

# Sinteza i karakterizacija $\beta$ -diketonatnih koordinacijskih spojeva bakra(II) i nikla(II) s amidnim derivatima piridina

---

Lujanac, Martina

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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:217:127981>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-19**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Martina Lujanac

**Sinteza i karakterizacija  $\beta$ -diketonatnih  
koordinacijskih spojeva bakra(II) i nikla(II) s  
amidnim derivatima piridina**

**Diplomski rad**

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre kemije

Zagreb, 2019.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Željke Soldin i neposrednim voditeljstvom Mateje Pisačić, mag. chem.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom *Engineering crystalline materials using metal complexes and non-covalent interactions* [UIP-11-2013-1809].

## Zahvale

*Hvala mojim roditeljima na pruženoj podršci i razumijevanju usprkos svemu što je bilo i bit će. Svatko od vas pomogao mi je na jedinstven način da dođem do ovoga što danas imam.*

*Veliko hvala mojoj mentorici, profesorici Soldin, koja mi je darovala svoje vrijeme, strpljenje i razumijevanje tijekom izrade i pisanja diplomskog rada. Hvala na uloženom trudu i velikoj pomoći te prenesenom znanju. Stvorili ste ugodnu i prijateljsku atmosferu koja me je dodatno motivirala i uljepšala završetak studija. Izvrsna ste mentorica.*

*Hvala mojoj sestri koja je uvijek našla strpljenja i razumijevanja za svoje moje neodlučnosti, nesigurnosti i nemire. Koliko god različite, toliko opet iste. Znam da ti idem na živce kao i Buba, ali šta bi ti bez nas.*

*Hvala Amandi koja uvijek nađe pravu riječ u pravo vrijeme. Lijepo je znati da imam nekoga poput tebe i da mogu na tebe računati čak i kad nisi tu. Hrpa je još toga za što riječi nisu dovoljne. Ti i ostatak obitelji Posavec imate posebno mjesto u mom srcu.*

*Hvala kemičarkama na divnim uspomnama s putovanja i zajedničkih druženja. Smijeha s vama nikad ne manjka. Martini s kojom sam prošla toliko toga skupa, od muka oko ispita i zajedničkog učenja, do ugodnih druženja i dugih razgovora. Svega je tu još za nabrojati, znaš i sama uostalom. Sve je bilo lakše i ljepše dok smo to odradile skupa. Karli koja je jedno veliko sunce. Pozitiva kojom zračiš je zarazna. Druženja i razgovora s tobom nikad dosta. Uvijek tu i uvijek spremna pomoći. Snježani, najboljoj organizatorici koju poznajem. Tvoj smisao za humor je topčina. Uvijek je lijepo i zabavno u tvome društvu.*

*Hvala Riji za sve one duge kave i razgovore, pretresanje svih mogućih tema satima i satima. Lijepo je imati prijateljicu poput tebe. Još samo da prestaneš stalno kasniti na svaki dogovor :P*

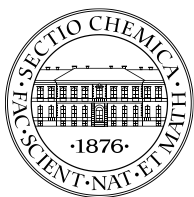
*Hvala i ostatku moje obitelji koji su uvijek vjerovali u mene i podržavali me na mom putu. Posebno hvala tetki Miri koja je uvijek nesebično dala sve od sebe i pomogla kada je najviše trebalo.*

Martina

## Sadržaj

<b>SAŽETAK</b> .....	<b>V</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>VI</b>
<b>§ 1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED</b> .....	<b>2</b>
2.1. Metalni kompleksi s $\beta$ -diketonatnatnim ligandima .....	2
2.2. Amidni derivati piridina kao ligandi .....	10
2.3. Identifikacijske metode .....	13
2.4. Metode sinteze .....	19
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>20</b>
3.1. Polazni materijali .....	20
3.2. Sinteza polaznih spojeva .....	21
3.3. Sinteza amidnih kompleksa bakrovih(II) i niklovih(II) $\beta$ -diketonata .....	25
3.4. Kristalizacijski pokusi .....	30
3.5. Instrumentne metode .....	33
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	<b>34</b>
4.1. Sinteza amidnih liganada L1 i L2 .....	34
4.2. Sinteza amidnih kompleksa niklovih(II) i bakrovih(II) $\beta$ -diketonata .....	35
4.3. Termogravimetrijska analiza .....	37
4.4. Rentgenska strukturna analiza .....	40
4.5. Infracrvena spektroskopija .....	43
<b>§ 5. ZAKLJUČAK</b> .....	<b>45</b>
<b>§ 6. LITERATURNI IZVORI</b> .....	<b>47</b>
<b>§ 7. DODATAK</b> .....	<b>VII</b>
7.1. TGA krivulje .....	vii
7.2. IR spektri .....	xiv
<b>§ 8. ŽIVOTOPIS</b> .....	<b>XIX</b>





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

Diplomski rad

## SAŽETAK

### SINTEZA I KARAKTERIZACIJA $\beta$ -DIKETONATNIH KOORDINACIJSKIH SPOJEVA BAKRA(II) I NIKLA(II) S AMIDNIM DERIVATIMA PIRIDINA

Martina Lujanac

Istražene su reakcije i ispitani su uvjeti pripreve novih kompleksnih spojeva niklovih(II) i bakrovih(II)  $\beta$ -diketonata s amidnim derivatima piridina (L1 i L2). Pripravljene su sljedeći spojevi [Ni(acac)<sub>2</sub>L1]·CH<sub>3</sub>OH (**1**), [Ni(acac)<sub>2</sub>L2]·CH<sub>3</sub>OH (**2**), [Ni(hfa)<sub>2</sub>L1]·CH<sub>3</sub>OH (**3**), [Ni(hfa)<sub>2</sub>L2]·CH<sub>3</sub>OH (**4**), [Cu(hfa)<sub>2</sub>L1]·CH<sub>3</sub>OH (**5**), [Cu(hfa)<sub>2</sub>L2]·CH<sub>3</sub>OH (**6**), [Ni(fta)<sub>2</sub>L1]·2CH<sub>3</sub>OH (**7**), [Ni(fta)<sub>2</sub>L2]·2CH<sub>3</sub>OH (**8**), [Cu(fta)<sub>2</sub>L1]·2CH<sub>3</sub>OH (**9**), [Cu(fta)<sub>2</sub>L2]·2CH<sub>3</sub>OH (**10**), [Cu(fta)<sub>2</sub>L1]·CH<sub>3</sub>OH (**11**) i [Cu(fta)<sub>2</sub>L2]·CH<sub>3</sub>OH (**12**). Spojevi su okarakterizirani kemijskom analizom, termogravimetrijskom analizom i infracrvenom spektroskopijom. Spojevima **9** i **10** je rentgenskom strukturnom analizom određena molekulska i kristalna struktura. Premošćujućim vezanjem amidnih liganada L1 i L2 na metalne centre nastaju 1D koordinacijski polimeri. Polimerni lanci se vodikovim vezama između amidnih liganda i molekula metanola slažu u supramolekulsku strukturu.

48+XIX stranica, 46 slika, 10 tablica, 32 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi: amidni derivati piridina, bakar(II),  $\beta$ -diketonati, IR spektroskopija, koordinacijski polimeri, nikal(II), termogravimetrijska analiza

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Željka Soldin  
Neposredni voditelj: Mateja Pisačić, mag. chem.

Ocjenitelji:

1. Izv. prof. dr. sc. Željka Soldin
  2. Izv. prof. dr. sc. Sanda Rončević.
  3. Doc. dr. sc. Morana Dulić.
- Zamjena: Prof. dr. sc. Biserka Prugovečki

Datum diplomskog ispita: 21. veljače 2019.







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

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COPPER(II) AND NICKEL(II) $\beta$ -DIKETONES WITH PYRIDINE-BASED AMIDES

Martina Lujanac

The reaction conditions of nickel(II) and copper(II)  $\beta$ -diketonates with pyridine-based amides (L1 i L2) were investigated. The following complexes were prepared: [Ni(acac)<sub>2</sub>L1]·CH<sub>3</sub>OH (**1**), [Ni(acac)<sub>2</sub>L2]·CH<sub>3</sub>OH (**2**), [Ni(hfa)<sub>2</sub>L1]·CH<sub>3</sub>OH (**3**), [Ni(hfa)<sub>2</sub>L2]·CH<sub>3</sub>OH (**4**), [Cu(hfa)<sub>2</sub>L1]·CH<sub>3</sub>OH (**5**), [Cu(hfa)<sub>2</sub>L2]·CH<sub>3</sub>OH (**6**), [Ni(fta)<sub>2</sub>L1]·2CH<sub>3</sub>OH (**7**), [Ni(fta)<sub>2</sub>L2]·2CH<sub>3</sub>OH (**8**), [Cu(fta)<sub>2</sub>L1]·2CH<sub>3</sub>OH (**9**), [Cu(fta)<sub>2</sub>L2]·2 CH<sub>3</sub>OH (**10**), [Cu(fta)<sub>2</sub>L1]·CH<sub>3</sub>OH (**11**) i [Cu(fta)<sub>2</sub>L2]·CH<sub>3</sub>OH (**12**). Compounds were characterized by chemical analysis, thermogravimetric analysis and infrared spectroscopy. Compounds **9** and **10** were structurally characterized by single crystal X-ray diffraction method which revealed that the amide ligands bridges two metal centers thus forming 1D metal-containing polymeric chains. The polymeric chains are assembled into supramolecular architectures *via* hydrogen-bonding interaction employing amide groups of ligands L1 or L2 and methanole molecules.

(48+XIX pages, 46 figures, 10 tables, 32 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:  $\beta$ -diketonates, coordination polymers, copper(II), IR spectroscopy, nickel(II), pyridine-based amides, thermogravimetric analysis

Mentor: Dr. Željka Soldin, Associate Professor

Assistant mentor: Mateja Pisačić, mag. chem.

Reviewers:

1. Dr. Željka Soldin, Associate Professor
  2. Dr. Sanda Rončević, Associate Professor
  3. Dr. Morana Dulić, Assistant Professor
- Substitute: Dr. Biserka Prugovečki, Professor

Date of exam: February 21<sup>st</sup>, 2019

## § 1. UVOD

Načini supramolekulskog udruživanja predstavljaju jedan od glavnih izazova kristalnog inženjeringa.<sup>1</sup> Utjecaj nekovalentnih interakcija, posebice vodikovih veza, na nastajanje supramolekulskih struktura organskih molekula dobro je istražen, dok su istraživanja supramolekulskih struktura koordinacijskih spojeva znatno manje zastupljena. Jaka usmjerenost, dovoljna jačina i selektivnost interakcija poput vodikovih veza koristi se kao alat u sintezi supramolekulskih struktura ciljanih svojstava. U okviru ovog diplomskog rada ispitana je mogućnost sinteze koordinacijskih spojeva bakra(II) i nikla(II) kontroliranjem i molekulske geometrije i supramolekulskog povezivanja. Dobar izbor liganada za definiranje molekulske geometrije predstavljaju  $\beta$ -diketonatni ligandi poput pentan-2,4-diona (acetilacetona) i njegovih fluoro derivata. Kelatnim vezanjem dvaju  $\beta$ -diketonatnih aniona neutralizira se pozitivni naboj metalnog kationa te tako nastaje neutralni metalni gradbeni blok.<sup>2</sup> Na 5. i 6. koordinacijsko mjesto je tada moguće vezati neutralne amidopiridinske ligande te ispitati mogućnosti za supramolekulsko povezivanje preko dobro poznatih i robusnih amidnih sintona.<sup>3</sup> Zamjenom  $-\text{CH}_3$  skupine iz najjednostavnijeg  $\beta$ -diketona, pentan-2,4-diona (acetilacetona) s  $-\text{CF}_3$  skupinama moguće je utjecati na elektronska i sterička svojstva liganda. Elektron odvlačeće  $-\text{CF}_3$  skupine smanjuju elektronsku gustoću na kisikovim atomima  $\beta$ -diketonatnih liganda i time povećavaju Lewisovu kiselost metalnog  $\beta$ -diketonata što olakšava vezanje neutralnih amidnih liganada.

Istraženi su optimalni uvjeti pripreve  $\beta$ -diketonatnih kompleksa bakra(II) i nikla(II) s amidnim ligandima koji su pripremljeni iz reakcija pikolilamina s anhidridima etanske i propionske kiseline. Za pripravu kompleksnih spojeva korištene su različite sintetske tehnike kao što su klasične metode sinteze te solvotermalni i mehanokemijski postupci. Eksperimentalnom dijelu diplomskog rada prethodilo je detaljno pretraživanje literaturnih baza podataka radi što kvalitetnije interpretacije dobivenih rezultata. Novi koordinacijski spojevi su okarakterizirani pomoću kemijske analize, IR spektroskopijom, difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku te metodama termičke analize (TGA/DTA/DSC). Spojevima za koje su pripremljeni jedinični kristal zadovoljavajuće kvalitete metodama rentgenske strukturne analize je određena kristalna i molekulska struktura.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

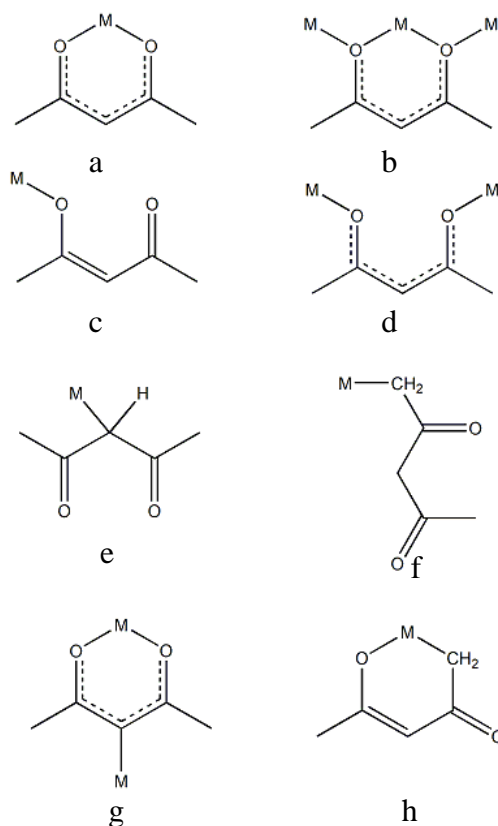
### 2.1. Metalni kompleksi s $\beta$ -diketonatnatnim ligandima

Pentan-2,4-dion (acetilaceton, acacH) najjednostavniji je  $\beta$ -diketonatni ligand te se javlja u dva tautomerna oblika (slika 1). Tautomerija je reverzibilna reakcija premještanja atoma ili skupine atoma unutar molekule uz kidanje veza i stvaranje novih.<sup>4</sup> Keto-enolna tautomerija najčešći je oblik tautomerije koji se javlja kod organskih spojeva te je karakteristična za acetilaceton i ostale  $\beta$ -diketone. Keto i enolni oblici ovakvih molekula se nalaze u ravnoteži u kojoj je obično zastupljeniji keto tautomer.



Slika 1. Keto-enolna tautomerija kod acetilacetona

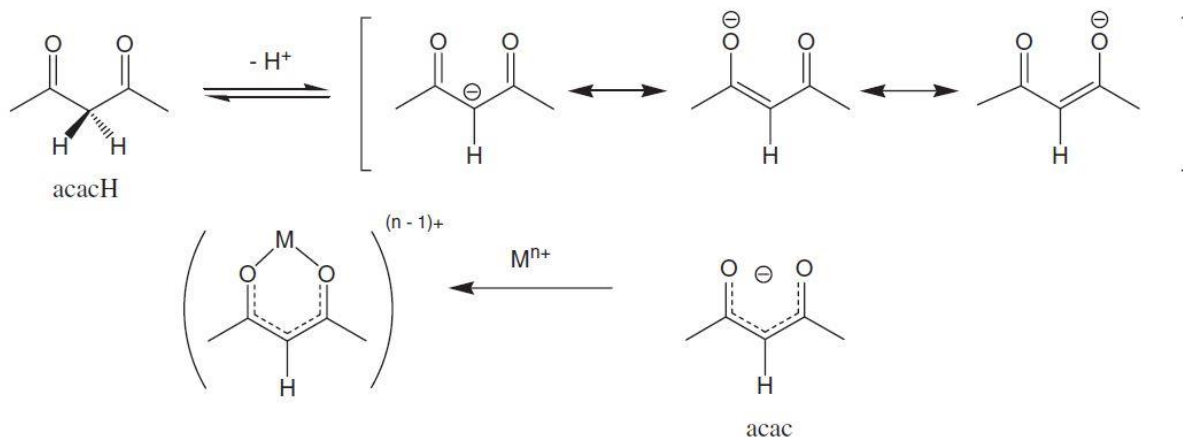
U blago lužnatim uvjetima dolazi do deprotoniranja acetilacetona te nastaje mono nabijeni acetilacetonatni anion. Dobiveni anion ima izraženu tendenciju kompleksiranja velikog broja metalnih iona pri čemu najčešće nastaje vrlo stabilni šesteročlani kelatni prsten. Vrlo slično se ponašaju i drugi kompleksniji  $\beta$ -diketonatni derivati.<sup>5</sup> Prema načinu vezanja liganda na metalni ion ovakvi se kompleksi mogu podijeliti u tri skupine. Prvu skupinu čine kompleksni spojevi u kojima se  $\beta$ -diketonatni ligand veže na metalni ion isključivo preko karbonilnih kisikovih atoma i to monodentatno preko jednog odnosno didentatno preko dva kisikova atoma (slika 2a-d). Ovako nastaju monomerni (slika 2c) ili prenosnim vezanjem liganada dimerni odnosno polimerni kompleksi (slika 2a, 2b, 2d) u kojima  $\beta$ -diketonatni ligand premošćuje dva ili više metalnih centara. U drugu skupinu mogu se svrstati spojevi u kojima je opaženo vezanje liganda na metalni ion preko središnjeg ili terminalnog ugljikovog atoma (slika 2e, 2f). U treću skupinu spadaju kompleksi u kojima se  $\beta$ -diketonatni ligand veže i preko karbonilnog kisikovog i preko ugljikovog atoma (slika 2g,2h).<sup>6,7</sup>



Slika 2. Različiti načini vezanja acetilacetonatnog liganda na metalni centar

Acetilacetonatni ion ima svoju široku primjenu kao kelatni ligand u kemiji koordinacijskih spojeva zbog činjenice da daje vrlo stabilne komplekse. Stabilnost takvih spojeva proizlazi iz rezonancijski stabiliziranog iona. Rezonancijske strukture acetilacetonatnog iona te nastajanje stabilnog šesteročlanog prstena prikazano je na slici 3. Zbog velike stabilnosti acetilacetonatni kompleksi su često komercijalno dostupni te se koriste kao katalitički prekursori, zatim u organometalnoj kemiji kao reaktanti za sintezu heteronuklearnih kompleksa. Zbog činjenice da lako isparavaju, koriste se u kemiji materijala za taloženje kemijskih para koje nastaju kod tankih filmova metala i metalnih oksida. Acetilacetonatni kompleksi pokazali su se korisni i kao alat za određivanje metalnih ionskih radijusa iz duljina M–O veza dobivenih rendgenskom strukturnom analizom. Acetilacetonatni ligand ( $\text{acac}^-$ ) se uvelike koristi za dizajn i konstrukciju metaloorganskih mreža, kao prekursor u sintezi metalnih koordinacijskih klastera sa

zanimljivim magnetskim svojstvima. Metalni acetilacetoni se koriste kao koordinacijski sintoni za izgradnju proširenih supramolekulskih struktura.<sup>8</sup>

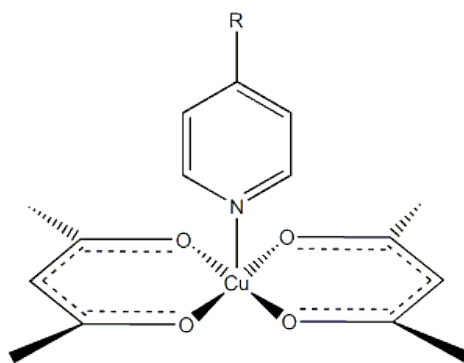


Slika 3. Shematski prikaz nastajanja stabilnog šestoročlanog prstena kompleksiranjem metalnog iona rezonancijski stabiliziranim acetilacetatnim ionom. Slika preuzeta.<sup>5</sup>

Na  $\beta$ -diketonatne metalne komplekse često se vežu molekule vode i to u pravilu onda kada je koordinacijski broj metalnog iona veći od 4. Molekule vode mogu se zamijeniti s različitim bazama, primjerice s amonijakom, pridinom i njegovim derivatima, imidazolom i sl. dajući adukte. Radi dobivanja bezvodnih metalnih  $\beta$ -diketonata molekule vode se mogu ukloniti odgovarajućim kemijskim postupcima.<sup>9</sup> Uklanjanjem vode iz hidratnih kompleksa ili baze iz adukata nastaju kompleksi koji se ponašaju kao vrlo reaktivne Lewisove kiseline te vrlo često dolazi do njihovog samoudruživanja.<sup>10</sup>

$\beta$ -diketoni poput acetilacetona te njegovi različiti derivati imaju tendenciju stvaranja neutralnih metalnih kompleksa kod metalnih iona s koordinacijskim brojem 4, a geometrija nastalih kompleksa odgovara preferiranoj geometriji metalnog iona. Bakar(II) stvara kvadratne komplekse tipa  $[M(\beta\text{-diketonato})_2]$ , dok primjerice kobalt(II) i nikal(II) stvaraju tetramerne odnosno trimerne oktaedarske komplekse u čijoj strukturi su metalni centri premošteni kisikovim atomima liganda. Krom(III), mangan(III), željezo(III) i kobalt(III) s  $\beta$ -diketonatim anionima stvaraju monomerne komplekse tipa  $[M(\beta\text{-diketonato})_3]$  u kojima je metalni oktaedarski koordiniran. Slično se ponašaju i trovalentni metali poput aluminija, rutenija, rodija, galija te lantanoidi, koji dodatno imaju tendenciju stvaranja anionske vrste tipa  $[M(\text{acac})_4]^-$ .<sup>5</sup>

Varijacijom terminalnih R grupa na  $\beta$ -diketonu mogu se stvoriti uvjeti za dobivanje kompleksa u kojima je metalni ion ima veći koordinacijski broja, tj. na ovaj način je moguće prirediti različite adukte. Poznato je da se uvođenjem elektron odvlačećih skupina, kao što je primjerice trifluorometilna, povećava afinitet metalnog atoma prema dodatnim ligandima. Utvrđeno je da se bis( $\beta$ -diketonatni) kompleksi metala ( $ML_2$ ), čiji je uobičajeni koordinacijski broj veći od 4, ponašaju kao Lewisove kiseline na koju dodatno utječu elektron odvlačeće skupine. Zamjenom metilne skupine na acetilacetonu s elektron odvlačećom trifluorometilnom skupinom povećava se Lewisova kiselost metalnog  $\beta$ -diketonata što olakšava vezanje dodatnih liganada. Bazičnost liganada također utječe na stvaranje adukata s  $\beta$ -diketonatnim kompleksima, pa tako što je ligand bazičniji to su dobiveni kompleksi stabilniji i lakše ih je prirediti. Ovakav primjer su bakrovi(II) kompleksi prikazani na slici 4. Pentakoordinirani bakrovi(II) kompleksi pripremaju se reakcijom ekvimolarnih količina bis(pentan-2,4-dionato)bakra(II) i odgovarajućih baza. Konstanta stabilnosti spoja **1** koji je dobiven iz reakcije s najslabijom bazom iznosi  $40 M^{-1}$ . U reakcijama s jačim bazama poput piridina i 4-aminopiridina dobiveni su stabilniji kompleksi **2** i **3**. Tako je konstanta stabilnosti za spoj **3** pet puta veća nego za spoj **1**.<sup>5</sup>



**1** R = CN

**2** R = H

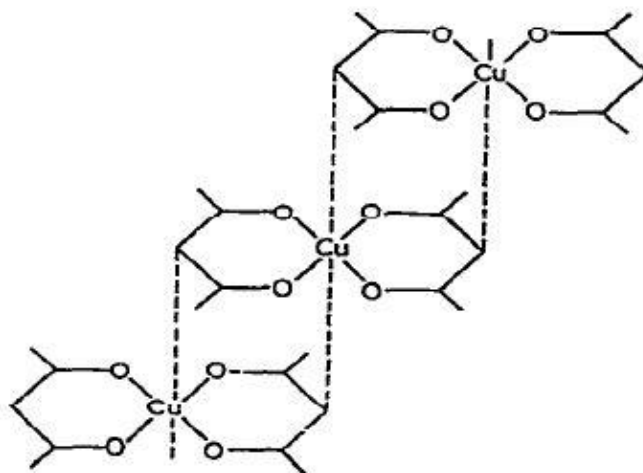
**3** R = NH<sub>2</sub>

Slika 4. Pentakoordinirani bakrovi(II) acetilacetonati s različitim ligandima cianopiridin (**1**), piridin (**2**), 4-aminopiridin (**3**)

### 2.1.1. Bakrovi(II) kompleksi s $\beta$ -diketonatnim ligandima

Poznat je veliki broj bakrovih kompleksa s  $\beta$ -diketonatnim ligandima. Uglavnom su to neutralni kompleksi, netopljivi u vodi, ali topljivi u organskim otapalima. U otopinama se uglavnom nalaze u obliku monomernih molekula te su najčešće plave ili zelene boje. Mnogi od njih su vrlo stabilni te sublimiraju pri atmosferskom tlaku. Elektronskom difrakcijom je ustanovljeno da pritom zadržavaju planarnu molekulsku strukturu .

U kristalnoj strukturi bis(acetilacetonato)bakra(II) pronalaze se planarne molekule, no opažene su slabe interakcije između bakrovog(II) iona jedne molekule i  $\beta$ -ugljkovog atoma liganda iz druge molekule (slika 5). Zbog te interakcije dolazi do blagog izvijanja molekule kompleksa zbog čega nisu u potpunosti planarne. Usporedbom apsorpcijskih spektara bakrovog(II) kompleksa u čvrstom stanju te u otopini, utvrđeno je da je i u otopini zadržana planarna struktura.<sup>10</sup>



Slika 5. Prikaz pakiranja molekula u strukturi bis(acetilacetonato)bakra(II). Slika preuzeta.<sup>10</sup>

Poznat je veliki broj bakrovih(II)  $\beta$ -diketonatnih kompleksa s različitim Lewisovim bazama.

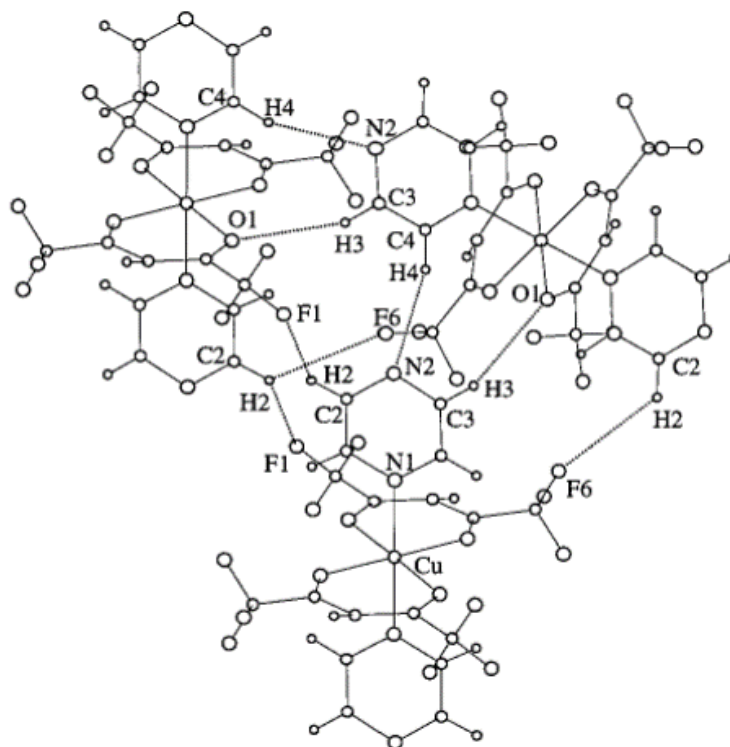
Kao primjere ovakvih spojeva možemo navesti:

- 1:1 adukt piridina s bis(benzoilacetonato)bakrom(II)
- adukt 4-metilpiridina s bis(acetilacetonato)bakrom(II)
- 1:2 adukt bis(etilacetoacetato)bakra(II) s piridinom
- 1:2 adukt bis(etilacetoacetato)bakra(II) s 4-metilpiridinom.

Ovakvi spojevi bakra(II) su obično svijetlo ili tamno zelene boje te prilično su nestabilni. Iz kristalne strukture spoja dolazi do gubitka baze te zaostaje  $\beta$ -diketonatni kompleks.

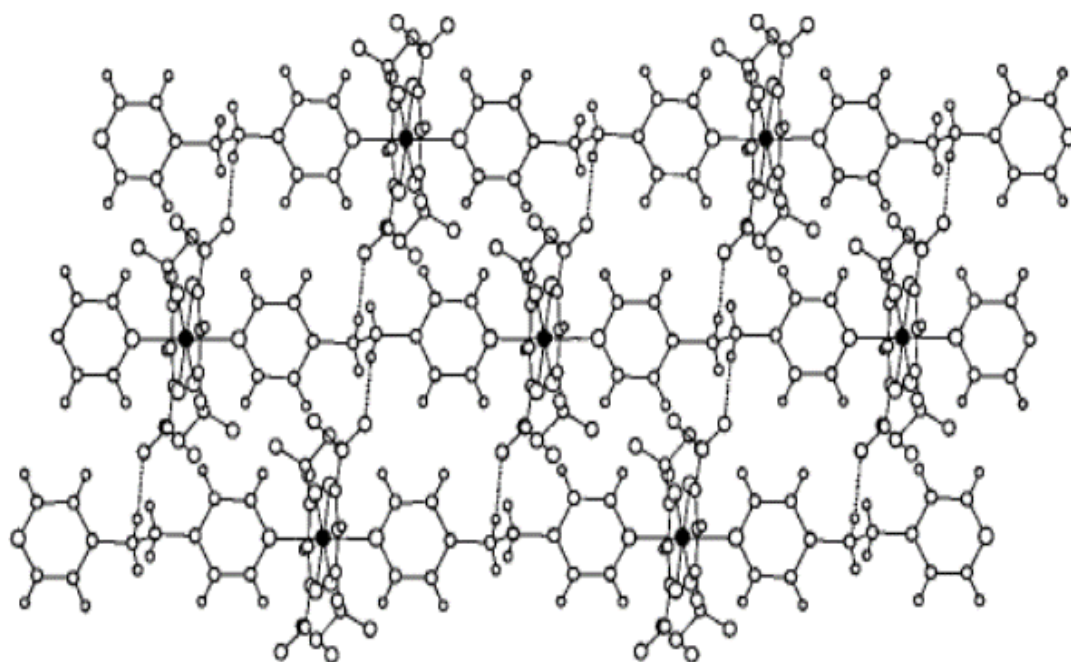
Kompleksi bakra kod kojih je na  $\beta$ -diketonatnom ligandu elektron odvlačeća skupina nestabilniji su i podložniji hidrolizi. Međutim takvi kompleksi su jake Lewisove kiseline pa stoga daju vrlo stabilne adukte s bazama. Bakrovi(II) trifluoro- i heksafluoroacetilacetoni daju adukte koji mogu sadržavati jednu ili dvije molekule baze i ovi adukti su puno stabilniji od onih koji se dobiju kod običnih  $\beta$ -diketona.<sup>10</sup>

Dong i suradnici proučavali su komplekse bis(heksafluoroacetilacetato)bakra(II) s didentatnim ligandima. U reakcijama s pirazinom i 3-cianopiridinom nastaje molekulski kompleks, dok su u reakciji s 1,2-bis(4-piridil)etanom i 1,3-bis(4-piridil)propanom dobiveni koordinacijski polimeri. Kod sva četiri kompleksa bakar je oktaedarski koordiniran s dva heksafluoroacetilacetatna iona, a dva *N*-donorski liganda vezana su u *trans* položaju na 5. i 6. koordinacijsko mjesto. Veličina *N*-donorskog liganda utječe na nastajanje molekulskog kompleksa odnosno koordinacijskog polimera. Ustanovljeno je da da C–F $\cdots$ H–C vodikove veze imaju vrlo bitnu ulogu kod slaganja u kristalima pripremljenih spojeva. Intermolekulske C–F $\cdots$ H–C, N $\cdots$ H–C i O $\cdots$ H–C vodikove veze kod monomernog molekulskog kompleksa s pirazinom omogućuju povezivanje molekula u 3D supramolekulsku strukturu (slika 6). U kristalnoj strukturi kompleksa s 1,2-bis(4-piridil)etanom se 1D polimerni lanci C–F $\cdots$ H–C vodikovim vezama povezuju u 2D mrežu (slika 7).<sup>11</sup>



Slika 6. Prikaz kristalnog pakiranja molekulskog spoja bis(heksafluoroacetilacetato)bakra(II) s pirazinom. Slika preuzeta.<sup>11</sup>

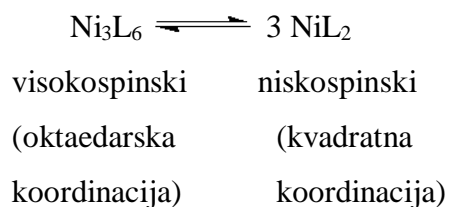


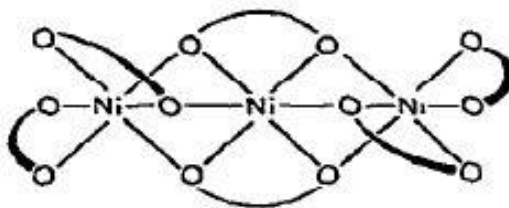


Slika 7. Prikaz kristalnog pakiranja polimernog kompleksa bis(heksafluoroacetilacetonato)bakra(II) s 1,2-bis(4-piridil)etanom. Slika preuzeta.<sup>11</sup>

### 2.1.2. Niklovi(II) kompleksi s $\beta$ -diketonatnim ligandima

Bezvodni bis(acetilacetonato)nikal(II) paramagnetična je krutina zelene boje. Struktura spoja je trimerna u kojoj je svaki niklov(II) ion oktaedarski koordiniran s kisikovim atomima iz acetilacetonatnih liganada. (slika 8).<sup>10,12</sup> Osim kod bezvodnog kompleksa, ovakva je struktura zadržana i kod dihidrata  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  u nedonorskim otapalima poput cikloheksana, benzena i trifenilmetana. S druge strane u otopinama kloroforma i toluena dokazana je prisutnost monomernog kompleksa planarne strukture. Na nastajanje trimernog ili monomernog kompleksa osim otapala utječe i vrsta  $\beta$ -diketonatnog liganda. Ponašanje bis(acetilacetonato)nikla(II) u različitim uvjetima može se prikazati sljedećom ravnotežnom reakcijom:



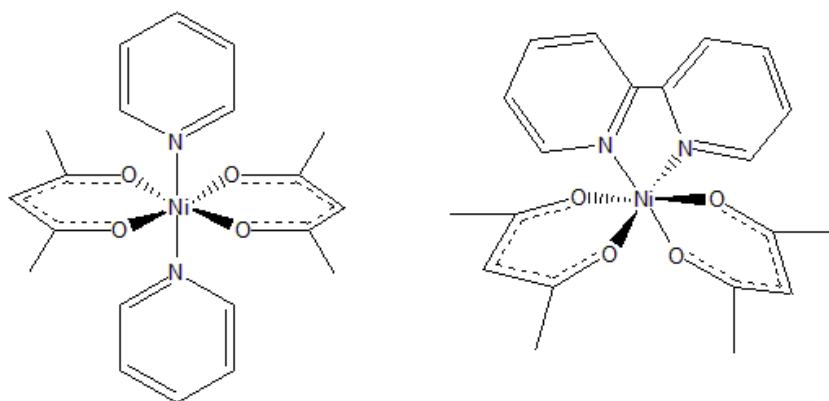


Slika 8. Trimerna molekula bezvodnog bis(acetilacetonato)nikla(II). Slika preuzeta.<sup>10</sup>

Kod velikog broja niklovih(II) kompleksa s  $\beta$ -diketonatnim ligandima javlja se slična visoko-/niskospinska ravnoteža opažena kod bis(acetilacetonato)nikla(II) no udio pojedine vrste varira ovisno o kompleksu. Poznati su i spojevi kod kojih je moguće izolirati kompleks u samo jednom spinskom stanju. Primjerice bis(trifluoroacetilacetonato)nikal(II) izoliran je samo u visokospinskoj zelenoj formi, dok bis(dipivaloilmetanato)nikal(II) nastaje samo u niskospinskoj crvenoj formi. Ovakvi spojevi razlikuju se po boji, apsorpcijskom spektru i magnetskim svojstvima. Visokospinske forme su uglavnom zelene boje, a vrpce se u apsorpcijskom spektru javljaju u rasponu od 9000 do 15000  $\text{cm}^{-1}$ . Struktura im je vrlo često trimerna. Niskospinske forme ovakvih kompleksa obično su obojene nekom nijansom crvene boje, s jednom apsorpcijskom vrpcom pri 19000  $\text{cm}^{-1}$ , a struktura ima je uglavnom planarna strukturu.<sup>10</sup>

I monomerni i trimerni Ni(II) kompleksi reagiraju s bazama poput primjerice amonijka i piridina dajući adukte tipa  $\text{NiL}_2\text{B}_2$ . Ustanovljeno je da u reakcijama piridina s monomernim 3-butilacetilacetonatnim kompleksom i trimernim acetilacetonatnim kompleksom nikla(II) kao međuprodukt nastaje kompleks  $[\text{Ni}_2(\beta\text{-betadiketonato})_4\text{py}]$ . Poznati su i adukti s dušikovim bazama (B) tipa  $[\text{Ni}(\beta\text{-betadiketonat})_2\text{B}_2] \cdot 2\text{B}$  s dodatnim kristalizacijskim molekulama baze u strukturi.

Kompleksi  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  i  $[\text{Ni}(\text{acac})_2\text{py}_2]$  imaju *trans*-oktaedarsku strukturu, dok adukti s primjerice 2,2'-dipiridinom imaju preferiranu *cis*-oktaedarsku geometriju (slika 9).



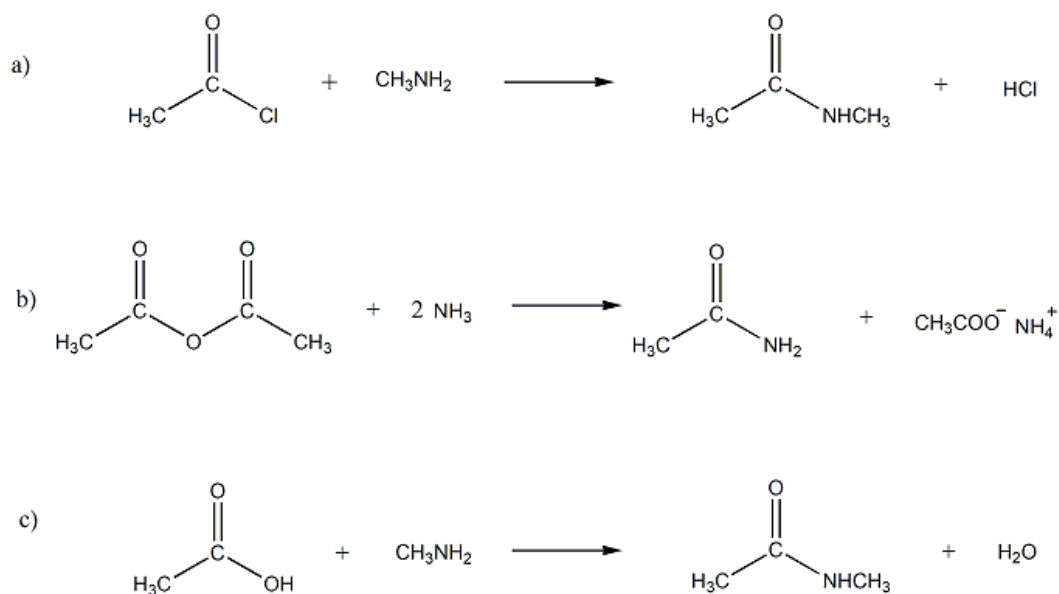
Slika 9. *trans*-[Ni(acac)<sub>2</sub>py<sub>2</sub>] (lijevo) i *cis*-[Ni(acac)<sub>2</sub>(2,2'-bipy)<sub>2</sub>] (2,2'-bipy= 2,2'-dipiridin)

## 2.2. Amidni derivati piridina kao ligandi

Ligand je molekula ili ion koji može metalnom kationu donirati barem jedan elektronski par. Ligandi su prema tome Lewisove kiseline, odnosno tvari koje mogu donirati elektronski par za stvaranje koordinativne veze.<sup>13,14</sup>

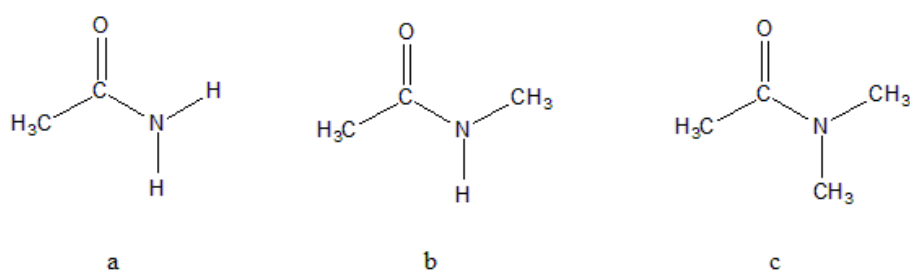
Piridin je aromatski heterociklički spoj koji u svojoj strukturi sadrži dušikov atom. Strukturno vrlo sličan benzenu, no kemijska svojstva im se razlikuju zbog dušikova atoma i slobodnog elektronskog para. Piridin je dobar elektron donor (Lewisova baza) zbog čega se može vezati kao ligand na metalni kompleks preko dušikovog atoma (slika 9). Piridin je bezbojna tekućina oštra mirisa, polaran, miješa se i s vodom i s organskim otapalima. Osim kao otapalo, često se koristi i kao dodatak u farmaceutskim produktima, vitaminima, bojama, gumi, insekticidima, pesticidima, ali i u umjetnim okusima.<sup>15</sup>

Amini predstavljaju vrlo značajnu skupina dušikovih spojeva. Primarni, sekundarni amini te amonijak mogu reagirati s derivatima karboksilnih kiselina pri čemu se nastaju amidi. Najčešće metode pripreve amida su reakcije acil-halogenida, estera ili anhidrida karboksilnih kiselina s amonijakom ili aminima.<sup>16</sup> Tako reakcijom acetil klorida s metilaminom nastaje *N*-metilacetamid (slika 10a). Reakcijom acetanhidrida i amonijaka dobiva se acetamid (slika 10b), dok reakcijom octene kiseline i metilamina nastaje *N*-metilacetamid (slika 10c).



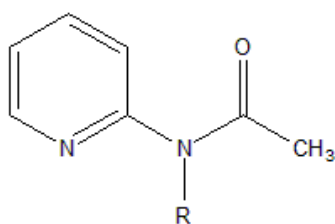
Slika 10. Shematski prikaz različitih načini priprave amida

Amide ovisno o broju ugljikovih atoma direktno vezanih na dušikov atom dijelimo na primarne, sekundarne i tercijarne amide (slika 11). Amidi su najstabilniji derivati karboksilnih kiselina, ali zbog toga i najmanje reaktivni. Smanjena reaktivnost amida lijepo je vidljiva kod amidnih veza u proteinima. Upravo zbog ove činjenice su proteini stabilni u vodenim otopinama što im omogućava izvršavanje svih uloga u stanici bez raspadanja.<sup>17</sup>



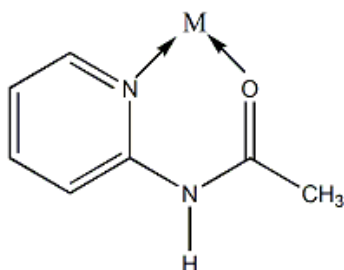
Slika 11. Primarni, sekundarni i terciarni amid

Bould i Brisdon istraživali su komplekse klorida dvovalentnih metala i tercijarnih amidnih derivata 2-aminopiridina (slika 12).



Slika 12. Derivati 2-aminopiridina: 2-(*N*-acetil)aminopiridin ( $R = \text{H}$ , aapH), 2-(*N*-acetil-*N*-metil)aminopiridin ( $R = -\text{CH}_3$ ), 2-(*N*-fenil-*N*-metil)aminopiridin ( $R = -\text{C}_6\text{H}_5$ )

Iz literature je poznato da se ovakvi ligandi mogu na metalne ione vezati kelatno vezati preko dušikovog atoma piridinskog prstena i amidnog kisikovog atoma. Analizom  $^1\text{H-NMR}$  spektara 2-(*N*-acetil)aminopiridin (aapH) potvrđeni su već ranije objavljeni rezultati da je struktura planarna te da se metilna skupina nalazi u *trans* položaju u odnosu na piridinski prsten (*Z*-forma). Ova forma prevladava kod monosupstituiranih amida i u čvrstom i u tekućem stanju. Dipol-dipol interakcije između piridinskog prstena i acetamidne skupine stabiliziraju *Z*-formu. Analizom dobivenih kompleksa ustanovljeno je da kloridi nikla(II), bakra(II) i kobalta(II) daju 1:1 adukte s 2-(*N*-acetil)aminopiridinom (aapH). Kod sva tri kompleksna spoja kordinacija oko centralnog iona metala je *trans*-oktaedarska. Ligand aapH je u kristalnoj strukturi sva tri kompleksa vezan didentatno preko piridinskog dušikovog atoma i amidnog kisikovog atoma (slika 13).<sup>18</sup>



Slika 13. Prikaz načina vezanja liganda aapH

## 2.3. Identifikacijske metode

### 2.3.1. Infracrvena spektroskopija

Infracrveno zračenje je elektromagnetsko zračenje koje obuhvaća valne duljine od  $12500 \text{ cm}^{-1}$  do  $20 \text{ cm}^{-1}$ . Energija IR zračenja često se izražava pomoću valnoga broja  $\tilde{\nu}$ , koji je recipročna vrijednost valne duljine  $\lambda$  (1).

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (1)$$

$$E = h\nu \quad (2)$$

Valni broj proporcionalan je energiji zračenja (1, 2) i frekvenciji zračenja ( $\nu$ ), a obrnuto proporcionalan brzini elektromagnetskog zračenja u vakuumu ( $c$ ). Područje koje obuhvaća infracrveno zračenje može se podijeliti na tri dijela: blisko, srednje i daleko. U području bliskog infracrvenog zračenja ( $12500\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ ) dolazi do elektronskih prijelaza nižih energija te se događaju neke promjene u vibracijskim i rotacijskim razinama molekula. Srednje IR područje obuhvaća raspon valnih brojeva od otprilike  $4000 \text{ cm}^{-1}$  i  $400 \text{ cm}^{-1}$  te se u ovom području događaju vibracijske i rotacijske promjene većine molekula. Daleko infracrveno područje obuhvaća valne brojeve od  $4000 \text{ cm}^{-1}$  do  $20 \text{ cm}^{-1}$  i ovdje se opažaju čiste promjene u rotacijskim razinama molekula, za razliku od srednjeg područja gdje su superponirane s rotacijskim promjenama. U dalekom IR vidljive su vibracije koje uključuju teže atome i anorganske krutine. Srednji IR dijeli se na područje funkcionalnih skupina ( $4000\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$ ) i područje otiska prsta ( $1300\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$ ) te je najbitnije u spektroskopskoj analizi.

Da bi došlo do apsorpcije infracrvenog zračenja, energija upadnog zračenja mora odgovarati energiji vibracije molekule. Da bi molekula bila aktivna u infracrvenom spektru vrlo je bitno da prilikom vibracija molekule dolazi do promjene dipolnog momenta. Kada nema promjene dipolnog momenta, vibracija nije aktivna u IR spektru, ali su takve vibracije aktivne u Ramanovom spektru. Da bi vibracija bila aktivna u Ramanovom spektru nužna je promjena polarizabilnosti molekule. Za centrosimetrične molekule vrijedi pravilo isključenja koje govori da vibracije aktivne u IR spektru nisu aktivne u Ramanovom spektru i obrnuto. Kod polarnih skupina izraženije su promjene dipolnog momenta nego kod nepolarnih molekula, pa su apsorpcijski vrpce u IR spektru jačeg intenziteta za polarne skupine. Molekulske vibracije mogu se podijeliti na vibracije istezanja, koje mogu biti simetrične i antisimetrične, te na vibracije

savijanja i deformacije. Položaj vrpce u IR spektru opisuje Hookeov zakon (3) iz kojega slijedi da porastom konstante sile veze ( $k$ ) između dva atoma, raste i valni broj ( $\tilde{\nu}$ ). S druge strane porastom reducirane mase ( $\mu$ ) vrpca se pomiče prema nižim valnim brojevima.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3)$$

Spektar IR može se snimiti za tvari u čvrstom, tekućem i plinovitom stanju. Za snimanje tvari u čvrstom stanju najčešće se koristi tehnika KBr pastile. U novije se vrijeme za snimanje tekućih i krutih uzoraka sve više koristi tehnika prigušene totalne refleksije (eng. *attenuated total reflectance*, ATR). Uzorak se nanosi direktno na refleksijski element (ATR kristal) kroz koji se propušta zračenje. Na granici faza (ATR kristal i uzorak) dolazi do totalne unutarnje refleksije svjetlosti, a zbog činjenice da uzorak apsorbira dio zračenja, izlazno zračenje ima manju energiju te se naziva prigušeno. Glavna prednosti ATR tehnike je činjenica da nije potrebna posebna priprema uzorka te je tehnika u potpunosti nedestruktivna. Osim toga intenzitet nije ovisan o debljini uzorka pa je moguće snimiti uzorke koji su predebili ili koji jako apsorbiraju.<sup>19,20</sup>

U ovom radu analizirani su IR spektri bakrovih(II) i niklovi(II) kompleksa s  $\beta$ -diketonatnim ligandima i amidnim derivatima piridina. Iz literature su poznate karakteristične vrpce za  $\beta$ -diketonatne komplekse. Ustanovljeno je da su vrpce u području do 700 do 590  $\text{cm}^{-1}$  osjetljive na promjenu metalnog iona u kompleksu.<sup>21</sup> Vrpce koje se nalaze na otprilike 700  $\text{cm}^{-1}$  te u području između 500  $\text{cm}^{-1}$  i 400  $\text{cm}^{-1}$  potječu od sprege vibracija istezanja M–O veze i defromacije veze C–CH<sub>3</sub>. Kod adukata acetilacetonatnih kompleksa i baze (voda, piridin ili dr.) uočavaju se pomaci apsorpcijskih maksimuma koji odgovaraju istezanjima veze M–O. Zbog toga je moguće razlikovati *cis* i *trans* izomere kod nekih kompleksa kao što je to utvrđeno kod vanadijevih acetilacetonatnih adukata VO(acac)<sub>2</sub>(py).<sup>22</sup> U IR spektru acetilacetonatnih kompleksa vrpca pri otprilike 1520  $\text{cm}^{-1}$  najviše pridonosi istezanje C=O veze, dok vrpca na 1380  $\text{cm}^{-1}$  najviše doprinosi istezanje veze C=C. Kod trifluoacetilacetonatnih kompleksa vrpca koja se nalazi između 1590  $\text{cm}^{-1}$  i 1535  $\text{cm}^{-1}$  glavni doprinos daje istezanje C=O veze, a vrpca u području između 1542 i 1477  $\text{cm}^{-1}$  istezanje veze C=C. Jaki induktivni efekt CF<sub>3</sub> skupine skraćuje C=O i C=C veze pa se vrpce istezanja ovih veza pomiču prema većim valnim

duljinama u usporedbi s acetilacetonatima.<sup>23</sup> Kod heksafluoroacetilacetonatnih kompleksa vrpce oko  $1650\text{ cm}^{-1}$  pripisane se uglavnom istežanju CO veze.<sup>21</sup>

Promjena metalnog atoma vrlo malo utječe na vrpce  $\beta$ -diketonatnih liganada u području iznad  $700\text{ cm}^{-1}$ . Istezanje veze M – O između metalnog atoma i kisika iz acetilacetonatnog liganda mijenja se ovisno o vrsti metalnog atoma. Proučavanjem IR spektara  $\beta$ -diketonatnih adukata s bazama ustanovljeno je da vrpce između  $700\text{ cm}^{-1}$  i  $300\text{ cm}^{-1}$  pokazuju osjetljivost na promjenu metalnog atoma. U IR spektru  $[\text{Cu}(\text{hfa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  se vrpca pri  $427\text{ cm}^{-1}$  pripisuje istežanju Cu–O veze dok se u IR spektru  $[\text{Ni}(\text{hfa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  vrpca pri  $404\text{ cm}^{-1}$  pripisuje istežanju veze Ni–O.

Tema istraživanja ovog diplomskog rada su uz  $\beta$ -diketonate i amidni derivati piridina. Iz literature je poznato da se vibracije piridinskog prstena slobodne molekule piridina opažene pri  $405\text{ cm}^{-1}$  i  $604\text{ cm}^{-1}$  kod koordiniranja na metalni atom pomiču prema višim valnim brojevima. U IR spektrima istraženih spojeva se očekuju vrpce karakteristične za amide. Najkarakterističnija vrpca u IR spektrima amida je vrpca istežanja C=O veze. Ova vrpca se u IR spektrima sekundarnih amida u čvrstom stanju nalazi pri otprilike  $1640\text{ cm}^{-1}$ . Primarni amidi pokazuju dvije vrpce istežanja N–H veze (amidna I vrpca) u području od  $3350\text{ cm}^{-1}$  do  $3180\text{ cm}^{-1}$ , dok sekundarne amide karakterizira samo jedna vrpca koja se nalazi između  $3500\text{ cm}^{-1}$  i  $3400\text{ cm}^{-1}$ . Amidna II vrpca, koja nastaje zbog deformacije  $\text{NH}_2$  skupine, vrlo je oštra i bitno slabijeg intenziteta od amidne I vrpce te se javlja u području od  $1655\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ .<sup>19</sup>

### 2.3.2. Termička analiza

Termička analiza je skupina metoda pomoću kojih se proučava neko svojstvo uzorka u ovisnosti o temperaturi i/ili vremenu. Uzorak se podvrgne programiranoj promjeni temperature u kontroliranoj atmosferi. Termogravimetrijska analiza (TGA), diferencijalna termička analiza (DTA) i diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) su metode termičke analize koje se najčešće koriste. Kod termogravimetrijske analize prati se promjena mase uzorka ovisno o temperaturi, dok se kod DTA metode prati razlika u temperaturi između referentnog materijala i uzorka. Kod metode diferencijalne skenirajuće kalorimetrije mjeri se snaga grijača koja je primjenjena da bi se izjednačila temperatura u posudici s uzorkom, gdje dolazi do promjene topline uslijed termičkih promjena, s temperaturom u posudici gdje se nalazi standard. Kao standard se najčešće koristi prazna posudica. Ovom metodom moguće je odrediti reakcijsku entalpiju.



Metodama termičke analize mogu se pratiti različiti procesi koji se događaju u uzorku. Metodom TGA mogu se odrediti primjerice vrelište, termički raspad, temperaturna stabilnost, oksidacija, analizirati sastav i slično. Metodom DTA se mogu odrediti polimorfni prijelazi, talište, vrelište te termički raspad. Metodom DSC se osim tališta i vrelišta mogu odrediti i polimorfni prijelazi, entalpije raspada, taljenja i faznog prijelaza, reakcijska entalpija itd. Na rezultate termičke analize mogu utjecati oblik i masa uzorka. Pa se tako kod termičke analize tvari, koje karakteriziraju izraziti egzotermni procesi, nužno analizira što manja masa uzorka. Na rezultate analize utječu još i priroda produkata termičkog raspada, vrsta i oblik posudice u kojoj se provodi eksperiment, brzina zagrijavanja te vrsta i brzina protoka plina nosioca koji se koristi kao atmosfera u kojoj se provodi analiza. Plin nosioc ili ispiraoč služi za uklanjanje plinovitih produkata termičkog raspada te za sprečavanje kontaminacija uzorka. Atmosfera može biti inertna kada se koriste plinovi koji ne reagiraju s uzorkom niti posudicom kao što su primjerice dušik, helij ili argon. U reaktivnoj atmosferi očekuje se kemijska reakcija s uzorkom, a kao reaktivni plinovi koristi se kisik, zrak, vodik, ugljikov dioksid i ugljikov monoksid. Ponekad se snimanja provode u korozivnoj atmosferi kao što je atmosfera klorovodika, klora i sumporova dioksid. U ovakvim slučajevima postoji mogućnost reakcije s posudicom ili uređajem. Za termičku analizu nije potrebna posebna priprava uzorka no nužno je da uzorak bude reprezentativan te da prilikom pripreme (najčešće samo usitnjavanje) ne smije doći do njegova onečišćenja. Uzorak se stavlja u posebne posudice koje mogu biti izrađene od aluminijska,  $Al_2O_3$ , platine, zlata... Izbor posudice ovisi o vrsti uzorka te temperaturi koja će se koristiti za termički eksperiment.

Termogravimetrijskom analizom proučava se termički raspad uzorka, odnosno prati se promjena mase uzorka te se određuju pojedini koraci kod kojih dolazi do promjene mase. Iz navedenih podataka može se odrediti sastav i svojstva uzorka. Rezultat TGA eksperimenta je TGA krivulja koja pokazuje ovisnost promjene mase uzorka o promjeni temperature. Sam oblik krivulje puno govori o procesima tijekom termičkog raspada te svojstvima uzorka. Krivulja DTG je prva derivacija TGA krivulje te omogućuje bolje razlučivanje pojedinih koraka kod termičkog raspada uzorka. Iz TGA krivulje može se odrediti sastav uzorka te je moguće i određivanje masenog udjela metala u uzorku, ako na konačnoj temperaturi zaostane metalni oksid definiranog sastava.<sup>24,25</sup>

### 2.3.3. Rentgenska strukturna analiza

Najvažnija tehnika za karakterizaciju tvari u čvrstom stanju svakako je rentgenska strukturna analiza. Rentgensko zračenje dio je elektromagnetskog spektra zračenja u rasponu valnih duljina od  $10^{-8}$  do  $10^{-11}$  m. Izvor rentgenskog zračenja može biti rentgenska cijev (klasična ili s rotirajućom anodom) ili sinkotron. U laboratorijima se najčešće koristi klasična rentgenska cijev koja se sastoji od katode (volframova nit) i stacionarne anode (najčešće od molibdena), smještenih unutar metalne-staklene ili metalne-keramičke vakumirane cijevi. Katoda pod naponom emitira elektrone koji se zbog razlike potencijala ubrzavaju te prilikom sudara s anodom dolazi do emisije rentgenskog zračenja, koje iz cijevi izlazi kroz berilijeve prozorčice. Tako dobiveno rentgensko zračenje sastoji se od nekoliko karakterističnih spektralnih linija i kontinuiranog dijela spektra. Karakteristične linije ovise o materijalu od kojeg je anoda izgrađena. U difrakcijskom eksperimentu koristi se samo  $K_{\alpha}$  zračenje da bi se dobila što jednostavnija difrakcijska slika, dok se kontinuirani dio i  $K_{\beta}$  linija uklanja pomoću monokromatora (silicij, germanij, jedinični kristal grafita) ili filtera.

Prilikom interakcije rentgenskog zračenja i uzorka dolazi do difrakcije zračenja, kompleksne pojave koja je zapravo kombinacija dvaju efekata, raspršenja i interferencije. Braggov zakon (4) daje najjednostavniji opis difrakcije te omogućava jednostavnu interpretaciju difrakcijskih maksimuma i refleksa. Prema ovom zakonu će do refleksa (konstruktivne interferencije) na nekom skupu ravnina s međumrežnim razmakom  $d$  doći samo pri kutu  $\theta$  kod kojega je razlika u putu između reflektiranih zraka sa susjednih ravnina jednaka cijelom broju  $n$  valnih duljina  $\lambda$ .

$$n \lambda = 2 d \sin\theta \quad (4)$$

Položaj difrakcijskih maksimuma ovisi o obliku i veličini jedinične ćelije, a intenziteti ovise o vrsti atoma i njihovom relativnom razmještaju unutar jedinične ćelije.

Difrakcija na jediničnom kristalu je metoda koja se koristi u svrhu određivanja kristalne i molekulske strukture organskih i anorganskih spojeva. No često nije moguće prirediti odgovarajući jedinični kristal nekog spoja pa se za analizu takvih uzoraka koristi rentgenska difrakcija na polikristalnom uzorku (prahu). Prednost difrakcije na prahu je to što daje informacije o glavnini uzorka, dok se kod monokristala proučava jedan izdvojeni kristalčić. Osim što se difrakcija u polikristalnom uzorku koristi za kvalitativnu i kvantitativnu analizu

uzorka, ovom metodom se također mogu odrediti parametri jedinične ćelije, molekulska i kristalna struktura, prosječna veličina kristalita te proučavati naprezanja u materijalu i preferirana orijentacija kristalita.

Da bi se dobili pogodni uzorci za difrakciju na polikristalnom uzorku, krupni kristalinični uzorci se usitnjavaju mljevenjem. Idealni polikristalni uzorak sastoji se od velikog broja sitnih kristalića manjih od  $1\ \mu\text{m}$  te imaju potpuno nasumičnu orijentaciju u prostoru.

Kao rezultat difrakcije rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku dobije se difraktogram koji prikazuje ovisnost intenziteta difraktiranog zračenja o difrakcijskom kutu ( $2\theta$ ). Za svaku tvar dobije se karakteristična difrakcijska slika, koja se razlikuje od ostalih, te se difraktogram može koristiti za kvalitativnu analizu uzorka koji je nepoznat.<sup>26</sup> Difraktogram praha daje informacije o položaju difrakcijskih maksimuma, njihovom obliku i intenzitetu te rasporedu difrakcijskih linija. Iz položaja maksimuma mogu se identificirati sve faze prisutne u uzorku, intenzitet maksimuma (vršni ili integrirani) govori o masenom udjelu faze u uzorku, širina i oblik linije koriste se za računanje prosječne veličine i raspodjele veličine kristalita, dok intenzitet i oblik šuma daje informaciju o eventualnoj prisutnosti amorfne faze u uzorku.<sup>27</sup>

## 2.4. Metode sinteze

### 2.4.1. Mehanokemijska sinteza

Pod pojmom mehanokemija podrazumijevaju se reakcije, najčešće krutina, koje su potaknute mehaničkom energijom kao što je mljevenje u kugličnom mlinu ili u tarioniku s tučkom. Prednost ove metode, u odnosu na klasičnu otopinsku sintezu, je u tome što omogućava kvantitativne i brze reakcije između krutina, bez otapala ili uz dodatak minimalne količine otapala. Ekološki gledano je puno prihvatljivija od klasične otopinske sinteze kod koje se koriste velike količine štetnih otapala koje se teško recikliraju. Osim smanjene upotrebe otapala, prednosti mehanokemijske sinteze su dobri prinosi reakcija, laka izvodljivost, ekonomičnost i ekološka prihvatljivost.

Glavna tehnika mehanokemijske sinteze je suho mljevenje, pri čemu se reaktanti u čvrstom stanju miješaju i usitnjavaju. Mljevenje se može provoditi strojno, primjerice u kugličnom mlinu, ili ručno. Usitnjavanjem reaktanata povećava se njihova dodirna površina te time i vjerojatnost da će doći do reakcije. Mljevenje uklanja dobivene produkte s površine reaktanata, ostavljajući tako čistu površinu za daljnju reakciju. Osim suhog mljevenja, često se koristi i tekućinom potpomognuto mljevenje (eng. *liquid-assisted grinding*, LAG). Kod ove metode se reaktantima doda katalitička količina otapala. Otapalo u ovom slučaju može ubrzati reakciju, tj. kristalizacijski proces i dati produkte veće razine kristaliničnosti nego kod suhog mljevenja jer povećava mobilnost molekula reaktanata. Može se reći da otapalo ima katalitički efekt na reakciju u čvrstom stanju te također ima utjecaj na krajnji produkt.

Osim mljevenja, u tehnike mehanokemijske sinteze se ubraja i starenje. Kod starenja se reaktanti usitne mehanički te se potom izlože parama otapala.

Na ishod mehanokemijske reakcije utječu promjene:

- volumena i materijala od kojega je načinjena posudica;
- veličine i materijala kuglica;
- otapala
- vremena i frekvencije mljevenja.

Glavni nedostatak ove metode je nemogućnost dobivanja jediničnih kristala.<sup>28,29</sup>

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Polazni materijali

Polazni spojevi i otapala za sintezu korišteni su bez dodatnog pročišćavanja. Korištene kemikalije navedene u tablici 1.

Tablica 1. Pregled odabranih svojstava korištenih kemikalija

Spoj	Proizvođač	$M_r$	$T_t / ^\circ\text{C}$	$T_v / ^\circ\text{C}$
<b>4-(aminometil)piridin (4-pikolilamin)</b>	Tokyo Chem. Ind.	108,141	-8	228-230
<b>acetilaceton</b>	Merck	100,12	-23	140,4
<b>natrijev hidroksid</b>	Kemika	39,997	318	1388
<b>acetanhidrid</b>	Merck	102,089	-73,1	139,8
<b>anhidrid propanske kiseline</b>	Sigma-Aldrich	130,142	-45	166-168
<b>etilacetat</b>	Sigma-Aldrich	88,11	-83,6	77,1
<b>etanol apsolutni</b>	Merck	46,07	-114	78
<b>metanol</b>	Alkaloid Skopje	32,04	-97,6	64,7
<b>triklormetan (kloroform)</b>	Carlo Erba	119,38	-63,5	61,2
<b>diklormetan</b>	Sigma-Aldrich	84,93	-96,7	39,6
<b>trifluoroacetilaceton</b>	Tokyo Chem. Ind.	154,09	*	105-107
<b>heksafluoroacetilaceton</b>	Tokyo Chem. Ind.	208,06	*	70-71
<b>niklov(II) klorid heksahidrat</b>	Alfa Aesar	237,69	140	*
<b>bakrov(II) klorid dihidrat</b>	Scharlau	170,48	498	993 uz raspad

\*nema podataka

$M_r$  - prosječna relativna molekulska masa

$T_t$  - talište

$T_v$  - vrelište

### 3.2. Sinteza polaznih spojeva

Pripremljeni su polazni  $\beta$ -diketonatni kompleksi nikla(II) i bakra(II) reakcijama odgovarajućeg  $\beta$ -diketona s bakrovim(II) kloridom dihidratom, odnosno niklovim(II) kloridom heksahidratom. Amidni derivati piridina su priređeni reakcijom 4-pikolilamina i odgovarajućeg anhidrida.

#### 3.2.1. Priprava $[Ni(acac)_2(H_2O)_2]$

U 3,6 mL acetilacetona se kap po kap, uz konstantno miješanje na magnetskoj miješalici, dodaje vodena otopina NaOH (1,00 g u 10 mL  $H_2O$ ) do trenutka kada se postigne pH=7. Tijekom reakcije može doći do nastajanja bijelog taloga natrijeva acetilacetona koji se otopi dodatkom par kapi  $H_2O$ . U dobivenu otopinu se polagano dodaje otopina  $NiCl_2$  (3,00 g  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  u 10 mL  $H_2O$ ) te na kraju ostatak otopine NaOH. Reakcijska smjesa se miješa još 30 minuta. Dobiveni produkt se ofiltrira uz sniženi tlak, pere vodom i suši. Dobiveno je 2,07 g zelenog produkta (iskorištenje 55 %).

#### 3.2.2. Priprava $[Ni(fta)_2(H_2O)_2]$ i $[Ni(hfa)_2(H_2O)_2]$

U otopinu NaOH (0,28 g u 5 mL  $H_2O$ ) se polako i uz konstantno miješanje doda 950  $\mu$ L trifluoracetilacetona (Hfta), odnosno 1,1 mL heksafluoracetilacetona (Hhfa). Dobivena bezbojna otopina se polagano uz miješanje doda u vodenu otopinu niklovog klorida (0,80 g  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  u 10 mL  $H_2O$ ). Miješanjem nastaje suspenzija 10 mL  $H_2O$  i miješa još dva sata namagnetskoj miješalici. Dobiveni produkti se profiltriraju uz sniženi tlak, peru vodom i suše. Dobiveno je 1,44 g zelenog  $[Ni(hfa)_2(H_2O)_2]$  (iskorištenje 84 %) i 1,05 g zeleno-plavog  $[Ni(fta)_2(H_2O)_2]$  (iskorištenje 78 %).

#### 3.2.3. Priprava $[Cu(acac)_2]$

U vodenu otopinu bakrova(II) klorida dihidrata (1 g u 6 mL) se tijekom dvadesetak minuta uz stalno miješanje kap po kap dodaje metanolna otopina acetilacetona (1,25 mL u 2,5 mL metanola). Potom se u otopinu doda vodena otopina natrijeva acetata trihidrata (2,83 g u 5 mL). Smjesa se zagrijava 15 minuta u vodenoj kupelji pri 80 °C. Otopina se ohladi do sobne

temperature, a potom se hlađenje dovrši u ledenoj kupelji. Dobiveni modrosivi produkt se profiltrira uz sniženi tlak, ispere s vodom i suši. Dobiveno je 1,43 g produkta (iskorištenje 92%).

#### 3.2.4. Priprava $[Cu(fta)_2(H_2O)_2]$ i $[Cu(hfa)_2(H_2O)_2]$

U otopinu NaOH (0,28 g u 5 mL  $H_2O$ ) se polako i uz konstantno miješanje doda 950  $\mu$ L trifluoracetilacetona (Hfta), odnosno 1,1 mL heksafluoracetilacetona (Hhfa). Dobivena otopina se postupno uz konstantno miješanje dodaje u vodenu otopinu bakrovog(II) klorida (0,58 g  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  u 10 mL  $H_2O$ ). U dobivenu suspenziju doda se 10 mL  $H_2O$  te se reakcijska smjesa miješa još dva sata. Priređeni produkti se profiltriraju uz sniženi tlak, peru vodom i suše. Dobiveno je 0,98 g plavo-sivi produkt  $[Cu(fta)_2(H_2O)_2]$  (iskorištenje 71 %) i 1,24 g zelenoplavog produkta  $[Cu(hfa)_2(H_2O)_2]$  (iskorištenje 71 %).

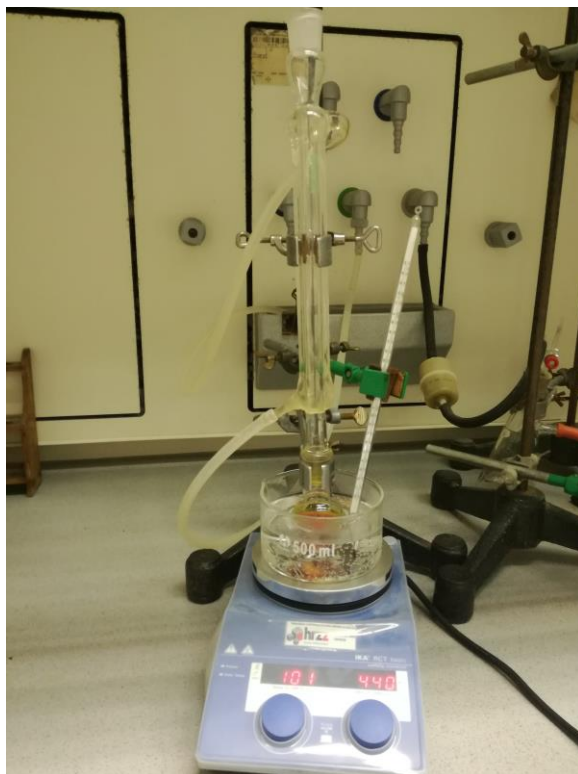
#### 3.2.5. Priprava amidnog liganda L1

Postavi se aparatura kao na slici 14. U okruglu tikvicu se odmjeri 5 mL 4-pikolilamina kojemu se postepeno dodaje 15 mL acetanhidrida uz konstantno miješanje smjese pomoću magnetske miješalice. Dobivena reakcijska smjesa zagrijava se uz refluks 1 sat u vodenoj kupelji na temperaturi od 65 °C uz konstantno miješanje. Dobivena narančasto-smeđa otopina se prebaci u čašu, prekrije parafilmom i ostavi stajati nekoliko dana na sobnoj temperaturi. Stajanjem dolazi do nastajanja bezbojnog kristalnog produkta L1 (slika 15) koji se profiltrira uz sniženi tlak, pere etilacetatom i suši. Dobiveno je 0,94 g spoja (iskorištenje 6,36 %).

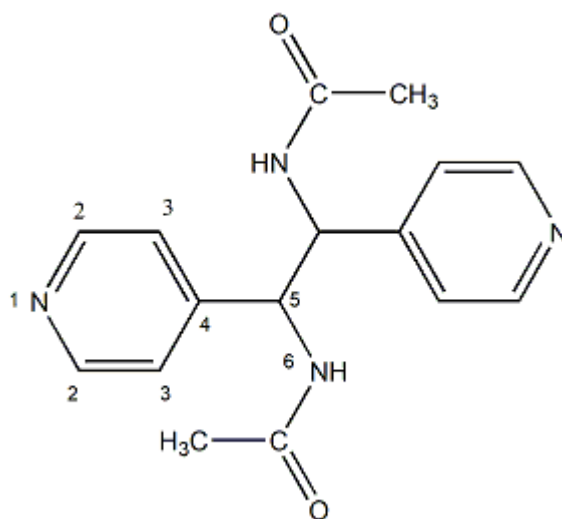
$^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ / ppm: 8,53 (m, 2H, H-2), 8,47 (m, 1H, NH), 7,40 (m, 2H, H-3), 5,16 (m, 1H, H-5), 1,60 (s, 3H,  $CH_3$ )

$^{13}C$  NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ / ppm: 168,15 (C=O), 149,30 (C-2), 149,02 (C-4), 122,70 (C-3), 54,20 (C-5), 22,27 ( $CH_3$ )

ESI-MS: m/z 299,1  $[M+H^+]$



Slika 14. Aparatura za sintezu amidnih liganada



Slika 15. Prikaz strukture liganda L1



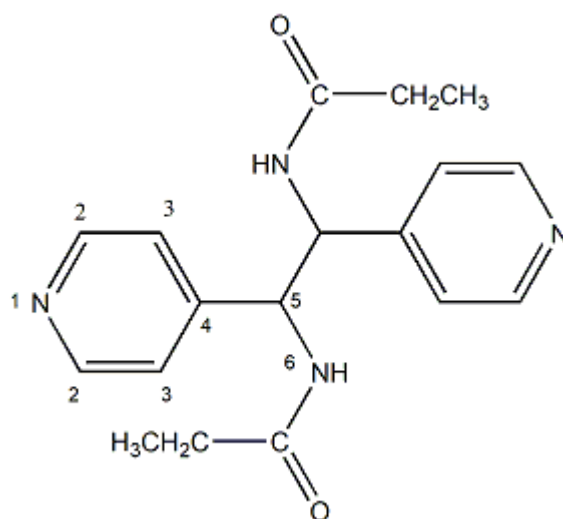
### 3.2.6. Priprava amidnog liganda L2

Postavi se aparatura kao na slici 14. U okruglu tikvicu se odmjeri 5 mL 4-pikolilamina kojemu se postepeno dodaje 15 mL andrida propionske kiseline uz konstantno miješanje smjese pomoću magnetske miješalice. Reakcijska smjesa se zagrijava uz refluks na vodenoj kupelji pri temperaturi 65 °C uz stalno miješanje. Ohlađena narančasto-smeđa otopina prebaci se u čašu, prekrije parafilmom i ostavi stajati nekoliko dana na sobnoj temperaturi. Stajanjem dolazi do nastajanja bezbojnog kristalnog produkta L2 (slika 16) koji se profiltrira uz sniženi tlak, pere etilacetatom i suši. Dobiveno je 1,00 g produkta (iskorištenje 6,18 %).

$^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ / ppm: 8,53 (m, 2H, H-2), 8,40 (m, 1H, NH), 7,40 (m, 2H, H-3), 5,17 (m, 1H, H-5), 1,85 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1,60 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ / ppm: 171,79 (C=O), 149,23 (C-2), 149,17 (C-4), 122,77 (C-3), 54,20 (C-5), 28,36 ( $\text{CH}_2$ ), 9,48 ( $\text{CH}_3$ )

ESI-MS: m/z 327,2 [ $\text{M}+\text{H}^+$ ]



Slika 16. Prikaz strukture liganda L2

### 3.3. Sinteza amidnih kompleksa bakrovih(II) i niklovih(II) $\beta$ -diketonata

Cilj ovog rada bio je prirediti koordinacijske spojeve bakrovih(II) i niklovih(II)  $\beta$ -diketonata s ligandima L1 i L2. Ispitani su različiti reakcijski uvjeti (temperatura, otapalo) te su primijenjene različite sintetske tehnike. Istražena je mogućnost pripreve spojeva sintezom u otopini te mehanokemijskom sintezom u kugličnom mlinu.

#### 3.3.1. Sinteza iz otopine pri sobnoj temperaturi

Sinteze su izvedene prema istom općem postupku. Metalni  $\beta$ -diketonati i amidni ligandi uzeti u stehiometrijskom omjeru 1:1 otope se u minimalnoj količini odgovarajućeg otapala uz blago zagrijavanje. Ohlađena otopina metalnog kompleksa se polagano dodaje u otopinu liganda. Reakcijska smjesa se ostavi stajati nekoliko dana pri sobnoj temperaturi. Dobiveni produkti **1-10** se filtriraju uz sniženi tlak, peru metanolom i suše. Eksperimentalni podaci navedeni su u tablicama 2 i 3.

Tablica 2. Pregled eksperimentalnih podataka za otopinsku sintezu kompleksnih spojeva provedenu u sobnoj temperaturi

Reaktanti		m(A)/g	otapalo za A	V <sub>(otapalo za A)</sub> / mL	m(X)/g	otapalo za X	V <sub>(otapalo za X)</sub> / mL	m <sub>spoja</sub> / g	iskorištenje/ %
A	X								
[Ni(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	L1	0,0507	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	5	0,0512	MeOH	22	<b>1</b> 0,0619	61,29
			MeOH	1					
	L2	0,0508	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	5	0,0558	MeOH	34	<b>2</b> 0,0474	45,06
			MeOH	2					
[Cu(acac) <sub>2</sub> ]	L1	0,0500	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	45	0,0575	MeOH	34	a	-
			MeOH	2					
	L2	0,0504	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	25	0,0628	MeOH	40	a	-
			MeOH	3					
[Ni(hfa) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	L1	0,1020	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	20	0,0589	MeOH	35	<b>3</b> 0,0615	38,87
			MeOH	1					
	L2	0,1064	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	10	0,0648	MeOH	45	<b>4</b> 0,1259	76,30
			MeOH	1					
[Cu(hfa) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	L1	0,1052	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	15	0,0584	MeOH	50	<b>5</b> 0,1131	71,58
			MeOH	10					
	L2	0,1006	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	10	0,0635	MeOH	46	<b>6</b> 0,1233	75,83
			MeOH	10					
[Ni(fta) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	L1	0,1005	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	10	0,0751	MeOH	30	<b>7</b> 0,1363	74,64
			MeOH	1					
	L2	0,1013	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	10	0,0813	MeOH	45	<b>8</b> 0,1449	77,03
			MeOH	1					
[Cu(fta) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	L1	0,1014	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	5	0,0739	MeOH	31	<b>9</b> 0,0825	45,43
	L2	0,1014	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	5	0,0805	MeOH	38	<b>10</b> 0,1249	66,51

<sup>a</sup>Smjesa reaktanata

Tablica 3. Rezultati kemijske analize za spojeve priređene otopinskom sintezom pri sobnoj temperaturi

Spoj	Formula spoja	$w_e(\text{C}) / \%$	$w_e(\text{H}) / \%$	$w_e(\text{N}) / \%$
		$w_r(\text{C}) / \%$	$w_r(\text{H}) / \%$	$w_r(\text{N}) / \%$
[Ni(acac) <sub>2</sub> L1]·CH <sub>3</sub> OH (1)	NiC <sub>27</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	54,88	6,25	8,99
		55,21	6,18	9,54
[Ni(acac) <sub>2</sub> L2]·CH <sub>3</sub> OH (2)	NiC <sub>29</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	56,69	6,76	9,33
		56,60	6,55	9,11
[Ni(hfa) <sub>2</sub> L1]·CH <sub>3</sub> OH (3)	NiC <sub>27</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> F <sub>12</sub>	40,56	3,44	7,02
		40,37	3,01	6,98
[Ni(hfa) <sub>2</sub> L2]·CH <sub>3</sub> OH (4)	NiC <sub>29</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> F <sub>12</sub>	42,15	3,55	6,95
		41,90	3,40	6,74
[Cu(hfa) <sub>2</sub> L1]·CH <sub>3</sub> OH (5)	CuC <sub>27</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> F <sub>12</sub>	40,21	3,45	7,21
		40,13	2,99	6,94
[Cu(hfa) <sub>2</sub> L2]·CH <sub>3</sub> OH (6)	CuC <sub>29</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> F <sub>12</sub>	41,89	3,56	6,76
		41,66	3,38	6,70
[Ni(fta) <sub>2</sub> L1]·2 CH <sub>3</sub> OH (7)	NiC <sub>28</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> F <sub>6</sub>	46,12	4,56	7,64
		46,24	4,71	7,71
[Ni(fta) <sub>2</sub> L2]·2 CH <sub>3</sub> OH (8)	NiC <sub>30</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> F <sub>6</sub>	47,64	4,78	7,22
		47,70	5,07	7,42
[Cu(fta) <sub>2</sub> L1]·2 CH <sub>3</sub> OH (9)	CuC <sub>28</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> F <sub>6</sub>	46,12	4,45	7,89
		45,93	4,68	7,65
[Cu(fta) <sub>2</sub> L2]·2 CH <sub>3</sub> OH (10)	CuC <sub>30</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> F <sub>6</sub>	47,68	4,89	7,56
		47,39	5,04	7,37

$w_e$  – eksperimentalno određen maseni udio

$w_r$  – maseni udio računat prema formuli

Za spojeve  $[\text{Cu}(\text{fta})_2\text{L1}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$  (**9**) i  $[\text{Cu}(\text{fta})_2\text{L2}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$  (**10**) dobiveni su dovoljno kvalitetni kristali pogodni za rentgensku strukturnu analizu. Osnovni kristalografski podatci su prikazani u Tablici 4.

Tablica 4. Osnovni kristalografski podatci za spojeve **9** i **10**

	$[\text{Cu}(\text{fta})_2\text{L1}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ ( <b>9</b> )	$[\text{Cu}(\text{fta})_2\text{L2}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ ( <b>10</b> )
kristalni sustav	triklinski	monoklinski
prostorna grupa	$P \bar{1}$	$P2_1/c$
broj molekula u jediničnoj ćeliji, Z	1	2
parametri jedinične ćelije:		
$a / \text{Å}$	6,942(1)	11,3925(9)
$b / \text{Å}$	11,083(5)	6,9866(6)
$c / \text{Å}$	11,371(2)	22,995(3)
$\alpha / ^\circ$	100,58(3)	90
$\beta / ^\circ$	90,82(2)	103,66(1)
$\gamma / ^\circ$	92,68(3)	90

### 3.3.2. Mehanokemijska sinteza

Mehanokemijske sinteze provedene su korištenjem LAG metode (eng. *liquid assisted grinding*) odnosno provedeno je otapalom potpomognuto mljevenje u kugličnom mlinu.

Metalni  $\beta$ -betadiketonati i amidni ligandi uzeti u stehiometrijskom omjeru 1:1 prebace se u lončice od nehrđajućeg čelika volumena 10 mL u kojima su dvije kuglice od nehrđajućeg čelika. Dodaju se dvije kapi MeOH. Mehanokemijska sinteza se provodi 30 minuta na frekvenciji od 25 Hz. Eksperimentalni podaci navedeni su u tablici 5. Mehanokemijskim reakcijama priređeni su kompleksni spojevi **1** – **8**. Iz reakcija  $[\text{Cu}(\text{fta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  s L1 i L2 dobiveni su spojevi  $[\text{Cu}(\text{fta})_2\text{L1}] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (**11**) i  $[\text{Cu}(\text{fta})_2\text{L2}] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (**12**) koji u strukturi imaju jednu molekulu metanola.

Tablica 5. Uvjeti mehanokemijskih pokusa

Reaktanti		m(A)/g	m(X)/g	m <sub>spoja</sub> / g	Iskorištenje / %
A	X				
[Ni(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	L1	0,0498	0,0511	<b>1</b> 0,0886	88,78
	L2	0,0496	0,0557	<b>2</b> 0,0895	85,56
[Cu(acac) <sub>2</sub> ]	L1	0,0501	0,0575	a	-
	L2	0,0502	0,0627	a	-
[Ni(hfa) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	L1	0,0502	0,0300	<b>3</b> 0,0676	85,28
	L2	0,0506	0,0325	<b>4</b> 0,0711	86,87
[Cu(hfa) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	L1	0,0502	0,0293	<b>5</b> 0,0750	95,24
	L2	0,0500	0,0323	<b>6</b> 0,0732	89,83
[Ni(fta) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	L1	0,0510	0,0373	<b>7</b> 0,0738	81,19
	L2	0,0503	0,0411	<b>8</b> 0,0787	82,04
[Cu(fta) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	L1	0,0500	0,0367	<b>11</b> 0,0700	77,78
	L2	0,0506	0,0406	<b>12</b> 0,0697	74,55

<sup>a</sup>Smjesa reaktanata

### 3.4. Kristalizacijski pokusi

Provedeni su pokusi tekućinske difuzije u svrhu pokušaja pripreve jediničnih kristala. Metalni  $\beta$ -diketonatni kompleksi i amidni ligandi uzeti su u stehiomtrijskom omjeru 1:1. U epruvetu se doda određeni volumen otopine metalnog kompleksa, zatim 1 mL metanola kao međusloj te na kraju otopina amidnog liganda. Epruvete se zatvore parafilmom i ostave stajati do kristalizacije produkta.

#### 3.4.1. Reakcija $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ s L1

Početna otopina niklovog(II) acetilacetonata ( $c=0,00683 \text{ mol dm}^{-3}$ ) priredi se otapanjem 0,0504 g  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  u 20,6 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i 4,4 mL MeOH uz blago zagrijavanje. Otapanjem 0,0515 g L1 u 24 mL MeOH priređena je otopina liganda početne koncentracije  $1,43 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ . Uvjeti i rezultati kristalizacijskih pokusa prikazani su u tablici 6. Kao rezultat tekućinske difuzije dobiveni su kristalni produkti, ali kvaliteta kristala nije bila dovoljna za rentgensku strukturnu analizu.

Tablica 6. Uvjeti eksperimenata tekućinske difuzije za reakciju  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  s L1

$V(\text{K})$ $c_1(\text{K})= 6,83 \times 10^{-3}$ $\text{mol dm}^{-3}/$ $V(\text{otapalo})$	$c_2(\text{K}) / \text{mol}$ $\text{dm}^{-3}$	$V(\text{L1})$ $c_1(\text{L1})= 1,43 \times 10^{-2}$ $\text{mol dm}^{-3}/$ $V(\text{MeOH})$	$c_2(\text{L1}) /$ $\text{mol dm}^{-3}$	Rezultat pokusa
1 mL / –	$6,83 \times 10^{-3}$	1 mL / –	$1,43 \times 10^{-2}$	Svijetloplavi produkt, pod mikroskopom se vide kuglaste nakupine
0,5 mL / 0,25 mL MeOH 0,25 mL $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$3,42 \times 10^{-3}$	0,5 mL / 0,5 mL	$7,12 \times 10^{-3}$	Svijetloplavi produkt, pod mikroskopom se vide sitni kristali drugačiji nego u prvom pokusu, te se vide i bezbojni igličasti kristalici (ligand)
2 mL / –	$6,83 \times 10^{-3}$	2 mL / –	$1,43 \times 10^{-2}$	Nastalo je najviše produkta svijetloplavog produkta, izgleda kao u prvom pokusu, nakupine nešto krupnije
0,5 mL / 0,5 mL MeOH	$3,42 \times 10^{-3}$	0,5 mL / 0,5 mL	$7,12 \times 10^{-3}$	Svijetloplavi produkt kao i u prvom pokusu

$c_1$  – koncentracija početne otopine

$c_2$  – koncentracija otopine nakon razrijeđenja

K – kompleks  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

3.4.2. Reakcija  $[Ni(acac)_2(H_2O)_2]$  s L2

Početna otopina niklovog(II) acetilacetona ( $c=0,005024 \text{ mol dm}^{-3}$ ) priredi se otapanjem 0,0500 g  $[Ni(acac)_2(H_2O)_2]$  u 30 mL  $CH_2Cl_2$  i 3,8 mL MeOH uz blago zagrijavanje. Otapanjem 0,0561 g L2 u 34 mL MeOH priređena je otopina liganda početne koncentracije  $1,01 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ . Uvjeti i rezultati kristalizacijskih pokusa prikazani su u tablici 7. Kao rezultat tekućinske difuzije dobiveni su kristalni produkti, ali kvaliteta kristala nije bila dovoljna za rentgensku strukturnu analizu.

Tablica 7. Uvjeti eksperimenata tekućinske difuzije za reakciju  $[Ni(acac)_2(H_2O)_2]$  s L2

$V(K)$ $c_1(K)= 5,02 \times 10^{-3}$ $\text{mol dm}^{-3}/$ $V(\text{otapalo})$	$c_2(K) /$ $\text{mol dm}^{-3}$	$V(L2)$ $c_1(L2)= 1,01 \times 10^{-2}$ $\text{mol dm}^{-3}/$ $V(\text{MeOH})$	$c_2(L2) /$ $\text{mol dm}^{-3}$	Rezultat pokusa
1 mL / –	$5,02 \times 10^{-3}$	1 mL / –	$1,01 \times 10^{-2}$	Plavi produkt, pod mikroskopom se vide kuglaste nakupine sitnih kristalića kao i kod L1
0,5 mL / 0,25 mL MeOH 0,25 mL $CH_2Cl_2$	$2,51 \times 10^{-3}$	0,5 mL / 0,5 mL	$5,03 \times 10^{-3}$	Plavi produkt, kuglaste nakupine vrlo sitnih kristalića kao i kod prvog pokusa
2 mL / –	$5,02 \times 10^{-3}$	2 mL / –	$1,01 \times 10^{-2}$	Plavi produkt, nastalo ga je najviše, kuglaste nakupine sitnih kristala kao i kod prva dva pokusa
0,5 mL / 0,5 mL MeOH	$2,51 \times 10^{-3}$	0,5 mL / 0,5 mL	$5,03 \times 10^{-3}$	Vrlo malo plavog produkta, pod mikroskopom se vide i bijeli igličasti kristali (ligand)

$c_1$  – koncentracija početne otopine

$c_2$  – koncentracija otopine nakon razrijeđenja

K – kompleks  $[Ni(acac)_2(H_2O)_2]$



3.4.3. Reakcija  $[Cu(hfa)_2(H_2O)_2]$  s L1

Početna otopina bakrovog(II) heksafluoroacetilacetona ( $c=0,00778 \text{ mol dm}^{-3}$ ) priredi se otapanjem 0,0454 g  $[Cu(hfa)_2(H_2O)_2]$  u 11 mL  $CH_2Cl_2$ . Otapanjem 0,0266 g L1 u 11 mL MeOH priređena je otopina liganda početne koncentracije  $0,0161 \text{ mol dm}^{-3}$ . Uvjeti i rezultati kristalizacijskih pokusa prikazani su u tablici 8. Kao rezultat tekućinske difuzije dobiveni su kristalni produkti, ali kvaliteta kristala nije bila dovoljna za rentgensku strukturnu analizu.

Tablica 8. Uvjeti eksperimenata tekućinske difuzije za reakciju  $[Cu(hfa)_2(H_2O)_2]$  s L1

<b>V(K)</b> $c_1(K)= 7,78 \times 10^{-3}$ $\text{mol dm}^{-3}/$ <b>V(otapalo)</b>	$c_2(K) / \text{mol}$ $\text{dm}^{-3}$	<b>V(L1)</b> $c_1(L1)= 1,61 \times 10^{-2}$ $\text{mol dm}^{-3}/$ <b>V(MeOH)</b>	$c_2(L1) /$ $\text{mol dm}^{-3}$	<b>Rezultat pokusa</b>
1 mL / –	$7,78 \times 10^{-3}$	1 mL / –	$1,61 \times 10^{-2}$	Sitni tamnoplavi kristalići i igličasti bijeli kristali (ligand)
0,5 mL / 0,25 mL MeOH 0,25 mL $CH_2Cl_2$	$3,89 \times 10^{-3}$	0,5 mL / 0,5 mL MeOH	$8,05 \times 10^{-3}$	Vrlo malo jako sitnih plavih kristala.
2 mL / –	$7,78 \times 10^{-3}$	2 mL / –	$1,61 \times 10^{-2}$	Nekoliko sitnih plavih kristalića.
0,5 mL / 0,5 mL MeOH	$3,89 \times 10^{-3}$	0,5 mL / 0,5 mL MeOH	$8,05 \times 10^{-3}$	Nije nastao produkt.

$c_1$  – koncentracija početne otopine

$c_2$  – koncentracija otopine nakon razrijeđenja

K – kompleks  $[Cu(hfa)_2(H_2O)_2]$

### 3.5. Instrumentne metode

#### 3.5.1. IR spektroskopija

IR spektroskopska analiza provedena je na PerkinElmer Spectrum Two spektrometru opremljenim s dijamantnim UATR dodatkom.

#### 3.5.2. Difrakcija rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku

Intenziteti refleksa prikupljeni su na difraktometru Oxford Diffraction Xcalibur2 sa Sapphire 3 CCD detektorom. Kod snimanja je korišteno  $\text{MoK}_\alpha$  zračenje valne duljine 0,71073 Å. Za kristalnih i molekulskih struktura korišten je program Mercury.<sup>30</sup>

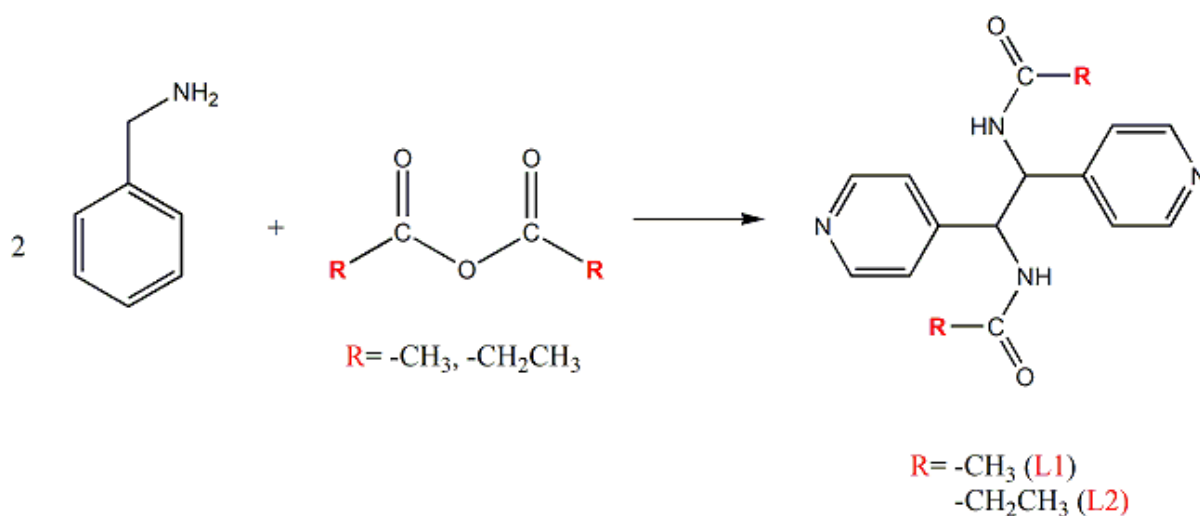
#### 3.5.3. Termička analiza

Termogravimetrijska (TGA) analiza provedena je na instrumentu Mettler-Toledo TGA/SDTA 851e. Mjerenja su provedena u struji kisika (TGA) te u struji dušika (DSC) uz brzinu zagrijavanja 10° u minuti u standardnim aluminijskim posudicama. Uzorci su zagrijavani u temperaturnom području od 25 do 600 °C (TGA) i 25 do 500 °C (DSC). Rezultati su obrađeni programom Mettler STARe 16,00.<sup>31</sup>

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Sinteza amidnih liganada L1 i L2

Reakcijom 4-pikolilamina s acetanhidridom odnosno anhidridom propionske kiseline pripravljeni su amidni derivati piridina L1 i L2. Sinteza je provedena uz refluks pri temperaturi od 65 °C. Shematski prikaz reakcije sinteze dan je na slici 17.

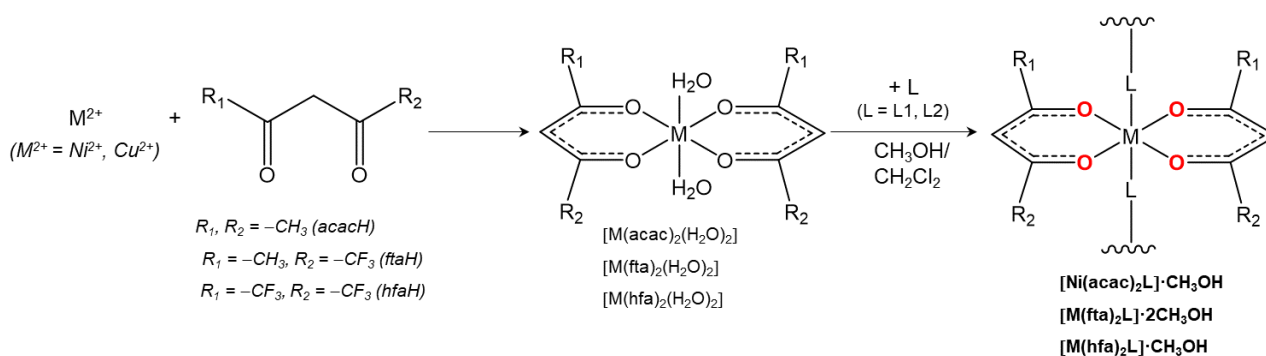


Slika 17. Shematski prikaz reakcije sinteze amidnih liganada L1 i L2

Pripravljeni ligandi okarakterizirani su infracrvenom spektroskopijom (IR spektri u prilogu) i diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC krivulje u prilogu),  $^1\text{H}$ - i  $^{13}\text{C}$ -NMR spektroskopijom (Eksperimentalni dio) te masenom spektrometrijom (Eksperimentalni dio).

#### 4.2. Sinteza amidnih kompleksa niklovih(II) i bakrovih(II) $\beta$ -diketonata

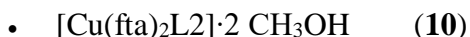
Istražene su reakcije  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{fta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{hfa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{hfa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  i  $[\text{Cu}(\text{fta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  s L1 i L2. Reakcije su provedene otopinskom sintezom pri sobnoj temperaturi. Ispitana je i mogućnost sinteze kompleksnih spojeva mehanokemijskom sintezom uz dodatak malo metanola (LAG metoda). Metoda tekućinske difuzije korištena je za pokušaj pripreve jediničnih kristala. Stehiometrijski omjer metalne soli i liganda u svim je reakcijama bio 1:1. Kao otapala su korišteni metanol te diklometan. Istražen je utjecaj djelomične i potpune zamjene  $-\text{CH}_3$  skupina iz acetilacetona s  $-\text{CF}_3$  skupinama na nastajanje željenih spojeva. Pripremljeni su polazni  $\beta$ -diketonatni kompleksi nikla(II) i bakra(II) koji su s ligandima L1 i L2 korišteni za pripravu amidnih kompleksa (slika 18).



Slika 18. Shematski prikaz reakcije dobivanja amidnih kompleksa niklovih(II) i bakrovih(II)  $\beta$ -diketonata

Otopinskom sintezom su iz reakcija metalnih(II)  $\beta$ -diketonata i amidnih liganada L1 i L2 pripremljeni su sljedeći spojevi:

- $[\text{Ni}(\text{acac})_2\text{L1}] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (1)
- $[\text{Ni}(\text{acac})_2\text{L2}] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (2)
- $[\text{Ni}(\text{hfa})_2\text{L1}] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (3)
- $[\text{Ni}(\text{hfa})_2\text{L2}] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (4)
- $[\text{Cu}(\text{hfa})_2\text{L1}] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (5)
- $[\text{Cu}(\text{hfa})_2\text{L2}] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (6)
- $[\text{Ni}(\text{fta})_2\text{L1}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$  (7)
- $[\text{Ni}(\text{fta})_2\text{L2}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$  (8)
- $[\text{Cu}(\text{fta})_2\text{L1}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$  (9)



Mehanokemijskom sintezom dobiveni su spojevi **1-8**. Mehanokemijskom reakcijom bis(trifluoroacetilacetonato) bakra(II) s ligandima L1 i L2 dobiveni su spojevi:



Iz reakcija bis(acetilacetonato)bakra(II) s L1 i L2 nije bilo moguće dobiti željene amidne komplekse niti otopinskom niti mehanokemijskom sintezom. Pokušaji pripreve ovih spojeva sintezom uz refluks te sintezom u solvotermalnim uvjetima su također bili bezuspješni. Komplekse bakra (II) bilo je moguće prirediti tek uvođenjem elektron odvlačećih skupina  $-\text{CF}_3$  na acetilaceton. Elektron odvlačeće  $-\text{CF}_3$  skupine na  $\beta$ -diketonatnom ligandu smanjuju elektronsku gustoću na bakrovom(II) ionu što dovodi do povećanja njegove Lewisove kiselosti i lakšeg vezanja neutralnih amidnih liganada na 5. i 6. koordinacijsko mjesto u koordinacijskoj sferi bakrova(II) iona.

Svi izolirani spojevi u kristalnoj strukturi sadrže metanol. U strukturi acetilacetonatnih i heksafluoroacetilacetonatnih kompleksa nalazi se po jedna molekula metanola, dok su kod trifluoroacetilacetonatnih kompleksa u kristalnu strukturu ugrađene dvije molekule metanola. Iz kristalne strukture spojeva  $[\text{Cu}(\text{fta})_2\text{L1}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$  (9) i  $[\text{Cu}(\text{fta})_2\text{L2}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$  (10) opaženo je (pregled kristala optičkim mikroskopom, termogravimetrijska analiza) da stajanjem na sobnoj temperaturi dolazi do izlaženja jedne molekule metanola. Eliminaciji jedne molekule metanola pogoduje i mljevenje pa su tako mehanokemijskom sintezom dobiveni spojevi **11** i **12** koji u strukturi sadrže jednu molekulu metanola.

Pripravljene spojevi okarakterizirani su kemijskom analizom (Eksperimentalni dio), infracrvenom spektroskopijom (IR spektri u prilogu) i termogravimetrijskom analizom (TGA krivulje u prilogu). Za spojeve **9** i **10** priređeni su jedinični kristali zadovoljavajuće kvalitete te su im molekulske i kristalne strukture određene rentgenskom strukturnom analizom. Niti jedna od korištenih metoda (promjena reakcijskih uvjeta, tekućinska difuzija) nije za spojeve **1-8**, **11** i **12** dovela do pripreve kvalitetnih monokristala. Može se pretpostaviti da je razlog tome izrazito slaba topljivost ovih spojeva.

### 4.3. Termogravimetrijska analiza

Provedena je termogravimetrijska analiza pripremljenih spojeva (TGA krivulje u prilogu, Tablica 9).

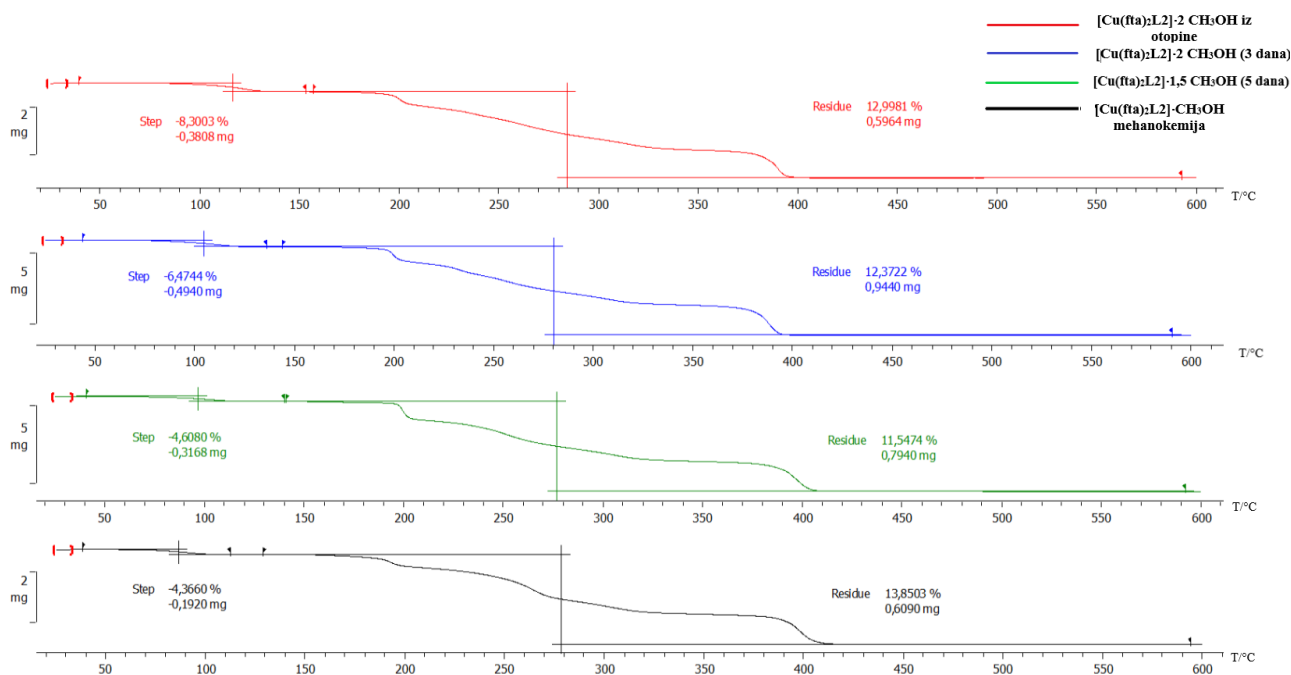
Tablica 9. Eksperimentalni ( $w_{\text{eksp}}$ ) i računati ( $w_{\text{rač}}$ ) udio metala i metanola u pripremljenim kompleksima.

Spoj	$w_{\text{rač}}(\text{M}) / \%$	$w_{\text{eksp}}(\text{M}) / \%$	$w_{\text{rač}}(\text{CH}_3\text{OH}) / \%$	$w_{\text{eksp}}(\text{CH}_3\text{OH}) / \%$
[Ni(acac) <sub>2</sub> L1]·CH <sub>3</sub> OH (1)	9,99	12,78	5,46	5,32
[Ni(acac) <sub>2</sub> L2]·CH <sub>3</sub> OH (2)	9,54	13,03	5,21	4,70
[Ni(hfa) <sub>2</sub> L1]·CH <sub>3</sub> OH (3)	8,07	9,69	4,41	4,69
[Ni(hfa) <sub>2</sub> L2]·CH <sub>3</sub> OH (4)	7,06	10,92	3,85	2,85
[Cu(hfa) <sub>2</sub> L1]·CH <sub>3</sub> OH (5)	7,86	10,42	3,97	4,24
[Cu(hfa) <sub>2</sub> L2]·CH <sub>3</sub> OH (6)	7,60	5,27	3,83	3,72
[Ni(fta) <sub>2</sub> L1]·2 CH <sub>3</sub> OH (7)	8,07	9,22	8,81	9,08
[Ni(fta) <sub>2</sub> L2]·2 CH <sub>3</sub> OH (8)	7,77	8,96	8,48	7,73
[Cu(fta) <sub>2</sub> L1]·2 CH <sub>3</sub> OH (9)	8,68	8,60	8,75	8,31
[Cu(fta) <sub>2</sub> L2]·2 CH <sub>3</sub> OH (10)	8,36	10,39	8,43	8,3
[Cu(fta) <sub>2</sub> L1]·CH <sub>3</sub> OH (11)	9,08	8,60	4,58	5,01
[Cu(fta) <sub>2</sub> L2]·CH <sub>3</sub> OH (12)	8,73	9,22	4,40	4,61

Amidni ligandi L1 i L2 analizirani su diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC krivulje u prilogu). Eksperimenti su provedeni u struji kisika (TGA) odnosno struji dušika (DSC) te su uzorci zagrijavani do 600 °C (TGA) odnosno do 500 °C (DSC).

Iz DSC krivulja amidnih liganada L1 i L2 vidljivo je da taljenje liganada počinje kod 319 °C (L1) i 327 °C (L2) nakon čega slijedi endotermni raspad spoja.

Kod svih dobivenih kompleksa (**1-10**) ustanovljeno je da u prvom koraku izlazi jedna (**1-6**), odnosno dvije molekule metanola (**7-10**) iz strukture. Ostali koraci nisu dobro razlučeni te se ne može dobro definirati kada počinje i završava raspad  $\beta$ -diketonatnog liganda odnosno amidnog liganda. Termički raspada spojeva **3,4,7** i **8** završava pri nešto višim temperaturama (oko 500 °C) dok je eliminacija glavne molekule kod ostalih kompleksa opažena već pri 400 °C. Konačni produkt raspada spojeva **1-4, 7** i **8** je NiO, a spojeva **5, 6, 9** i **10** je CuO. Iz masa dobivenih oksida može se izračunati maseni udio metala u analiziranom kompleksu (Tablica 9). Računati i eksperimentalni udjeli otapala se dobro poklapaju i odgovaraju rezultatima kemijske analize. Za spojeve **1, 2, 4, 5** i **10** se na temelju eksperimentalno određenih udjela metala može pretpostaviti da na temperaturi završetka TGA eksperimenta (600 °C) metal nije u potpunosti preveden u odgovarajući dvovalentni oksid.



Slika 19. Usporedba TGA krivulja kompleksa  $[\text{Cu}(\text{fta})_2\text{L}_2] \cdot x\text{CH}_3\text{OH}$  dobivenog sintezom iz otopine (crvena, plava i zelena) te mehanokemijski (crna)

Za spojeve **9** i **10** ustanovljeno je da stajanjem na sobnoj temperaturi iz kristalne strukture postepeno izlazi jedna molekula  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Mehanokemijskim postupkom sinteze nije bilo moguće prirediti trifluoroacetilacetatne komplekse bakra(II) s dvije molekule  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Navedeno se vrlo lijepo može vidjeti na slici 19 gdje su uspoređene TGA krivulje trifluoroacetilacetatnih kompleksa bakra(II) s L2. Prikazane su sljedeće TGA krivulje:

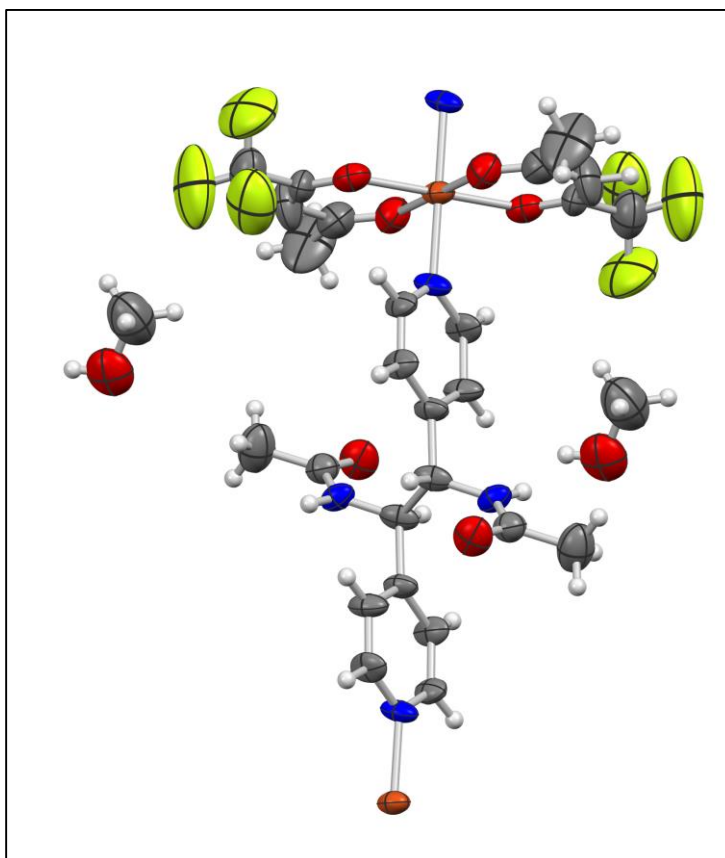
- spoja koji je analiziran odmah po izolaciji iz otopine (crveno);
- spoja koji je analiziran nakon 3 dana stajana na sobnoj temperaturi (plavo);
- spoja koji je analiziran nakon 5 dana stajanja na sobnoj temperaturi (zeleno);
- mehanokemijski priređen produkt (crno).

Može se zaključiti da mljevenjem, odnosno dužim stajanjem na zraku dolazi do postepenog gubitka jedne molekule metanola iz strukture kompleksnih spojeva **9** i **10**.

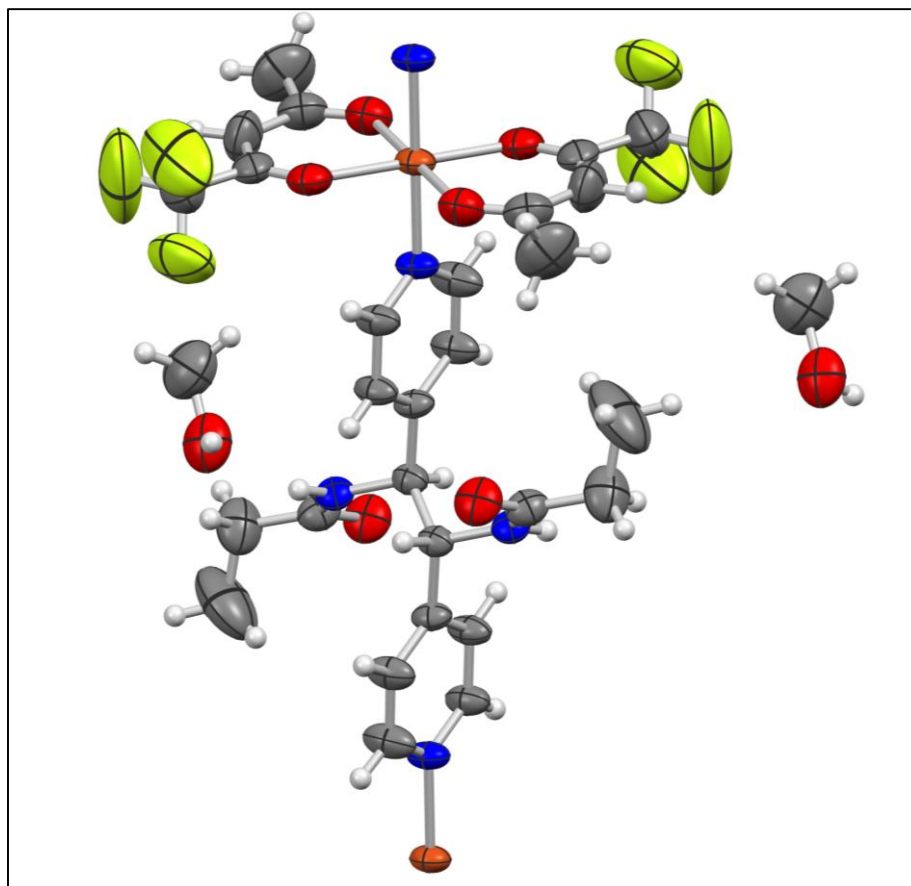


#### 4.4. Rentgenska strukturna analiza

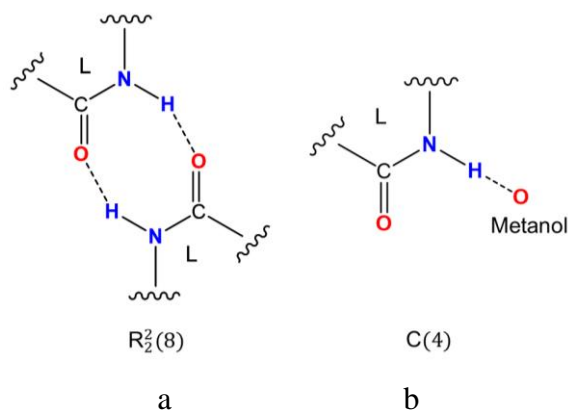
Određena je kristalna i molekulska spojeva  $[\text{Cu}(\text{fta})_2\text{L1}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$  (**9**) i  $[\text{Cu}(\text{fta})_2\text{L2}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$  (**10**).<sup>32</sup> Oba spoja su metalni koordinacijski polimeri. Kompleksni spoj **9** kristalizira u triklinskom sustavu u prostornoj grupi  $P \bar{1}$  dok spoj **10** kristalizira u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi  $P 2_1/c$ . Koordinacija oko bakrovog(II) iona je u oba spoja oktaedarska. Na bakrov(II)ion vezana su dva  $\beta$ -diketonatna liganda preko kisikovih atoma i dva amidna liganda preko dušikovih atoma piridinskog prstena (slike 20 i 21). Bakrovi centri premošteni su amidnim ligandima te na taj način nastaju 1D polimerni lanci (slika 23).



Slika 20. Prikaz molekulske strukture  $[\text{Cu}(\text{fta})_2\text{L1}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$  (**9**)

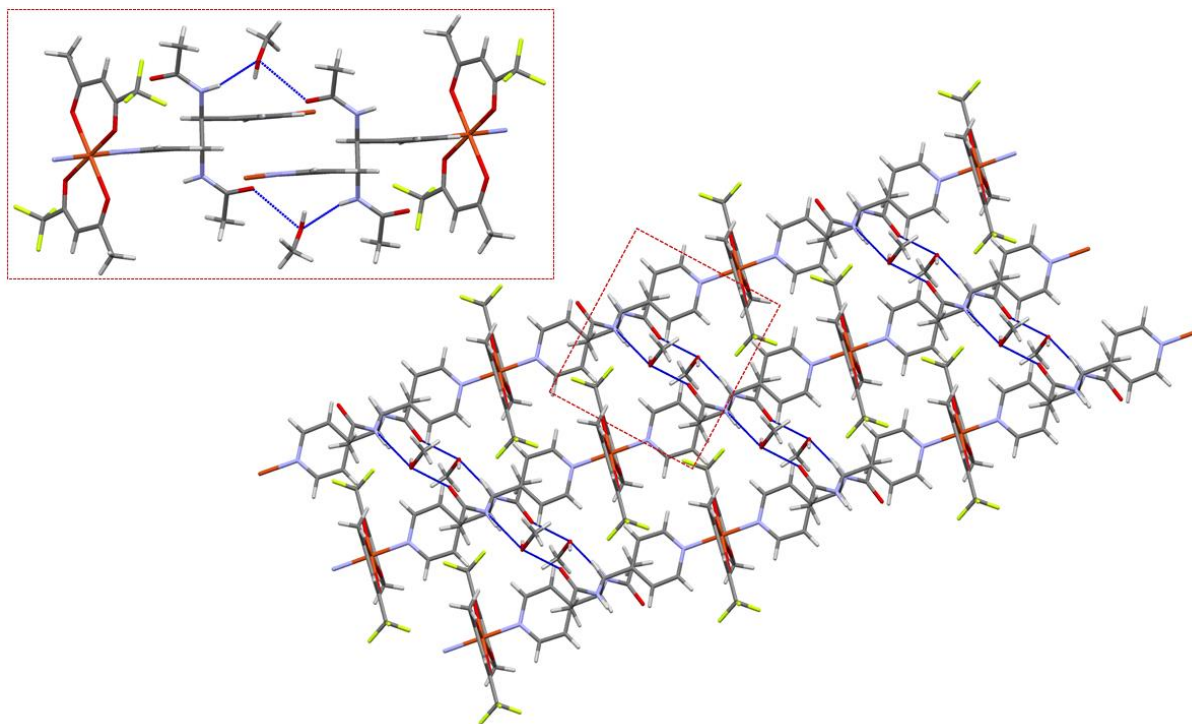
Slika 21. Prikaz molekulske strukture  $[Cu(fta)_2L_2] \cdot 2 CH_3OH$  (**10**)

Kada govorimo o supramolekulskom povezivanju amida, odnosno o povezivanju putem nekovalentnih interakcija očekivali smo najzastupljeniji amidni sinton (slika 22a) koji rezultira formiranjem osmeročlanog prstena. No, unatoč povoljnoj orijentaciji amidnih liganada navedeni amidni sintoni nisu opaženi već u supramolekulskom povezivanju polimernih lanaca sudjeluju molekule metanola (slika 22b, slika 23).



Slika 22. Mogući načini povezivanja amidnih liganada putem nekovalentnih interakcija

1D polimerni lanci spojeva **9** i **10** se preko molekula metanola povezuju u supramolekulsku strukturu. Za ovakvo supramolekulsko povezivanje zaslužne su  $N-H\cdots O$  i  $C-O\cdots H$  vodikove veze između amidnih liganada i molekula metanola (slika 23).



Slika 23. Prikaz supramolekulskog udruživanja kompleksa  $[Cu(fta)_2L1] \cdot 2 CH_3OH$  (**9**)

Na temelju rezultata kemijske analize, termogravimetrijske analize i IR spektroskopije može se i za spojeve **1-8**, **11**, **12** pretpostaviti polimerna struktura u kojoj se 1D lanci vodikovim vezama između amidnih liganada i molekula metanola povezuju u supramolekulsku strukturu.

#### 4.5. Infracrvena spektroskopija

Odabrane vrpce u IR spektrima pripremljenih spojeva prikazane su u Tablici 10. Vrpce istezanja M–O u  $\beta$ -diketonatnim kompleksima se u IR spektrima uočavaju ispod  $450\text{ cm}^{-1}$  te ih nije moguće sa sigurnošću asignirati.

Tablica 10. Odabrane vrpce ( $\text{cm}^{-1}$ ) u IR spektrima pripremljenih spojeva **1-10**

Spoj	$\tilde{\nu}(\text{N-H})$	$\tilde{\nu}(\text{piridin})$	$\tilde{\nu}(\text{C=O})_{\text{amid}}$ $\tilde{\nu}(\text{C=O})_{\text{diketon}}$	$\tilde{\nu}(\text{C-F})$
[Ni(acac) <sub>2</sub> L1]·CH <sub>3</sub> OH (1)	3285	550 628	1658 1514	–
[Ni(acac) <sub>2</sub> L2]·CH <sub>3</sub> OH (2)	3283	551 626	1650 1512	–
[Ni(hfa) <sub>2</sub> L1]·CH <sub>3</sub> OH (3)	3286	587 683	1644 1499	1139
[Ni(hfa) <sub>2</sub> L2]·CH <sub>3</sub> OH (4)	3288	588 674	1645 1499	1137
[Cu(hfa) <sub>2</sub> L1]·CH <sub>3</sub> OH (5)	3267	553 668	1652 1500	1136
[Cu(hfa) <sub>2</sub> L2]·CH <sub>3</sub> OH (6)	3280	586 669	1650 1551	1133
[Ni(fta) <sub>2</sub> L1]·2CH <sub>3</sub> OH (7)	3253	551 624	1623 1495	1137
[Ni(fta) <sub>2</sub> L2]·2CH <sub>3</sub> OH (8)	3279	577	1617 1514	1137
[Cu(fta) <sub>2</sub> L1]·2CH <sub>3</sub> OH (9)	3252	553 622	1618 1524	1133
[Cu(fta) <sub>2</sub> L2]·2CH <sub>3</sub> OH (10)	3267	562 621	1618 1524	1135

Vrpce piridinskog prstena amidnog liganda pomiču se prema višim valnim brojevima prilikom vezanja piridina na metal. Kod svih se kompleksa (**1-10**) mogu uočiti vrpce CO istezanja iz amidnog liganda i  $\beta$ -diketonatnog liganda. Vrpce karbonilnog istezanja kod amida mogu biti proširene zbog nastajanja vodikovih veza što se vidi u IR spektru spojeva **9** i **10**. Vodikova veza uzrokuje proširenje te pomak vrpce prema nižim valnim brojevima. U spektrima spojeva **1** i **2** vidljive su slabe vrpce N-H istezanja sekundarnih amida. Kod ostalih kompleksa **3-10** te vrpce su vrlo slabe i proširene zbog vodikovih veza. Kod fluoriranih  $\beta$ -diketonatnih kompleksa može se uočiti vrlo intenzivna oštra vrpca koja odgovara istezanju C-F veze, koja se kod kompleksa **1** i **2** ne javlja.

## § 5. ZAKLJUČAK

- Istražene su reakcije niklovih(II) i bakrovih(II)  $\beta$ -diketonata s amidnim derivatima piridina (L1 i L2).
- Pripravljene su sljedeći spojevi: [Ni(acac)<sub>2</sub>L1]·CH<sub>3</sub>OH (**1**), [Ni(acac)<sub>2</sub>L2]·CH<sub>3</sub>OH (**2**), [Ni(hfa)<sub>2</sub>L1]·CH<sub>3</sub>OH (**3**), [Ni(hfa)<sub>2</sub>L2]·CH<sub>3</sub>OH (**4**), [Cu(hfa)<sub>2</sub>L1]·CH<sub>3</sub>OH (**5**), [Cu(hfa)<sub>2</sub>L2]·CH<sub>3</sub>OH (**6**), [Ni(fta)<sub>2</sub>L1]·2CH<sub>3</sub>OH (**7**), [Ni(fta)<sub>2</sub>L2]·2CH<sub>3</sub>OH (**8**), [Cu(fta)<sub>2</sub>L1]·2CH<sub>3</sub>OH (**9**), [Cu(fta)<sub>2</sub>L2]·2 CH<sub>3</sub>OH (**10**), [Cu(fta)<sub>2</sub>L1]·CH<sub>3</sub>OH (**11**) i [Cu(fta)<sub>2</sub>L2]·CH<sub>3</sub>OH (**12**).
- Sintezom u otopini dobiveni su kompleksi **1-10**, dok su mehanokemijski dobiveni kompleksi **1-8** te **11** i **12**.
- Iz reakcija bis(acetilacetonato)bakra(II) s L1 i L2 nije bilo moguće dobiti željene amidne komplekse niti otopinskom (sobna temperatura, refluks, solvotermalni uvjeti) niti mehanokemijskom sintezom.
- Komplekse bakra(II) bilo je moguće prirediti tek uvođenjem elektron odvlačećih skupina –CF<sub>3</sub> na acetilaceton. Elektron odvlačeće –CF<sub>3</sub> skupine na  $\beta$ -diketonatnom ligandu povećavaju Lewisovu kiselost bakra(II) što omogućava vezanje neutralnih amidnih liganada na 5. i 6. koordinacijsko mjesto.
- Svi spojevi okarakterizirani su kemijskom analizom, termogravimetrijskom analizom i infracrvenom spektroskopijom.
- Svi izolirani spojevi u kristalnoj strukturi sadrže metanol. U strukturi acetilacetonatnih i heksafluoroacetilacetonatnih kompleksa nalazi se po jedna molekula metanola, dok su kod trifluoroacetilacetonatnih kompleksa u kristalnu strukturu ugrađene dvije molekule metanola.
- Termogravimetrijskom analizom je dokazan broj molekula metanola u strukturi priređenih spojeva. Kristalizacijske molekule metanola eliminiraju se u 1. koraku termičkog raspada.
- Za spojeve **9** i **10** ustanovljeno je da stajanjem na sobnoj temperaturi iz kristalne strukture postepeno izlazi jedna molekula CH<sub>3</sub>OH. Mehanokemijskom sintezom je za

spojeve bis(trifluoroacetilacetonata)bakra(II) s amidnim ligandom dobiveni su također spojevi s jednom molekulom metanola u strukturi.

- Spojevima  $[\text{Cu}(\text{fta})_2\text{L1}] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  (**9**) i  $[\text{Cu}(\text{fta})_2\text{L2}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$  (**10**) rentgenskom strukturnom analizom određena je molekulska i kristalna struktura. Bakrov(II) ion je u oba spoja oktaedarski koordiniran. Premošćujućim vezanjem amidnih liganada nastaju 1D polimerni lanci. 1D polimerni lanci se vodikovim vezama između amidne skupine i molekula metanola povezuju u supramolekulsku strukturu.
- Za spojeve **1-8**, **11** i **12** nije bilo moguće prirediti kvalitetne monokristale zbog njihove izrazito slabe topljivosti, ali se na temelju eksperimentalnih podataka može pretpostaviti polimerna struktura slična onoj utvrđenoj za spojeve **9** i **10**.

## § 6. LITERATURNI IZVORI

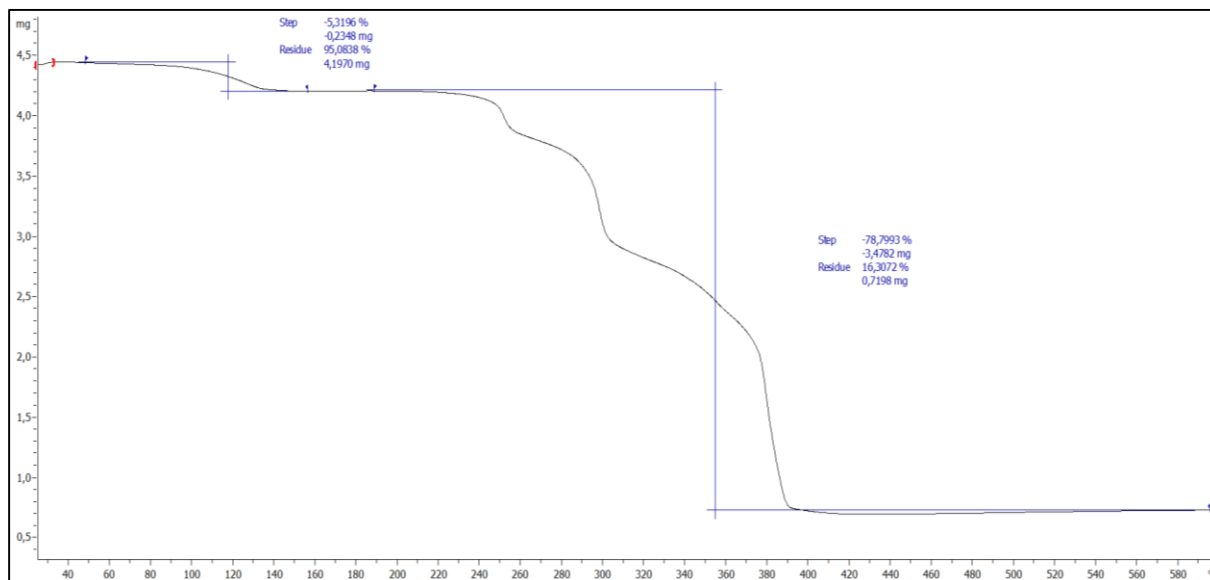
1. G. R. Desiraju, *J. Chem. Sci.* **122** (2010) 667–675.
2. C. B. Aakeröy, J. Desper and J. Valdés-Martínez, *CrystEngComm* **6** (2004) 413–418.
3. C. B. Aakeröy, B. M. T. Scott and J. Desper, *New J. Chem.* **31** (2007) 2044–2051.
4. <http://eskola.chem.pmf.hr/odgovori/odgovor.php3?sif=1568> (datum pristupa 11. studenoga 2018.)
5. D. J. Bray, J. K. Clegg, L. F. Lindoy, D. Schilter, *Advances in Inorganic Chemistry*, Vol. 59, Elsevier, Sydney, 2007, str. 1–6.
6. R. C. Mehrotra, *Pure & Appl. Chem.* **60** (1988) 1339–1358.
7. S. Kawaguchi, *Coord. Chem. Rev.* **70** (1986) 51–84.
8. G. Aromi, P. Gamez, J. Reedijk, *Coordin. Chem. Rev.* **252** (2008) 964–989.
9. M. R. Maurya, *Coord. Chem. Rev.* **237** (2003) 163–181.
10. D. P. Graddon, *Coord. Chem. Rev.* **4** (1969) 1–28.
11. Y. B. Dong, M. D. Smith, R. C. Layland, H. C. zur Loye, *Inorg. Chem.* **38** (1999) 5027–5033.
12. G. J. Bullen, R. Mason, P. Pauling, *Inorg. Chem.* **4** (1965) 456–462.
13. F. A. Cotton, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1980, str. 62.
14. <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=Lewisova+baza> (datum pristupa 22. siječnja 2019.).
15. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/pyridine> (datum pristupa 25. siječnja 2019.).
16. S. H. Pine, *Organic chemistry*, Mc Graw Hill, New York, 1987, str. 534.
17. J. G. Smith, *Organic chemistry*, Mc Graw Hill, New York, 2006, str. 781–809.
18. J. Bould, B. J. Bridson, *Inorg. Chim. Acta*, **19** (1976) 159–163.
19. Z. Popović, *Infracrvena spektroskopija*, skripta za internu uporabu, Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, PMF, Zagreb, 2016.
20. Ž. Soldin, *Vibracijska spektroskopija*, prezentacija iz kolegija Instrumentne metode izučavanja tvari u čvrstom stanju, PMF, Zagreb, 2017.
21. F. Izumi, R. Kurosawa, H. Kawamoto, H. Akaiwa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48** (1975) 3188–3129.
22. M. R. Caira, J. M. Haigh and L. R. Nassimbeni, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34** (1972) 3171.



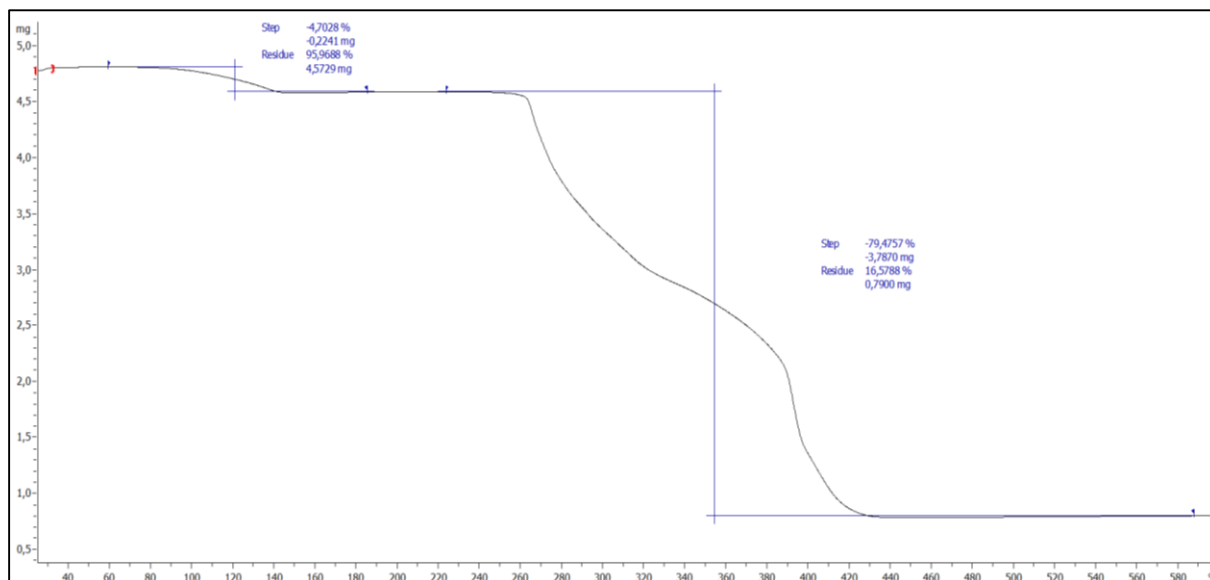
23. K. C. Joshi, V. N. Pathak, *Coord. Chem.Rev.*, **22** (1977) 37.
24. Ž. Soldin, *Termička analiza*, prezentacija iz kolegija Instrumentne metode izučavanja tvari u čvrstom stanju, PMF, Zagreb, 2017.
25. P. Gabbott, *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Blackwell Publishing, Singapur, 2008, str. 87-118.
26. B. Prugovečki, E. Meštrović, *Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku*, skripta za internu upotrebu, Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, PMF, Zagreb, 2011.
27. B. Prugovečki, *Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku*, prezentacija iz kolegija Instrumentne metode izučavanja tvari u čvrstom stanju, PMF, Zagreb, 2017.
28. D. Braga, S. L. Giaffreda, F. Grepioni, A. Pettersen, L. Maini, M. Curzi, M. Polito, *Dalton Trans.* **10** (2006) 1249-1263.
29. S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.*, **41** (2012) 413-447.
30. C. F. Macrae, P. R. Edginton, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **39** (2006) 453–457.
31. STARe Software V.16.00, MettlerToledo GmbH, 2015.
32. Mateja PISAČIĆ, *usmeno priopćenje*

## § 7. DODATAK

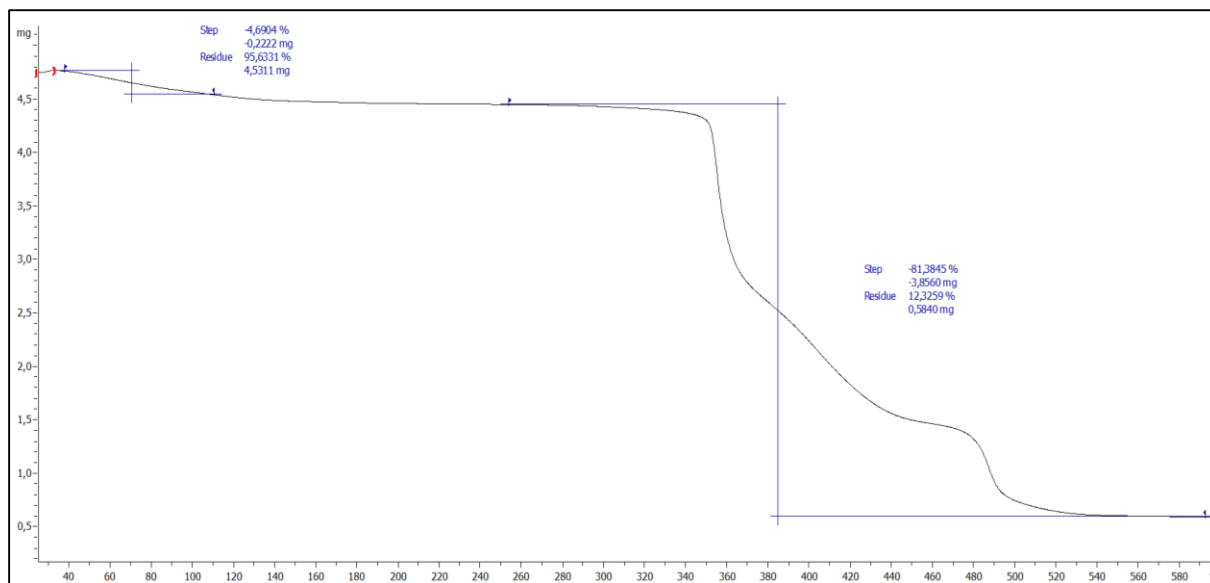
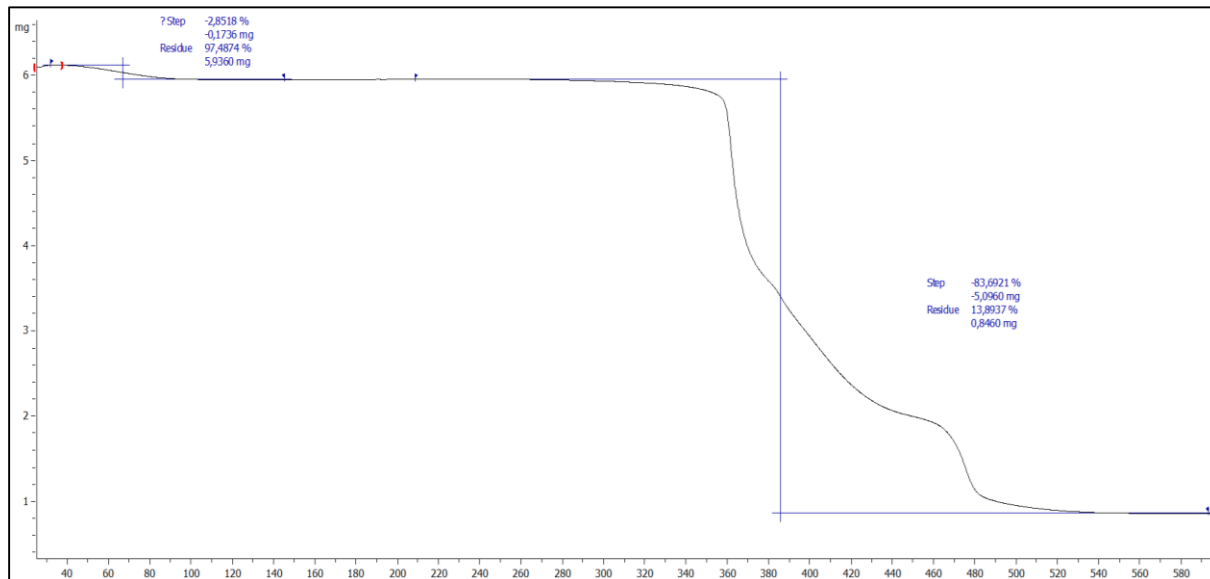
### 7.1. TGA krivulje

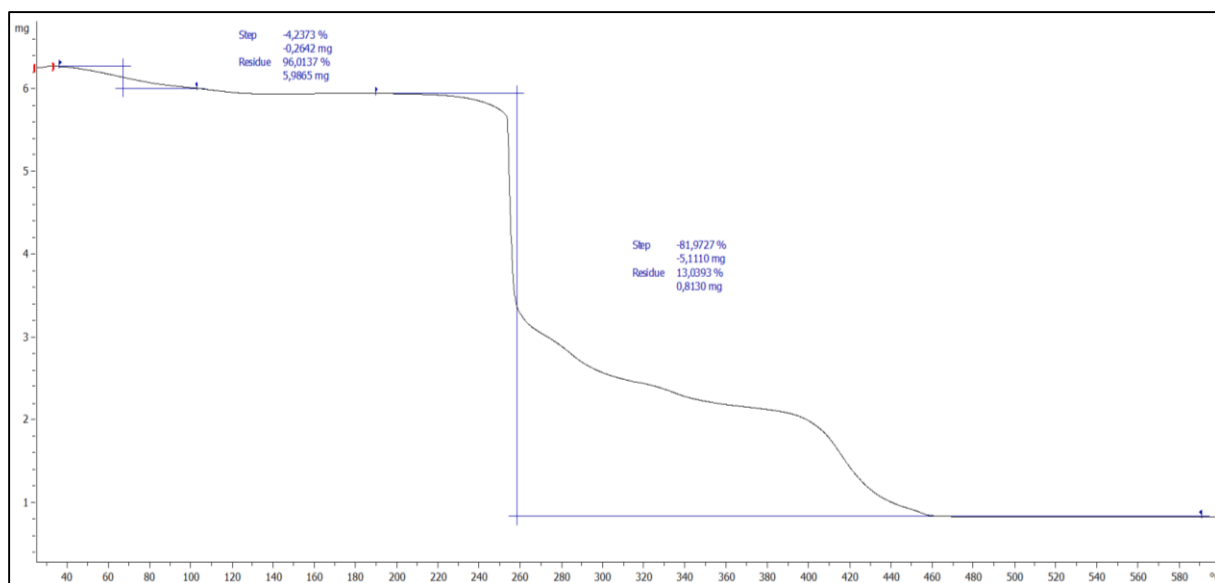
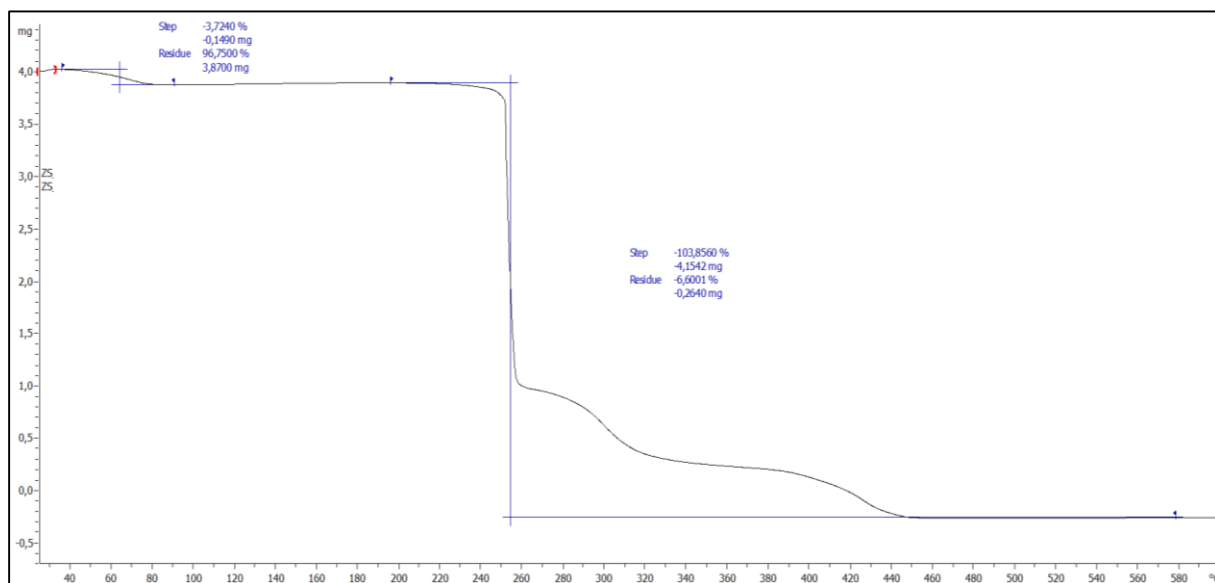


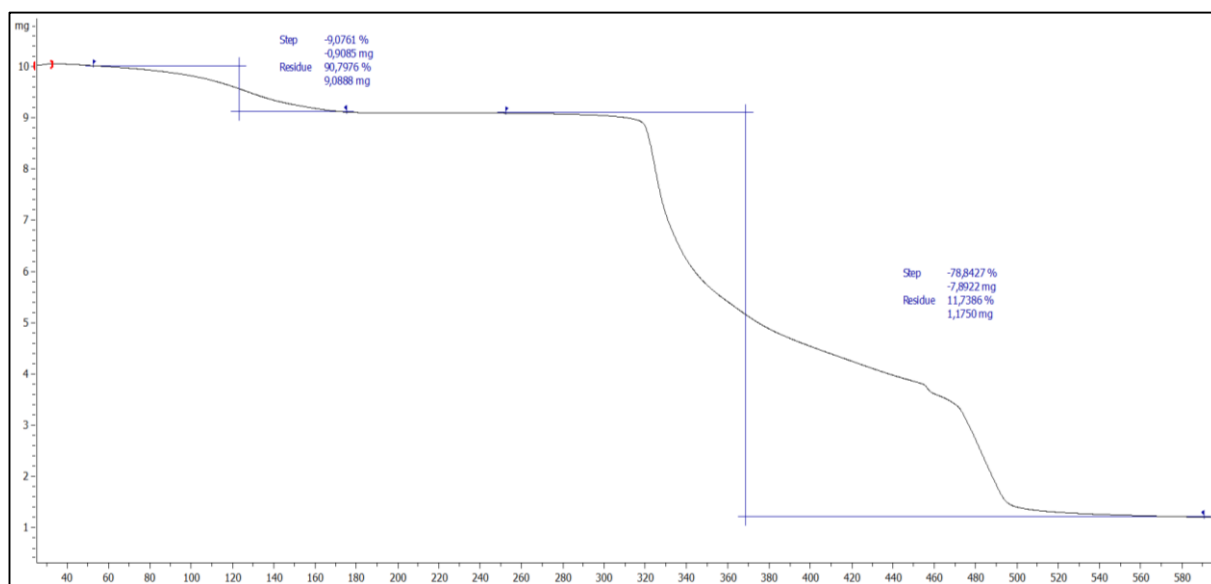
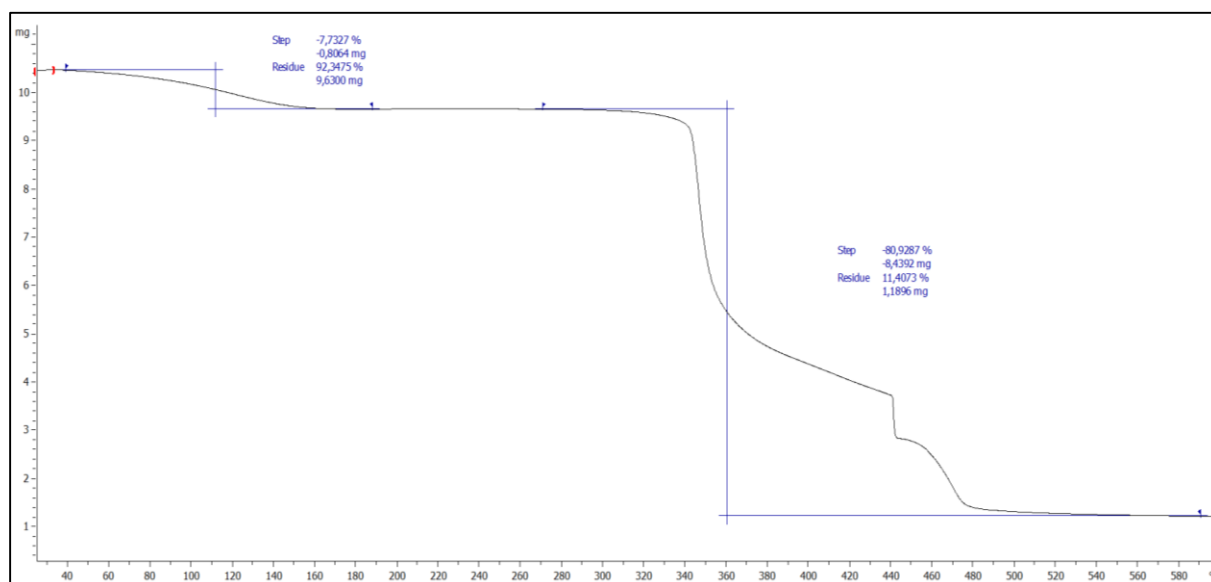
Slika 24. TGA krivulja spoja [Ni(acac)<sub>2</sub>L1]·CH<sub>3</sub>OH (1)

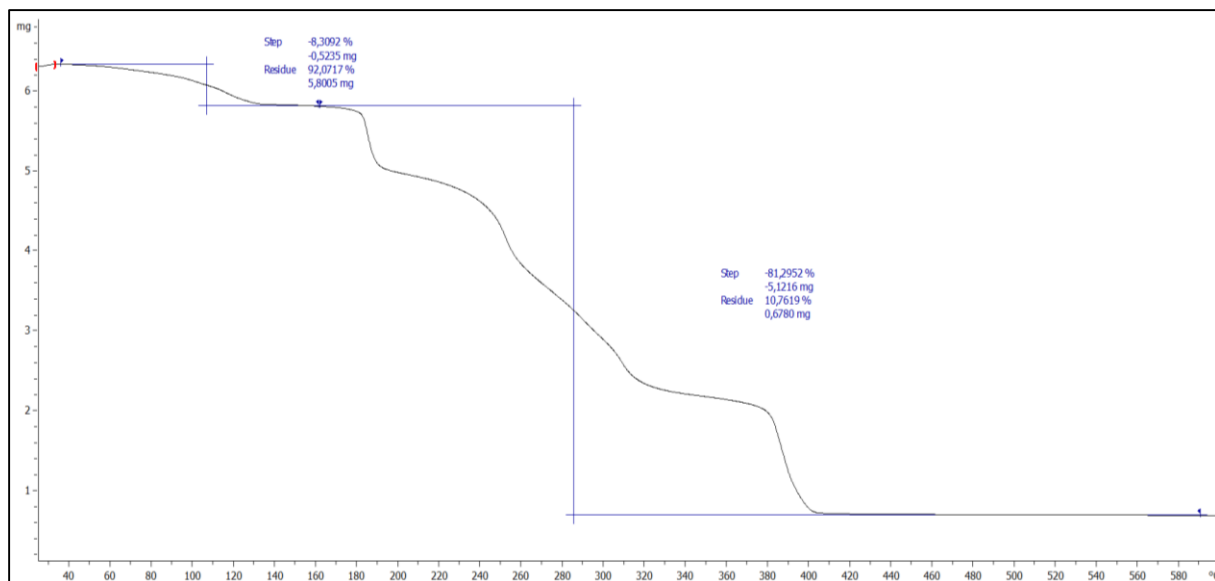
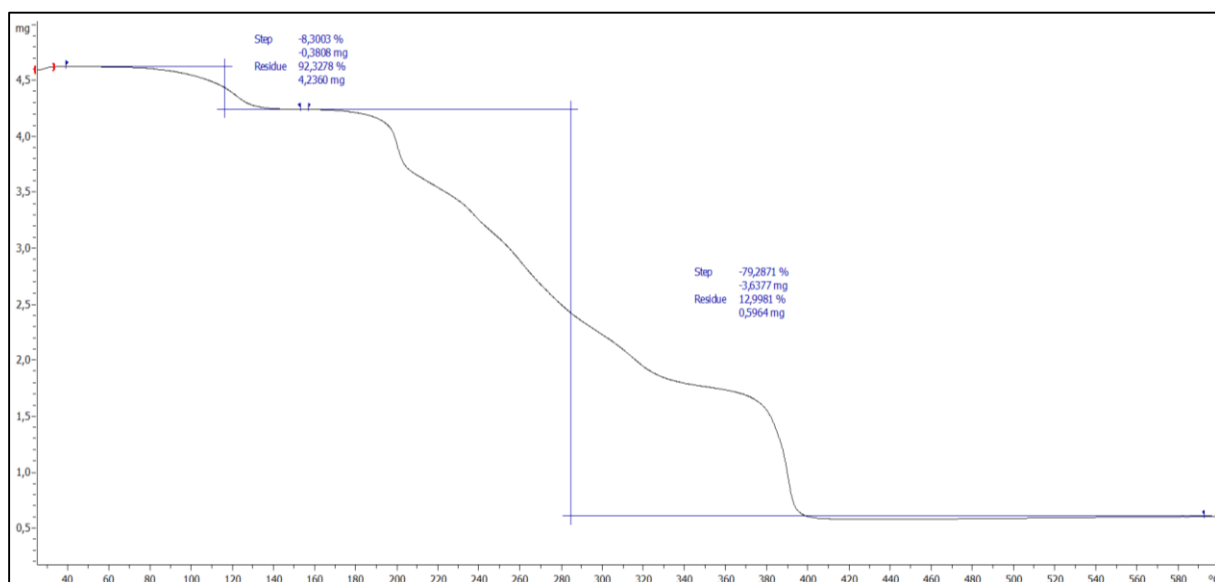


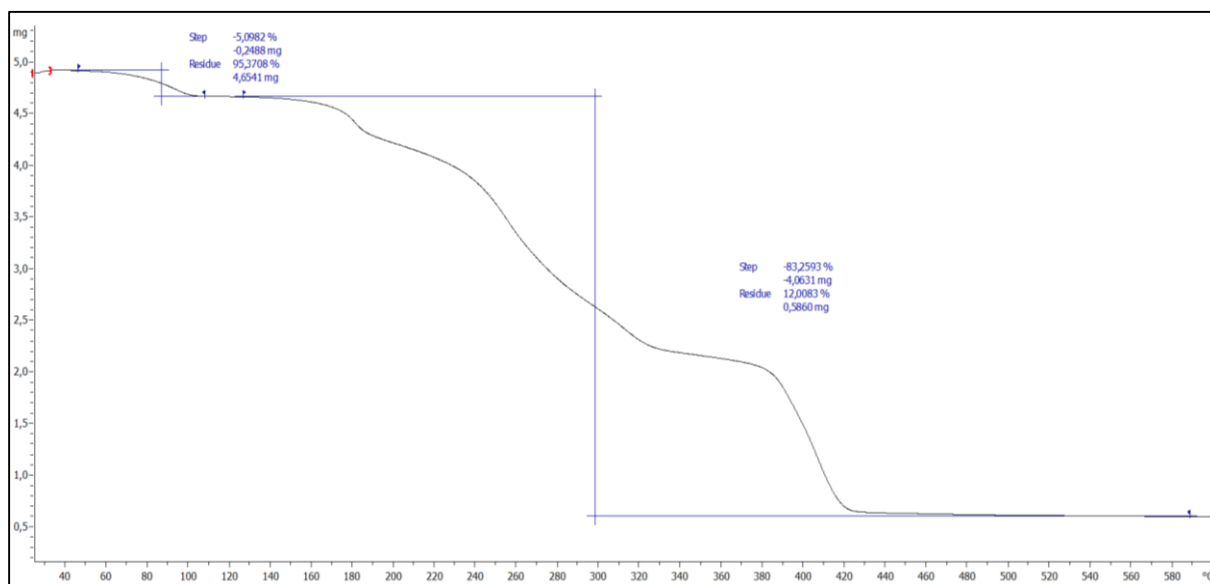
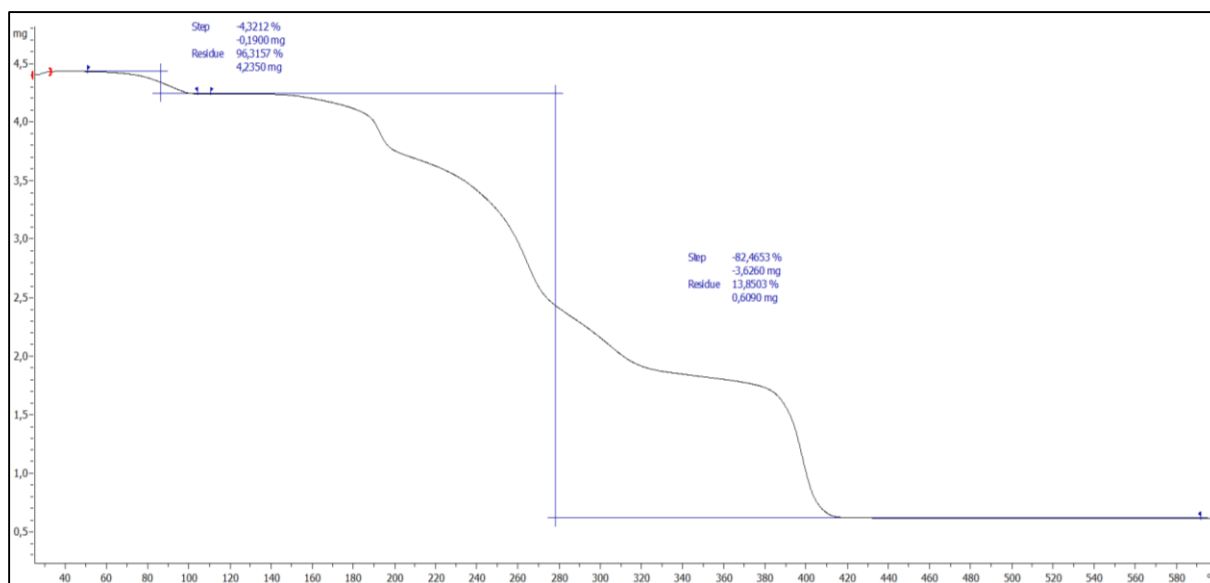
Slika 25. TGA krivulja spoja [Ni(acac)<sub>2</sub>L2]·CH<sub>3</sub>OH (2)

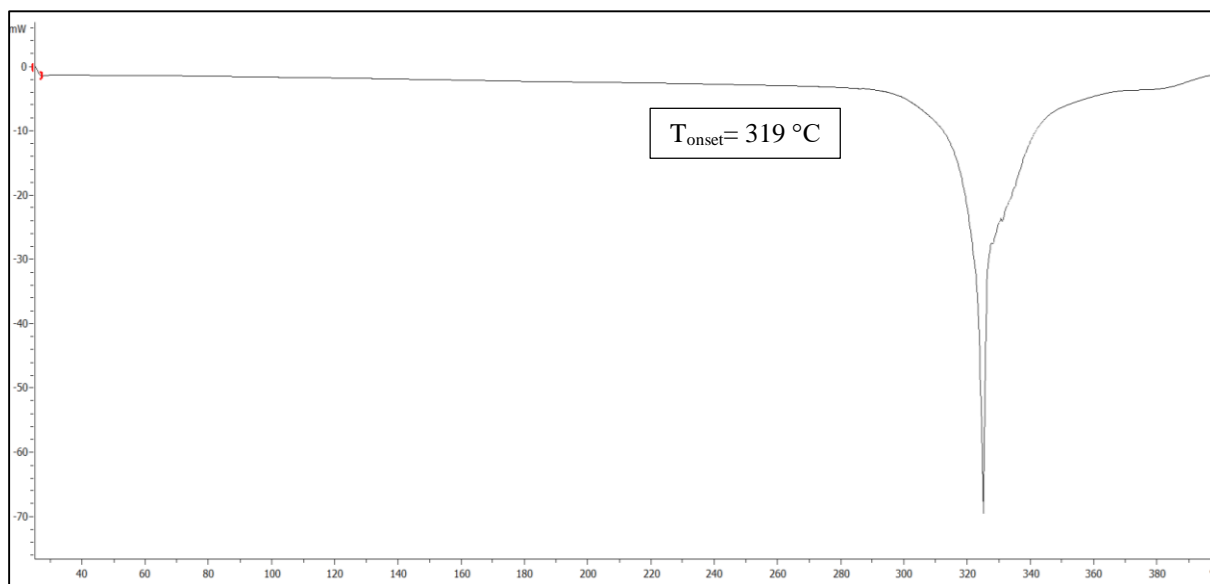
Slika 26. TGA krivulja spoja [Ni(hfa)<sub>2</sub>L1]·CH<sub>3</sub>OH (3)Slika 27. TGA krivulja spoja [Ni(hfa)<sub>2</sub>L2]·CH<sub>3</sub>OH (4)

Slika 28. TGA krivulja spoja [Cu(hfa)<sub>2</sub>L1]·CH<sub>3</sub>OH (5)Slika 29. TGA krivulja spoja [Cu(hfa)<sub>2</sub>L1]·CH<sub>3</sub>OH (6)

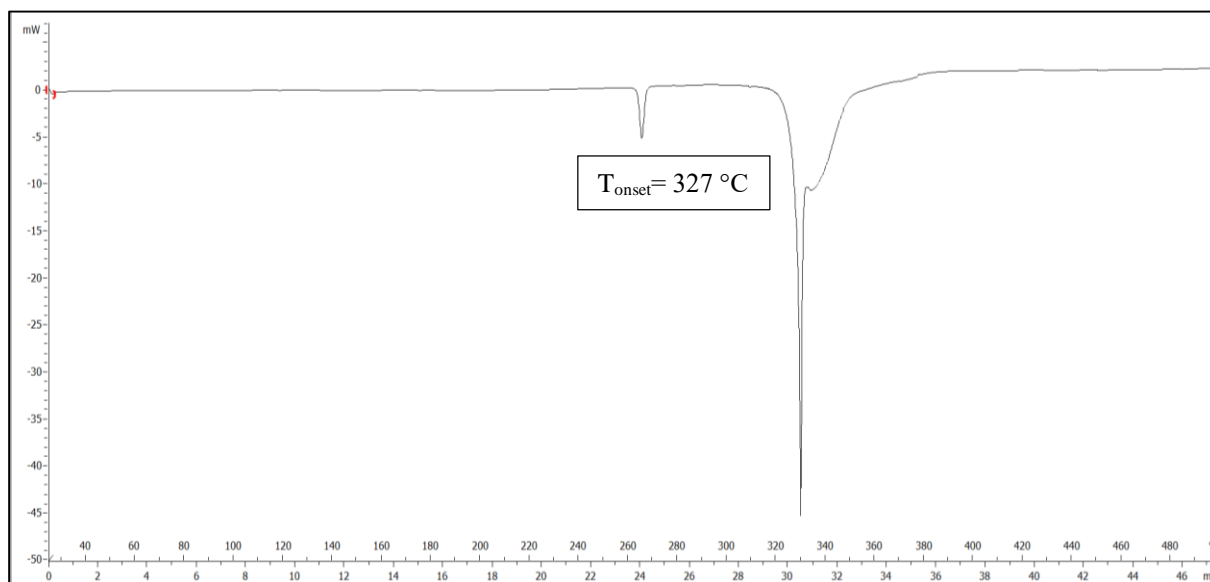
Slika 30. TGA krivulja spoja [Ni(fta)<sub>2</sub>L1]·2 CH<sub>3</sub>OH (7)Slika 31. TGA krivulja spoja [Ni(fta)<sub>2</sub>L2]·2 CH<sub>3</sub>OH (8)

Slika 32. TGA krivulja spoja  $[\text{Cu}(\text{fta})_2\text{L1}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$  (9)Slika 33. TGA krivulja spoja  $[\text{Cu}(\text{fta})_2\text{L2}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$  (10)

Slika 34. TGA krivulja spoja [Cu(fta)<sub>2</sub>L1]·CH<sub>3</sub>OH (11)Slika 35. TGA krivulja spoja [Cu(fta)<sub>2</sub>L2]·2 CH<sub>3</sub>OH (12)



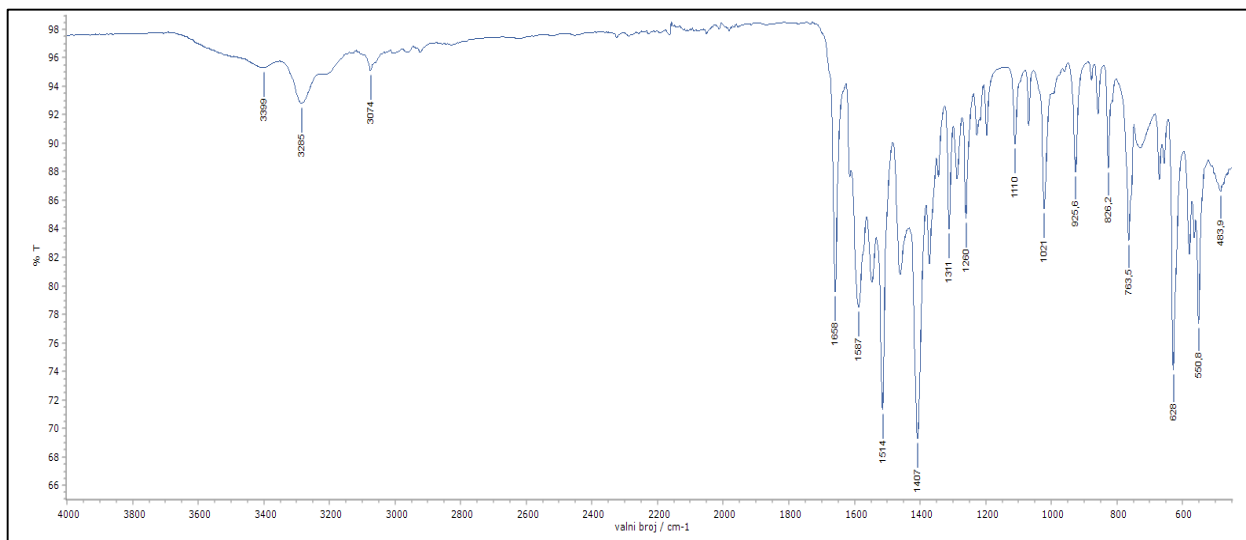
Slika 36. DSC krivulja amidnog liganda L1



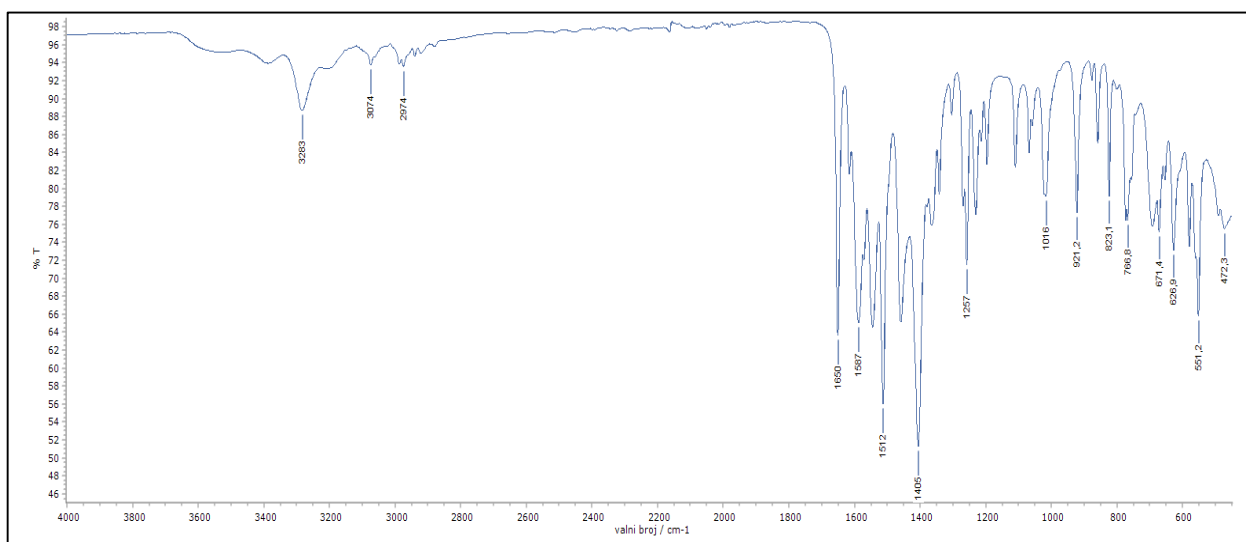
Slika 37. DSC krivulja amidnog liganda L2



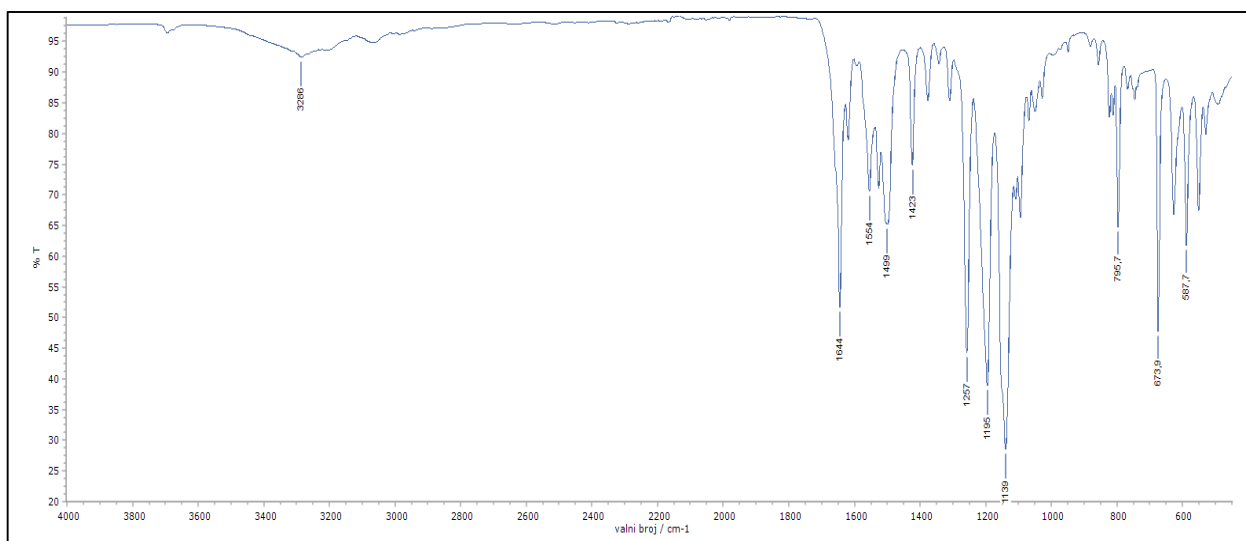
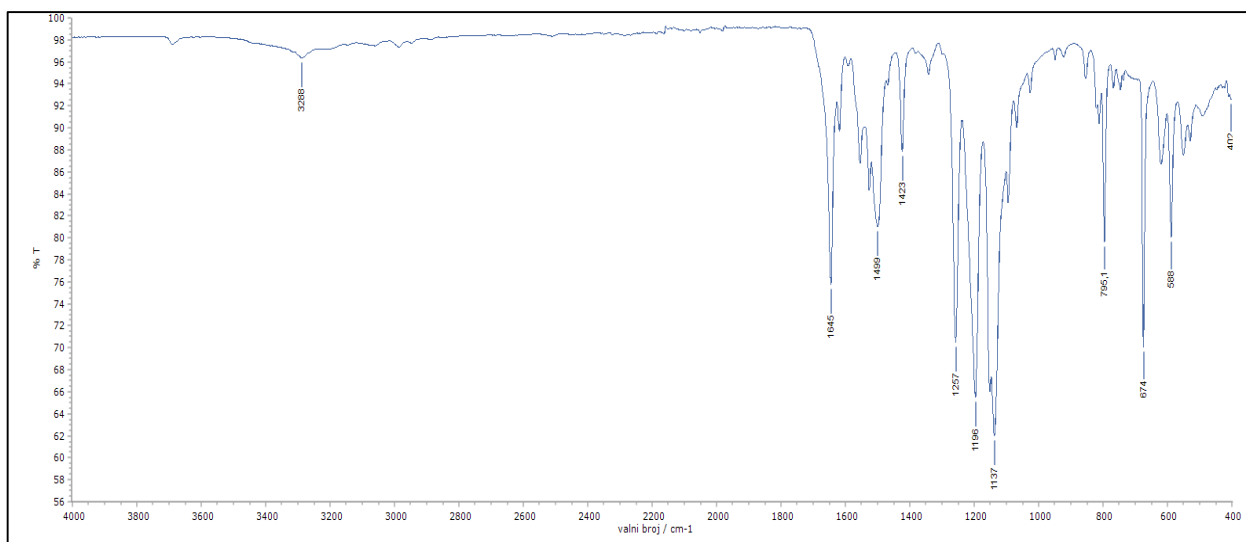
## 7.2. IR spektri

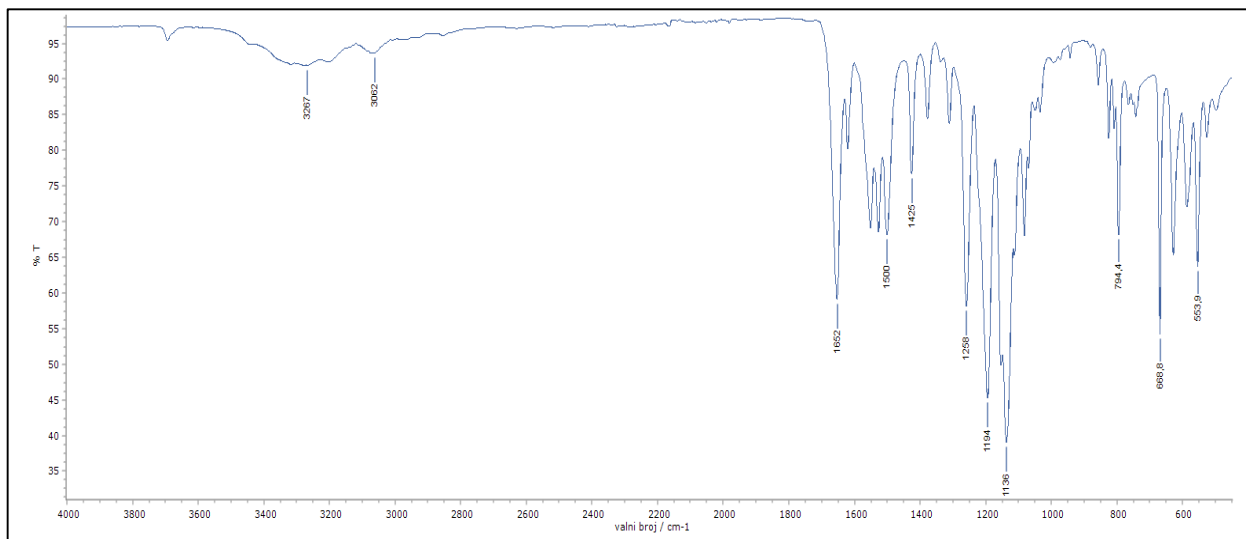
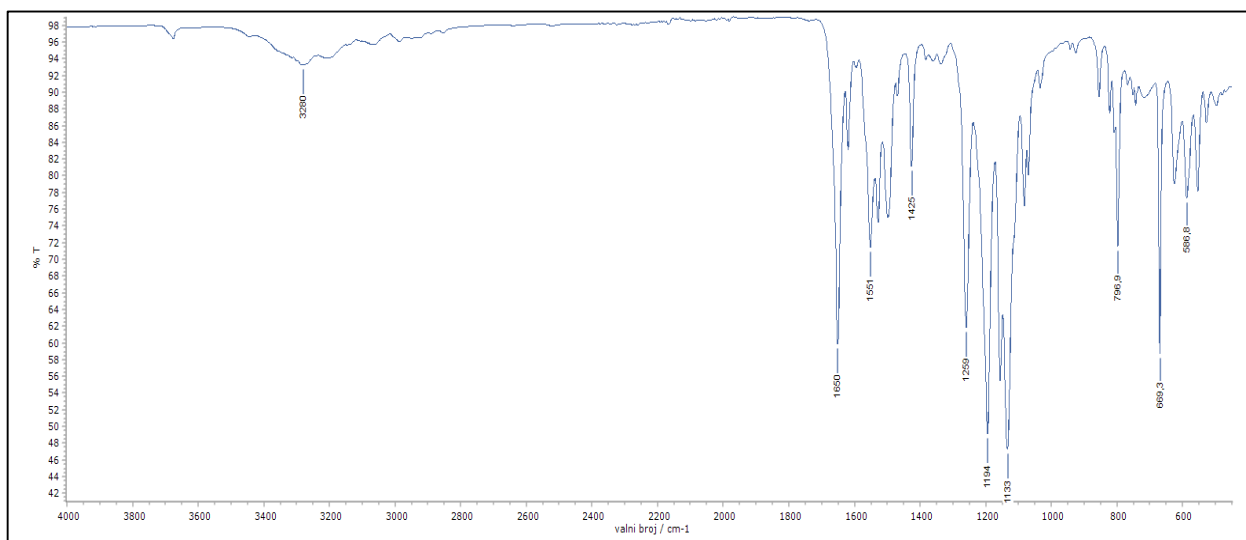


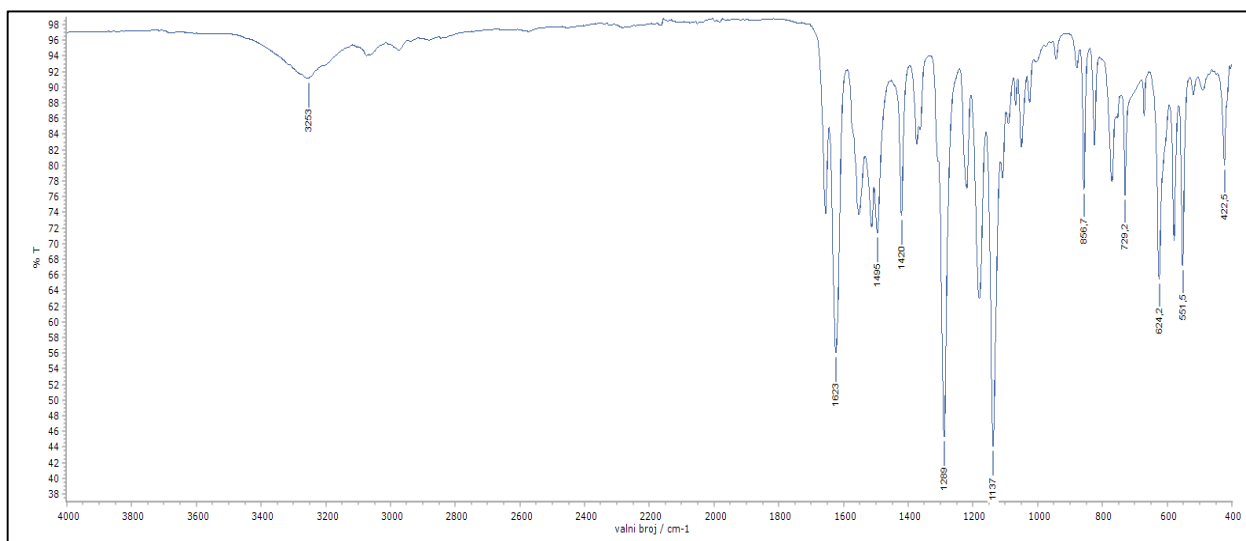
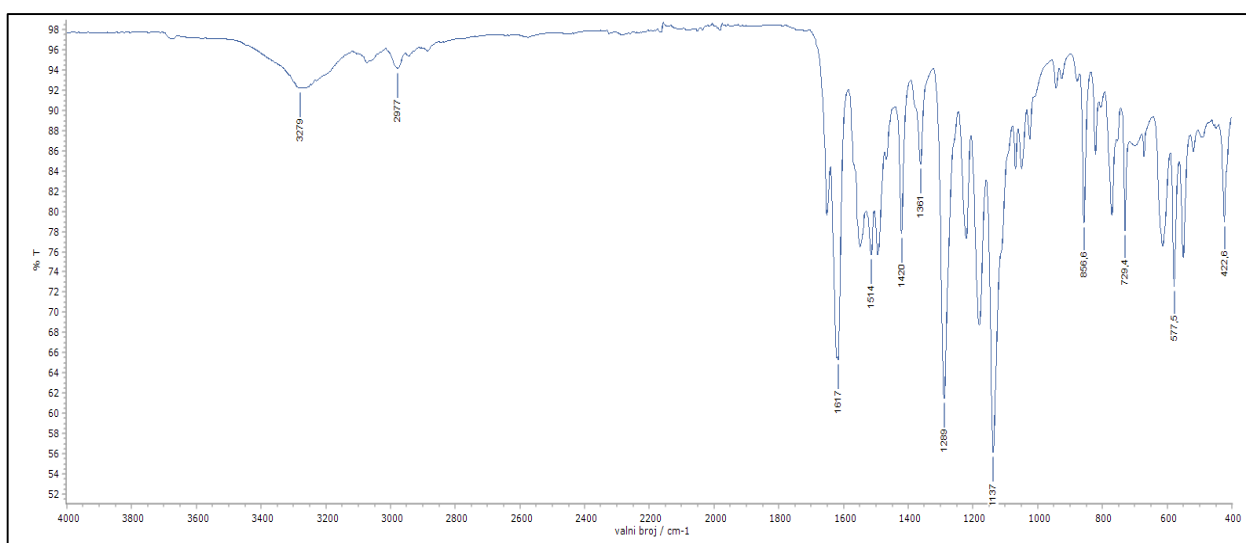
Slika 38. IR spektar spoja [Ni(acac)<sub>2</sub>L1]·CH<sub>3</sub>OH (1)

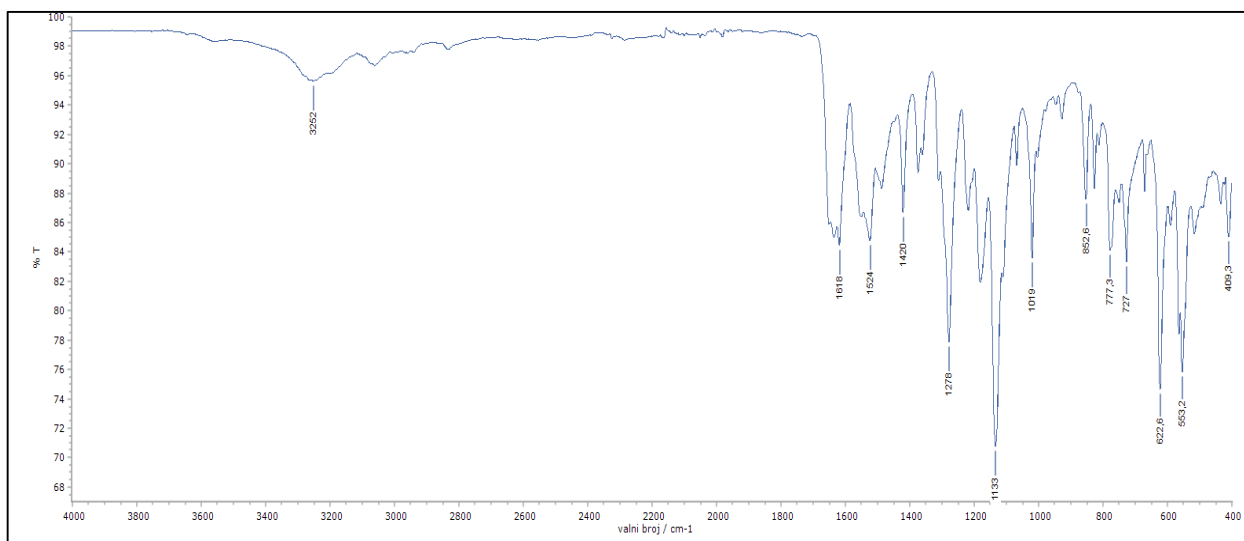
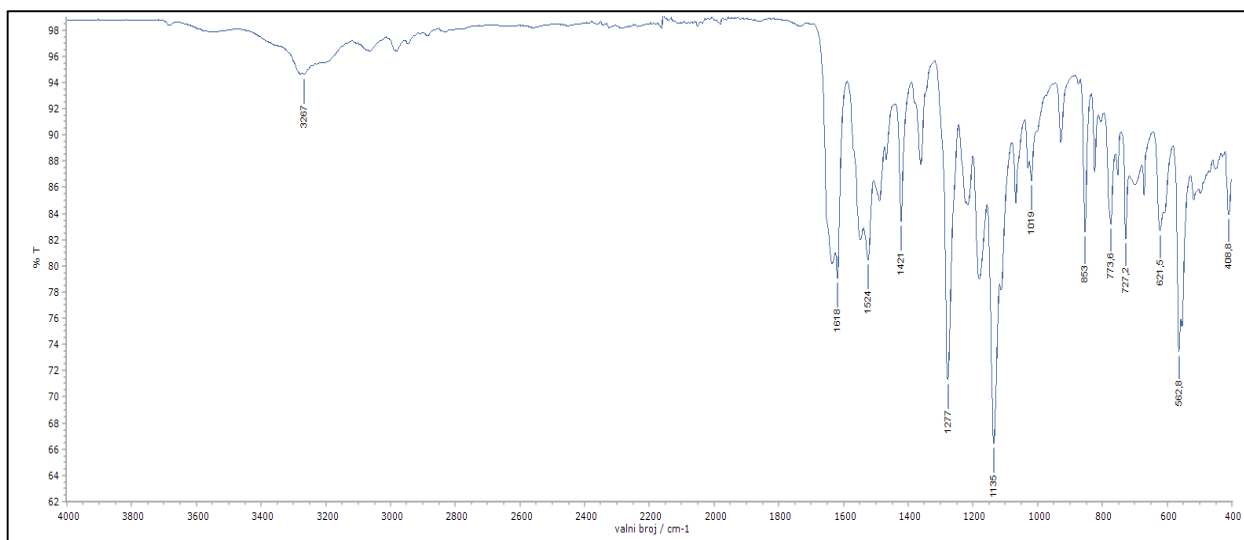


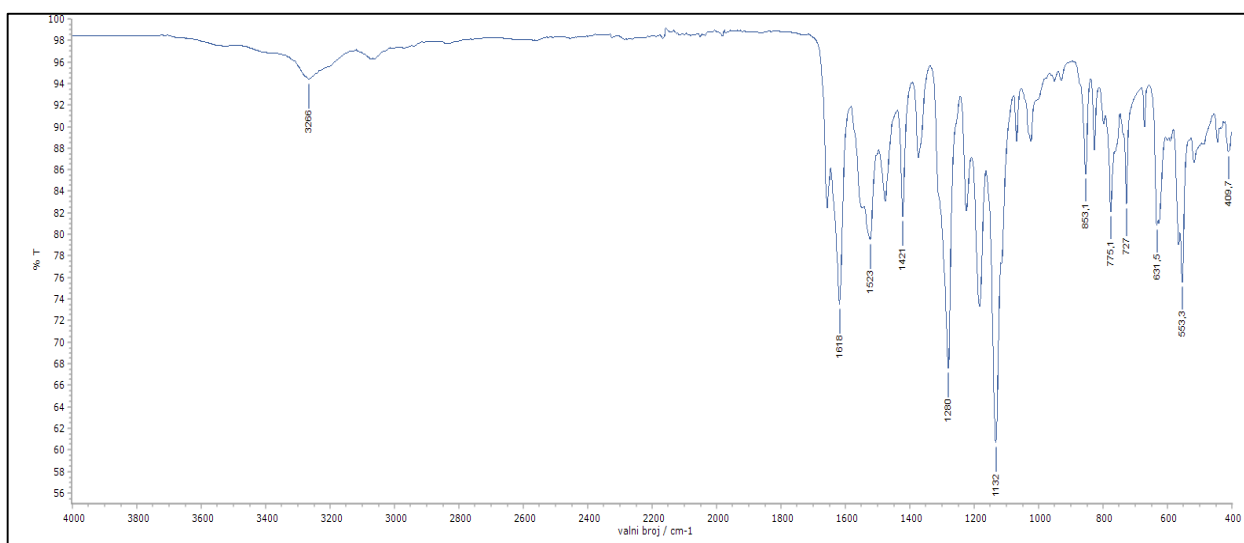
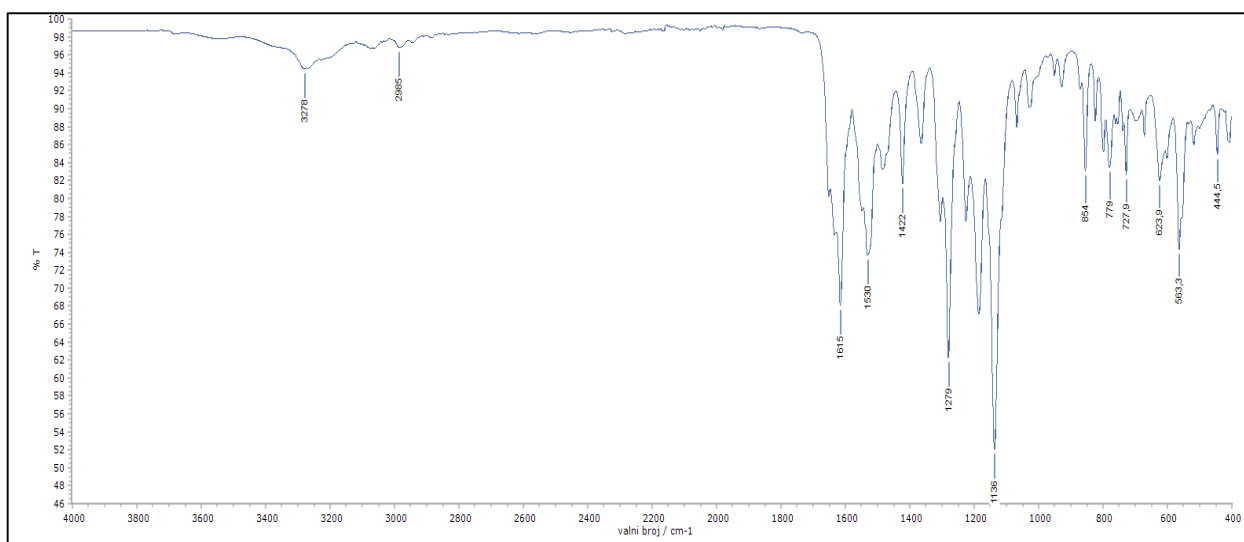
Slika 39. IR spektar spoja [Ni(acac)<sub>2</sub>L2]·CH<sub>3</sub>OH (2)

Slika 40. IR spektar spoja [Ni(hfa)<sub>2</sub>L1]·CH<sub>3</sub>OH (3)Slika 41. IR spektar spoja [Ni(hfa)<sub>2</sub>L2]·CH<sub>3</sub>OH (4)

Slika 42. IR spektar spoja [Cu(hfa)<sub>2</sub>L1]·CH<sub>3</sub>OH (5)Slika 43. IR spektar spoja [Cu(hfa)<sub>2</sub>L2]·CH<sub>3</sub>OH (6)

Slika 44. IR spektar spoja [Ni(fta)<sub>2</sub>L1]·2CH<sub>3</sub>OH (7)Slika 45. IR spektar spoja [Ni(hfa)<sub>2</sub>L2]·2CH<sub>3</sub>OH (8)

Slika 46. IR spektar spoja  $[\text{Cu}(\text{fta})_2\text{L1}] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  (9)Slika 47. IR spektar spoja  $[\text{Cu}(\text{fta})_2\text{L2}] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (10)

Slika 48. IR spektar spoja [Cu(fta)<sub>2</sub>L1]·CH<sub>3</sub>OH (**11**)Slika 49. IR spektar spoja [Cu(fta)<sub>2</sub>L2]·CH<sub>3</sub>OH (**12**)

## § 8. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Martina Lujanac

Datum rođenja: 17. travnja 1992.

Mjesto rođenja: Virovitica

### Obrazovanje

1999.-2007. Osnovna škola braće Radića, Pakrac

2007.-2011. Srednja škola Pakrac, Pakrac

2011.-2016. Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2013. Otvoreni dan Kemije

2017. Otvoreni dan Kemije

2018. Otvoreni dan Kemije

### Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. Ž. Soldin, M. Lujanac, M. Pisačić, M. Đaković, Synthesis and characterization of copper(II) and nickel(II)  $\beta$ -diketonates with pyridine-based amides, 3rd International Congress of Chemists and Chemical Engineers of Bosnia and Herzegovina, Sarajevo, Bosna i Hercegovina, 19.-21.10.2018. Bulletin of the Chemists and Technologists of Bosnia and Herzegovina, p. 51.