

# Mješoviti kompleksi prijelaznih metala

---

Oreč, Dajana

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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:217:218131>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-01**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Dajana Oreč

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

# **Mješoviti kompleksi prijelaznih metala**

## **Završni rad**

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: doc.dr.sc. Jana Pisk

Zagreb, 2020. godina.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

31. srpnja 2020.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

25. rujna 2020.

Mentor rada: doc.dr.sc. Jana Pisk

Potpis:



## SADRŽAJ

<b>§ 1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Opće karakteristike prijelaznih metala .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2. Magnetska svojstva kompleksnih spojeva .....</b>	<b>2</b>
<b>1.3. Boja kompleksa .....</b>	<b>3</b>
<b>§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME.....</b>	<b>4</b>
<b>2.1. Nikal-cink heterodinuklearni kompleksi.....</b>	<b>4</b>
2.1.1. <i>Struktura kompleksa.....</i>	5
<b>2.2. Bakar(II)-cink(II) heterodinuklearni kompleks.....</b>	<b>8</b>
2.2.1. <i>Superoksid dismutaza.....</i>	8
2.2.2. <i>Karakterizacija [CuZn(OAc)L] · 2H<sub>2</sub>O.....</i>	9
<b>2.3. Mangan(III)-krom(III) hidroksopremošteni kompleks.....</b>	<b>11</b>
2.3.1. <i>Kristalna struktura kompleksa.....</i>	12
2.3.2. <i>Magnetska svojstva kompleksa.....</i>	14
<b>§ 3. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>16</b>
<b>§ 4. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>XVII</b>



## § Sažetak

Kompleksni spojevi građeni su od metalnog centra okruženog određenim brojem molekula ili iona koji se nazivaju ligandi. Veza između metalnog centra i liganada u kompleksima je koordinacijske prirode pa se oni još nazivaju koordinacijskim spojevima. Prvu teoriju kemijske veze u kompleksnim spojevima predložio je 1893. švicarski kemičar Alfred Werner pa se kompleksni spojevi još nazivaju i Wernerovi kompleksi.<sup>1</sup>

Centralni atomi u kompleksima su najčešće atomi metala koje odlikuje visoka ionizacijska energija zbog čega tvore katione koji nemaju elektronsku konfiguraciju atoma plemenitih plinova. Kao takvi se ističu ioni metala prijelazne i unutarnje prijelazne serije. Oni sadrže nepopunjene *s*, *p* i *d*-orbitale koje popunjavaju stvaranjem kompleksa tj. vezanjem drugih iona ili molekula (liganada) koje imaju slobodne elektronske parove.<sup>1</sup>

Najčešći ligandi koji sudjeluju u stvaranju kompleksnih spojeva su ioni:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $S_2^-$ ,  $CN^-$ ,  $SCN^-$ ,  $OH^-$ ,  $O_2^{2-}$ ,  $NO^+$ ,  $NO_2^-$ ,  $NH_2^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$  te molekule: CO, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, NO itd. Ligandi koji doniraju centralnom ionu jedan elektronski par su monodentatni, dva bidentatni te više parova polidentatni ligandi. Koordinacijski broj odnosno ukupan broj elektronskih parova kojima se centralni atom veže s ligandima može iznositi u rasponu od dva do osam od čega su parni koordinacijski brojevi zastupljeniji od neparnih.<sup>1</sup>

Heteronuklearni (polinuklearni) kompleksi sadrže dva ili više metalnih iona ili atoma u jednoj koordinacijskoj sferi. Načini i metode njihova dobivanja su složenije od dobivanja jednostavnijih mononuklearnih kompleksa. Danas uvelike privlače interes istraživača te se pripremaju kombinacijama različitih metalnih centara i liganada od kojih kao metalni centri prevladavaju ioni cinka, nikla, bakra, mangana, kobalta, vanadija, kroma itd. Polinuklearni kompleksi sve se više istražuju zbog poboljšanja svojstava kompleksa od kojih se znatno mogu poboljšati neka npr. magnetska. Kombinacijom centralnih atoma utječe se na stabilnost kompleksa, na njihovu strukturu itd.

Cilj ovog rada je prikazati i strukturno opisati neke mješovite komplekse prijelaznih metala primjerice bakra i cinka koji kao metaloenzimi imaju ključnu ulogu u eliminaciji reaktivnih kisikovih vrsta.

## § 1. UVOD

### 1.1. Opće karakteristike prijelaznih metala

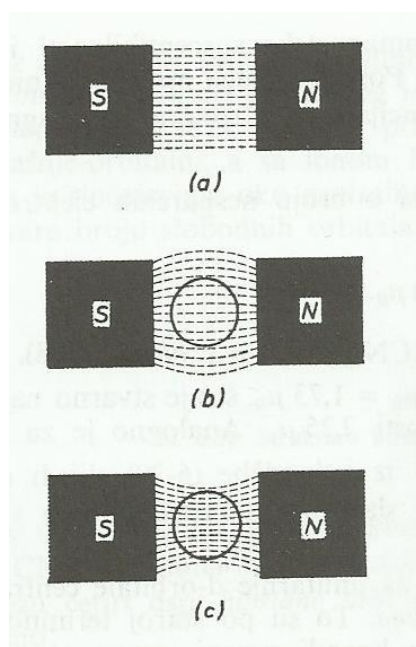
Prijelazni metali poznati još i kao elementi *d*- i *f*- bloka podrazumijevaju elemente koji se nalaze između 2. i 12. skupine periodnog sustava elemenata. Sličnosti elemenata različitih grupa veće su nego kod elemenata glavnih skupina jer elektroni unutarnjih ljusaka ne utječu toliko na ponašanje pojedinog kemijskog elementa. Atomi prijelaznih metala razlikuju se brojem elektrona u 3 *d*, 4 *d* i 5 *d*-orbitalama za razliku od atoma elemenata glavnih skupina koji se razlikuju brojem elektrona u posljednjoj ljusci. Većina elemenata prijelazne serije sadrže po dva elektrona u posljednjem energijskom nivou što daje najčešći oksidacijski broj +2, a također utječe na izraženije sličnosti među elementima koje su veće u horizontalnom redu nego unutar određene grupe. Parni i neparni stupanj oksidacije nema tolikog utjecaja na stabilnost elemenata iste grupe dok se veći utjecaji opažaju kod elemenata glavnih skupina. Najvažnija karakteristika je da elementi prijelazne serije metala, kao što je već istaknuto, u zadnjem energetskom nivou sadrže mali broj elektrona. Odlikuje ih velika gustoća i tvrdoća te visoko talište koji rastu slijeva nadesno u periodnom sustavu elemenata što je praćeno i povećanjem broja nesparenih elektrona *d*-orbitala. Daljnje popunjavanje *d*-orbitala praćeno je smanjenjem broja nesparenih elektrona, a ujedno i smanjenjem gustoće, tvrdoće i tališta metala posljednjih skupina prijelaznih metala. Prateći smjer slijeva nadesno u jednoj periodi možemo zamijetiti porast maksimalnog stupnja oksidacije što je praćeno i spomenutim porastom broja nesparenih elektrona u *d*-orbitalama.<sup>1</sup> Kao primjer se može navesti četvrta perioda u kojoj maksimalan stupanj oksidacije raste od +3 (skandij) do +7 (mangan). Skandij sadrži jedan nespareni elektron koji zajedno s dva elektrona 4 *s*-orbitale daje ukupno tri elektrona koja su na raspolaganju. Titanij ima maksimalan stupanj oksidacije +4 jer uz dva elektrona 4 *s*-orbitale ima dva nesparena elektrona u 3 *d*-orbitalama. Prateći navedene pojave maksimalni stupanj oksidacije vanadija iznosi +5, kroma +6 i mangana +7. Svi se oni mogu pojavljivati u spojevima i u nižim stupnjevima oksidacije kao npr. mangan u stupnjevima +2, +3, +4, +5, +6 i +7 što je osigurano uporabom različitog broja nesparenih *d*-elektrona koji sudjeluju u stvaranju kemijske veze. Iz navedenog proizlazi već spomenuto svojstvo da prisutnost parnog i neparnog stupnja daje spojeve jednake stabilnosti.<sup>1</sup>



## 1.2. Magnetska svojstva kompleksnih spojeva

Prisutnost nesparenih elektrona osim na spomenute, ima učinke i na druga svojstva spojeva prijelaznih metala kao što je magnetizam. Općenito, magnetska se svojstva kompleksnih spojeva, a ujedno i raspored nesparenih elektrona  $d$ -orbitala, određuju mjerenjem njihove magnetske susceptibilnosti.

Tvari se u magnetskom polju ponašaju ovisno o elektronskoj konfiguraciji njihovih atoma. Gibanjem elektrona u atomu nastaje spinski magnetski moment i orbitalni magnetski moment. Ako su u atomu svi elektroni spareni, spinski magnetski momenti se poništavaju. Ukoliko se tvar nalazi u čvrstom ili tekućem stanju, zbog međusobnog djelovanja se poništavaju i orbitalni magnetski momenti. Takva tvar neće pokazivati nikakav magnetski moment prema van. Ako je unesemo u vanjsko magnetski polje, u njoj se inducira magnetsko polje usmjereno suprotno vanjskom polju koje odbija takvu dijamagnetičnu tvar. Ako atomi sadrže nesparene elektrone, oni posjeduju spinski magnetski moment. Kod takvih se tvari elementarni magneti usmjeravaju u smjeru vanjskog magnetskog polja koje privlači takvu paramagnetičnu tvar. Dijamagnetični su zlato, srebro i bakar. Prisutnost jedne vrste magnetizma ne isključuje drugu. Naime i paramagnetične tvari su dijamagnetične samo je njihov dijamagnetizam zasjenjen mnogo većim paramagnetizmom.<sup>2</sup>



Slika 1. Silnice magnetskog polja u vakuumu (a), u prisutnosti dijamagnetične (b) i paramagnetične tvari (c)<sup>1</sup>

Većina spojeva prijelaznih metala je paramagnetična. Uzimajući u obzir elektronske konfiguracije atoma prijelaznih elemenata, kod spojeva s nižim stupnjevima oksidacije tim će elementima preostati više ili manje nesparenih elektrona koji će doprinosti paramagnetičnosti takvih spojeva.<sup>1</sup> Takve tvari imaju trajni atomski magnetski moment neovisan o magnetskom momentu drugih atoma.

### 1.3. Boja kompleksa

Boja neke tvari uzrokovana je apsorpcijom svjetlosti. Ako tvar propušta sve dijelove vidljivog spektra (400 – 700 nm) biti će bezbojna, a ako apsorbira sve dijelove onda će biti crna. Tvari sastavljene od molekula tj. iona stabilne elektronske konfiguracije plemenitog plina biti će većinom bezbojne zbog visoke energije koja je potrebna da bi se pobudila stabilna elektronska konfiguracija. Kao što je već spomenuto, spojevi koji sadrže ione prijelaznih metala s nesparenim *d*-elektronima će biti obojene.<sup>3</sup> Apsorpcija svjetlosti pomicati će se prema modrom spektru što je ligandno polje jače, odnosno prema crvenom spektru ukoliko je ligandno polje slabije. Niz  $I^- < Br^- < Cl^- < OH^- < F^- < H_2O < NH_3 < CN^-$  daje nam slijed spektrokemijskih liganada u kojima se boja mijenja od modre, zelene, žute do bezbojne. Otopine niklovih  $Ni^{2+}$  iona daju zelenu boju, bakar daje svjetloplave kristale, krom tamnoplave komplekse, a željezo komplekse i otopine od svjetlosmeđih do tamnosmeđih nijansi.<sup>2</sup> Boje otopina iona prijelaznih metala prikazane su na slici 2.



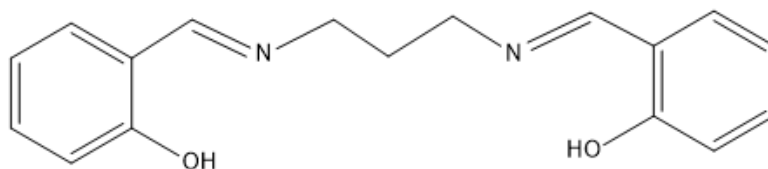
Slika 2. Boje otopina iona prijelaznih metala <sup>4</sup>

## § 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

Od velikog broja literaturno poznatih i uspješno sintetiziranih polinuklearnih kompleksa, pozornost privlače oni koji imaju ulogu u svakodnevnom životu, normalnoj funkciji organizma, ali i oni koji doprinose razvoju tehnologije i napretku industrije. Među njima su izdvojeni heterodinuklearni kompleksi; nikal-cink, bakar-cink i magnan-krom.

### 2.1. Nikal-cink heterodinuklearni kompleksi

$N,N'$ -bis(saliciliden)-1,3-diaminopropan ( $H_2L$ ) je ligand sa velikom tendencijom stvaranja polinuklearnih kompleksa (slika 3). Veliki broj istraživanja temelji se na sintezi homonuklearnih i heteronuklearnih kompleksa koji sadrže i do devet centralnih atoma koji su koordinirani  $H_2L$  ligandom ili njegovim raznim derivatima. Osim  $H_2L$  liganada, stabilni su i kompleksi koji sadrže  $N,N'$ -bis(saliciliden)-2,2'-dimetil-1,3-diaminopropan (LDM) ligand.<sup>5</sup>



Slika 3. Molekulska struktura liganda  $H_2L$

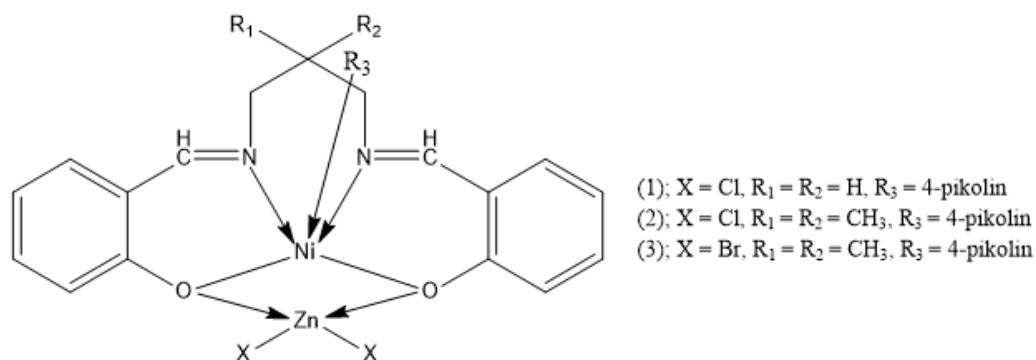
Istraživanja mononuklearnih  $Cu(II)$  i  $Zn(II)$  kompleksa pokazala su da mononuklearni nikal(II) kompleksi koji sadrže  $H_2L$  ligande reagiraju sa cinkovim halogenidima u bezvodnim polarnim otapalima te formiraju heterodinuklearne komplekse.<sup>5</sup>

Priprava kompleksa započinje pripravom liganada  $H_2L$  i  $H_2LDM$  reakcijom kondenzacije salicilaldehida i relevantnih diamino komponenti, 1,3-diaminopropana i 2,2'-dimetil-1,3-diaminopropana u etanolu. Zatim se pripravljaju mononuklearni kompleksi  $NiL$  i  $NiLDM$  na način da se  $N,N'$ -bis(saliciliden)-1,3-diaminatopropan, odnosno  $N,N'$ -bis(saliciliden)-2,2'-dimetil-1,3-diaminatopropan za pripravu  $NiLDM$ , otupe u etanolu uz zagrijavanje. Nadalje, dodaje se vodena otopina 20%-tnog amonijaka i  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  u prethodno priređenu etanolnu otopinu. Stajanjem nastaje zeleni kompleks koji se potom filtrira i osuši. Kompleksi  $NiL$  i

NiLDM se uz zagrijavanje otope u dioksanu. Otopini se doda 4-metilpiridin (4-pikolin) te otopina bezvodnog cinkova halogenida u vrućem metanolu. Stajanjem priređene otopine, ponovno se pojavljuju zeleni kristali koji se ofiltriraju i osuše na zraku. Kompleksi  $\text{NiL} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{-pikolin}$ ,  $\text{NiLDM} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{-pikolin}$  i  $\text{NiLDM} \cdot \text{ZnBr}_2 \cdot 4\text{-pikolin}$  dobivaju se iz odgovarajućih masa NiL odnosno NiLDM-a, cinkova halogenida te 4-metilpiridina.<sup>5</sup>

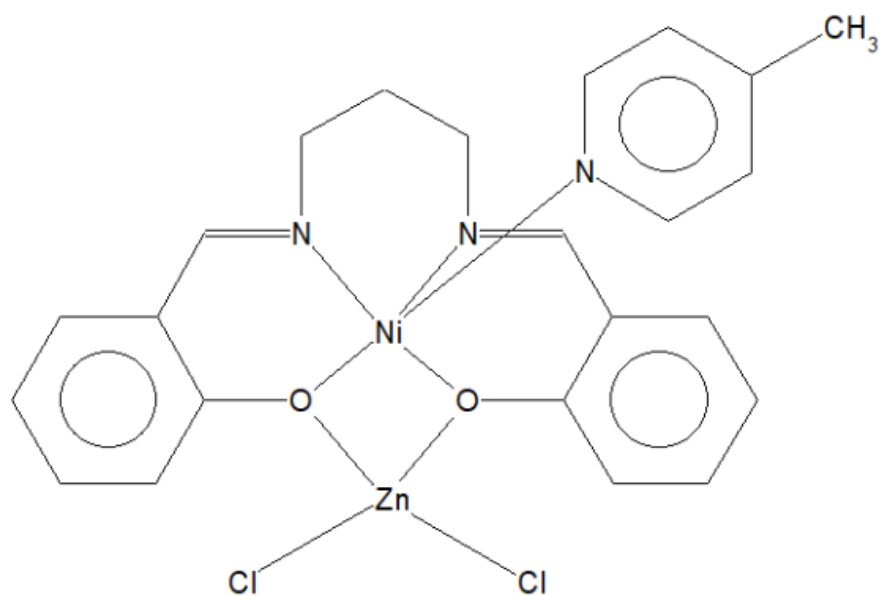
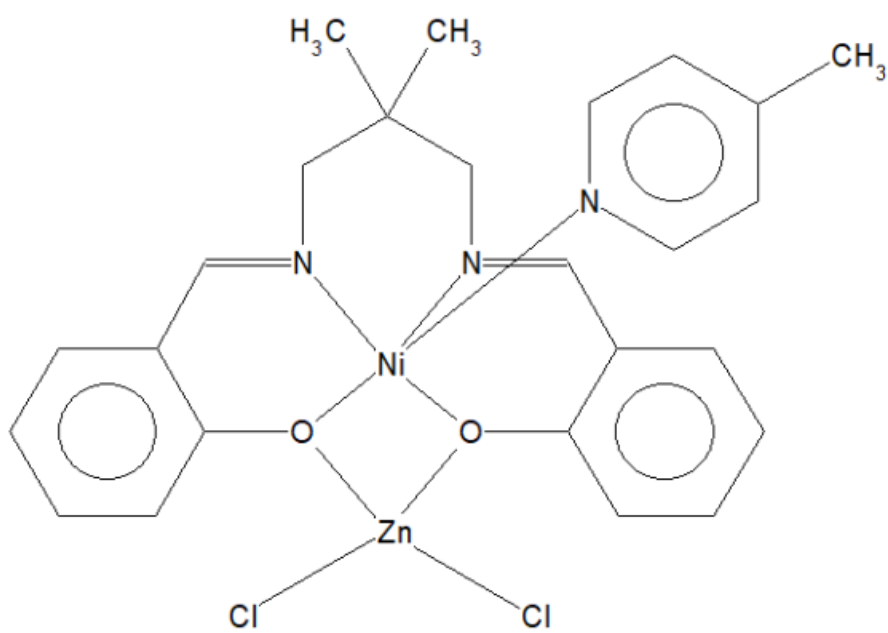
### 2.1.1. Struktura kompleksa

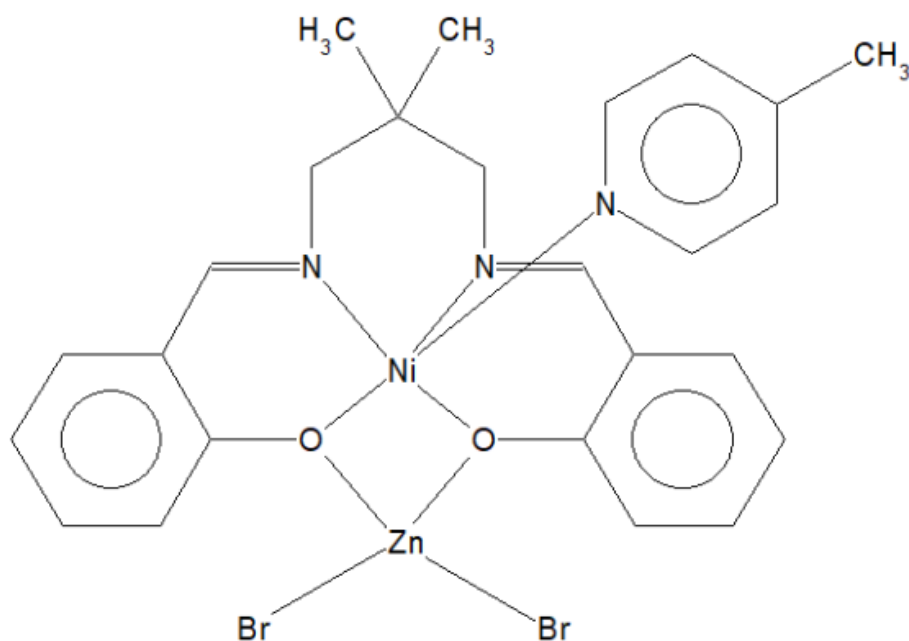
Cink(II) stvara most sa fenolnim kisikovim atomima iz NiL dok je nikel(II) oktaedarski koordiniran dvjema molekulama etanola, dvama donorskim dušikovim i kisikovim atomima liganda što doprinosi nastanku oktaedarske koordinacijske sfere. Dodatkom suviška liganda (pikolina) u reakcijsku smjesu, dolazi do zamjene koordiniranih molekula otapala u kompleksu. Dodatkom male količine liganda, samo se jedna molekula liganda pridružuje koordinaciji te je koordinacijska sfera nikla(II) kvadratno-piramidalna (slika 4).<sup>5</sup>



Slika 4. Kvadratno-piramidalna geometrija nikla(II)

Niklov(II) ion nalazi se u blago narušenoj tj. nepravilnoj kvadratno-piramidalnoj koordinacijskoj sferi, dok se cinkov(II) ion nalazi u nepravilnoj tetraedarskoj sferi. Kvadratno-piramidalna geometrija niklova(II) iona određena je dvama kisikovim i dvama dušikovim atomima te dušikovim atomom 4-metilpiridina što se može vidjeti na slikama 4, 5 i 6 koje prikazuju navedene komplekse.

Slika 5. Kompleks (1) NiL · ZnCl<sub>2</sub> · 4-pikolinSlika 6. Kompleks (2) NiLDM · ZnCl<sub>2</sub> · 4-pikolin

Slika 7. Kompleks (3) NiLDM · ZnBr<sub>2</sub> · 4-pikolin

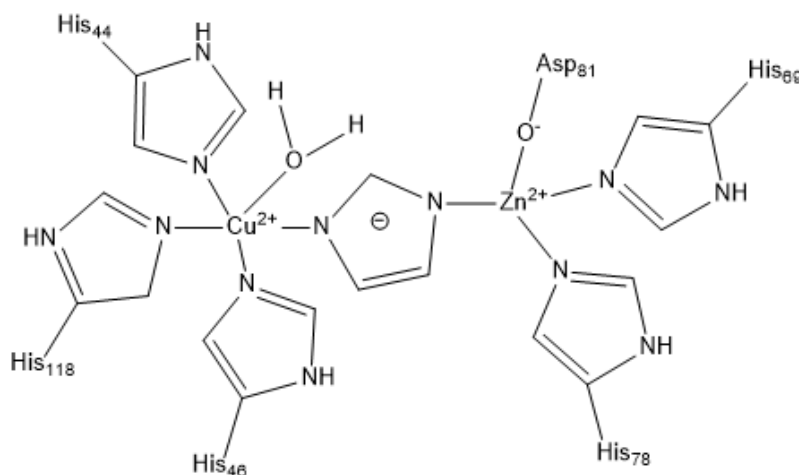
Cink-kisik i cink-halogen veze razlikuju se prema duljini, pri čemu su cink-halogen (klor, brom) veze dulje. Cinkov bromid i cinkov klorid jake su Lewisove kiseline koje privlače koordinacijske elektrone s fenolnih kisikovih atoma liganda u bezvodnom mediju te uzrokuju smanjenje elektronske gustoće od fenolnih kisikovih atoma prema niklu(II). Kako bi se kompenzirala smanjena elektronska gustoća, nikal(II) koordinira molekule otapala ili druge ligande poput pikolina. U slučaju koordinacije jedne molekule pikolina uspostavlja se kvadratno-piramidalna geometrija jer nikal(II) privlači elektrone pikolina i na taj način kompenzira nedostatak istih. Ukoliko se koordiniraju dvije molekule pikolina, formirati će se oktaedarska struktura kod koje je udaljenost nikal-dušik veća nego kod kvadratno-piramidalne koordinacije.<sup>5</sup>

## 2.2. Bakar(II)-cink(II) heterodinuklearni kompleks

### 2.2.1. Superoksid dismutaza

Razgradnjom goriva u tijelu nastaju NADH i FADH čiji se elektroni prenose respiracijskim lancem do krajnjeg akceptora kisika koji se reducira stvarajući protonski gradijent bitan za kasniju sintezu ATP-a. Redukcija kisika se odvija u četiri koraka pri čemu kao međuprodukti nastaju reaktivne kisikove vrste odnosno superoksidni anion  $O_2^-$ , vodikov peroksid  $H_2O_2$  i hidroksilni radikal  $HO^\cdot$ . Ukoliko se reaktivne vrste otpuste prerano sa odgovarajućih enzima, do izražaja dolazi njihovo štetno djelovanje na organizam.

Bitnu ulogu u disproporcioniranju jednog od štetnih produkata, kao što su superoksidni anioni, imaju superoksid dismutaze (SOD) kojima pripada homodimerni protein CuZnSOD. Svaka podjedinica aktivnog mjesta sadrži po jedan bakrov te jedan cinkov atom u blizini (slika 9). Struktura binuklearnog metalnog veznog centra određena je oksidacijskim stanjem bakra.<sup>6</sup>

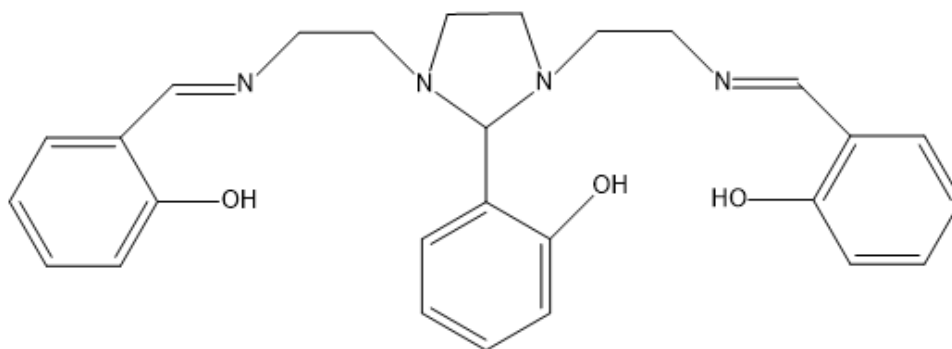


Slika 8. Aktivno mjesto CuZnSOD superoksid dismutaze

Koordinacijski zasićen cink(II) ima strukturnu ulogu dok je bakar(II) odgovoran za aktivnost cjelokupnog enzima odnosno disproporcioniranje reaktivnih kisikovih vrsta nastalih putem prijenosa elektrona respiracijskim lancem. Danas se sintetizira sve veći broj bakar(II)-cink(II) kompleksa kako bi se detaljnije istražile uloge pojedinačnih metalnih iona aktivnog mjesta enzima superoksid-dismutaze, a jedan od njih je  $[CuZn(OAc)L] \cdot 2H_2O$  (OAc = acetoksi).<sup>8</sup>

Trostruko premošteni dinuklearni bakar(II)-cink(II) kompleks pripravlja se reakcijom liganda  $H_3L$  (slika 9) i metalnih acetata sekvencijalnim načinom.  $H_3L$  dobiven reakcijom trietilentetraamina i salicilaldehida reagira sa  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  i  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  u

etanolnom mediju. Reakcijska smjesa miješana magnetskom mješalicom na sobnoj temperaturi daje sjajne zelene kristale produkta  $[\text{CuZn}(\text{Oac})\text{L}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  koji se filtracijom odvoji od reakcijske smjese te se ispere redom vodom, metanolom i heksanom. Dobiveni produkt predstavlja novu vrstu imidazolidinom premoštenog heterodinuklearnog bakar(II)-cink(II) kompleksa koji se na temelju strukturne sličnosti može usporediti s onim u superoksid dismutazi CuZnSOD.

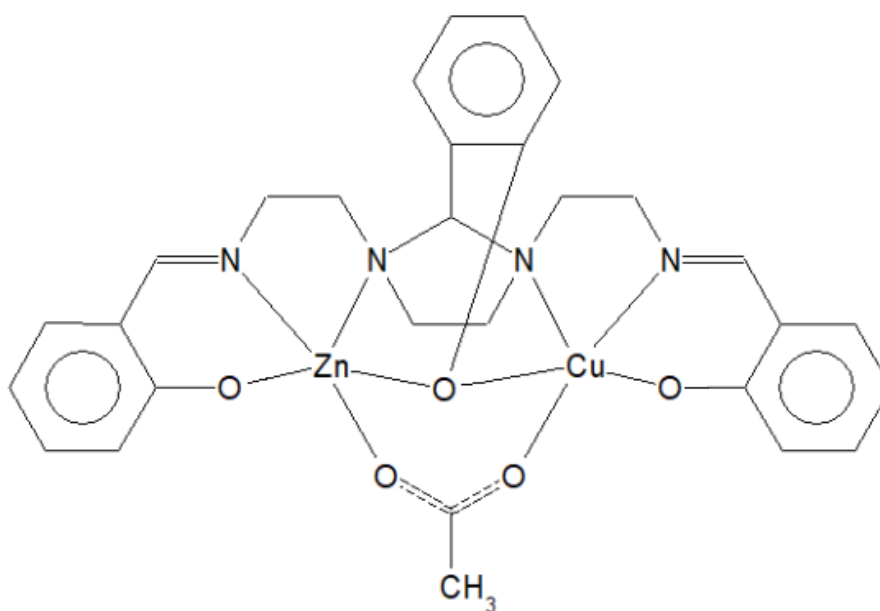


Slika 9. Molekulska struktura  $\text{H}_3\text{L}$

### 2.2.2. Karakterizacija $[\text{CuZn}(\text{Oac})\text{L}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Struktura imidazolidinom premoštenog heterodinuklearnog kompleksa  $[\text{CuZn}(\text{Oac})\text{L}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  određena je endogenim fenolatnim i egzogenim acetatnim mostom (slika 10). Kompleks sadrži ligand imidazolidin koji stvara premoštenje i povezuje bakar(II) i cink(II). Ioni se nalaze u različitim kvadratno-piramidalnim koordinacijskim okruženjima. Koordinacija u okolini bakra i cinka, s vanjskih strana premošćujućih skupina, upotpunjena je jednim iminskim dušikovim donorom i jednim fenolatnim kisikovim donorom terminalnih dijelova binuklearnog liganda  $\text{L}^{3-}$ .





Slika 10. Molekulska struktura kompleksa  $[\text{CuZn}(\text{OAc})\text{L}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>8</sup>

Narušenija koordinacija bakra uzrokuje manju udaljenost između bakra i kisika u usporedbi s većom udaljenošću cinka i kisika. Veće vezne udaljenosti opažene su kod tercijarnih aminskih dušikovih atoma imidazolidinskog prstena prema bakru i cinku. Kompleks postiže visoku razinu pakiranja molekula zbog prisutnosti dviju kristalizacijskih voda koje su uključene u mrežu vodikovih veza. Jedinичna ćelija uključuje dinuklearne  $[\text{CuZn}(\text{OAc})\text{L}]$  jedinice sa dvije molekule vode u kristalnoj rešetki svakog dimera.

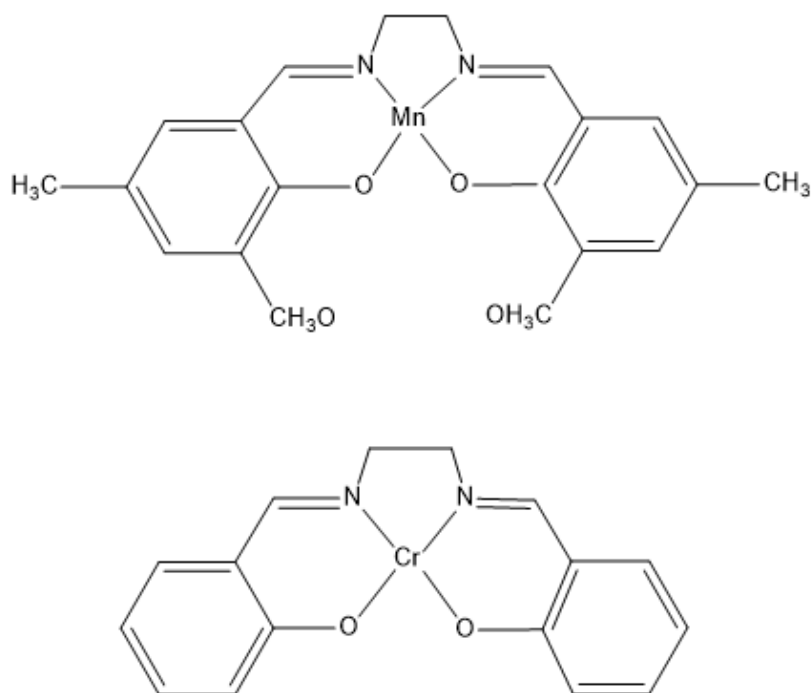
Utjecajem rigidnog peteročlanog prstena imidazola nastaje otvorena leptirasta struktura kompleksa. Pronalazak trostruko premoštenog bakar(II)-cink(II) kompleksa od velikog je značaja u kontekstu biomimetičkih proučavanja koji se usmjeravaju na proučavanje povezanosti strukture i aktivnosti utemeljene na imidazolidinskoj koordinaciji prisutnih iona metala u SOD aktivnim enzimima.<sup>8</sup>

### 2.3. Mangan(III)-krom(III) hidrokso-premošteni kompleks

Molekularni magnetizam važno je područje istraživanja zbog potencijalno dobre primjene molekulskih magneta u molekulskim prekidačima, pohrani podataka visoke gustoće, kvantnim izračunima itd. Do danas su mnogi molekulski magneti poput SMM-a (eng. „Single-Molecule Magnets“) i SCM-a (eng. „Single-Chain Magnets“) dizajnirani premoštavanjem liganada spojevima koji se ističu potencijalno dobrim magnetskim sposobnostima poput cijanida, azida, karboksilata, oksimata itd.

Najviše pozornosti se usmjerava na cijano-premoštene komplekse koji su pokazali odlična magnetska svojstva. Veliki broj sintetiziranih cijano-premoštenih kompleksa temelji se na Mn(III) salen analogima [salen = N,N'-etilenbis(salicilideniminato) dianion] koji su od velike važnosti zbog svojstva Mn(III) Schiffovih baza koje se ne ponašaju samo kao nosači visokog spina nego predstavljaju izvor jednoosne magnetne anizotropije.<sup>9</sup> Anizotropija je svojstvo neke tvari čija fizikalna svojstva poprimaju različite vrijednosti za različite smjerove. Fizikalna svojstva anizotropnih kristala su električna vodljivost, elastičnost, optička gustoća i od najbitnijih magnetizacija.<sup>10</sup>

Osim spomenutih cijano-premoštenih kompleksa, sve veću pozornost privlače i hidrokso-premošteni kompleksi bazirani na Mn(III) Schiffovim bazama. Jedan od njih je {[Mn<sup>III</sup>(3-CH<sub>3</sub>O)-salen]<sub>2</sub>[Cr<sup>III</sup>(salen)(OH)<sub>2</sub>]}ClO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, dobiven kao produkt hidrolize odgovarajućeg derivata Mn(III) Schiffove baze i [Cr(salen)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Cl prekursora pri sintezi cijano-premoštenih kompleksa. Navedeni se kompleks priprema zagrijavanjem smjese [Cr(salen)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Cl i KCN u smjesi metanola i vode, iz koje hlađenjem taloži narančasti produkt koji se profiltrira i otopi u vodi. Zatim se doda metanolna otopina [Mn<sup>III</sup>(3-CH<sub>3</sub>O)-salen(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>, uz stalno miješanje. Nastala smeđa otopina se profiltrira, a filtrat se ostavi stajati određeno vrijeme. Nastaju smeđi kristali produkta koji se pažljivo ofiltriraju, isperu metanolom i vodom (1:1) te se suše na sobnoj temperaturi.

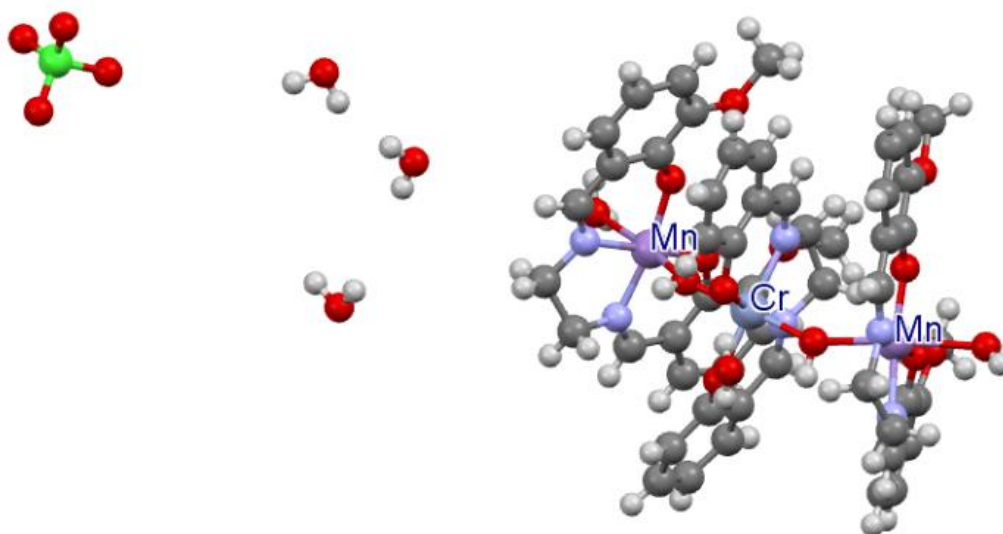


Slika 11. Prikaz derivata  $\text{Mn}^{\text{III}}$  Schiffovih baza i prekursora  $[\text{Cr}(\text{salen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$

### 2.3.1. Kristalna struktura kompleksa

Kompleks  $\{[\text{Mn}^{\text{III}}(3\text{-CH}_3\text{O})\text{-salen}]_2[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{salen})(\text{OH})_2]\}\text{ClO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kristalizira u monoklinskom sustavu te se sastoji od trinuklearnog kationa  $\{[\text{Mn}^{\text{III}}(3\text{-CH}_3\text{O})\text{-salen}]_2[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{salen})(\text{OH})_2]\}^+$ , uravnoteženog aniona  $\text{ClO}_4^-$  i četiri molekule vode (slika 12). Kation uključuje linearno hidrokso-premoštenu strukturu  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OH-Cr}^{\text{III}}\text{-OH-Mn}^{\text{III}}$  koja ima vrlo slično spinsko uređenje kao i cijano-premošteni SMM,  $\text{K}[(5\text{-Brsalen})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Mn}_2\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , uzimajući u obzir različite premošćujuće ligande.

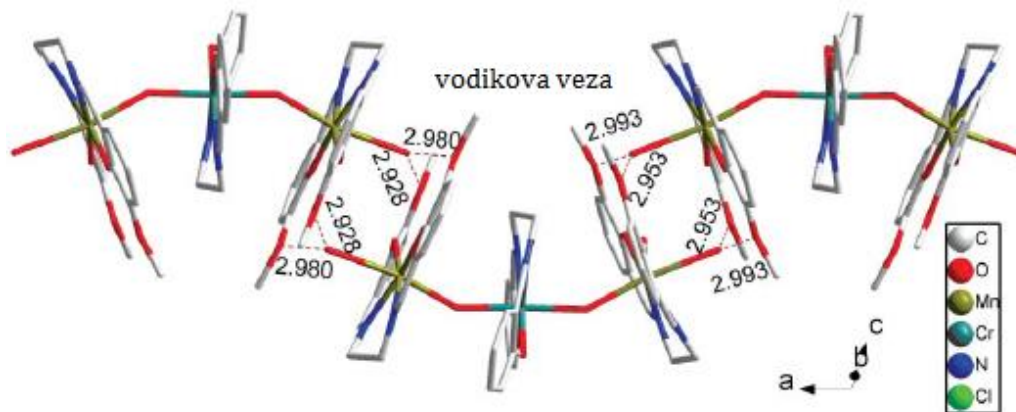
$\text{Cr}(\text{III})$  se nalazi u centru trinuklearne jedinice te je oktaedarski koordiniran salenskim ligandima i  $\text{OH}^-$  skupinama. Salenski ligand koordinira  $\text{Cr}(\text{III})$  ionom u ekvatorijalnoj ravnini, dok se  $\text{OH}^-$  skupine nalaze u aksijalnom položaju. Svaki od preostala dva  $\text{Mn}^{\text{III}}(3\text{-CH}_3\text{O})$  salena prihvaća kvazi-planarno kelatni način koordinacije  $\text{Mn}(\text{III})$  duž njihove ekvatorijalne ravnine. Molekule vode su u terminalnom aksijalnom položaju  $\text{Mn}(\text{III})$  iona dok su suprotne aksijalne strane koordinirane dvjema *trans*  $\text{OH}^-$  skupinama iz  $\text{Cr}(\text{III})(\text{salen})(\text{OH})_2$ .



Slika 12. Struktura kompleksa  $\{[\text{Mn}^{\text{III}}(3\text{-CH}_3\text{O})\text{-salen}]_2[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{salen})(\text{OH})_2]\}\text{ClO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Koordinacijsko okruženje Cr(III) može se opisati gotovo kao standardna oktaedarska geometrija. Za razliku od Cr(III), duljina aksijalne veze Mn(III)-OH i Mn(III)-O (kisik iz vode) značajno je dulja od ekvatorijalne Mn(III)-O i Mn(III)-N veze. Takvo izduženo oktaedarsko okruženje od velikog je značaja za magnetska svojstva i magnetnu anizotropiju Mn(III) iona.

U kompleksu se, za razliku od centrosimetričnih molekularnih konfiguracija cijano-premoštenih trinuklearnih SMM-a, ne može opaziti niti jedan element simetrije koji karakterizira neznatno iskrivljenu linearnu strukturu. Štoviše, prostorna je orijentacija centralnog salena nasuprotna dvostranim (3-CH<sub>3</sub>O) salenima što se pripisuje steričkom efektu. S gledišta pakiranja molekula kompleksa, izbočeni trinuklearni kationi povezani su u jednodimenzionalni supramolekulski lanac duž osi *a* vodikovim vezama između koordinirane vode i kiskovih atoma (3-CH<sub>3</sub>O) salenskog liganda kao što je prikazano na slici 13. ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> anioni smještaju se između supramolekulskih lanaca te ih razdvajaju uz uspostavu najkraće međulančane metal-metal udaljenosti.<sup>9</sup>

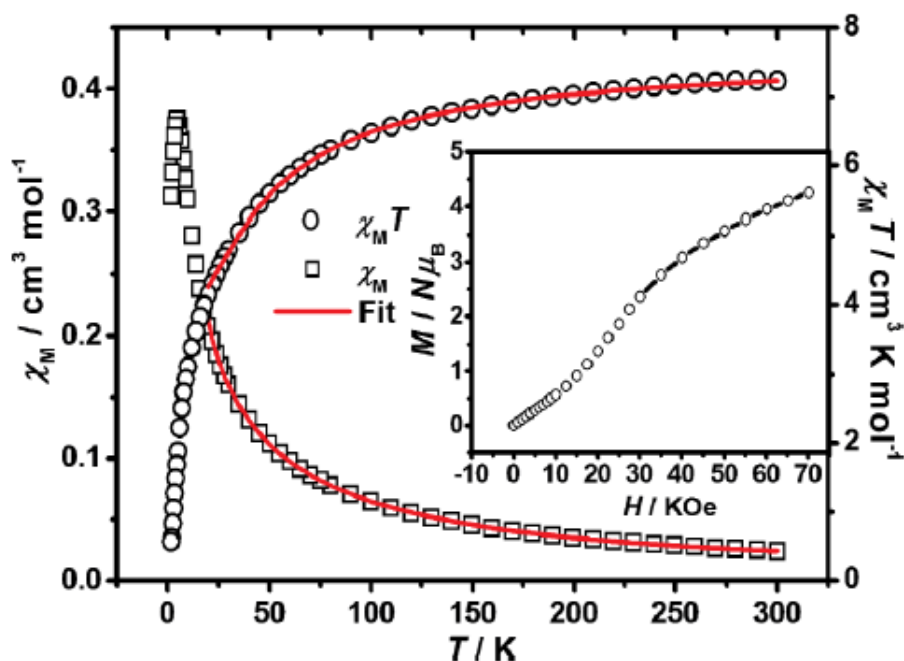
Slika 13. Jednodimenzionalni supramolekulski lanci duž osi a<sup>9</sup>

### 2.3.2. Magnetska svojstva kompleksa

Zanemarujući razlike u premošćujućim ligandima, kompleks pokazuje velike sličnosti sa cijano-premoštenim kompleksima SMM kao što su npr. nositelji spina. Takvo zapažanje navodi na veća ulaganja u ispitivanja i mjerenja magnetskih svojstava (magnetske susceptibilnosti) zbog mogućih razlika u odnosu na SMM magnetite kako bi se poboljšala i unaprijedila određena svojstva koja mogu dati kvalitetnije materijale u industrijama itd.

Slika 14 prikazuje ovisnost magnetske susceptibilnosti kompleksa o temperaturi. Smanjenjem temperature, vrijednosti  $\chi_M T$  se na početku blago , a zatim naglo smanjuju prema minimumu od  $\approx 0,5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  pri temperaturi  $\approx 1,8 \text{ K}$ . Smanjenje vrijednosti  $\chi_M T$  pri visokim temperaturama upućuje na antiferomagnetsko<sup>1</sup> međudjelovanje između Mn(III) i Cr(III) posredovano OH<sup>-</sup> premoštenjem koje se razlikuje od antiferomagnetskog međudjelovanja puta Mn(III)-N-C-Cr(III) cijano-premoštenih binukleaenih kompleksa.

<sup>1</sup> Antiferomagnetizam je način magnetskog uređenja krute tvari pri čemu su magnetski momenti susjednih atoma usmjereni antiparalelno tako da je ukupna magnetizacija u odsutnosti vanjskog magnetskog polja jednaka nuli.

Slika 14. Temperaturna ovisnost  $\chi_M$  i  $\chi_M T$  kompleksa<sup>9</sup>

Kompleks se odlikuje sporom magnetskom relaksacijom koja proizlazi iz jednoosne magnetne anizotropije Mn(III) Schiffovih baza i niskosimetrične linearne trinuklearne strukture.

Spinska sličnost kompleksa sa cijano-premoštenim SMM-ovim  $K[(5\text{-Brsalen})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Mn}_2\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i spora magnetska relaksacija unatoč određenim razlikama kompleksa, potvrđuju isplativost unaprijeđenja i ulaganja u ovakve hidroksopremoštene tipove Mn(III)-Cr(III) kompleksa uz do danas već podobnije istražene cijano-premoštene komplekse.<sup>9</sup>

### § 3. ZAKLJUČAK

Polinuklearni kompleksi prijelaznih metala, osim kao dio fundamentalnih istraživanja, pronašli su primjenu u biološkoj katalizi te posjeduju različita svojstva (poput molekuskog magnetizma), a od velikog su značaja i na ostalim područjima. Pokazali su se kao kompatibilne komponente farmakološki aktivnih tvari. Kao takvi djeluju antibakterijski na određene vrste mikroorganizama pri čemu djelovanjem kompetiraju odnosno imaju jednaku inhibicijsku aktivnost npr. kao penicilin prema mikroorganizmu *Salmonella typhi* (heterobimetalni spoj bakra i nikla).<sup>11</sup> Također, značajno područje primjene polinuklearnih kompleksa prijelaznih metala je sinteza miješanih metalnih oksida. Primjena je moguća zbog toga što su metali na molekuskj razini u spojevima vrlo bliski, a određena im je stehiometrija unutar samog spoja, što ih svrstava kao jedine moguće prekursore u sintezi na tom području. Nadalje, zbog postojanja više metalnih centara i mogućnosti varijacije katalitičke aktivnosti, svaki od centara može sudjelovati u određenom procesu. Primjenjuju se u oksidacijskim reakcijama npr. oksidacija cikloheksana u cikloheksanol i cikloheksanon koja nije moguća bez dodatka heterometalnog spoja. Nadalje u reakcijama epoksidacije npr. trinuklearni koordinacijski spoj u kojem je polazna komponenta bis(pentan-2,4-dionato)bakar(II), dok se na njega u aksijalnim položajima vežu neutralni iminski koordinacijski spojevi vanadila ili magnana.<sup>11</sup> Zbog zanimljivih fizikalnih i kemijskih svojstava, znanstvenici su već 70-tih godina prošlog stoljeća počeli sve više pridavati pozornosti proučavanju polinuklearnih kompleksa, a uspjeh na području molekuskog magnetizma 90-tih godina ih je potaknuo još više na istraživanja čime bi istraživanja koordinacijska kemija doprinijela predvidljivijem dizajnu samih spojeva.

## § 4. LITERATURNI IZVORI

1. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1995, I.dio, str. 306–311., 921–924.
2. S. Zorić, *Sinteza i karakterizacija polinuklearnih karboksilatnih kompleksa bakra(II), željeza(III) i kroma(III)*, Diplomski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, 2019, str. 7-10.
3. [http://free-zg.t-com.hr/Svjetlana\\_Luterotti/04/041/0411.htm](http://free-zg.t-com.hr/Svjetlana_Luterotti/04/041/0411.htm) (datum pristupa 07.07.2020.)
4. <http://staff.buffalostate.edu/nazareay/che112/ex9.htm> (datum pristupa 07.07.2020.)
5. O. Atakol, H. Nazir, C. Arici, S. Durmus, I. Svoboda, H. Fuess, *Some new Ni-Zn heterodinuclear complexes: square-pyramidal nickel(II) coordination*, (2003) 295-300.
6. J.Mihalinec, *Superoksid-dismutaze*, Završni rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2017, str. 15.
7. [https://www.researchgate.net/figure/The-active-site-of-the-Cu-Zn-SOD-enzyme\\_fig1\\_225612863](https://www.researchgate.net/figure/The-active-site-of-the-Cu-Zn-SOD-enzyme_fig1_225612863) (datum pristupa 27.07.2020.)
8. U. Mukhopadhyay, L. Govindasamy, K. Ravikumar; D. Velmurugan, D. Ray, *Synthesis and structural characterization of a triply bridged copper(II)-zinc(II) Schiff base complex with N,O coordination*, (1998), 152-154
9. H. Zhou, H. Wang, Y. Chen, Y. Xu, X. Song, Y. Song, Y. Zhang, X. You, *Synthesis, structure, magnetic properties and DFT calculations of hydroxo-bridged complexes based on Mn<sup>III</sup> (Schiff-Bases)*, *Dalton Trans.*, (2011), **40**
10. <https://hr.wikipedia.org/wiki/Anizotropija> (datum pristupa 29.07.2020.)
11. E.Uran, *Heterometalni koordinacijski spojevi iminâ*, Završni rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2019, str. 32.-33.