzirom na činjenicu da spojevi s asimetričnim triaminom kristaliziraju u polarnoj prostornoj grupi *Pc*, svakako bi valjalo istražiti pokazuju li ti materijali feroelektrično ponašanje u nekom temperaturnom području.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

ACI = eng. *Alternating cations in the interlayer space*

Cl_{aks} = aksijalni kloridni ion

Cl_{ekv} = ekvatorijalni kloridni ion

Cl⁻ = kloridni ion

Br_{aks} = aksijalni bromidni ion

Br_{ekv} = ekvatorijalni bromidni ion

Br⁻ = bromidni ion

DETA = dietilentriamin

DJ = Dion-Jacobson

DSC = eng. *Differential Scanning Calorimetry*

Et₂O = dietileter

HOAH = hibridno organsko-anorganski halogenometalati

LAG = eng. *Liquid assisted grinding*

MA⁺ = metilamonijev kation

MAPbI₃ = metilamonijev olovov(II) jodid

FA⁺ = formamidinijev kation

N-1,3-PDA = N-(2-aminoetil)-1,3-propandiamin

PEA = feniletilamin

Ph₃PBr = trifenilfosfonijev bromid

RP = Ruddlesden-Popper

TETA = triilentetraamin

PEEA = N-[2-(1-piperazinil)etil]-1,2-diaminoetan

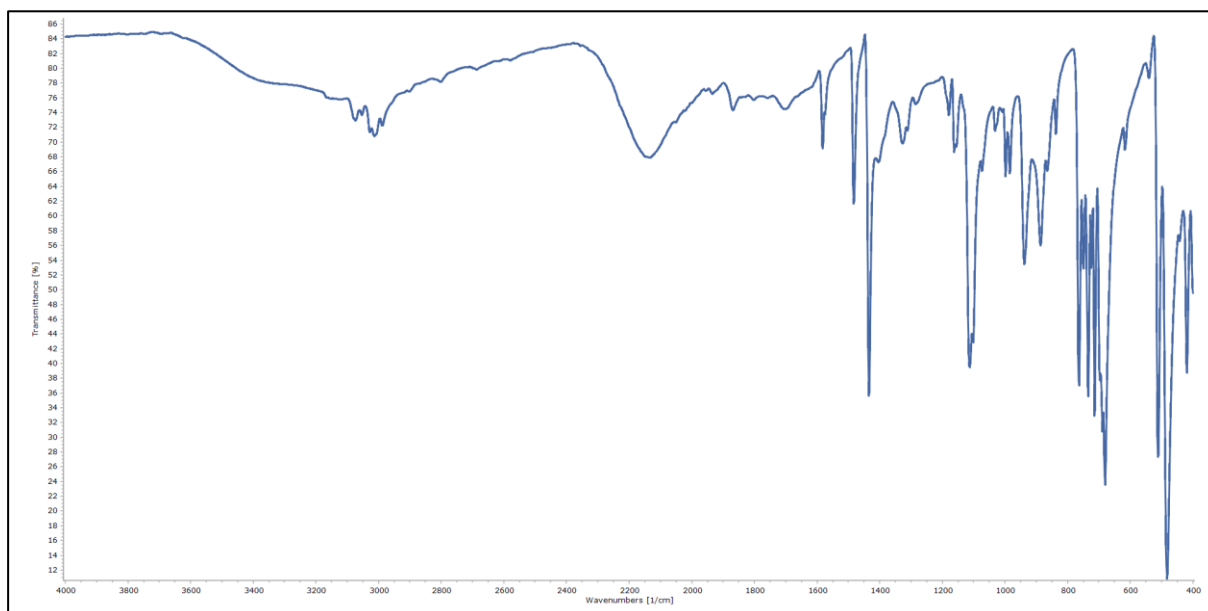
§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced inorganic chemistry*, 4th edition, John Wiley & Sons, New York, 1980, str. 800–819.
2. G. Joseph, *Copper: It's trade, manufacture, use, and environmental status*, ASM International, Michigan, 1998, str. 141–192.
3. E. I. Marchenko, V. V. Korolev, A. Mitrofanov, S. A. Fateev, E. A. Goodilin, A. B. Tarasov, *Chem. Mater.* **33** (2021) 1213–1217.
4. F. Zhang, H. Lu, J. Tong, J. J. Berry, M. C. Beard, K. Zhu, *Energy Environ. Sci.* **13** (2020) 1154–1186.
5. J. Wang, J. Dong, F. Lu, C. Sun, Q. Zhang, N. Wang, *J. Mater Chem. A.* **7** (2019) 23563–23576.
6. C. Bellitto, E. M. Bauer, G. Righini, *Coord. Chem. Rev.* **289-290** (2015) 123–136.
7. G. Rose, *Ann. Phys.* **124** (1839) 551–573.
8. H. L. Wells, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **3** (1893) 195–210.
9. C. K. Møller, *Nature* **182** (1958) 1436–1436.
10. V. Auger, T. Karantassis, *Comp. Rend.* **181** (1925) 665–666
11. D. Weber, *Z. Naturforsch. B.* **33** (1978) 1443–1445.
12. A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (17) (2009) 6050–6051.
13. I. Chung, B. Lee, J. Q. He, R. P. H. Chang, M. G. Kanatzidis, *Nature* **485** (2012) 486–489.
14. C. Li, X. Lu, W. Ding, L. Feng, Y. Gao, Z. Guo, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **64** (2008) 702–707.
15. L. Mao, C. C. Stoumpos, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **141** (2019) 1171–1190.
16. M. E. Kamminga, G. A. de Wijs, R. W. A. Havenith, G. R. Blake, T. T. M. Palstra, *Inorg. Chem.* **56** (2017) 8408–8414.
17. R. H. Dohner, A. Jaffe, R. L. Bradshaw, I. H. Karunadasa, *J. Am. Chem. Soc.* **136** (2014) 13154–13157.
18. T. Hu, M. D. Smith, E. R. Dohner, M.-J. Sher, X. Wu, M. T. Trinh, A. Fisher, J. Corbett., X. Y. Zhu, *J. Phys. Chem. Lett.* **7** (2016) 2258–2263.

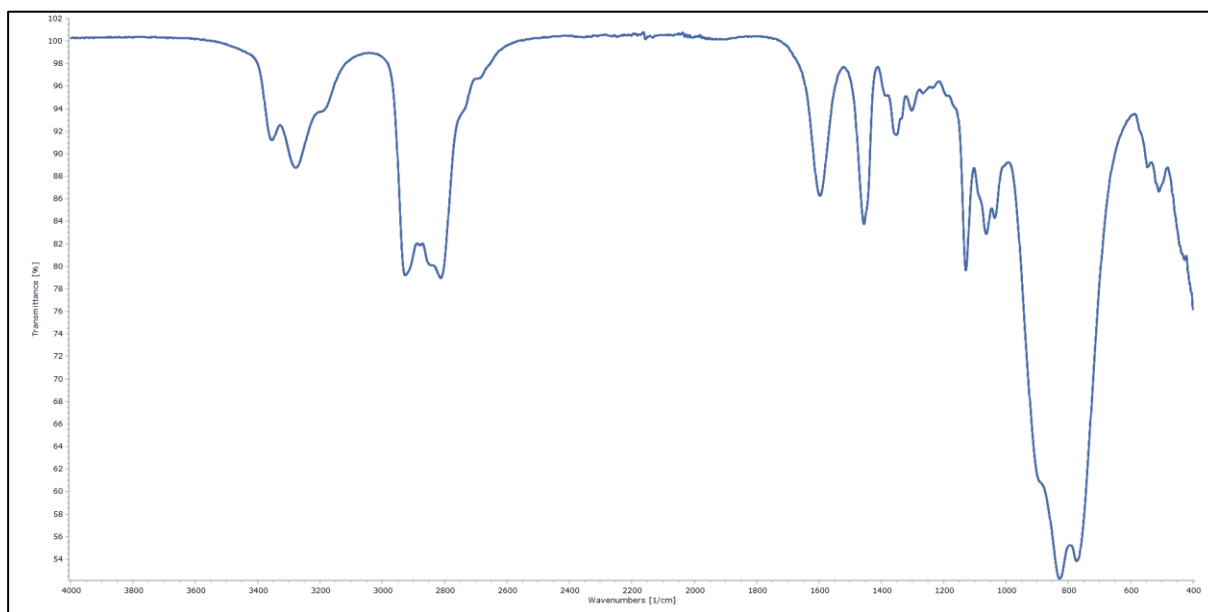
19. C. C. Stoumpos, L. Mao, D. C. Malliakas, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **56** (2017) 56–73.
20. K. S. Aleksandrov, *Crystallogr. Rep.* **40** (1995) 279–301.
21. H. D. Cao, C. C. Stoumpos, K. O. Farha, T. J. Hupp, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015) 7843–7850.
22. S. Barman, N. V. Venkataraman, S. Vasudevan, R. Seshadri, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 1875–1883.
23. Y. Lee, D. B. Mitzi, P. W. Barnes, T. Vogt, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater Phys.* **68** (2003) 020103.
24. A. Jaffe, Y. Lin, W. L. Mao, H. I. Karunadasa, *J. Am. Chem. Soc.* **139** (2017) 4330–4333.
25. S. Nieto, R. Polanco, R. Roque-Malherbe, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 2809–2818.
26. L. Dou, A. B. Wong, Y. Yu, M. Lai, N. Kornienko, S. W. Eaton, A. Fu, C. G. Bischak, J. Ma, T. Ding, N. S. Ginsberg, L.-W. Wang, A. P. Alivisatos, P. Wang, *Science* **349** (2015) 1518–1521.
27. H. Z. Shen, J. Z. Li, H. Z. Wang, *J. Phys. Chem. Lett.* **10** (2019) 7–12.
28. T. J. Greenhough, M. F. C. Ladd, *Acta Cryst.* **B33** (1977) 1233–1269.
29. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot and S. C. Ward, *Acta Cryst.* **B72** (2016) 171–179.
30. I. Bernal, J. Cetrullo, G. C. DeFotis, D. B. Losee, *Struct. Chem.* **4** (1993) 33–40.
31. G. L. Breneman, R. D. Willett, *Acta Cryst.* **B37** (1981) 1292–1294.
32. A. B. Ali, M. T. Dand, J.-M. Greneche, A. Hemon-Ribaud, M. Leblanc, V. Maisonneuve, *J. Solid State Chem.* **180** (2007) 1911–1917.
33. Perkin Elmer Spectrum 10.4.2., Perkin Elmer Ltd., Waltham, Massachusetts, SAD.
34. F. Menges, "Spectragryph - optical spectroscopy software", Version 1.2.14, 2022.
35. Omnic 9.9.549, Thermo Fischer Scientific Ltd., Waltham, Massachusetts, SAD.
36. V. Vreshch, *J. Appl. Cryst.* **44** (2011) 219–220.
37. CrysAlisPRO, Rigaku Oxford Diffraction / Agilent Technologies UK Ltd., Yarnton, UK.
38. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **A71** (2015) 3–8.
39. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **C71**(1) (2015) 3–8.
40. Olex2 v1.5 © OlexSys Ltd. 2004–2023.

41. C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler and P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.* **53** (2020) 226–235.
42. TRIOS 5.2, TA Instruments Ltd., New Castle, Delaware, SAD.
43. A. Hercouet, M. Le Corre, *Laboratoire de Synthèse Organique*, Université de Rennes, France, 1988, str. 157–158.
44. A. Yangui, R. Roccanova, Y. Wu, M-H. Du, B. Saparov, *J. Phys. Chem. C.* **123** (2019) 22470–22477.
45. E. Pretsch, P. Bühlmann, M. Baderscher, *Structure Determination of Organic Compounds*, 4th edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009, str. 292–304.
46. J. R. Ferraro, *Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*, 1st edition, Plenum Press, New York, 1971, str. 126–134.

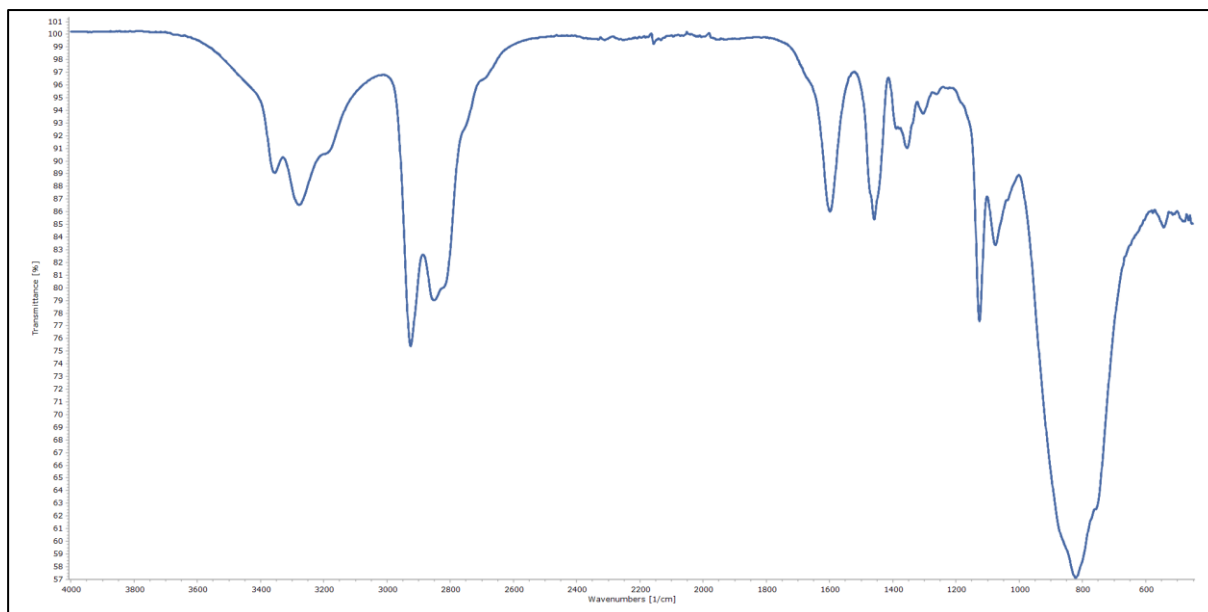
§ 8. DODATAK



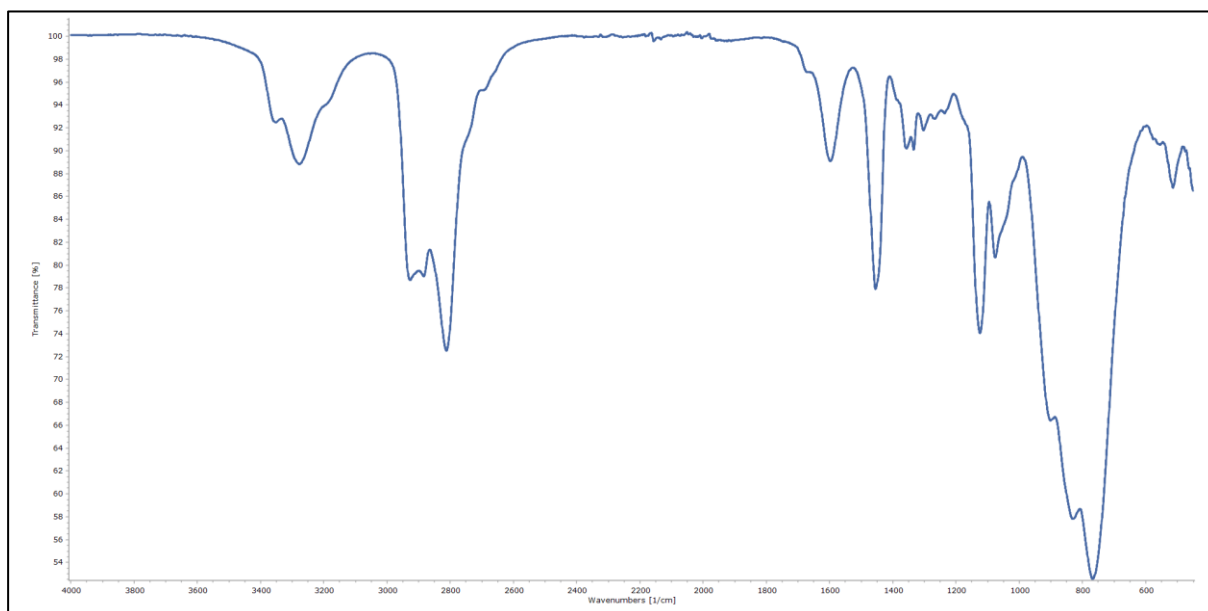
Slika D1. IR spektar trifenilfosfonijevog bromida Ph_3PHBr .



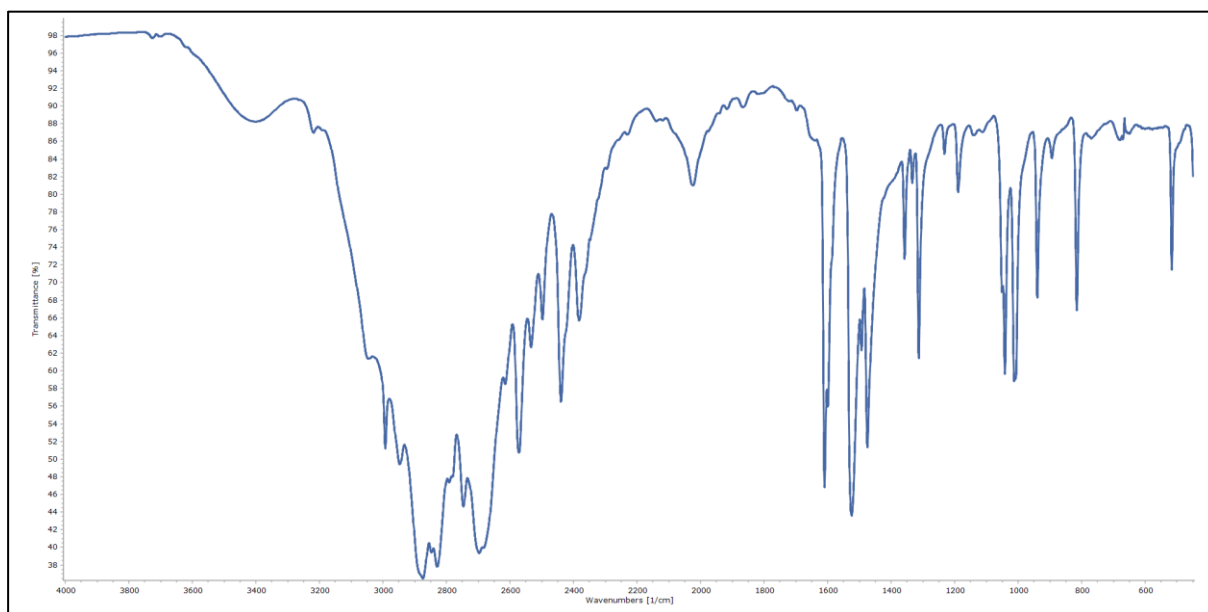
Slika D2. IR spektar DETA.



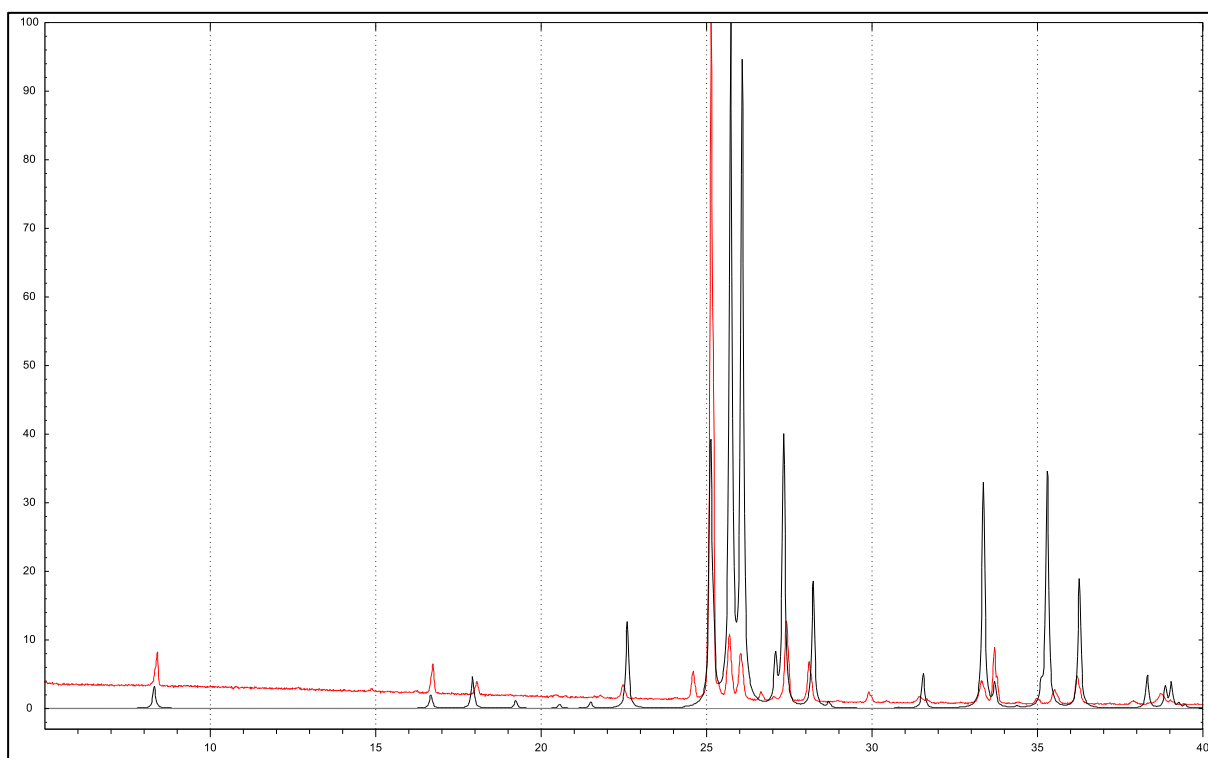
Slika D3. IR spektar *N*-1,3-PDA.



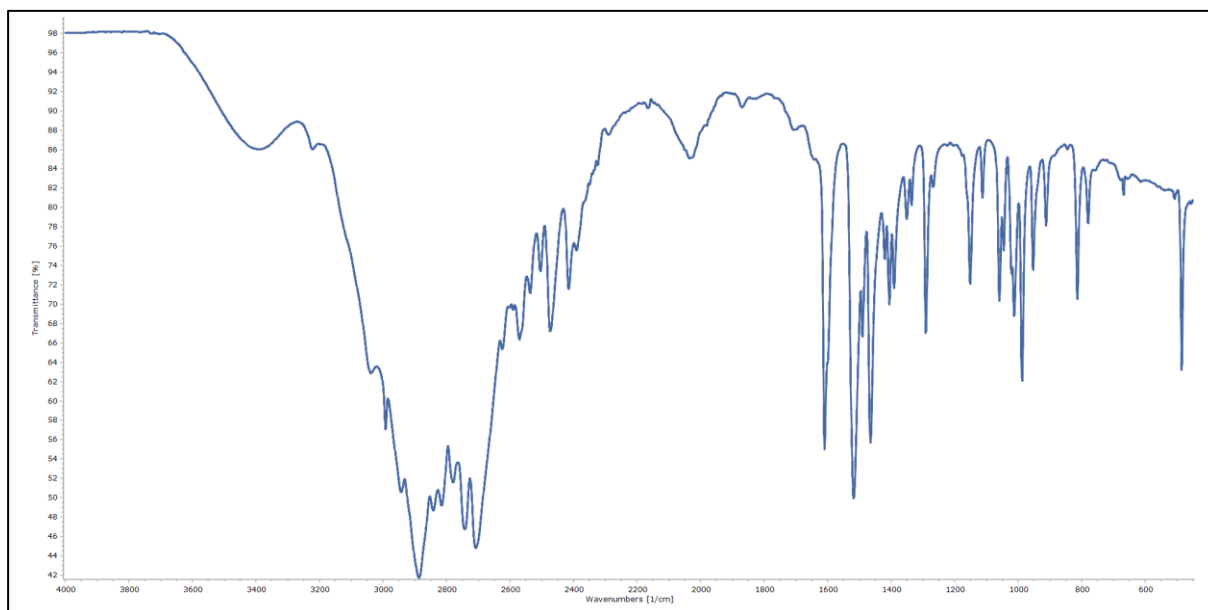
Slika D4. IR spektar TETA.



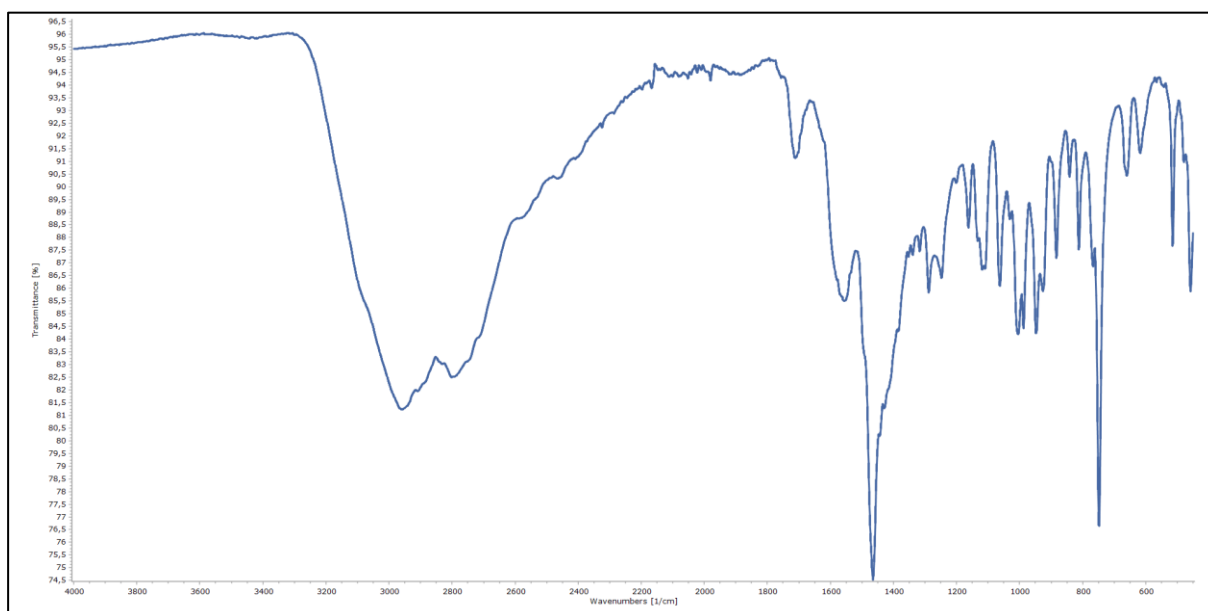
Slika D5. IR spektar $H_3(DETA)Cl_3$.



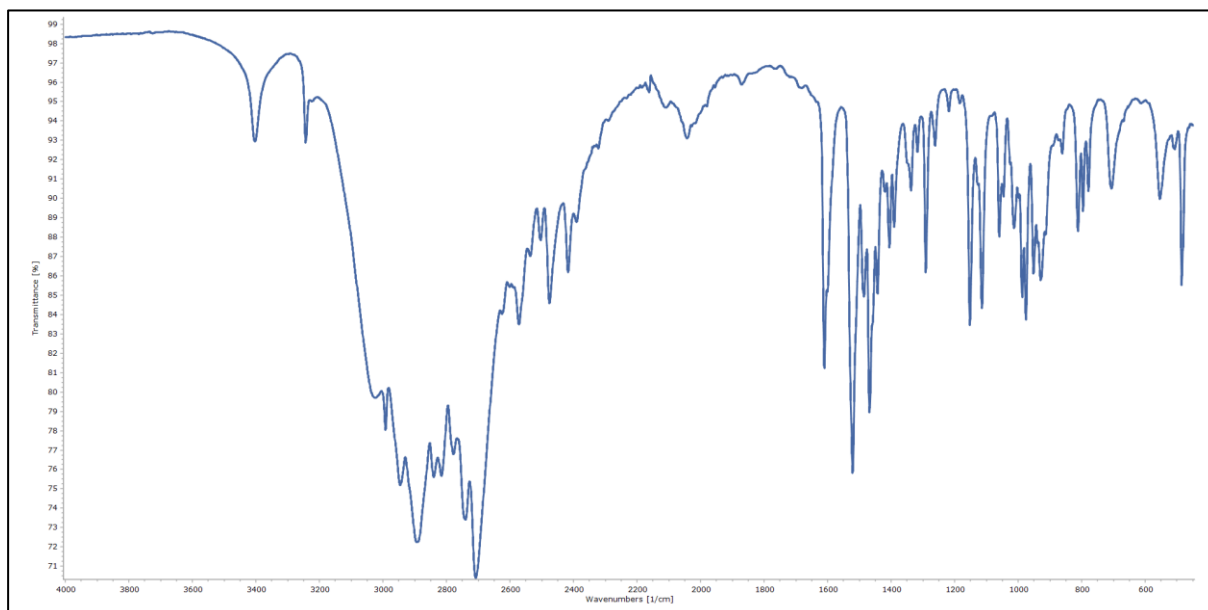
Slika D6. Usporedba difraktograma praha pripravljene kloridne soli dietilentriamina (H_3DETA) Cl_3 (crvene boje) sa izračunatim difraktogramom poznate strukture ref. koda **ETACLB02** (crne boje).



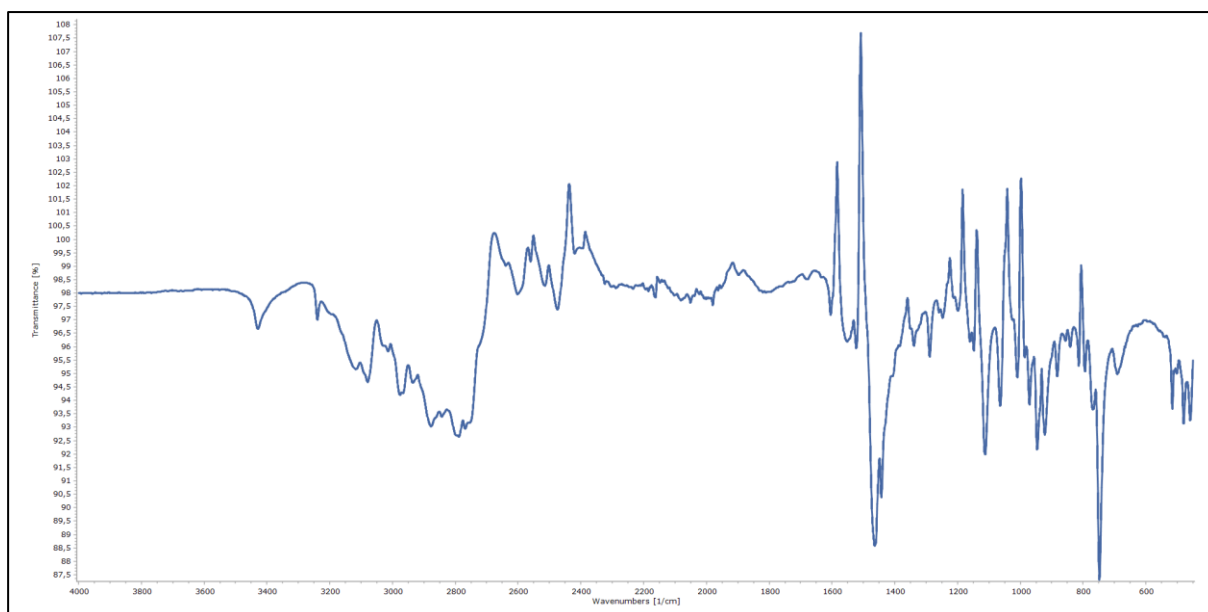
Slika D7. IR spektar kloridne soli kloridne soli *N*-(2-aminoetil)-1,3-propandiamina,
(H₃N-1,3-PDA)Cl₃.



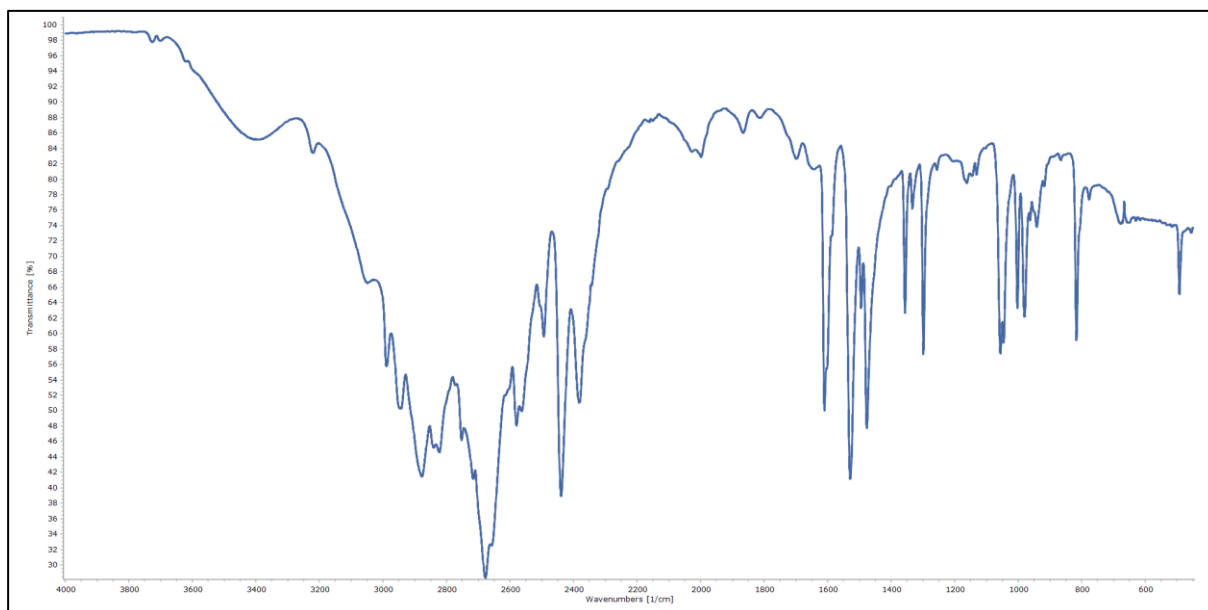
Slika D8. IR spektar bromidne soli *N*-(2-aminoetil)-1,3-propandiamina,
(H₃N-1,3-PDA)Br₃.



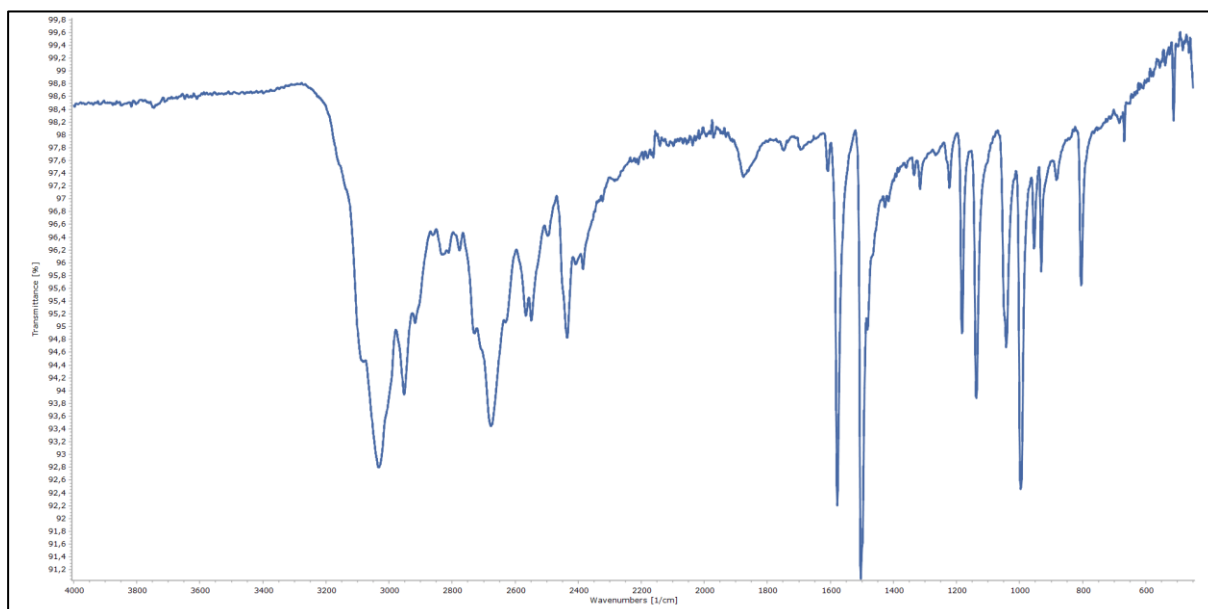
Slika D9. IR spektar $(\text{H}_3\text{N-1,3-PDA})\text{Cl}_3$ pripremljene s otopinom HCl u dioksanu.



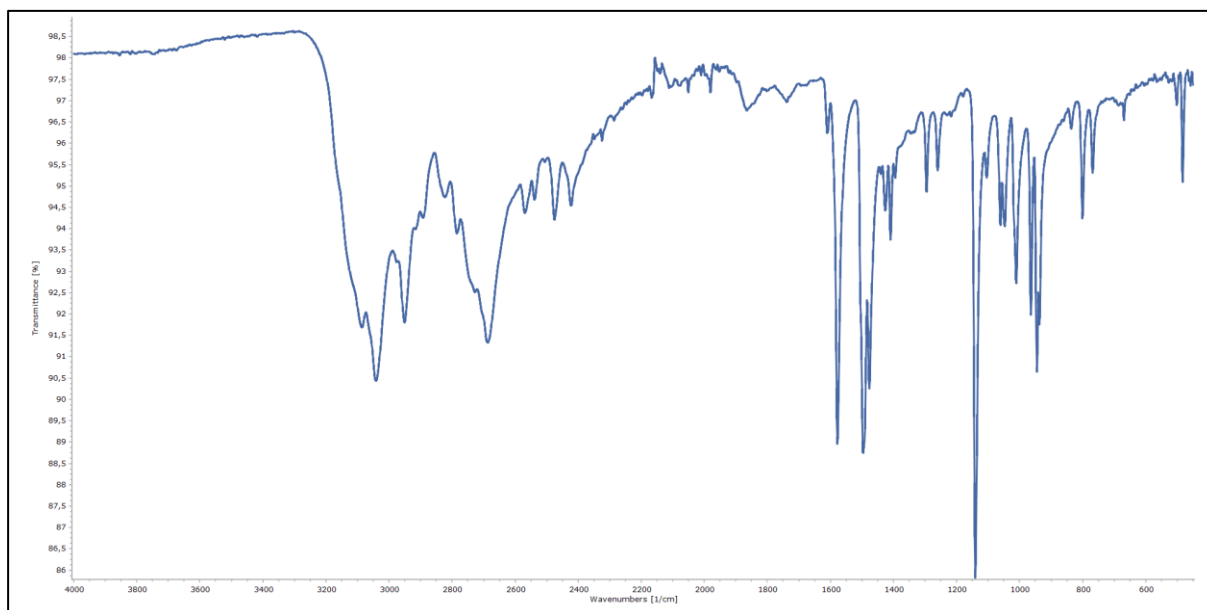
Slika D10. IR spektar $(\text{H}_3\text{N-1,3-PDA})\text{Br}_3$ pripremljene s Ph_3PHBr .



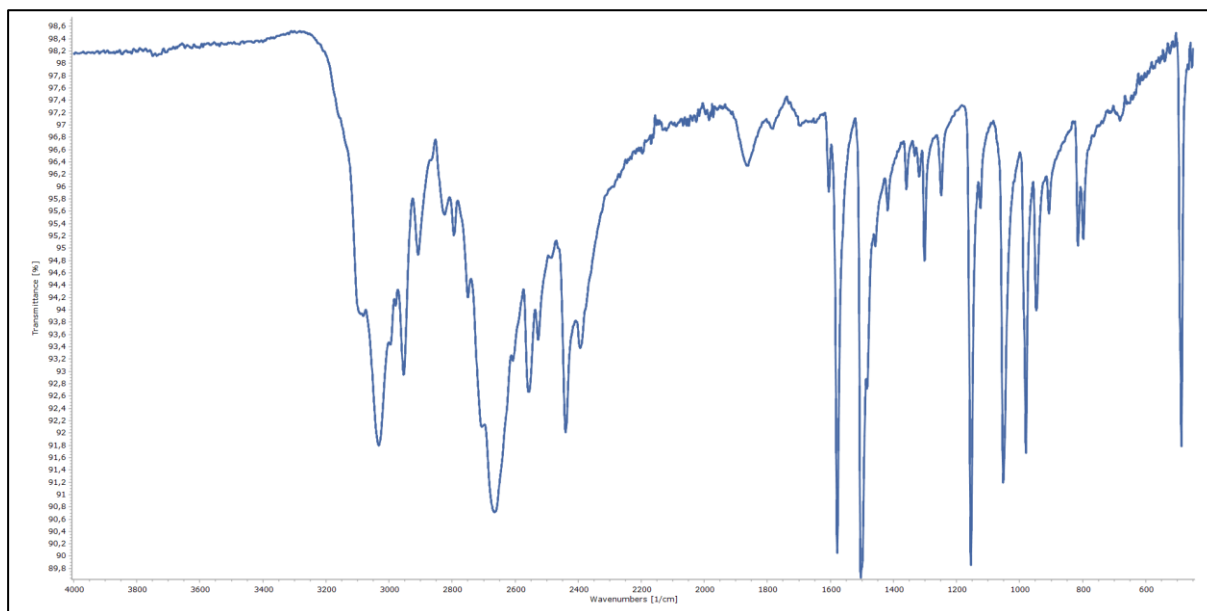
Slika D11. IR spektar $H_4(TETA)Cl_4$.



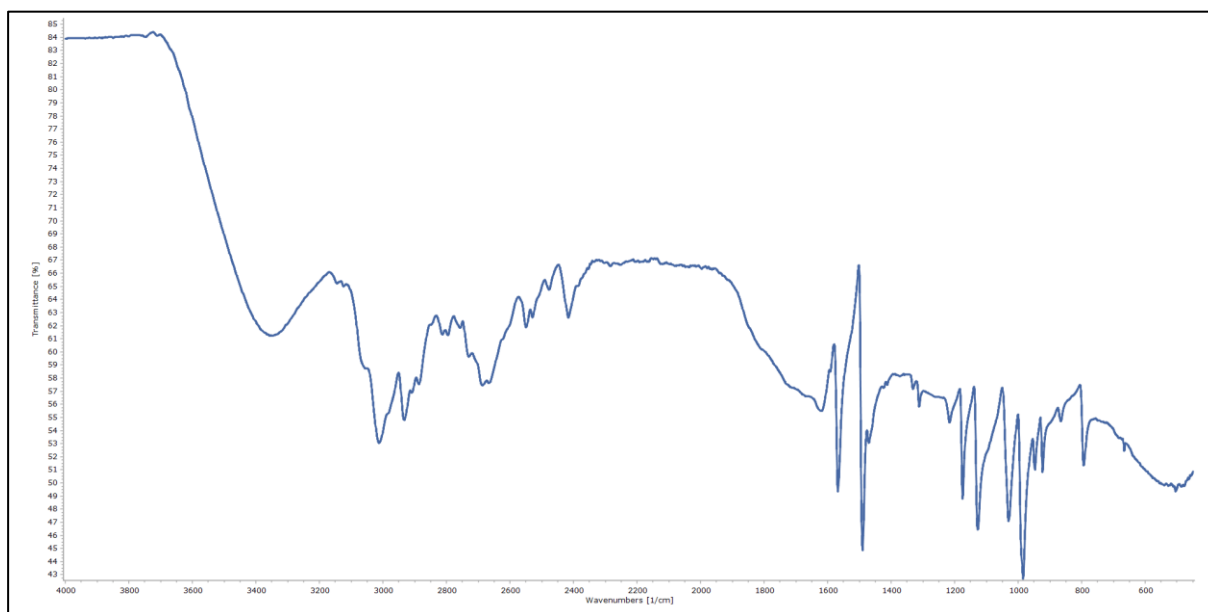
Slika D12. IR spektar $(H_3DETA)[CuCl_5]$ priređen otopinskom sintezom.



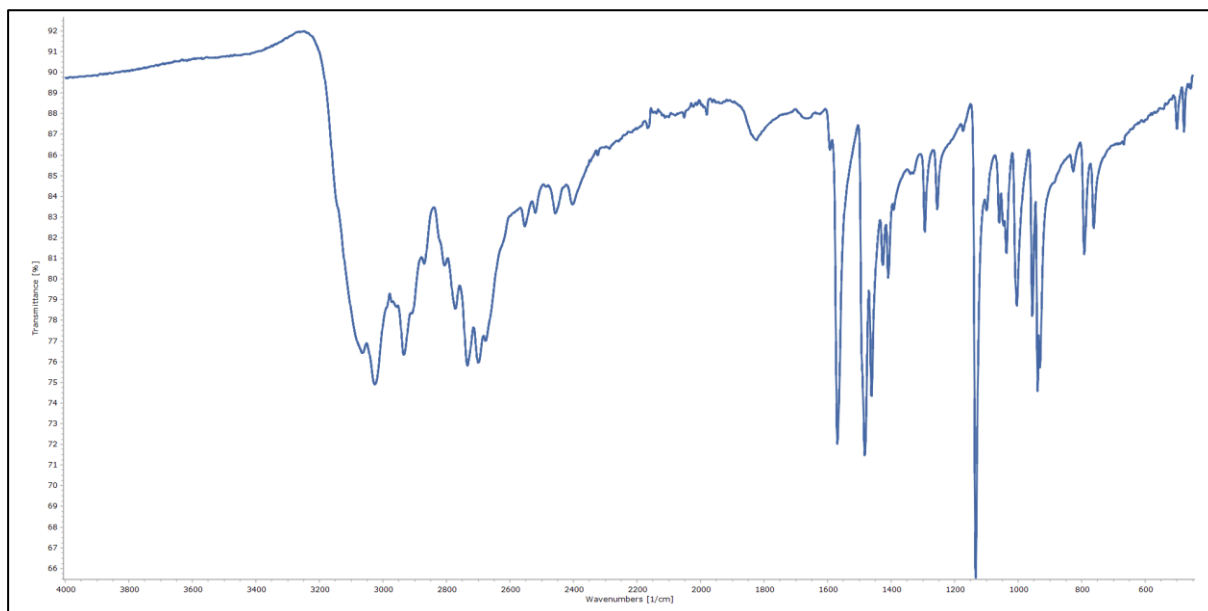
Slika D13. IR spektar ($\text{H}_3\text{N-1,3-PDA}$)[CuCl_5] priređen otopinskom sintezom.



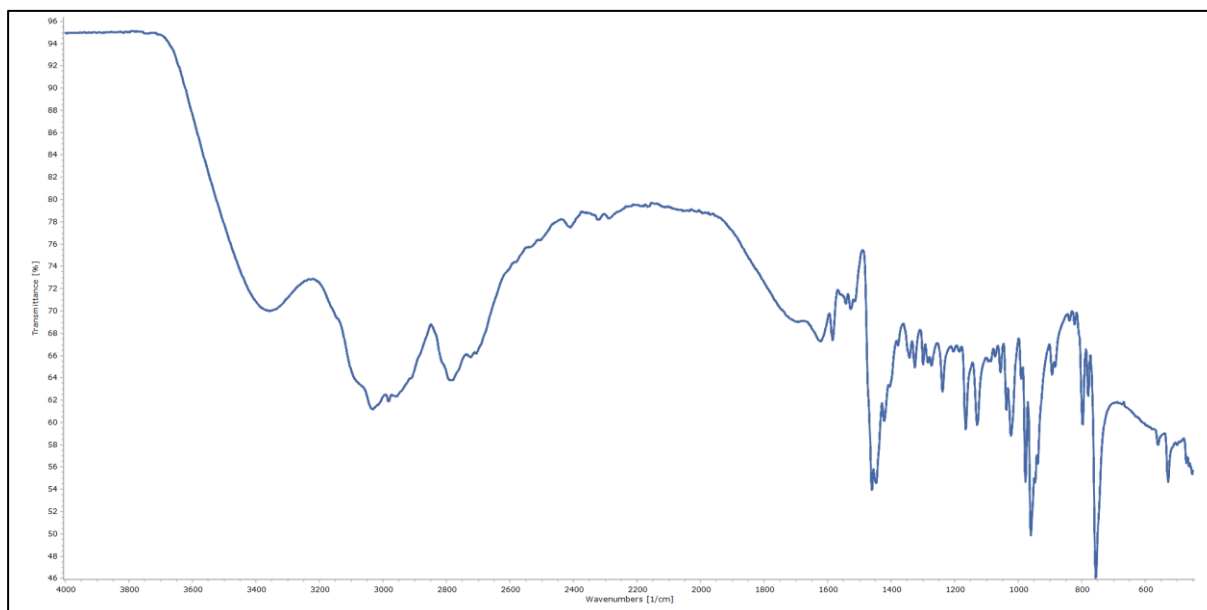
Slika D14. IR spektar (H_4TETA)[CuCl_6] priređen otopinskom sintezom.



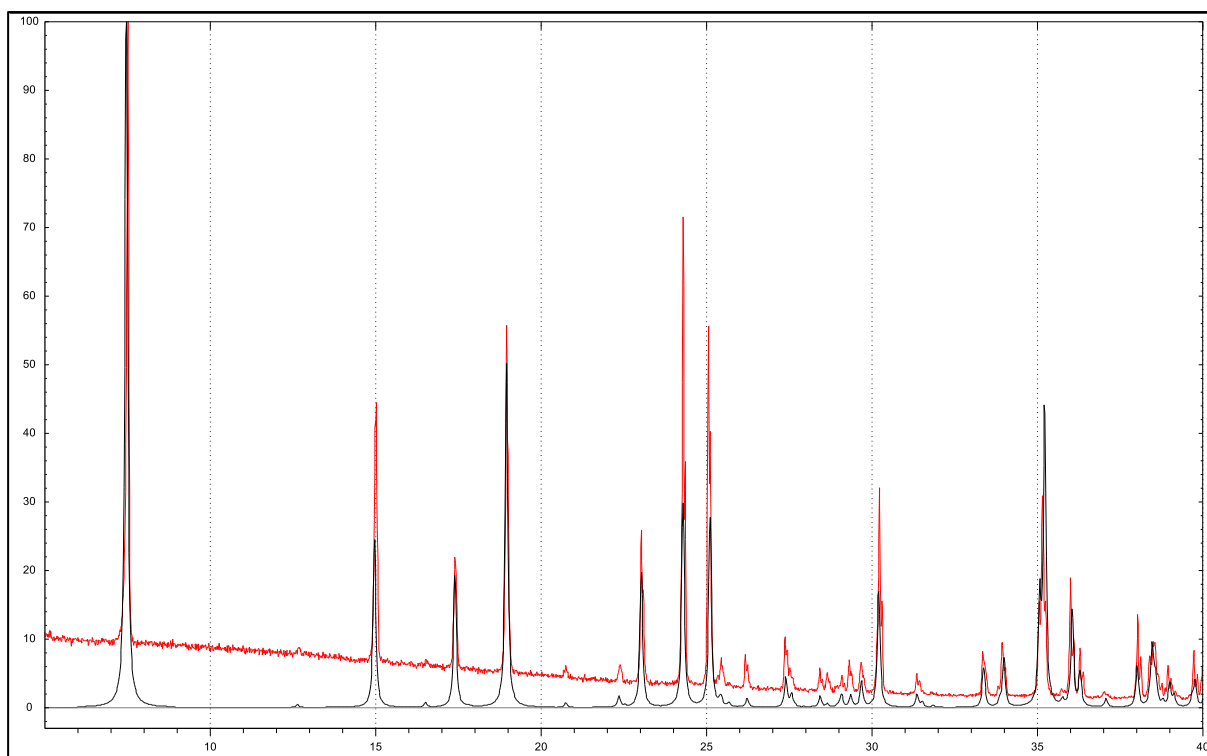
Slika D15. IR spektar (H_3DETA)[CuBr_5] priređen otopinskom sintezom.



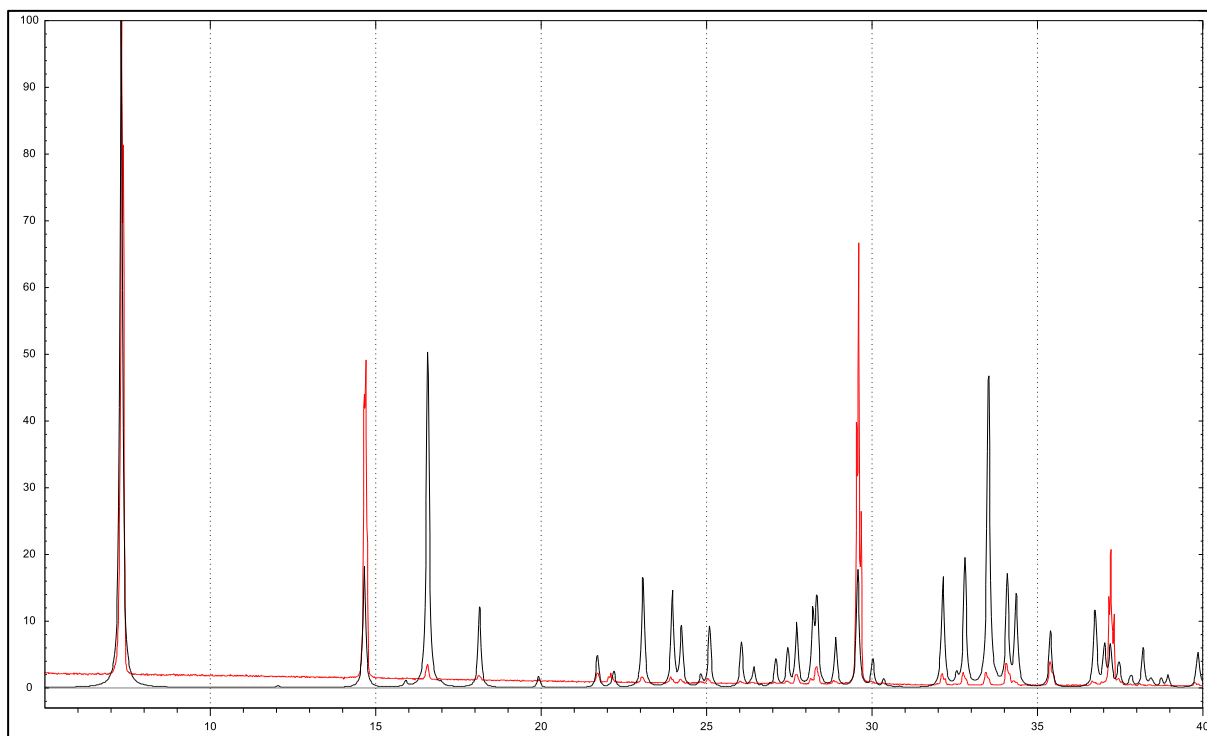
Slika D16. IR spektar ($\text{H}_3\text{N-1,3-PDA}$)[CuBr_5] priređen otopinskom sintezom.



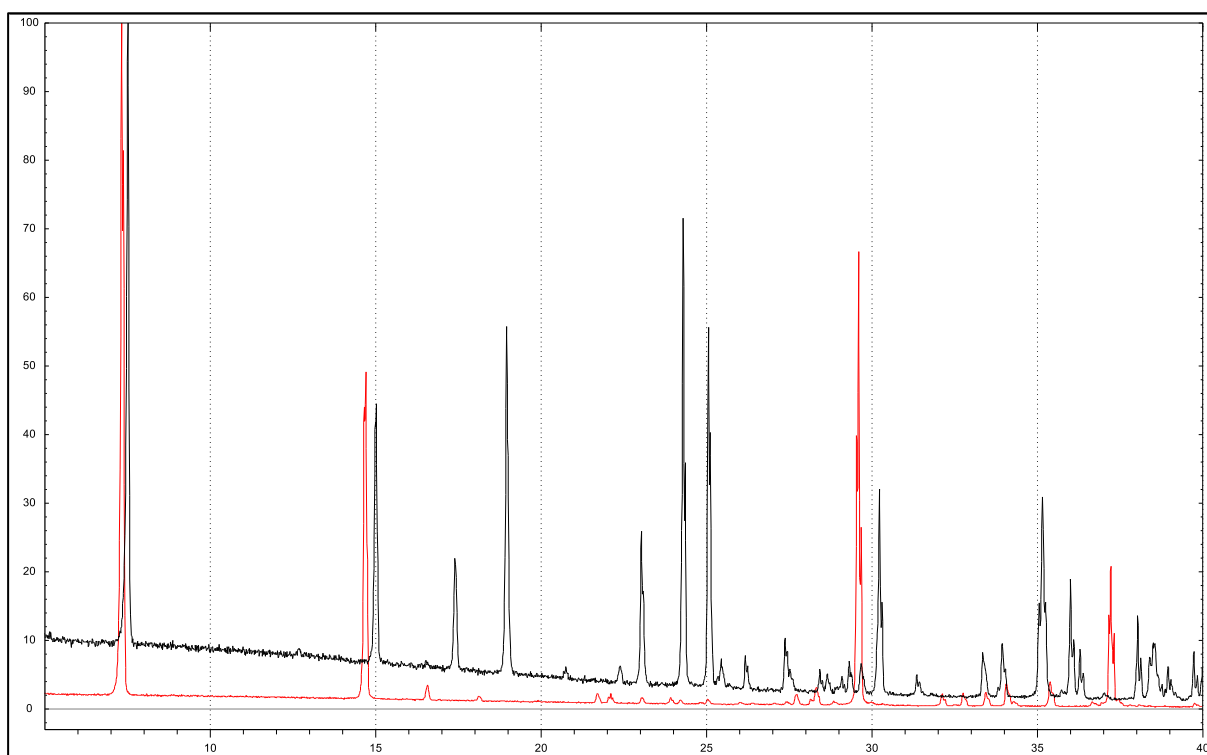
Slika D17. IR spektar $(\text{H}_4\text{PEEA})[\text{CuBr}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ priređen otopinskom sintezom.



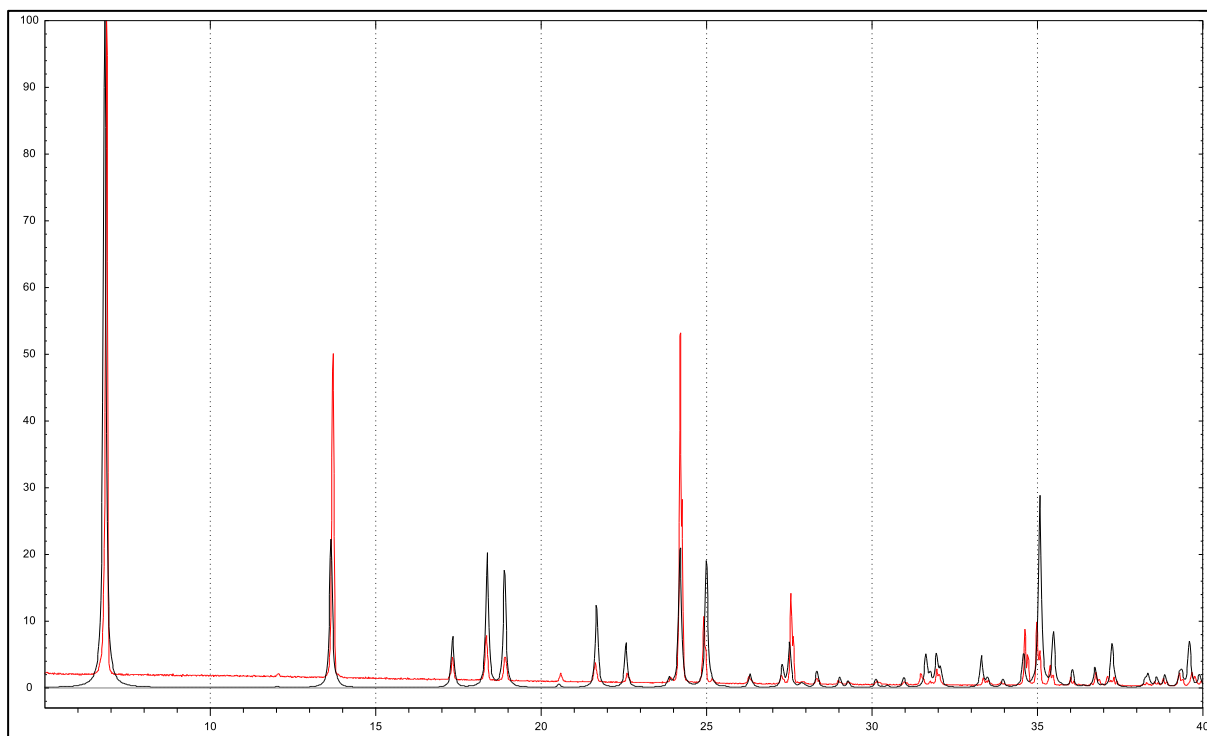
Slika D18. Usporedba difraktograma pripremljenog tetraklorokuprata(II) $(\text{H}_3\text{DETA})[\text{CuCl}_5]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (crvene boje) sa teorijski izračunatim difraktogramom praha (crne boje).



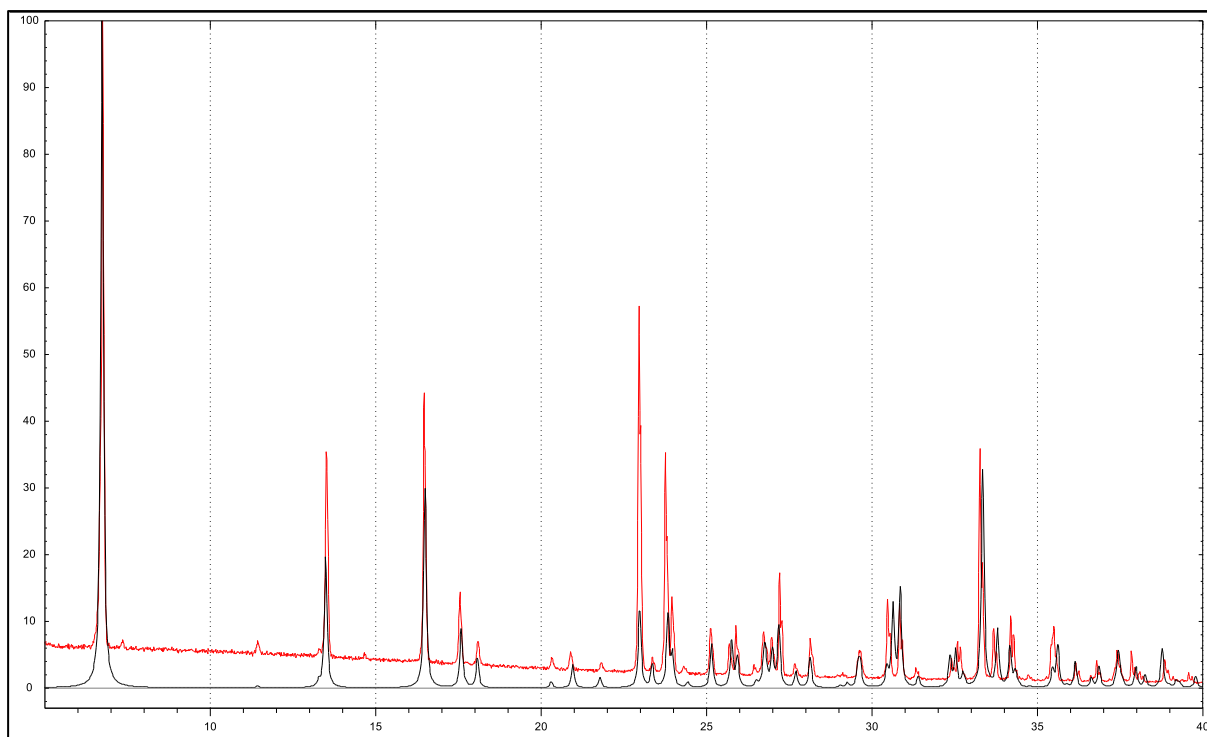
Slika D19. Usporedba difraktograma praha pripravljenog tetrabromokuprata(II) (H_3DETA)[CuBr_5] sa teorijski izračunatim difraktogramom praha (crne boje).



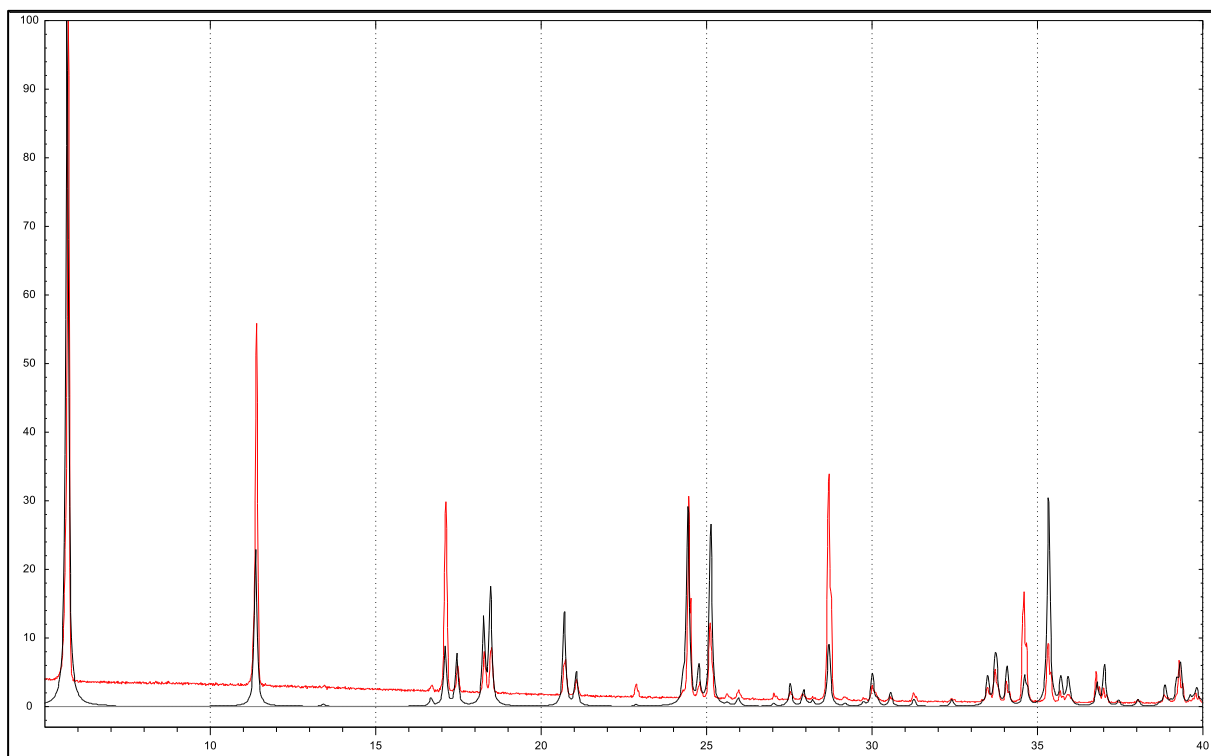
Slika D20. Usporedba difraktograma praha pripravljenog tetrabromokuprata(II) (H_3DETA)[CuBr_5] (crvene boje) sa difraktogramom praha tetraklorokuprata(II) (H_3DETA)[CuCl_5] (crne boje).



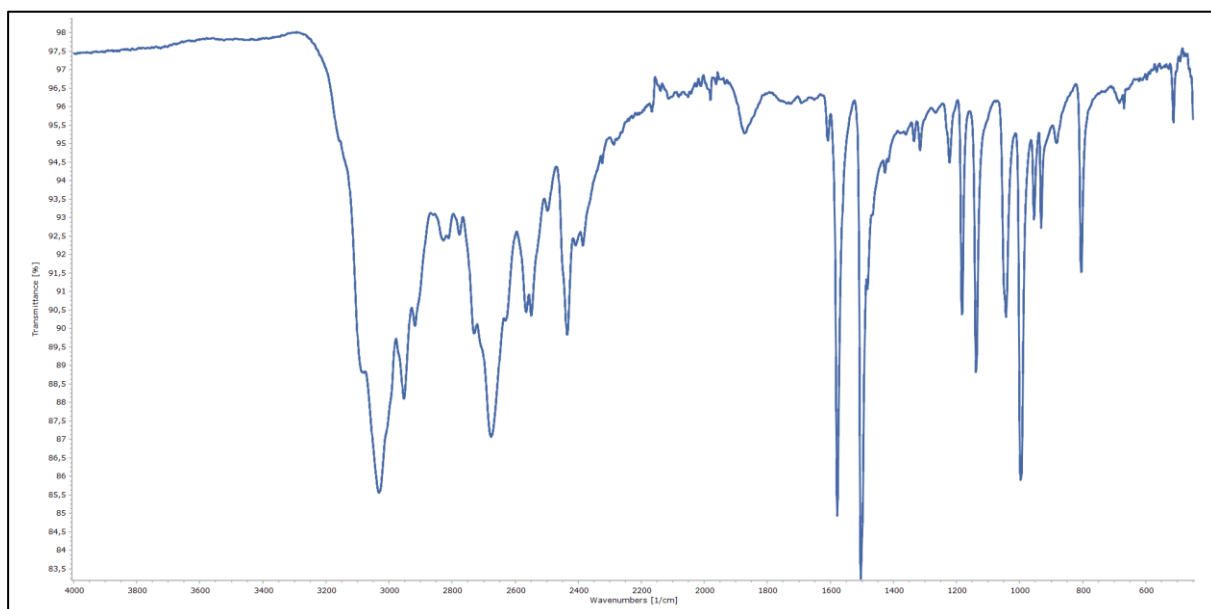
Slika D21. Usporedba difraktograma praha pripravljenog tetraklorokuprata(II) ($H_3N-1,3-PDA$)[$CuCl_5$] (crvene boje) sa teorijski izračunatim difraktogramom praha (crne boje).



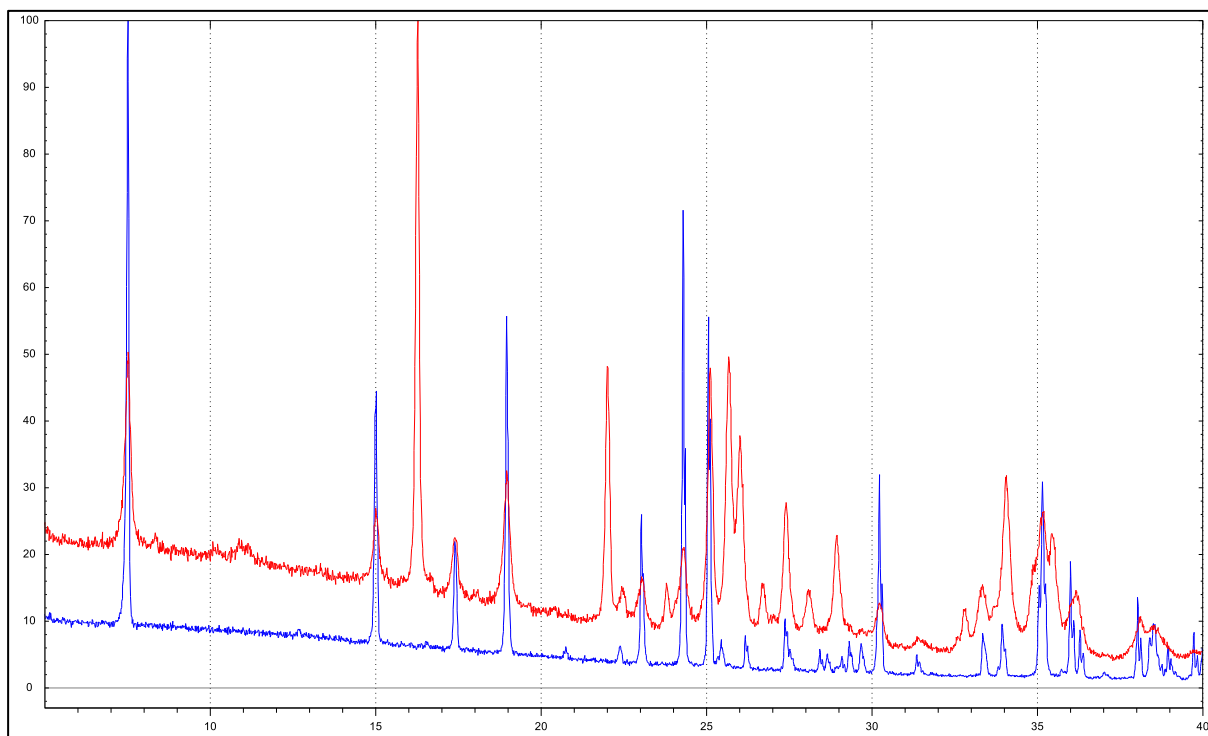
Slika D22. Usporedba difraktograma praha pripravljenog tetrabromokuprata(II) ($H_3N-1,3-PDA$)[$CuBr_5$] (crvene boje) sa teorijski izračunatim difraktogramom praha (crne boje).



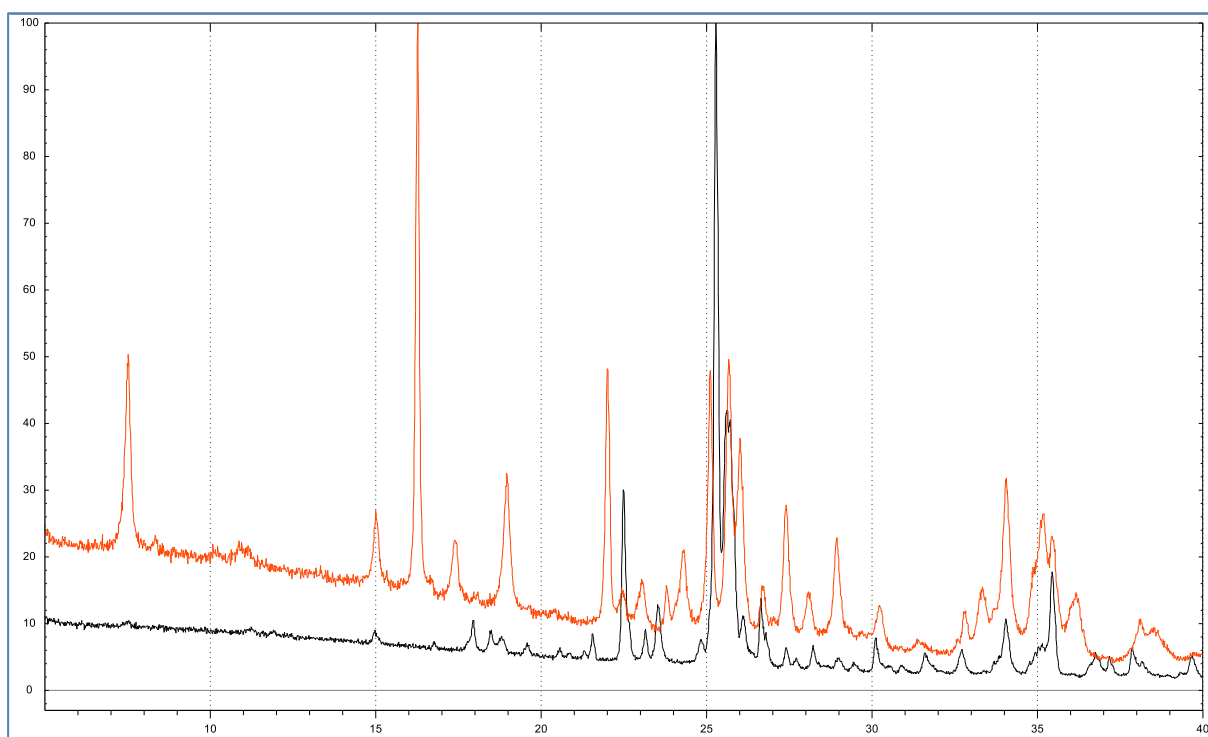
Slika D23. Usporedba difraktograma praha pripravljenog tetraklorokuprata(II) (H₄TETA)[CuCl₆] (crvene boje) sa simuliranim difraktogramom praha FOMFUI01 (crne boje).



Slika D24. IR spektar (H₃DETA)[CuCl₅] priređen mehanokemijskom sintezom.



Slika D25. Usporedba difraktograma praha $(\text{H}_3\text{DETA})[\text{CuCl}_5]$ pripravljenog mehanokemijskom sintezom (crvena boja) i klasičnom otopinskom sintezom (plava boja).



Slika D26. Usporedba difraktograma praha $(\text{H}_3\text{DETA})[\text{CuCl}_5]$ pripravljenog mehanokemijskom sintezom (narančasta boja) i reaktanta $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (crna boja).

Tablica D27. Opći i kristalografski podaci za spojeve (H₃DETA)[CuCl₅] i (H₃N-1,3-PDA)[CuCl₅].

Spoj	(H ₃ DETA)[CuCl ₅]	(H ₃ N-1,3-PDA)[CuCl ₄]Cl
Empirijska formula	C ₄ H ₁₆ Cl ₅ CuN ₃	C ₅ H ₁₈ Cl ₅ CuN ₃
M_r	346,99	361,01
Temperatura/K	170,07(10)	170,15(10)
Kristalni sustav, boja i habitus	Rompski, zelene pločice	Monoklinski, zelene pločice
Prostorna grupa	<i>Pnma</i>	<i>Pc</i>
$a/\text{Å}$	7,0852(2)	12,9759(5)
$b/\text{Å}$	23,6440(6)	7,3461(3)
$c/\text{Å}$	7,3199(2)	7,1273(3)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	90	93,252(3)
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{Å}^3$	1226,25(6)	678,30(5)
Z	4	2
$\rho_{\text{teor}}/(\text{g}/\text{cm}^3)$	1,88	1,768
μ/mm^{-1}	12,252	11,101
$F(000)$	700	366
Dimenzije kristala/ mm^3	0,15 × 0,07 × 0,05	0,21 × 0,05 × 0,02
Zračenje	Cu K α ($\lambda = 1,54184$)	Cu K α ($\lambda = 1,54184$)
2θ raspon prikupljanja refleksa/ $^\circ$	7,478 do 155,548	6,824 do 155,596
Raspon indeksa refleksa	-8 ≤ h ≤ 6, -29 ≤ k ≤ 28, -9 ≤ l ≤ 9	-16 ≤ h ≤ 15, -9 ≤ k ≤ 8, -9 ≤ l ≤ 9
Broj prikupljenih refleksa	6487	5348
Broj neovisnih refleksa	1339 [$R_{\text{int}} = 0,0786, R_{\text{sigma}} = 0,0597$]	2298 [$R_{\text{int}} = 0,0576, R_{\text{sigma}} = 0,0656$]
Broj podataka/ograničenja/parametara	1339/0/66	2298/26/130
Prikladnost modela na F^2	1,054	1,117
Konačne R vrijednosti [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0392, wR_2 = 0,0981$	$R_1 = 0,0681, wR_2 = 0,1822$
Konačne R vrijednosti [svi podaci]	$R_1 = 0,0464, wR_2 = 0,1058$	$R_1 = 0,0723, wR_2 = 0,1862$
Najveći maksimum/minimum u diferentnoj mapi elektronske gustoće / $e \text{ Å}^{-3}$	0,68/-0,54	1,97/-0,87
Flackov parametar	/	0,14(11)

Tablica D28. Geometrijski podaci u kristalnoj strukturi (H3DETA)[CuCl₄]Cl.

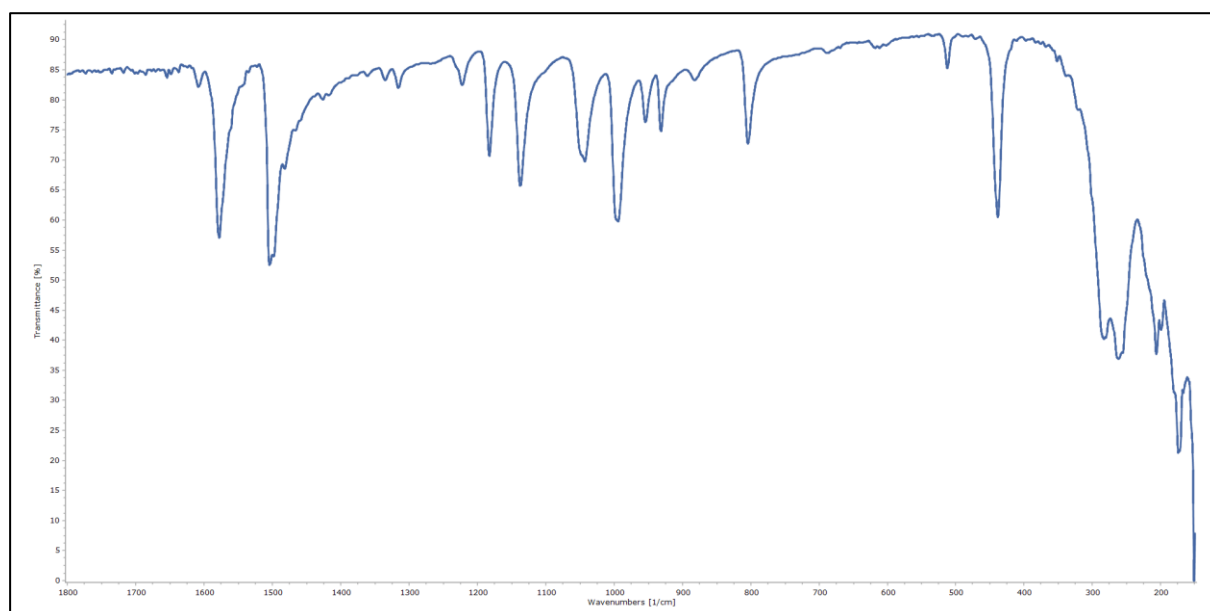
duljina veze /Å	Cu1	Cl1	2,2840(7)		
	Cu1	Cl2_c	2,3077(7)		
	Cu1	Cl2	2,3077(7)		
	Cu1	Cl1_d	2,8571(7)		
	Cu1	Cl1_b	2,8571(7)		
	Cu1	Cl1_c	2,2840(7)		
kut između veza / °	Cl1	Cu1	Cl2	90,03(3)	
	Cl1	Cu1	Cl2_c	89,97(3)	
	Cl1	Cu1	Cl1_b	91,87(2)	
	Cl1	Cu1	Cl1_d	88,13(2)	
	Cl1	Cu1	Cl1_c	180	
	Cl2	Cu1	Cl1_b	87,30(2)	
duljina veze /Å	N1	C1	1,474(4)		
	N2	C2	1,483(3)		
	N2	C2_f	1,483(3)		
	C1	C2	1,522(4)		
kut između veza / °	C2	N2	C2_f	115,3(3)	
	N1	C1	C2	111,8(2)	
	N2	C2	C1	108,0(2)	
torzijski kut / °	C2_f	N2	C2	C1	-177,8(3)
	N1	C1	C2	N2	177,5(3)

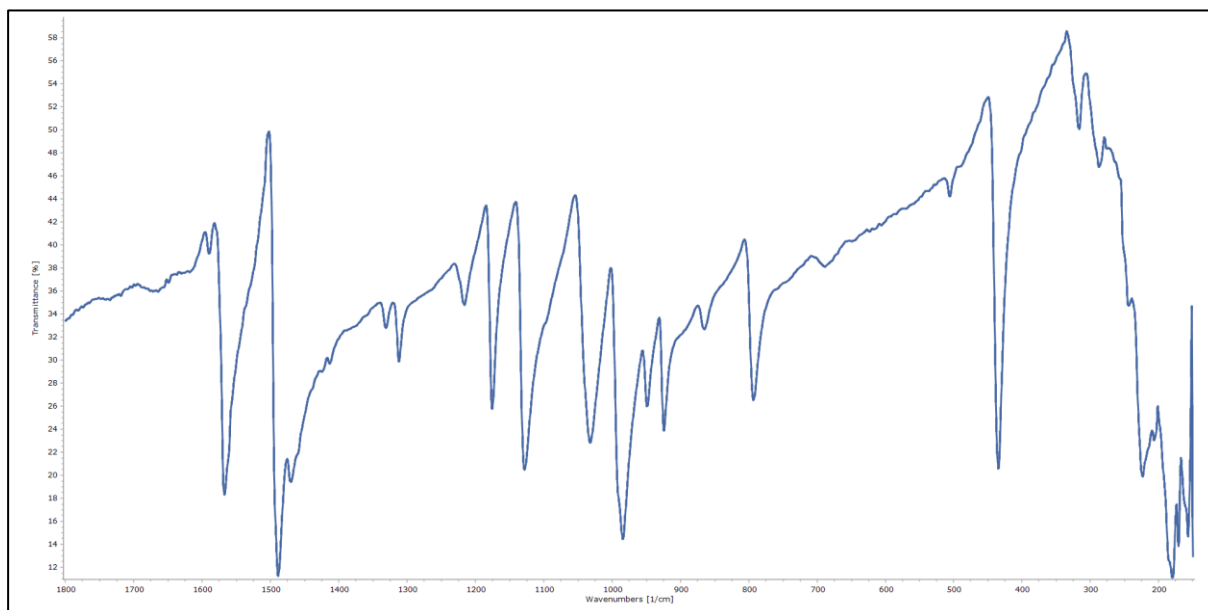
Tablica D29. Opći i kristalografski podaci za spojeve (H₃DETA)[CuBr₅] i (H₃DETA)[CuBr₅].

Spoj	(H ₃ DETA)[CuBr ₅]	(H ₃ DETA)[CuBr ₅]
Empirijska formula	C ₄ H ₁₆ Br ₅ CuN ₃	C ₅ H ₁₈ Br ₅ CuN ₃
<i>M_r</i>	569,29	583,31
Temperatura/K	169,99(10)	170,15(10)
Kristalni sustav, boja i habitus	Rompski, tamnoljubičaste pločice	Monoklinski, tamnozeleno pločice
Prostorna grupa	<i>Pnma</i>	<i>Pc</i>
<i>a</i> /Å	7,41610(10)	13,1240(2)
<i>b</i> /Å	24,1390(4)	7,73060(10)
<i>c</i> /Å	7,69770(10)	7,46850(10)
<i>α</i> /°	90	90
<i>β</i> /°	90	93,082(2)
<i>γ</i> /°	90	90
<i>V</i> /Å ³	1378,02(3)	756,631(18)
<i>Z</i>	4	2
<i>ρ</i> _{teor} /(g/cm ³)	2,744	2,56
<i>μ</i> /mm ⁻¹	18,972	17,3
<i>F</i> (000)	1060	546
Dimenzije kristala/mm ³	0,17 × 0,09 × 0,09	0,20 × 0,05 × 0,04
Zračenje	Cu Kα (λ = 1,54184)	Cu Kα (λ = 1,54184)
2θ raspon prikupljanja refleksa/°	7,324 do 155,248	6,744 do 155,564
Raspon indeksa refleksa	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -29 ≤ <i>k</i> ≤ 30, -5 ≤ <i>l</i> ≤ 9	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -8 ≤ <i>l</i> ≤ 9
Broj prikupljenih refleksa	7316	4431
Broj neovisnih refleksa	1508 [<i>R</i> _{int} = 0,0535, <i>R</i> _{sigma} = 0,0393]	4431 [sraslac, <i>R</i> _{sigma} = 0,0118]
Broj podataka/ograničenja/parametara	1508/0/66	4431/2/130
Prikladnost modela na <i>F</i> ²	1,124	1,786
Konačne <i>R</i> vrijednosti [<i>I</i> ≥ 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0449, <i>wR</i> ₂ = 0,1056	<i>R</i> ₁ = 0,1288, <i>wR</i> ₂ = 0,3411
Konačne <i>R</i> vrijednosti [svi podaci]	<i>R</i> ₁ = 0,0465, <i>wR</i> ₂ = 0,1072	<i>R</i> ₁ = 0,1291, <i>wR</i> ₂ = 0,3436
Najveći maksimum/minimum u diferentnoj mapi elektronske gustoće / e Å ⁻³	1,93/-1,95	4,08/-2,63
Flackov parameter	/	0.13(6)

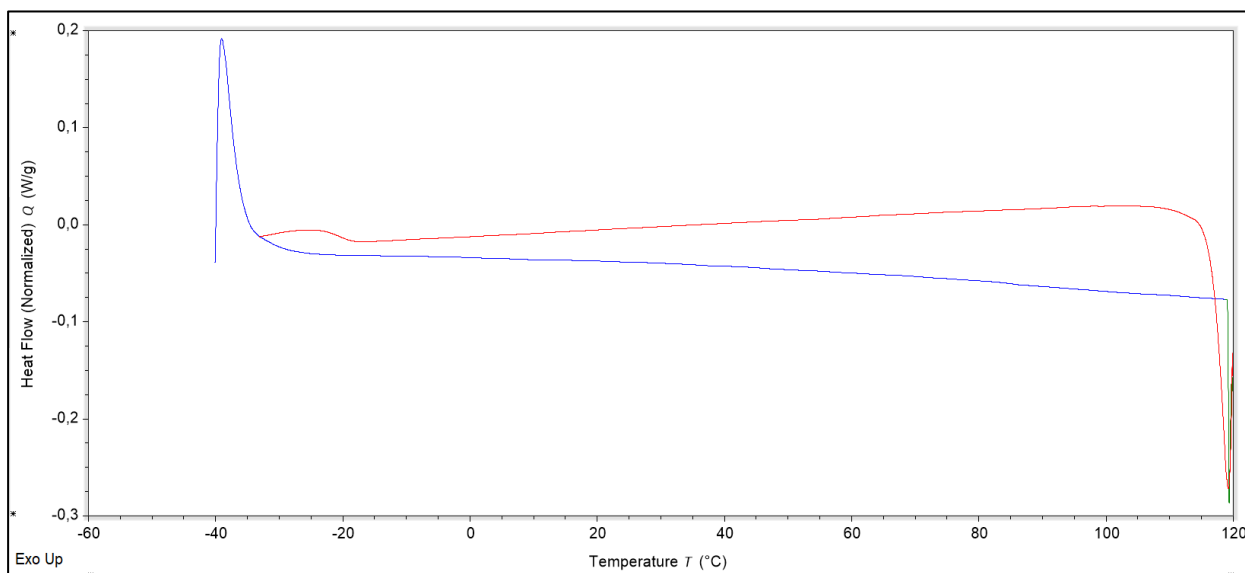
Tablica D30. Geometrijski podaci u kristalnoj strukturi (H₃DETA)[CuBr₅].

duljina veze / Å	Br1	Cu1	2,4520(5)		
	Br2	Cu1	2,4227(4)		
	Br2	Cu1_b	2,9827(4)		
kut između veza / °	Cu1	Br2	Cu1_b	162,68(2)	
	Br1	Cu1	Br1_c	180	
	Br1	Cu1	Br2	90,54(2)	
	Br1	Cu1	Br2_c	89,46(2)	
	Br1	Cu1	Br2_a	87,43(1)	
duljina veze / Å	Br1	Cu1	Br2_e	92,57(1)	
	N1	C1	1,485(6)		
	N2	C2	1,491(5)		
	N2	C2_f	1,491(5)		
kut između veza / °	C1	C2	1,530(6)		
	C2	N2	C2_f	114,4(4)	
	N1	C1	C2	111,0(3)	
torzijski kut / °	N2	C2	C1	107,9(3)	
	C2_f	N2	C2	C1	-17,5(4)
torzijski kut / °	N1	C1	C2	N2	176,7(4)

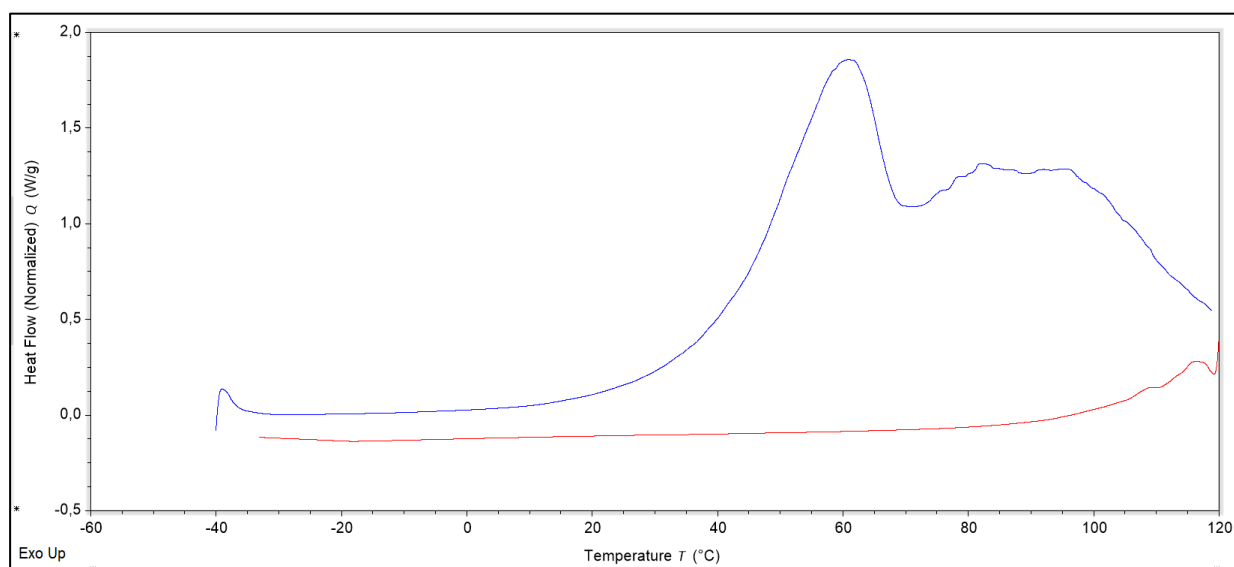
Slika D31. Far-FTIR spektar (H₃DETA)[CuCl₅].



Slika D32. Far-FTIR spektar (H₃DETA)[CuBr₅].



Slika D33. DSC krivulja spoja (H₃DETA)[CuCl₅].



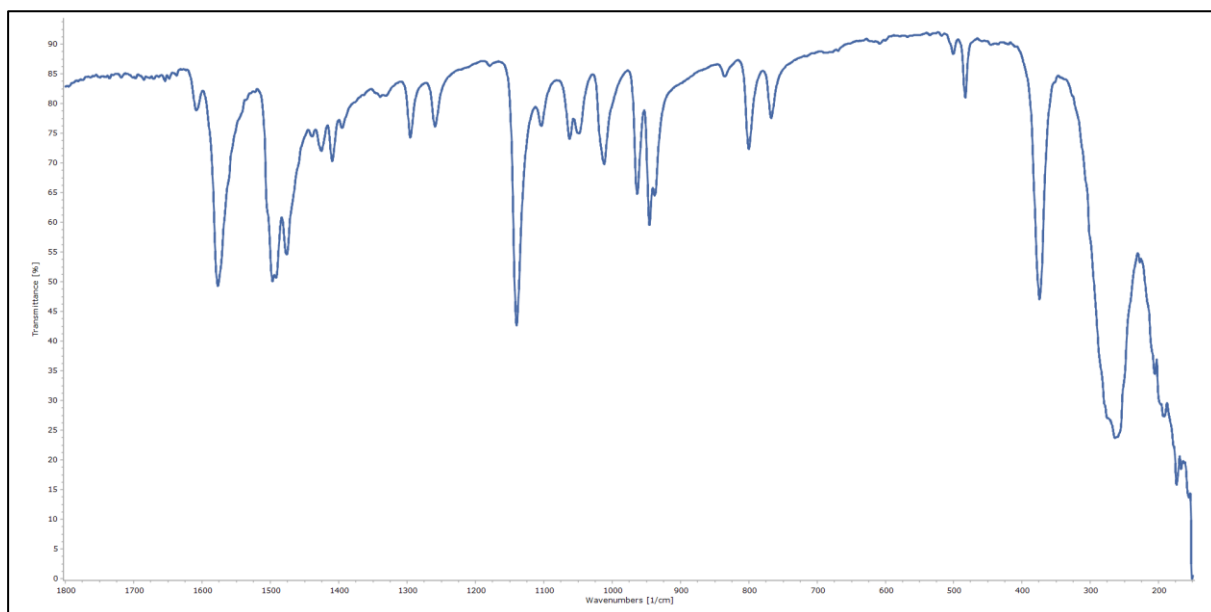
Slika D34. DSC krivulja spoja $(H_3DETA)[CuBr_5]$.

Tablica D35. Geometrijski podaci u kristalnoj strukturi (H₃N-1,3-PDA)[CuCl₅].

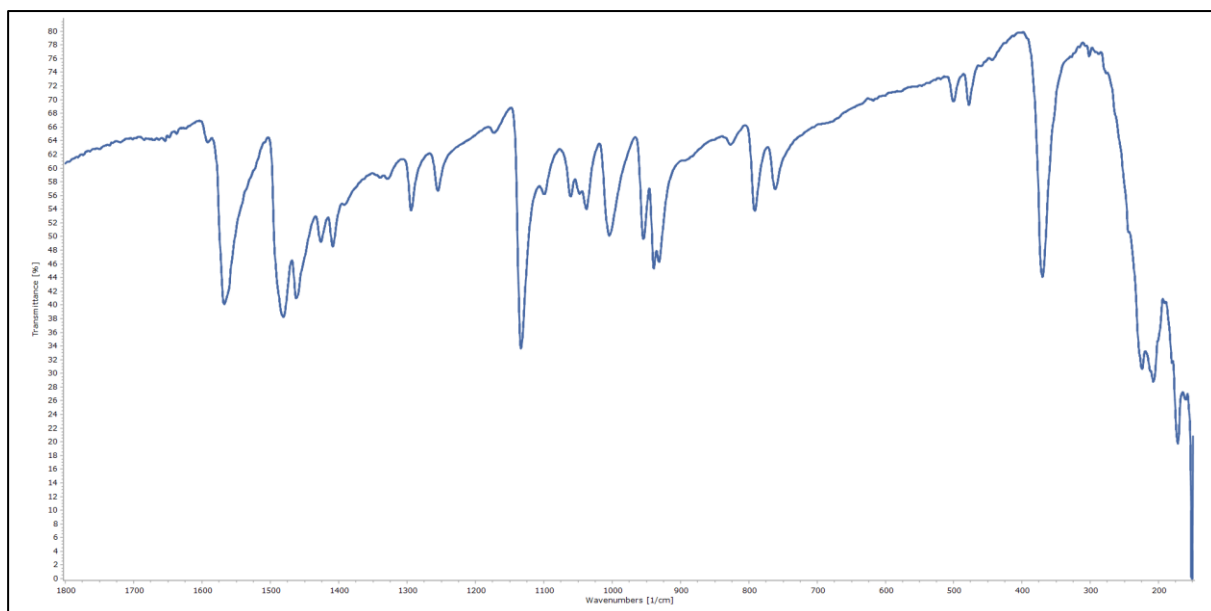
duljina veze /Å	Cu1	Cl1	2,314(6)		
	Cu1	Cl2_b	2,875(5)		
	Cu1	Cl2	2,300(5)		
	Cu1	Cl4_c	2,876(5)		
	Cu1	Cl3	2,309(6)		
	Cu1	Cl4	2,263(5)		
kut između veza / °	Cl1	Cu1	Cl2	89,6(2)	
	Cl1	Cu1	Cl2_b	87,40(18)	
	Cl1	Cu1	Cl3	179,2(2)	
	Cl1	Cu1	Cl4_c	92,27(18)	
	Cl1	Cu1	Cl4	89,98(19)	
	Cl2	Cu1	Cl3	89,65(19)	
duljina veze /Å	N1	C1	1,50(3)		
	C1	C2	1,53(3)		
	N2	C2	1,49(3)		
	C3	C4	1,49(3)		
	N2	C3	1,49(3)		
	C4	C5	1,52(3)		
	N3	C5	1,47(2)		
kut između veza / °	C2	N2	C3	112,7(16)	
	N2	C3	C4	111,5(19)	
	N1	C1	C2	113,0(18)	
	C3	C4	C5	108,1(18)	
	N2	C2	C1	110,4(16)	
	N3	C5	C4	109,7(16)	
torzijski kut / °	C3	N2	C2	C1	177,1(17)
	N2	C3	C4	C5	-176,9(17)
	C2	N2	C3	C4	177,2(17)
	C3	C4	C5	N3	179,7(17)
	N1	C1	C2	N2	-176,8(16)

Tablica D36. Geometrijski podaci u kristalnoj strukturi (H₃N-1,3-PDA)[CuBr₅].

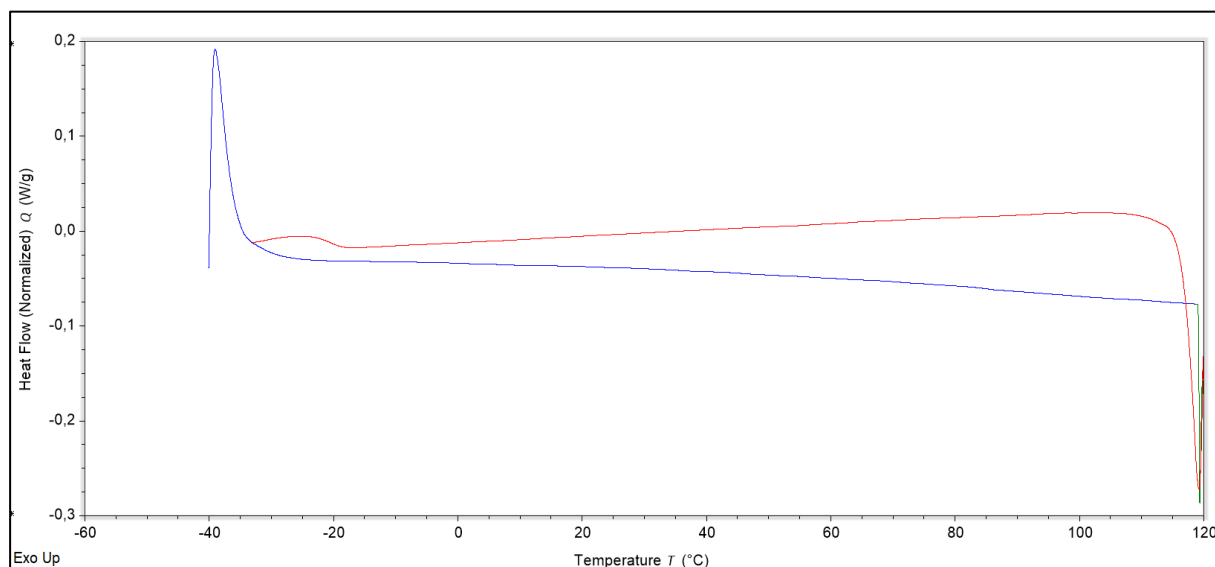
duljina veze / Å	Br1	Cu1	2,459(6)		
	Br4	Cu1	2,423(5)		
	Br2	Cu1	2,412(5)		
	Br4	Cu1_b	3,022(5)		
	Br2	Cu1_c	2,985(5)		
	Br3	Cu1	2,459(6)		
kut između veza / °	Cu1	Br2	Cu1_c	165,21(19)	
	Br1	Cu1	Br3	179,8(3)	
	Cu1	Br4	Cu1_b	164,65(19)	
	Br1	Cu1	Br4	90,42(19)	
	Br1	Cu1	Br2	89,97(19)	
	Br1	Cu1	Br4_a	92,74(17)	
duljina veze / Å	N3	C5	1,43(5)		
	N1	C1	1,48(4)		
	C1	C2	1,50(4)		
	N2	C3	1,46(4)		
	C2	C3	1,50(4)		
	N2	C4	1,47(4)		
	C4	C5	1,58(5)		
kut između veza / °	C3	N2	C4	111(2)	
	N2	C3	C2	111(2)	
	N1	C1	C2	112(3)	
	N2	C4	C5	110(2)	
	C1	C2	C3	111(3)	
	N3	C5	C4	113(3)	
torzijski kut / °	C4	N2	C3	C2	177(3)
	C1	C2	C3	N2	-178(3)
	C3	N2	C4	C5	180(2)
	N2	C4	C5	N3	-175(3)
	N1	C1	C2	C3	179(3)



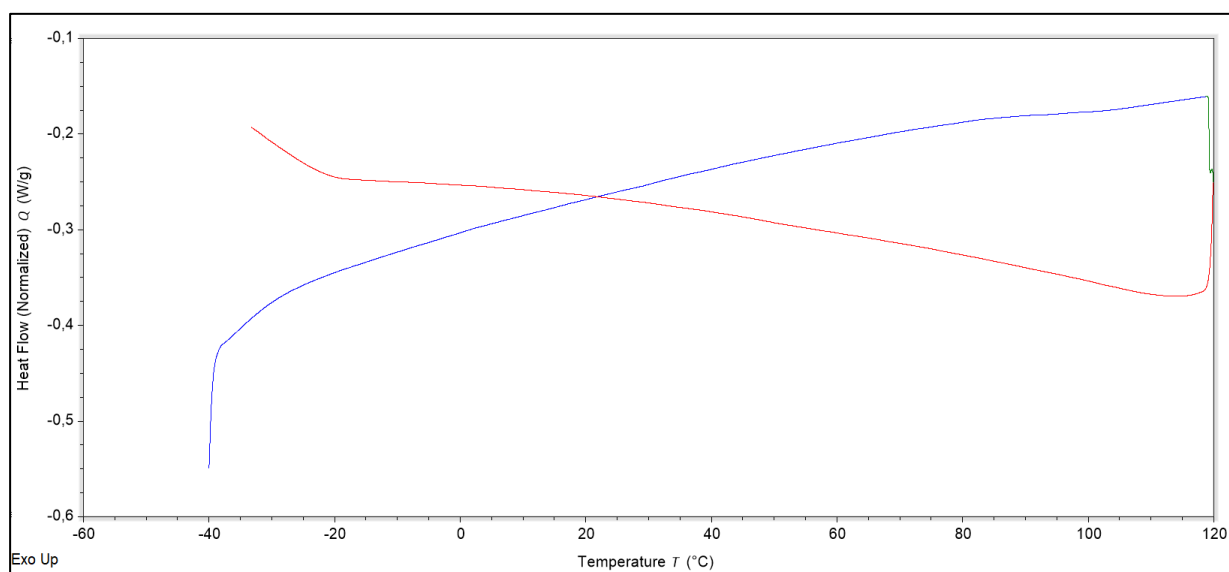
Slika D37. Far-FTIR spektar $(\text{H}_3\text{N-1,3-PDA})[\text{CuCl}_5]$.



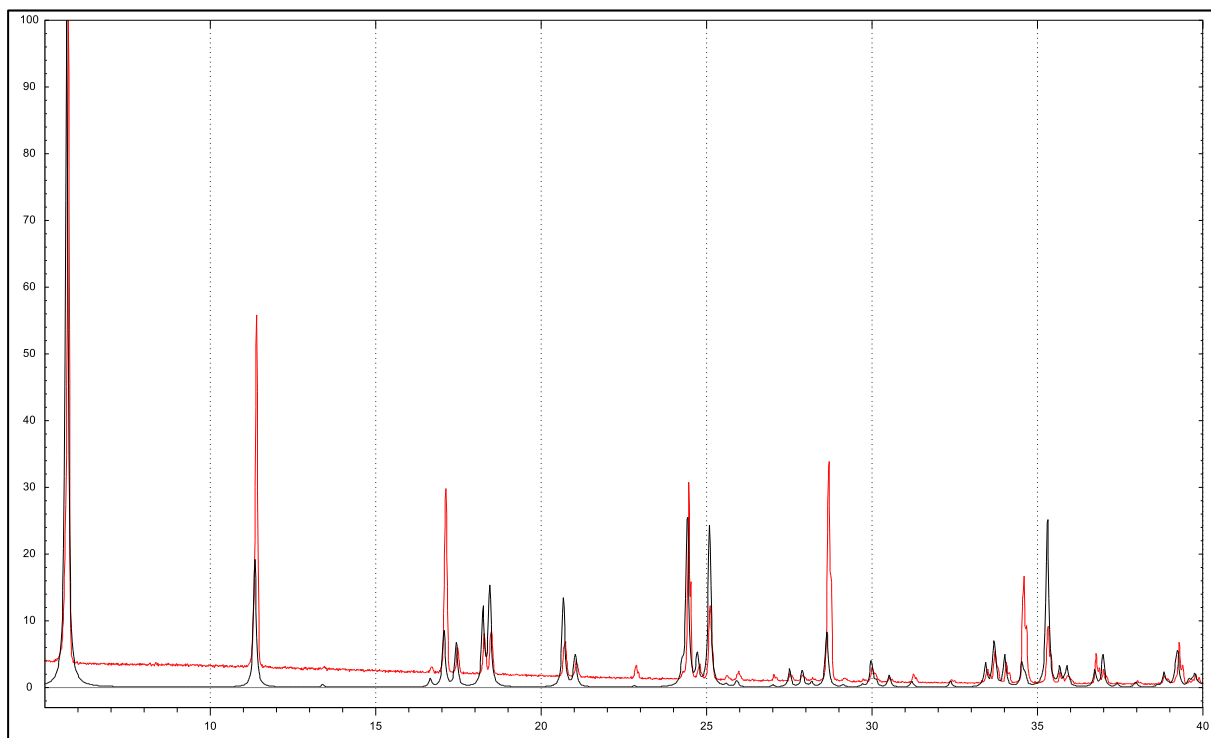
Slika D38. Far-FTIR spektar $(\text{H}_3\text{N-1,3-PDA})[\text{CuBr}_5]$.



Slika D39. DSC krivulja spoja $(H_3N-1,3-PDA)[CuCl_5]$.



Slika D40. DSC krivulja spoja $(H_3N-1,3-PDA)[CuBr_5]$.



Slika D41. Usporedba difraktograma praha pripravljenog spoja $(\text{H}_4\text{TETA})[\text{CuCl}_6]$ (crvene boje) sa simuliranim difraktogramom praha poznatog spoja ref. koda **FOMFUI01** (crne boje).

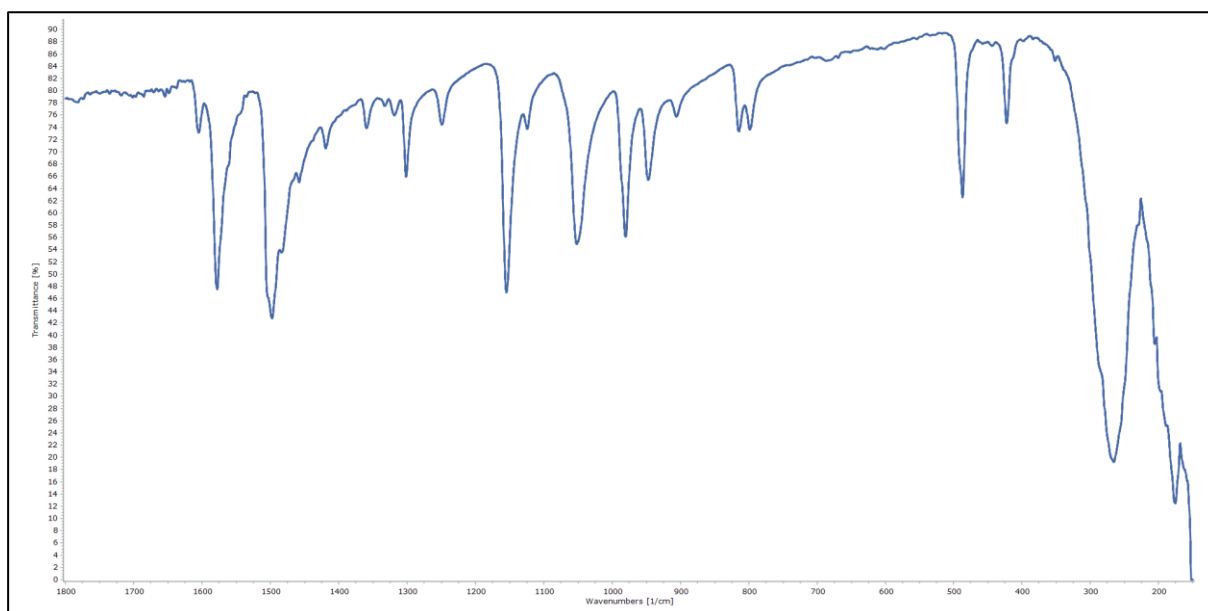
Tablica 42. Opći i kristalografski podaci za spojeve (H₄PEEA)[CuBr₆]·H₂O.

Spoj	(H ₄ PEEA)[CuBr ₄]Br ₂ ·H ₂ O
Empirijska formula	C ₈ H ₂₆ Br ₆ CuN ₄ O
M_r	737,33
Temperatura/K	169,99(10)
Kristalni sustav, boja i habitus	Rompski, tamnozeleno pločice
Prostorna grupa	$P2_12_12_1$
$a/\text{Å}$	6,5529(2)
$b/\text{Å}$	11,1036(5)
$c/\text{Å}$	27,8203(10)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{Å}^3$	2024,23(13)
Z	4
$\rho_{\text{teor}}/(\text{g}/\text{cm}^3)$	2,419
μ/mm^{-1}	12,923
$F(000)$	1396
Dimenzije kristala/ mm^3	0,1 × 0,05 × ,.03
Zračenje	Mo K α ($\lambda = 0.71073$)
2θ raspon prikupljanja refleksa/ $^\circ$	5,724 to 67,242
Raspon indeksa refleksa	-9 ≤ h ≤ 9, -16 ≤ k ≤ 15, -39 ≤ l ≤ 41
Broj prikupljenih refleksa	20905
Broj neovisnih refleksa	7062 [$R_{\text{int}} = 0,0746$, $R_{\text{sigma}} = 0,0864$]
Broj podataka/ograničenja/parametara	7062/0/185
Prikladnost modela na F^2	1,08
Konačne R vrijednosti [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0580$, $wR_2 = 0,1431$
Konačne R vrijednosti [svi podaci]	$R_1 = 0,0810$, $wR_2 = 0,1526$
Najveći maksimum/minimum u diferentnoj mapi elektronske gustoće / e Å^{-3}	1,77/-1,14
Flackov parameter	-0,001(19)

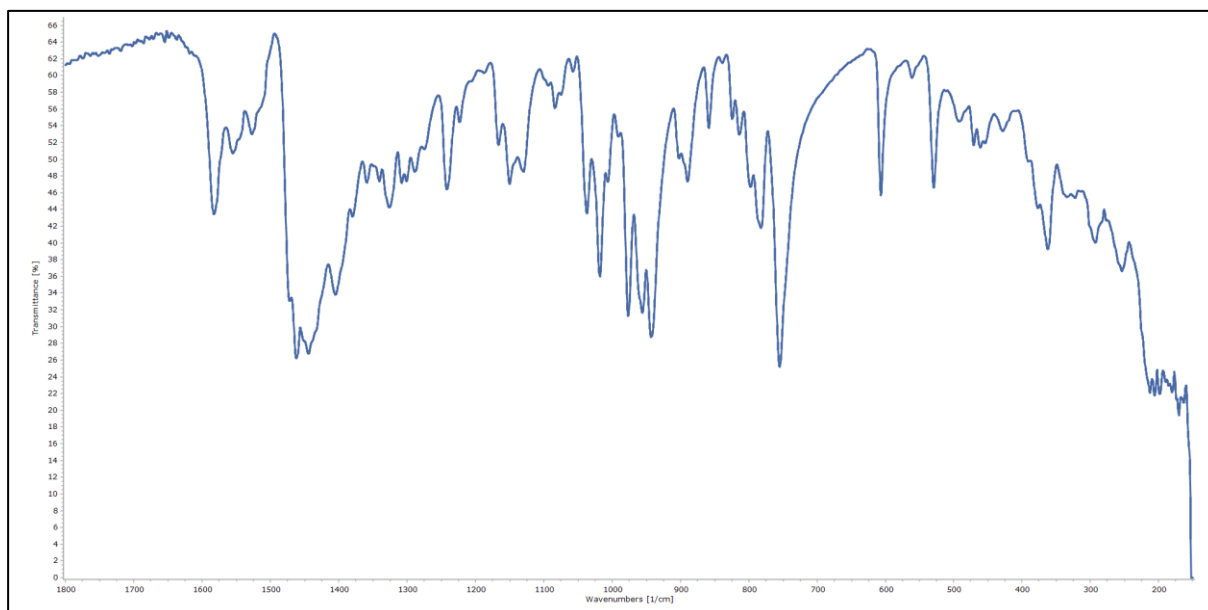
Tablica D43. Geometrijski podaci o kristalnoj strukturi (H₄PEEA)[CuBr₆]·H₂O

Br1	Cu1	2,3739(16)		
Br2	Cu1	2,3548(16)		
Br4	Cu1	2,3804(16)		
Br3	Cu1	2,4074(16)		
N2	C5	1,521(13)		
N2	C2	1,498(12)		
N2	C4	1,504(16)		
N4	C8	1,501(11)		
N3	C7	1,479(14)		
N3	C6	1,505(14)		
N1	C1	1,452(15)		
N1	C3	1,569(19)		
C8	C7	1,494(14)		
C5	C6	1,512(14)		
C1	C2	1,495(15)		
C3	C4	1,52(2)		
Br1	Cu1	Br4	100,82(6)	
Br1	Cu1	Br3	128,43(7)	
Br2	Cu1	Br1	101,81(6)	
Br2	Cu1	Br4	125,57(7)	
Br2	Cu1	Br3	101,63(6)	
Br4	Cu1	Br3	101,63(6)	
C2	N2	C5	111,8(8)	
C2	N2	C4	105,9(9)	
C4	N2	C5	110,9(9)	
C7	N3	C6	113,9(8)	
C1	N1	C3	108,5(9)	
C7	C8	N4	114,0(8)	
N3	C7	C8	115,5(8)	
C6	C5	N2	108,5(8)	
N1	C1	C2	112,2(10)	
C1	C2	N2	111,4(8)	
N3	C6	C5	110,4(8)	
C4	C3	N1	111,0(12)	
N2	C4	C3	107,1(11)	
N2	C5	C6	N3	-174,9(8)
N4	C8	C7	N3	-72,8(12)
N1	C1	C2	N2	-60,5(12)
N1	C3	C4	N2	62,0(15)
C7	N3	C6	C5	61,5(11)
C5	N2	C2	C1	-174,6(9)

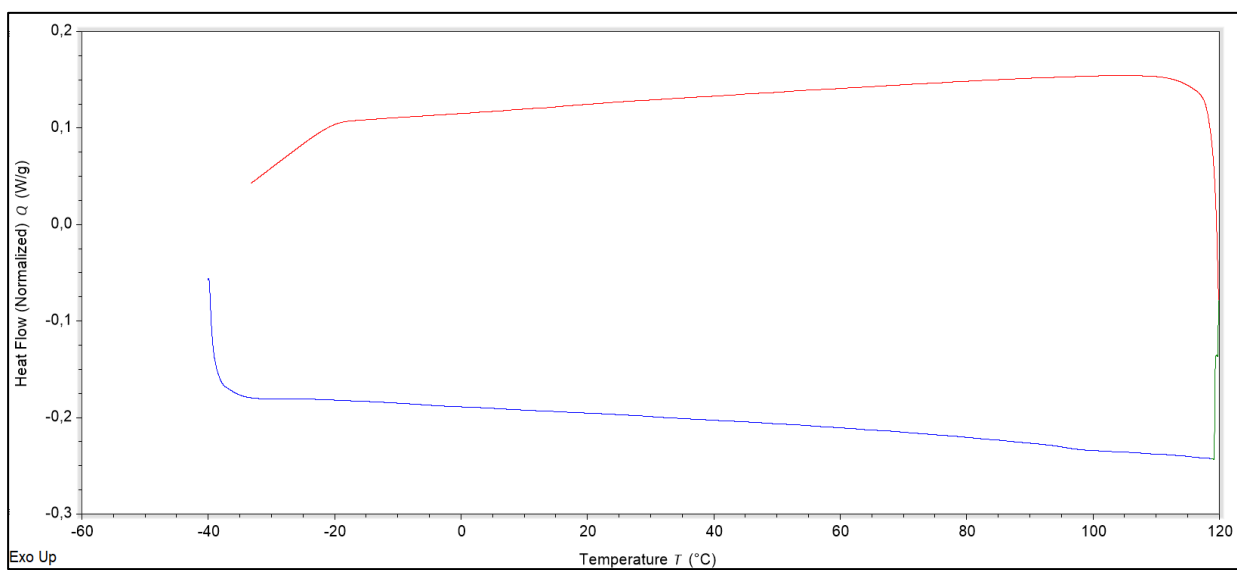
C5	N2	C4	C3	173,8(11)
C1	N1	C3	C4	-55,4(14)
C2	N2	C5	C6	158,9(9)
C2	N2	C4	C3	-64,7(13)
C6	N3	C7	C8	175,5(8)
C3	N1	C1	C2	53,10(12)
C4	N2	C5	C6	-83,1(11)
C4	N2	C2	C1	64,4(12)



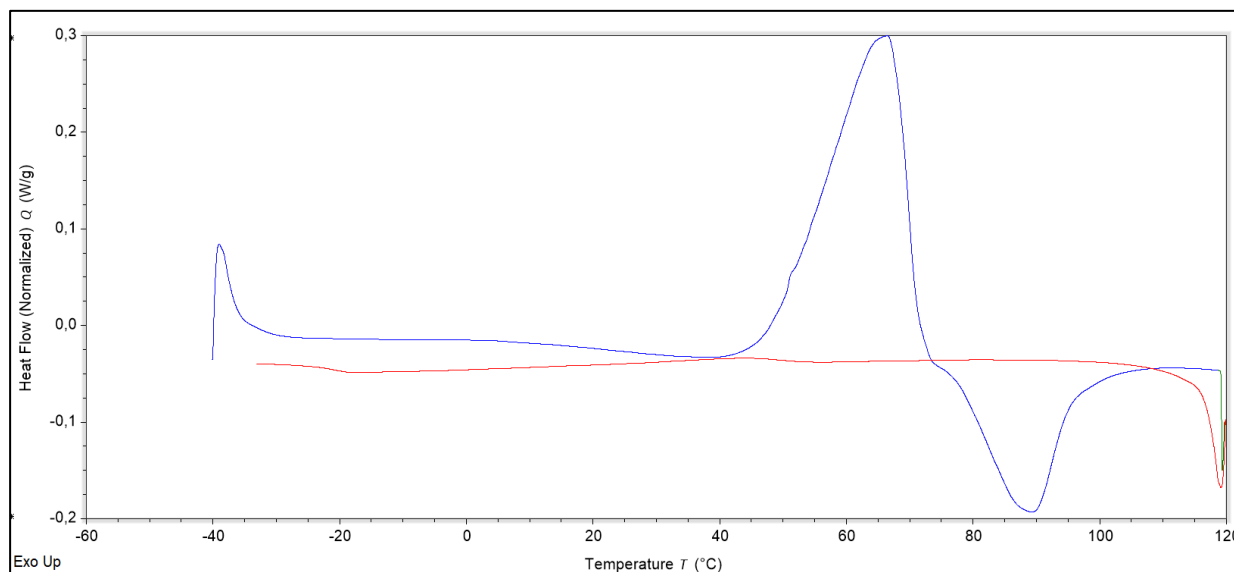
Slika D44. Far-FTIR spektar $(H_4PEEA)[CuCl_6]$.



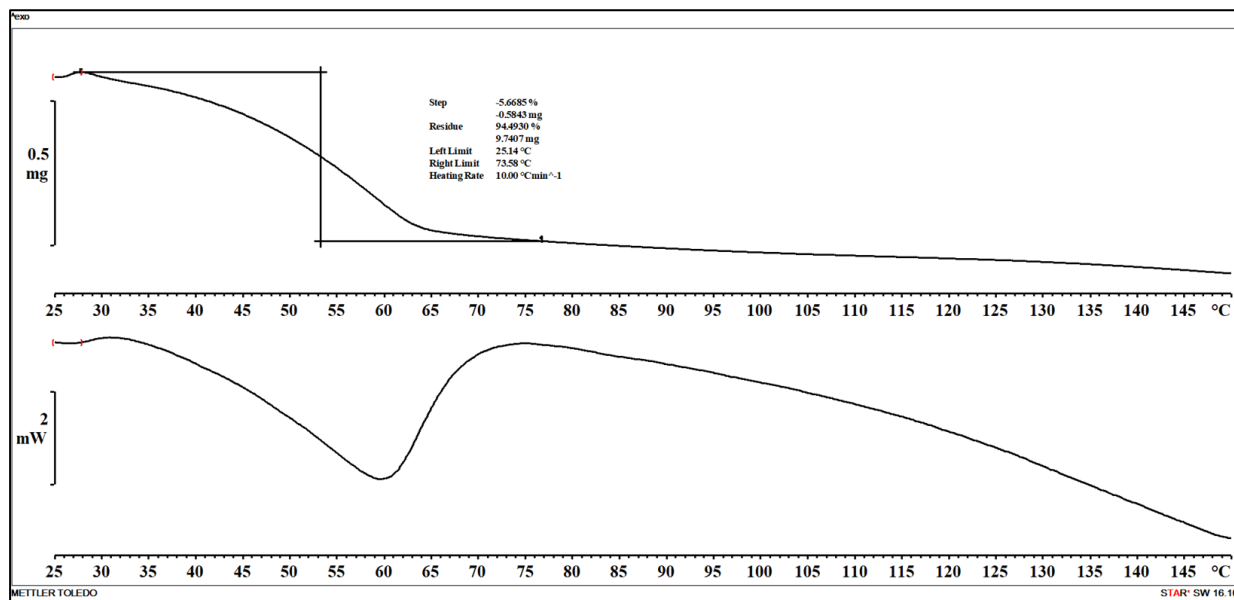
Slika D45. Far-IR spektar $(\text{H}_4\text{PEEA})[\text{CuBr}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$.



Slika D46. DSC krivulja spoja $(\text{H}_4\text{TETA})[\text{CuCl}_6]$.



Slika D47. DSC krivulja spoja $(\text{H}_4\text{PEEA})[\text{CuBr}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$.



Slika D48. TG krivulja spoja $(\text{H}_4\text{PEEA})[\text{CuBr}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Petra Klarić

Datum rođenja: 29. listopada 1997.

Mjesto rođenja: Grad Zagreb

Obrazovanje

2004. – 2012. Osnovna škola Tituša Brezovačkog, Zagreb

2012. - 2016 Prirodoslovna škola Vladimira Preloga, Zagreb

2016. - 2020. Preddiplomski sveučilišni studij Kemija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2018. Otvoreni dan kemijskog odsjeka na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu