

Izučavanje struktura slojevitih halokuprata(II) izvedenih iz alifatskih diamina

Kovač, Matej

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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:217:281319>

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

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



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijски odsjek

Matej Kovač

**IZUČAVANJE STRUKTURA SLOJEVITIH
HALOKUPRATA(II) IZVEDENIH IZ
ALIFATSKIH DIAMINA**

Diplomski rad

predložen Kemijском odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistra kemije

Zagreb, 2021.

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

Zahvale

Zahvaljujem mentorici diplomskog rada prof. dr. sc. Mirti Rubčić i neposrednom voditelju diplomskog rada mag. chem. Ediju Topiću na trudu i pomoći oko izrade diplomskog rada.

Zahvaljujem roditeljima na podršci tijekom studiranja.

Zahvaljujem Robertu, Mariju, Marku, Tomislavu, Vigoru, Mateju, Antoniju, Matiji na zajedničkim učenjima, predivnim prijateljstvima, razgovorima, kavama, podrškama i na svim uljepšanim studentskim danima.

Zahvaljujem kolegama s praktikuma uz koje je provedeno vrijeme u laboratoriju prolazilo puno brže i zabavnije.

Sadržaj

SAŽETAK.....	IX
ABSTRACT	XI
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	3
2.1. Perovskiti	3
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	13
3.1. Materijali	13
3.2. Metode.....	13
3.2.1. <i>Mehanokemijska sinteza</i>	<i>13</i>
3.2.2. <i>FTIR spektroskopija.....</i>	<i>13</i>
3.2.3. <i>Far-FTIR spektroskopija.....</i>	<i>14</i>
3.2.4. <i>Difrakcija rendgenskih zraka na praškastom uzorku.....</i>	<i>14</i>
3.2.5. <i>Razlikovna pretražna kalorimetrija (engl. Differential scanning calorimetry; DSC)</i>	<i>14</i>
3.2.6. <i>Difrakcija rendgenskih zraka na jediničnom kristalu.....</i>	<i>15</i>
3.3. <i>Priprava soli diamina</i>	<i>16</i>
3.3.1. <i>Priprava kloridne soli 1,3-diaminopropan-2-ola ((H₂(DPOH)Cl₂) i bromidne soli 1,3-diaminopropan-2-ola ((H₂(DPOH)Br₂)</i>	<i>16</i>
3.3.2. <i>Priprava propan-1,3-diamonijevog klorida (H₂(1,3-DAP)Cl₂) i propan 1,3-diamonijevog bromida (H₂(1,3-DAP)Br₂)</i>	<i>17</i>
3.3.3. <i>Priprava propan-1,2-diamonijevog klorida (H₂(1,2-DAP)Cl₂) i propan 1,2-diamonijevog bromida (H₂(1,2-DAP)Br₂)</i>	<i>19</i>
3.4. Priprava odabranih tetraklorokuprata(II) otopinskom sintezom, A[CuCl₄], i tetrabromokuprata(II), A[CuBr₄], (A²⁺ = H₂(1,3-DAP)²⁺, H₂(1,2-DAP)²⁺, H₂(DPOH)²⁺).....	20
3.4.1. <i>Priprava jediničnih kristala</i>	<i>23</i>
3.5. Priprava odabranih tetraklorokuprata(II), A[CuCl₄], i tetrabromokuprata(II), A[CuBr₄], (A²⁺ = H₂(1,3-DAP)²⁺, H₂(DPOH)²⁺) mehanokemijskom sintezom	24
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	27
4.1. Priprava spojeva	27
4.2. Karakterizacija.....	29
4.2.1. <i>FTIR spektroskopija.....</i>	<i>29</i>
4.2.2. <i>Far-FTIR spektroskopija.....</i>	<i>31</i>
4.2.3. <i>Difrakcija rendgenskih zraka na praškastom uzorku.....</i>	<i>31</i>
4.2.4. <i>Difrakcija rendgenskih zraka na jediničnom kristalu.....</i>	<i>32</i>

4.2.5. Temperaturna ovisnost strukturnih parametara spoja $H_2(1,3-DAP)[CuCl_4]$	47
4.2.6. Temperaturna ovisnost strukturnih parametara spoja $H_2(1,3-DAP)[CuBr_4]$	51
4.2.7. Temperaturna ovisnost strukturnih parametara spoja $H_2(1,2-DAP)[CuCl_4]$	54
4.2.8. DSC analiza	57
§ 5. ZAKLJUČAK	59
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	61
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	63
§ 8. DODATAK.....	XV
§ 9. ŽIVOTOPIS	XXXVII



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

IZUČAVANJE STRUKTURA SLOJEVITIH HALOKUPRATA(II) IZVEDENIH IZ ALIFATSKIH DIAMINA

Matej Kovač

U okviru ovog diplomskog rada su pripravljene kloridne i bromidne soli alifatskih diamina 1,3-diaminopropan-2-ola ($\text{H}_2(\text{DPOH})\text{Cl}_2$ i $\text{H}_2(\text{DPOH})\text{Br}_2$), propan-1,2-diamina ($\text{H}_2(1,2\text{-DAP})\text{Cl}_2$ i $\text{H}_2(1,2\text{-DAP})\text{Br}_2$) i propan-1,3-diamina ($\text{H}_2(1,3\text{-DAP})\text{Cl}_2$ i $\text{H}_2(1,3\text{-DAP})\text{Br}_2$). Reakcijom pripremljenih soli diamina te bakrovog(II) klorida ili bakrovog(II) bromida priređena je serija slojevitih hibridnih organsko-anorganskih halokuprata(II), $\text{H}_2(\text{DPOH})[\text{CuCl}_4]$, $\text{H}_2(\text{DPOH})[\text{CuBr}_4]$, $\text{H}_2(1,3\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$, $\text{H}_2(1,3\text{-DAP})[\text{CuBr}_4]$ te $\text{H}_2(1,2\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$). Svi priređeni hibridni halometalati imaju slojevitú strukturu u kojoj dolazi do interkaliranja organskih kationa (kationa alifatskih diamina) između anorganskih slojeva. Anorganski sloj je građen od jedinki oktaedarske građe kod kojih je Cu(II) kation okružen sa šest kloridnih ili bromidnih iona. Sve strukture pripadaju Dion-Jacobson (DJ) fazi u kojima se organski kationi nalaze u monosloju, a povezani su vodikovim vezama s anorganskim slojevima. Zbog vodikovih veza, dolazi do efekta „boranja“ anorganskih slojeva. Spojevi su identificirani i okarakterizirani na temelju podataka infracrvene spektroskopije, difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku, metodama termičke analize te u slučajevima kada je to bilo moguće difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Metode termičke analize ne ukazuju na postojanje faznog prijelaza prve vrste, ali nelinearna promjena geometrijskih parametara sugerira kako dolazi do faznih prijelaza druge vrste.

(99 stranica, 78 slika, 25 tablica, 33 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: FTIR spektroskopija, rendgenska strukturalna analiza, slojeviti hibridni organsko-anorganski tetrahalokuprati(II), termička analiza

Mentor: prof. dr. sc. Mirta Rubčić

Neposredni voditelj: Edi Topić, mag. chem.

Ocjenitelji:

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

Datum diplomskog ispita: 16. srpnja 2021.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

STRUCTURAL STUDIES OF LAYERED HALOCUPRATES(II) DERIVED FROM ALIPHATIC DIAMINES

Matej Kovač

Within this diploma work, chloride and bromide salts of aliphatic diamines 1,3-diaminopropan-2-ol ($\text{H}_2(\text{DPOH})\text{Cl}_2$ and $\text{H}_2(\text{DPOH})\text{Br}_2$), propane-1,2-diamine ($\text{H}_2(1,2\text{-DAP})\text{Cl}_2$ and $\text{H}_2(1,2\text{-DAP})\text{Br}_2$) and propane-1,3-diamine ($\text{H}_2(1,3\text{-DAP})\text{Cl}_2$ and $\text{H}_2(1,3\text{-DAP})\text{Br}_2$) were prepared. A series of layered hybrid organic-inorganic halocuprates(II), $\text{H}_2(\text{DPOH})[\text{CuCl}_4]$, $\text{H}_2(\text{DPOH})[\text{CuBr}_4]$, $\text{H}_2(1,3\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$, $\text{H}_2(1,3\text{-DAP})[\text{CuBr}_4]$ and $\text{H}_2(1,2\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$ was prepared by the reaction of prepared diamine salts and copper(II) chloride or copper(II) bromide. All prepared hybrid halometalates have a layered structure in which there is intercalation of organic cations (cations of aliphatic diamines) between inorganic layers. The inorganic layer is composed of units of octahedral structure in which the Cu(II) cation is surrounded by six chloride or bromide ions. All structures belong to the Dion-Jacobson (DJ) phase in which organic cations are found in a monolayer and are linked by hydrogen bonds to inorganic layers. Due to hydrogen bonds, there is an effect of "wrinkling" of inorganic layers. Compounds were identified and characterized by means of infrared spectroscopy, X-ray powder diffraction, thermal analysis and when it was possible *via* single-crystal X-ray diffraction. Thermal analysis methods do not indicate the existence of a phase transition of the first type, but a nonlinear change in the geometric parameters suggests that phase transitions of the second type occur.

(99 pages, 78 figures, 25 tables, 33 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: FTIR spectroscopy, layered hybrid organic-inorganic tetrahalocuprates(II), thermal analysis, X-ray diffraction

Mentor: Dr. Mirta Rubčić, Full Professor

Assistant mentor: Edi Topić, mag. chem.

Reviewers:

1. Dr. Mirta Rubčić, Full Professor
2. Dr. Ivana Biljan, Associate Professor
3. Dr. Iva Juranović Cindrić, Full Professor

Substitute: Dr. Ivica Đilović, Associate Professor

Date of exam: July 16th, 2021.

§ 1. UVOD

Bakar je poslije željeza vjerojatno tehnički najvažniji metal i s njime se svakodnevno susrećemo. Na čistom zraku bakar je stabilan, ali duljim stajanjem dobiva zelenu patinu čiji sastav ovisi o nečistoćama u atmosferi. Esencijalan je metal za sve žive vrste jer ulazi u sastav enzima. U većoj količini je otrovan, posebno za beskralježnjake.¹ Upotreba bakra zasniva se na njegovoj izvanrednoj električnoj i toplinskoj vodljivosti, otpornosti prema koroziji i dobrim mehaničkim svojstvima. Bakar pravi spojeve stupnja oksidacije +I, +II, +III. U vodenim otopinama su stabilni samo spojevi u oksidacijskom stanju +II. Spojevi u oksidacijskom stanju +I su nestabilni, a spojevi u oksidacijskom stanju +III su rijetki i ne doprinose puno važnosti kemiji spojeva bakra.²

Slojeviti hibridni organsko-anorganski halometalati (HOAH), često nazivani i dvodimenzijskim (2D) perovskitima, su spojevi stehiometrije $(A)_m(A')_{n-1}B_nX_{3n+1}$ (A = veliki organski odstojni kation; A' = mali organski kation ili anorganski kation; B = dvovalentni kation poput Pb^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} ; $X = Cl^-$, Br^- ili I^-). Za razliku od klasičnih trodimenzijskih perovskita, koji obuhvaćaju spojeve formule ABX_3 (A = jednovalentni kation; $B = Pb^{2+}$, Ge^{2+} , Sn^{2+} ; $X = Cl^-$, Br^- ili I^-), čije strukturne karakteristike odgovaraju onima samog minerala perovskita, slojeviti hibridni halometalati su strukturno znatno fleksibilniji. Zbog toga dolazi do interkaliranja većih organskih kationa između anorganskih slojeva i formiranja monoslojeva ili dvoslojeva ovisno o naboju kationa. Ovi materijali su se počeli proučavati zbog izvanrednih optoelektričnih svojstava koja pokazuju.³ Prvi priređeni spojevi su sadržavali živu(II) kao dvovalentni anorganski kation B^{2+} . Međutim, većina pripremljenih spojeva je bila nestabilna, teško im je bilo kontrolirati svojstva, lako su se raspadali te su bili toksični. Kasnije je živa(II) zamijenjena drugim metalima poput bakra(II), germanija(II), kositra(II).⁴ Zbog iznimnih svojstava, u današnje su vrijeme istraživanja u području hibridnih slojevitih halometalata dodatno intenzivirana, sve sa svrhom pronalazaženja materijala što boljih svojstava.⁵

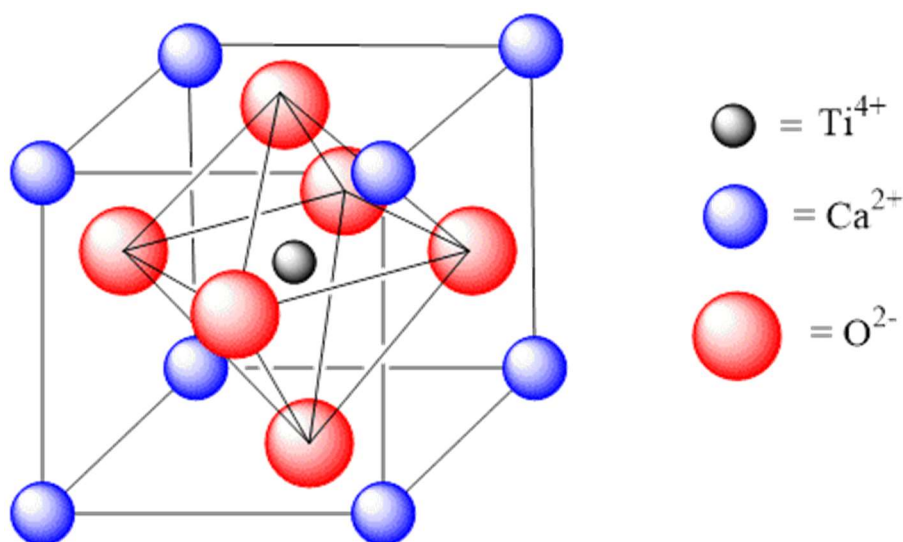
Postoji mali broj slojevitih hibridnih halometalata formule $(A^{n+})_{2/n}CuX_4$ koji su priređeni i kojima su istražena svojstva. Upravo je to predstavljalo poticaj za provedbu ovog diplomskog rada. Cilj ovog rada je bio ispitati mogućnosti pripreme odabranih slojevitih hibridnih halokuprata(II) izvedenih iz alifatskih diamina, optimizirati odgovarajuće postupke sinteze, istražiti njihove strukture i termička svojstva te ih usporediti s malobrojnim primjerima

ove skupine koji su opisani u literaturi. U tu svrhu su odabrani su sustavi tetraklorokuprata(II) i tetrabromokuprata(II) s kationima alifatskih diamina (1,3-diaminopropan-2-olom, propan-1,2-diaminom, propan-1,3-diaminom). Difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnim kristalima spojevima su određene strukture u čvrstom stanju, dok su putem temperaturno ovisnih mjerenja utvrđene ovisnosti odabranih strukturnih parametara ovih spojeva te su dobivene i informacije o potencijalnim faznim prijelazima. Priređeni su spojevi dodatno okarakterizirani u čvrstom stanju tehnikama termičke analize, difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku te infracrvenom spektroskopijom.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

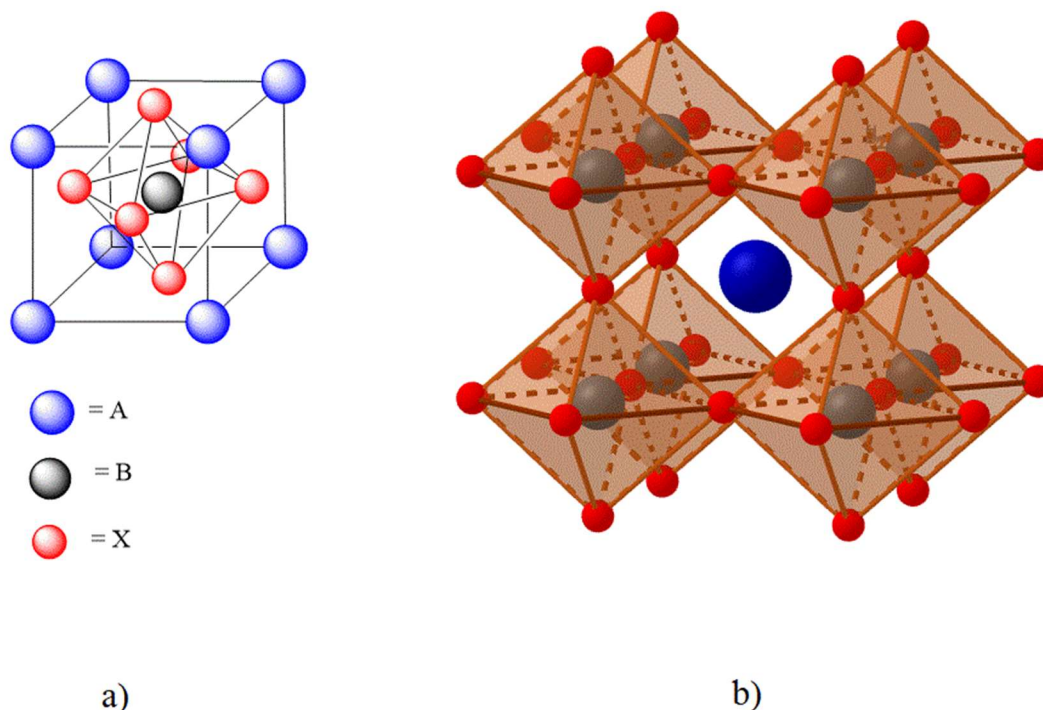
2.1. Perovskiti

Perovskit, odnosno kalcijev titanat CaTiO_3 je mineral koji je dobio ime po grofu Levu Aleksejeviču von Perovskiju, koji ga je prvi otkrio i izolirao 1839. godine iz sirove rude.⁶ Danas, u širem smislu, termin perovskit obuhvaća spojeve formule ABX_3 (A = jednovalentni kation; B = Pb^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} ; X = Cl^- , Br^- ili I^-),⁷ čije strukturne karakteristike odgovaraju onima samog minerala perovskita, CaTiO_3 (slika 1), ali i spojeve niže dimenzionalnosti, poput onih slojevitih formule $(\text{A})_m(\text{A}')_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$ (A = veliki organski odstojni kation; A' = mali organski kation ili anorganski kation; B = dvovalentni kation poput Pb^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} ; X = Cl^- , Br^- ili I^-). Prvi pripravljeni hibridno organsko-anorganski halogenidni perovskit bio je metilamonijev olovov(II) jodid, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.⁸ Trodimenzijski halogenidni perovskiti intenzivno se proučavaju zbog svojih iznimnih svojstava te primjene u fotonaponskim sustavima.⁹ Međutim, za široku implementaciju ovih spojeva u fotonaponske sustave postoje dva ograničavajuća faktora, njihova nestabilnost te otrovnost karakteristična za olovove(II) spojeve. Kao alternativa trodimenzijskim halogenidnim perovskitima u posljednje vrijeme nametnuli su se hibridni organsko-anorganski halometalati (HOAH) nižih dimenzionalnosti, odnosno slojevitih (2D), lančastih (1D) ili diskretnih (0D) struktura.



Slika 1. Kristalna struktura perovskita kalcijeva titanata CaTiO_3

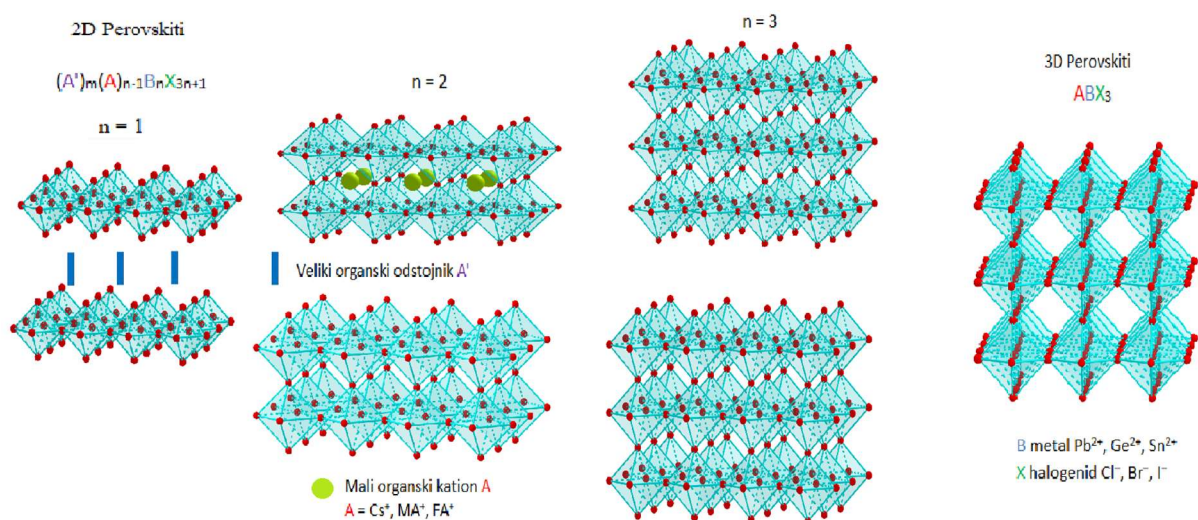
Kako je već prethodno spomenuto, trodimenzijski halogenidni perovskit je spoj formule ABX_3 , gdje je B dvovalentni kation metala, a X^- halogenidni anion. Svaki kation B nalazi se u oktaedarskom okruženju kloridnih aniona (slika 2a), a udruživanjem osam takvih jedinica oktaedarske građe preko vrhova nastaje anorganski „kostur“ stehiometrije $[BX_3]^-$ u čije se šupljine smještaju kationi A^+ (slika 2b).



Slika 2. Struktura halogenidnog perovskita formule ABX_3 (A = jednovalentni kation; B = dvovalentni kation poput Pb^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} ; X = Cl^- , Br^- ili I^-)

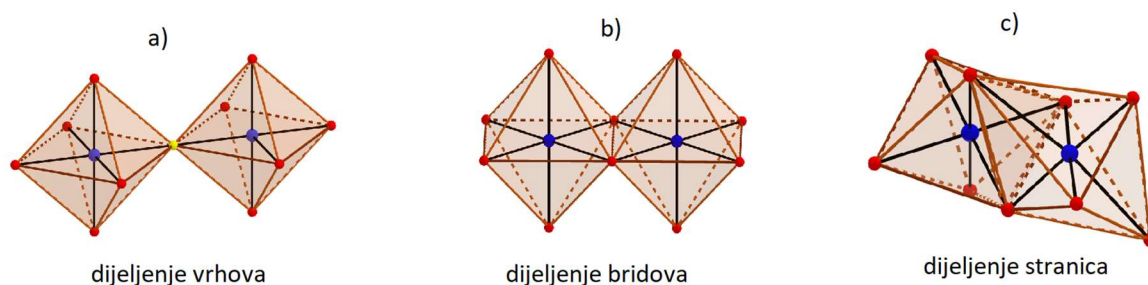
Slojeviti hibridni organsko-anorganski halometalati (HOAH), često nazivani i dvodimenzijskim perovskitima, spojevi su opće formule $(A)_m(A')_{n-1}B_nX_{3n+1}$ (A = veliki organski odstojni kation; A' = mali organski kation ili anorganski kation; B = dvovalentni kation poput Pb^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} ; X = Cl^- , Br^- ili I^-), gdje monokationi ($m = 2$) ili dikationi ($m = 1$) mogu interkalirati između anionskih slojeva.¹⁰ U pojednostavljenom opisu može se smatrati kako slojevite strukture ovoga tipa nastaju „rezanjem“ izvorne trodimenzijske tvorevine $(A)_2(A')_{n-1}B_nX_{3n+1}$ (A = veliki organski odstojni kation; A' = mali organski kation ili anorganski kation; B = dvovalentni kation poput Pb^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} ; X = Cl^- , Br^- ili I^-) duž određene ravnine. Općenito, $n = 1$ odgovara dvodimenzijskoj slojevitoj strukturi, $n = \infty$ definira trodimenzijsku strukturu i kada je n bilo koji drugi cijeli broj, govorimo o kvazi-dvodimenziskoj

slojevitoj strukturi (slika 3). U nastavku teksta ograničit ćemo se na strukture u kojima je $n=1$, odnosno one opće formule $(A^{n+})_{2/n}BX_4$, gdje A^{n+} predstavlja organski kation, B^{2+} anorganski kation, a X^- halogenidni anion.



Slika 3. Shematski prikaz HOAH slojevitih struktura (2D perovskiti) i shematski prikaz strukture trodimenzijskih perovskita s kojom su slojeviti HOAH strukturalno povezani

U slojevitim HOAH strukturama jedinice BX_4^{2-} se mogu općenito udruživati preko vrhova, bridova ili stranica.¹¹ Glavna klasa dvodimenzijskih HOAH spojeva su oni u kojima se jedinice oktaedarske građe povezuju preko vrhova, a njih je dalje moguće razvrstati u tri kategorije: (100) orijentirane, (110) orijentirane i (111) orijentirane strukture temeljene na kristalografskom sloju koji nastaje presjekom duž specifične (hkl) ravnine izvorne trodimenzijske strukture.¹²

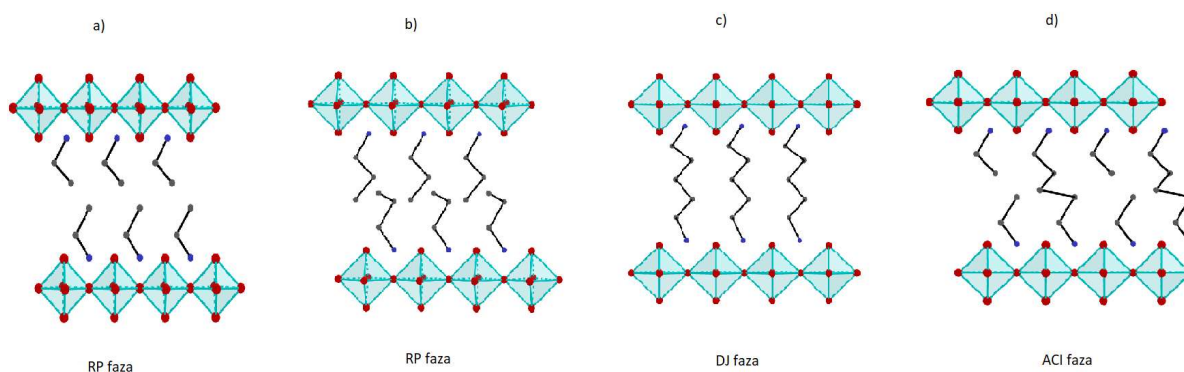


Slika 4. Shematski prikaz povezivanja jedinki oktaedarske građe u slojevitim HOAH strukturama: a) dijeljenjem vrhova, b) dijeljenjem bridova, c) dijeljenjem stranica

Valovite (110) orijentirane strukture su rijetke jer postoji vrlo malo kationa koji mogu stabilizirati takav tip strukture. Organski odstojni kationi (A^{n+}) su uglavnom mali i visoko simetrični ili fleksibilni ditopični.¹³ Slojevi (110) orijentiranih perovskita su jako deformirani, često stabilizirani specifičnom vodikom vezom ili drugom međumolekulskom interakcijom.

(111) orijentirani dvodimenzijски perovskiti se odlikuju deformiranim strukturama. Zbog drukčijeg načina „rezanja“ izvornog trodimenzijskog spoja duž odgovarajuće ravnine, ne dolazi do uklanjanja neutralnih fragmenata BX_2 , već do uklanjanja dvovalentnih kationa metala B^{2+} . (111) orijentirane dvodimenzijске perovskite može formirati jedino trovalentni kation metala poput Bi^{3+} , Sb^{3+} , As^{3+} , no ipak je preferirano nastajanje trodimenzijskih struktura.¹⁴

Od tri spomenute vrste slojevutih HOAH spojeva, oni tipa (100) su najbrojniji. (100) orijentirani perovskiti mogu se dalje razvrstati na Ruddlesden-Popper (RP) faze, Dion-Jacobson (DJ) faze i ACI (engl. *Alternating cations in the interlayer space*) faze.¹⁵ Usporedba struktura RP, DJ i ACI faza prikazana je na slici 5.

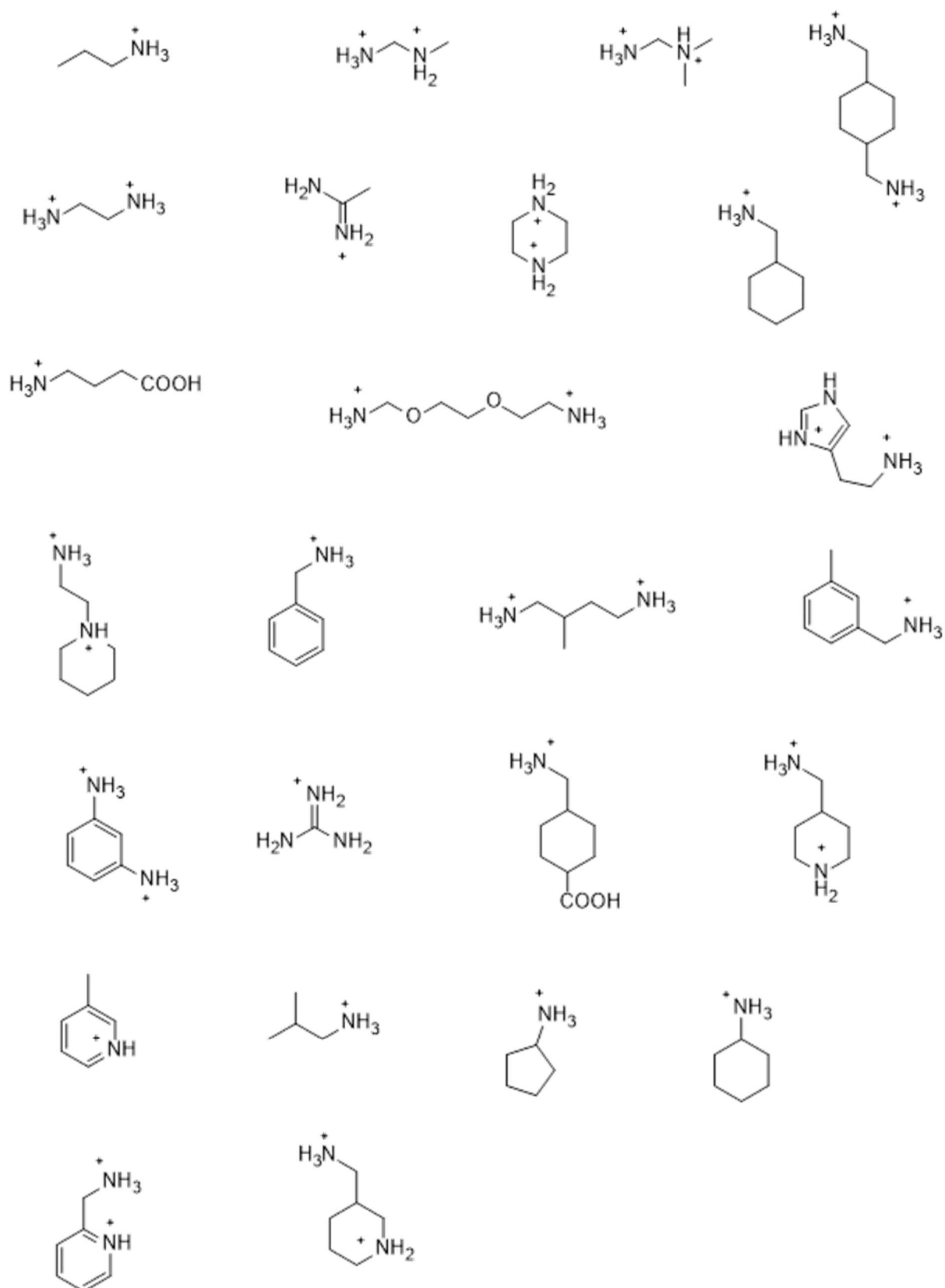


Slika 5. Shematski prikaz strukturne usporedbe RP faze (a, b), DJ faze (c) i ACI faze (d)

Kod RP faza, anorganski slojevi se slažu tako da je svaki sljedeći pomaknut za približno ($1/2$, $1/2$) u odnosu na prethodni (pomak je definiran s dva vektora u ravnini sloja). S druge strane, slojevi u DJ fazama dolaze točno jedan iznad drugoga bez ikakvog pomaka.¹⁶ Struktura ACI tipa kombinira karakteristike slaganja slojeva oba strukturna tipa RP i DJ pokazujući ($1/2$, 0) pomak.¹⁷ Međuslojna udaljenost ovisi o izboru kationa odstojnika A^{n+} . Udaljenost između slojeva kod RP faza ovisit će o prirodi organskog kationa koji tvori dvosloj između anorganskih slojeva. Kada su kationi takvi da međusobno ne ostvaruju značajne međumolekulske interakcije, anorganski se slojevi nalaze na udaljenosti koja približno odgovara dvije „duljine“

kationa. Ukoliko dolazi do ostvarivanja značajnih međumolekulskih interakcija između kationa, udaljenost između anorganskih slojeva može se smanjiti i na 1,5 „duljine“ kationa. Dakle, u slučaju RP faza anorganski slojevi su dobro "izolirani". Suprotno tome, anorganski slojevi se kod ACI faza i DJ faza nalaze bliže jer organski kationi formiraju monosloj između anorganskih slojeva s kojima formiraju vodikove veze. Zbog strukturnih karakteristika, DJ faze se uglavnom odlikuju i značajnom stabilnošću.

Za razliku od trodimenzijskih perovskita, kod slojevitih HOAH struktura postoji znatno manje geometrijskih ograničenja. Sa strukturnog stajališta, najprikladniji kationi su oni primarnih (di)amina, pri čemu treba naglasiti kako se prikladnost amina smanjuje u nizu $\text{RNH}_3^+ > \text{R}_2\text{NH}_2^+ > \text{R}_3\text{NH}^+ > \text{R}_4\text{N}^+$. Na stabilnost strukture kao i na strukturne karakteristike samog materijala dodatno će utjecati geometrijske značajke kationa poput njegove razgranatosti, duljine i ukupnog naboja koji nosi. Neki od kationa s kojima su pripravljene slojevite HOAH strukture prikazani su na slici 6.¹⁸

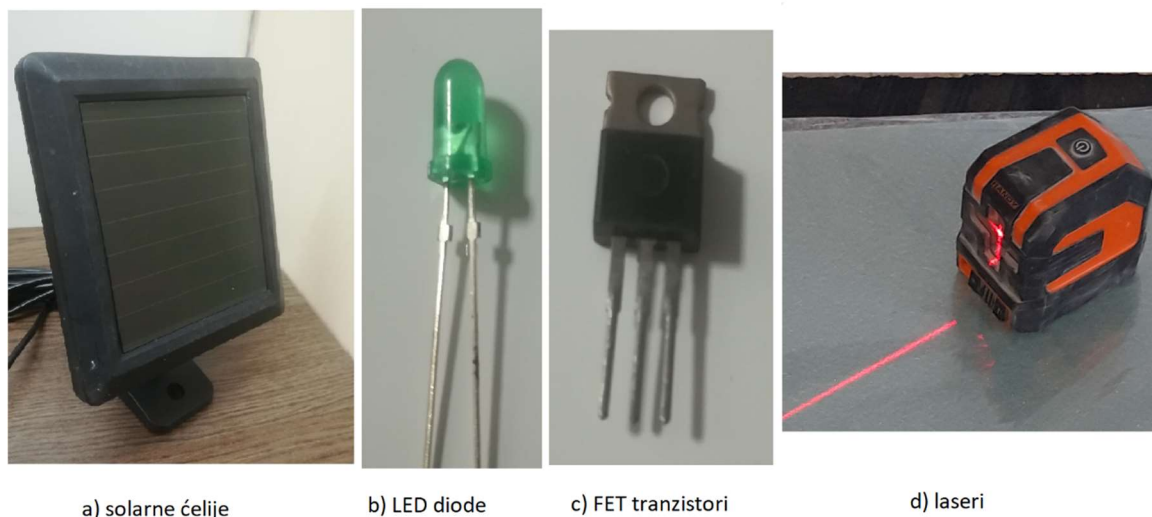


Slika 6. Strukture nekih kationa (di)amina s kojima su pripravljene slojevite HOAH strukture

Slojeviti HOAH sustavi pokazuju veliku strukturnu prilagodljivost kada su izloženi različitim uvjetima tlaka i temperature. Prisutnost mekih organskih odstojnika između fleksibilnih anorganskih slojeva čini promjenu strukture složenom jer se i organski sloj i anorganski sloj, neovisno jedan o drugom, pokušavaju prilagoditi novim uvjetima. Promjena strukture, koja nastaje kao posljedica promjene temperature ili tlaka, ovisi o međumolekulskim interakcijama koje se uspostavljaju između organskih odstojnika. Kod slojevitih HOAH struktura, pri višim temperaturama dolazi do karakterističnog dinamičkog poremećaja organskog sloja, dok se karakteristični dinamički poremećaj anorganskog sloja pojavljuje pri nižim temperaturama. Prilikom poremećaja organskog sloja dolazi do promjene razmaka između anorganskih slojeva i narušavanja strukture. Temperatura pri kojoj dolazi do takvog poremećaja ovisi o geometrijskim karakteristikama organskih odstojnika. Slojeviti HOAH često pokazuju fazne prijelaze koji su inducirani promjenama temperature i tlaka. Kada je riječ o utjecaju tlaka na ove sustave, strukturni će odgovor uvelike ovisiti o smjeru primijenjenog tlaka. Naime, primjenjeni tlak duž određenog (kristalografskog) smjera uzrokovat će naginjanje oktaedarskih jedinica te skraćivanje odgovarajućih duljina veza, kao i promjene u veznim kutevima unutar anorganskog sloja, dok organski slojevi mogu djelovati kao “amortizeri” za ublažavanje viška stresa.¹⁹

Slojeviti HOAH spojevi su poluvodiči u kojima anorganski slojevi djeluju kao nosioci naboja. Ti sustavi pokazuju vodljivost zbog nastalih parova elektron-šupljina, dok organski slojevi djeluju kao izolacijske barijere koje odvajaju nosioce naboja i kontroliraju nastale elektrostatske sile nastale na parovima elektron-šupljina.²⁰ Pored zadovoljavanja strukturne stabilnosti, potreban je i prikladan energijski razmak između valentne i vodljive vrpce za materijal željenih svojstava. Sužavanjem procijepa između vrpce se poboljšavaju apsorberajuća svojstva te se dobivaju materijali s boljom učinkovitošću iskorištavanja svjetlosti. Međutim, kada je energijski razmak između vrpce preuzak, elektroni i šupljine se lako mogu rekombinirati pri čemu dolazi do gubitka vodljivosti odnosno funkcionalnosti poluvodiča. Stoga je kontrola razmaka između vrpce vrlo važna za primjenu slojevitih HOAH u optoelektronskim uređajima. Razmak između vrpce slojevitih HOAH ovisi o samim strukturnim karakteristikama materijala, poput prirode organskog kationa odstojnika, razmaka između anorganskih slojeva, omjera halogenida te prirode anorganskih kationa. S obzirom da se HOAH odlikuju izuzetnim svojstvima poput dobre optičke apsorpcije, visoke efikasnosti pretvorbe svjetlosne u električnu

energiju, relativno dugog vijeka trajanja, relativno lake mogućnosti obrade, slojeviti ovi spojevi nalaze primjenu u mnogim današnjim uređajima (slika 7).



Slika 7. Uređaji u kojima se koriste slojeviti HOAH spojevi: a) solarne ćelije; b) LED diode; c) FET tranzistori; d) laseri

Slojeviti HOAH sustavi upotrebljavaju se u diodama koje emitiraju svjetlost (LED) (engl. *Light Emitting Diode*), tranzistorima s efektom polja (FET) (engl. *Field-Effect Transistor*), detektorima zračenja i laserima, odnosno u područjima gdje su potrebni materijali poluvodičkih svojstava.²¹ Hibridno organsko-anorganska priroda ovih materijala omogućuje relativno lako ugađanje njihovih svojstava, primjerice električnih svojstava, uslijed malih „strukturnih intervencija“, npr. zamijena kationa A^{n+} . S druge strane povećana stabilnost ovih spojeva u odnosu na 3D perovskite omogućuje im primjenu i razvoj kao funkcionalnih, višenamjenskih materijala. Međutim, povećanjem duljine organskih kationa odstoynika odnosno povećanjem debljine organskog sloja, dolazi do smanjenja vodljivosti i do smanjivanja efikasnosti pretvorbe svjetlosti u struju. Ugrađivanjem kationa poput Cu^{2+} moguće je poboljšati električna svojstva ovih sustava. Kako su ta električna svojstva povezana s mobilnošću samog nosioca naboja, odnosno poluvodiča, dodatkom „magnetski aktivnih“ elemenata se poboljšavaju karakteristike materijala, odnosno mogu se dobiti efikasniji materijali. Na samom kraju ovog poglavlja dan je pregled slojevitih HOAH sustava koji pripadaju DJ fazi.

Tablica 1. Poznati slojeviti HOAH sustavi koji pripadaju DJ fazi²²

Spoj	Prostorna grupa	E_q/eV (izračunata)	Odstojni kation
$[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_3]\text{PbI}_4$	$P2_1/c$	2,32	1,12-dodekandiamonijev
$[\text{NH}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}_3]\text{PbI}_4$	$P2_1/c$	2,29	Naftalen-1,5-diamonijev
$[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{SC}(\text{NH}_2)\text{NH}_3]\text{PbBr}_4$	$P2_1/c$	2,74	2-(aminoetil)izotiourea
$[\text{I}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3]_2\text{PbI}_4$	$P2_1/c$	2,22	5-jodopentilamonijev
$[\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NCH}_2\text{NH}_3]\text{PbI}_4$	Pc	2,18	4-(aminometil)piperidinijev
$[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2\text{SnI}_4$	$Pmna$	2	Gvanidijev
$[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2\text{PbI}_4$	$Pmna$	2,01	Gvanidijev
$[\text{IC}_5\text{H}_5\text{N}]_2\text{SnI}_4$	$Pnma$	1,92	3-jodopiridinijev
$(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)\text{MnCl}_4$	$Imma$	/	1,3-propildiamonijev
$[\text{NH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{NH}]\text{CuCl}_4$	$P2_1/c$	/	3-aminopiridinijev
$[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{CuCl}_4$	$Pnma$	/	1,3-propildiamonijev
$[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3]\text{CdCl}_4$	$Pmna$	2,63	1,4-butildiamonijev
$[\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}_2\text{NH}_3]\text{PbI}_4$	$Pc (Pn)$	2,17	4-(aminometil)piridinijev
$[\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NCH}_2\text{NH}_3]\text{PbI}_4$	Pc	2,17	4-(aminometil)piperidinijev
$[\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}]_2\text{PbBr}_4$	$C2_1/c$	2,9	1-(1-naftil)etilamonijev
$[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}]_2\text{SnI}_4$	$Pnma$	2,15	<i>R</i> -metilbenzilamonijev
$[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}]_2\text{SnI}_4$	$P2_12_12_1$	2,2	<i>S</i> -metilbenzilamonijev
$[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}]_2\text{SnI}_4$	$P2_12_12_1$	2,21	<i>Rac</i> -metilbenzilamonijev
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{BrN}]_2\text{PbBr}_4$	$Pnma$	2,68	3-bromopiridinijev
$[\text{C}_5\text{H}_{16}\text{PN}]\text{PbBr}_4$	$P2_1$	/	(2-azaetil)trimetilfosfonijev
$[\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2]\text{PbI}_4$	$P2_12_12$	2,21	Cikloheksan-1,2-diamonijev

E_q – razlika energija u eV između valentne i vodljive vrpce; energija potrebna za prelazak elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu.

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Tablica 2. Kemikalije korištene u okviru ovog rada

Naziv	Čistoća	Proizvođač
Bakrov(II) klorid dihidrat	p.a.	Merck
Bakrov(II) bromid	98 %	Fluorochem
1,3-Diaminopropan-2-ol	95 %	Sigma-Aldrich
Propan-1,2-diamin	min. 98 %	Merck
Propan-1,3-diamin	min. 98 %	Merck
Klorovodična kiselina	p.a.	Carlo Erba
Bromovodična kiselina	p.a.	Alfa Aesar
Acetonitril	p.a.	Fisher Chemical
Apsolutni etanol	p.a.	Lach-Ner

Kemikalije su korištene bez dodatnog pročišćavanja.

3.2. Metode

3.2.1. Mehanokemijska sinteza

Mlin koji se koristio je marke Retsch, model je MM200. Frekvencija mljevenja je iznosila $25,0 \text{ s}^{-1}$. Vrijeme mljevenja je 10 minuta.

3.2.2. FT-IR spektroskopija

IR spektroskopska analiza provedena je na PerkinElmer Spectrum Two spektrometru opremljenim s dijamantnim UATR dodatkom. Razdjelnik zrake i prozori su napravljeni od kalijeva bromida. Spektri su snimljeni metodom prigušene totalne refleksije (engl. *Attenuated Total Reflectance*; ATR) uz četiri skena po spektru. Spektralno područje snimanja je bilo od 400 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} uz razlučenje od 2 cm^{-1} . IR spektri su obrađeni programom Perkin Elmer Spectrum 10.4.2.²³ Napravljena je korekcija za pozadinu, a pozadina se snimala neposredno prije snimanja prvog IR spektra. Uzorak je direktno stavljen na dijamantni ATR element, bez prethodne obrade.

3.2.3. Far-IR spektroskopija

Far-IR spektroskopska analiza provedena je na Nicoletis 50 spektrometru. Spektri su snimljeni u spektralnom području od 120 cm^{-1} do 1800 cm^{-1} uz 32 skena po spektru. Napravljena je korekcija za pozadinu. Pozadina se snimala neposredno prije prvog snimanja spektra te nakon svakog drugog snimljenog spektra. IR spektri su obrađeni programom Omnic.²⁴ Razdjelnik zrake i prozori su napravljeni od polietilena.

3.2.4. Difrakcija rendgenskih zraka na praškastom uzorku

Difrakcija rendgenskih zraka na praškastim uzorcima provedena je na difraktometru Malvern Panalytical Aeris s Cu- K_{α} zračenjem ($\lambda = 1,5406\text{ \AA}$) u Bragg-Brentano geometriji. Usitnjeni uzorak je nanesen u tankom sloju na nosač, jedinični kristal silicija. Kutno područje snimanja bilo je u rasponu od $2\theta = 5^{\circ}$ do $2\theta = 40^{\circ}$. Tip pretraživanja bio je *continuous scan*, brzina snimanja od $0,1167^{\circ}$ u sekundi. Za upadnu zraku se koristio Sollerov prorez $0,04\text{ rad.}$ i divergentni prorez $1/8^{\circ}$. Za difraktiranu zraku se koristio 9 mm prorez protiv raspršenja, veliki Sollerov prorez $0,04\text{ rad.}$ i veliki beta-filter od nikla. Difraktogrami su obrađeni programom Data Viewer.²⁵

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

Eksperimenti razlikovne pretražne kalorimetrije provedeni su na instrumentu TA DSC 25 u rasponu od $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ za $\text{H}_2(1,3\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$ i od $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ za $\text{H}_2(\text{DPOH})[\text{CuCl}_4]$ u dinamičkoj atmosferi dušika protoka 50 mL/min , te uz brzine grijanja i hlađenja od $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. Materijal je odvagano u Tzero aluminijske posudice, koje su zatim začepljene odgovarajućim aluminijskim poklopcem. U DSC eksperimentima za $\text{H}_2(1,3\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$ i $\text{H}_2(\text{DPOH})[\text{CuCl}_4]$ korišten je i DinoLite mikroskop za prikupljanje fotografija materijala pri različitim temperaturama. Obrada podataka je napravljena pomoću programa TRIOS.²⁶

3.2.6. Difrakcija rendgenskih zraka na jediničnom kristalu

Nakon što je kristal zadovoljavajuće kvalitete odabran za eksperiment, bio je učvršćen na nosač pomoću najlonske omčice. Podaci su prikupljeni pri 170 K, 200 K, 230 K, 260 K, 290 K, 320 K, 350 K i 400 K na difraktometru Rigaku XtaLAB Synergy opremljenim s četverokružnim *kappa* goniometrom, Dualflex izvorom zračenja (Cu- K_{α} i Mo- K_{α}) te HyPix detektorom. Za kristale $H_2(1,3\text{-DAP})[CuCl_4]$, $H_2(DPOH)[CuCl_4]$ i $H_2(DPOH)[CuBr_4]$ prikupljeni su podaci cijele Ewaldove sfere do rezolucije 0,79 Å pomoću Cu- K_{α} ($\lambda = 1,54184$ Å) zračenja, dok su za kristale $H_2(1,3\text{-DAP})[CuCl_4]$ i $H_2(1,2\text{-DAP})[CuCl_4]$ prikupljeni podaci četvrtine Ewaldove sfere do rezolucije 0,60 Å pomoću Mo- K_{α} ($\lambda = 0,71073$ Å) zračenja. Redukcija podataka i numerička apsorpcijska korekcija izvedene su pomoću programa CrysAlis Pro.²⁷ Rješenje strukture pomoću algoritma *intrinsic phasing* i utočnjavanje parametara metodom najmanjih kvadrata provedeno je pomoću softverskog paketa SHELXTL unutar softverskog okruženja Olex 1.2.²⁸ Podaci su vizualizirani pomoću programa Mercury.²⁹ Pri utočnjavanju se prati faktor nepouzdanosti pri čemu je cilj dobiti što manji faktor nepouzdanosti mijenjanjem i/ili dodavanjem atoma. Vodikovi atomi su određeni na temelju Fourierove diferentne mape. Vodikovi atomi su postavljeni na svoje geometrijski izračunate položaje gdje je udaljenost C–H 0,93 Å, udaljenost N–H je 0,88 Å i $U_{iso}(H) = 1,2 U_{eq}$ te su njihovi položaji utočnjeni koristeći *riding* model.

3.3. Priprava soli diamina

3.3.1. Priprava kloridne soli 1,3-diaminopropan-2-ola ($(H_2(DPOH)Cl_2)$) i bromidne soli 1,3-diaminopropan-2-ola ($(H_2(DPOH)Br_2)$)

Pripravi se etanolna otopina 1,3-diaminopropan-2-ola (DPOH) na način da se na 1 mmol DPOH doda 2 mL apsolutnog etanola. Pripravljena se otopina ohladi na ledenoj kupelji te joj se vrlo polako (kap po kap), dodaje 2,2 mmol-a koncentrirane vodene otopine klorovodične kiseline (za pripremu $H_2(DPOH)Cl_2$) ili 2,2 mmol-a koncentrirane vodene otopine bromovodične kiseline (za pripremu $H_2(DPOH)Br_2$). U slučaju kloridne i bromidne soli DPOH, do kristalizacije je došlo ubrzo nakon miješanja reaktanata te nije bilo potrebno stavljati otopine u frižider. Dobiveni su produkti profiltrirani preko Hirsch-ovog lijevka uz sniženi tlak te su osušeni u eksikatoru iznad magnezijevog(II) sulfata. Ovim je postupkom priređeno ukupno 1,58 g $H_2(DPOH)Cl_2$ ($\eta = 85\%$) te 1,83 g $H_2(DPOH)Br_2$ ($\eta = 65\%$). IR spektri pripremljenih spojeva dani su u poglavlju dodatak (slike D1 i D2), a odabrane vrpce asignirane su u tablici 3 i 4.

Tablica 3. Odabrane vrpce u IR spektru kloridne soli 1,3-diaminopropan-2-ola, $H_2(DPOH)Cl_2$ ³⁰

Valni broj / cm^{-1}	Vrpca
2985,41	$\nu_s(N-H)$
1606,91	$\delta_{sc}(NH_2)$
1565,37	$\delta_{as}(-N-H)$
1511,9	$\delta_s(-N-H)$
1471,7	$\delta_{sc}(CH_2)$
1387,93	$\delta_{ip}(-O-H)$
1349,87	$\delta_w(CH_2)$
1170,68	$\delta_{rc}(NH_2)$
1079,42	$\nu(C-O)$
1052,12	$\nu(C-N)$
941,13	$\delta_{rc}(CH_2)$
628,84	$\delta_{oop}(-O-H)$
533,19	$\delta(C-C-N)$
483,29	$\delta_{ip}(-C-O)$
419,22	$\delta(-C-N)$

ν – istezna vibracija; δ – deformacijska vibracija; ν_s – istezna simetrična vibracija; δ_{sc} – deformacijska vibracija (striženje); δ_{as} – antisimetrična deformacijska vibracija; δ_w – deformacijska vibracija (klaćenje); δ_{rc} – deformacijska vibracija (zibanje); δ_{oop} – deformacijska vibracija izvan ravnine; δ_{ip} – deformacijska vibracija u ravnini; δ_s – simetrična deformacijska vibracija

Tablica 4. Odabrane vrpce u IR spektru bromidne soli 1,3-diaminopropan-2-ola, $H_2(DPOH)Br_2$

Valni broj / cm^{-1}	Vrpca
3003,45	$\nu_s(N-H)$
1597,38	$\delta_{sc}(NH_2)$
1560,01	$\delta_{as}(-N-H)$
1500,81	$\delta_s(-N-H)$
1466,71	$\delta_{sc}(CH_2)$
1385,25	$\delta_{ip}(-O-H)$
1344,91	$\delta_{wg}(CH_2)$
1270,01	$\delta_{tw}(CH_2)$
1163,84	$\delta_{rc}(NH_2)$
1071	$\nu(C-O)$
1042,6	$\nu(C-N)$
952,83	2. viši ton $\nu(N-H)$; $\nu(O-H)$
928,91	$\delta_{rc}(CH_2)$
571,33	$\delta(C-C-N)$
479,52	$\delta_{ip}(-C-O)$
411,03	$\delta(-C-N)$

ν – istezna vibracija; δ – deformacijska vibracija; ν_s – istezna simetrična vibracija; δ_{sc} – deformacijska vibracija (striženje); δ_{as} – antisimetrična deformacijska vibracija; δ_{wg} – deformacijska vibracija (klaćenje); δ_{rc} – deformacijska vibracija (zibanje); δ_{ip} – deformacijska vibracija u ravnini; δ_s – simetrična deformacijska vibracija; δ_{tw} – deformacijska vibracija (uvijanje)

3.3.2. Priprava propan-1,3-diamonijevog klorida ($H_2(1,3-DAP)Cl_2$) i propan 1,3-diamonijevog bromida ($H_2(1,3-DAP)Br_2$)

Pripravi se etanolna otopina propan-1,3-diamina (1,3-DAP) na način da se na 1 mmol 1,3-DAP dodalo 2 mL etanola. Pripravljena se otopina stavila hladiti na ledenu kupelj te joj se vrlo polako (kap po kap), dodavalo 2,2 mmol-a koncentrirane vodene otopine klorovodične kiseline (za pripremu ($H_2(1,3-DAP)Cl_2$)) ili 2,2 mmol-a koncentrirane vodene otopine bromovodične kiseline (za pripremu ($H_2(1,3-DAP)Br_2$)). Pripravom kloridne i bromidne soli 1,3-DAP, do kristalizacije je došlo ubrzo nakon miješanja reaktanata te nije bilo potrebno stavljati otopine u frižider. Dobiveni su produkti profiltrirani preko Hirsch-ovog lijevka uz sniženi tlak te su osušeni u eksikatoru iznad magnezijevog(II) sulfata. Ovim je postupkom priređeno ukupno 1,72 g $H_2(1,3-DAP)Cl_2$ ($\eta = 87\%$) te 2,40 g $H_2(1,3-DAP)Br_2$ ($\eta = 75\%$). IR spektri pripremljenih spojeva dani su u poglavlju dodatak (slike D3 i D4), a odabrane vrpce asignirane su u tablici 5 i 6.

Tablica 5. Odabrane vrpce u IR spektru kloridne soli propan-1,3-diamina, $H_2(1,3-DAP)Cl_2$

Valni broj / cm^{-1}	Vrpca
2967,22	$\nu_s(N-H)$
2888,93	$\nu_s(C-H) (CH_2)$
2036,44	kombinacija $\delta(-N-H)$
1594,76	$\delta_s(NH_2)$
1472,79	$\delta_s(-N-H)$
1455,57	$\delta_{sc}(CH_2)$
1337,44	$\delta_{wg}(CH_2)$
1219,13	$\delta_{tw}(NH_2)$
1188,07	$\delta_{rc}(NH_2)$
1037,89	$\nu(C-N)$
945,1	2. viši ton $\nu(N-H)$
934,66	$\delta_{rc}(CH_2)$
406,87	$\delta(-C-N)$

ν – istezna vibracija; δ – deformacijska vibracija; ν_s – istezna simetrična vibracija; δ_{sc} – deformacijska vibracija (striženje); δ_s – simetrična deformacijska vibracija; δ_{wg} – deformacijska vibracija (klaćenje); δ_{rc} – deformacijska vibracija (zibanje); δ_{tw} – deformacijska vibracija (uvijanje)

Tablica 6. Odabrane vrpce u IR spektru bromidne soli propan-1,3-diamina, $H_2(1,3-DAP)Br_2$

Valni broj / cm^{-1}	Vrpca
2975,48	$\nu_s(N-H)$
2886,28	$\nu_s(C-H) (CH_2)$
2011,65	kombinacija $\delta(-N-H)$
1598,05	$\delta_{sc}(NH_2)$
1476,75	$\delta_s(-N-H)$
1460,4	$\delta_{sc}(CH_2)$
1212,58	$\delta_{tw}(NH_2)$
1186,66	$\delta_{rc}(NH_2)$
940,79	2. viši ton $\nu(N-H)$
929,86	$\delta_{rc}(CH_2)$
415,87	$\delta(-C-N)$

ν – istezna vibracija; δ – deformacijska vibracija; ν_s – istezna simetrična vibracija; δ_{sc} – deformacijska vibracija (striženje); δ_s – simetrična deformacijska vibracija; δ_{rc} – deformacijska vibracija (zibanje); δ_{tw} – deformacijska vibracija (uvijanje)

3.3.3. Priprava propan-1,2-diamonijevog klorida ($H_2(1,2-DAP)Cl_2$) i propan 1,2-diamonijevog bromida ($H_2(1,2-DAP)Br_2$)

Pripravi se etanolna otopina propan-1,2-diamina (1,2-DAP) na način da se na 1 mmol 1,2-DAP dodalo 2 mL etanola. Pripravljena se otopina stavila hladiti na ledenu kupelj te joj se vrlo polako (kap po kap), dodavalo 2,2 mmol-a koncentrirane vodene otopine klorovodične kiseline (za pripremu ($H_2(1,2-DAP)Cl_2$)) ili 2,2 mmol-a koncentrirane vodene otopine bromovodične kiseline (za pripremu ($H_2(1,2-DAP)Br_2$)). Pripravom kloridne soli 1,2-DAP, do kristalizacije je došlo ubrzo nakon miješanja reaktanata te nije bilo potrebno stavljati otopinu u frižider. Pripravom bromidne soli 1,2-DAP, nije došlo do kristalizacije odmah, već je bilo potrebno otopinu staviti u frižider. Dobiveni su produkti profiltrirani preko Hirsch-ovog lijevka uz sniženi tlak te su osušeni u eksikatoru iznad magnezijevog(II) sulfata. Ovim je postupkom priređeno ukupno 1,71 g $H_2(1,2-DAP)Cl_2$ ($\eta = 59\%$) te 0,47 g $H_2(1,2-DAP)Br_2$ ($\eta = 17\%$). IR spektri pripremljenih spojeva dani su u poglavlju dodatak (slike D5 i D6), a odabrane vrpce asignirane su u tablici 7 i 8.

Tablica 7. Odabrane vrpce u IR spektru kloridne soli propan-1,2-diamina, $H_2(1,2-DAP)Cl_2$

Valni broj / cm^{-1}	Vrpca
2864,59	$\nu_s(C-H)$ (CH_2)
1604,28	$\delta_{sc}(NH_2)$
1560,9	$\delta_{as}(-N-H)$
1489,1	$\delta_s(-N-H)$
1460,05	$\delta_{sc}(CH_2)$
1316,77	$\delta_{wg}(CH_2)$
1227,37	$\delta_{tw}(NH_2)$
1162,43	$\delta_{rc}(NH_2)$
1036,04	$\nu(C-N)$
864,47	$\delta_{oop}(-N-H)$
436,06	$\delta(-C-N)$

ν – istezna vibracija; δ – deformacijska vibracija; ν_s – istezna simetrična vibracija; δ_{sc} – deformacijska vibracija (striženje); δ_s – simetrična deformacijska vibracija; δ_{as} – antisimetrična deformacijska vibracija; δ_{wg} – deformacijska vibracija (klaćenje); δ_{rc} – deformacijska vibracija (zibanje); δ_{tw} – deformacijska vibracija (uvijanje); δ_{oop} – deformacijska vibracija izvan ravnine

Tablica 8. Odabrane vrpce u IR spektru bromidne soli propan-1,2-diamina, $H_2(1,2-DAP)Br_2$

Valni broj / cm^{-1}	Vrpca
2873,26	$\nu_s(C-H) (CH_2)$
1591,3	$\delta_{sc}(NH_2)$
1552,45	$\delta_{as}(-N-H)$
1483,39	$\delta_s(-N-H)$
1457,15	$\delta_{sc}(CH_2)$
1315,61	$\delta_{wg}(CH_2)$
1221,96	$\delta_{tw}(NH_2)$
1153,75	$\delta_{rc}(NH_2)$
1028,07	$\nu(C-N)$
859,1	$\delta_{oop}(-N-H)$
432,19	$\delta(-C-N)$

ν – istezna vibracija; δ – deformacijska vibracija; ν_s – istezna simetrična vibracija; δ_{sc} – deformacijska vibracija (striženje); δ_s – simetrična deformacijska vibracija; δ_{as} – antisimetrična deformacijska vibracija; δ_{wg} – deformacijska vibracija (klačenje); δ_{rc} – deformacijska vibracija (zibanje); δ_{tw} – deformacijska vibracija (uvijanje); δ_{oop} – deformacijska vibracija izvan ravnine

3.4. Priprava odabranih tetraklorokuprata(II) otopinskom sintezom, $A[CuCl_4]$, i tetrabromokuprata(II), $A[CuBr_4]$, ($A^{2+} = H_2(1,3-DAP)^{2+}$, $H_2(1,2-DAP)^{2+}$, $H_2(DPOH)^{2+}$)

Odgovarajuća količina prethodno pripravljene kloridne, odnosno bromidne soli, se otopi u vodi uz zagrijavanje (0,5 mL vode za otapanje jednog mmol-a soli). Ekvimolarna količina bakrova(II) klorida dihidrata (za pripravu tetraklorokuprata(II)) odnosno bakrova(II) bromida za pripravu tetrabromokuprata(II)) se otopi u odabranom otapalu (apsolutni etanol ili acetonitril) uz zagrijavanje. Kada je korišten apsolutni etanol kao otapalo, tada je uzeto 1,5 mL otapala za otapanje jednog mmol-a bakrova(II) klorida dihidrata odnosno bakrova(II) bromida. Ukoliko je kao otapalo korišten acetonitril, tada je uzeto 3 mL otapala za otapanje jednog mmol-a bakrova(II) klorida dihidrata odnosno bakrova(II) bromida. Vruća vodena otopina prethodno pripravljene soli diamina i vruća otopina bakrova(II) klorida dihidrata, odnosno otopina bakrova(II) bromida, se pomiješaju. Otopine su ostavljene stajati pri sobnoj temperaturi, a nastali produkti profiltrirani su preko Hirsch-ovog lijevka uz sniženi tlak te su osušeni u eksikatoru iznad magnezijevog(II) sulfata.

Ovim je postupkom, uz smjesu apsolutnog etanola i vode kao otapala, priređeno ukupno 0,15 g $H_2(DPOH)[CuCl_4]$ ($\eta = 82\%$), 0,14 g $H_2(DPOH)[CuBr_4]$ ($\eta = 70\%$), 0,13 g $H_2(1,3-DAP)[CuCl_4]$ ($\eta = 69\%$) te 0,13 g $H_2(1,3-DAP)[CuBr_4]$ ($\eta = 65\%$). IR spektri pripremljenih spojeva dani su u poglavlju dodatak (slike D7, D9, D11 i D13), a odabrane vrpce asignirane su

u tablicama 9, 10, 11, i 12. Ovim je postupkom, uz smjesu acetonitrila i vode kao otapala, priređeno ukupno 0,15 g $H_2(DPOH)[CuCl_4]$ ($\eta = 42\%$), 0,15 g $H_2(DPOH)[CuCl_4]$ ($\eta = 82\%$), 0,14 g $H_2(DPOH)[CuBr_4]$ ($\eta = 71\%$), 0,12 g $H_2(1,3-DAP)[CuCl_4]$ ($\eta = 62\%$) te 0,13 g $H_2(1,3-DAP)[CuBr_4]$ ($\eta = 62\%$). IR spektri pripremljenih spojeva dani su u poglavlju dodatak (slike D8, D10, D12, D14). Nažalost, niti jednim od ova dva opisana postupka nije bilo moguće pripremiti spoj $H_2(1,2-DAP)[CuBr_4]$.

Tablica 9. Odabrane vrpce u IR spektru $H_2(DPOH)[CuCl_4]$ pripremljenim reakcijom u etanolu

Valni broj / cm^{-1}	Vrpca
3087,72	$\nu_{as}(N-H)$
1566,79	$\delta_{as}(-N-H)$
1474,82	$\delta_{sc}(CH_2)$
1172,23	$\delta_{rc}(NH_2)$
1051,49	$\nu(C-N)$
934,23	$\delta_{rc}(CH_2)$

ν – istezna vibracija; ν_{as} – antisimetrična istezna vibracija; δ_{as} – antisimetrična deformacijska vibracija; δ_{sc} – deformacijska vibracija (striženje); δ_{rc} – deformacijska vibracija (zibanje)

Usporedba spektra produkta $H_2(DPOH)[CuCl_4]$ pripremljenog reakcijom u acetonitrilu s onim pripremljenim u etanolu upućuje da je riječ o istom spoju.

Tablica 10. Odabrane vrpce u IR spektru $H_2(DPOH)[CuBr_4]$ pripremljenim reakcijom u etanolu

Valni broj / cm^{-1}	Vrpca
3395,8	$\nu(O-H)$
3077,4	$\nu_{as}(N-H)$
1563,56	$\delta_{as}(-N-H)$
1461,71	$\delta_{sc}(CH_2)$
1324,43	$\delta_{wg}(CH_2)$
1161,22	$\delta_{rc}(NH_2)$
1020,1	$\nu(C-O)$
945,04	2. viši ton $\nu(N-H)$; $\nu(O-H)$
926,03	$\delta_{rc}(CH_2)$
869,31	$\delta_{oop}(-N-H)$
627,32	$\delta_{oop}(-O-H)$
476,02	$\delta(-C-N)$

ν – istezna vibracija; δ – deformacijska vibracija; ν_{as} – antisimetrična istezna vibracija; δ_{as} – antisimetrična deformacijska vibracija; δ_{sc} – deformacijska vibracija (striženje); δ_{rc} – deformacijska vibracija (zibanje); δ_{wg} – deformacijska vibracija (klaćenje); δ_{oop} – deformacijska vibracija izvan ravnine

Usporedba spektra produkta $H_2(DPOH)[CuBr_4]$ pripravljenog reakcijom u acetonitrilu s onim pripravljenim u etanolu upućuje da je riječ o istom spoju.

Tablica 11. Odabrane vrpce u IR spektru $H_2(1,3-DAP)[CuCl_4]$ pripravljenim reakcijom u etanolu

Valni broj / cm^{-1}	Vrpca
3113	$\nu_{as}(N-H)$
1583,05	$\delta_{as}(-N-H)$
1481,75	$\delta_{sc}(CH_2)$
1185,03	$\delta_{rc}(NH_2)$
935,27	$\delta_{rc}(CH_2)$

ν_{as} – antisimetrična istezna vibracija; δ_{as} – antisimetrična deformacijska vibracija; δ_{sc} – deformacijska vibracija (striženje); δ_{rc} – deformacijska vibracija (zibanje)

Usporedba spektra produkta $H_2(1,3-DAP)[CuCl_4]$ pripravljenog reakcijom u acetonitrilu s onim pripravljenim u etanolu upućuje da je riječ o istom spoju.

Tablica 12. Odabrane vrpce u IR spektru $H_2(1,3-DAP)[CuBr_4]$ pripravljenim reakcijom u etanolu

Valni broj / cm^{-1}	Vrpca
3065,06	$\nu_{as}(N-H)$
1556,13	$\delta_{as}(-N-H)$
1471,6	$\delta_{sc}(CH_2)$
1162,54	$\delta_{rc}(NH_2)$
1073,79	$\nu(C-N)$
943,57	2. viši ton $\nu(N-H)$
925,58	$\delta_{rc}(CH_2)$
487,81	$\delta(-C-N)$

ν – istezna vibracija; δ – deformacijska vibracija; ν_{as} – antisimetrična istezna vibracija; δ_{as} – antisimetrična deformacijska vibracija; δ_{sc} – deformacijska vibracija (striženje); δ_{rc} – deformacijska vibracija (zibanje)

Usporedba spektra produkta $H_2(1,3-DAP)[CuBr_4]$ pripravljenog reakcijom u acetonitrilu s onim pripravljenim u etanolu upućuje da je riječ o istom spoju.

Tablica 13. Odabrane vrpce u IR spektru $H_2(1,2-DAP)[CuCl_4]$ pripremljenim reakcijom u etanolu

Valni broj / cm^{-1}	Vrpca
3027,78	$\nu_{as}(N-H)$
1595,05	$\delta_{sc}(NH_2)$
1573,83	$\delta_{as}(-N-H)$
1496,86	$\delta_s(-N-H)$
1214,7	$\delta_{tw}(NH_2)$
1149,16	$\delta_{rc}(NH_2)$
1053,56	$\nu(C-N)$
436,09	$\delta(-C-N)$

ν – istezna vibracija; δ – deformacijska vibracija; ν_{as} – antisimetrična istezna vibracija; δ_{as} – antisimetrična deformacijska vibracija; δ_s – simetrična deformacijska vibracija; δ_{sc} – deformacijska vibracija (striženje); δ_{rc} – deformacijska vibracija (zibanje); δ_{tw} – deformacijska vibracija (uvijanje)

3.4.1. Priprava jediničnih kristala

Odgovarajuća količina prethodno pripravljene kloridne, odnosno bromidne soli, se otopi u vodi uz zagrijavanje (5 mL vode za otapanje jednog mmol-a soli). Ekvimolarna količina bakrova(II) klorida dihidrata (za pripravu tetraklorokuprata(II)) odnosno bakrova(II) bromida (za pripravu tetrabromokuprata(II)) se otopi u željenom otapalu uz zagrijavanje. Kada je korišten apsolutni etanol kao otapalo, tada je uzeto 15 mL otapala za otapanje jednog mmol-a bakrova(II) klorida dihidrata odnosno bakrova(II) bromida. Ukoliko je kao otapalo korišten acetonitril, tada je uzeto 30 mL otapala za otapanje jednog mmol-a bakrova(II) klorida dihidrata odnosno bakrova(II) bromida. Vruća vodena otopina prethodno pripravljene soli diamina i vruća otopina bakrova(II) klorida dihidrata, odnosno otopina bakrova(II) bromida, se pomiješaju. Otopine su ostavljene stajati pri sobnoj temperaturi. Ovim postupkom uspješno su pripremljeni jedinični kristali spojeva $H_2(1,2-DAP)[CuCl_4]$, $H_2(1,3-DAP)[CuCl_4]$, $H_2(1,3-DAP)[CuBr_4]$, $H_2(DPOH)[CuCl_4]$ i $H_2(DPOH)[CuBr_4]$ koji su korišteni za daljnja strukturna istraživanja. Međutim, kao kod “klasične” otopinske sinteze, niti ovim postupkom nije bilo moguće pripremiti $H_2(1,2-DAP)[CuBr_4]$.

3.5. Priprava odabranih tetraklorokuprata(II), A[CuCl₄], i tetrabromokuprata(II), A[CuBr₄], (A²⁺ = H₂(1,3-DAP)²⁺, H₂(DPOH)²⁺) mehanokemijskom sintezom

Odgovarajuća količina prethodno pripravljene kloridne soli (za pripravu tetraklorokuprata(II)) odnosno bromidne soli (za pripravu tetrabromokuprata(II)) se prebaci u teflonsku posudu za mehanokemiju. Ekvimolarna količina bakrova(II) klorida dihidrata (za pripravu tetraklorokuprata(II)) odnosno bakrova(II) bromida (za pripravu tetrabromokuprata(II)) se stavi u posudu. Mikropipetom se doda 20 µL izabrane tekućine kojom je bilo potpomognuto mljevenje (apsolutni etanol ili acetonitril). U teflonsku posudu se ubaci kuglica od Al₂O₃. Posude se stave u mlin. Mljevenje je trajalo 10 minuta. Produkt se izolira tako da se špatulom sastruže kuglica i unutrašnjost teflonskih posuda.

Ovim je postupkom, uz apsolutni etanol kao tekućinu kojom je bilo potpomognuto mljevenje, priređeno ukupno 0,16 g H₂(DPOH)[CuCl₄] ($\eta = 87\%$), 0,16 g H₂(DPOH)[CuBr₄] ($\eta = 78\%$), 0,15 g H₂(1,3-DAP)[CuCl₄] ($\eta = 79\%$) te 0,15 g H₂(1,3-DAP)[CuBr₄] ($\eta = 75\%$). IR spektri pripremljenih spojeva dani su u poglavlju dodatak (slike D16, D18, D20 i D22). Ovim je postupkom, uz acetonitril kao tekućinu kojom je bilo potpomognuto mljevenje, priređeno ukupno 0,14 g H₂(DPOH)[CuCl₄] ($\eta = 78\%$), 0,13 g H₂(DPOH)[CuBr₄] ($\eta = 64\%$), 0,13 g H₂(1,3-DAP)[CuCl₄] ($\eta = 73\%$) te 0,13 g H₂(1,3-DAP)[CuBr₄] ($\eta = 63\%$). IR spektri pripremljenih spojeva dani su u poglavlju dodatak (slike D17, D19, D21 i D23).

Usporedba spektara prikazanih na slikama D16 i D17 s onim spoja H₂(DPOH)[CuCl₄] (slika D7) čija je sinteza opisana u poglavlju 3.4., upućuje da je riječ o istim spojevima. Usporedbom spektara koji su prikazani na slikama D18 i D19 s onim spoja H₂(DPOH)[CuBr₄] (slika D9) čija se sinteza nalazi u poglavlju 3.4., sugerira kako se radi o istim spojevima. Također, usporedbom IR spektara koji se nalaze na slikama D20 i D21 s IR spektrom spoja H₂(1,3-DAP)[CuCl₄] (slika D11) čija se sinteza nalazi u poglavlju 3.4., može se zaključiti kako se radi o istim spojevima. Konačno, usporedba spektara na slikama D22 i D23 sa spektrom spoja H₂(1,3-DAP)[CuBr₄] koji je prikazan na slici D13 i čija je sinteza opisana u poglavlju 3.4., može se izvesti zaključak kako je riječ o istim spojevima.

Far-IR spektri pripremljenih spojeva se nalaze se u poglavlju dodatak (slike D24, D25, D26, D27, D28, D29, D30 i D31), a u tablici 14 dana je usporedba najvažnijih vrpca.³¹

Tablica 14. Usporedba odabranih vrpca u Far-IR spektru odabranih sintetiziranih spojeva

Spoj	Način sinteze	Otapalo	Valni broj / cm^{-1}	Vrpca
$\text{H}_2(\text{DPOH})[\text{CuBr}_4]$	Otopinska	Acetonitril	173,7	$\nu(\text{Cu-Br})$
$\text{H}_2(\text{DPOH})[\text{CuBr}_4]$	LAG	Etanol	174,12	$\nu(\text{Cu-Br})$
$\text{H}_2(\text{DPOH})[\text{CuCl}_4]$	Otopinska	Acetonitril	271,36 143,12 129,93	$\nu(\text{Cu-Cl})$ $\delta(\text{Cl-Cu-Cl})$ $\delta(\text{Cl-Cu-Cl})$
$\text{H}_2(\text{DPOH})[\text{CuCl}_4]$	Otopinska	Etanol	271,17 143,31 127,8	$\nu(\text{Cu-Cl})$ $\delta(\text{Cl-Cu-Cl})$ $\delta(\text{Cl-Cu-Cl})$
$\text{H}_2(1,3\text{-DAP})[\text{CuBr}_4]$	Otopinska	Acetonitril	171,69	$\nu(\text{Cu-Br})$
$\text{H}_2(1,3\text{-DAP})[\text{CuBr}_4]$	Otopinska	Etanol	172,09	$\nu(\text{Cu-Br})$
$\text{H}_2(1,3\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$	LAG	Acetonitril	264,49 143,67 129,39	$\nu(\text{Cu-Cl})$ $\delta(\text{Cl-Cu-Cl})$ $\delta(\text{Cl-Cu-Cl})$
$\text{H}_2(1,3\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$	LAG	Etanol	263,48 144,03 131,42	$\nu(\text{Cu-Cl})$ $\delta(\text{Cl-Cu-Cl})$ $\delta(\text{Cl-Cu-Cl})$

LAG (engl. *liquid assisted grinding*) ili tekućinom potpomognuto mljevenje; ν —istezna vibracija;
 δ —deformacijska vibracija

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Priprava spojeva

U okviru ovog diplomskog rada ispitana su dva načina priprave odabranih klorokuprata(II) i bromokuprata(II), "klasična" otopinska sinteza i mehanokemijska sinteza, točnije tekućinom potpomognuto mljevenje (LAG; engl. *liquid assisted grinding*) (tablica 15). LAG predstavlja „direktnu“ metodu sinteze u kojoj se koristi minimalna količina otapala, a davala je praškaste produkte već nakon 10 minuta mljevenja. Pripravljene uzorci su okarakterizirani IR spektroskopijom i difrakcijom rendgenskog zračenja na praškastom (polikristalnom) uzorku. Kod otopinskih sinteza izolirani su i praškasti i kristalni produkti. Za pripravu jediničnih kristala, potrebnih za rendgensku strukturnu analizu, bilo je potrebno provesti sintezu, odnosno kristalizaciju iz vrlo razrijeđenih otopina.

Tablica 15. Pregled pripremljenih spojeva i načina njihove sinteze

Spoj	Način sinteze	Otapalo	m / g	$\eta / \%$	Izgled
$H_2(DPOH)Cl_2$	Otopinska	Apsolutni etanol	1,58	85	Prašcasti, blijedo žute boje
$H_2(DPOH)Br_2$	Otopinska	Apsolutni etanol	1,83	65	Prašcasti, bijele boje
$H_2(1,3-DAP)Cl_2$	Otopinska	Apsolutni etanol	1,72	87	Prašcasti, bijele boje
$H_2(1,3-DAP)Br_2$	Otopinska	Apsolutni etanol	2,40	75	Prašcasti, bijele boje
$H_2(1,2-DAP)Cl_2$	Otopinska	Apsolutni etanol	1,71	59	Prašcasti, bijele boje
$H_2(1,2-DAP)Br_2$	Otopinska	Apsolutni etanol	0,47	17	Prašcasti, bijele boje
$H_2(DPOH)[CuCl_4]$	Otopinska	Acetonitril	0,15	42	Prašcasti, tamno žute boje
$H_2(DPOH)[CuCl_4]$	LAG	Apsolutni etanol	0,16	87	Prašcasti, maslinasto zelene boje
$H_2(DPOH)[CuCl_4]$	LAG	Acetonitril	0,14	78	Prašcasti, žuto-smeđe boje
$H_2(DPOH)[CuCl_4]$	Otopinska	Apsolutni etanol	0,15	82	Prašcasti, žuto-smeđe boje

$H_2(DPOH)[CuCl_4]$	Otopinska	Acetonitril	0,15	82	Prašasti, zlatne boje
$H_2(DPOH)[CuBr_4]$	LAG	Apsolutni etanol	0,16	78	Prašasti, crne boje
$H_2(DPOH)[CuBr_4]$	LAG	Acetonitril	0,13	64	Prašasti, crne boje
$H_2(DPOH)[CuBr_4]$	Otopinska	Apsolutni etanol	0,14	70	Prašasti, crne boje
$H_2(DPOH)[CuBr_4]$	Otopinska	Acetonitril	0,14	71	Prašasti, crne boje
$H_2(1,3-DAP)[CuCl_4]$	LAG	Apsolutni etanol	0,15	79	Prašasti, zelene boje
$H_2(1,3-DAP)[CuCl_4]$	LAG	Acetonitril	0,13	73	Prašasti, žuto-zelene boje
$H_2(1,3-DAP)[CuCl_4]$	Otopinska	Apsolutni etanol	0,13	69	Prašasti, zelene boje
$H_2(1,3-DAP)[CuCl_4]$	Otopinska	Acetonitril	0,12	62	Pločasti kristalni, maslinasto-zelene boje
$H_2(1,3-DAP)[CuBr_4]$	LAG	Apsolutni etanol	0,15	75	Prašasti, crne boje
$H_2(1,3-DAP)[CuBr_4]$	LAG	Acetonitril	0,13	63	Prašasti, crne boje
$H_2(1,3-DAP)[CuBr_4]$	Otopinska	Apsolutni etanol	0,13	65	Prašasti, crne boje
$H_2(1,3-DAP)[CuBr_4]$	Otopinska	Acetonitril	0,13	62	Prašasti, crne boje

Priprava $H_2(DPOH)Cl_2$, $H_2(DPOH)Br_2$, $H_2(1,3-DAP)Cl_2$ i $H_2(1,3-DAP)Br_2$ rezultirala je višim iskorištenjima u odnosu na sintezu $H_2(1,2-DAP)Cl_2$ i $H_2(1,2-DAP)Br_2$. $H_2(1,2-DAP)Br_2$ je izoliran u najslabijem iskorištenju. Iz tablice 15 se može vidjeti kako su postignuta viša iskorištenja za $H_2(DPOH)Cl_2$, $H_2(1,3-DAP)Cl_2$ i $H_2(1,2-DAP)Cl_2$ nego za $H_2(DPOH)Br_2$, $H_2(1,3-DAP)Br_2$ i $H_2(1,2-DAP)Br_2$. Također, i kod $H_2(DPOH)[CuCl_4]$ i $H_2(1,3-DAP)[CuCl_4]$ su postignuta viša iskorištenja nego kod $H_2(DPOH)[CuBr_4]$ i $H_2(1,3-DAP)[CuBr_4]$. To se može djelomično objasniti time da su pripremljeni tetrabromokuprati(II) topljiviji od odgovarajućih tetraklorokuprata(II). Na temelju prikazanih podataka može se zaključiti kako su oba postupka priprave pogodna za pripravu ovog tipa spojeva. Konačno treba naglasiti kako čisti spoj $H_2(1,2-DAP)[CuBr_4]$ nije bilo moguće pripremiti niti mehanokemijskom niti otopinskom sintezom.

4.2. Karakterizacija

4.2.1. FTIR spektroskopija

Pripremljeni produkti okarakterizirani su pomoću nekoliko tehnika kako bi se utvrdio njihov sastav i/ili čistoća. Analizom IR spektra nekog uzorka može se utvrditi koje su funkcionalne skupine prisutne u jedinkama, molekulama ili ionima, koje grade taj uzorak, dok se u Far-FTIR spektrima pri nižim valnim brojevima javljaju odgovarajuće vibracije i deformacije težih atoma. IR spektri spojeva pripremljenih različitim sintetskim postupcima ukazuju da su dobiveni isti produkti. Dodatno, IR spektri ovih spojeva značajno odražavaju doprinos organskih kationa. Na temelju analize Far-FTIR spektara jasno se mogla utvrditi razlika između aniona (anorganskog dijela), odnosno između tetraklorokuprata(II) i tetrabromokuprata(II) jer se vrpce istezanja i deformacije Cu—Br i Cu—Cl nalaze pri različitim valnim brojevima.

$H_2(DPOH)Cl_2$ i $H_2(DPOH)Br_2$ imaju slične spektre. Asignirane vrpce se nalaze u tablici 3 i 4, a IR spektri se nalaze u poglavlju dodatak (slike D1 i D2). U oba spektra se mogu uočiti vrpce karakteristične za protoniranu amino skupinu ($-NH_3^+$) poput nekoliko ^+N-H isteznih (oko 3000 cm^{-1}) i deformacijskih vibracija (oko 1550 cm^{-1}), vrpce karakteristične za alkohole poput C—O isteznih (oko 1070 cm^{-1}) i deformacijskih vibracija (oko 480 cm^{-1}), vrpce —O—H deformacijske vibracije (oko 1385 cm^{-1}) i vrpce karakteristične za metilensku skupinu poput deformacijskih —CH₂ vibracija (oko 1470 cm^{-1}). Karakteristična vrpca za O—H vibraciju istezanja je široka i slabog intenziteta.

$H_2(1,3-DAP)Cl_2$ i $H_2(1,3-DAP)Br_2$ također imaju slične spektre. Asignirane vrpce se nalaze u tablici 5 i 6, a IR spektri su prikazani na slikama D3 i D4. Oba spektra sadrže vrpce karakteristične za protoniranu amino skupinu ($-NH_3^+$) poput nekoliko ^+N-H isteznih (oko 2970 cm^{-1}) i deformacijskih vibracija (oko 1470 cm^{-1}) i vrpce karakteristične za metilensku skupinu poput isteznih (oko 2890 cm^{-1}) i deformacijskih —CH₂ vibracija (oko 1460 cm^{-1}).

Također, i $H_2(1,2-DAP)Cl_2$ i $H_2(1,2-DAP)Br_2$ imaju slične spektre. Asignirane vrpce se nalaze u tablici 7 i 8, a IR spektri su prikazani na slikama D5 i D6. Slično kao i u prethodnim primjerima, i ovdje se jasno uočavaju vrpce karakteristične za protoniranu amino skupinu ($-NH_3^+$), točnije nekoliko ^+N-H deformacijskih vibracija (oko 1560 cm^{-1}) kao i vrpce karakteristične za metilensku skupinu poput isteznih (oko 2870 cm^{-1}) i deformacijskih —CH₂ (oko 1470 cm^{-1}) vibracija.

Pripravljene spojevi $\text{H}_2(\text{DPOH})[\text{CuCl}_4]$ i $\text{H}_2(\text{DPOH})[\text{CuBr}_4]$ odlikuju se također sličnim spektrima. Asignirane vrpce se nalaze u tablici 9 i 10, a IR spektri su prikazani na slikama D7, D8, D9, D10, D16, D17, D18 i D19. Njihove spektre karakteriziraju vrpce karakteristične za protoniranu amino skupinu ($-\text{NH}_3^+$) poput nekoliko $^+\text{N}-\text{H}$ isteznih (oko 3080 cm^{-1}) i deformacijskih vibracija (oko 1560 cm^{-1}), vrpce karakteristične za alkohole poput $\text{C}-\text{O}$ isteznih (oko 1050 cm^{-1}) i deformacijskih vibracija (oko 480 cm^{-1}), vrpce $-\text{O}-\text{H}$ deformacijske vibracije (oko 630 cm^{-1}) i vrpce karakteristične za metilensku skupinu poput deformacijskih $-\text{CH}_2$ vibracija (oko 1470 cm^{-1}). U spektrima $\text{H}_2(\text{DPOH})[\text{CuCl}_4]$ i $\text{H}_2(\text{DPOH})[\text{CuBr}_4]$ jasno se uočavaju i vrpce istezne vibracije $\text{O}-\text{H}$ skupine (oko 3400 cm^{-1}) te istezne antisimetrične $^+\text{N}-\text{H}$ vibracije (oko 3115 cm^{-1}).

$\text{H}_2(1,3\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$ i $\text{H}_2(1,3\text{-DAP})[\text{CuBr}_4]$ imaju slične spektre. Asignirane vrpce se nalaze u tablici 11 i 12, a IR spektri se nalaze u poglavlju dodatak (slike D11, D12, D13, D14, D20, D21, D22 i D23). Uočavaju se vrpce koje su karakteristične za protoniranu amino skupinu ($-\text{NH}_3^+$) kao što su $^+\text{N}-\text{H}$ istezne (oko 3110 cm^{-1}) i deformacijske vibracije (oko 1570 cm^{-1}), vrpce karakteristične za metilensku skupinu poput deformacijskih $-\text{CH}_2$ vibracija (oko 1470 cm^{-1}). Kod $\text{H}_2(1,3\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$ i $\text{H}_2(1,3\text{-DAP})[\text{CuBr}_4]$ ne uočava se jasno antisimetrična $^+\text{N}-\text{H}$ vibracija (oko 3110 cm^{-1}) kao ni istezna $\text{C}-\text{H}$ (CH_2) vibracija, a kod $\text{H}_2(1,3\text{-DAP})\text{Cl}_2$ i $\text{H}_2(1,3\text{-DAP})\text{Br}_2$ se javlja simetrična $^+\text{N}-\text{H}$ vibracija (oko 2970 cm^{-1}) i postoji istezna $\text{C}-\text{H}$ (CH_2) vibracija (oko 2890 cm^{-1}).

U spektru $\text{H}_2(1,2\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$ postoje vrpce karakteristične za protoniranu amino skupinu ($-\text{NH}_3^+$) poput nekoliko $^+\text{N}-\text{H}$ isteznih (oko 3030 cm^{-1}) i deformacijskih vibracija (oko 1550 cm^{-1}). Asignirane vrpce se nalaze u tablici 13, a IR spektar se nalazi u poglavlju dodatak (slika D15). Spektar je sličan i sa spektrom $\text{H}_2(1,2\text{-DAP})\text{Cl}_2$ koji je reaktant pri čemu se položaji istih vrpce razlikuju za nekoliko valnih brojeva. Kod $\text{H}_2(1,2\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$ postoji antisimetrična $^+\text{N}-\text{H}$ istezna vibracija (oko 3030 cm^{-1}) koja ne postoji kod $\text{H}_2(1,2\text{-DAP})\text{Cl}_2$. Kod $\text{H}_2(1,2\text{-DAP})\text{Cl}_2$ se javlja istezna $\text{C}-\text{H}$ (CH_2) vibracija (oko 2870 cm^{-1}) koja ne postoji kod $\text{H}_2(1,2\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$.

Dakle, IR spektri pripremljenih halokuprata(II) odražavaju doprinose organskih kationa $\text{H}_2(\text{DPOH})^{2+}$, $\text{H}_2(1,3\text{-DAP})^{2+}$, $\text{H}_2(1,2\text{-DAP})^{2+}$.

4.2.2. Far-FTIR spektroskopija

Na temelju analize Far-FTIR spektara mogu se definirati vrpce istezanja i deformacije težih atoma, poput onih karakterističnih za istezanja i deformacije metal–halogenid tj. Cu–Br i Cu–Cl čime se može potvrditi kako su dobiveni spojevi tetraklorokuprati(II) i tetrabromokuprati(II).

Far-IR spektri pripremljenih spojeva nalaze se u poglavlju dodatak (slike D24, D25, D26, D27, D28, D29, D30 i D31), a u tablici 14 su prikazane najvažnije vrpce. Kod tetrabromokuprata(II) se javlja jedna istezna vibracija Cu–Br. Vrijednosti koje su dobivene za različite tetrabromokuprate(II) i načine sinteze su međusobno bliske i odgovaraju literaturnoj vrijednosti od otprilike 172 cm^{-1} .¹⁵ Kod tetraklorokuprata(II) se javljaju dvije deformacijske Cu–Cl–Cu i jedna istezna vibracija Cu–Cl. Vrijednosti pri kojima se nalaze vrpce su međusobno bliske za sve tetraklorokuprate(II) i odgovaraju vrijednostima koje se nalaze u literaturi. Istezne vibracije se nalaze oko teorijske vrijednosti pri 267 cm^{-1} , a deformacijske vibracije se nalaze oko teorijske vrijednosti pri 145 cm^{-1} i 128 cm^{-1} .

4.2.3. Difrakcija rendgenskih zraka na praškastom uzorku

Difrakcija u polikristalnom uzorku najviše se koristi za kvalitativnu i kvantitativnu analizu nekog uzorka, ali se također može koristiti i za određivanje parametara jedinične ćelije, određivanje molekulske i kristalne strukture, za određivanje prosječne veličine kristalita, za proučavanje naprezanja u materijalu (stresa) te preferirane orijentacije kristalita ili teksture. Svaki kemijski spoj ima svoju karakterističnu difrakcijsku sliku (difraktogram) različitu od svih ostalih tj. svaki spoj ima difrakcijske maksimume određenog intenziteta pri specifičnim difrakcijskim kutovima. Difraktogram polikristalnog uzorka može se koristiti kao „otisak prsta” za kvalitativnu analizu nepoznatog uzorka. Difrakcijom rendgenskih zraka na praškastom uzorku se može provjeriti čistoća tako da se dobiveni difraktogrami uspoređuju međusobno i/ili s izračunatim difraktogramima. Uspoređujući položaje difrakcijskih maksimuma dobivenih spojeva, može se zaključiti kako se oni dobro podudaraju što potvrđuje zaključak da je riječ o istim spojevima. Uspoređujući položaje difrakcijskih maksimuma sa simuliranim difraktogramima (računatih na temelju podataka rendgenske strukturne analize na jediničnom kristalu) može se vidjeti kako se oni također podudaraju što znači da su dobiveni spojevi čisti.

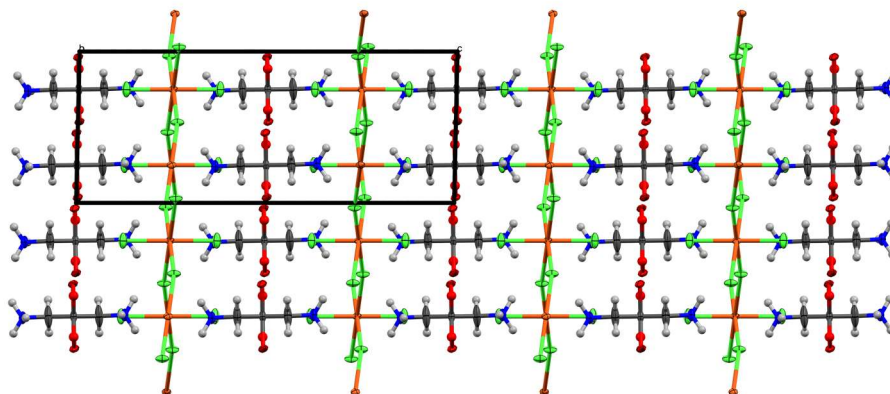
Iz položaja difrakcijskih maksimuma se može zaključiti kako je riječ o slojevitoj strukturi. Naime, u svim difraktogramima uočava se intenzivni difrakcijski maksimum pri $2\theta \approx 10^\circ$, a nakon toga se na istim razmacima od otprilike 10° nalaze maksimumi jačeg intenziteta. Intenzitet tih maksimuma se smanjuje s povećanjem 2θ vrijednosti.

Promatrajući i uspoređujući položaje intenzivnih maksimuma koji se pojavljuju u difraktogramima praha se može zaključiti kako priređeni spojevi nisu izostrukturalni. Nadalje, može se zaključiti kako su tetraklorokuprati(II) s različitim kationom ($H_2(DPOH)[CuCl_4]$ i $H_2(1,3-DAP)[CuCl_4]$) i tetrabromokuprati(II) s različitim kationom ($H_2(DPOH)[CuBr_4]$ i $H_2(1,3-DAP)[CuBr_4]$) dosta slični. Za razliku od toga, tetraklorokuprat(II) i tetrabromokuprat(II) s istim kationom, $H_2(DPOH)[CuCl_4]$ i $H_2(DPOH)[CuBr_4]$ kao i $H_2(1,3-DAP)[CuCl_4]$ i $H_2(1,3-DAP)[CuBr_4]$ pokazuju veću razliku, tj. nisu toliko slični. Dakle, zamjena klorida s bromidom ima veći utjecaj, odnosno uzrokuje veće strukturne promjene koje su popraćene promjenom položaja difrakcijskih maksimuma od zamjene kationa.

4.2.4. Difrakcija rendgenskih zraka na jediničnom kristalu

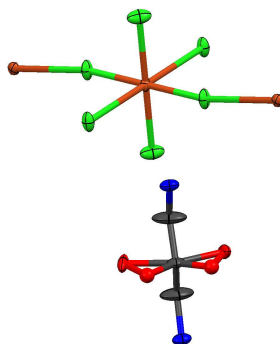
Difrakcija rendgenskih zraka na jediničnom kristalu je metoda koja omogućuje određivanje molekulske i kristalne strukture uzorka. Pomoću ove metode mogu se dobiti važne informacije o samoj strukturi kao što su parametri jedinične ćelije, položaji atoma u jediničnoj ćeliji, duljine veza između atoma, kutevi među vezama te međumolekulske interakcije.

$H_2(DPOH)[CuCl_4]$ ima slojevitou strukturu (slika 8). Između anorganskih slojeva nalazi se monosloj organskih kationa.



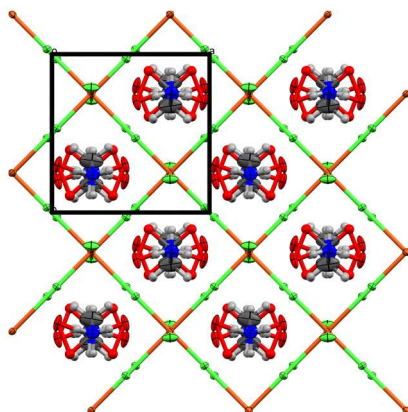
Slika 8. Prikaz pakiranja $H_2(DPOH)[CuCl_4]$ duž b smjera. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću 30 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa

Organski kationi nalaze se u ispruženoj konformaciji, dok se atomi koji definiraju kostur kationa (2 dušika i 3 ugljika) nalaze u istoj ravnini (slika 9). Kostur pripada C_{2v} točkinoj grupi. Anorganski sloj se sastoji od jedinica deformirane oktaedarske građe, koja pripada D_{2h} točkinoj grupi, u kojima je Cu(II) kation okružen sa šest kloridnih iona.



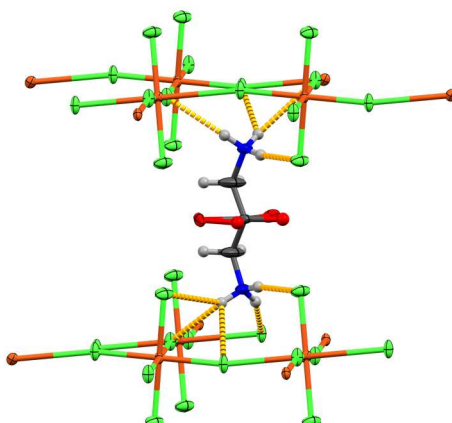
Slika 9. Prikaz kostura kationa $H_2(DPOH)^{2+}$ kod spoja $H_2(DPOH)[CuCl_4]$. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću 30 %. Vodikovi atomi nisu prikazani radi preglednosti. Kisikov atom u kationu uneređen je preko četiri položaja

Cu(II) kationi iz susjednih oktaedarskih jedinki premošteni su kloridnim ionom. Ta veza $Cu-Cl_{ekv}-Cu$ nije linearna, već je pod kutem od $\approx 169^\circ$. Posljedično, dolazi do naginjanja jedinki oktaedarske građe i zbog toga anorganski sloj pokazuje efekt “boranja”. To se javlja zbog prisutnih vodikovih veza. Treba istaknuti kako u ovoj strukturi dolazi do izražaja Jahn-Tellerova deformacija koja se očituje u izduženju jedinki oktaedarske građe zbog čega sve veze $Cu-Cl$ nisu jednakih duljina, već postoje dvije duže veze $Cu-Cl_{aks}$ od $\approx 2,93 \text{ \AA}$ i četiri kraće veze $Cu-Cl_{ekv}$ koje su $\approx 2,29 \text{ \AA}$. Bakrovi atomi u susjednim slojevima leže direktno jedan iznad drugog što znači da nema pomaka u ravnini (slika 10). Iz navedenog proizlazi kako $H_2(DPOH)[CuCl_4]$ pripada DJ fazi.



Slika 10. Prikaz pakiranja $\text{H}_2(\text{DPOH})[\text{CuCl}_4]$ duž c smjera. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću 30 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa

Kod $\text{H}_2(\text{DPOH})[\text{CuCl}_4]$, vodikove veze se uspostavljaju između protonirane amino skupine kationa i kloridnih aniona anorganskog sloja (slika 11).



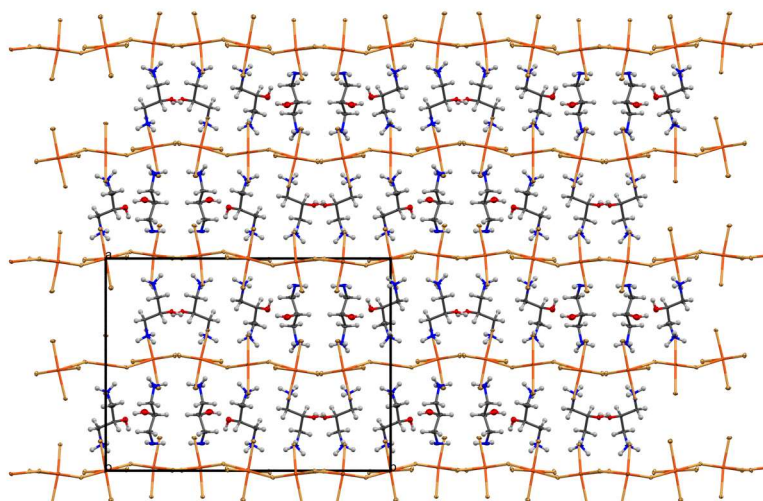
Slika 11. Prikaz vodikovih veza u strukturi spoja $\text{H}_2(\text{DPOH})[\text{CuCl}_4]$. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću 30 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa. Vodikove veze istaknute su žutom isprekidanom linijom

Točnije, jedna vodikova veza uspostavlja između N–H skupine i aksijalnog klorida, druga između N–H skupine i ekvatorijalnog klorida, dok su akceptori treće vodikove veze dva ekvatorijalna i jedan aksijalni klorid (tablica 16).

Tablica 16. Vodikove veze uzorka $\text{H}_2(\text{DPOH})[\text{CuCl}_4]$

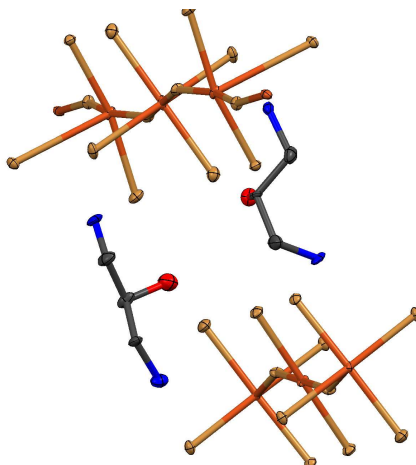
Vodikove veze $\text{D-H}\cdots\text{A}$	D–H	A
	N–H	Cl_{ak}
	N–H	Cl_{ekv}
	N–H	$2 \text{Cl}_{\text{ekv}} + \text{Cl}_{\text{ak}}$

$\text{H}_2(\text{DPOH})[\text{CuBr}_4]$ se također odlikuje slojevitom strukturom u kojoj se između anorganskih slojeva ugrađuju organski kationi (slika 12). Slično kao i u prethodnom slučaju, i ovdje organski kationi tvore monosloj.



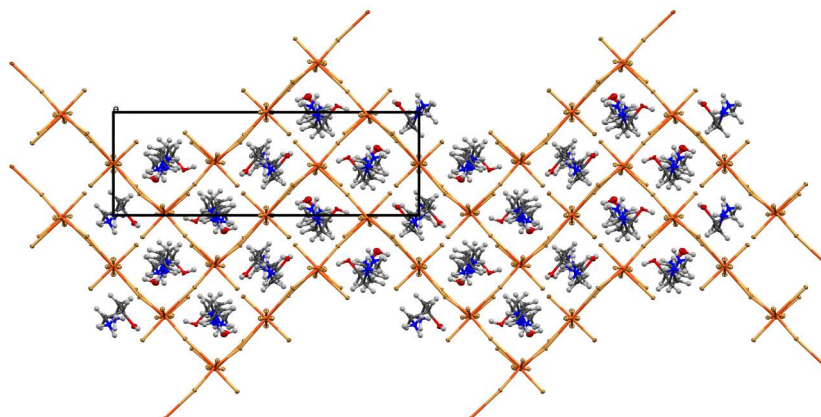
Slika 12. Prikaz pakiranja $\text{H}_2(\text{DPOH})[\text{CuBr}_4]$ duž c smjera. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću 30 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa

Za razliku od $\text{H}_2(\text{DPOH})[\text{CuCl}_4]$, organski kation više nije u ispruženoj konformaciji i nevodikovi atomi kostura ovdje ne leže u istoj ravnini (slika 13). Kosturi tri geometrijski različita kationa pripadaju točkinoj grupi C_1 .



Slika 13. Prikaz kostura kationa $\text{H}_2(\text{DPOH})^{2+}$ kod spoja $\text{H}_2(\text{DPOH})[\text{CuBr}_4]$. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću 30 %. Vodikovi atomi nisu prikazani radi preglednosti

Anorganski sloj je građen od jedinki deformirane oktaedarske građe kod kojih je Cu(II) kation okružen sa šest bromidnih iona. Od četiri geometrijski različite jedinke oktaedarske građe, dvije pripadaju točkinoj grupi D_{2h} , a dvije pripadaju točkinoj grupi C_1 . Cu(II) kationi iz susjednih oktaedarskih jedinki premošteni su bromidnim ionom. Veze $\text{Cu}-\text{Br}_{\text{ekv}}-\text{Cu}$ nisu linearne, već su pod kutem od $\approx 160^\circ$ i $\approx 162^\circ$. Jedinke oktaedarske građe su nagnute zbog čega anorganski sloj pokazuje efekt “boranja” koji se pojavljuje zbog prisutnih vodikovih veza. Jahn-Tellerov efekt, koji postoji kod $\text{H}_2(\text{DPOH})[\text{CuCl}_4]$, ovdje nije toliko izražen. Duljine veza $\text{Cu}-\text{Br}$ se kreću između 2,41 Å i 2,48 Å uključujući i kraće veze $\text{Cu}-\text{Br}_{\text{ekv}}$ i veze $\text{Cu}-\text{Br}_{\text{aks}}$. Duže veze $\text{Cu}-\text{Br}_{\text{ekv}}$ se kreću između 3,08 Å i 3,11 Å. Atomi bakra, koji se nalaze u susjednim slojevima, nalaze se jedan iznad drugog. Kao i kod $\text{H}_2(\text{DPOH})[\text{CuCl}_4]$, ne postoji pomak (slika 14), što sugerira kako i $\text{H}_2(\text{DPOH})[\text{CuBr}_4]$ pripada DJ fazama.



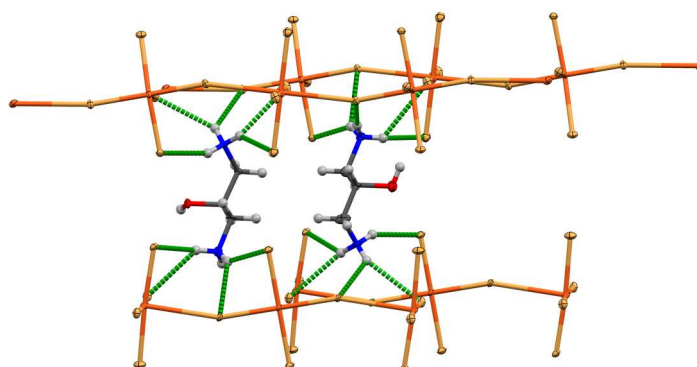
Slika 14. Prikaz pakiranja $H_2(DPOH)[CuBr_4]$ duž a smjera. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću 30 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa

Kod $H_2(DPOH)[CuBr_4]$, vodikove veze uspostavljaju se između protonirane amino skupine i bromidnih aniona anorganskog sloja (tablica 17).

Tablica 17. Vodikove veze uzorka $H_2(DPOH)[CuBr_4]$

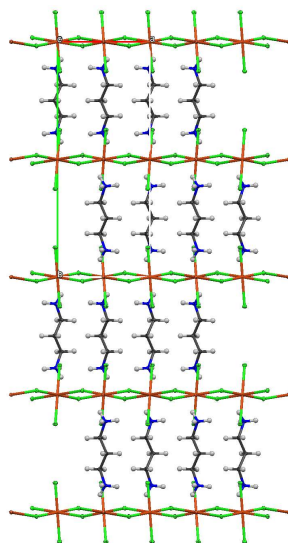
Vodikove veze $D-H \cdots A$	D–H	A
	N–H	$Br_{ekv} + Br_{ekv}$
	N–H	$Br_{ak} + Br_{ekv}$
	N–H	Br_{ak}

Akceptor jedne vodikove veze je aksijalni bromid, akceptori druge vodikove veze su ekvatorijalni i aksijalni bromidi, a akceptori treće su dva ekvatorijalna bromida (slika 15).



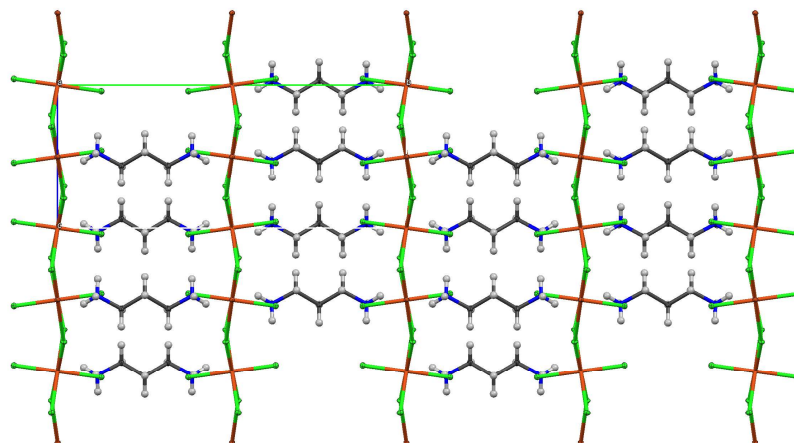
Slika 15. Prikaz vodikovih veza u strukturi spoja $H_2(DPOH)[CuBr_4]$. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću 30 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa. Vodikove veze istaknute su zelenom isprekidanom linijom

$\text{H}_2(1,3\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$ je još jedan spoj sa slojevitom strukturom u kojem se između anorganskog sloja ugrađuju organski kationi (slika 16).



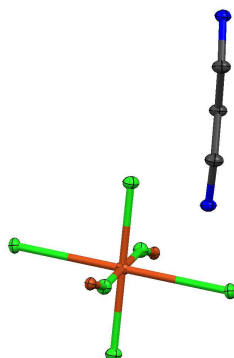
Slika 16. Prikaz pakiranja $\text{H}_2(1,3\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$ pri 170 K duž c smjera. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću 30 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa

I ovdje organski kationi očekivano tvore monosloj (slika 17).



Slika 17. Prikaz pakiranja $\text{H}_2(1,3\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$ pri 170 K duž a smjera. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću 30 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa

Organski kation je u ispruženoj konformaciji, ali kostur nije u potpunosti planaran (slika 18). Kostur pripada C_2 točkinoj grupi.



Slika 18. Prikaz kostura kationa $\text{H}_2(1,3\text{-DAP})^{2+}$ kod spoja $\text{H}_2(1,3\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$ pri 170 K. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću 30 %. Vodikovi atomi nisu prikazani radi preglednosti

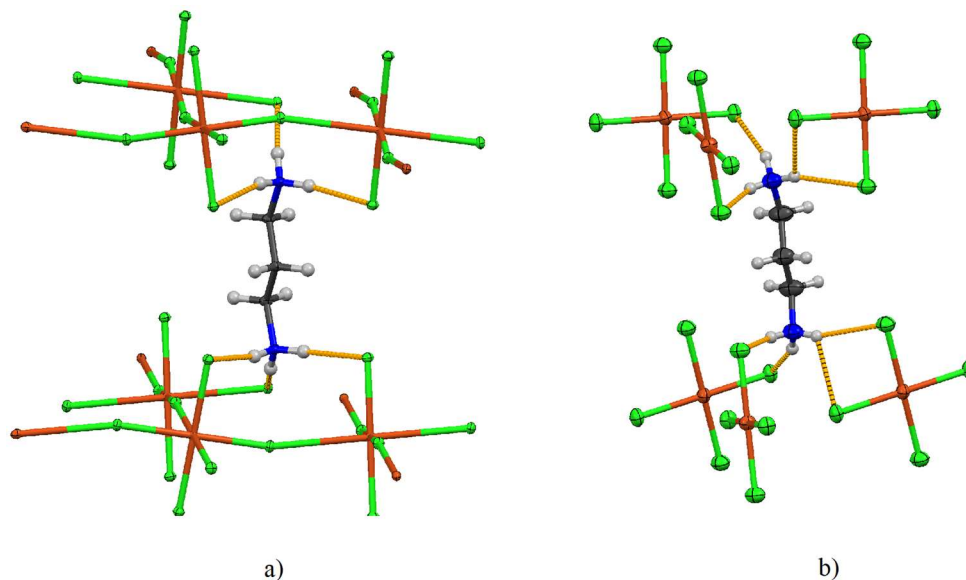
Anorganski sloj se sastoji od jedinki izdužene oktaedarske građe kod kojih je kation Cu(II) okružen sa šest kloridnih iona. Jedinka oktaedarske građe pripada točkinoj grupi D_{2h} . Kationi Cu(II) iz susjednih jedinki oktaedarske građe su premošteni kloridnim ionom. Veze $\text{Cu}-\text{Cl}_{\text{ekv}}-\text{Cu}$ su pod kutem od $\approx 166^\circ$. I ovdje je prisutan efekt “boranja” kao posljedica uspostavljanja vodikovih veza između organskih kationa i anorganskog sloja te naginjanja oktaedarskih jedinki. Duljina veza $\text{Cu}-\text{Cl}_{\text{aks}}$ iznosi $\approx 2,32 \text{ \AA}$, a u ekvatorijalnoj ravnini postoje dvije duže veze $\text{Cu}-\text{Cl}_{\text{ekv}}$ od $\approx 2,96 \text{ \AA}$ i dvije kraće veze $\text{Cu}-\text{Cl}_{\text{ekv}}$ od $\approx 2,29 \text{ \AA}$. Atomi bakra iz susjednih slojeva smještaju se jedan iznad drugog i zbog toga ne postoji pomak u ravnini. Kao i prethodnim slučajevima, radi se o DJ fazi.

Analizirane su i vodikove veze pri različitim temperaturama te je utvrđeno kako pri 400 K dolazi do promjene u vodikovim vezama (tablica 18).

Tablica 18. Vodikove veze uzorka $\text{H}_2(1,3\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$. Pri temperaturi od 293 K i 298 K iskazani su podaci iz literature³²

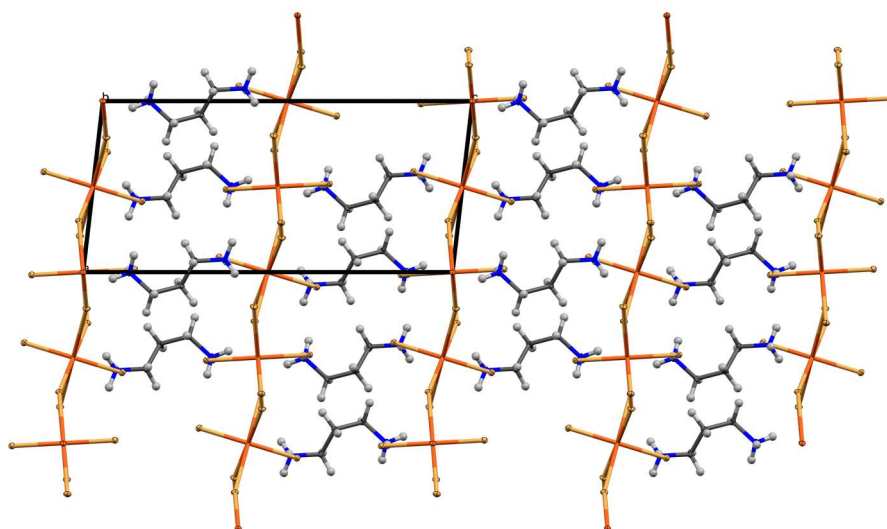
T / K	170, 200, 230, 260, 290, 320, 350		400		293, 298	
Vodikove veze $\text{D}-\text{H}\cdots\text{A}$	D-H	A	D-H	A	D-H	A
	N-H	Cl_{aks}	N-H	Cl_{aks}	N-H	Cl_{aks}
	N-H	Cl_{aks}	N-H	Cl_{ekv}	N-H	Cl_{aks}
	N-H	Cl_{ekv}	N-H	$\text{Cl}_{\text{aks}}+\text{Cl}_{\text{ekv}}$	N-H	Cl_{ekv}

Naime, uz Cl_{ekv} koji je pri ostalim temperaturama bio jedini akceptor vodikove veze (slika 19a), pri 400 K se uključuje još jedan akceptor vodikove veze, Cl_{aks} (slika 19b). Na taj način dolazi do račvanja, odnosno nastaje trocentrična vodikova veza.



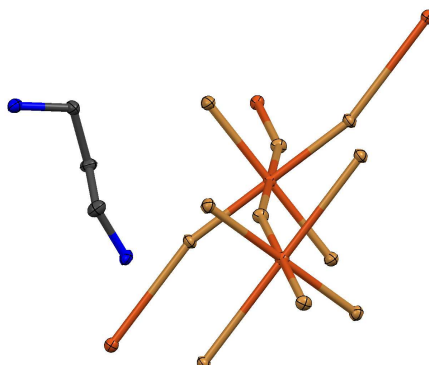
Slika 19. Prikaz vodikovih veza uzorka $\text{H}_2(1,3\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$ pri: a) 170 K i b) 400 K. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću 30 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa. Vodikove veze istaknute su žutom isprekidanom linijom

$\text{H}_2(1,3\text{-DAP})[\text{CuBr}_4]$ također ima slojevitú strukturu. Između anorganskih slojeva se nalaze organski kationi (slika 20).



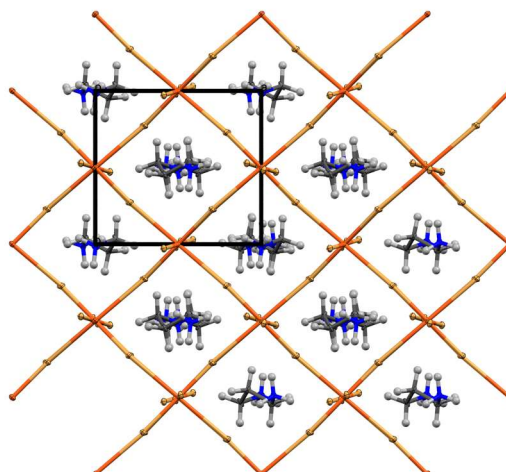
Slika 20. Prikaz pakiranja $\text{H}_2(1,3\text{-DAP})[\text{CuBr}_4]$ duž b smjera. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću 30 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa

Organski kationi se nalaze u monosloju. Organski kation nije u ispruženoj konformaciji i atomi koji definiraju kostur kationa ne leže u istoj ravnini (slika 21). Kostur pripada C_1 točkinoj grupi.



Slika 21. Prikaz kostura kationa $H_2(1,3-DAP)^{2+}$ kod spoja $H_2(1,3-DAP)[CuBr_4]$. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću 30 %. Vodikovi atomi nisu prikazani radi preglednosti

Anorganski sloj se sastoji od jedinki deformirane oktaedarske građe kod kojih je kation $Cu(II)$ okružen sa šest bromidnih iona. Od dvije geometrijski različite jedinke oktaedarske građe, obje pripadaju točkinoj grupi C_i . Kationi $Cu(II)$ iz susjednih jedinki oktaedarske građe su premošteni bromidnim ionom. Veze $Cu-Br_{ekv}-Cu$ nisu linearne, već su pod kutem od $\approx 162^\circ$. Jedinke oktaedarske građe su nagnute zbog čega anorganski sloj pokazuje efekt „boranja“ koji se pojavljuje zbog prisutnih vodikovih veza. Duljine veza $Cu-Br$ se kreću između 2,44 Å i 2,45 Å za dvije veze $Cu-Br_{aks}$ i za dvije veze $Cu-Br_{ekv}$. Duljina preostale dvije veze $Cu-Br_{ekv}$ se kreću između 3,15 Å i 3,16 Å. Atomi bakra u susjednim slojevima se nalaze jedan iznad drugog i zbog toga ne postoji pomak u ravnini (slika 22). Kao i prethodnim slučajevima, radi se o DJ fazi.



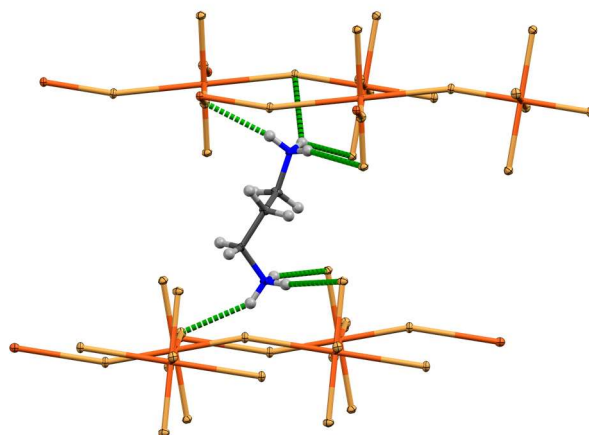
Slika 22. Prikaz pakiranja $\text{H}_2(1,3\text{-DAP})[\text{CuBr}_4]$ duž c smjera. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću 30 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa

I kod spoja $\text{H}_2(1,3\text{-DAP})[\text{CuBr}_4]$ analizirane su vodikove veze pri različitim temperaturama (tablica 19). Pri temperaturama višima od 290 K u strukturama je prisutan značajan nered te nije bilo moguće analizirati vodikove veze.

Tablica 19. Vodikove veze uzorka $\text{H}_2(1,3\text{-DAP})[\text{CuBr}_4]$. Pri temperaturi od 293 K iskazani su podaci iz literature³³

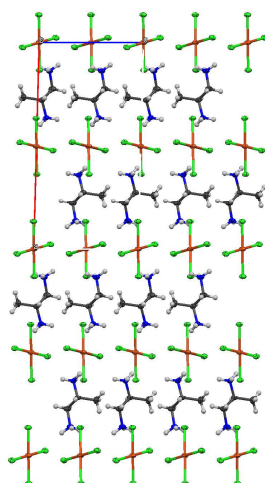
T / K	100		170, 200, 230, 260		293	
Vodikove veze $\text{D-H}\cdots\text{A}$	D–H	A	D–H	A	D–H	A
	D–H	Br_{aks}	N–H	Br_{aks}	N–H	$\text{Br}_{\text{ekv}} + \text{Br}_{\text{ekv}}$
	N–H	$\text{Br}_{\text{ekv}} + \text{Br}_{\text{ekv}}$	N–H	Br_{ekv}	N–H	$\text{Br}_{\text{ekv}} + \text{Br}_{\text{aks}}$
	N–H	$\text{Br}_{\text{ekv}} + \text{Br}_{\text{aks}}$	N–H	$\text{Br}_{\text{ekv}} + \text{Br}_{\text{aks}}$	N–H	$\text{Br}_{\text{ekv}} + \text{Br}_{\text{aks}}$

Pri 100 K postoje dvije trocentrične vodikove veze (postoji jedan donor vodikove veze i dva akceptora vodikove veze), pri 293 K postoje tri trocentrične vodikove veze, a pri 170 K, 200 K, 230 K i 260 K postoji samo jedna trocentrična vodikova veza (slika 23). Dakle, promjenom temperature dolazi do račvanja odnosno mijenjanja broja akceptora vodikovih veza.



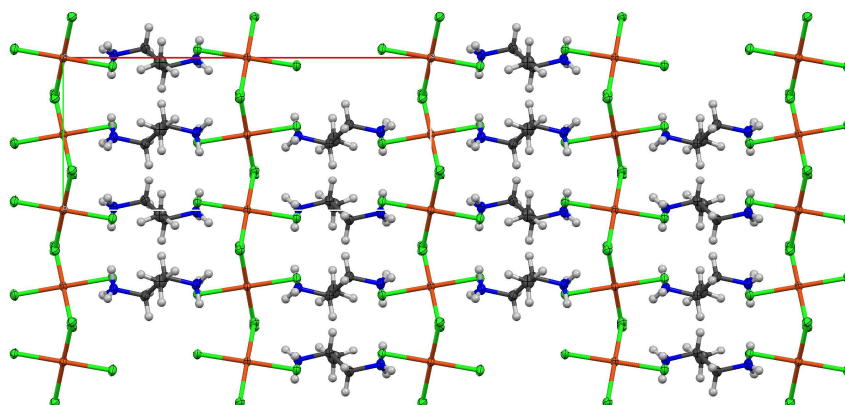
Slika 23. Prikaz vodikovih veza uzorka $\text{H}_2(1,3\text{-DAP})[\text{CuBr}_4]$ pri 200 K. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću 30 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa. Vodikove veze istaknute su zelenom isprekidanom linijom

$\text{H}_2(1,2\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$ se također odlikuje slojevitom strukturom u kojoj se između anorganskih slojeva ugrađuju organski kationi (slika 24).



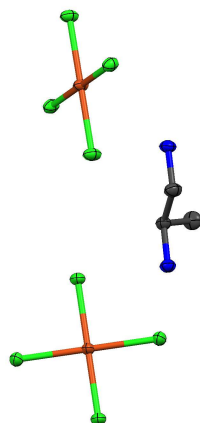
Slika 24. Prikaz pakiranja $\text{H}_2(1,2\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$ duž b smjera. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću 30 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa

Organski kationi se slažu u monosloju kako je prikazano na slici 25.



Slika 25. Prikaz pakiranja $\text{H}_2(1,2\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$ duž c smjera. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću 30 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa

Organski kation nije u ispruženoj konformaciji i atomi koji definiiraju kostur kationa ne leže u istoj ravnini (slika 26).



Slika 26. Prikaz kostura kationa $\text{H}_2(1,2\text{-DAP})^{2+}$ kod spoja $\text{H}_2(1,2\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću 30 %. Vodikovi atomi nisu prikazani radi preglednosti

Kostur kationa $\text{H}_2(1,2\text{-DAP})^{2+}$ pripada C_1 točkinoj grupi. Anorganski sloj se sastoji od jedincki oktaedarske građe kod kojih je kation Cu(II) okružen sa šest kloridnih iona. Od dvije geometrijski različite jedincke oktaedarske građe, obje pripadaju točkinoj grupi C_i . Kationi Cu(II) iz susjednih jedincki oktaedarske građe su premošteni kloridnim ionom. Ta veza $\text{Cu}-\text{Cl}_{\text{ekv}}-\text{Cu}$ nije linearna, već je pod kutem od oko 151° . Jedincke deformirane oktaedarske građe su nagnute zbog čega anorganski sloj pokazuje efekt „boranja“ koji se pojavljuje zbog prisutnih vodikovih veza. Postoje dvije veze $\text{Cu}-\text{Cl}_{\text{aks}}$ duljine $\approx 2,26 \text{ \AA}$, dvije kraće veze

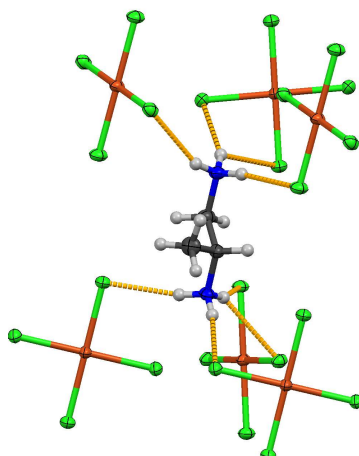
Cu—Cl_{ekv} duljine $\approx 2,31$ Å i dvije duže veze Cu—Cl_{ekv} duljine $\approx 3,11$ Å. Bakrovi atomi u susjednim slojevima leže direktno jedan iznad drugog što znači da nema pomaka u ravnini te H₂(1,2-DAP)[CuCl₄] pripada DJ fazi.

I ovdje su analizirane vodikove veze pri različitim temperaturama (tablica 20).

Tablica 20. Vodikove veze u strukturi H₂(1,2-DAP)[CuCl₄]

<i>T</i> / K	170, 200, 230, 260, 290, 320	
Vodikove veze D—H···A	D—H	A
	N—H	Cl _{laks}
	N—H	Cl _{ekv}
	N—H	Cl _{laks} + Cl _{ekv}

Pri svim mjerenim temperaturama od 170 K, 200 K, 230 K, 260 K, 290 K i 320 K, donori i akceptori vodikove veze se ne mijenjaju. Postoji jedna trocentrična vodikova veza u kojoj je donor vodikove veze dušik, a dva akceptora vodikove veze su Cl_{laks} i Cl_{ekv} (slika 27).



Slika 27. Prikaz vodikovih veza uzorka H₂(1,2-DAP)[CuCl₄]. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću 30 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa. Vodikove veze istaknute su zelenom isprekidanom linijom

Većina geometrijskih parametara priređenih tetraklorokupratnih(II) i tetrabromokupratnih(II) spojeva prilično je slična, ali i postoje neke razlike. Volumeni jediničnih ćelija su bliski kod svih spojeva i vrijednosti se kreću oko 1000 Å³, no H₂(DPOH)[CuBr₄] je iznimka s vrijednošću koja je tri puta veća. Parametri *a*, *b*, *c* jediničnih ćelija imaju slične vrijednosti i svi spojevi osim H₂(DPOH)[CuBr₄] imaju kombinaciju u kojoj se dvije od tri vrijednosti parametara *a*, *b*, *c* jedinične ćelije kreću oko 7 Å i 8 Å, a preostali parametar poprima vrijednost između 17 Å i 18

Å. $\text{H}_2(\text{DPOH})[\text{CuBr}_4]$ je iznimka i ima puno veće vrijednosti parametara a , b , c jedinične ćelije. Udaljenost između susjednih kationa bakra(II) u ravnini, $d(\text{Cu}-\text{Cu})_{\text{ip}}$ i udaljenost između susjednih kationa bakra(II) izvan ravnine, $d(\text{Cu}-\text{Cu})_{\text{oop}}$ su slične kod svih spojeva i vrijednosti se kreću oko 5 Å za udaljenosti u ravnini i 9 Å za udaljenosti izvan ravnine. Udaljenosti između dva atoma dušika u organskom kationu, $d(\text{N}-\text{N})$ imaju slične vrijednosti kod $\text{H}_2(\text{DPOH})^{2+}$ i $\text{H}_2(1,3\text{-DAP})^{2+}$ i vrijednosti se kreću oko 5 Å, a vrijednost je ispod 4 Å kod kationa $\text{H}_2(1,2\text{-DAP})^{2+}$. Takva razlika se može objasniti time da je struktura kationa $\text{H}_2(1,2\text{-DAP})^{2+}$ drukčija od $\text{H}_2(\text{DPOH})^{2+}$ i $\text{H}_2(1,3\text{-DAP})^{2+}$ pa se samim time može očekivati i drukčija udaljenost dva atoma dušika. Kut između tri atoma ugljika u organskom kationu, $\angle(3\text{C atoma})$ se kreće između vrijednosti 108° i 118° za sve spojeve. Vrijednosti kuta između dva kationa bakra(II) premoštena ekvatorijalnim halogenidom, $\angle(\text{Cu}-\text{X}_{\text{ekv}}-\text{Cu})$, ($\text{X} = \text{Cl}$ ili Br), su isto slične za sve spojeve i vrijednosti se kreću između 161° i 169° , a kod spoja $\text{H}_2(1,2\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$ su malo manje i kreću se oko 150° . Kraće udaljenosti kationa bakra(II) i halogenida, $d(\text{Cu}-\text{X}_{\text{ekv}})_{\text{s}}$, ($\text{X} = \text{Cl}$ ili Br) i duže udaljenosti kationa bakra(II) i halogenida, $d(\text{Cu}-\text{X}_{\text{ekv}})_{\text{l}}$, ($\text{X} = \text{Cl}$ ili Br), su isto slične kod svih spojeva. Kraće udaljenosti se kreću oko 2,3 Å i 2,4 Å, a duže vrijednosti su oko 2,95 Å i 3,1 Å pri čemu su vrijednosti veće kod spoja $\text{H}_2(1,2\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$ gdje se vrijednosti kreću oko 3,3 Å.

4.2.5. Temperaturna ovisnost strukturnih parametara spoja $H_2(1,3\text{-DAP})[CuCl_4]$

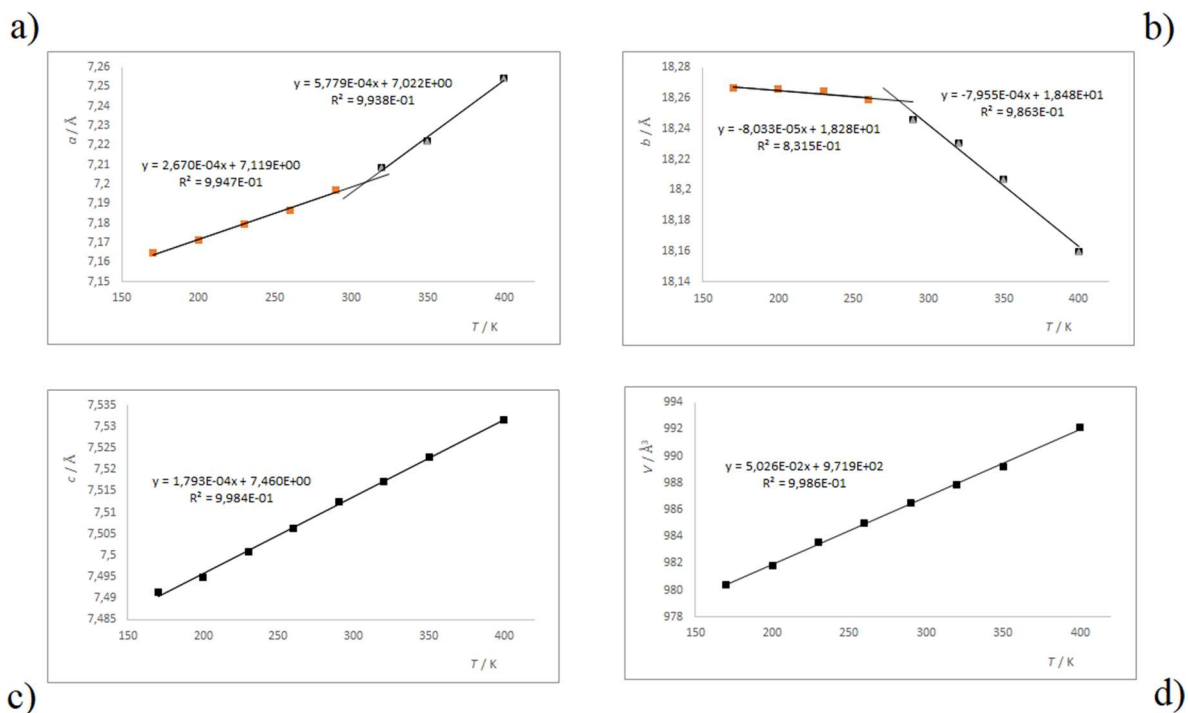
Povećanjem temperature dolazi do nelinearnog smanjenja parametra jedinične ćelije b (tablica 21).

Tablica 21. Odabrani strukturni parametri za $H_2(1,3\text{-DAP})[CuCl_4]$ pri različitim temperaturama

T / K	170 ^a	200 ^a	230 ^a	260 ^a	290 ^a	320 ^a	350 ^a	400 ^a	293 ^b	298 ^b
Prostorna grupa	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
$a / \text{Å}$	7,16473(9)	7,17163(9)	7,17945(9)	7,18687(9)	7,19714(10)	7,20828(9)	7,22220(9)	7,254397(9)	7,200(2)	7,216(2)
$b / \text{Å}$	18,2665(2)	18,2659(2)	18,2643(2)	18,2590(2)	18,2461(3)	18,2303(2)	18,2067(2)	18,1599(2)	18,246(6)	18,308(6)
$c / \text{Å}$	7,49139(2)	7,49493(10)	7,50092(10)	7,50630(10)	7,51238(11)	7,51716(10)	7,52300(9)	7,53163(9)	7,451((2)	7,533(3)
$V / \text{Å}^3$	980,43(2)	981,81(2)	983,58(2)	985,02(2)	986,52(3)	987,82(2)	989,22(2)	992,15(2)	978,8(3)	995,2(2)
$d(\text{Cu}-\text{Cu})_{\text{ip}}^c / \text{Å}$	5,183(5)	5,187(5)	5,192(5)	5,196(5)	5,202(6)	5,207(6)	5,214(7)	5,228(9)	5,181(4)	5,216(4)
$d(\text{Cu}-\text{Cu})_{\text{oop}}^d / \text{Å}$	9,1332(2)	9,1332(2)	9,1328(2)	9,1301(2)	9,1234(3)	9,1153(2)	9,1035(2)	9,083(2)	9,1235(6)	9,1542(6)
$d(\text{N}-\text{N})^e / \text{Å}$	4,974(3)	4,971(3)	4,969(3)	4,969(3)	4,968(3)	4,958(3)	4,947(3)	4,937(3)	4,956(5)	4,974(5)
$\angle(3\text{C atoma})^f / ^\circ$	107,9(1)	108,3(1)	108,6(1)	109,0(1)	109,6(1)	110,6(2)	112,1(2)	114,7(4)	110(1)	110,7(3)
$\angle(\text{Cu}-\text{Cl}_{\text{ekv}}-\text{Cu})^g / ^\circ$	165,0(1)	165,1(1)	165,3(1)	165,5(1)	165,8(1)	166,2(1)	166,7(2)	167,4(5)	165,7(7)	165,8(5)
$d(\text{Cu}-\text{Cl}_{\text{ekv}})_s^h / \text{Å}$	2,2832(10)	2,2821(11)	2,2830(11)	2,2834(11)	2,2844(12)	2,2853(12)	2,2842(14)	2,2868(17)	2,275(3)	2,2882(2)
$d(\text{Cu}-\text{Cl}_{\text{ekv}})_l^i / \text{Å}$	2,9437(11)	2,9479(12)	2,9510(12)	2,9542(12)	2,9573(12)	2,9597(13)	2,9659(13)	2,9749(16)	2,946(3)	2,9672(2)

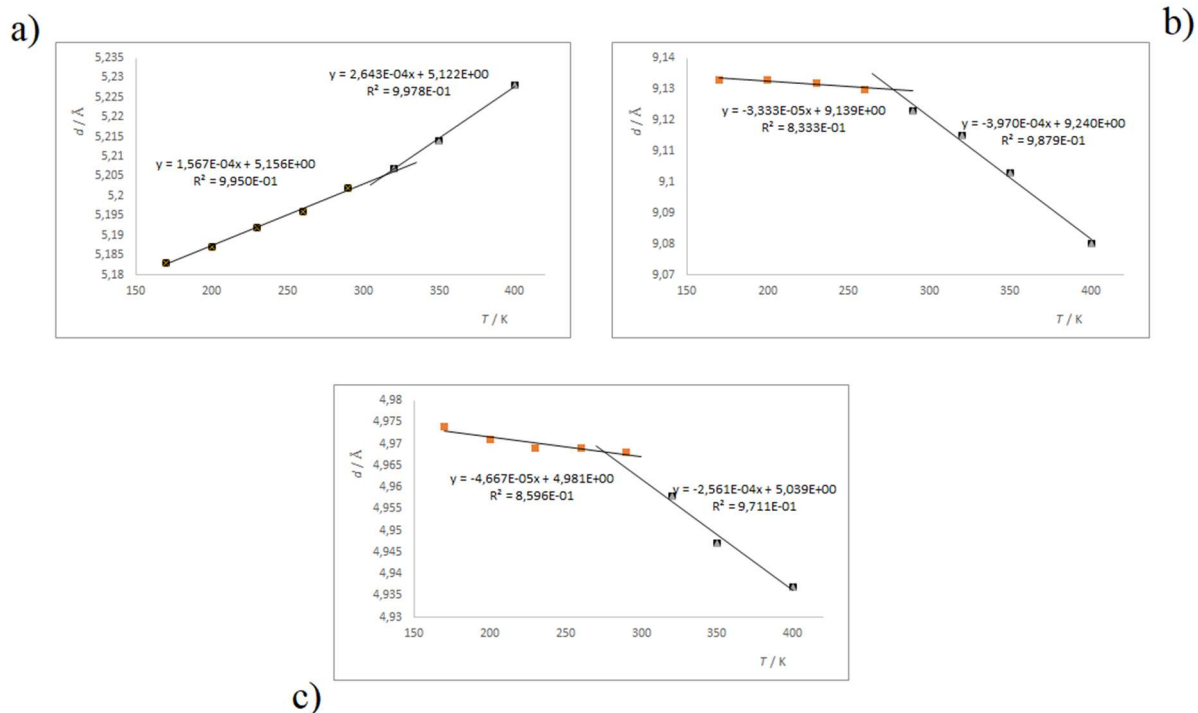
^a Za eksperimente provedene pri 170 K, 200 K, 230 K, 260 K, 290 K, 320 K, 350 K i 400 K, ekspozicija je iznosila 0,5 sekundi. Ne-vodikovi atomi su utočnjeni anizotropno, a vodikovi izotropno. ^b Parametri preuzeti iz literature. ^c Udaljenost između susjednih kationa bakra(II) u ravnini. ^d Udaljenost između susjednih kationa bakra(II) izvan ravnine. ^e Udaljenost između dva atoma dušika u organskom kationu. ^f Kut između tri atoma ugljika u organskom kationu. ^g Kut između dva kationa bakra(II) premoštena ekvatorijalnim kloridom. ^h Kraća udaljenost kationa bakra(II) i klorid. ⁱ Duža udaljenost kationa bakra(II) i klorida.

Parametar a raste nelinearno, a parametar c i volumen jedinične ćelije V rastu linearno povećanjem temperature (tablica 21, slika 28).



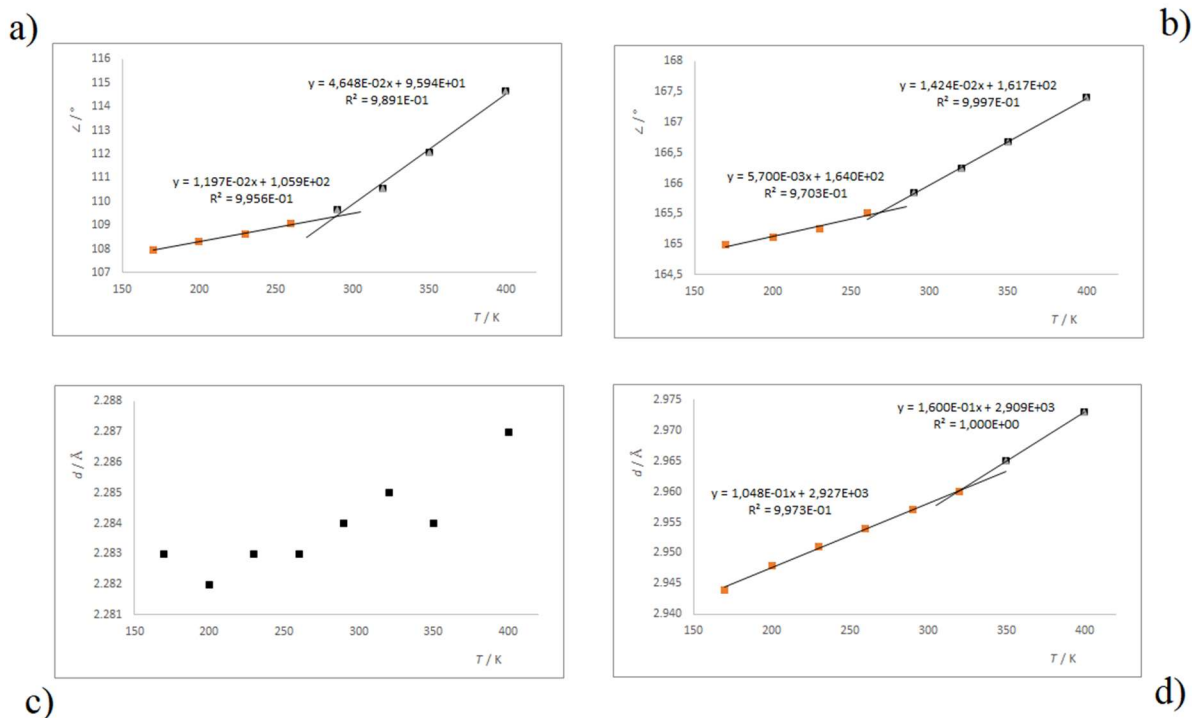
Slika 28. Grafički prikazi parametara jedinične ćelije a (a), b (b), c (c) i V (d) u ovisnosti o temperaturi za spoj $\text{H}_2(1,3\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$. Sjecišta na grafičkim prikazima su pri temperaturama 312 K (za parametar a) i 280 K (za parametar b)

Vrijednost parametra $d(\text{Cu—Cu})_{\text{ip}}$ raste nelinearno, dok se $d(\text{Cu—Cu})_{\text{oop}}$ smanjuje nelinearno. Parametar $d(\text{N—N})$ se smanjuje nelinearno povećanjem temperature (slika 29).



Slika 29. Grafički prikazi $d(\text{Cu-Cu})_{\text{ip}}$ (a), $d(\text{Cu-Cu})_{\text{oop}}$ (b), $d(\text{N-N})$ (c) u ovisnosti o temperaturi za spoj $\text{H}_2(1,3\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$. Sjecišta su pri temperaturama 325 K (a), 278 K (b) i 277 K (c)

Vrijednosti parametara $\alpha(3\text{C atoma})$ i $\alpha(\text{Cu-Cl}_{\text{ekv}}\text{-Cu})$ se povećavaju nelinearno porastom temperature (slika 30). Parametar $d(\text{Cu-Cl}_{\text{ekv}})_s$ ne pokazuju kontinuirano povećanje niti smanjenje. Vrijednost je najvjerojatnije konstantna, a varijacija se može objasniti na način da postoje pogreške tijekom mjerenja. Vrijednosti $d(\text{Cu-Cl}_{\text{ekv}})_l$ se povećavaju nelinearno.



Slika 30. Grafički prikazi $\alpha(3C \text{ atoma})$ (a), $\alpha(Cu-Cl_{ekv}-Cu)$ (b), $d(Cu-Cl_{ekv})_s$ (c), $d(Cu-Cl_{ekv})_l$ (d) u ovisnosti o temperaturi za spoj $H_2(1,3-DAP)[CuCl_4]$. Sjecišta na grafičkim prikazima su pri temperaturama 289 K (a), 269 K (b) i 326 K (d)

Većina parametara se mijenja nelinearno (tablica 21). Ekstrapolacijom dva linearna dijela na grafovima ovisnosti geometrijskih parametara o temperaturi su definirana su njihova sjecišta. Sjecište tih pravaca predstavlja točku infleksije na krivulji koja opisuje nelinearnu ovisnost geometrijskih parametara o temperaturi. U toj točki dolazi do izvjesne promjene, a najvjerojatnije se radi o faznom prijelazu druge vrste. Vrijednosti dobivenih sjecišta nisu iste, ali dobivene vrijednosti variraju oko dvije temperature. Pet sjecišta varira oko 280 K, a tri preostala sjecišta variraju oko 320 K što možda sugerira kako pri otprilike tim temperaturama dolazi do faznih prijelaza druge vrste.

4.2.6. Temperaturna ovisnost strukturnih parametara spoja $H_2(1,3\text{-DAP})[CuBr_4]$

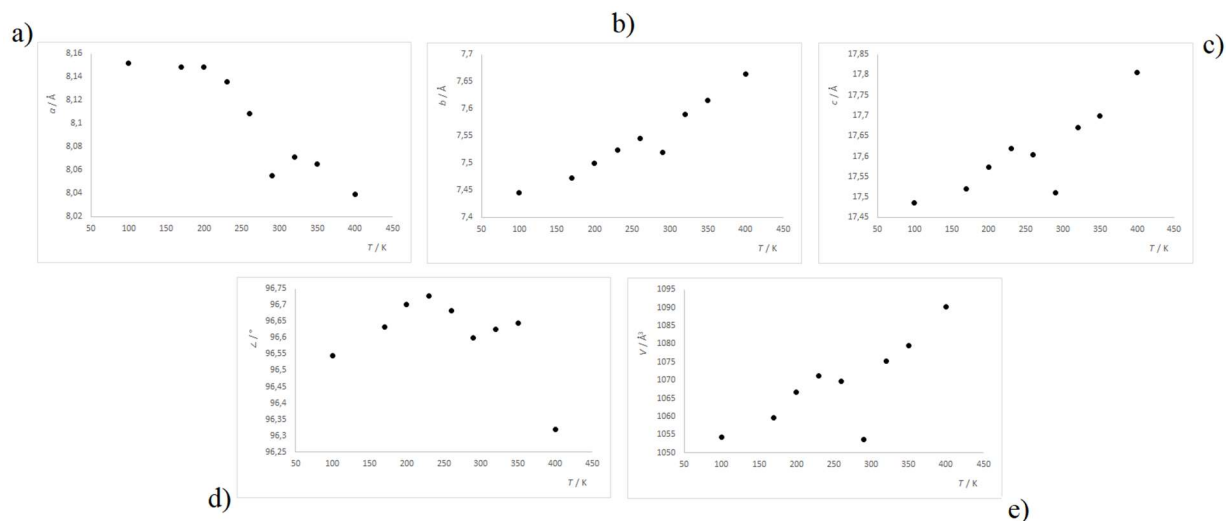
Prikupljeni strukturni podaci bili su nešto lošiji od prethodnih slučajeva jer se ovdje radilo o sraslacima (tablica 22).

Tablica 22. Odabrani strukturni parametri za $H_2(1,3\text{-DAP})[CuBr_4]$ pri različitim temperaturama

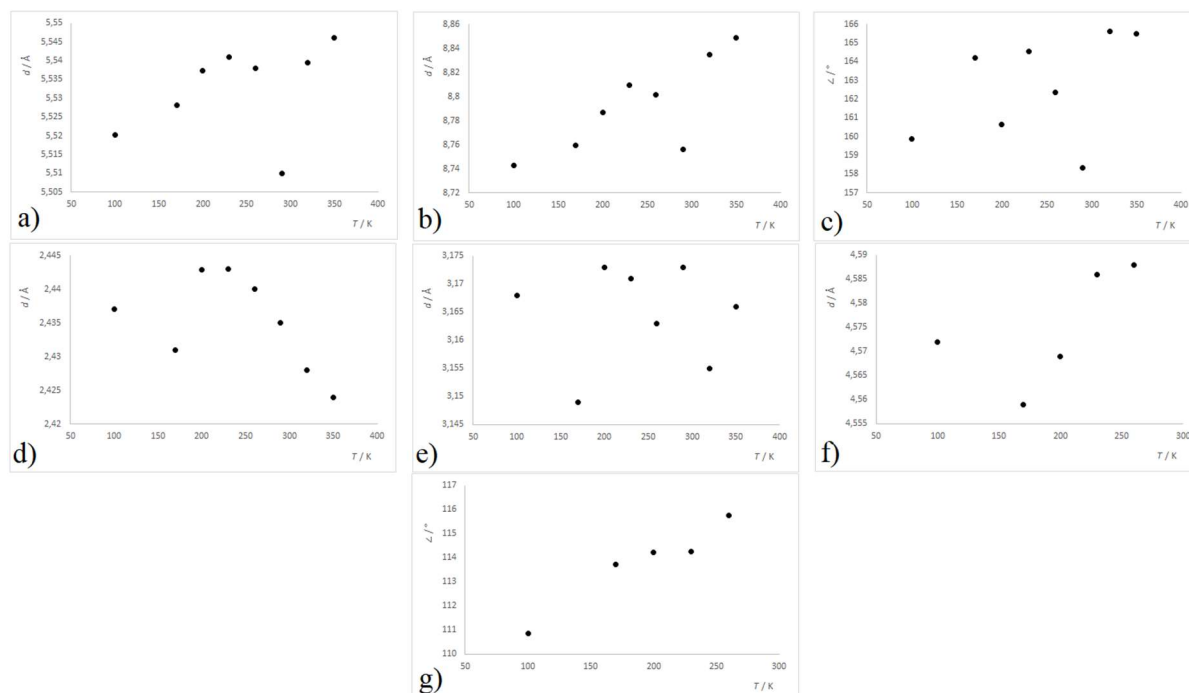
T / K	100 ^a	170 ^b	200 ^b	230 ^b	260 ^c	290 ^d	320 ^e	350 ^e	400 ^f	293 ^g
Prostorna grupa	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
$a / \text{Å}$	8,1524(4)	8,1486(8)	8,1486(7)	8,1360(8)	8,1084(7)	8,055(3)	8,0712(9)2	8,0653(7)	8,039(2)	8,086(2)
$b / \text{Å}$	7,4521(3)	7,4730(5)	7,5002(5)	7,5245(5)	7,5449(4)	7,520(2)	7,5891(7)	7,6147(6)	7,6633(13)	7,566(2)
$c / \text{Å}$	17,4936(9)	17,519(16)	17,5737(16)	17,6186(17)	17,6032(14)	17,511(5)	17,671(2)	17,698(2)	17,805(5)	17,622(5)
$\beta / ^\circ$	96,511(5)	96,633(8)	96,701(8)	96,729(8)	96,682(7)	96,60(4)	96,627(10)	96,644(9)	96,32(3)	96,75(2)
$V / \text{Å}^3$	1055,92(9)	1059,71(14)	1066,70(15)	1071,17(16)	1069,60(14)	1053,7(6)	1075,2(2)	1079,64(18)	1090,3(5)	1070,6(3)
$d(\text{Cu}-\text{Cu})_{\text{ip}}^h / \text{Å}$	5,5203(7)	5,5282(8)	5,5374(8)	5,5410(8)	5,5379(8)	5,510(5)	5,539(3)	5,546(3)	/	5,537(6)
$d(\text{Cu}-\text{Cu})_{\text{oop}}^i / \text{Å}$	8,7427(9)	8,7597(16)	8,7868(16)	8,8093(17)	8,8016(14)	8,756(5)	8,835(2)	8,849(2)	/	8,811(7)
$d(\text{N}-\text{N})^j / \text{Å}$	4,572(1)	4,559(1)	4,569(2)	4,586(2)	4,588(2)	/	/	/	/	4,624(9)
$\angle(3\text{C atoma})^k / ^\circ$	110,8(3)	113,7(4)	114,2(4)	114,3(4)	115,8(4)	/	/	/	/	118,0(6)
$\angle(\text{Cu}-\text{Br}_{\text{ekv}}-\text{Cu})^{l/o}$	159,9(1)	164,2(1)	160,7(1)	164,6(1)	162,3(1)	158,3(6)	165,6(5)	165,5(5)	/	164,0(6)
$d(\text{Cu}-\text{Br}_{\text{ekv}})_s^m / \text{Å}$	2,4371(4)	2,4308(8)	2,4429(7)	2,4431(8)	2,4402(7)	2,435(2)	2,428(4)	2,424(3)	/	2,442(7)
$d(\text{Cu}-\text{Br}_{\text{ekv}})_l^n / \text{Å}$	3,1682(3)	3,1486(5)	3,1729(5)	3,1710(5)	3,163(4)	3,173(2)	3,155(4)	3,166(3)	/	3,148(6)

^a Atomi bakra, broma i dva od tri ugljika na kationu su utočnjeni anizotropno. Atomi vodika, dva atoma dušika i jedan ugljik na kationu su utočnjeni izotropno. ^b Atomi vodika su utočnjeni izotropno, a ne-vodikovi atomi anizotropno. ^c Atomi vodika i jedan atom ugljika na kationu su utočnjeni izotropno, a preostali atomi anizotropno. ^d Struktura kationa nije određena, već samo struktura aniona (anorganskog dijela). Atomi su utočnjeni anizotropno, ali elipsoidi imaju negativne koeficijente. ^e Struktura kationa nije određena, već samo struktura aniona (anorganskog dijela). Atomi broma i bakra su utočnjeni anizotropno. ^f Nije određena struktura kationa ni aniona, već samo položaji atoma bakra i broma. Atomi bakra i broma su utočnjeni izotropno. ^g Parametri preuzeti iz literature. ^h Udaljenost između susjednih kationa bakra(II) u ravnini. ⁱ Udaljenost između susjednih kationa bakra(II) izvan ravnine. ^j Udaljenost između dva atoma dušika u organskom kationu. ^k Kut između tri atoma ugljika u organskom kationu. ^l Kut između dva kationa bakra(II) premoštena ekvatorijalnim bromidom. ^m Kraća udaljenost kationa bakra(II) i bromida. ⁿ Duža udaljenost kationa bakra(II) i bromida. ^{*} Za sve temperature pri kojima su provedeni eksperimenti, ekspozicija je iznosila 10,00 sekundi.

Kod spoja $\text{H}_2(1,3\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$ su geometrijski parametri pokazivali pravilne padajuće ili rastuće trendove s porastom temperature, što kod ovog spoja nije slučaj (slike 31 i 32). Na temelju dobivenih podataka nije moguće odrediti vrijednosti vjerojatnih temperatura faznih prijelaza za spoj $\text{H}_2(1,3\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$.



Slika 31. Grafički prikazi parametara jedinične ćelije a (a), b (b), c (c), β (d) i V (e) u ovisnosti o temperaturi za spoj $\text{H}_2(1,3\text{-DAP})[\text{CuBr}_4]$



Slika 32. Grafički prikazi $d(\text{Cu—Cu})_{\text{ip}}$ (a), $d(\text{Cu—Cu})_{\text{oop}}$ (b), $\angle(\text{Cu—Br}_{\text{ekv}}\text{—Cu})$ (c), $d(\text{Cu—Br}_{\text{ekv}})_s$ (d), $d(\text{Cu—Br}_{\text{ekv}})_l$ (e), $d(\text{N—N})$ (f), $\angle(3\text{C atoma})$ (g) u ovisnosti o temperaturi za spoj $\text{H}_2(1,3\text{-DAP})[\text{CuBr}_4]$

4.2.7. Temperaturna ovisnost strukturnih parametara spoja $H_2(1,2\text{-DAP})[CuCl_4]$

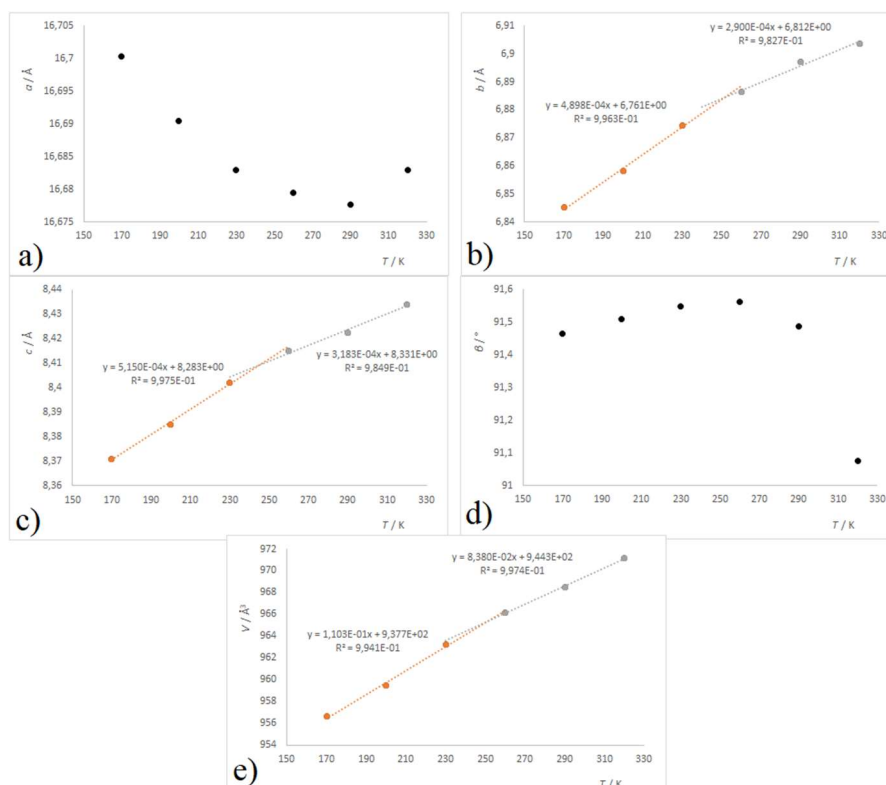
Kao i kod $H_2(1,3\text{-DAP})[CuBr_4]$, ovdje se radilo o sraslacima zbog kojih je obrada podataka bila teža i dobiveni su manje pouzdani rezultati (tablica 23).

Tablica 23. Odabrani strukturni parametri za $H_2(1,2\text{-DAP})[CuCl_4]$ pri različitim temperaturama

T / K	170 ^a	200 ^a	230 ^a	260 ^a	290 ^a	320 ^a
Prostorna grupa	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$a / \text{Å}$	16,7003(4)	16,6905(4)	16,6830(4)	16,6795(5)	16,6777(6)	16,6829(13)
$b / \text{Å}$	6,84506(17)	6,8582(16)	6,87445(17)	6,8863(2)	6,8970(2)	6,9037(5)
$c / \text{Å}$	8,3711(2)	8,3852(2)	8,4020(2)	8,4149(3)	8,4224(3)	8,4340(7)
$\beta / ^\circ$	91,464(2)	91,510(2)	91,547(2)	91,563(3)	91,488(3)	91,076(8)
$V / \text{Å}^3$	956,62(4)	959,50(4)	963,24(4)	966,17(6)	968,47(6)	971,20(13)
$d(\text{Cu}-\text{Cu})_{\text{ip}}^b / \text{Å}$	5,4067(4)	5,4163(4)	5,4280(5)	5,4367(5)	5,4430(5)	5,4496(6)
$d(\text{Cu}-\text{Cu})_{\text{oop}}^c / \text{Å}$	8,3501(4)	8,3452(4)	8,3415(4)	8,3398(5)	8,3389(5)	8,3415(6)
$d(\text{N}-\text{N})^d / \text{Å}$	3,7662(6)	3,7640(6)	3,7621(7)	3,7564(7)	3,759(2)	3,758(2)
$\angle(3\text{C atoma})^e / ^\circ$	113,6(4)	113,7(4)	113,5(4)	113,0(4)	113,0(4)	106,9(4)
$\angle(\text{Cu}-\text{Cl}_{\text{ekv}}-\text{Cu})^f / ^\circ$	150,60(8)	151,54(8)	151,66(9)	150,7(2)	150,8(2)	150,8(2)
$d(\text{Cu}-\text{Cl}_{\text{ekv}})^g / \text{Å}$	2,3112(9)	2,2870(9)	2,2891(9)	2,3112(10)	2,3098(12)	2,300(5)
$d(\text{Cu}-\text{Cl}_{\text{ekv}})^h / \text{Å}$	3,2730(11)	3,2949(12)	3,3045(12)	3,3023(13)	3,3091(14)	3,3263(13)

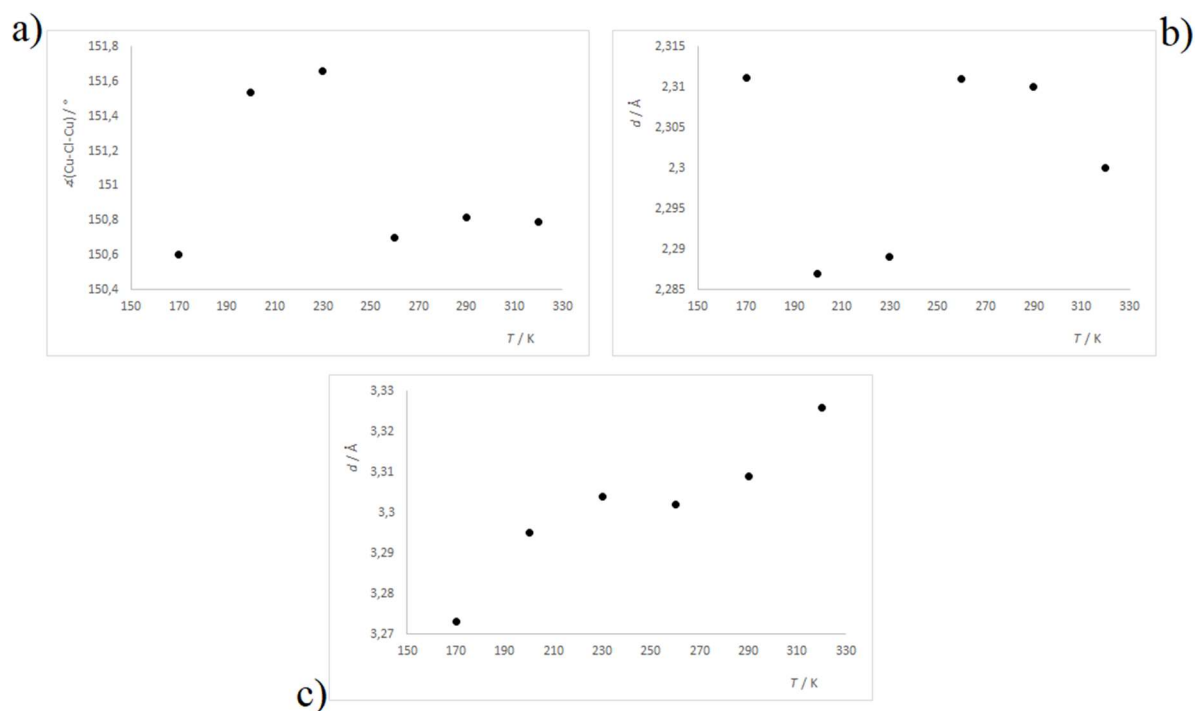
^a Za eksperimente provedene pri 170 K, 200 K, 230 K, 260 K, 290 K i 320 K, ekspozicija je iznosila jednu sekundu pri niskim kutevima i 1,8 sekundu pri visokim kutevima. Za sve temperature i za sve ne-vodikove atome je provedeno izotropno utočnjavanje. ^b Udaljenost između susjednih kationa bakra(II) u ravnini. ^c Udaljenost između susjednih kationa bakra(II) izvan ravnine. ^d Udaljenost između dva atoma dušika u organskom kationu. ^e Kut između tri atoma ugljika u organskom kationu. ^f Kut između dva kationa bakra(II) premoštena ekvatorijalnim kloridom. ^g Kraća udaljenost kationa bakra(II) i klorida. ^h Duža udaljenost kationa bakra(II) i klorida.

Za razliku od prethodna dva spoja, ne postoje podaci pri temperaturama od 350 K i 400 K jer nije bilo moguće riješiti strukturu. U ovom slučaju, većina geometrijskih parametara se kao i kod $\text{H}_2(1,3\text{-DAP})[\text{CuBr}_4]$ ne mijenja pravilno, već se vrijednosti malo povećavaju, malo smanjuju (slika 33).



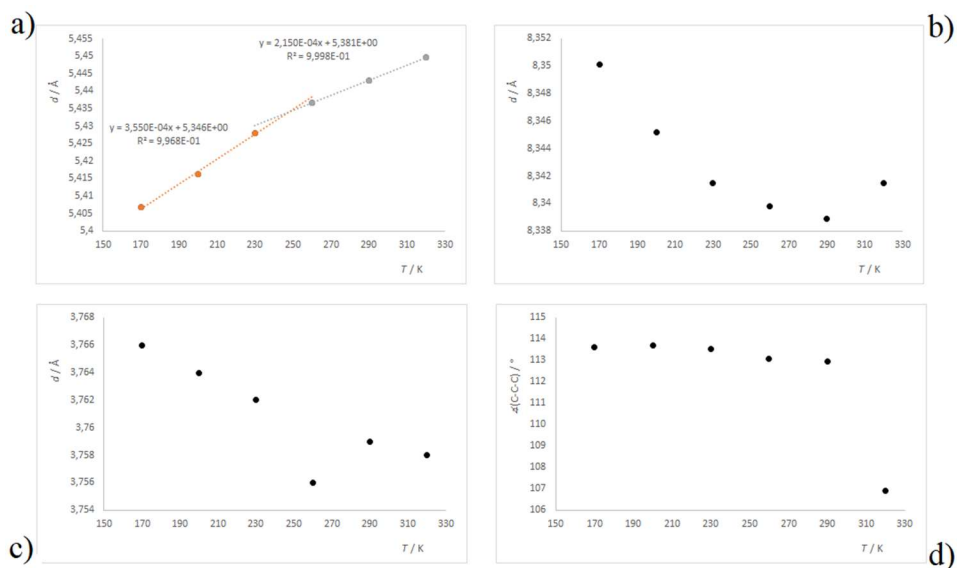
Slika 33. Grafički prikazi parametara jedinične ćelije: a) a , b) b , c) c , d) β i e) V u ovisnosti o temperaturi za spoj $\text{H}_2(1,2\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$. Sjecišta se nalaze pri temperaturama: b) 255 K, c) 244 K, c) 249 K

Ipak, četiri parametra pokazuju pravilnu ovisnost. Parametri jedinične ćelije b , c , kao i volumen jedinične ćelije V i udaljenost između susjednih kationa bakra(II) u ravnini, $d(\text{Cu}-\text{Cu})_{\text{ip}}$ se povećavaju nelinearno povećanjem temperature (slike 33 i 34).



Slika 34. Grafički prikazi $z(\text{Cu}-\text{Cl}_{\text{ekv}}-\text{Cu})$ (a), $d(\text{Cu}-\text{Cl}_{\text{ekv}})_s$ (b), $d(\text{Cu}-\text{Cl}_{\text{ekv}})_l$ (c) u ovisnosti o temperaturi za spoj $\text{H}_2(1,2\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$

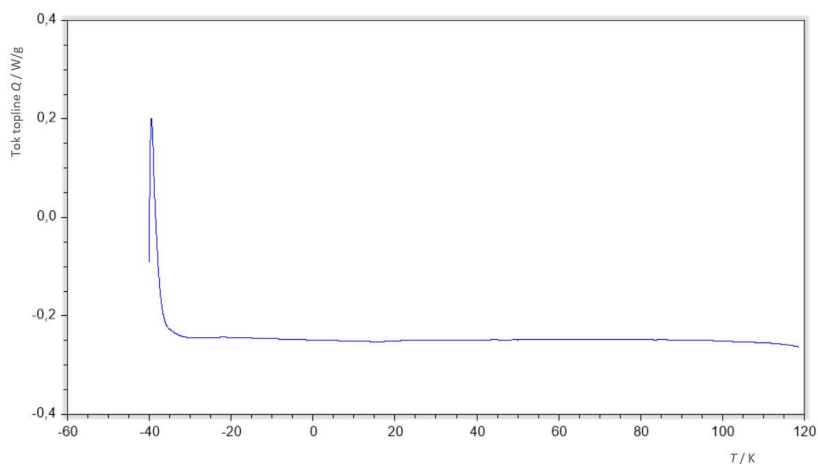
Ekstrapolacijom dva linearna dijela na grafovima ovisnosti geometrijskih parametara o temperaturi su dobivena sjecišta (slika 35). Vrijednosti dobivenih sjecišta nisu iste, ali dobivene četiri vrijednosti variraju oko temperature od 250 K što možda sugerira kako pri otprilike 250 K dolazi do faznog prijelaza druge vrste.



Slika 35. Grafički prikazi a) $d(\text{Cu}-\text{Cu})_{\text{ip}}$, b) $d(\text{Cu}-\text{Cu})_{\text{oop}}$, c) $d(\text{N}-\text{N})$, d) $\phi(3\text{C atoma})$ u ovisnosti o temperaturi za spoj $\text{H}_2(1,2\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$. Sjecište se nalazi na temperaturi od: a) 250 K

4.2.8. DSC analiza

Provedeni DSC eksperimenti, odnosno dobivene krivulje nisu bile značajno informativne (slike 36, D36, D37, D38, D39, D40). Dobiveni podaci nisu mogli potvrditi pretpostavku o faznom prijelazu temeljenu na podacima temperaturno-ovisnog difrakcijskog eksperimenta. Naime, iz dobivenih DSC krivulja, se nije moglo potvrditi postojanje faznih prijelaza. Međutim, kako SC-XRD temperaturno-ovisna mjerenja jasno ukazuju na ovisnosti geometrijskih parametara o temperaturi, pretpostavljeno je kako ipak postoji fazni prijelaz druge vrste koji se nije mogao uočiti na DSC krivuljama.



Slika 38. DSC krivulja spoja $\text{H}_2(1,3\text{-DAP})[\text{CuBr}_4]$

§ 5. ZAKLJUČAK

U okviru ovog diplomskog rada uspješno je pripravljena serija novih hibridnih organsko-anorganskih tetrahalokuprata(II), $H_2(DPOH)[CuCl_4]$, $H_2(1,3-DAP)[CuCl_4]$, $H_2(1,2-DAP)[CuCl_4]$, $H_2(DPOH)[CuBr_4]$ te $H_2(1,3-DAP)[CuBr_4]$, koji pripadaju primjenjivoj klasi spojeva poznatoj i pod nazivom slojeviti (2D) perovskiti. Spojevi su uspješno pripremljeni i mehanokemijskom i otopinskom sintezom iz odgovarajućih kloridnih, odnosno bromidnih soli odabranih alifatskih diamina, 1,3-diaminopropan-2-ola (DPOH), propan-1,3-diamina (1,3-DAP) te propan-1,2-diamina (1,2-DAP). Iako su se i mehanokemijska i klasična otopinska sinteza pokazale efikasnim za pripremu ove klase spojeva, izvjesna prednost otopinske sinteze očituje se u mogućnosti pripreme jediničnih kristala.

Hibridni organsko-anorganski halokuprati(II) u čvrstom su stanju okarakterizirani tehnikama FTIR spektroskopije, termičke analize te difrakcije rendgenskih zraka na praškastim uzorcima kao i na jediničnim kristalima. Na temelju podataka difrakcije rendgenskih zraka na praškastim uzorcima utvrđeno je kako su svi pripravljene spojevi fazno čisti, a podaci su upućivali kako je riječ o slojevitim strukturama. Podaci FTIR spektroskopije u srednjem IR području ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) jasno su ukazali na prisutnost organskog kationa u ovim strukturama, kroz vrpce karakteristične za protoniranu amino skupinu ($-NH_3^+$), one karakteristične za metilensku skupinu ($-CH_2$) te u slučaju struktura s $H_2(DPOH)^{2+}$ kationom na vrpce karakteristične za hidroksilnu skupinu. Na temelju podataka Far-FTIR spektroskopije, odnosno uočenih isteznih i deformacijskih vibracija $Cu-X$ ($X = Cl, Br$), dokazano je postojanje tetraklorokupratnih(II) i tetrabromokupratnih(II) jedinica u ovim strukturama. Eksperimentima difrakcije rendgenskih zraka na jediničnim kristalima pri različitim temperaturama, utvrđene su strukture ovih spojeva u čvrstom stanju kao i strukturne promjene kojima podliježu uslijed zagrijavanja. U svim su strukturama organski kationi vezani sustavom vodikovih veza s anorganskim dijelom, pri čemu anorganski dio pokazuje efekt „boranja“. Sve strukture pripadaju Dion-Jacobson (DJ) fazama perovskita. Temperaturna ovisnost strukturnih parametara kao i DSC analiza sugeriraju kako ne postoji fazni prijelaz prve vrste u proučavanom temperaturnom području. Nadalje, utvrđeno je kako se geometrijski parametri ne mijenjaju linearno. Iz nelinearne ovisnosti geometrijskih parametara i pripadnih pravaca koji su dobiveni ekstrapolacijom definirana su sjecišta, odnosno temperature pri kojima se

pretpostavlja da dolazi do faznog prijelaza druge vrste, koji se nije mogao utvrditi na temelju DSC mjerenja.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

1,2-DAP = Propan-1,2-diamin

1,3-DAP = Propan-1,3-diamin

DPOH = 1,3-diaminopropan-2-ol

HOAH = Hibridni organsko-anorganski halometalati

Cl_{aks} = aksijalni klor

Cl_{ekv} = ekvatorijalni klor

Br_{aks} = aksijalni brom

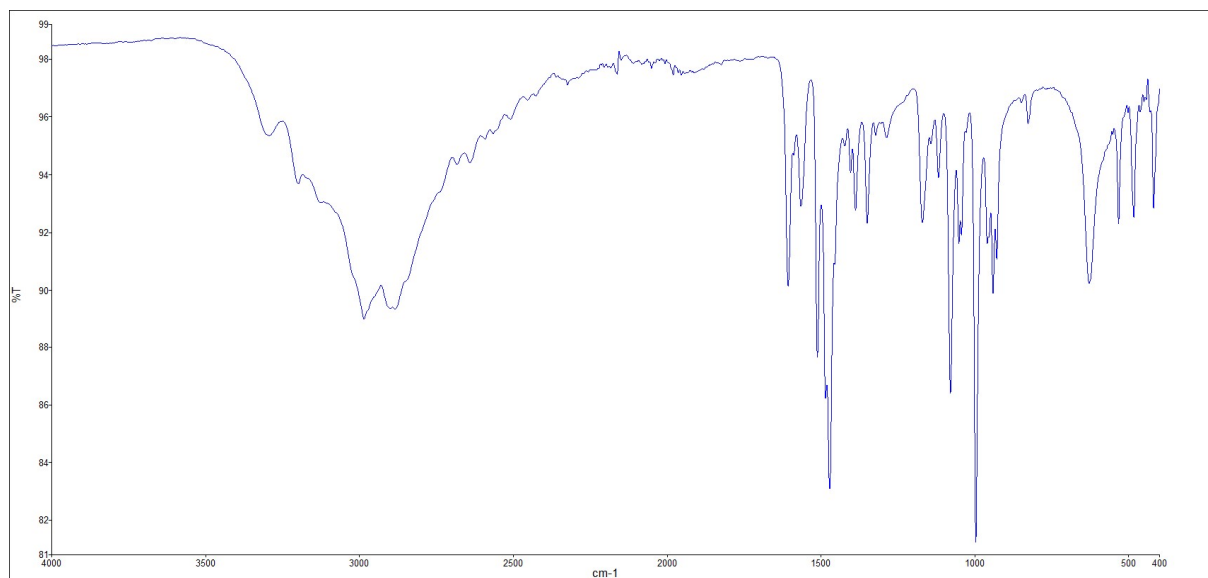
Br_{ekv} = ekvatorijalni brom

§ 7. LITERATURNI IZVORI

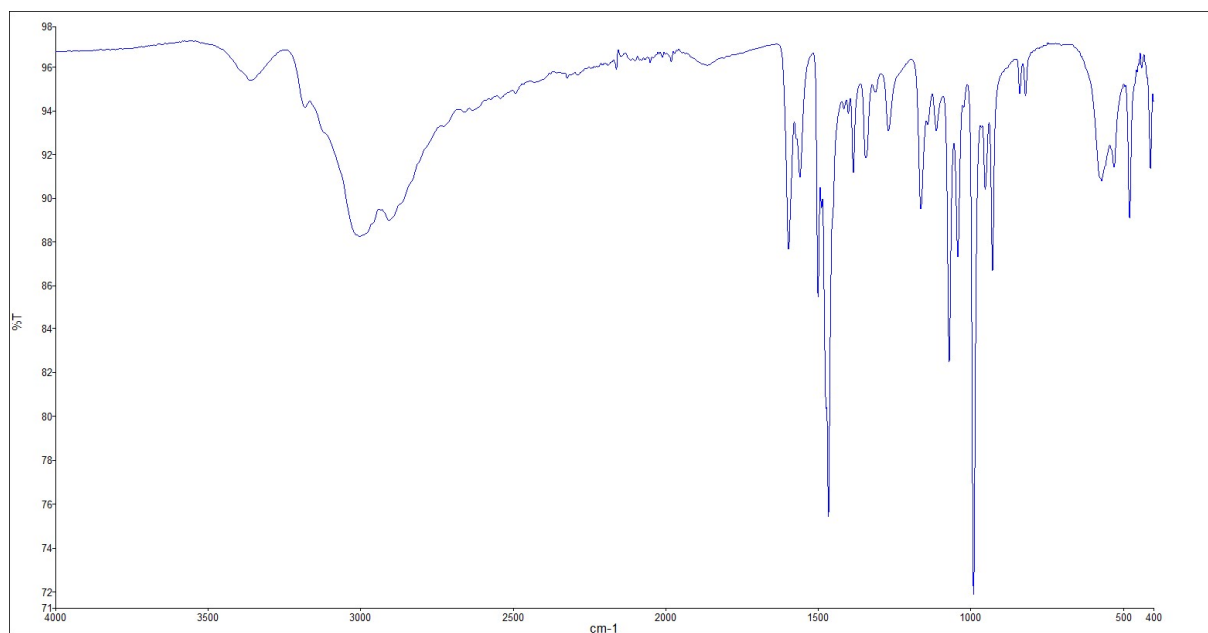
1. [https://hr.wikipedia.org/wiki/Bakar_\(element\)](https://hr.wikipedia.org/wiki/Bakar_(element)) (datum pristupa 21. lipnja 2021.)
2. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1995, str. 1072–1075.
3. J. F. Liao, W. Q. Wu, J. X. Zhong, *J. Mater. Chem. A* **7** (2019) 9025–9033.
4. S. Chatterjee, A. L. Pal, *J. Mater. Chem. A* **6** (2018) 3793–3823.
5. F. Zhang, H. Lu, J. Tong, J. J. Berry, M. C. Beard, K. Zhu, *Energy Environ. Sci.* **13** (2020) 1154–1186.
6. C. K. Moller, *Nature* **182** (1958) 1436.
7. F. Zhang, S. Wang, X. Li, Y. Xiao, *Curr. Nanosci.* **12** (2016) 137–156.
8. D. Weber, *Z. Naturforsch. B.* **33** (1978) 1443–1445.
9. M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **50** (2017) 487–491.
10. N. Zhou, Y. Shen, L. Li, S. Tan, N. Liu, G. Zheng, Q. Chen, H. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **140** (2018) 459–465.
11. D. M. Smith, L. B. Watson, H. R. Dauskardt, I. H. Karunadasa, *Chem. Mater.* **29** (2017) 7083–7087.
12. J. Wang, J. Dong, F. Lu, C. Sun, Q. Zhang, N. Wang, *J. Mater. Chem. A* **7** (2019) 23563–23576.
13. R. H. Dohner, A. Jaffe, R. L. Bradshaw, I. H. Karunadasa, *J. Am. Chem. Soc.* **136** (2014) 13154–13157.
14. C. C. Stoumpos, L. Mao, D. C. Malliakas, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **56** (2017) 56–73.
15. J. A. Jacobson, W. J. Johnson, T. J. Lewandowski, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 3727–3729.
16. H. D. Cao, C. C. Stoumpos, K. O. Farha, T. J. Hupp, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015) 7843–7850.

17. M. M. C. Soe, C. C. Stoumpos, M. Kepenekian, B. Traoré, H. Tsai, W. Nie, B. Wang, C. Katan, R. Seshadri, D. A. Mohite, J. Even, T. J. Marks, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **140** (2018) 3775–3783.
18. L. Mao, Y. Wu, C. C. Stoumpos, B. Traoré, C. Katan, J. Even, R. M. Wasielewski, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **139** (2017) 11956–11963.
19. L. Mao, K. C. Stoumpos, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **141** (2019) 1171–1190.
20. K. Zheng, T. Pullerits, *J. Phys. Chem. Lett.* **10** (2019) 5881–5885.
21. K. B. Lin, J. Xing, L. N. Quan, *Nature*, **562** (2018) 245–248.
22. E. I. Marchenko, S. A. Fateev, A. A. Petrov, V. V. Korolev, A. Mitrofanov, A. V. Petrov, E. A. Goodilin, A. B. Tarasov, *Chem. Mater.* **32** (2020) 7383–7388.
23. Perkin Elmer Spectrum 10.4.2., Perkin Elmer Ltd., Waltham, Massachusetts, SAD.
24. Omnic 9.9.549, Thermo Fischer Scientific Ltd., Waltham, Massachusetts, SAD.
25. Panalytical Data Viewer 1.9a, PANalytical B.V., Almelo, Nizozemska.
26. TRIOS 5.2, TA Instruments Ltd., New Castle, Delaware, SAD.
27. CrysAlisPRO, Rigaku Oxford Diffraction /Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, UK.
28. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **42** (2009) 339–341.
29. C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **39** (2006) 453–457.
30. G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, John Wiley & Sons, Chichester, 2001, str. 7–114.
31. J. R. Ferraro, *Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*, Plenum Press, New York, 1971, str. 128–130.
32. D. W. Phelps, D. B. Losee, W. E. Hatfield, D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.* **12** (1976) 3147–3152.
33. K. Halvorson, R. D. Willett, *Acta Cryst.* **44** (1988) 2071–2076.

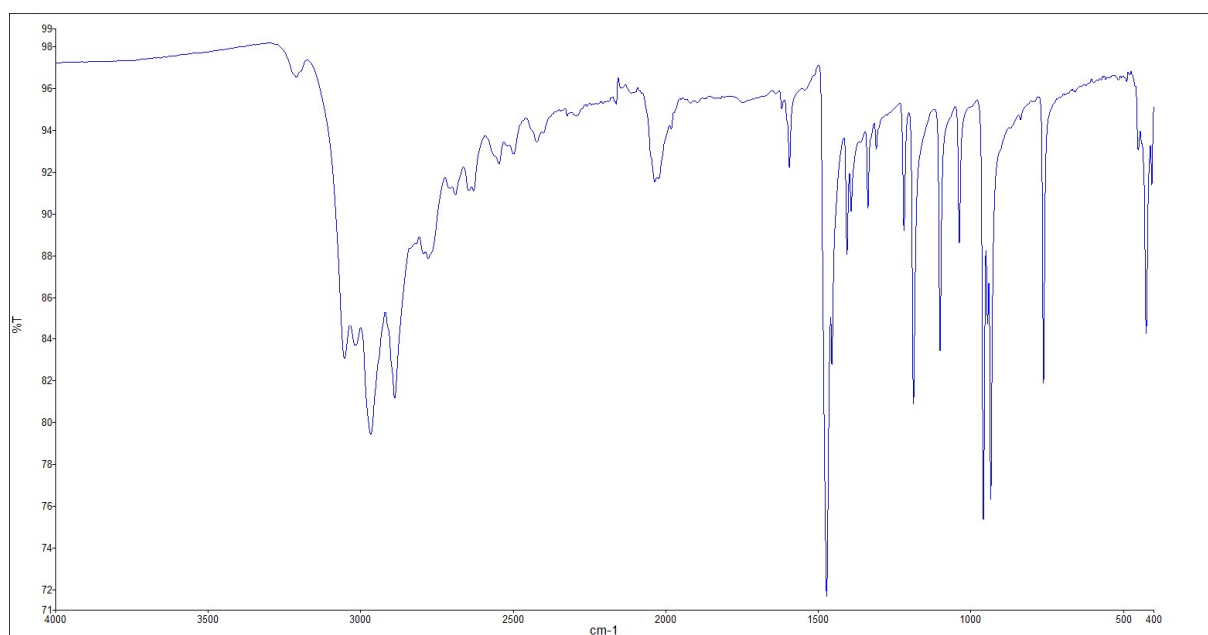
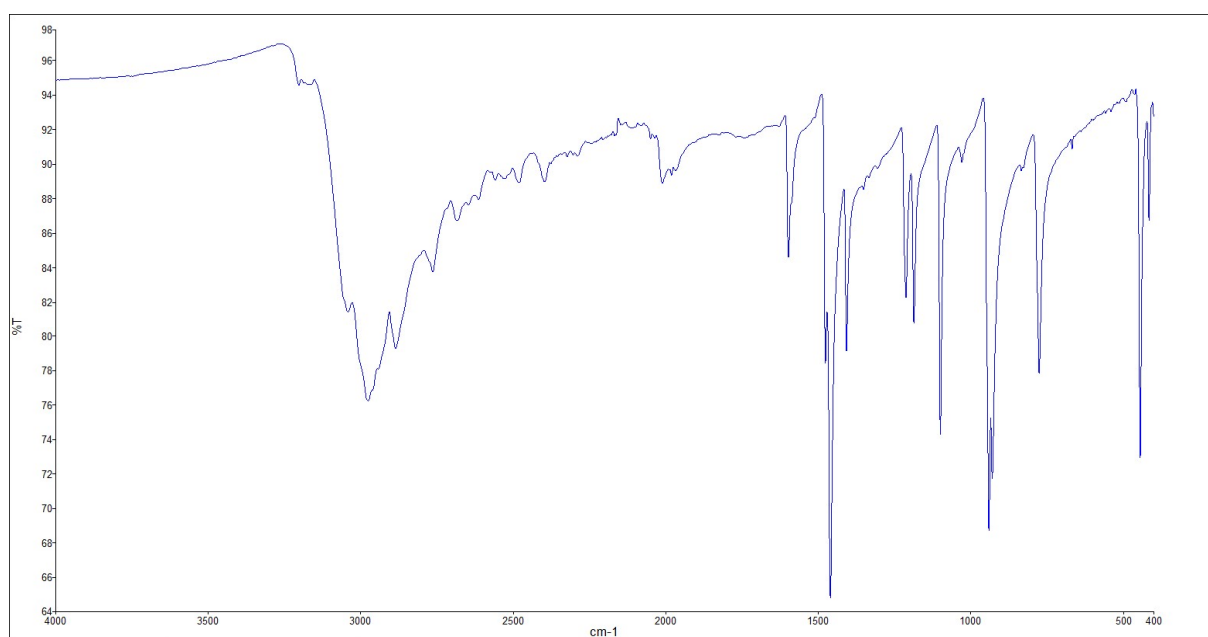
§ 8. DODATAK

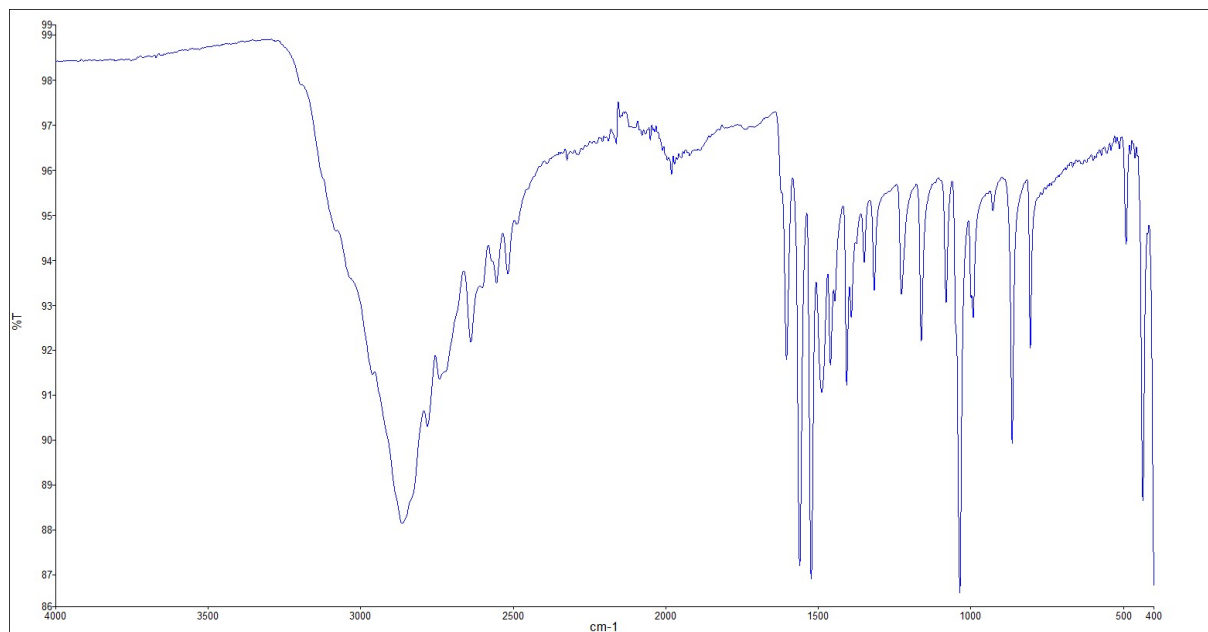
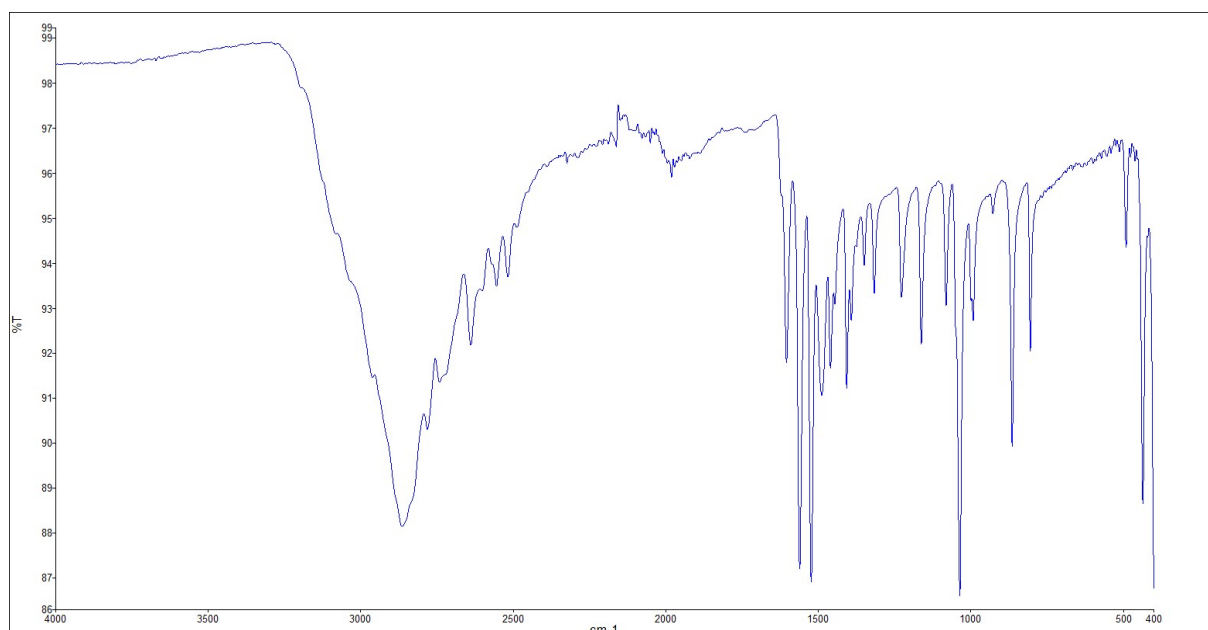


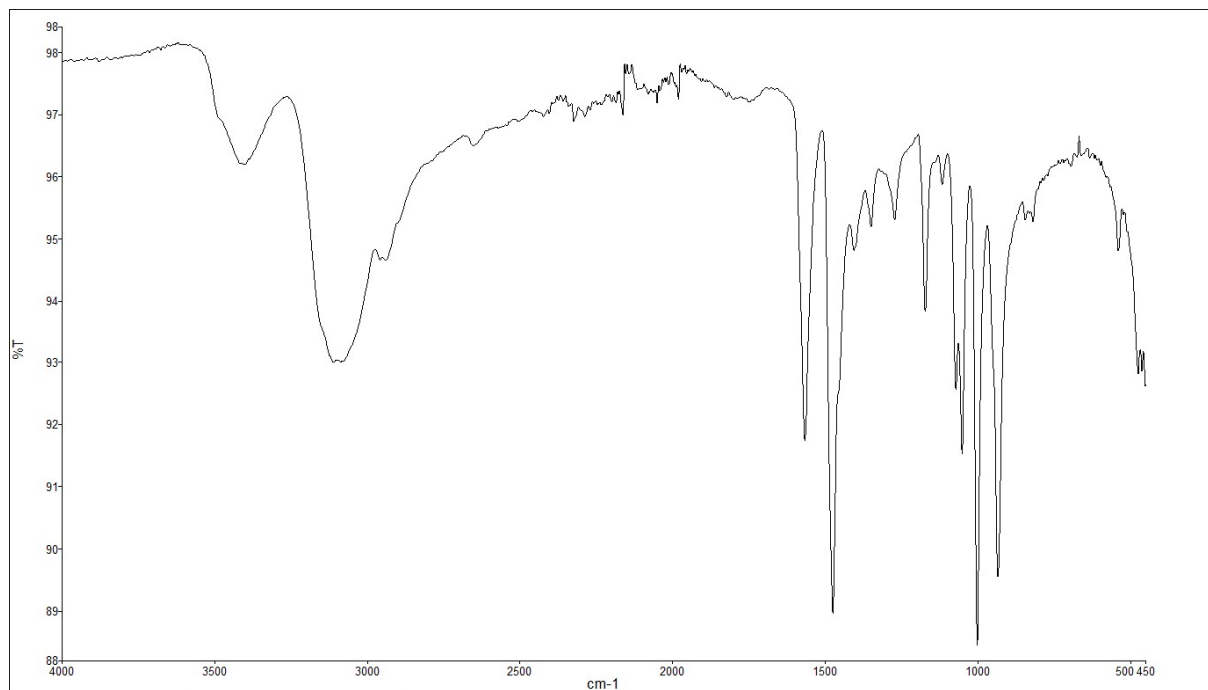
Slika D1. IR spektar kloridne soli 1,3-diaminopropan-2-ola, H₂(DPOH)Cl₂



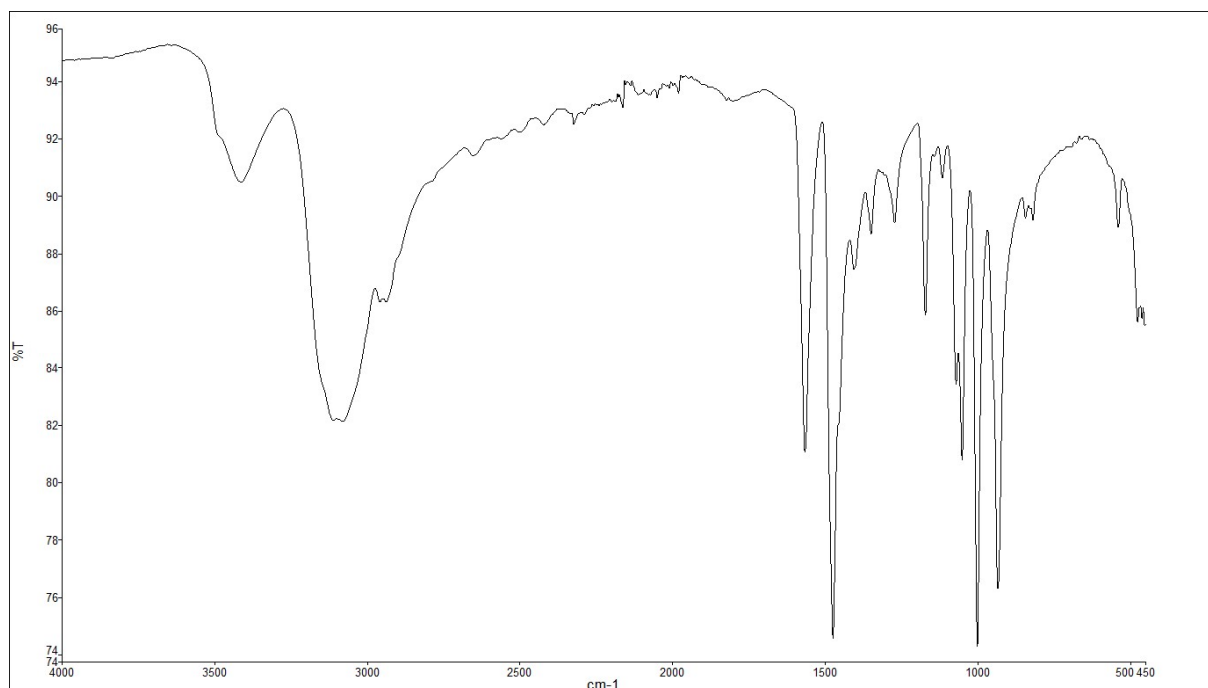
Slika D2. IR spektar bromidne soli 1,3-diaminopropan-2-ola, H₂(DPOH)Br₂

Slika D3. IR spektar kloridne soli propan-1,3-diamina, $H_2(1,3-DAP)Cl_2$ Slika D4. IR spektar bromidne soli propan-1,3-diamina, $H_2(1,3-DAP)Br_2$

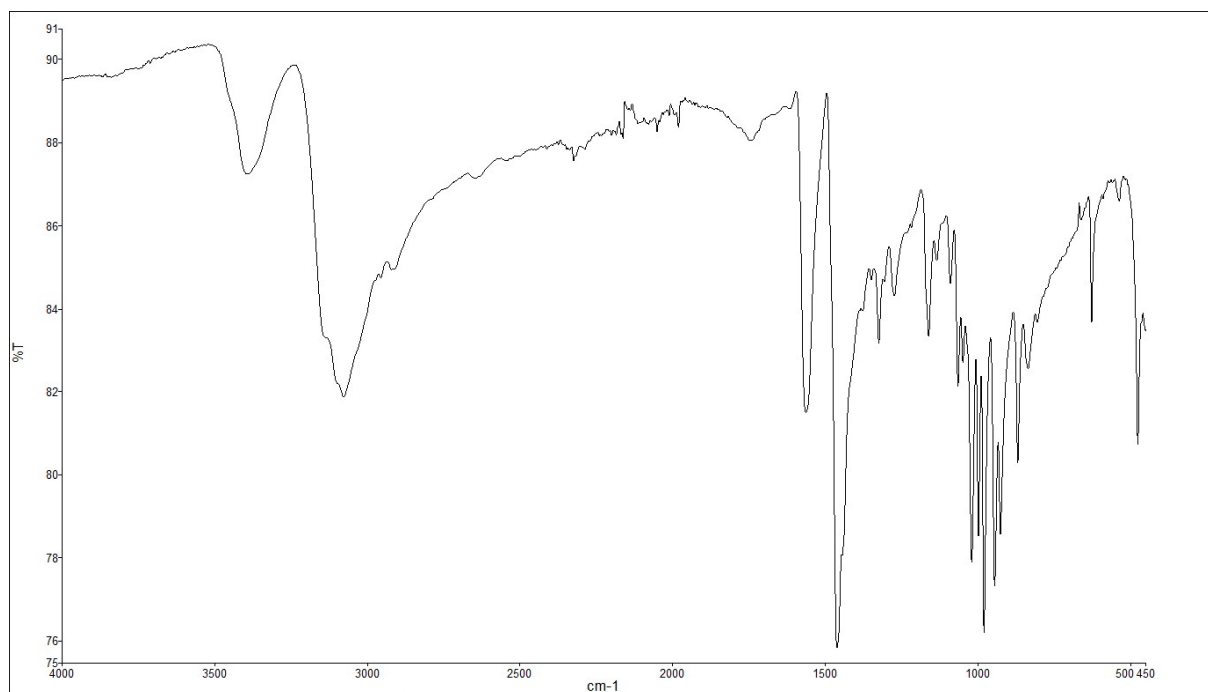
Slika D5. IR spektar kloridne soli propan-1,2-diamina, H₂(1,2-DAP)Cl₂Slika D6. IR spektar bromidne soli propan-1,2-diamina, H₂(1,2-DAP)Br₂



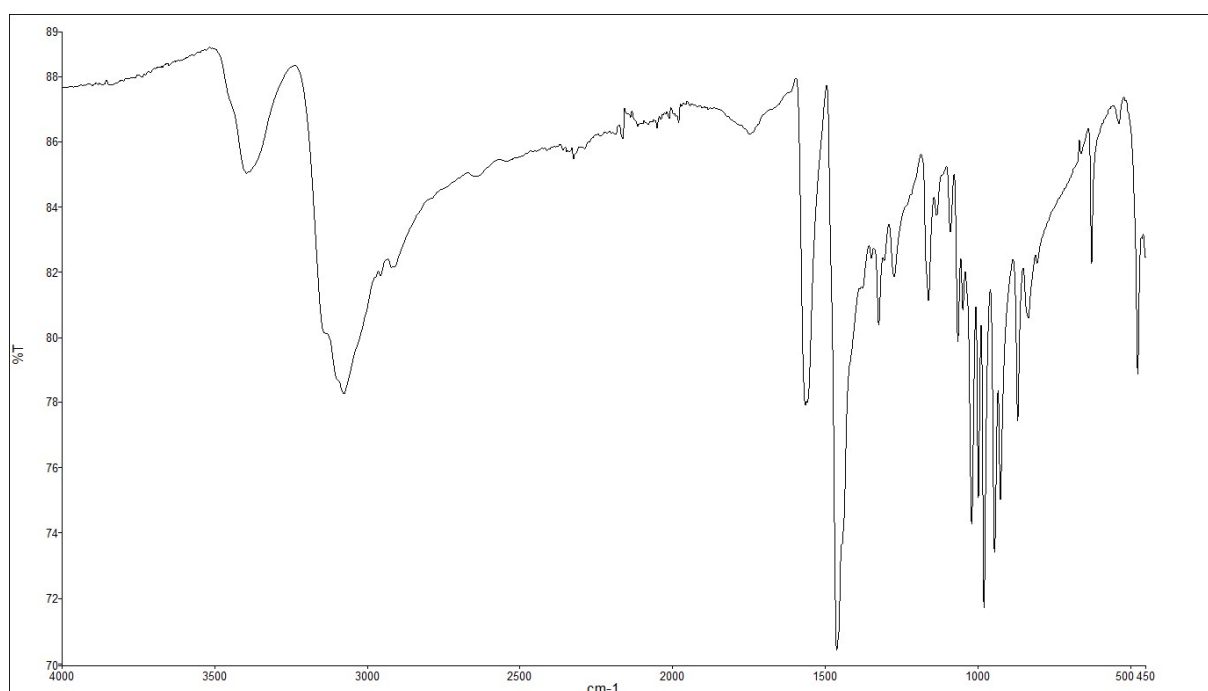
Slika D7. IR spektar $H_2(DPOH)[CuCl_4]$. Spoj je dobiven otopinskom sintezom uz etanol kao otapalo



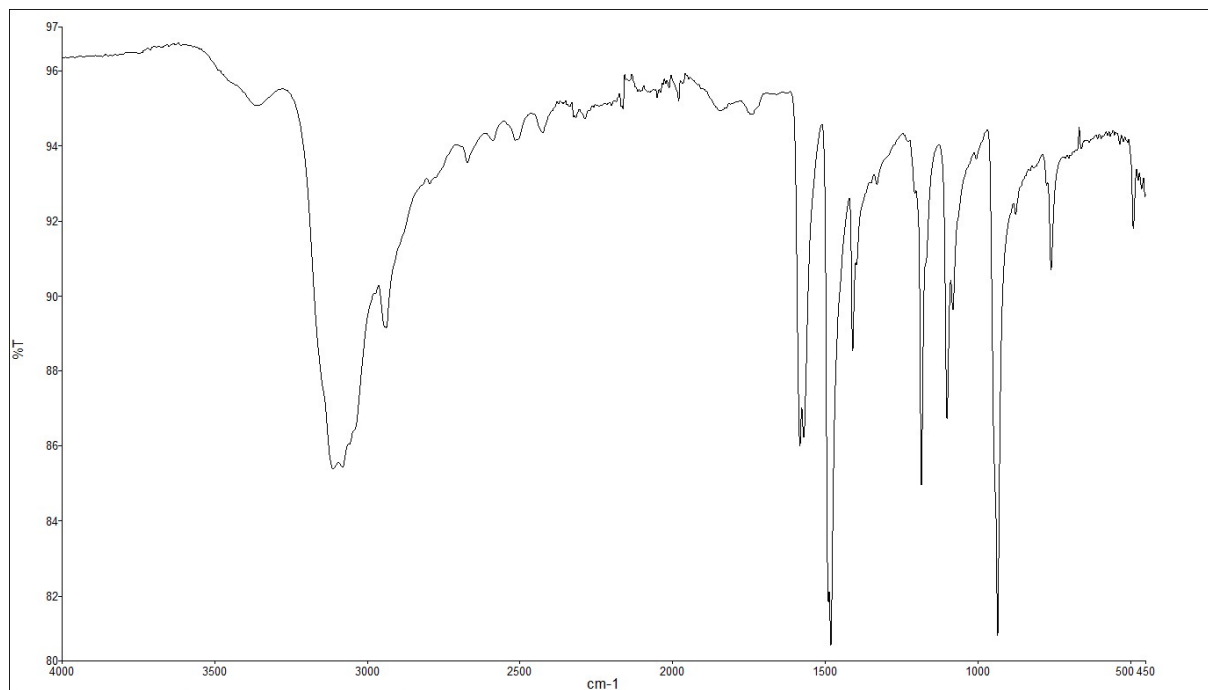
Slika D8. IR spektar $H_2(DPOH)[CuCl_4]$. Spoj je dobiven otopinskom sintezom uz acetonitril kao otapalo



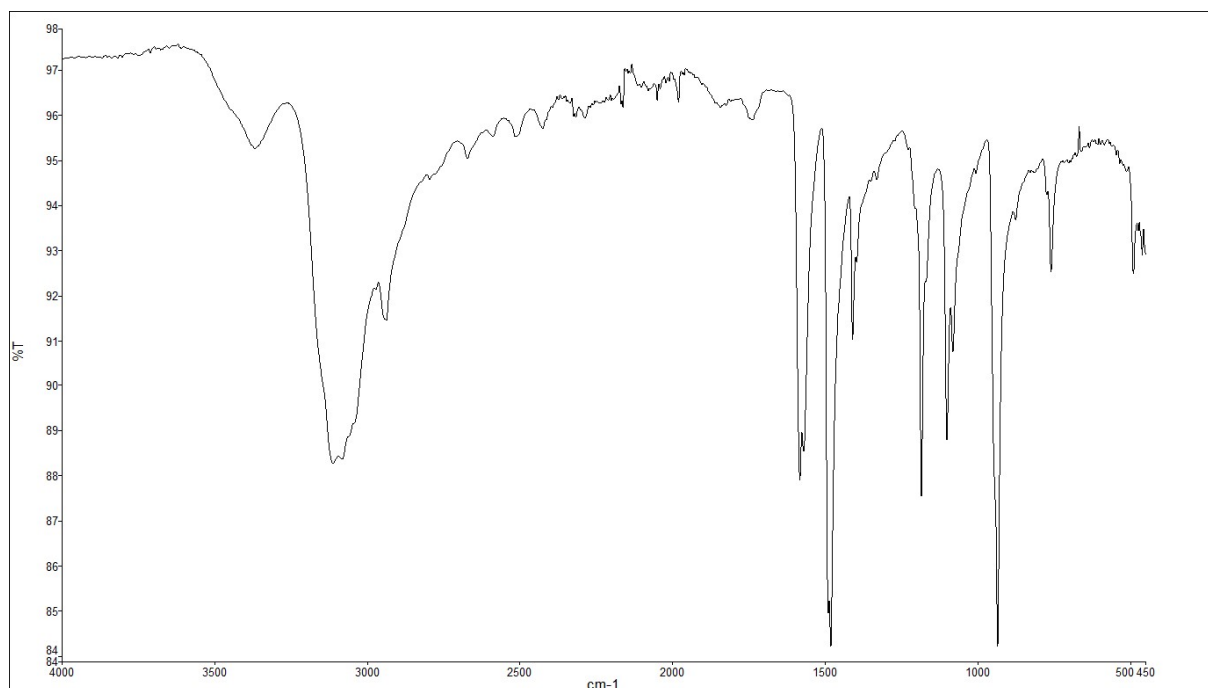
Slika D9. IR spektar $\text{H}_2(\text{DPOH})[\text{CuBr}_4]$. Spoj je dobiven otopinskom sintezom uz etanol kao otapalo



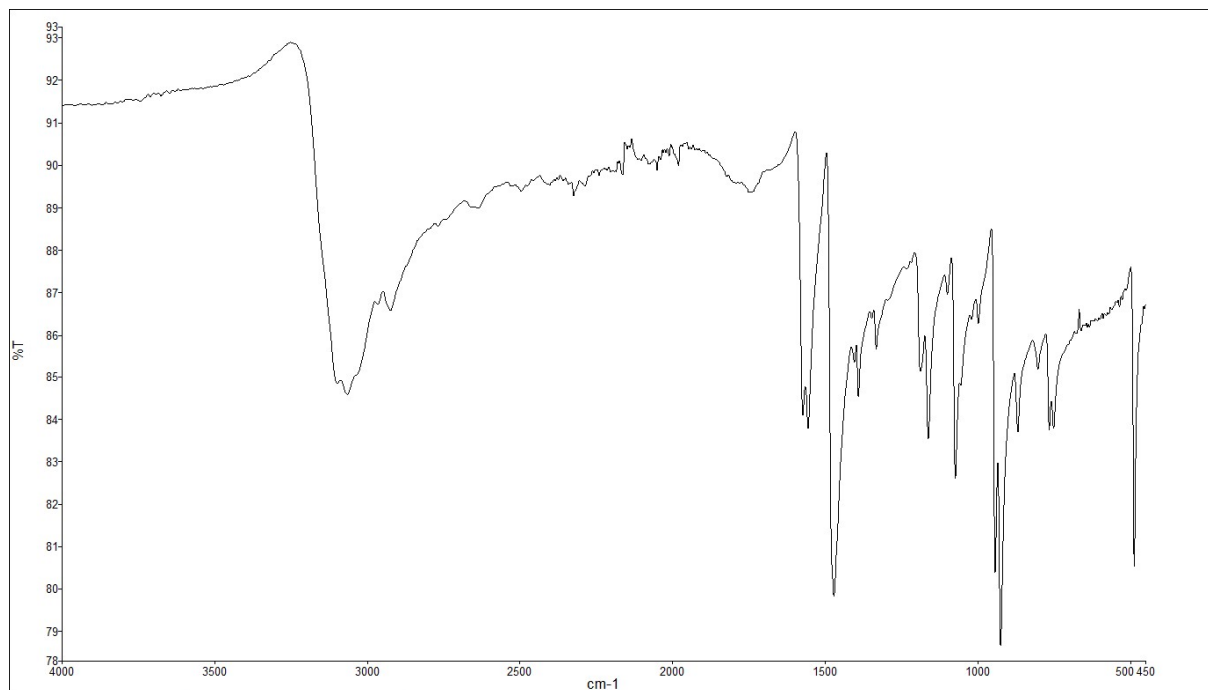
Slika D10. IR spektar $\text{H}_2(\text{DPOH})[\text{CuBr}_4]$. Spoj je dobiven otopinskom sintezom uz acetonitril kao otapalo



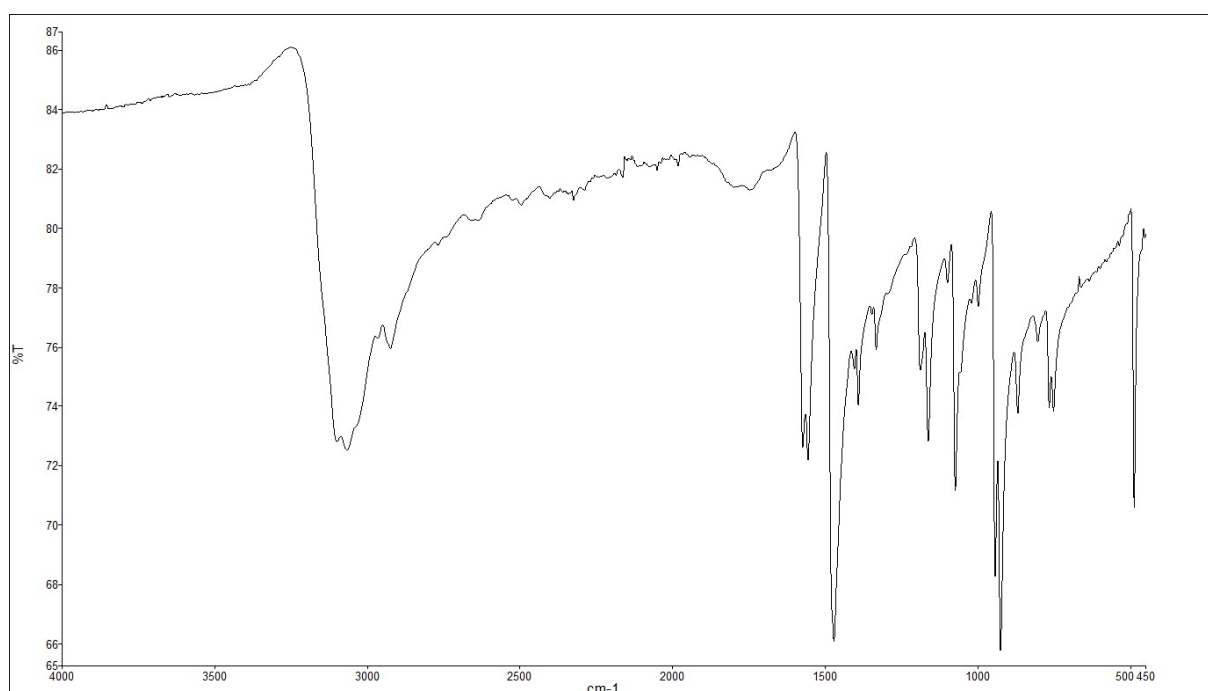
Slika D11. IR spektar $H_2(1,3-DAP)[CuCl_4]$. Spoj je dobiven otopinskom sintezom uz etanol kao otapalo



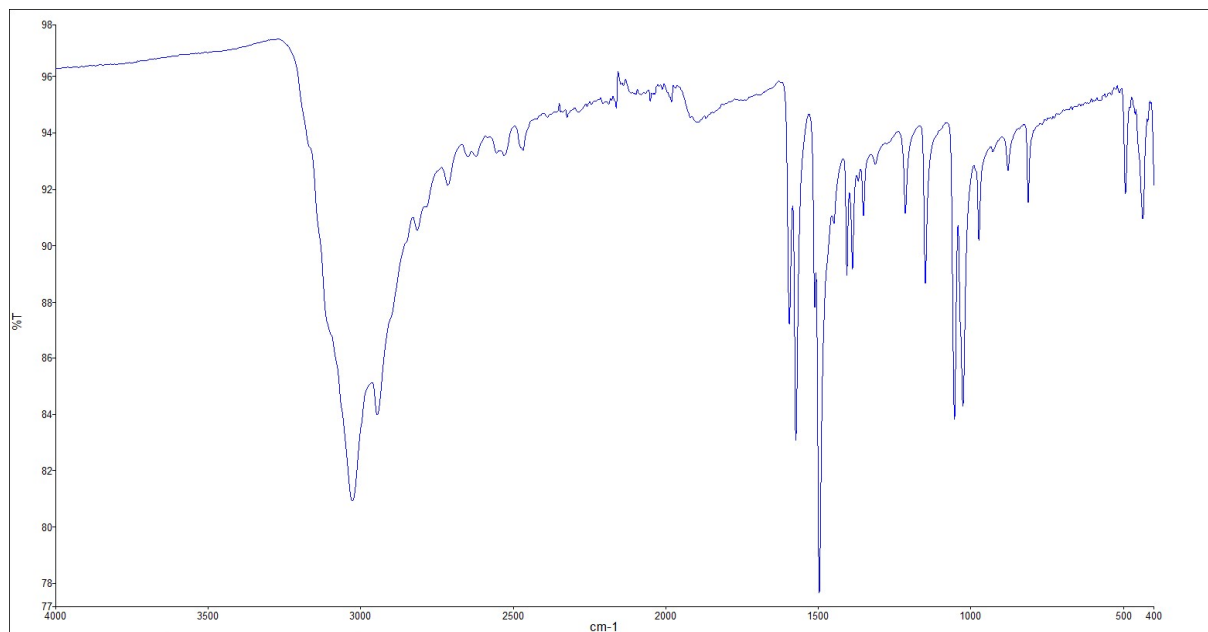
Slika D12. IR spektar $H_2(1,3-DAP)[CuCl_4]$. Spoj je dobiven otopinskom sintezom uz acetonitril kao otapalo



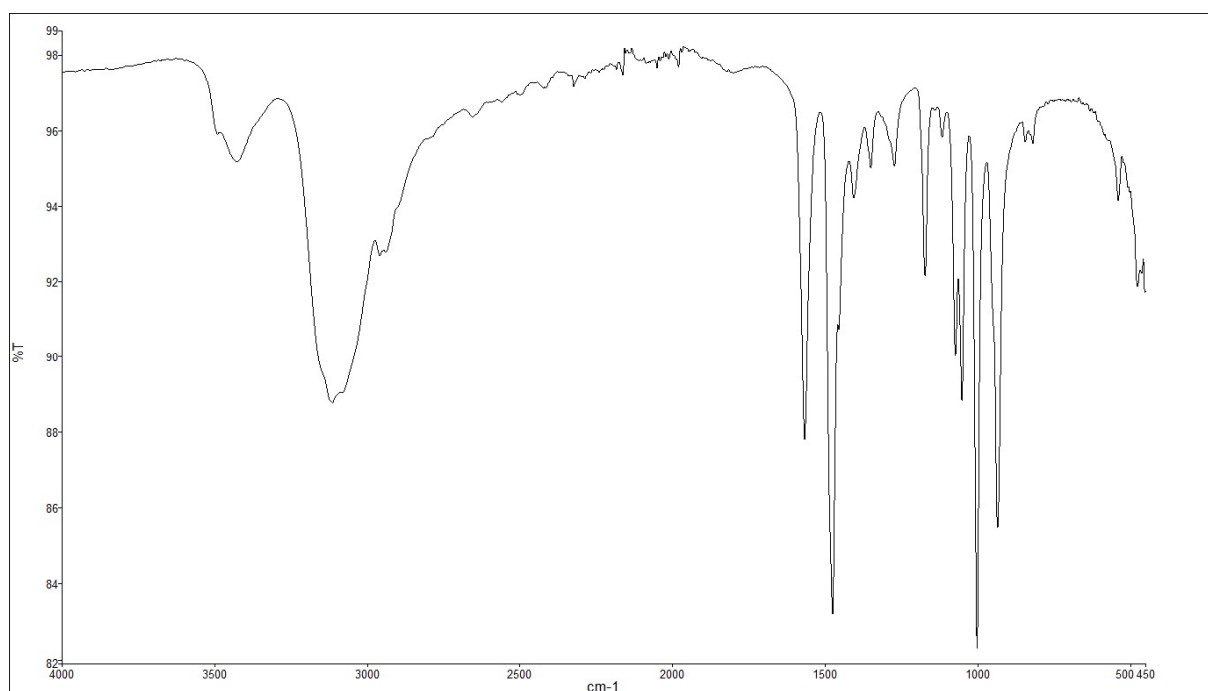
Slika D13. IR spektar $H_2(1,3-DAP)[CuBr_4]$. Spoj je dobiven otopinskom sintezom uz etanol kao otapalo



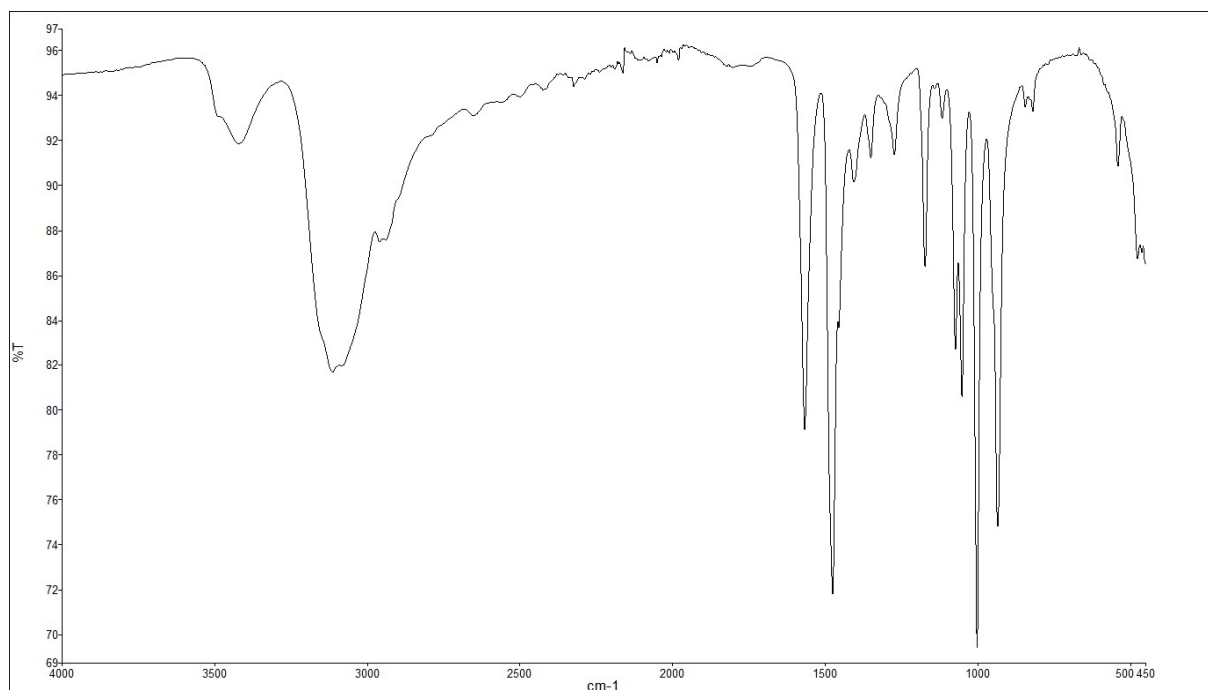
Slika D14. IR spektar $H_2(1,3-DAP)[CuBr_4]$. Spoj je dobiven otopinskom sintezom uz acetonitril kao otapalo



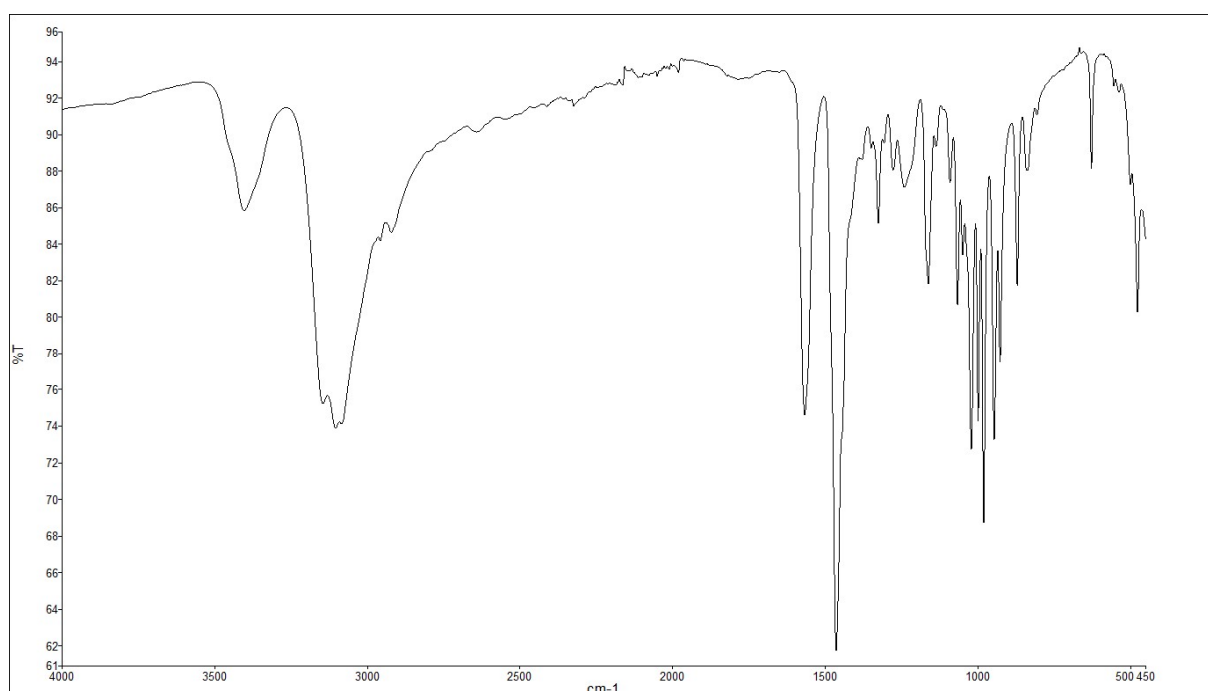
Slika D15. IR spektar $H_2(1,2-DAP)[CuCl_4]$. Spoj je dobiven otopinskom sintezom uz etanol kao otapalo



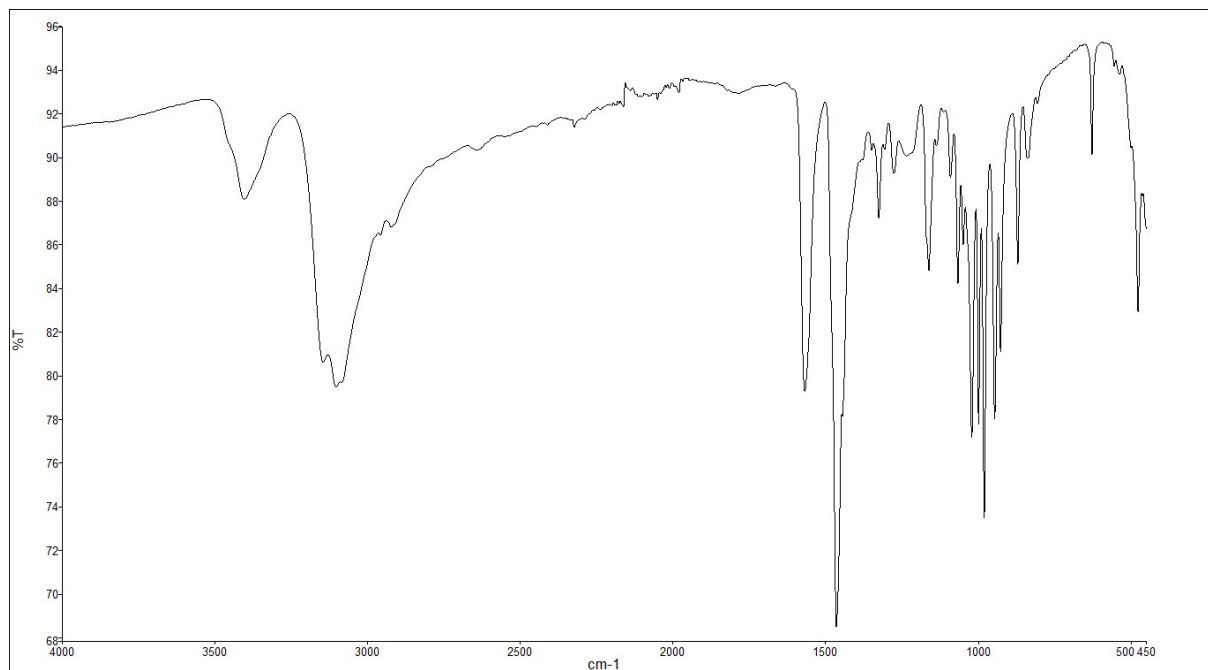
Slika D16. IR spektar $H_2(DPOH)[CuCl_4]$. Spoj je dobiven mehanokemijskom sintezom uz etanol kao tekućinu kojom je bilo potpomognuto mljevenje



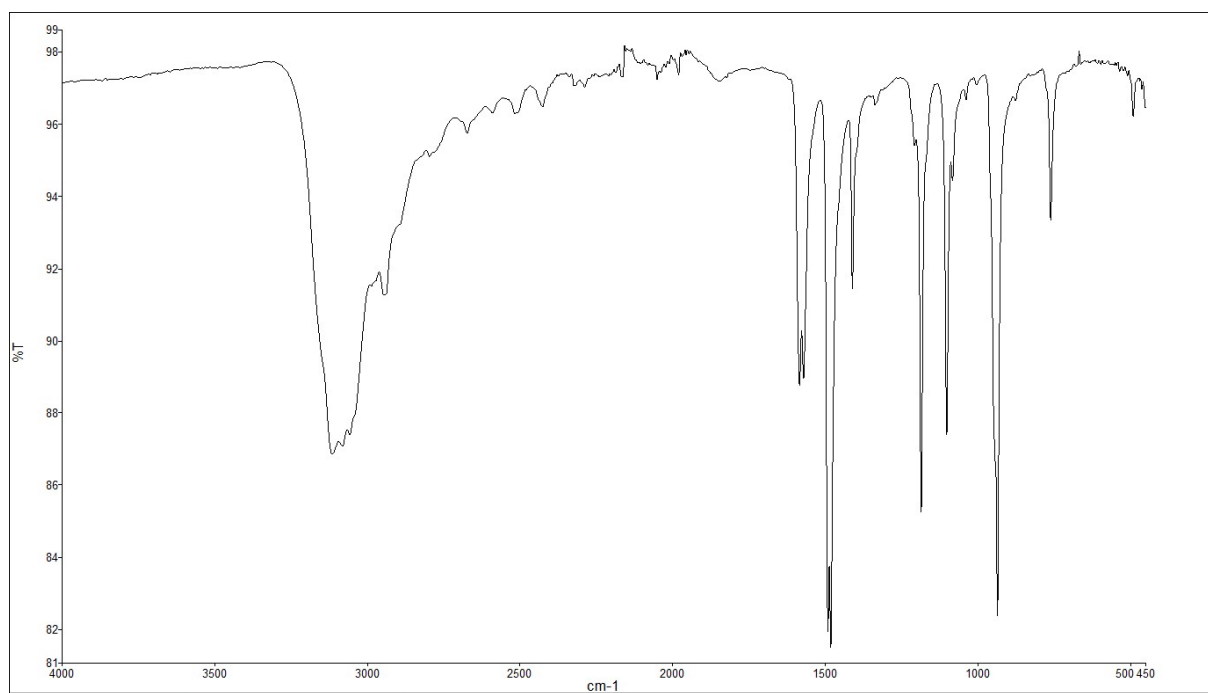
Slika D17. IR spektar $H_2(DPOH)[CuCl_4]$. Spoj je dobiven mehanokemijskom sintezom uz acetonitril kao tekućinu kojom je bilo potpomognuto mljevenje



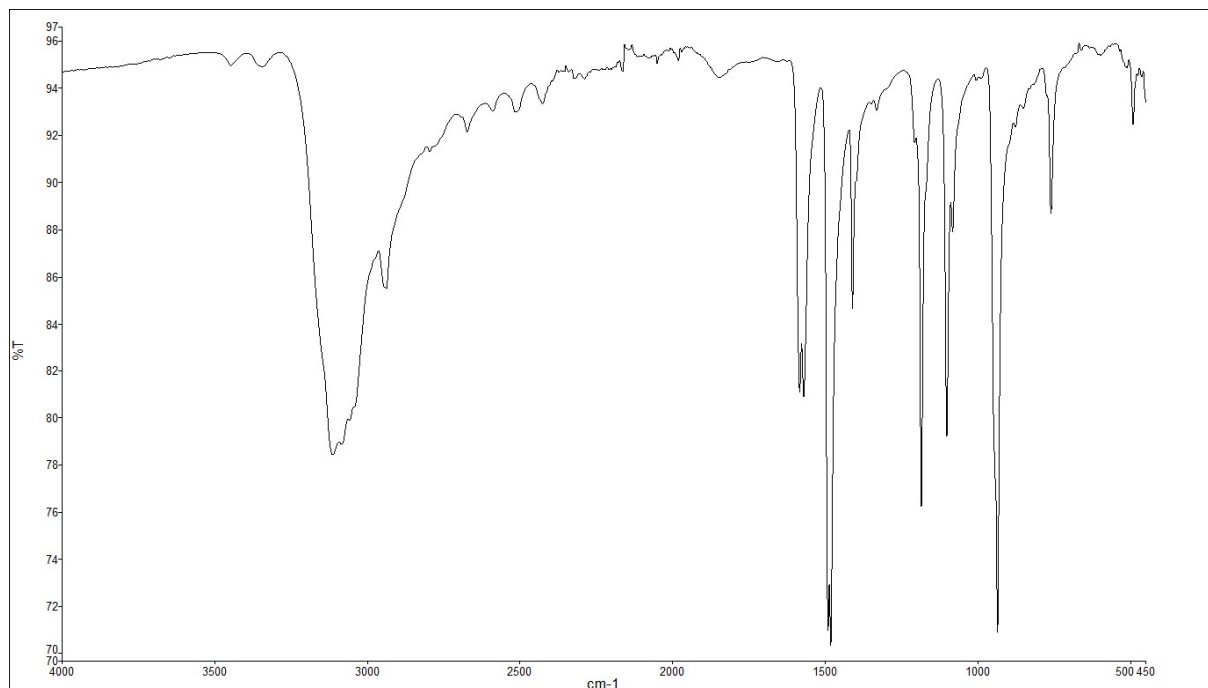
Slika D18. IR spektar $H_2(DPOH)[CuBr_4]$. Spoj je dobiven mehanokemijskom sintezom uz etanol kao tekućinu kojom je bilo potpomognuto mljevenje



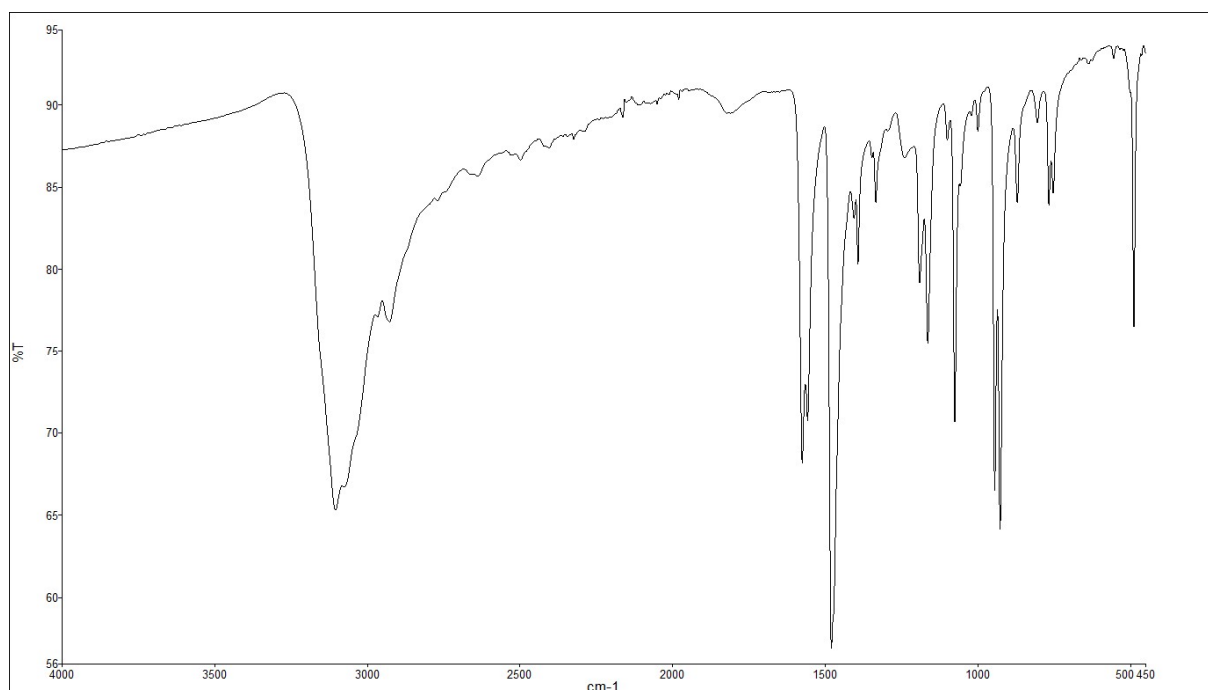
Slika D19. IR spektar $H_2(DPOH)[CuBr_4]$. Spoj je dobiven mehanokemijskom sintezom uz acetonitril kao tekućinu kojom je bilo potpomognuto mljevenje



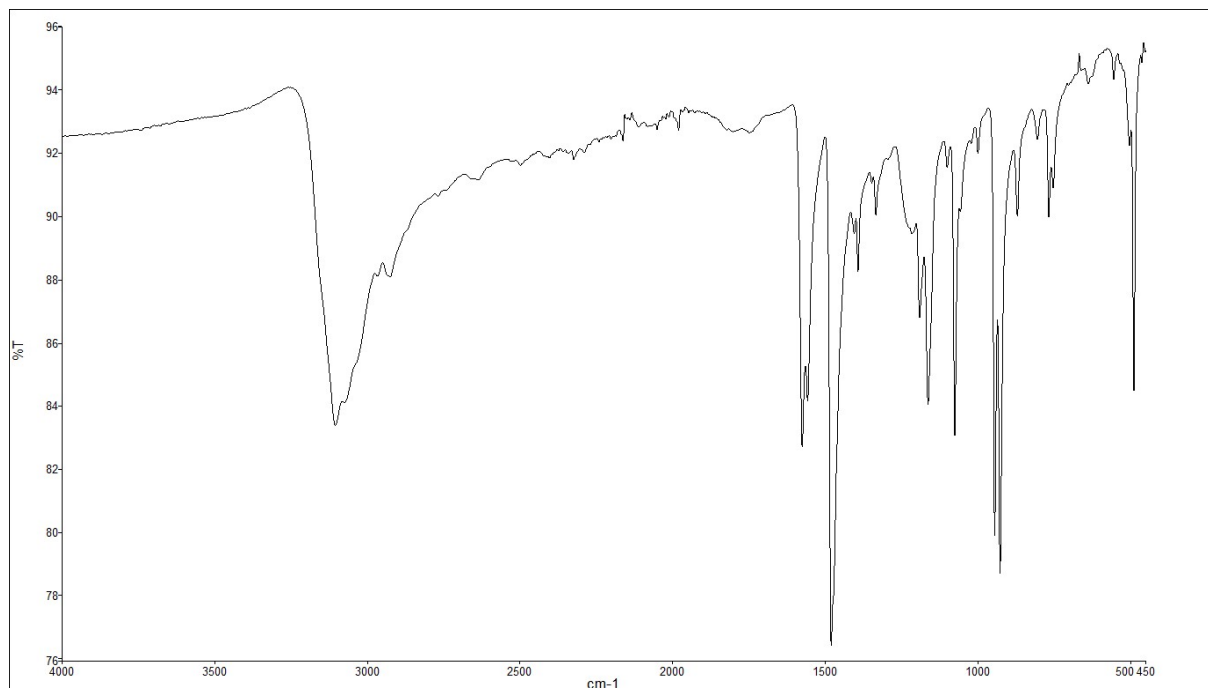
Slika D20. IR spektar $H_2(1,3-DAP)[CuCl_4]$. Spoj je dobiven mehanokemijskom sintezom uz etanol kao tekućinu kojom je bilo potpomognuto mljevenje



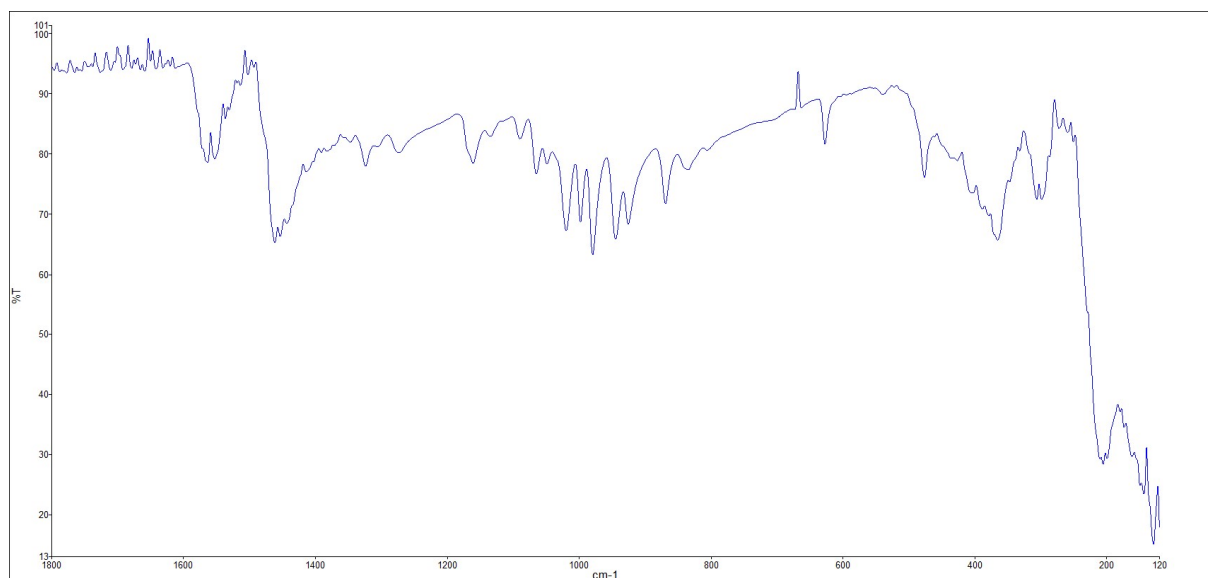
Slika D21. IR spektar $H_2(1,3-DAP)[CuCl_4]$. Spoj je dobiven mehanokemijskom sintezom uz acetonitril kao tekućinu kojom je bilo potpomognuto mljevenje



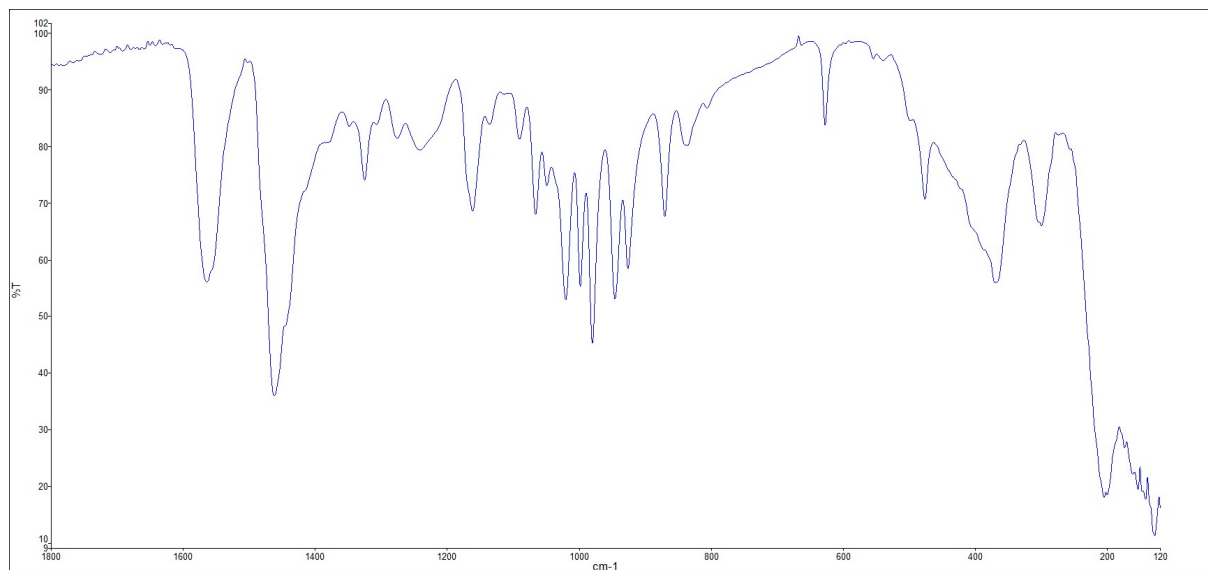
Slika D22. IR spektar $H_2(1,3-DAP)[CuBr_4]$. Spoj je dobiven mehanokemijskom sintezom uz etanol kao tekućinu kojom je bilo potpomognuto mljevenje



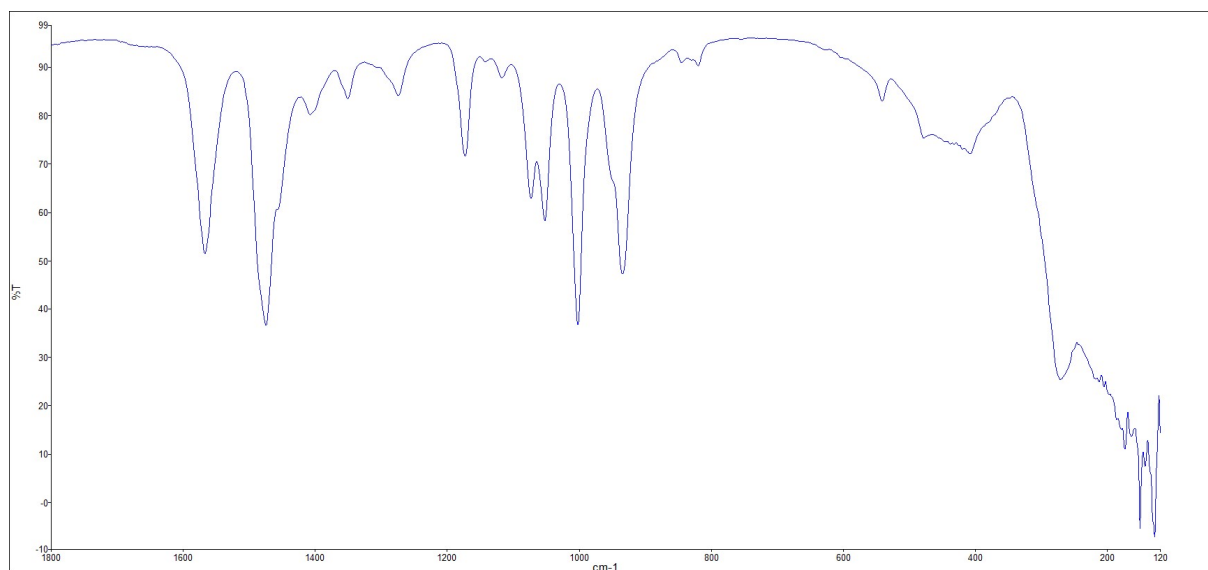
Slika D23. IR spektar $H_2(1,3-DAP)[CuBr_4]$. Spoj je dobiven mehanokemijskom sintezom uz acetonitril kao tekućinu kojom je bilo potpomognuto mljevenje



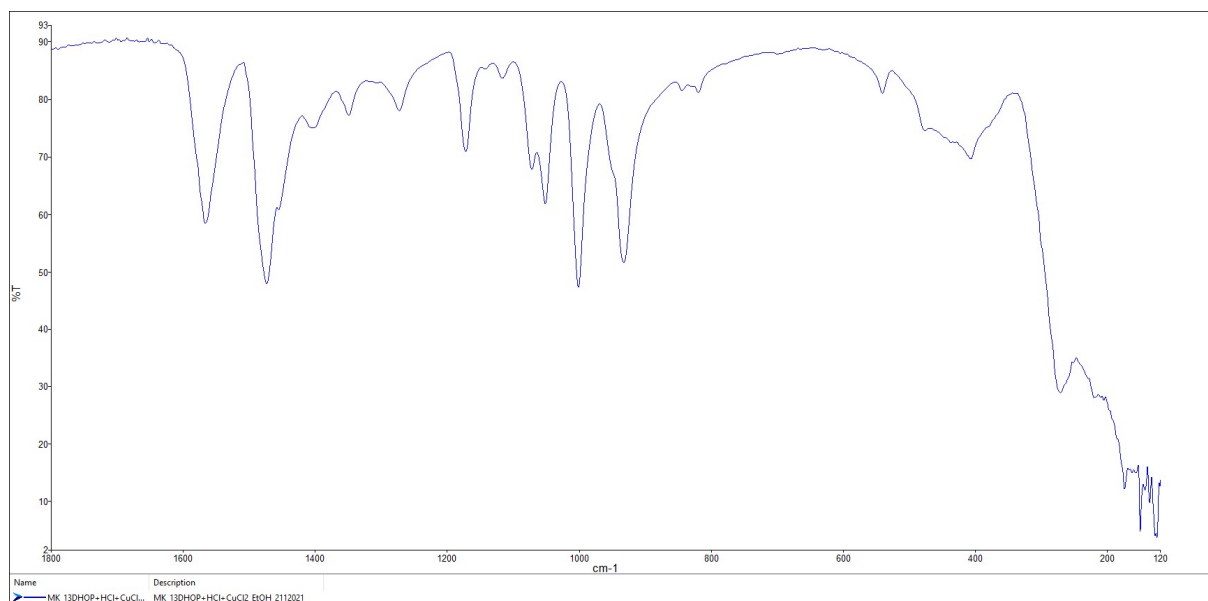
Slika D24. Far-IR spektar $H_2(DPOH)[CuBr_4]$. Spoj je dobiven otopinskom sintezom uz acetonitril kao otapalo



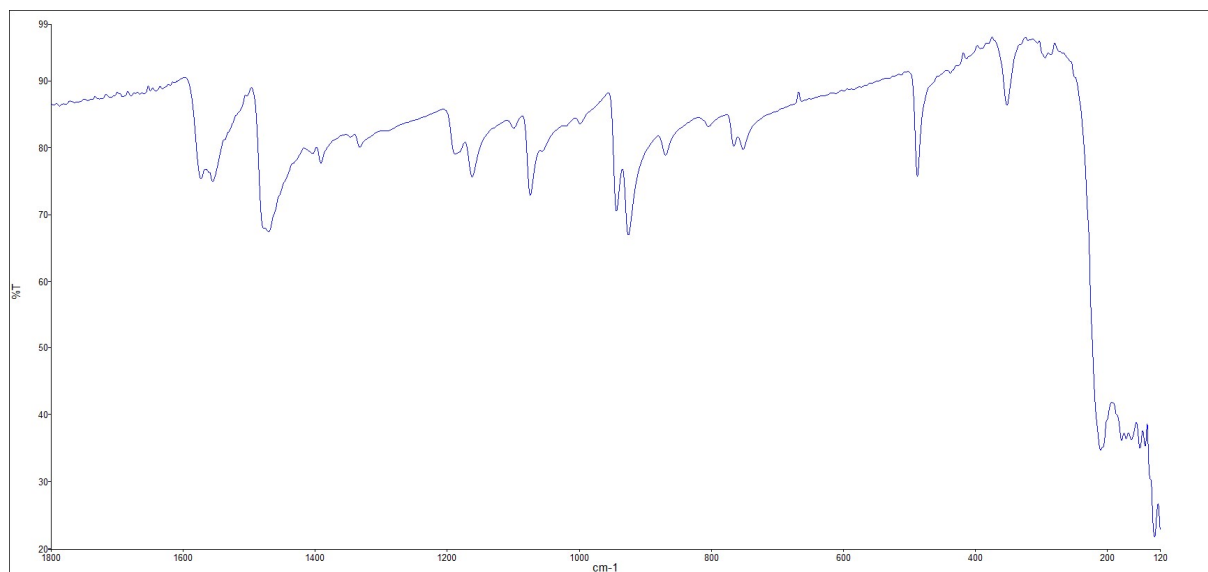
Slika D25. Far-IR spektar $\text{H}_2(\text{DPOH})[\text{CuBr}_4]$. Spoj je dobiven mehanokemijskom sintezom uz etanol kao tekućinu kojom je bilo potpomognuto mljevenje



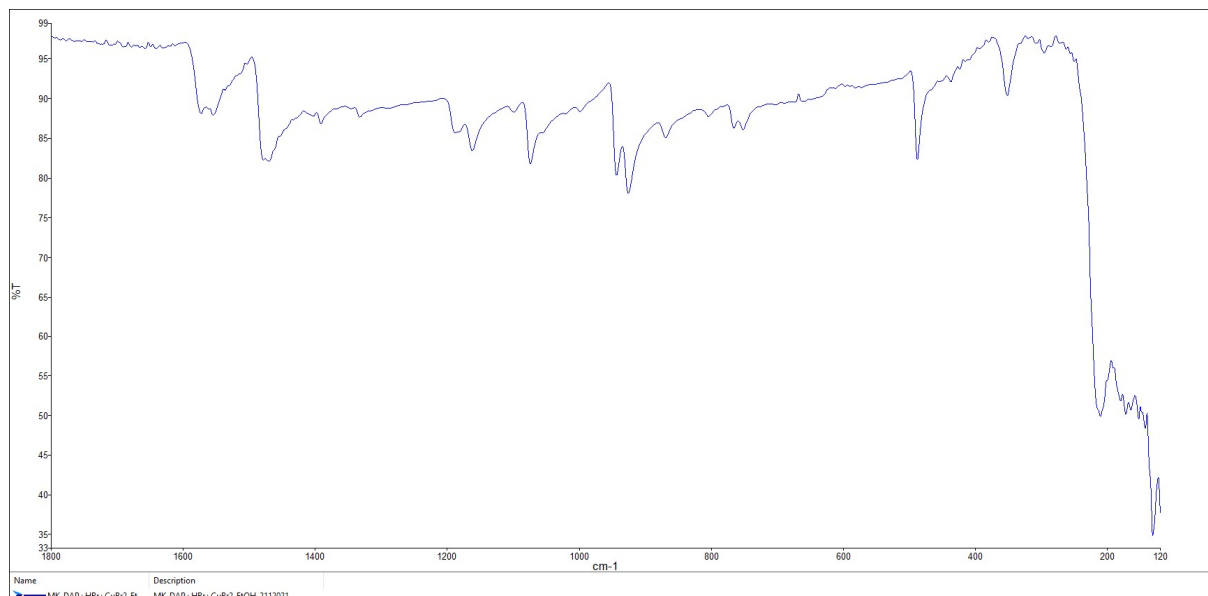
Slika D26. Far-IR spektar $\text{H}_2(\text{DPOH})[\text{CuCl}_4]$. Spoj je dobiven otopinskom sintezom uz acetonitril kao otapalo



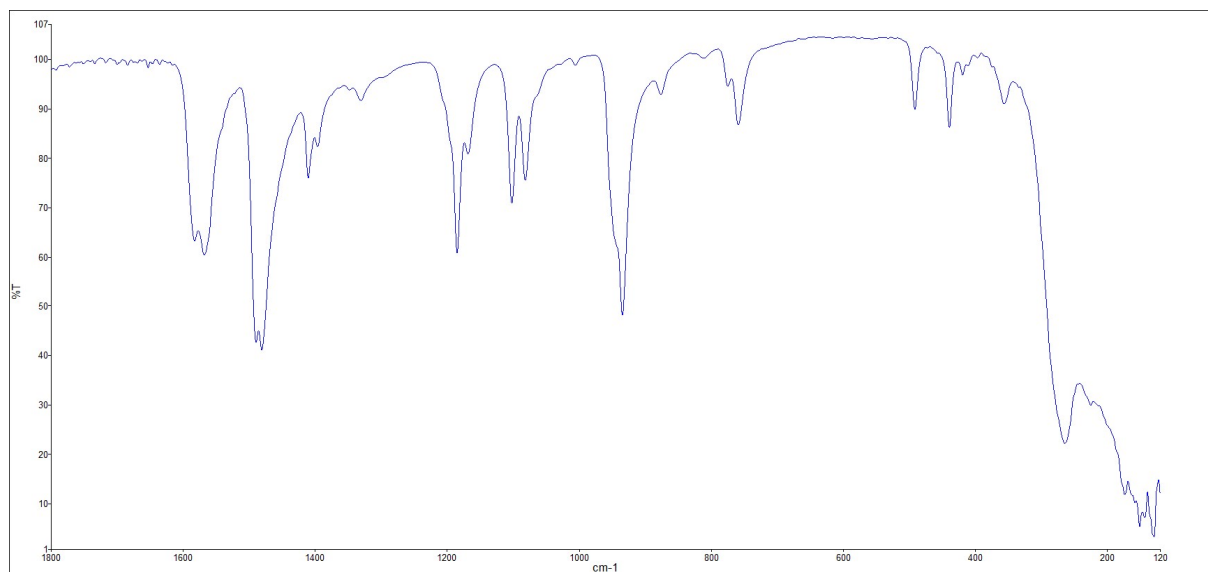
Slika D27. Far-IR spektar $H_2(DPOH)[CuCl_4]$. Spoj je dobiven otopinskom sintezom uz etanol kao otapalo



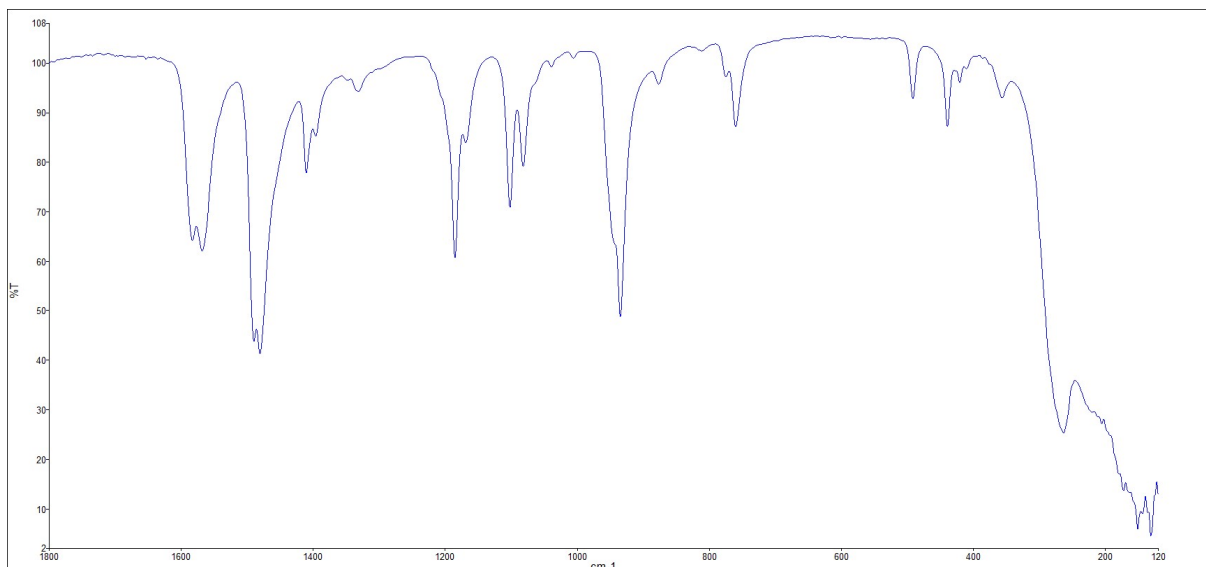
Slika D28. Far-IR spektar $H_2(1,3-DAP)[CuBr_4]$. Spoj je dobiven otopinskom sintezom uz acetonitril kao otapalo



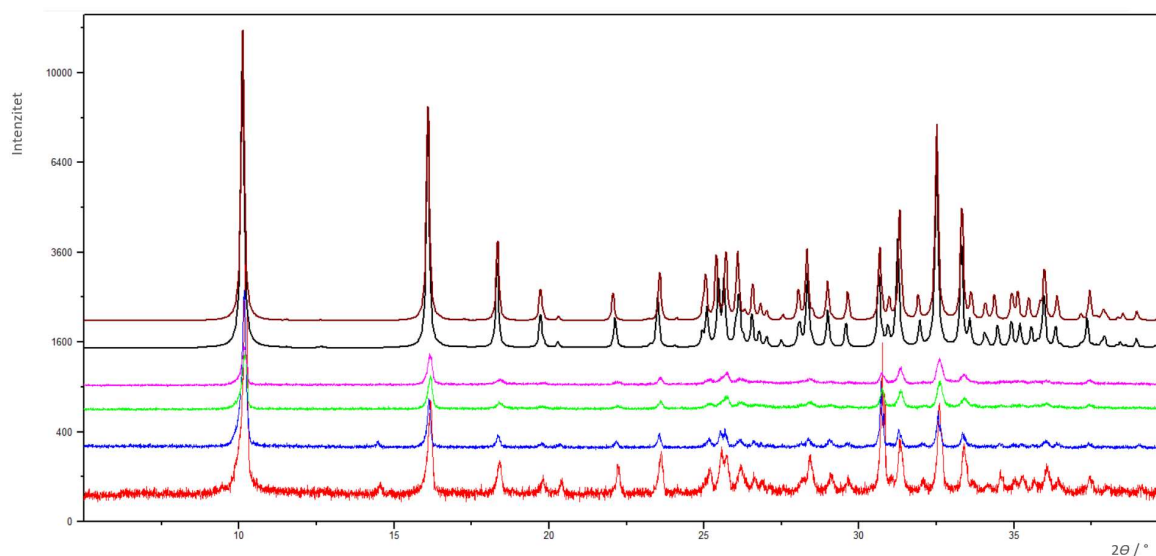
Slika D29. Far-IR spektar $H_2(1,3-DAP)[CuBr_4]$. Spoj je dobiven otopinskom sintezom uz etanol kao otapalo



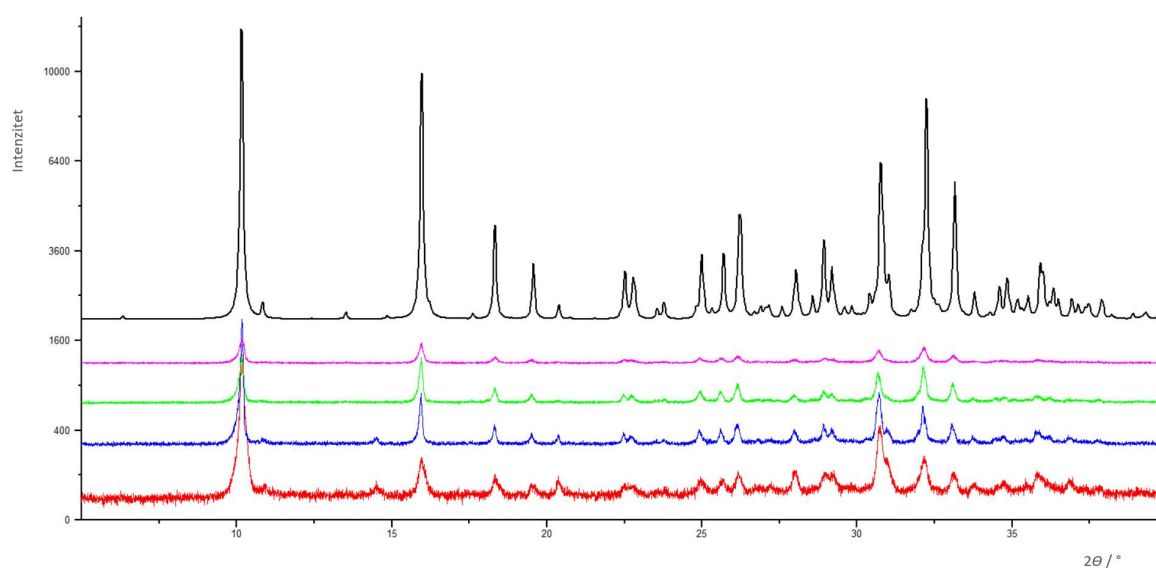
Slika D30. Far-IR spektar $H_2(1,3-DAP)[CuCl_4]$. Spoj je dobiven mehanokemijskom sintezom uz acetonitril kao tekućinu kojom je bilo potpomognuto mljevenje



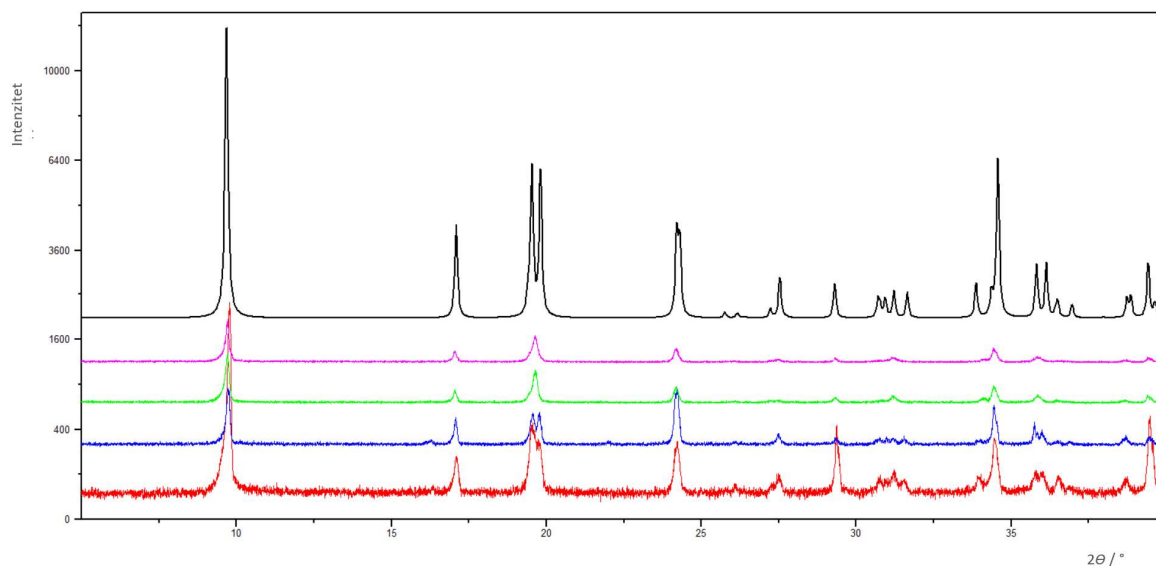
Slika D31. Far-IR spektar $\text{H}_2(1,3\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$. Spoj je dobiven mehanokemijskom sintezom uz etanol kao tekućinu kojom je bilo potpomognuto mljevenje



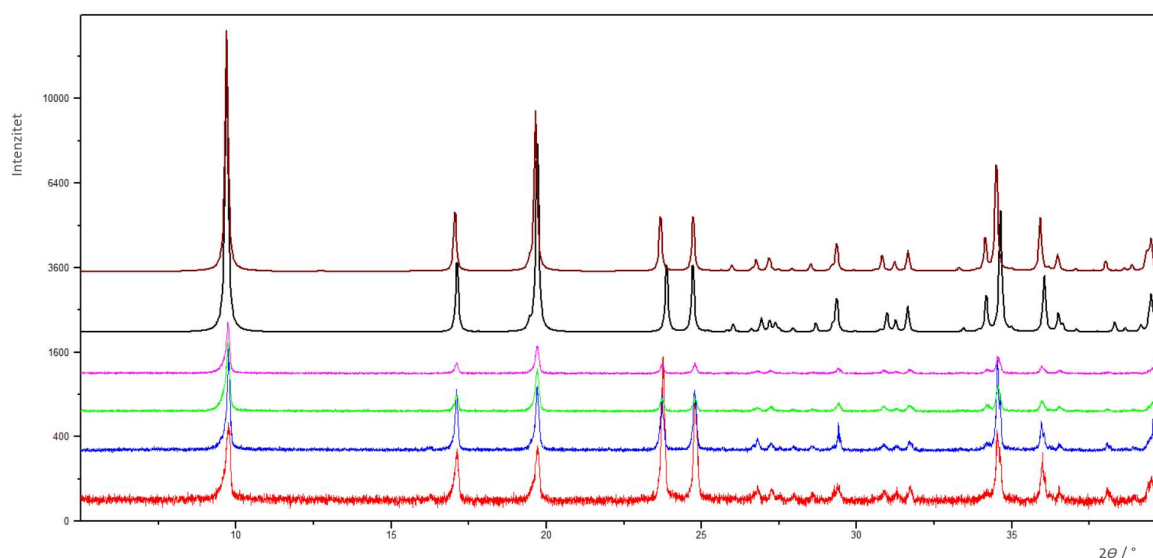
Slika D32. Difraktogrami praškastih uzoraka $\text{H}_2(1,3\text{-DAP})[\text{CuBr}_4]$. Crveni odnosno plavi difraktogram predstavlja uzorak $\text{H}_2(1,3\text{-DAP})[\text{CuBr}_4]$ dobiven otopinskom sintezom uz acetonitril odnosno etanol kao otapalo. Zeleni odnosno ljubičasti difraktogram predstavlja isti spoj dobiven mehanokemijskom sintezom koristeći etanol odnosno acetonitril kao tekućinu kojom je bilo potpomognuto mljevenje. Crni predstavlja izračunati difraktogram praha iz literaturno određene strukture spoja $\text{H}_2(1,3\text{-DAP})[\text{CuBr}_4]$, a smeđi predstavlja izračunati difraktogram praha iz strukture spoja $\text{H}_2(1,3\text{-DAP})[\text{CuBr}_4]$ koja je određena pri 260 K u okviru izrade ovog diplomskog rada



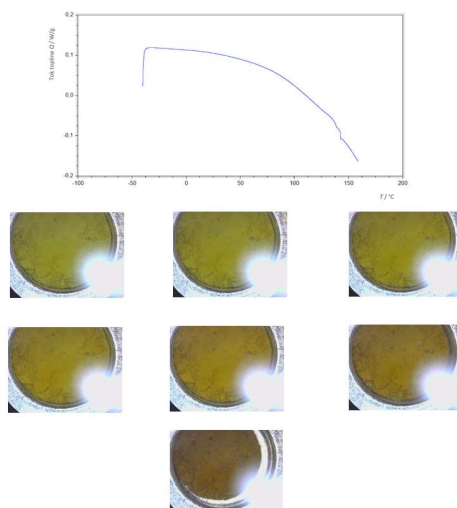
Slika D33. Difraktogrami praškastih uzoraka $H_2(DPOH)[CuBr_4]$. Crveni odnosno plavi difraktogram predstavlja uzorak $H_2(DPOH)[CuBr_4]$ dobiven otopinskom sintezom uz acetonitril odnosno etanol kao otapalo. Zeleni odnosno ljubičasti difraktogram predstavlja isti spoj dobiven mehanokemijskom sintezom koristeći acetonitril odnosno etanol kao tekućinu kojom je bilo potpomognuto mljevenje. Crni difraktogram predstavlja izračunati difraktogram praha iz strukture spoja $H_2(DPOH)[CuBr_4]$ koja je određena pri 170 K u okviru izrade ovog diplomskog rada



Slika D34. Difraktogrami praškastih uzoraka H₂(DPOH)[CuCl₄]. Crveni odnosno plavi difraktogram predstavlja uzorak H₂(DPOH)[CuCl₄] dobiven otopinskom sintezom uz acetonitril odnosno etanol kao otapalo. Zeleni odnosno ljubičasti difraktogram predstavlja isti spoj dobiven mehanokemijskom sintezom koristeći etanol odnosno acetonitril kao tekućinu kojom je bilo potpomognuto mljevenje. Crni difraktogram predstavlja izračunati difraktogram praha iz strukture spoja H₂(DPOH)[CuCl₄] koja je određena pri 170 K u okviru izrade ovog diplomskog rada

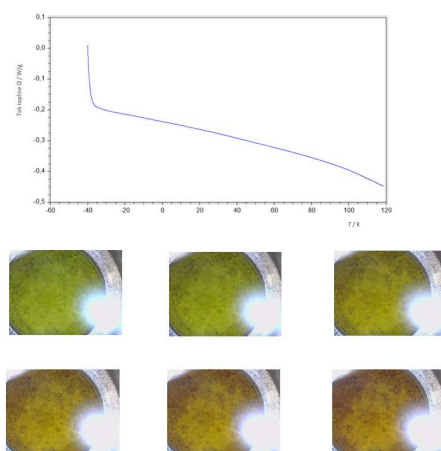


Slika D35. Difraktogrami praškastih uzoraka H₂(1,3-DAP)[CuCl₄]. Crveni odnosno plavi difraktogram predstavlja uzorak H₂(1,3-DAP)[CuCl₄] dobiven otopinskom sintezom uz acetonitril odnosno etanol kao otapalo. Zeleni odnosno ljubičasti difraktogram predstavlja isti spoj dobiven mehanokemijskom sintezom koristeći acetonitril odnosno etanol kao tekućinu kojom je bilo potpomognuto mljevenje. Crni predstavlja izračunati difraktogram praha iz literaturno određene strukture spoja H₂(1,3-DAP)[CuCl₄], a smeđi predstavlja izračunati difraktogram praha iz strukture spoja H₂(1,3-DAP)[CuCl₄] koja je određena pri 290 K u okviru izrade ovog diplomskog rada



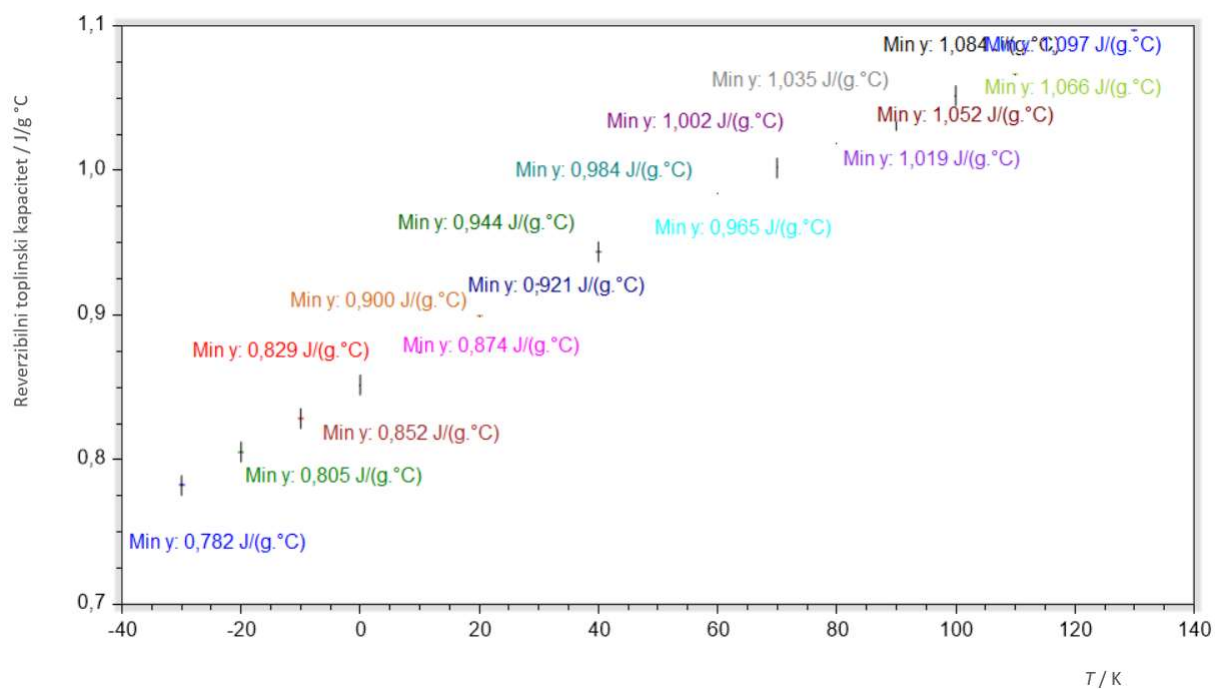
Slika D36. DSC krivulja spoja $H_2(DPOH)[CuCl_4]$. Ispod su prikazane fotografije istog spoja snimljene pri -39,58 $^{\circ}C$, 0,13 $^{\circ}C$, 40,15 $^{\circ}C$, 80,15 $^{\circ}C$, 120,14 $^{\circ}C$, 140,12 $^{\circ}C$, 158,43 $^{\circ}C$.

Temperature su navedene za fotografije slijeva nadesno i od gore prema dolje

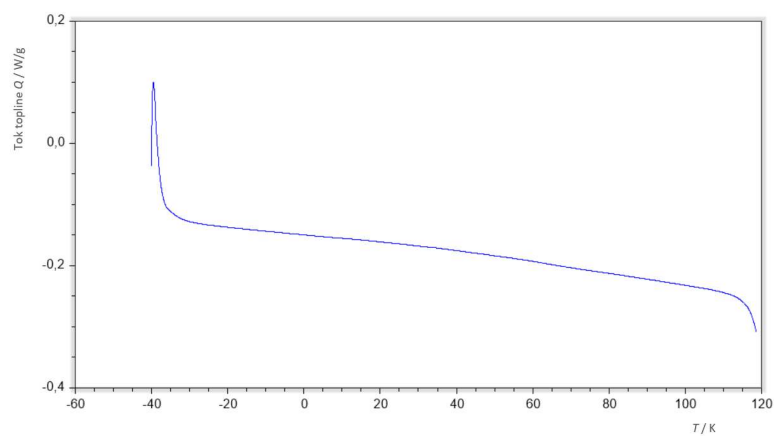


Slika D37. DSC krivulja spoja $H_2(1,3-DAP)[CuCl_4]$. Ispod su prikazane fotografije istog spoja snimljene pri -39,53 $^{\circ}C$, 0,13 $^{\circ}C$, 40,15 $^{\circ}C$, 80,15 $^{\circ}C$, 100,15 $^{\circ}C$, 118,47 $^{\circ}C$.

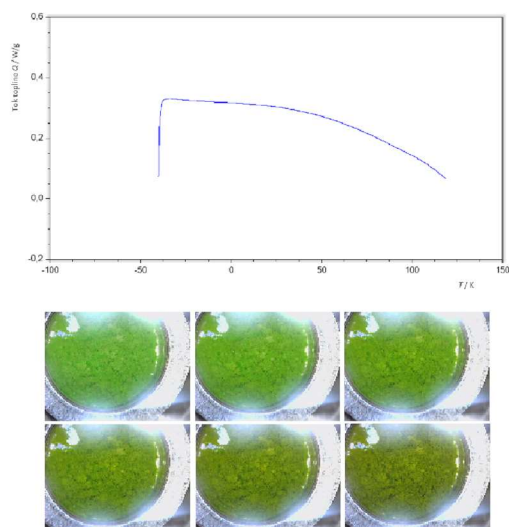
Temperature su navedene za fotografije slijeva nadesno i od gore prema dolje



Slika D38. Prikaz ovisnosti normaliziranog reverzibilnog toplinskog kapaciteta u ovisnosti o temperaturi za spoj $\text{H}_2(1,3\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$



Slika D39. DSC krivulja spoja $\text{H}_2(\text{DPOH})[\text{CuBr}_4]$



Slika D40. DSC krivulja spoja $\text{H}_2(1,2\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$. Ispod su prikazane fotografije istog spoja snimljene pri $-39,53\text{ }^\circ\text{C}$, $0,17\text{ }^\circ\text{C}$, $40,19\text{ }^\circ\text{C}$, $80,19\text{ }^\circ\text{C}$, $100,18\text{ }^\circ\text{C}$, $118,51\text{ }^\circ\text{C}$. Temperature su navedene za fotografije slijeva nadesno i od gore prema dolje

Tablica D1. Parametri strukture uzorka $\text{H}_2(\text{DPOH})[\text{CuCl}_4]$

T / K	170 ^a
Prostorna grupa	$I2/a$
$a / \text{Å}$	7,32330(17)
$b / \text{Å}$	7,35024(16)
$c / \text{Å}$	18,2825(5)
$\beta / ^\circ$	91,299(2)
$V / \text{Å}^3$	983,86(4)
$d(\text{Cu}-\text{Cu})_{\text{ip}} / \text{Å}$	5,1879(2)
$d(\text{Cu}-\text{Cu})_{\text{oop}} / \text{Å}$	9,1412(5)
$d(\text{N}-\text{N}) / \text{Å}$	4,934(4)
$\angle(3\text{C atoma}) / ^\circ$	117,3(2)
$\angle(\text{Cu}-\text{Cl}_{\text{ekv}}-\text{Cu}) / ^\circ$	169,3(3)
$d(\text{Cu}-\text{Cl}_{\text{ekv}})_{\text{s}} / \text{Å}$	2,2832(2)
$d(\text{Cu}-\text{Cl}_{\text{ekv}})_{\text{l}} / \text{Å}$	2,9281(3)

^a Podaci su prikupljeni pri 170 K. Ekspozicija je 0,1 sekundi pri niskim kutevima i 0,42 sekundi pri visokim kutevima. Za ne-vodikove atome je postavljeno anizotropno utočnjavanje, a za vodikove atome izotropno.

Tablica D2. Parametri strukture uzorka $H_2(DPOH)[CuBr_4]$

T / K	170 ^a
Prostorna grupa	$P2_1/c$
$a / \text{Å}$	17,5072(2)
$b / \text{Å}$	23,4205(4)
$c / \text{Å}$	7,93550(10)
$\beta / ^\circ$	95,8380(10)
$V / \text{Å}^3$	3236,90(8)
$d(\text{Cu}-\text{Cu})_{\text{ip}} / \text{Å}$	5,4119(8)
$d(\text{Cu}-\text{Cu})_{\text{oop}} / \text{Å}$	8,9283(2)
$d(\text{N}-\text{N}) / \text{Å}$	4,8617(9)
$\varphi(3\text{C atoma}) / ^\circ$	111,8(1)
$\varphi(\text{Cu}-\text{Br}_{\text{ekv}}-\text{Cu}) / ^\circ$	161,69(11)
$d(\text{Cu}-\text{Br}_{\text{ekv}})_s / \text{Å}$	2,4502(14)
$d(\text{Cu}-\text{Br}_{\text{ekv}})_l / \text{Å}$	3,116(1)

^a Podaci su prikupljeni pri 170 K. Ekspozicija je 0,12 sekundi pri niskim kutevima i 0,48 sekundi pri visokim kutevima. Za ne-vodikove atome je postavljeno anizotropno utočnjavanje, a za vodikove atome izotropno.

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Matej Kovač

Datum rođenja: 13. rujna 1994.

Mjesto rođenja: Grad Zagreb

Obrazovanje

2001.–2009. Osnovna škola [Osnovna škola Marija Jurić Zagorka, Grad Zagreb]

2009.–2013. Srednja škola [Prirodoslovno-matematička gimnazija: XIII. gimnazija, Grad Zagreb]

2013.–2018. Preddiplomski studij [Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Grad Zagreb]

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2014. Otvoreni dan kemijskog odsjeka na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu

2015. Otvoreni dan kemijskog odsjeka na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu

2016. Otvoreni dan kemijskog odsjeka na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu