

Cijano-kompleksi željeza i 4-imidazolin-2-tiona te njegovih biološki aktivnih derivata

Cvijanović, Danijela

Doctoral thesis / Disertacija

2015

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:429631>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-24**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Danijela Cvijanović

**CIJANO-KOMPLEKSI ŽELJEZA I 4-IMIDAZOLIN-2-
TIONA TE NJEGOVIH BIOLOŠKI AKTIVNIH
DERIVATA**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2015.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Danijela Cvijanović

**CYANO COMPLEXES OF IRON AND 4-IMIDAZOLINE-
2-THIONE, AND ITS BIOLOGICALLY ACTIVE
DERIVATIVES**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2015.



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Danijela Cvijanović

**CIJANO-KOMPLEKSI ŽELJEZA I 4-IMIDAZOLIN-2-
TIONA TE NJEGOVIH BIOLOŠKI AKTIVNIH
DERIVATA**

DOKTORSKI RAD

Mentor:
izv. prof. dr. sc. Blaženka Foretić

Zagreb, 2015.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Danijela Cvijanović

**CYANO COMPLEXES OF IRON AND 4-IMIDAZOLINE-
2-THIONE, AND ITS BIOLOGICALLY ACTIVE
DERIVATIVES**

DOCTORAL THESIS

Supervisor:
Dr. Blaženka Foretić, Assoc. Prof.

Zagreb, 2015.

Zahvaljujem

Mentorici izv. prof. dr. sc. Blaženki Foretić na prijedlogu teme istraživanja te diskusijama i savjetima tijekom izrade ovog rada.

Vladimiru Damjanoviću na mnogobrojnim raspravama, kontinuiranoj podršci i svim sugestijama vezanim uz rukopis.

Prof. dr. sc. Marini Cindrić i doc. dr. sc. Gordanu Horvatu na svim sugestijama i korisnim savjetima koji su unaprijedili rukopis.

Prof. dr. sc. Dubravki Matković-Čalogović na susretljivosti, određivanju strukture spojeva i sugestijama vezanim uz odgovarajuća poglavlja rukopisa.

Momiru Mališu i Josipu Požaru na korisnim diskusijama i podršci.

Dr. sc. Marinu Kosoviću na pomoći pri snimanju IR spektara.

Sunčici Roca, prof. na snimljenim NMR spektrima.

Dr. sc. Marini Ilakovac Kveder i Dejana Carić, dipl. ing. na snimljenim EPR spektrima.

Dr. sc. Miri Ristić na snimljenim Mössbauerovim spektrima.

Dr. sc. Snježani Kazazić na snimljenim spektrima masa.

Izv. prof. dr. sc. Mirti Rubčić na provedenoj termogravimetrijskoj analizi.

Mr. sc. Štefci Podolski i Ivi Sanji Beer Romac, dipl. ing. na provedenim elementnim analizama.

Svim kolegama sa Zavoda za kemiju i biokemiju na razumijevanju i podršci.

Neizmjereno sam zahvalna mami, tati, seki i Mislavu na ljubavi, podršci i razumijevanju.

Sadržaj

SAŽETAK.....	VIII
ABSTRACT	IX
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	4
2.1. Imidazolin-2-tioni.....	4
2.1.1. Struktura.....	6
2.1.2. Kiselo-bazna svojstva.....	8
2.1.3. Spektroskopska svojstva.....	9
2.1.4. Kemijska svojstva.....	11
2.1.5. Koordinacijska kemija	13
2.2. Pentacijano(ligand)ferat(II/III)-kompleksi.....	15
2.2.1. Cijanidni ion	16
2.2.2. Akvapentacijanoferat(II/III)-kompleks.....	17
2.2.3. Izolacija soli pentacijano(ligand)ferat(II/III)-kompleksa	21
2.2.4. Spektroskopska svojstva pentacijano(ligand)ferat(II/III)-kompleksa	24
2.2.5. Mehanizam reakcija izmjene pentacijano(ligand)ferat(II/III)-kompleksa	35
§ 3. MATERIJALI I METODE.....	41
3.1. Instrumenti	41
3.2. Priprava otopina i reakcijskih smjesa.....	43
3.3. Sinteza i identifikacija natrijevog aminpentacijanoferata(II) heksahidrata	44
3.4. Sinteza i identifikacija N-metilpirazinijevog jodida	45
3.5. Izolacija i identifikacija soli pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa.....	47
3.5.1. Pokušaji izolacije kompleksa $[Fe^{II}(CN)_5(meimtH)]^{3-}$	47
3.5.2. Pokušaj izolacije kompleksa $[Fe^{II}(CN)_5(meimtR)]^{3-}$	49
3.5.3. Pokušaji izolacije kompleksa $[Fe^{II}(CN)_5(tu)]^{3-}$	49
3.6. Izolacija i identifikacija soli pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksa	51
3.6.1. Pokušaj izolacije kompleksa $[Fe^{III}(CN)_5(meimtR)]^{2-}$	51
3.6.2. Pokušaji izolacije kompleksa $[Fe^{III}(CN)_5(meimtH)]^{2-}$	52
3.6.3. Izolacija i identifikacija $[Fe^{III}(CN)_5(tu)]^{2-}$	53
3.7. Konstanta ravnoteže reakcije nastajanja pentacijano(ligand)ferat(II/III)-kompleksa	55
3.8. Interpretacija kinetičkih rezultata	57
3.8.1. Brzina hidrolize etil-3-metil-2-sulfanilidenimidazol-1-karboksilata	57

3.8.2. Brzina nastajanja pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa	61
3.8.3. Brzina disocijacije pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa	63
3.8.4. Određivanje entalpije i entropije aktivacije reakcije nastajanja i reakcije disocijacije pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa	67
3.8.5. Spektrofotometrijsko određivanje mjerene konstante brzine reakcije pseudoprvog reda.....	68
3.8.6. Brzina nastajanja pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksa	71
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	76
4.1. Imidazolin-2-tioni.....	76
4.1.1. Spektroskopska karakterizacija.....	76
4.1.2. Hidroliza etil-3-metil-2-sulfanilidenimidazol-1-karboksilata	80
4.2. Pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(II)-kompleksi.....	81
4.2.1. Spektroskopska karakterizacija.....	81
4.2.2. Konstanta ravnoteže nastajanja	85
4.2.3. Kinetika nastajanja	87
4.2.4. Kinetika disocijacije.....	89
4.2.5. Entalpija i entropija aktivacije reakcije nastajanja i reakcije disocijacije.....	92
4.3. Pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(III)-kompleksi	95
4.3.1. Spektroskopska karakterizacija.....	95
4.3.2. Konstanta ravnoteže nastajanja	99
4.3.3. Kinetika nastajanja i disocijacije pentacijano(meimtH)ferat(III)-kompleksa	101
4.4. Hidroliza meimtR koordiniranog na željezo(II/III).....	107
4.5. Karakterizacija pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa u čvrstom stanju	109
4.6. Karakterizacija pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksa u čvrstom stanju.....	118
4.6.1. Karakterizacija $\text{Na}(\text{PPh}_4)[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	118
4.6.2. Struktura i karakterizacija $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimH})] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	120
4.6.3. Struktura i karakterizacija $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]$	126
4.7. Nastajanje 1-metilimidazola iz 1-metil-4-imidazolin-2-tiona	134
§ 5. ZAKLJUČAK	140
§ 6. LITERATURNI IZVORI.....	142
§ 7. DODATAK	X
§ 8. ŽIVOTOPIS	XXVII



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

CIJANO-KOMPLEKSI ŽELJEZA I 4-IMIDAZOLIN-2-TIONA TE NJEGOVIH BIOLOŠKI AKTIVNIH DERIVATA

Danijela Cvijanović

Sveučilište u Zagrebu, Medicinski fakultet, Zavod za kemiju i biokemiju, Šalata 3, Zagreb

Primjenom spektroskopskih metoda utvrđeno je kako 4-imidazolin-2-tion i njegovi biološki aktivni derivati (1-metil-4-imidazolin-2-tion i etil-3-metil-2-sulfanilidenimidazol-1-karboksilat), kao i tiourea, reakcijom s akvapentacijanoferatom(II/III) daju odgovarajući mononuklearni pentacijano(ligand)ferat(II/III)-kompleks. Reakcija nastajanja pojedinog pentacijano(imidazolin-2-tion)ferata(II) odvija se mehanizmom direktne izmjene vode ulaznim ligandom za razliku od reakcije nastajanja pentacijano(imidazolin-2-tion)ferata(III) za koju je potvrđen složeniji mehanizam u kojem akvapentacijanoferat(II) ima ulogu katalizatora. Za reakciju nastajanja kako pentacijano(imidazolin-2-tion)ferata(II) tako i pentacijano(imidazolin-2-tion)ferata(III) određeni su konstanta ravnoteže i kinetički parametri. Kinetički parametri su određeni i za reakciju disocijacije pentacijano(imidazolin-2-tion)ferata(II). Pentacijano(imidazolin-2-tion)ferati(III) su se pokazali značajno stabilnijima i inertnijima od analognih kompleksa željeza(II). Na temelju spektroskopskih i kinetičkih parametara utvrđeno je kako se odabrani imidazolin-2-tioni na pentacijanoferat(II/III) vežu preko atoma sumpora. Imidazolin-2-tioni se mogu smatrati slabim π -akceptorskim i jakim π -donorskim ligandima. Kristalna i molekulska struktura određena je za sol pentacijano(tiourea)ferata(III). Radi se o prvoj poznatoj strukturi pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksa u kojem ligand nije vezan preko atoma dušika.

(151 + XXIX stranica, 50 slika, 20 tablica, 238 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: imidazolin-2-tioni/ kinetika/ kristalna i molekulska struktura/ pentacijano(ligand)ferati(II/III)/ spektroskopija/ tiourea

Mentor: izv. prof. dr. sc. Blaženka Foretić

Rad prihvaćen: 4. studenog 2015.

Ocjenitelji: prof. dr. sc. Marina Cindrić
izv. prof. dr. sc. Blaženka Foretić
doc. dr. sc. Gordan Horvat



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

CYANO COMPLEXES OF IRON AND 4-IMIDAZOLINE-2-THIONE, AND ITS BIOLOGICALLY ACTIVE DERIVATIVES

Danijela Cvijanović

University of Zagreb, School of Medicine, Department of Chemistry and Biochemistry, Šalata 3, Zagreb

It has been established, using spectroscopic methods, that 4-imidazoline-2-thione and its biologically active derivatives (1-methyl-4-imidazoline-2-thione and ethyl 3-methyl-2-sulfanylidene-imidazole-1-carboxylate), as well as thiourea, in a reaction with aquapentacyanoferrate(II/III) give the corresponding mononuclear pentacyano(ligand)ferrate(II/III) complex. The formation of pentacyano(imidazoline-2-thione)ferrate(II) is a simple ligand substitution reaction as opposed to the formation of pentacyano(imidazoline-2-thione)ferrate(III), whose more complex mechanism has been confirmed to include aquapentacyanoferrate(II) as a catalyst. Equilibrium constant and kinetic parameters for the formation of both pentacyano(imidazoline-2-thione)ferrate(II) and pentacyano(imidazoline-2-thione)ferrate(III) complexes have been determined. Kinetic parameters for the dissociation of pentacyano(imidazoline-2-thione)ferrate(II) complexes have also been determined. Pentacyano(imidazoline-2-thione)ferrate(III) complexes have been shown to be significantly more stable and inert than analogous complexes of iron(II). On the basis of spectroscopic and kinetic parameters it has been concluded that selected imidazoline-2-thiones coordinate pentacyanoferrate(II/III) through a sulfur atom. Imidazoline-2-thiones can be considered weak π -acceptor and strong π -donor ligands. Crystal and molecular structure of pentacyano(thiourea)ferrate(III) salt has been determined. It is the first reported structure of a pentacyano(ligand)ferrate(III) complex in which the ligand is not bound through the nitrogen atom.

(151 + XXIX pages, 50 figures, 20 tables, 238 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: crystal and molecular structure/ imidazoline-2-thiones/ kinetics/ pentacyano(ligand)ferrate(II/III) complexes/ spectroscopy/ thiourea/

Supervisor: Dr. Blaženka Foretić, Associate Professor

Thesis accepted: 4th November 2015

Reviewers: Dr. Marina Cindrić, Professor
Dr. Blaženka Foretić, Associate Professor
Dr. Gordan Horvat, Assistant Professor

§ 1. UVOD

Krajem 19. stoljeća sintetizirani su prvi heterociklički tioamidi koji pripadaju skupini imidazolin-2-tiona (4-imidazolin-2-tion i njegovi derivati te benzimidazolin-2-tion) te su od tada predmetom brojnih istraživanja. Značajna je primjena imidazolin-2-tiona u medicini i industriji. Već se 1949. godine 1-metil-4-imidazolin-2-tion pokazao izuzetno učinkovitim lijekom za hipertireozu, a primjenu u medicini dobili su i drugi derivati 4-imidazolin-2-tiona koji se, osim u liječenju poremećaja rada štitnjače, koriste kao inhibitori dopamin β -hidroksilaze, diuretici, protuupalni lijekovi, ali i u druge svrhe. Nedugo zatim započela je uporaba benzimidazolin-2-tiona i njegovih derivata u industriji, uglavnom kao ubrzivača i antioksidansa u procesu vulkanizacije gume te inhibitora korozije metala i legura. I posljednjih su godina imidazolin-2-tioni predmetom istraživanja usmjerenih prema otkriću novih lijekova te inhibiciji procesa korozije materijala. Derivati benzimidazolin-2-tiona koriste se u poljoprivredi kao insekticidi, fungicidi i herbicidi. Imidazolin-2-tioni su važni i kao polazni spojevi u sintezi imidazola i njegovih derivata te različitih kondenziranih heterocikličkih spojeva.

Koordinacijska je kemija heterocikličkih tioamida, kao značajne skupine *N,S*-donornih liganada, dobro istražena zbog važnosti njihovih kompleksnih spojeva u biološkim sustavima. Izraženi interes za heterocikličke tioamide posljedica je raznolikosti u načinu koordinacije na metalne centre. Priređeni su i karakterizirani brojni mono- i polinuklearni, homo- i heteroleptički kompleksni spojevi različitih prijelaznih metala koji sadrže heterocikličke tioamide. Pojedini se kompleksi primjenjuju u različitim biokemijskim procesima te se između ostalog koriste kao antibakterijska, antimikrobna i antifungalna sredstva. Iako je koordinacijska kemija imidazolin-2-tiona bogata, opisano je svega nekoliko njihovih kompleksnih spojeva željeza.

Akvapentacijanoferat(II/III)-kompleks je, kao strukturni model biološki značajnih oktaedarski koordiniranih iona željeza prisutnih u hemoproteinima (hemoglobin, citokromi, peroksidaze), pogodan za istraživanje reaktivnosti i, u slučaju ambidentatnih, načina koordinacije liganada. Koristan je i za proučavanje redoks-procesa u kojima sudjeluju metaloproteini. U reakciji akvapentacijanoferat(II/III)-kompleksa i odabranog liganda dolazi do izmjene koordinirane vode ligandom čime nastaje odgovarajući

pentacijano(ligand)ferat(II/III)-kompleks. Pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksi su predmetom sustavnih istraživanja 50-ak godina tijekom kojih je ustanovljen mehanizam već spomenute reakcije njihova nastajanja, ali i njihove disocijacije. Karakterizacija različitih pentacijano(ligand)ferata(II), u kojima su ligandi različiti C-, N-, O-, P- i S-donori, u otopini i čvrstom stanju pokazala je kako njihova spektroskopska svojstva, kinetički i termodinamički parametri ovise o kemijskoj prirodi liganda koordiniranog na pentacijanoferat(II). Na temelju karakterizacije njihovih kompleksa, moguće je usporediti ligande prema σ -donorskim i π -akceptorskim veznim svojstvima. Može se istaknuti kako je broj priređenih i karakteriziranih pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksa znatno manji od onog pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa te kako su među njima malobrojni oni koji sadrže ligand koordiniran na željezov(II/III) ion preko atoma sumpora.

U okviru ovog rada kao ligandi su upotrijebljeni 4-imidazolin-2-tion (imtH_2) i njegovi biološki aktivni derivati, 1-metil-4-imidazolin-2-tion (meimtH) i etil-3-metil-2-sulfanilidenimidazol-1-karboksilat (meimtR) te tiourea. Cilj rada bio je istražiti reakcije odabranih imidazolin-2-tiona s akvapentacijanoferat(II/III)-kompleksom, utvrditi način koordinacije na željezo i karakterizirati odabrane imidazolin-2-tione kao i komplekse u otopini i čvrstom stanju. Na temelju literaturnih izvora bilo je pretpostavljeno da pojedini imidazolin-2-tion u reakciji s akvapentacijanoferatom(II/III) daje odgovarajući mononuklearni pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(II/III)-kompleks u kojem je koordinacija imidazolin-2-tionskog liganda ostvarena preko atoma sumpora.

U prvom je dijelu istraživanja napravljena spektroskopska karakterizacija (IR, UV/Vis i NMR) odabranih i komercijalno dostupnih imidazolin-2-tiona koja je potvrdila kako su 4-imidazolin-2-tion i njegov 1-metilni derivat u otopini prisutni kao tionski tautomeri. Spektrofotometrijski je određena konstanta brzine bazne hidrolize meimtR .

U drugom su dijelu istraživanja priređeni pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(II)- i pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(III)-kompleksi u otopini te su karakterizirani spektroskopskim metodama. Spektrofotometrijski je određena konstanta ravnoteže za reakciju nastajanja pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(II)-kompleksa iz akvapentacijanoferata(II) i pojedinog imidazolin-2-tiona, dok je vrijednost konstante ravnoteže za reakciju nastajanja pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(III)-kompleksa iz akvapentacijanoferata(III) i pojedinog imidazolin-2-tiona bilo moguće samo procijeniti. Spektrofotometrijskim su praćenjem brzine nastajanja, odnosno disocijacije pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(II)-kompleksa određene

odgovarajuće konstante brzine i aktivacijski parametri. Pokazalo se kako nastajanje pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(III)-kompleksa iz akvapentacijanoferata(III) i pojedinog imidazolin-2-tiona nije jednostavna supstitucijska reakcija već se odvija složenim mehanizmom u kojem akvapentacijanoferat(II) djeluje kao katalizator. Opaženo je kako ni disocijacija pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(III)-kompleksa nije jednostavna reakcija. Između ostalog, istražena je i kinetika bazne hidrolize meimtR koordiniranog na pentacijanoferat(II/III). Utvrđeno je kako se nakon koordinacije na pentacijanoferat(II/III) brzina bazne hidrolize meimtR značajno ne promijeni.

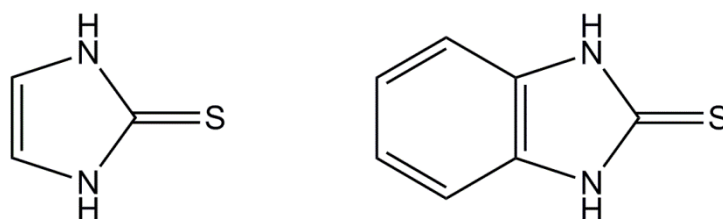
U trećem su dijelu istraživanja uspješno priređeni kristali tetrafenilfosfonijeve soli pentacijano(tiourea)ferat(III)-kompleksa. Difrakcijom rentgenskih zraka na monokristalu određena je kristalna i molekulska struktura $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)]$. Radi se o prvoj poznatoj strukturi mononuklearnog pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksa koji ne sadrži ligand koordiniran preko atoma dušika. U nekoliko su navrata prilikom različitih pokušaja izolacije pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(III)-kompleksa u čvrstom stanju dobiveni kristali tetrafenilfosfonijeve soli pentacijano(1-metilimidazol)ferat(III)-kompleksa. Rentgenskom strukturnom analizom ustanovljena je kristalna i molekulska struktura $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimH})] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$. Obje su izolirane krutine okarakterizirane elementnom analizom, spektrometrijom masa, IR i UV/Vis spektroskopijom. Termalnom analizom i ^{57}Fe -Mössbauerovom spektroskopijom okarakterizirana je krutina koja sadrži kompleks s tiouream. U čvrstom su stanju izolirani i okarakterizirani i pojedini pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksi. Na temelju rezultata IR, UV/Vis i ^{57}Fe -Mössbauerove spektroskopije ustanovljeno je kako se radi o dimetalnim cijano-kompleksima.

Na temelju rezultata drugog i trećeg dijela istraživanja utvrđen je način koordinacije odabranih imidazolin-2-tiona na pentacijanoferat(II/III).

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Imidazolin-2-tioni

Imidazolin-2-tioni su predmetom istraživanja od kraja 19. stoljeća kada su sintetizirani prvi spojevi iz ove skupine (Marckwald je sintetizirao 4-imidazolin-2-tion i njegove derivate, a Lellman benzimidazolin-2-tion; slika 1). Već je 1927. godine započela primjena imidazolin-2-tiona u medicini, kada je za liječenje tuberkuloze korištena sol 4-karboksibenzimidazolin-2-tiona, a u industriji je 1960-ih godina započela uporaba benzimidazolin-2-tiona i njegovih derivata, uglavnom kao ubrzivača i antioksidansa u procesu vulkanizacije gume te inhibitora korozije metala i legura.^{1,2} Benzimidazolin-2-tion i njegovi *N*-supstituirani derivati pokazali su se učinkovitim u procesu dobivanja bakra i cinka iz njihovih minerala. Benzimidazolin-2-tion se upotrebljava i kao analitički reagens za kvantitativno određivanje različitih elemenata, a njegovi se derivati upotrebljavaju u poljoprivredi kao insekticidi, fungicidi i herbicidi. Godine 1949. 1-metil-4-imidazolin-2-tion se pokazao izuzetno učinkovitim lijekom za hipertireozu kod ljudi.³ Derivati 4-imidazolin-2-tiona najveću primjenu imaju upravo u medicini: za liječenje poremećaja rada štitnjače, kao inhibitori dopamin β -hidroksilaze, kao diuretici, kao protuupalni lijekovi i u druge svrhe. Između ostalog, imidazolin-2-tioni su dobri polazni spojevi za sintezu imidazola i njegovih derivata, ali i različitih kondenziranih heterocikličkih spojeva te se koriste i kao katalizatori.^{1,4,5}

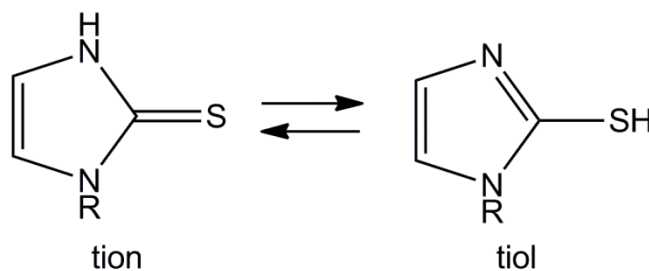


Slika 1. Strukturne formule 4-imidazolin-2-tiona i benzimidazolin-2-tiona.

I tijekom posljednjih se godina intenzivno istražuje utjecaj različitih imidazolin-2-tiona na proces korozije materijala i mehanizam njihove adsorpcije na metale i legure⁶⁻¹⁰, ali i mehanizam djelovanja imidazolin-2-tiona u svrhu priprave lijekova za hipertireozu s manje nuspojava.¹¹ Heterocikličkim tioamidima se učinkovito liječi hipertireoza, patološko stanje

uzrokovano prekomjernom biosintezom tiroidnih hormona. Najčešće korišteni lijekovi su propiltiouracil (6-propil-2-sulfanilpirimidin-4-on), karbimazol (etil-3-metil-2-sulfanilidenimidazol-1-karboksilat, prolijek metimazola) i metimazol (1-metil-4-imidazolin-2-tion) koji, kompetirajući tirozinskim ostacima tiroperoksidaze za aktiviranim oblicima joda, inhibiraju sintezu prekursora (jodotirozina i dijodotirozina) tiroidnih hormona trijodotironina i tiroksina, odnosno vezanje aktiviranog joda na tirozinske ostatke tiroglobulina (proteina koji je prekursor tiroidnih hormona) koje katalizira tiroperoksidaza (enzim koji sadrži hem).¹¹⁻¹³ Značajan je interes za proučavanje adukata heterocikličkih tioamida s jodom s ciljem razjašnjavanja mehanizma vezanja joda, ali i razvoja novih antitireoidnih lijekova. Naime, u otapalima male polarnosti heterociklički tioamidi poput 1-metil-4-imidazolin-2-tiona s jodom stvaraju adukte prijenosom naboja. Nastajanje je takvog adukta, u kojem heterociklički tioamid djeluje kao σ -donor, a jod kao σ -akceptor, popraćeno pojavom intenzivne vrpce u UV/Vis spektru koja je posljedica elektronskog prijelaza prijenosom naboja. Ustanovljena je korelacija između konstante nastajanja adukta heterocikličkog tioamida i joda s antitireoidnom aktivnosti *in vivo*.^{14,15} Usto, proučavaju se i π -adukti koji nastaju prijenosom jednog elektrona između heterocikličkog tioamida kao π -donora i tetracijanoetilen kao π -akceptora.^{14,16} Osim spomenutih molekulskih adukata, reakcijom heterocikličkog tioamida i joda, ovisno o njihovom molarnom omjeru i drugim uvjetima, mogu nastati različiti oksidacijski produkti heterocikličkog tioamida poput disulfida, ali i jodonijeve soli.^{11,15,17}

Imidazolin-2-tioni, koji imaju barem jedan vodikov atom vezan na egzociklički atom sumpora ili endociklički atom dušika mogu postojati u dvije tautomerne forme, tj. kao tion i tiol tautomeri (slika 2). Ponekad se za tionski tautomer imidazolin-2-tiona koristi naziv tioamid, a za tiolni tautomer naziv tioimid. Tion-tiol tautomerija je i posljednjih godina predmetom kako eksperimentalnih tako i teorijskih istraživanja.¹⁸

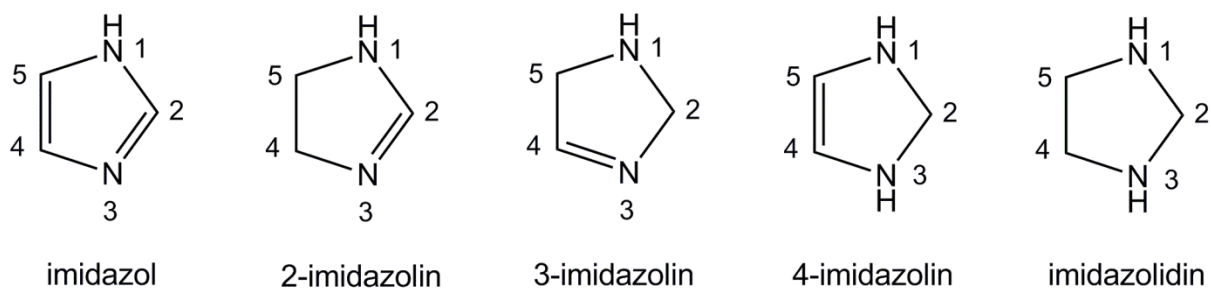


Slika 2. Tautomerni oblici imidazolin-2-tiona.

Na primjeru 4-imidazolin-2-tiona i benzimidazolin-2-tiona te njihovih derivata istražena je tion-tiol tautomerija imidazolin-2-tiona. Na temelju njihovih strukturnih karakteristika utvrđenih rentgenskom strukturnom analizom, izmjerenih električnih dipolnih momenata, kiselo-baznih svojstava te parametara dobivenih IR, UV/Vis i NMR (^1H , ^{13}C i ^{15}N) spektroskopijom potvrđeno je kako molekule imidazolin-2-tiona u čvrstom stanju i otopini postoje kao tionski tautomer. Na temelju kvantno-kemijskog računalnog istraživanja tautomerije 4-imidazolin-2-tiona zaključeno je kako je tion dominantni tautomer u vodenoj otopini te je dana detaljna analiza mehanizma izomerizacije hidratiziranog tionskog u tiolni tautomer, kao primjera otapalom potpomognute tautomerizacije.¹⁸ Istraženo je i povezivanje molekula pojedinih imidazolin-2-tiona međumolekulskim vodikovim vezama u čvrstom stanju, ali i u otopini.

2.1.1. Struktura

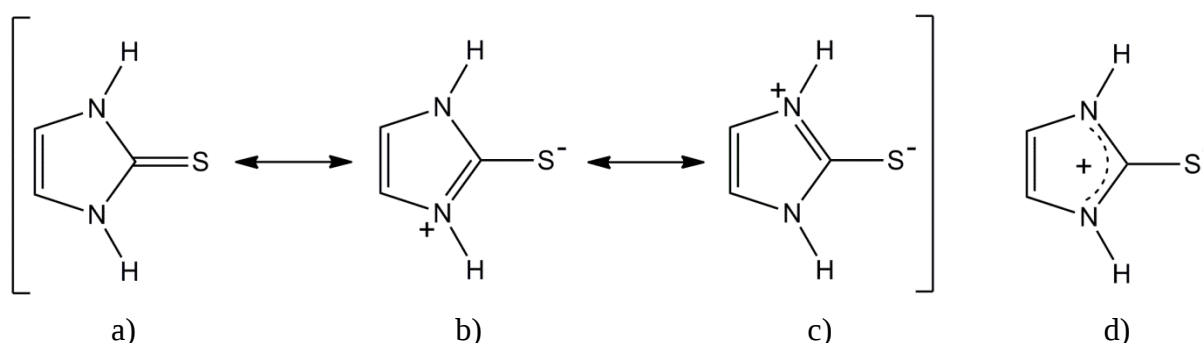
Ključna strukturna karakteristika imidazolin-2-tiona je tioamidna skupina na temelju koje su klasificirani kao heterociklički tioamidi, ali su poznati i kao ciklički derivati tiouree, $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{S}$.¹⁹ Na slici 3 prikazane su strukturne formule imidazola, imidazolina i imidazolidina. Redukcijom imidazola nastaje 2-, 3- ili 4-imidazolin (ovisno o položaju dvostruke veze u prstenu), odnosno imidazolidin. U molekuli 4-imidazolin-2-tiona, dvostrukom su vezom povezani četvrti i peti atom, dok drugi atom heterocikličkog prstena ostvaruje dvostruku vezu s egzocikličkim atomom sumpora.



Slika 3. Strukturne formule imidazola i produkata njegove redukcije.

Kvantno-kemijska računalna istraživanja ukazuju na neravnomjernu raspodjelu π -elektronske gustoće u molekuli 4-imidazolin-2-tiona, odnosno pokazala su kako je elektronska gustoća najveća na atomu sumpora.¹ Rentgenskom strukturnom analizom

određena je molekulska i kristalna struktura 4-imidazolin-2-tiona semihidrata²⁰ koja je potvrdila planarnost molekule (atom sumpora je za svega 0,011 Å izvan ravnine molekule). Duljina veze C–N od 1,345 Å gotovo je jednaka duljini C–N veze u aromatskim *N*-heterocikličkim sustavima ($d = 1,352$ Å). Računski određen red veze C–S je manji od 2, čemu u prilog ide njezina duljina od 1,698 Å koja je veća od vrijednosti karakteristične za dvostruku vezu C=S ($d = 1,61$ Å). Vrijednosti duljine i reda pojedinih veza potvrđuju da rezonancijskom hibridu (slika 4d), uz strukturu u kojoj nema razdvojenog naboja (neutralni oblik; slika 4a), značajno doprinose rezonancijske strukture zwitteriona (dipolarni oblici; slika 4: b i c).¹



Slika 4. Rezonancijske strukture i rezonancijski hibrid 4-imidazolin-2-tiona.

Uz 4-imidazolin-2-tion semihidrat ($\text{imtH}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), rentgenskom je difrakcijom na monokristalu određena kristalna i molekulska struktura 1-metil-4-imidazolin-2-tiona (meimtH)^{21–23}, 1,3-dimetil-4-imidazolin-2-tiona^{24,25}, etil-3-metil-2-sulfanilidenimidazol-1-karboksilata (meimtR)²⁶, benzimidazolin-2-tiona² i imidazolidin-2-tiona (etilen-tiouree)²⁷. Ustanovljeno je da su molekule imidazolin-2-tiona u čvrstom stanju povezane N–H $\cdots$ S vodikovim vezama.

Difrakcijom su rentgenskih zraka na monokristalu određene strukture dvaju polimorfa 1-metil-4-imidazolin-2-tiona, triklnskog i monoklnskog. Triklnsku kristalnu modifikaciju karakteriziraju dvije kristalografski neovisne molekule, a monoklnsku tri. U asimetričnoj su jedinici triklnskog polimorfa dvije kristalografski neovisne molekule 1-metil-4-imidazolin-2-tiona povezane dvjema vodikovim vezama N–H $\cdots$ S. Između vrijednosti duljine pojedine veze ili pojedinog kuta dviju kristalografski neovisnih molekula ne postoji značajna razlika.²² U obje kristalne modifikacije, molekule 1-metil-4-imidazolin-2-tiona tvore dimere povezane vodikovim vezama N–H $\cdots$ S, ali postoji razlika u međusobnom položaju molekula povezanih u

dimer (u monoklinskoj su modifikaciji molekule dimera planarne, a u triklinskoj su pod kutom od $76,7^\circ$).²¹⁻²³

Značajnim doprinosom rezonancijskih struktura zwitteriona rezonancijskom hibridu pojedinog imidazolin-2-tiona može se objasniti njegov veliki električni dipolni moment.¹ Eksperimentalno je određen dipolni moment 1-metil-4-imidazolin-2-tiona, koji iznosi $\mu = 5,43$ D (u 1,4-dioksanu pri 20°C), i etil-3-metil-2-sulfanilidenimidazol-1-karboksilata, koji iznosi $\mu = 4,30$ D (u benzenu pri 20°C).¹³

2.1.2. Kiselo-bazna svojstva

Imidazolin-2-tioni su amfoliti, tj. kao slabe organske baze protoniraju se u kiselinama, a mogu djelovati i kao slabe kiseline. Za pojedini se imidazolin-2-tion reakcije ionizacije mogu prikazati jednadžbama (1) i (3). Njima pripadajuće konstante ravnoteže ionizacije $K_{\text{H}_2\text{A}^+}$ i K_{HA} , definirane jednadžbama (2) i (4), određene su potencijometrijom i spektrofotometrijom za različite imidazolin-2-tione.^{14,28-30}



$$K_{\text{H}_2\text{A}^+} = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}]}{[\text{H}_2\text{A}^+]} \quad (2)$$



$$K_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (4)$$

Na temelju utjecaja vrijednosti pH medija i odabranog otapala na UV/Vis spektar derivata benzimidazolin-2-tiona utvrđeno je kako deprotonacija u bazičnom mediju uključuje NH skupinu (čime nastaje imidazolin-2-tionat³¹) dok se u umjereno kiselom mediju protonira tionski sumpor.¹

Spojevi 4-imidazolin-2-tion (imtH_2) i 1-metil-4-imidazolin-2-tion (meimtH) su amfoliti, a etil-3-metil-2-sulfanilidenimidazol-1-karboksilat (meimtR) je slaba baza. Reakcija ionizacije kiseline H_2A^+ , gdje H_2A^+ predstavlja pozitivno nabijenu vrstu, a HA njezinu konjugiranu bazu, tj. molekulu imtH_2 , meimtH ili meimtR , prikazana je jednadžbom (1). Vrijednosti konstante ionizacije $K_{\text{H}_2\text{A}^+}$, određene potencijometrijom, iznose $\text{p}K_{\text{H}_2\text{A}^+}(\text{meimtH}) = 2,24$ i $\text{p}K_{\text{H}_2\text{A}^+}(\text{meimtR}) = 1,98$ pri 25°C .¹⁴ Reakcija ionizacije kiseline HA, gdje A^- predstavlja njezinu konjugiranu bazu, tj. negativno nabijenu vrstu imtH^- ili meimt^- , prikazana je jednadžbom (3). Pripadna konstanta ionizacije kiseline određena potencijometrijom za imtH_2

iznosi $pK_{HA}(\text{imtH}_2) = 10,79$, a za meimtH $pK_{HA}(\text{meimtH}) = 11,23$ pri 25°C .¹⁴ Spektrofotometrijom su dobivene vrijednosti $pK_{HA}(\text{imtH}_2) = 11,53$ i $pK_{HA}(\text{meimtH}) = 11,56$ pri 25°C i $I = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.³⁰

2.1.3. Spektroskopska svojstva

UV/Vis spektre 4-imidazolin-2-tiona i njegovih derivata u diklormetanu karakteriziraju dva apsorpcijska maksimuma. Kvantno-kemijski računi elektronskih apsorpcijskih spektara imidazolin-2-tiona pripisuju eksperimentalno dobivene apsorpcijske maksimume prijelazima $\pi \rightarrow \pi^*$. U spektru 4-imidazolin-2-tiona u diklormetanu apsorpcijske vrpce koje su posljedica prijelaza $\pi \rightarrow \pi^*$ opažene su pri 217 i 270 nm. Prijelaz elektrona iz najviše popunjene molekulske orbitale (engl. *highest occupied molecular orbital*, HOMO) u najnižu nepopunjenu molekulsku orbitalu (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) odgovara maksimumu pri 270 nm. Prilikom promjene aprotičnog otapala, diklormetana, u protično, etanol, opažen je hipsokromni pomak obaju maksimuma 4-imidazolin-2-tiona, ali i rame (engl. *shoulder*) pri 228 nm. Vrijednosti valne duljine apsorpcijskih maksimuma jednostavnih 1-alkilnih i 1,3-dialkilnih derivata 4-imidazolin-2-tiona gotovo su jednake onima za 4-imidazolin-2-tion dok su u spektrima derivata s aromatskim supstituentima maksimumi opaženi pri 20-ak nm većim vrijednostima valne duljine.³²

U spektru benzimidazolin-2-tiona u metanolu apsorpcijski su maksimumi opaženi pri 246 i 304 nm uz rame pri $\sim 297 \text{ nm}$.³³ U spektru su benzimidazolin-2-tiona u vodenoj otopini opaženi apsorpcijski maksimumi pri gotovo jednakim vrijednostima valne duljine s nešto manjim vrijednostima molarnog apsorpcijskog koeficijenta. Na temelju spektroskopskih i teorijskih rezultata potvrđeno je kako je vrpca s ramenom benzimidazolin-2-tiona pri 280–320 nm posljedica tipičnog elektronskog prijelaza $\pi \rightarrow \pi^*$ s karakterom prijenosa naboja s benzenskog prstena na tiokarbonilnu skupinu heterocikličkog prstena.³⁴ Vrijednosti su valne duljine pojedinih maksimuma 1-metilnog i 1,3-dimetilnog derivata benzimidazolin-2-tiona gotovo jednake onima benzimidazolin-2-tiona.³³

Sveobuhvatna analiza IR spektara 4-imidazolin-2-tiona i njegovih alkilnih derivata dana je u nekoliko radova.^{35–40} Na temelju usporedbe spektara 4-imidazolin-2-tiona, N,N' -dideuteriranog 4-imidazolin-2-tiona, njegovih analoga koji umjesto atoma sumpora sadrže atom kisika ili selenija i njegovih S-derivata te teorijskih vrijednosti valnog broja za

opažene vrpce prema odgovarajućoj simetriji i aproksimiranom načinu internih vibracija, vrpca pri 520 cm^{-1} pripisana je vibraciji C=S skupine.¹ U literaturnim je izvorima nekolicina vrpca u IR spektrima imidazolin-2-tiona pripisana vibracijama tioamidne HN=C=S skupine (tioamidna vrpca I posljedica je vibracije $\nu(\text{C-N}) + \delta(\text{C-H})$, II $\nu(\text{C-N}) + \delta(\text{C-H}) + \nu(\text{C=S})$, III $\nu(\text{C-N}) + \nu(\text{C=S})$, dok tioamidna vrpca IV odgovara vibraciji $\nu_s(\text{C=S}) + \nu_{as}(\text{C=S})$).^{36,37} U slučaju 4-imidazolin-2-tiona, radi se o četiri vrpce pri 1480 , 1228 , 1070 i 740 cm^{-1} , a u slučaju benzimidazolin-2-tiona prvotno su, vibracijama tioamidne skupine, assignirane vrpce pri 1508 , 1270 i 1180 cm^{-1} dok je tioamidna vrpca IV assignirana pri 743 cm^{-1} naknadno.⁴¹⁻⁴³ Na temelju uočene značajne razlike prilikom usporedbe IR spektara benzimidazolin-2-tiona i benzimidazolin-2-selenona samo u dijelu spektra pri vrijednostima valnog broja manjim od 700 cm^{-1} , predloženo je da su vrpce pri 656 , 598 , 478 , 416 i 255 cm^{-1} u spektru tiona posljedica vibracija C=S skupine. Budući da su vrpce pri 416 i 255 cm^{-1} značajno pomaknute u spektru analoga s atomom Se (na 300 i 203 cm^{-1}), zaključeno je kako je doprinos C=S skupine vibracijskim načinima, kojih su posljedica spomenute vrpce, vrlo velik te su assignirane kao $\nu(\text{C=S}) + \delta(\text{C=S})$ i $\delta(\text{C=S})$ u ravnini.⁴⁴

U otopini, kao i u čvrstom stanju, dolazi do povezivanja molekula imidazolin-2-tiona vodikovim vezama u dimere.^{45,46} U IR spektrima imidazolin-2-tiona u CCl_4 uočene su dvije apsorpcijske vrpce, jedna uska pri 3470 cm^{-1} koja je pripisana vibraciji slobodne NH skupine i jedna široka pri $2900\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ koja je posljedica vibracije NH skupine koja ostvaruje vodikovu vezu.⁴⁵

^1H -, ^{13}C - i ^{15}N -NMR spektroskopijom okarakterizirani su različiti imidazolin-2-tioni i njihovi N- i S-supstituirani derivati.^{1,47-50} ^{15}N -NMR spektroskopija pokazala se vrlo prikladnom za određivanje udjela tiolnog i tionskog tautomera u otopini odabranog imidazolin-2-tiona.⁵⁰

Vrijednost NMR kemijskog pomaka atoma vodika vezanog na treći atom prstena (N3) unutar je raspona koji je svojstven atomu vodika N-H skupine ($10\text{--}12\text{ ppm}$) te potvrđuje prisutnost tionskog tautomera 4-imidazolin-2-tiona, odnosno njegovog 1-metilnog derivata u otopini. Da je u otopini pojedinog imidazolin-2-tiona prisutan tiolni tautomer, vrijednost bi kemijskog pomaka tada bila u intervalu koji je karakterističan za atom vodika S-H skupine.²¹

Vrijednost se kemijskog pomaka za pojedini atom ugljika imidazolinskog prstena 4-imidazolin-2-tiona razlikuje od vrijednosti odgovarajućeg atoma njegovog 1-alkil, odnosno 1,3-disupstituiranog derivata za svega nekoliko ppm. Drugom se ugljikovom atomu

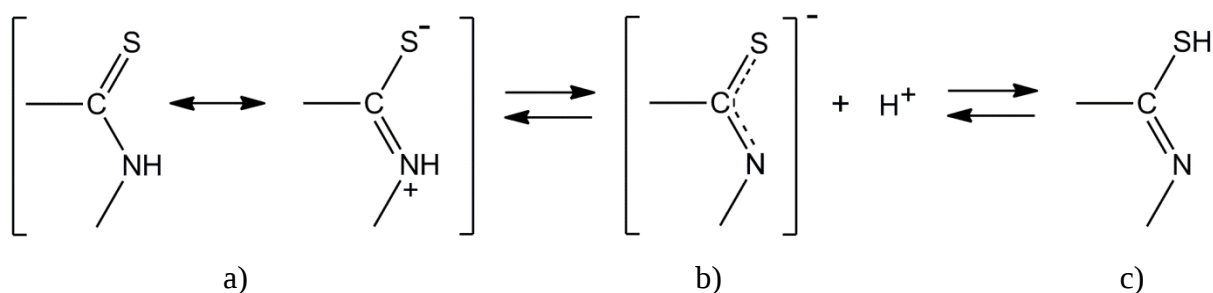
4-imidazolin-2-tiona (kojem vrijednost kemijskog pomaka iznosi 160,8 ppm) nakon metilacije atoma sumpora vrijednost smanji za ~20 ppm, dok se nakon metilacije prvog i/ili trećeg atoma 4-imidazolin-2-tiona vrijednost kemijskog pomaka bitno ne promijeni.

Budući da je u otopini pri sobnoj temperaturi međusobna pretvorba tautomera brza, dobivene vrijednosti NMR kemijskog pomaka i konstante sprege su uprosječene (prosječne), odnosno opažena vrijednost kemijskog pomaka, δ_{mj} , u ^1H -, ^{13}C - ili ^{15}N -NMR spektru jednaka je zbroju vrijednosti kemijskog pomaka obaju tautomera uravnoteženih s njihovim množinskim udjelima ($\delta_{mj} = x_{\text{tiol}} \delta_{\text{tiol}} + x_{\text{tion}} \delta_{\text{tion}}$). Ako se u navedenu jednadžbu uvrsti $x_{\text{tiol}} = 1 - x_{\text{tion}}$, množinski se udio tiona može izraziti kao $x_{\text{tion}} = \frac{\delta_{mj} - \delta_{\text{tiol}}}{\delta_{\text{tion}} - \delta_{\text{tiol}}}$ te iskoristiti za procjenu množinskog udjela tionskog tautomera ako se δ_{tiol} i δ_{tion} odrede pomoću odgovarajućih derivata (npr. *N*- i *S*-metilnih derivata). Pokazalo se kako se kemijski pomak iz ^1H -NMR spektra ne može upotrijebiti jer je korekcija koju je potrebno unijeti zbog metilacije slična razlici vrijednosti kemijskog pomaka jezgara atoma vodika pojedinih tautomera te iznosi oko 1 ppm. U slučaju ^{13}C -NMR spektroskopije, razlika vrijednosti kemijskog pomaka jezgre atoma ugljika (na koji je vezan atom sumpora) tionskog i tiolnog tautomera iznosi 10–20 ppm, ali korekcija uslijed metilacije može biti veća od 5 ppm te je stoga ^{13}C -NMR spektroskopija korisna samo za kvalitativno proučavanje tautomerne ravnoteže. ^{15}N -NMR spektroskopija je najprikladnija za kvantitativno određivanje udjela pojedinih tautomera imidazolin-2-tiona jer je razlika vrijednosti kemijskog pomaka jezgre atoma dušika imino skupine tiola i jezgre atoma dušika tioamidne skupine tiona veća od 80 ppm, a korekcija uslijed metilacije iznosi svega nekoliko ppm.

Na temelju ^{15}N -NMR spektara zaključeno je kako 1-metil-4-imidazolin-2-tion u otapalima DMSO i DCCl_3 postoji isključivo kao tion, dok u dimetil-sulfoksidu (DMSO) množinski udio tionskog tautomera benzimidazolin-2-tiona u ravnoteži iznosi 0,92.⁵⁰

2.1.4. Kemijska svojstva

Imidazolin-2-tioni pripadaju skupini višefunkcionalnih nukleofilnih spojeva, odnosno djeluju kao *N*- ili *S*-nukleofili. Ambidentatni anion nastao deprotonacijom određenog imidazolin-2-tiona (kao slabe kiseline) ima raspodijeljen negativni naboj između triju atoma tioamidne skupine kao što je prikazano na sljedećoj slici (5b).⁵¹



Slika 5. Deprotonacija tioamidne skupine.

Elektrostatsko privlačenje i polarizabilnost utječu na interakciju ambidentatnog aniona s elektrofilom. Reakcije imidazolin-2-tiona s velikim brojem elektrofila uključuju polarizabilni i izrazito nukleofilni atom sumpora. Iako imidazolin-2-tioni postoje kao tionski tautomeri i imaju tioamidnu skupinu s izraženom dipolarnom strukturom (slika 5a), ovisno o prirodi reagensa, u reakcijama imidazolin-2-tiona mogu nastati i derivati tiolnog tautomera (slika 5c). Od brojnih reakcija imidazolin-2-tiona koje su značajne u organskoj kemiji izdvojena je oksidacija.

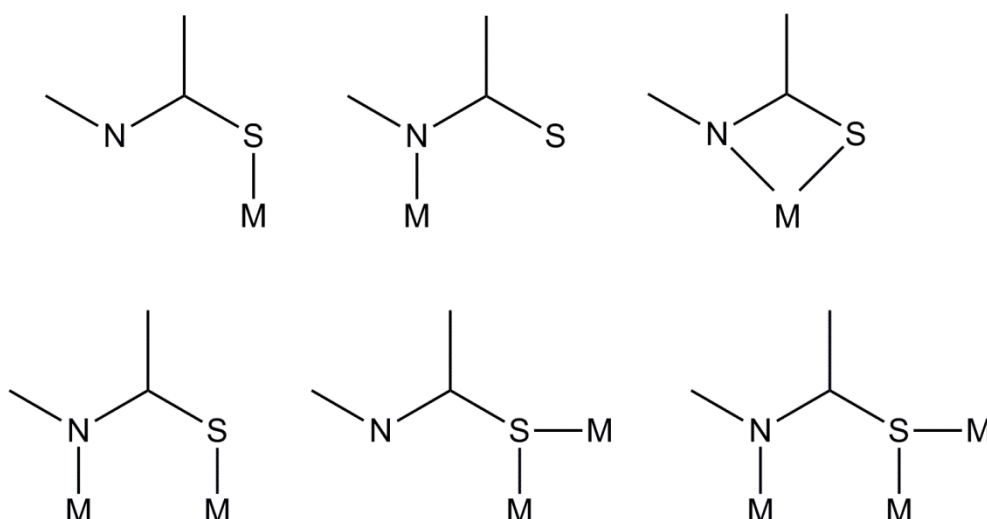
U literaturi su opisane reakcije oksidacije imidazolin-2-tiona u kojima, ovisno o prirodi upotrijebljenog oksidansa i reakcijskim uvjetima, može nastati odgovarajući disulfid, sulfinska ili sulfonska kiselina kao oksidacijski produkt. Kao oksidansi su korišteni kalijev permanganat, halogeni, kisik iz zraka te različiti peroksidi poput vodikovog peroksida, *t*-butilhidroperoksida, diacetil-peroksida i dibenzoil-peroksida. U određenim se slučajevima oksidacija imidazolin-2-tiona može iskoristiti za pripravu odgovarajućih derivata imidazola koji nastaju eliminacijom sumpora.¹

Kao konačni produkt oksidacije 1-metil-4-imidazolin-2-tiona (meimtH) različitim oksidansima navodi se upravo 1-metilimidazol (meimH).^{11,52,53} Pretpostavljeno je kako je upravo kation odgovarajućeg disulfida, (meimtH)₂²⁺, međuprodukt reakcije oksidacije meimtH aktivnim jodom kojom nastaju meimH i sulfatni/sulfitni ion.^{11,53} Ustanovljeno je kako reakcijom elementarnog joda i meimtH u nepolarnim otapalima, ovisno o upotrijebljenom molarnom omjeru reaktanata, može nastati adukt meimtH–I₂ ili kation odgovarajućeg disulfida, (meimtH)₂²⁺, koji je izoliran u čvrstom stanju kao sol perklorata. Reakcijom (meimtH)₂²⁺ i elementarnog joda u vodi nastaju meimH, jodidni (ili trijodidni) ion i oksidacijski produkti koji sadrže sumpor.¹¹

Još je 1990-ih godina utvrđeno kako je konačni produkt metabolizma meimtH *in vitro* i *in vivo* upravo 1-metilimidazol. Naime, osim što meimtH djeluje kao inhibitor reakcije jodiranja tirozina ili tirozinskih ostataka proteina koju katalizira tiroperoksidaza (enzim koji sadrži željezov(III) kompleks hem), utvrđeno je kako dolazi do oksidacije meimtH sustavom tiroperoksidaze. Prvi međuprodukt metabolizma meimtH koji je detektiran je odgovarajući disulfid, a kao konačni su produkti potvrđeni 1-metilimidazol i sulfitni/sulfatni ion za koje je pretpostavljeno kako nastaju hidrolizom sulfinske ili sulfonske kiseline meimtH.⁵³

2.1.5. Koordinacijska kemija

Heterociklički tioamidi su značajna skupina *N,S*-donornih liganada zbog važnosti njihovih kompleksnih spojeva u biološkim sustavima. Kompleksni spojevi koji sadrže heterocikličke tioamide primjenjuju se u različitim biokemijskim procesima te se između ostalog koriste kao antibakterijska, antimikrobna i antifungalna sredstva.^{54,55} Izraženi interes za heterocikličke tioamide posljedica je raznolikosti u načinu njihove koordinacije na metalne centre. Priređeni su i karakterizirani brojni mononuklearni i polinuklearni kompleksni spojevi heterocikličkih tioamida koji čine koordinacijsku kemiju ove skupine liganada bogatom. Svaki heterociklički tioamid sadrži atom sumpora i atom dušika te se na metalni centar može vezati monodentatno, kelatno ili kao premošćujući ligand u polinuklearnim kompleksima (slika 6).^{31,56}



Slika 6. Načini koordinacije heterocikličkih tioamida.

Poznati su brojni homoleptički i heteroleptički kompleksni spojevi različitih prijelaznih metala koji sadrže imidazolin-2-tione kao ligande. Opisani su i mononuklearni i polinuklearni kompleksi imidazolin-2-tiona.^{28,36,37,39,43,47,48,54–94} Koordinacijski se broj metalnih centara kao i geometrija liganada u pojedinim kompleksima razlikuje što potvrđuje raznolikost u načinu koordinacije imidazolin-2-tiona.

Upravo je 1-metil-4-imidazolin-2-tion (meimtH) jedan od imidazolin-2-tiona s najbolje istraženom koordinacijskom kemijom. S navedenim su tionom priređeni i opisani brojni kompleksi različitih metala poput željeza^{39,68}, kobalta^{61,81}, nikla⁶¹, bakra^{54,63–65,91}, cinka^{58,59,70,81}, molibdena⁸⁶, rutenija^{76,82,92}, rodija⁹², paladija⁹², srebra^{62,65,75,83,93}, kadmija^{70,71,81,85}, osmija^{76,82}, platine^{89,92}, zlata^{57,90} i žive^{48,72,74,80}. Rentgenskom strukturnom analizom određena je kristalna i molekulska struktura različitih kompleksa i utvrđena je različita koordinacija navedenog tiona na metalni ion. Od načina koordinacije meimtH mogu se izdvojiti: monodentatno vezanje preko atoma sumpora u neutralnoj ili anionskoj formi, monodentatno vezanje preko atoma dušika u anionskoj formi, didentatno vezanje na jedan metalni ion i vezanje na dva metalna iona preko atoma sumpora i atoma dušika u anionskoj formi (premosni ligand). Iz struktura se pojedinih homoleptičkih i heteroleptičkih kompleksnih spojeva koji sadrže meimtH uočava raznolikost s obzirom na koordinacijski broj i geometriju oko metalnog centra te se mogu izdvojiti kompleksi trigonske, tetraedarske, kvadratno-planarne, kvadratno-piramidalne i oktaedarske geometrije. Može se istaknuti kako su okarakterizirana samo dva kompleksna spoja željeza, mononuklearni $[\text{FeCl}_2(\text{meimtH})_2]$ (u kojem je veza ostvarena preko atoma sumpora)³⁹ i dinuklearni $[\text{Fe}_2(\text{meimt})_2(\text{NO})_4]$ (u kojem meimt⁻ djeluje kao premosni ligand).⁶⁸

Utvrđeno je kako je sastav priređenih kompleksnih spojeva ovisan o molarnom omjeru metalnog iona i imidazolin-2-tiona, oksidacijskom stanju metala, upotrijebljenom otapalu i drugim reakcijskim uvjetima. Složenost interakcije bakra(II) i imidazolin-2-tiona pripisuje se oksidaciji imidazolin-2-tiona ionom bakra(II) kojom nastaju odgovarajući disulfid i ion bakra(I), a poznata je i oksidacija heterocikličkih tioamida željezovim(III) ionom.^{95,96}

2.2. Pentacijano(ligand)ferat(II/III)-kompleksi

Od otkrića berlinskog modrila, $\text{Fe}_4^{\text{III}} [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, cijano-kompleksi prijelaznih metala imaju izrazito važnu ulogu u području koordinacijske kemije. Radi se o spojevima s izuzetnim kemijskim i fizičkim svojstvima što ih čini predmetom istraživanja u različitim područjima znanosti. Jedinstvena priroda cijanidnog iona kao liganda rezultat je njegovog negativnog naboja, ambidentatnosti te sposobnosti da djeluje i kao σ -donor i kao π -akceptor.⁹⁷ Cijanidni ion je otrovan za većinu aerobnih organizama zbog inhibicijskog djelovanja na enzime respiracijskog sustava, ali i važan izvor ugljika i dušika za brojne mikroorganizme, gljive i biljke.⁹⁸

Cijano-kompleksi se, na temelju brzine reakcije izmjene koordiniranog cijanidnog iona izotopski obilježenim cijanidnim ionom u vodenoj otopini, mogu podijeliti na labilne i inertne. Upravo su zbog inertnosti kompleksi heksacijanoferat(II) i heksacijanoferat(III) imali važnu ulogu u rasvjetljavanju mehanizama reakcija u kojima dolazi do prijenosa elektrona. Za oba je kompleksa polureakcija $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ puno brža od izmjene koordiniranog cijanidnog iona obilježenim cijanidnim ionom.^{99a}

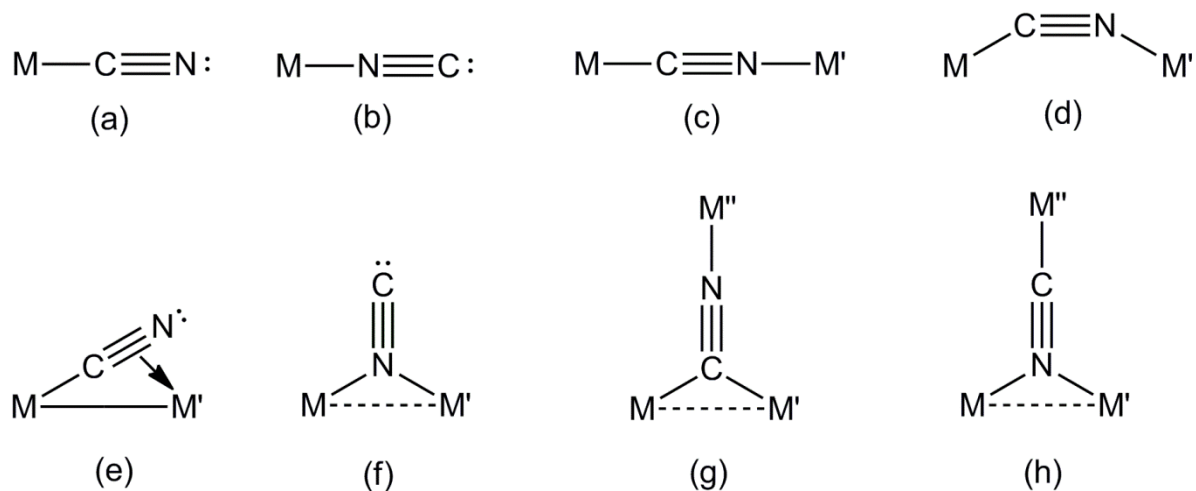
Mnogi mononuklearni cijano-kompleksi različitih prijelaznih metala (cijanometalati) mogu se primijeniti kao polazni spojevi u sintezi polinuklearnih kompleksa u kojima cijanidni ion djeluje kao prenosni ligand između dva, istovrsna ili raznovrsna, metalna centra. Upravo je posljednjih godina zabilježen procvat kemije mononuklearnih heteroleptičkih cijano-kompleksa paramagnetičnih iona jer su se oni pokazali izrazito korisnim polaznim spojevima u sintezi heterometalnih kompleksa zanimljivih magnetskih svojstava.¹⁰⁰ Dimetalni cijano-kompleksi, u kojima oktaedarski koordinirani metalni ioni premošteni cijanidnim ionima tvore trodimenzijske strukture, opće formule $A_x M' [M(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (A^+ je ion alkalijskog metala, M'^{m+} i M^{n+} su ioni prijelaznih metala) poznati su kao analozi berlinskog modrila, PBA (engl. *Prussian blue analogues*). Mala udaljenost između metalnih centara premoštenih cijanidom u dimetalnim kompleksima razlogom je njihovih jedinstvenih magnetskih i optičkih svojstava. Proučavanje dimetalnih kompleksa ograničeno je radi njihove netopljivosti i poteškoća u pripravi monokristalnih uzoraka prikladnih za rentgensku strukturnu analizu.¹⁰¹

2.2.1. Cijanidni ion

Cijanidni ion, jedan od najuobičajenijih liganada u području koordinacijske kemije, stvara kompleksne spojeve s velikim brojem prijelaznih metala. Upravo je cijanidni ion prisutan u prvom priređenom kompleksnom spoju, berlinskom modrilu, kojeg je 1704. godine sintetizirao slikar Diesbach.

Cijanidni ion, elektronske konfiguracije (osnovnog stanja) $(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2$, izoelektronski je CO, N₂ i NO⁺. Atom ugljika i atom dušika su u CN⁻ povezani trostrukom vezom (jedna σ -veza i dvije π -veze) kojoj duljina u cijanidima alkalijskih metala iznosi 1,07–1,15 Å, a valni broj istezanja 2080 cm⁻¹.^{99b} Negativni naboj CN⁻ je gotovo ravnomjerno raspodijeljen između atoma ugljika i dušika.⁹⁷

Cijanidni ion je ambidentatan. Budući da posjeduje po jedan slobodni elektronski par na atomima ugljika i dušika, može se na metalni ion koordinirati monodentatno preko bilo kojeg atoma (slika 7: a i b) no gotovo je uvijek koordinacija ostvarena preko atoma ugljika (M–CN σ -veza je jedna od najjačih metal-ligand veza) te su takvi kompleksni spojevi poznati kao cijano-kompleksi. Izocijano-kompleksi sadrže cijanidni ion koordiniran preko atoma dušika.¹⁰²



Slika 7. Načini koordinacije cijanidnog iona u kompleksnim spojevima.

Cijanidni ion može djelovati kao prenosni ligand, tj. preko oba atoma ostvariti σ -veze s dva metalna iona stvarajući linearnu okosnicu (linearni most) prikazanu na slici 7c (što je učestaliji način) ili nelinearnu (slika 7d). Osim kao σ -donor cijanidni ion u rijetkim slučajevima djeluje i kao π -donor kada, kao σ i π prenosni ligand, uz uobičajenu M–CN

σ -vezu ostvaruje i jednu koordinativnu vezu doniranjem elektronskog para iz π molekulske orbitale u praznu d -orbitalu metalnog iona (slika 7e). Poznate su i rijetke strukture u kojima je jedan atom cijanidnog iona prenosni (slika 7: f, g i h).^{97,103}

Cijanidni ion može djelovati i kao π -akceptor, odnosno prihvatiti elektronsku gustoću popunjene d -orbitale metalnog iona u praznu protuveznu molekulsku orbitalu π^* . Rezultat višegodišnjih istraživanja π -povratne veze u cijano-kompleksima je sljedeći redoslijed jakosti π -akceptora (π -kiselina) $\text{NO}^+ > \text{CO} > \text{CN}^-$. Upravo je suprotan redoslijed s obzirom na σ -donorska svojstva liganada, odnosno CN^- je, kao anion, jači σ -donor od CO i NO^+ . Zbog mogućnosti stvaranja jakih M–CN σ -veza cijanidni se ion ubraja u pseudohalogenide. Jedna od posljedica jake M–CN σ -veze je sposobnost cijanidnog iona da, za razliku od CO i NO^+ , tvori stabilne kompleksne spojeve u kojima su oksidacijska stanja metala visoka. U cijano-kompleksima u kojima je metal u niskom oksidacijskom stanju, značajnu ulogu u stabilnosti kompleksa ima π -povratna veza.^{97,103}

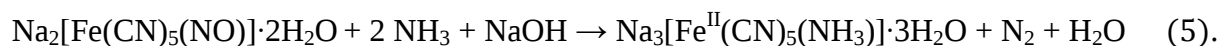
Cijano-kompleksi su među najstabilnijim kompleksnim spojevima. Uz jake kiseline, poznato je svega nekoliko spojeva koji uzrokuju njihov raspad. Pri blagim uvjetima, CN^- koordiniran na metalni ion mogu supstituirati jake π -kiseline poput NO^+ i CO te aromatski kelatni N -donorni ligandi poput 2,2'-bipiridina i 1,10-fenantrolina. Za većinu cijano-kompleksa, potrebno je fotokemijski potaknuti supstituciju jednog ili više cijanidnih iona. Protonacija koordiniranog cijanidnog iona može ubrzati njegovu supstituciju jer dovodi do slabljenja M–CN σ -veze što je značajno kod kompleksnih spojeva opće formule $[\text{M}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ gdje je aksijalni CN^- podložniji protonaciji u odnosu na ekvatorijalne CN^- .¹⁰³

Cijanidni ion je ligand izrazito jakog polja te se, uz CO, nalazi na samom kraju spektrokemijskog niza liganada i posljedično stvara niskospinske kompleksne spojeve.¹⁰³ Za oktaedarske komplekse, Δ_o (poglavlje 2.2.4) raste u spektrokemijskom nizu liganada: $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{SCN}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \approx \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- < \text{NH}_3 < \text{en} < \text{bipy} < \text{phen} < \text{CN}^- \approx \text{CO}$, gdje en označava etilendiamin, bipy 2,2'-bipiridin, phen 1,10-fenantrolin, a potcrtano slovo donorni atom ambidentatnog tiocijanatnog iona.¹⁰⁴

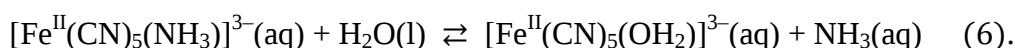
2.2.2. Akvapentacijanoferat(II/III)-kompleks

U vodenim se otopinama pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksi, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-}$, priređuju iz akvapentacijanoferat(II)-kompleksa, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}$, reakcijom izmjene

koordinirane vode ligandom L^n (n je nabojni broj liganda). Za pripravu otopina akvapentacijanoferat(II)-kompleksa obično se koriste natrijev pentacijanonitrozilferat(II) dihidrat (poznatiji kao natrijev nitroprusid dihidrat), $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, i natrijev aminpentacijanoferat(II) trihidrat, $\text{Na}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Ako se kao polazna tvar upotrebljava natrijev nitroprusid dihidrat, nužno je zaluziti otopinu soli kako bi nastao kompleks $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NO}_2)]^{4-}$ iz kojeg zatim izmjenom nitritnog iona molekulom vode nastaje akvapentacijanoferat(II)-kompleks.¹⁰⁵ Natrijev aminpentacijanoferat(II) trihidrat se priređuje reakcijom natrijevog nitroprusida dihidrata i koncentrirane otopine amonijaka^{106,107}:



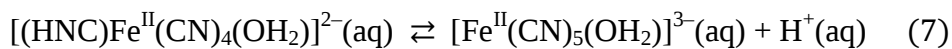
Otapanjem $\text{Na}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ u vodi dolazi do reakcije izmjene amonijaka vodom, tj. akvacije kojom nastaje akvapentacijanoferat(II)-kompleks:



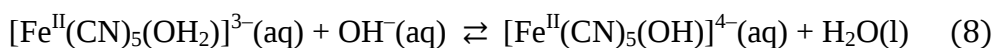
U otopinama u kojima je početna koncentracija aminpentacijanoferat(II)-kompleksa manja od $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, nastajanje akvapentacijanoferat(II)-kompleksa smatra se kvantitativnim, dok se pri koncentracijama većim od $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ne može zanemariti povratna reakcija. Pomak ravnoteže udesno može se postići uklanjanjem amonijaka ili smanjenjem pH otopine.¹⁰⁸ Konstanta brzine disocijacije aminpentacijanoferat(II)-kompleksa iznosi $1,75 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ pri temperaturi od 25°C i ionskoj jakosti od $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$.¹⁰⁹

U vodenoj je otopini akvapentacijanoferat(II)-kompleks podložan ionizaciji, dimerizaciji, termički i fotolitički potaknutom raspadu te oksidaciji.

Akvapentacijanoferat(II)-kompleks je amfolit. U otopinama malih pH-vrijednosti dolazi do protonacije koordiniranog cijanidnog iona kojom nastaje kompleks $[(\text{HNC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4(\text{OH}_2)]^{2-}$.



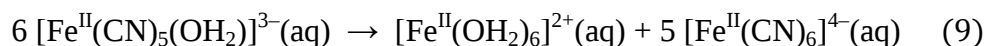
Konstanta ravnoteže ionizacije kiseline $[(\text{HNC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4(\text{OH}_2)]^{2-}$ pri 25°C i ionskoj jakosti od $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ iznosi $\text{p}K_a \approx 2,50\text{--}2,75$.^{110–112} Reakcija izmjene vode ulaznim ligandom L^n sporija je za kompleks $[(\text{HNC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4(\text{OH}_2)]^{2-}$ nego za kompleks $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}$, odnosno protonacijom cijanidnog iona kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}$ smanjuje se njegova reaktivnost s obzirom na supstituciju vode.^{112–114} U otopinama velikih pH-vrijednosti, akvapentacijanoferat(II)-kompleks deprotonacijom koordinirane molekule vode daje pentacijanohidroksiferat(II)-kompleks.



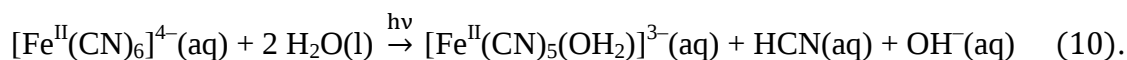
Procijenjeno je da je vrijednost pK_a za ionizaciju koordinirane molekule vode kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}$, pri 25°C i ionskoj jakosti od $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, veća od 13.¹⁰⁸ Brzina izmjene koordinirane vode akvapentacijanoferata(II) ligandom L^n pri pH 5–12 ne ovisi o pH-vrijednosti otopine ako ulazni ligand u navedenom rasponu pH ne pokazuje kiselo-bazna svojstva, odnosno ako ulazni ligand postoji isključivo kao jedna ionska vrsta.

U otopinama u kojima je koncentracija akvapentacijanoferata(II) veća od $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, mogu nastati dinuklearni kompleksi, $[(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4(\text{OH}_2)]^{6-}$ (u kojem su ioni željeza(II) premošteni jednim cijanidnim ionom) i $[(\text{NC})_4\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{6-}$ (u kojem su dva cijanidna iona premosna). Reakcija dimerizacije akvapentacijanoferata(II) onemogućuje pripremu soli koja sadrži isključivo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}$. Pokušaji izolacije čiste soli kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}$ rezultirali su smjesom koja sadrži značajnu količinu dinuklearnih kompleksa.^{115–118} U otopinama u kojima je koncentracija kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}$ manja od $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, dinuklearni kompleksi mogu biti prisutni u maloj količini no oni ne utječu na brzinu nastajanja pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa. Poznato je da u reakciji dinuklearnih kompleksa s ligandom L^n kao konačni produkt nastaje upravo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(L)]^{(3-n)-}$, ali je brzina reakcije u kojoj sudjeluju dinuklearni kompleksi znatno manja od brzine reakcije u kojoj sudjeluje $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}$.^{116–118}

U otopinama akvapentacijanoferata(II) dolazi do njegovog termičkog raspada kojim nastaju kompleksi heksaakvaželjezo(II) i heksacijanoferat(II). Termički raspad započinje supstitucijom jednog cijanidnog iona molekulom vode u akvapentacijanoferatu(II) za koju konstanta brzine, neovisna o ionskoj jakosti, pri pH 4–7 i temperaturi od 25°C iznosi $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Nastali cijanidni ion u idućem koraku s akvapentacijanoferatom(II) daje kompleks $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$, a diakvatetracijanoferat(II) nakon niza uzastopnih disocijacijskih koraka $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ kao konačni produkt.¹¹⁹

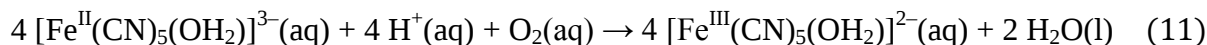


Akvapentacijanoferat(II)-kompleks nastaje fotokemijskom reakcijom iz heksacijanoferata(II) primjenom elektromagnetskog zračenja valne duljine veće od 300 nm:

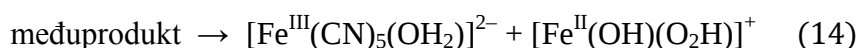
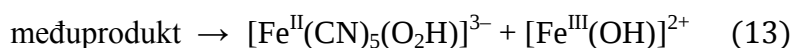
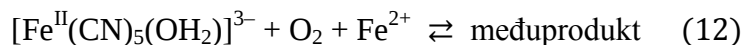


Fotolizom akvapentacijanoferat(II)-kompleksa nastaje diakvatetracijanoferat(II)-kompleks iz kojeg kao konačni produkt, ovisno o koncentraciji otopljenog kisika i pH-vrijednosti otopine, može nastati berlinsko modriilo ili željezov(III) hidroksid.^{113,120,121}

Akvapentacijanoferat(II)-kompleks u reakciji s molekulskim kisikom daje akvapentacijanoferat(III)-kompleks, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{2-}$.



Oksidaciju akvapentacijanoferata(II) katalizira željezov(II) ion koji nastaje njegovim termičkim raspadom. Pretpostavljeni mehanizam uključuje nastajanje međuprodukta ili aktiviranog kompleksa, iz triju reaktanata u prvom koraku, koji u idućem koraku daje $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{O}_2\text{H})]^{3-}$ ili $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{2-}$. U posljednjem brzom koraku nastaje željezov(II) ion. Kao međuprodukt ili aktivirani kompleks predložene su tri vrste: molekulom kisika premošteni dinuklearni kompleks $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_2\text{Fe}^{\text{II}}]^-$ i ionski parovi, tj. asocijati $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{O}_2]^-$ i $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^-$. Kompleks $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{O}_2\text{H})]^{3-}$, kao i $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH})(\text{O}_2\text{H})]^+$, u koraku analognom posljednjem navedenom daje $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{2-}$ i Fe^{2+} .



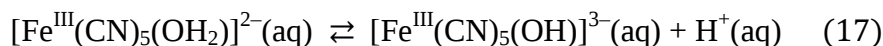
Uz pretpostavku da prvi korak određuje brzinu reakcije oksidacije akvapentacijanoferata(II) kisikom kataliziranu željezovim(II) ionom, zakon brzine definiran je jednadžbom:

$$-\frac{dc([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-})}{dt} = k c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}) c(\text{O}_2) c(\text{Fe}^{2+}) \quad (16),$$

za koju konstanta brzine trećeg reda iznosi $k = 5,6 \cdot 10^6 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ pri 25°C, ionskoj jakosti od 0,1 mol dm⁻³ i pH 4,50. Istražen je utjecaj koncentracije kisika, kao i koncentracije željezovog(II) iona, pH, temperature i ionske jakosti na brzinu oksidacije akvapentacijanoferata(II) kisikom. Dodatak etilendiamintetraoctene kiseline, koja koordinacijom na željezov(II) ion smanjuje njegovu katalitičku aktivnost, znatno smanjuje brzinu oksidacije akvapentacijanoferata(II) kisikom.¹¹¹

Otopina akvapentacijanoferat(III)-kompleksa može se prirediti oksidacijom akvapentacijanoferat(II)-kompleksa s olovovim(IV) oksidom u vodi zasićenoj dušikom nakon čega se višak PbO₂ ukloni filtracijom.¹²² Navedeni kompleks može se pripremiti i otapanjem soli poput K₃[Fe^{III}(CN)₅(NO₂)]¹²³ ili Na₂[Fe^{III}(CN)₅(NH₃)]·H₂O¹²⁴ u vodi iz kojih akvacijom nastaje $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{2-}$. Kao i akvapentacijanoferat(II), akvapentacijanoferat(III)-kompleks je u otopini podložan ionizaciji, dimerizaciji, termičkom i fotokemijskom raspadu.

Konstanta ravnoteže za ionizaciju koordinirane molekule vode, prikazanu sljedećom jednadžbom, određena spektrofotometrijskom titracijom akvapentacijanoferat(III)-kompleksa hidroksidnim ionom iznosi $pK_a = 8,40$ pri 25°C i ionskoj jakosti od $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$.¹²⁵



U otopini akvapentacijanoferat(III)-kompleksa može nastati dinuklearni kompleks u kojem su dva cijanidna iona premosna, $[(\text{NC})_4\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_4]^{4-}$, za koji se najčešće koristi formula $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{CN})_{10}]^{4-}$.^{126,127}

Opisane su reakcije termičkog i fotokemijskog raspada akvapentacijanoferata(III) u kojima, kao konačni produkti, nastaju kompleksi heksacijanoferat(III) i heksaakvaželjezo(III).



Konstanta brzine termičkog raspada pri pH 4–7, ionskoj jakosti od $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ i temperaturi od 30°C iznosi $k = 1,49 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. U neutralnim otopinama hidrolizom kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ mogu nastati $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH}_2)_5(\text{OH})]^{2+}$ i $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH}_2)_4(\text{OH})_2]^+$. Prvi korak termičkog i fotokemijskog raspada akvapentacijanoferat(III)-kompleksa je, kao i u slučaju akvapentacijanoferat(II)-kompleksa, izmjena jednog cijanidnog iona molekulom vode.



Nakon četiri koraka, u kojima molekula vode ili hidroksidni ion supstituira cijanidni ion, iz diakvatetracijanoferat(III)-kompleksa nastaje akvahidroksio-kompleks željeza(III), a slobodni cijanidni ion u reakciji s akvapentacijanoferat(III)-kompleksom daje heksacijanoferat(III). Kompleks $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ je podložan termičkom i fotokemijskom raspadu kojim u prvom koraku reakcije nastaju $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{2-}$ i $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$.¹²⁸

2.2.3. Izolacija soli pentacijano(ligand)ferat(II/III)-kompleksa

Pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleks se priređuje miješanjem, najčešće vodenih, otopina akvapentacijanoferat(II)-kompleksa i odabranog liganda prisutnog u suvišku. Taloženje nastalog pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa započinje dodatkom hladnog otapala manje polarnosti (npr. etanol, aceton ili dietil-eter) ili uparavanjem otopine pod sniženim tlakom. Otopina akvapentacijanoferat(II)-kompleksa priređuje se otapanjem $\text{Na}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ u vodi ili otapanjem $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u lužnatoj vodenoj otopini. Na opisani je način izoliran velik broj hidratnih soli pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa opće formule $\text{M}_n[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Većina izoliranih

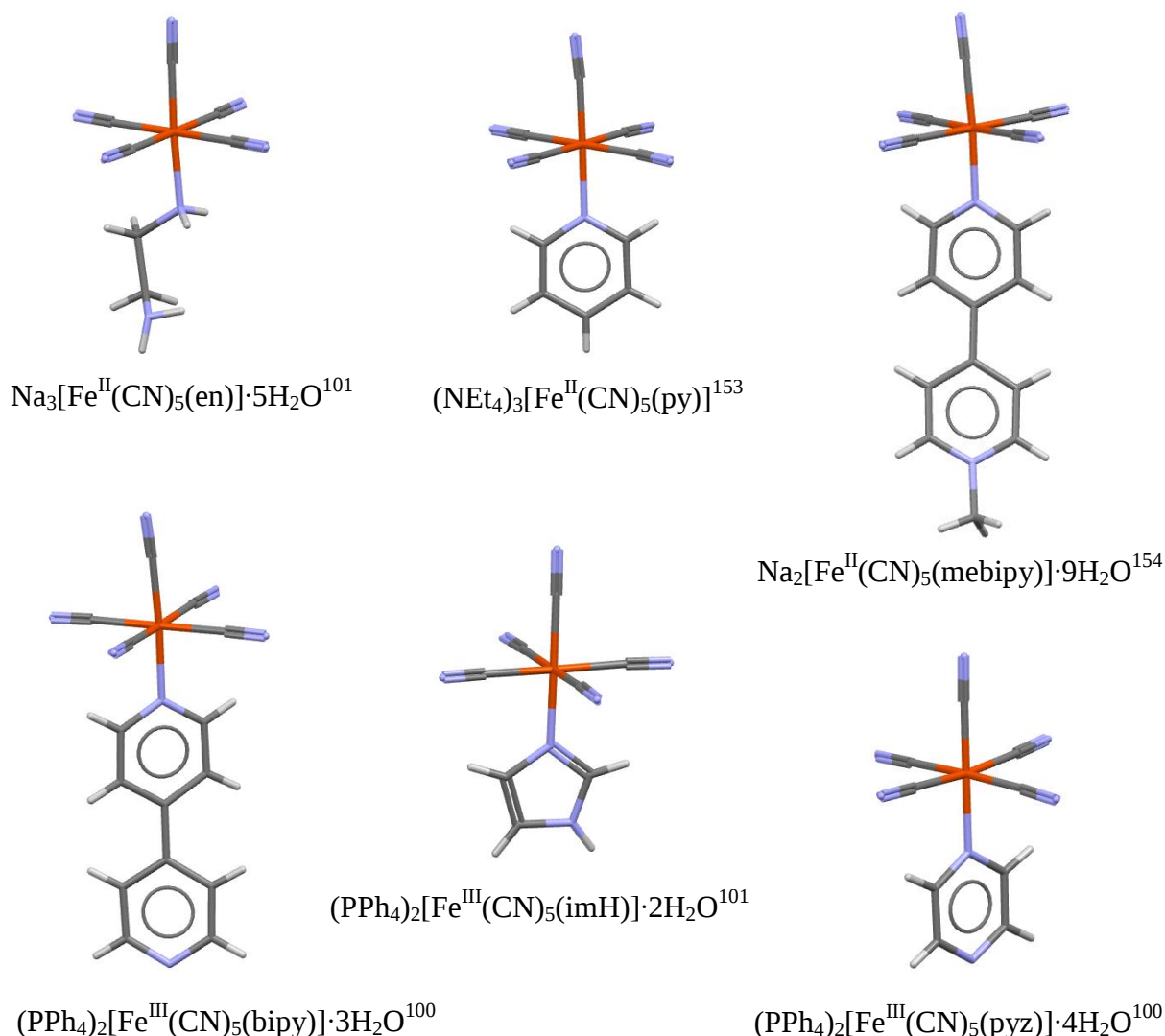
pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa sadrži *N*-donorne ligande (poput amina^{129–131}, aminokiselina¹³² i heterocikličkih spojeva^{131,133,134}), ali su izolirani i oni sa *S*-donornim (poput heterocikličkih spojeva¹³⁵ i dimetil-sulfoksida¹³⁶) te *P*-donornim ligandima (poput fosfina i fosfita¹³⁷).

Kada je koncentracija pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa velika, mogu nastati i dinuklearni kompleksi u kojima je cijanidni ion prenosni. Ako je ligand didentatan, moguće je i nastajanje ligandom premoštenog dinuklearnog kompleksa. Izolirane su natrijeve soli dinuklearnih kompleksa opće formule $\text{Na}_6[(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-L})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ u kojima su prenosni didentatni ligandi 4,4'-bipiridin¹³⁸, pirazin¹³⁸, 4-pikolilamin¹³⁹ i *p*-benzokinondiimin¹⁴⁰. Ako pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleks sadrži monodentatno koordiniran kelatni ligand, u otopini može fotokemijskom reakcijom nastati tetracijano(ligand)ferat(II)-kompleks. Takvi su kompleksi opisani za različite diaminske ligande.^{141,142}

Iako je broj soli pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa izoliranih u čvrstom stanju velik, uspješno su priređeni kristali samo za nekolicinu njih. Kristalna i molekulska struktura određena je difrakcijom rentgenskih zraka za pentacijano(ligand)ferat(II)-komplekse sa sljedećim jednostavnim ligandima: amonijakom ($\text{Na}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ¹⁴³), ugljikovim(II) oksidom ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{CO})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ¹⁴⁴ i $\text{Na}_{16}\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{CO})]_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ¹⁴⁵), sulfitnim ionom ($\text{Na}_5[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{SO}_3)] \cdot 10,5\text{H}_2\text{O}$ ¹⁴⁶) i ionom NO^+ (npr. $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ¹⁴⁷, no opisane su i strukture s rubidijevim^{148,149}, stroncijevim¹⁵⁰, tetrabutilamonijevim¹⁵¹ te tetrafenilfosfonijevim kationom¹⁵²). Opisane su strukture pentacijano(ligand)ferata(II) s organskim *N*-donornim ligandima poput piridina ($(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4)_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{py})]$ ¹⁵³), *N*-metil-4,4'-bipiridinijevog iona ($\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{mebipy})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ¹⁵⁴), *N*-metilpirazinijevog iona ($\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{mepyz})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ¹⁵⁵ i $\text{Na}(\text{mepyz})[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{mepyz})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ¹⁵⁵) i etilendiamina ($\text{Na}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{en})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ¹⁰¹). Strukture izdvojenih pentacijano(ligand)ferata(II) prikazane su na slici 8.

Uspješna kristalizacija pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa ostvarena je uparavanjem vodene otopine kompleksa, sporom difuzijom etanola ili dodatkom otopine soli, ali i reakcijom željeza(II) i cijanidnog iona (u molarnom omjeru 1:5) u otopini ili atmosferi određenog liganda. Za pentacijano(ligand)ferat(II)-komplekse sa σ -donorima amonijakom i etilendiaminom utvrđeno je kako je duljina veze između željeza(II) i ugljika aksijalnog

cijanidnog iona, smještenog nasuprot molekule amonijaka, odnosno etilendiamina, za 0,06 Å, odnosno 0,07 Å, manja od duljine veze između željeza(II) i ugljika ekvatorijalnih cijanidnih iona. Veza između željeza(II) i ugljika aksijalnog cijanidnog iona je u pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksima s jakim π -akceptorima (CO i NO^+) približno jednake duljine kao veze između željeza(II) i ugljika ekvatorijalnih cijanidnih iona, tj. *trans*-utjecaj nije opažen. Za pentacijano(ligand)ferat(II)-komplekse sa slabijim π -akceptorima (*N*-metilpirazinijev ion), razlika u duljini veza $\text{Fe}-\text{CN}_{\text{aksijalni}}$ i $\text{Fe}-\text{CN}_{\text{ekvatorijalni}}$ iznosi 0,03–0,05 Å. Manja duljina veze $\text{Fe}-\text{CN}_{\text{aksijalni}}$ u odnosu na duljinu veze $\text{Fe}-\text{CN}_{\text{ekvatorijalni}}$ posljedica je jače π -povratne interakcije koju aksijalni cijanidni ion, u odnosu na ekvatorijalne cijanidne ione, ostvaruje sa željezom(II).



Slika 8. Strukturne formule izdvojenih pentacijano(ligand)ferat(II/III)-kompleksa.

Pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleks se najčešće priređuje miješanjem vodene otopine akvapentacijanoferat(III)- ili aminpentacijanoferat(III)-kompleksa i etanolne otopine odabranog liganda prisutnog u suvišku ili oksidacijom odgovarajućeg pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa (kao oksidans uglavnom se koristi vodikov peroksid). U otopinu nastalog pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksa doda se zasićena otopina soli poput tetrafenilfosfonijevog klorida. Izrazito je mali broj izoliranih soli mononuklearnih pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksa kojima je difrakcijom rentgenskih zraka na monokristalu određena kristalna i molekulska struktura. Radi se o pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksima u kojima šesto koordinacijsko mjesto željezovog(III) iona zauzima jedan od sljedećih *N*-donornih liganada: amonijak ($\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{156}$), azidni ion ($(\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)_2[\text{Na}(\text{OH}_2)_4][\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{N}_3)]^{157}$), imidazol ($((\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{imH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{101,158})$, 1-metilimidazol ($((\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimH})] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}^{159})$, piridin ($(\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{py})] \cdot \text{py}^{153}$), pirazin ($((\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{pyz})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{100})$ te 4,4'-bipiridin ($((\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{bipy})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{100})$). Strukture izdvojenih pentacijano(ligand)ferata(III) prikazane su na slici 8. U literaturi nisu nađene strukture mononuklearnih pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksa u kojima ligand nije *N*-donor.

Vrijednosti duljine veze Fe–CN su u pravilu nešto veće u pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksima nego u pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksima. Od navedenih je pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksa jedino za $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{N}_3)]^{3-}$ ustanovljeno kako je duljina veze Fe–CN_{aksijalni} veća od duljine veza Fe–CN_{ekvatorijalni} (i to za ~0,03 Å), a za ostale komplekse razlika u vrijednostima duljine veza Fe–CN_{ekvatorijalni} i Fe–CN_{aksijalni} iznosi ~0,04 Å.

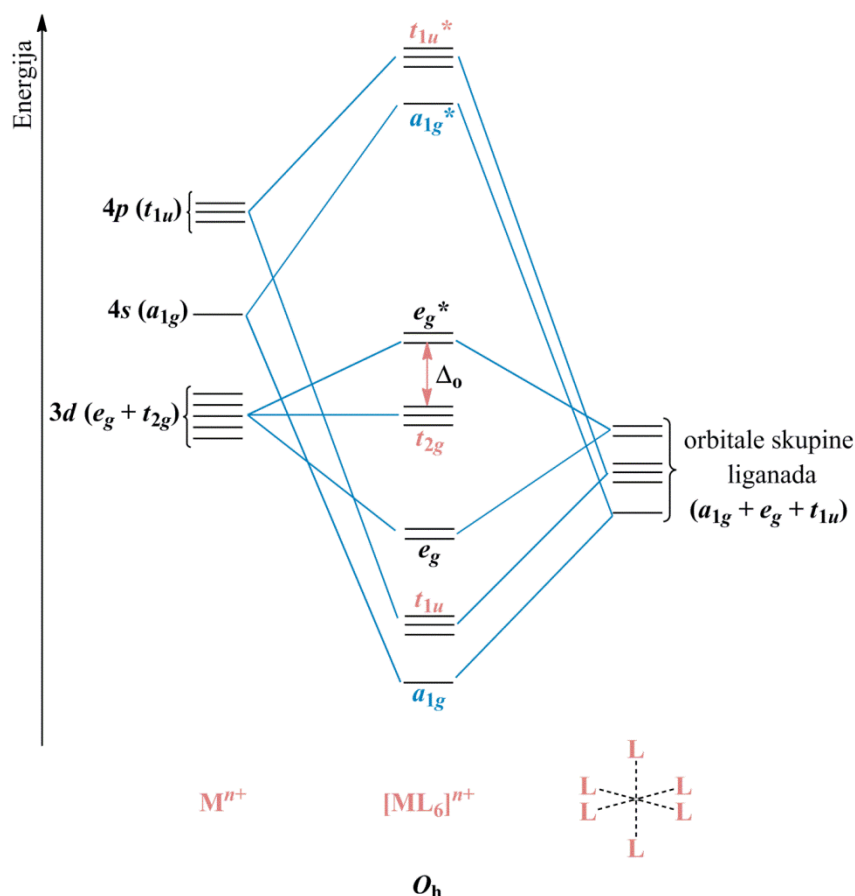
2.2.4. Spektroskopska svojstva pentacijano(ligand)ferat(II/III)-kompleksa

Karakterizaciju brojnih pentacijano(ligand)ferat(II/III)-kompleksa moguće je provesti pomoću više spektroskopskih metoda od kojih su najčešće korištene upravo UV/Vis, IR, ^{13}C -NMR i ^{57}Fe -Mössbauerova spektroskopija. Za karakterizaciju određenih kompleksa upotrijebljene su i Ramanova, EPR, ^1H - i ^{15}N -NMR, rentgenska fotoelektronska te spektroskopija linearnog i cirkularnog dikroizma (LD i CD). Spektroskopska svojstva pojedinog pentacijano(ligand)ferat(II/III)-kompleksa, kao monosupstitucijskog produkta heksacijanoferata(II/III), značajno ovise o svojstvima uvedenog liganda. Očekivano, svojstva

pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa razlikuju se od svojstava analognog kompleksa u kojem je oksidacijski broj željeza +3. Različiti se spektroskopski parametri pentacijano(ligand)ferata(II), kao i odgovarajući kinetički i termodinamički parametri, mogu povezati sa σ -donorskim i π -akceptorskim karakterom liganda.¹¹³ Općenito je broj okarakteriziranih pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa znatno veći od onog pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksa.

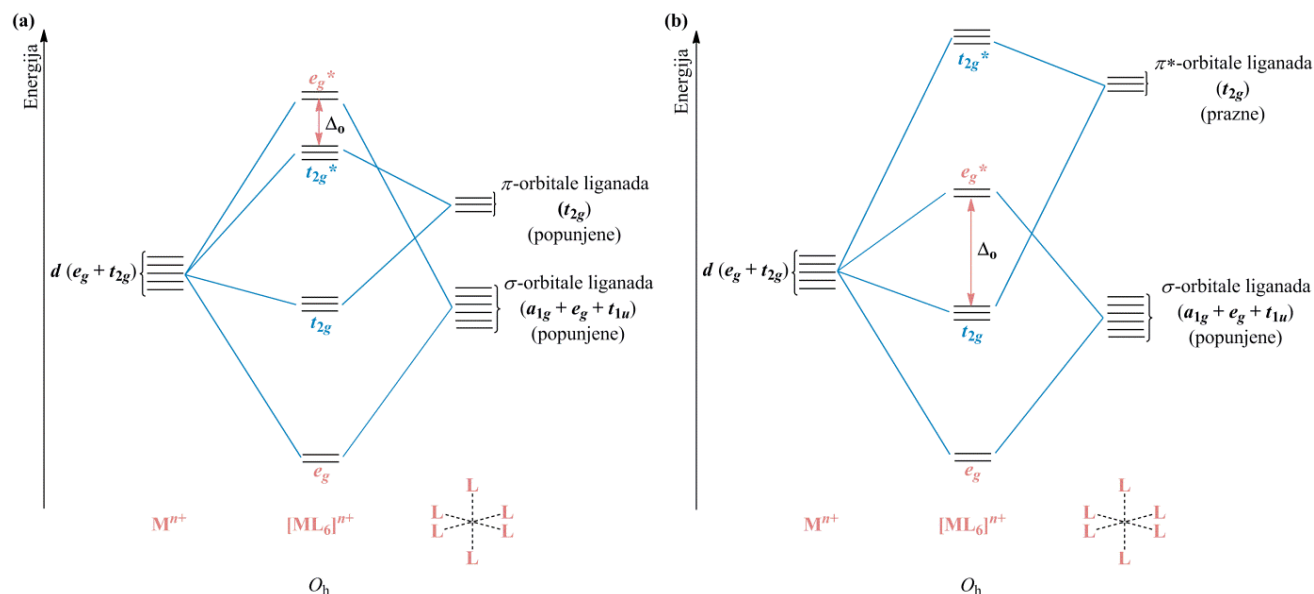
UV/Vis spektroskopija

Za kompleks, koji nastaje približavanjem orbitala skupine liganada ionu prijelaznog metala, na temelju se teorije molekulskih orbitala (nakon primjene različitih aproksimacija), može izraditi kvalitativni dijagram energijskih razina molekulskih orbitala. Dio je takvog dijagrama za oktaedarski kompleks opće formule $[ML_6]^{n+}$, u kojoj M^{n+} predstavlja ion prijelaznog elementa četvrte periode (npr. Fe^{2+} ili Fe^{3+}), a L σ -donorski ligand (npr. NH_3), prikazan na slici 9. U oktaedarskom je kompleksu (bez π -vezanja) šest veznih, šest protuveznih i tri nevezne molekulske orbitale (tj. atomske orbitale M^{n+} koje imaju t_{2g} simetriju). Energija razdvajanja d -orbitala u oktaedarskom polju liganada označena s Δ_o (i jednaka $10D_q$), je razlika u energiji između t_{2g} razine (koju čine orbitale d_{xy} , d_{xz} i d_{yz}) i e_g^* razine (koju čine orbitale $d_{x^2-y^2}$ i d_{z^2}).



Slika 9. Dio kvalitativnog dijagrama energijskih razina molekulskih orbitala oktaedarskog (O_h) kompleksa $[ML_6]^{n+}$ u kojem su prisutne samo M–L σ -veze. Elektroni su izostavljeni jer M^{n+} predstavlja ion bilo kojeg prijelaznog elementa četvrte periode.

U kompleksu $[ML_6]^{n+}$ je uz M–L σ - moguće i π -vezanje, odnosno ostvarivanje π -interakcije prekrivanjem atomskih orbitala t_{2g} razine s odgovarajućim orbitalama liganada. π -donorski ligandi (npr. Cl^- , Br^- i I^-) doniraju elektrone metalnom centru interakcijom koja uključuje popunjenu p - ili π -orbitalu liganda i praznu orbitalu metalnog iona dok se u slučaju π -akceptorskih liganada (npr. CO , NO^+ i CN^-) M–L π -interakcija ostvaruje tako da metalni centar donira elektrone u prazne protuvezne orbitale liganada. Na slici 10 prikazani su dijelovi dijagrama energijskih razina molekulskih orbitala oktaedarskog kompleksa sa šest π -donorskih i šest π -akceptorskih liganada u kojima su izostavljene s - i p -orbitale metalnog iona jer one ostvaruju σ -veze.



Slika 10. Dio kvalitativnog dijagrama energijskih razina molekularskih orbitala oktaedarskog kompleksa $[\text{ML}_6]^{n+}$ u kojem je L: a) π -donorski ligand, b) π -akceptorski ligand. Elektroni su izostavljeni jer M^{n+} predstavlja ion bilo kojeg prijelaznog elementa četvrte periode.

Za π -donorske ligande popunjene π -orbitale, koje su slične, ali nešto veće energije od σ -orbitala liganada, interakcijom s d_{xy} , d_{xz} i d_{yz} orbitalama metalnog iona daju vezne (t_{2g}) i protuvezne (t_{2g}^*) molekulske orbitale. Razlika u energiji između t_{2g}^* i e_g^* razina je Δ_o . Kod π -akceptorskih liganada interakciju s d_{xy} , d_{xz} i d_{yz} orbitalama metalnog iona ostvaruju prazne π^* -orbitale, koje su značajno veće energije od σ -orbitala liganada, čime nastaju vezne (t_{2g}) i protuvezne (t_{2g}^*) molekulske orbitale. Tada je Δ_o razlika u energiji između t_{2g} i e_g^* razina. Iako su dijagrami na slikama 9 i 10 kvalitativni te su u njima elektroni izostavljeni, može se uočiti kako Δ_o za oktaedarske komplekse $[\text{ML}_6]^{n+}$ ovisi o σ - i π -veznim svojstvima liganda L. Vrijednost Δ_o je manja za kompleks s π -donorskim, odnosno veća za kompleks s π -akceptorskim ligandom L u odnosu na onu za kompleks sa σ -donorskim ligandom što je u skladu s položajem liganada u spektrokemijskom nizu (π -donori su ligandi slabog, a π -akceptori jakog polja), koji je dan u poglavlju 2.2.1. U teoriji, 12 σ -elektrona koji potječu od šest σ -donorskih liganada L popunjavaju a_{1g} , t_{1u} i e_g orbitale kompleksa, a t_{2g} i e_g^* orbitale valentni elektroni metalnog iona. Za kompleks s π -donorskim ligandom L, šest liganada uz 12 σ -elektrona osigurava i 6 π -elektrona koji, u teoriji, popunjavaju a_{1g} , t_{1u} , e_g i t_{2g} orbitale kompleksa, dok valentni elektroni metalnog iona popunjavaju t_{2g}^* i e_g^* razine. Dvanaest

σ -elektrona koji potječu od šest π -akceptorskih liganada formalno popunjavaju a_{1g} , t_{1u} i e_g orbitale kompleksa, a elektroni metalnog iona t_{2g} i e_g^* razine.

Velikom je broju kompleksnih spojeva prijelaznih metala svojstvena određena boja koja je posljedica elektronskih prijelaza uslijed apsorpcije vidljivog zračenja. Kompleksnim spojevima svojstveni elektronski prijelazi mogu se podijeliti na prijelaze između orbitala pretežno metalnog karaktera (tzv. $d-d$ prijelazi) i prijelaze između molekulske orbitale pretežno metalnog i molekulske orbitale pretežno ligandnog karaktera (tzv. prijelazi prijenosom naboja, engl. *charge transfer transitions*). Prijelazi se prijenosom naboja mogu podijeliti na MLCT (engl. *metal-to-ligand charge transfer*) i LMCT (engl. *ligand-to-metal charge transfer*) prijelaze ovisno o karakteru dviju orbitala između kojih se odvija elektronski prijelaz. Ako elektron prelazi iz orbitale pretežno metalnog karaktera u orbitalu pretežno ligandnog karaktera, radi se o MLCT prijelazu, a kod LMCT prijelaza elektron prelazi iz orbitale pretežno ligandnog u orbitalu pretežno metalnog karaktera. U UV/Vis spektrima kompleksnih spojeva uočavaju se, uz široke vrpce $d-d$ i/ili prijelaza prijenosom naboja, intenzivne intraligandne vrpce koje su posljedica prijelaza između orbitala pretežno ligandnog karaktera ($n \rightarrow \pi^*$ i/ili $\pi \rightarrow \pi^*$).¹⁰⁴

Oktaedarskim se kompleksima $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ i $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ nakon supstitucije jednog cijanidnog iona ligandom L^n simetrija smanji s O_h na C_{4v} (ako se zanemari geometrija liganda L^n) pri čemu dolazi do tetragonske distorzije i narušavanja degeneriranosti orbitala t_{2g} i e_g^* razina, tj. razdvajanja orbitala t_{2g} razine na razinu e (d_{xz} i d_{yz}) i razinu b_2 (d_{xy}) te orbitala e_g^* razine na razine a_1 (d_{z^2}) i b_1 ($d_{x^2-y^2}$). U UV/Vis spektru niskospinskog $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ uočavaju se apsorpcijske vrpce pri 200 i 218 nm koje su posljedica MLCT prijelaza $d(\text{Fe}^{2+}) \rightarrow \pi^*(\text{CN}^-)$ te vrpce pri 270, 322 i 422 nm koje su posljedica $d-d$ prijelaza.^{99c,160,161} U UV/Vis spektrima pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa C_{4v} simetrije može biti prisutno nekoliko apsorpcijskih maksimuma koji su posljedica $d-d$ elektronskih prijelaza (npr. prijelaz iz orbitale e razine u orbitalu a_1 razine), ali i jedna ili više MLCT vrpce, koje su posljedica $d(\text{Fe}^{2+}) \rightarrow \pi^*(L^n)$, ako je L^n π -akceptor. Za pentacijano(ligand)ferat(II)-komplekse u kojima je ligand N -donor (npr. amonijak, amin, aminokiselina, nitrozil, heterociklički spoj), S -donor (npr. sulfoksid, tioamid, heterociklički spoj), P -donor (npr. fosfin, fosfit), O -donor (voda) ili C -donor (ugljkov(II) oksid) vrijednosti valne duljine apsorpcijskih maksimuma $d-d$ prijelaza su unutar intervala 260–450 nm, a odgovarajuće vrijednosti molarnog apsorpcijskog koeficijenta iznose 200–1000 $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$.^{109,113,135,137,162,163} Uz vrpce $d-d$ prijelaza, u

spektrima se mogu uočiti i intraligandne vrpce te MLCT vrpca koja je posljedica prijelaza $d(\text{Fe}^{2+}) \rightarrow \pi^*(\text{CN}^-)$. U spektrima pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa s π -akceptorskim ligandima (aromatski *N*-heterociklički spojevi poput piridina, pirazina i njihovih derivata) vrijednosti valne duljine MLCT vrpce prijelaza $d(\text{Fe}^{2+}) \rightarrow \pi^*(\text{L}^n)$ iznose 350–660 nm, a odgovarajuće vrijednosti molarnog apsorpcijskog koeficijenta između 3000 i 9500 dm³ mol⁻¹ cm⁻¹. Vrijednosti valne duljine vrpce *d-d* i MLCT elektronskih prijelaza pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa ovise o σ - i π -veznim svojstvima liganda Lⁿ.^{113,133,134} Ustanovljeno je kako valna duljina MLCT vrpce kompleksa uslijed prijelaza $d(\text{Fe}^{2+}) \rightarrow \pi^*(\text{L}^n)$ raste s porastom π -akceptorske jakosti *N*-heterocikličkog liganda Lⁿ.^{133,134}

U literaturi je detaljno opisana elektronska struktura kompleksa $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ kojom dominira vrlo jaka veza Fe–NO. Na temelju su izračunatih energijskih razina, tj. dobivenog dijagrama energijskih razina molekulskih orbitala kompleksa, vrpca opaženim u elektronskom spektru vodene otopine $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ asignirani elektronski prijelazi. Dvije vrpce pri 394 i 498 nm posljedica su MLCT prijelaza $d(\text{Fe}^{2+}) \rightarrow \pi^*(\text{NO}^+)$, a tri ramena pri 238, 265 i 330 nm *d-d* prijelaza, dok je intenzivna vrpca pri 200 nm posljedica MLCT prijelaza $d(\text{Fe}^{2+}) \rightarrow \pi^*(\text{CN}^-)$.¹⁶¹

Elektronski apsorpcijski spektar vodene otopine niskospinskog kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ sastoji se od apsorpcijskih maksimuma pri 200, 225, 263, 281 (rame), 303, 331 (rame) i 417 nm koji su posljedica *d-d* prijelaza i prijelaza prijenosom naboja. Intenzivne su vrpce pri 200 i 225 nm pripisane MLCT prijelazima, a one pri 263, 303 i 417 nm LMCT prijelazima između cijanidnog i željezovog(III) iona.^{99c} Iako postoje neslaganja oko asignacije apsorpcijskih maksimuma *d-d* prijelazima, prema detaljnoj asignaciji vrpce temeljenoj na spektrima magnetskog cirkularnog dikroizma (MCD) i apsorpcijskim spektrima $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u polimetilmetakrilatu i kalijevom kloridu snimljenim pri sobnoj i temperaturi tekućeg helija ramena pri 301, 331 i 336 nm pripisana su *d-d* prijelazima. Također, za kompleks je dan i dijagram energijskih razina molekulskih orbitala. Razmatrani su apsorpcijski i spektri MCD vodenih otopina različitih pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksa *C*_{4v} simetrije u kojima su ligandi amonijak, voda i trifenilfosfin. Vrpce pri ~290 i ~395 nm opažene su u spektrima svih triju kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{2-}$ (289 i 394 nm za L=NH₃, 287 i 406 nm za L=H₂O, 292 i 395 nm za L=PPh₃) te su na temelju usporedbe sa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ asignirane kao LMCT prijelazi iz popunjenih σ - i/ili π -orbitala cijanidnih iona u polupopunjenu orbitalu *t*_{2g} razine željezovog(III) iona. U spektru $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{2-}$ uočena je

još jedna vrpca pri 372 nm ($L=NH_3$), 361 nm ($L=H_2O$), odnosno 625 nm ($L=PPh_3$) koja je posljedica LMCT prijelaza iz popunjene σ - ili π -orbitale liganda L u jednu od orbitala pretežno metalnog karaktera. Valna je duljina spomenute LMCT vrpce pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksa izrazito ovisna o prirodi liganda L.¹⁶⁴ Postoje neslaganja u literaturi oko asignacije, ali i vrijednosti valne duljine apsorpcijskih maksimuma u spektrima pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksa pa se tako primjerice za akvapentacijanoferat(III) navode karakteristične vrpce pri 340 i 394 nm ($\epsilon_{340} \approx \epsilon_{394} \approx 750 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), a aminpentacijanoferat(III) pri 360 i 395 nm ($\epsilon_{360} \approx \epsilon_{395} \approx 850 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).^{123,165–167}

Elektronskom apsorpcijskom spektroskopijom okarakterizirani su i kompleksi $[Fe^{III}(CN)_5(L)]^{(2-n)-}$ u kojima je L^n azidni ion, tiocijanatni ion ili aromatski *N*-heterociklički spoj (imidazol, pirazol, piridin, pirazin ili njihov derivat; purinska ili pirimidinska baza ili njihov derivat: nukleozid ili nukleotid) za koje su također uočene dvije vrpce pri 333–360 i 400–435 nm koje su relativno neovisne o ligandu L^n i pripisane $\sigma(CN^-) \rightarrow d(Fe^{3+})$ LMCT i $d-d$ prijelazima.^{165,166,168,169} Uz njih u spektrima pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksa, mogu biti prisutne i LMCT vrpce koje su posljedica prijelaza $\pi(L^n) \rightarrow d(Fe^{3+})$. Vrpca uslijed takvog prijelaza opažena je za komplekse s ligandima poput derivata imidazola, pirazola ili piridina koji kao supstituent sadrže funkcionalnu skupinu sa slobodnim elektronskim parom u konjugaciji s aromatskim sustavom te se javlja kao posljedica interakcije slobodnog elektronskog para s polupopunjenom d -orbitalom željeza(III) niskospinske d^5 konfiguracije.^{168,170} Ako ligand nema slobodni elektronski par koji može ostvariti interakciju s polupopunjenom d -orbitalom željeza(III), LMCT vrpca se ne opaža. LMCT vrpca se ne opaža ni u slučaju kada su orbitale t_{2g} razine potpuno popunjene kao u pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksima, u kojima je konfiguracija metalnog centra d^6 , jer ne postoji d -orbitala za odgovarajući prijelaz $\pi(L^n) \rightarrow d(Fe^{2+})$ niske energije.¹⁶⁶

Ukratko, u elektronskim su spektrima brojnih pentacijano(ligand)ferat(II/III)-kompleksa opaženi apsorpcijski maksimumi koji su posljedica $d-d$ prijelaza i prijelaza prijenosom naboja, od kojih su od posebnog značaja upravo oni koji uključuju orbitale liganda L^n koordiniranog na pentacijanoferat(II/III). Na temelju usporedbe vrijednosti valne duljine vrpce $d-d$ prijelaza i prijelaza prijenosom naboja različitih pentacijano(ligand)ferat(II/III)-kompleksa, ligandi L^n mogu se usporediti s obzirom na σ - i π -vezna svojstva. Za komplekse $[Fe^{II}(CN)_5(L)]^{(3-n)-}$ prijelazi prijenosom naboja vezani uz

ligand L^n su MLCT pa se ligandi L^n razmatraju kao π -akceptori, dok su oni u slučaju kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(2-n)-}$ LMCT te se stoga mogu razmatrati π -donorska svojstva liganada L^n .

Infracrvena spektroskopija

U IR i Ramanovom spektru $\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ opaženi su apsorpcijski maksimumi pri 2095, 2033 i 2021 cm^{-1} , koji su pripisani vibracijskim prijelazima uslijed istezanja veza $\text{C}\equiv\text{N}$, pri 414 cm^{-1} , koji je pripisan deformaciji kutova $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N}$, te pri 390 cm^{-1} pripisan istezanju veza $\text{Fe}-\text{CN}$. Odgovarajući su apsorpcijski maksimumi u IR i Ramanovom spektru $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ opaženi pri 2136 i 2115 cm^{-1} , pri 389 cm^{-1} te pri 387 cm^{-1} .^{99c}

Jedna od ključnih karakteristika vibracijskih spektara pentacijano(ligand)ferat(II/III)-kompleksa su vibracijski načini svojstveni cijanidnom ionu. Iako pentacijano(ligand)ferat(II/III)-kompleksi općenito mogu biti simetrije niže od C_{4v} , vrpce se vibracijskih prijelaza asigniraju uglavnom na temelju pretpostavljene C_{4v} simetrije (čime se zanemaruje geometrija samog liganada) pa se stoga u IR spektru pentacijano(ligand)ferat(II/III)-kompleksa vrpce koje su posljedica istezanja veza $\text{C}\equiv\text{N}$ razmatraju kao skup aktivnih normalnih načina $2A_1 + E$. Vrijednosti valnog broja vibracija istezanja veza $\text{C}\equiv\text{N}$ su u rasponu 2010–2110 cm^{-1} za pentacijano(ligand)ferat(II)-komplekse.¹¹³ Za pentacijano(ligand)ferat(III)-komplekse vrpce istezanja veza $\text{C}\equiv\text{N}$ su pri 50–80 cm^{-1} većim vrijednostima valnog broja u odnosu na odgovarajuće komplekse željeza(II), odnosno uglavnom u rasponu 2100–2200 cm^{-1} .^{113,171}

Pokazalo se kako je valni broj deformacije kuta $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N}$, kao i valni broj istezanja veze $\text{Fe}-\text{CN}$, gotovo neovisan o oksidacijskom broju željeza u pentacijano(ligand)ferat(II/III)-kompleksima.^{99,137,171} Općenito je vrpca istezanja veze $\text{Fe}-\text{CN}$ u spektrima pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa prisutna pri 400–500 cm^{-1} , a vrpca uslijed deformacije kuta $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N}$ pri 560–590 cm^{-1} .^{99c,136,137} Valni je broj ovih dviju vrpce pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa relativno neovisan o prirodi liganada za razliku od valnog broja nekolicine vrpce istezanja veza $\text{C}\equiv\text{N}$ koji značajno ovisi o ligandu koordiniranom na pentacijanoferat(II). Utvrđeno je da valni broj vrpce istezanja $\text{C}\equiv\text{N}$ veza pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa raste s porastom π -akceptorske sposobnosti liganada.

Jaki π -akceptorski ligandi slabe π -interakciju željeza(II) i cijanidnih iona i jačaju vezu $C\equiv N$.¹¹³

U IR spektru različitih pentacijano(ligand)ferat(II/III)-kompleksa prisutne su i vrpce koje su posljedica vibracijskih prijelaza svojstvenih ligandu. Međusobnom usporedbom vrijednosti valnog broja pojedine vrpce u IR spektru liganda i vrijednosti valnog broja odgovarajuće vrpce u IR spektru njegovog pentacijano(ligand)ferat(II/III)-kompleksa, može se odrediti način koordinacije liganda ako on sadrži više od jednog donornog atoma. Na ovaj je način, za pentacijano(dimetil-sulfoksid)ferat(II) ustanovljena koordinacija dimetil-sulfoksida na željezo(II) preko atoma sumpora te potvrđena koordinacija 3- i 4-cijanopiridina preko atoma dušika piridinskog prstena u njihovim pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksima.¹¹³

¹³C-NMR spektroskopija

Za karakterizaciju pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa NMR spektroskopija je upotrijebljena za analizu različitih jezgara poput ¹H, ¹³C, ¹⁵N i ³¹P.

U ¹³C-NMR spektru kompleksa $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ kemijski pomak jedinog signala iznosi 177,2 ppm¹⁷², dok kompleks $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$ u području 175–185 ppm nema signala.^{173–175} Budući da su atomi ugljika u heksacijanoferatu(III) koordinirani na paramagnetični željezov(III) ion, relaksacijom njihovih jezgara dominira interakcija s nesparenim elektronom željeza koja rezultira vrlo kratkim relaksacijskim vremenima i linijama širine nekoliko kHz, odnosno nemjerljivim širokim signalom u ¹³C-NMR spektru.¹⁷⁵

U ¹³C-NMR spektrima pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa C_{4v} simetrije, u kojima su prisutna četiri ekvivalentna ekvatorijalna cijanidna iona i jedan aksijalni, pojavljuju se dva karakteristična signala za ¹³CN⁻ u rasponu kemijskog pomaka od 130 do 190 ppm. Signal koji je otprilike četiri puta većeg intenziteta od intenziteta drugog pripisan je jezgrama atoma ugljika ekvatorijalnih cijanidnih iona.^{176–180} Za većinu je pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa signal pripisan jezgri atoma ugljika aksijalnog cijanidnog iona prisutan pri nešto manjoj vrijednosti kemijskog pomaka u odnosu na signal pripisan jezgrama atoma ugljika ekvatorijalnih cijanidnih iona (iznimka je $[Fe^{II}(CN)_5(CO)]^{3-}$). Za različite je pentacijano(ligand)ferate(II) nađeno da se rezonancijski signal ekvatorijalnih ¹³CN⁻ pojavljuje pri vrijednosti kemijskog pomaka većoj, a signal aksijalnog ¹³CN⁻ pri vrijednosti manjoj od

177,2 ppm koja odgovara signalu heksacijanoferata(II). Za komplekse u kojima je ligand jaki π -akceptor, oba su signala prisutna pri vrijednostima kemijskog pomaka manjim od 177,2 ppm, dok su oba signala prisutna pri većim vrijednostima za komplekse u kojima je ligand isključivo σ -donor.^{113,176,178,179}

Uz signale se koordiniranih cijanida, u ^{13}C -NMR spektrima pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa u kojima ligand sadrži jedan ili više atoma ugljika poput *N*-heterocikličkih spojeva pojavljuju i signali svojstveni ligandu. Za aromatske *N*-heterocikličke derivate piridina, odnosno pirazina dana je usporedba vrijednosti kemijskog pomaka signala svojstvenih pojedinom ligandu koji su prisutni u ^{13}C -NMR spektru njegovog pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa i vrijednosti odgovarajućih signala prisutnih u spektru liganda iz koje je uočeno da koordinacija liganda na pentacijanoferat(II) uzrokuje promjenu vrijednosti kemijskog pomaka signala svojstvenih ligandu, odnosno porast kemijskog pomaka jezgre atoma ugljika vezanog na dušikov donorni atom i smanjenje kemijskog pomaka jezgre njemu susjednog atoma ugljika. Apsolutna vrijednost razlike vrijednosti kemijskog pomaka jezgre atoma ugljika vezanog na heterociklički donorni atom dušika u spektru kompleksa i odgovarajuće vrijednosti kemijskog pomaka u spektru liganda, koja iznosi 10-ak ppm, značajno je veća u odnosu na apsolutnu vrijednost razlike za ostale ugljikove atome (~2 ppm). Zaključeno je kako se promjena vrijednosti kemijskog pomaka pojedinog signala svojstvenog *N*-heterocikličkom ligandu uslijed koordinacije na pentacijanoferat(II), kojom se mijenja raspodjela elektronske gustoće liganda, može iskoristiti u procjeni njegove σ -donorske i π -akceptorske sposobnosti.^{113,178,179}

^{57}Fe -Mössbauerova spektroskopija

Za kompleksni se spoj željeza, na temelju parametara dobivenih iz ^{57}Fe -Mössbauerovog spektra poput kemijskog izomernog pomaka (δ_i) i kvadrupolnog razdvajanja (ΔE_Q) koji su povezani s elektronskom konfiguracijom kompleksa, mogu odrediti oksidacijski i koordinacijski broj željeza te simetrija kompleksa. Uzorci su uglavnom izolirane soli kompleksa, tj. krutine, ali se ^{57}Fe -Mössbauerovom spektroskopijom mogu karakterizirati i zamrznute otopine kompleksa.

U ^{57}Fe -Mössbauerovom spektru $\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ prisutan je jedan apsorpcijski maksimum s kemijskim izomernim pomakom koji iznosi $-0,047 \text{ mm s}^{-1}$, u odnosu na

α -željezo kao referentni standard, pri sobnoj temperaturi. Vrijednost kemijskog izomernog pomaka, tj. izomernog pomaka kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ mijenja se s promjenom kationa. ^{57}Fe -Mössbauerov spektar $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ sadrži dva maksimuma, tzv. kvadrupolni dublet kojeg karakterizira kvadrupolno razdvajanje $\Delta E_Q = 0,28 \text{ mm s}^{-1}$ i izomerni pomak $\delta_i = -0,124 \text{ mm s}^{-1}$, u odnosu na α -željezo kao standard, pri sobnoj temperaturi. Mala vrijednost kvadrupolnog razdvajanja $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ upućuje na nešto nižu simetriju od oktaedarske (O_h). Vrijednost kvadrupolnog razdvajanja $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ raste sa smanjenjem temperature, a mijenja se, kao i vrijednost izomernog pomaka, s promjenom kationa.^{181,182}

^{57}Fe -Mössbauerov spektar, snimljen različitim niskospinskim pentacijano(ligand)ferat(II/III)-kompleksima simetrije C_{4v} , sastoji se od jednog kvadrupolnog dubleta.^{181–188} Navedenim kompleksima željeza(III) svojstvene su velike i temperaturno ovisne vrijednosti kvadrupolnog razdvajanja te male vrijednosti izomernog pomaka, a odgovarajućim kompleksima željeza(II) relativno male vrijednosti kvadrupolnog razdvajanja koje ne ovisi značajno o temperaturi. Na temelju vrijednosti kemijskog izomernog pomaka i kvadrupolnog razdvajanja serije pentacijano(ligand)ferata(II), odnosno pentacijano(ligand)ferata(III) mogu se različiti ligandi usporediti s obzirom na jakost ligandnog polja i vezna svojstva.¹⁸¹ Općenito izomerni pomak u kompleksima željeza raste sa smanjenjem ukupne elektronske gustoće oko jezgre atoma željeza. Jedino s-elektroni doprinose izravno ukupnoj elektronskoj gustoći oko željezove jezgre, tj. izomernom pomaku, ali d-elektroni utječu na ukupnu elektronsku gustoću oko željezove jezgre kroz tzv. zasjenjujući efekt te se promjena izomernog pomaka uglavnom tumači pomoću σ -donorske i π -akceptorske sposobnosti liganda. Ligand koji je π -akceptor, prihvatanjem 3d-elektronske gustoće željezovog(II) iona smanjuje zasjenjujući efekt d-elektrona na s-elektrone što za posljedicu ima smanjenje vrijednosti izomernog pomaka. Do smanjenja vrijednosti izomernog pomaka dovodi i donacija σ -elektrona liganda željezovom(II) ionu jer se time povećava popunjenost njegove 4s-orbitale, odnosno s-elektronska gustoća. Budući da vrijednost izomernog pomaka odražava samo ukupnu elektronsku gustoću oko jezgre željeza, ne može se razdvojiti σ -donorska od π -akceptorske sposobnosti liganda.^{182–184} Ustanovljeno je kako ovisnost δ_i o ΔE_Q mora biti linearna i to s pozitivnim koeficijentom smjera pravca za seriju pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa u kojima prevladava σ -donorska sposobnost liganda L^n , odnosno negativnim koeficijentom smjera za komplekse u kojima prevladava π -akceptorska sposobnost.¹⁸³ Kvadrupolno razdvajanje ^{57}Fe -Mössbauerove apsorpcijske linije

je mjera asimetričnosti električnog polja oko jezgre.¹⁸⁴ Vrijednost kvadrupolnog razdvajanja pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa ovisi o z-komponenti gradijenta električnog polja te se na temelju nje mogu usporediti σ -donorska i π -akceptorska svojstva liganda i aksijalnog cijanida. Vrijednost ΔE_Q se smanjuje kako je L^n bolji σ -donor, odnosno lošiji π -akceptor.^{182-184,187}

Izomerni pomak i kvadrupolno razdvajanje su kao parametri ^{57}Fe -Mössbauerovog spektra pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa korelirani s različitim spektroskopskim i kinetičkim parametrima koji ovise o σ - i π -veznim svojstvima liganda. Uočena je gotovo linearna ovisnost izomernog pomaka o valnom broju vrpce koja je posljedica istežanja veze $\text{C}\equiv\text{N}$ te o energiji $d-d$ prijelaza za seriju liganada. Kvadrupolno je razdvajanje povezano s ^{13}C kemijskim pomakom aksijalnog cijanidnog iona te aktivacijskom entalpijom reakcije disocijacije pentacijano(ligand)ferata(II) za seriju N -donornih liganada.^{113,182,185}

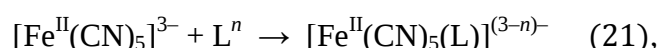
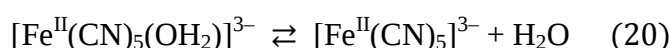
2.2.5. Mehanizam reakcija izmjene pentacijano(ligand)ferat(II/III)-kompleksa

Akvapentacijanoferat(II/III)-kompleks je kao strukturni model biološki značajnih oktaedarski koordiniranih iona željeza prisutnih u hemoproteinima pogodan za istraživanje reaktivnosti i, u slučaju ambidentatnih, načina koordinacije liganada. Zbog značajne stabilnosti pentacijanoferata(II/III), $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5]^{3-/2-}$, u reakciji akvapentacijanoferat(II/III)-kompleksa i odabranog liganda L^n dolazi do izmjene koordinirane vode ligandom, odnosno monodentatnog vezanja ulaznog liganda na ion željeza(II/III), čime nastaje odgovarajući pentacijano(ligand)ferat(II/III)-kompleks. Svojstva pentacijano(ligand)ferat(II/III)-kompleksa jako su ovisna o svojstvima samog liganda L^n . Akvapentacijanoferat(II/III)-kompleks je koristan i za proučavanje redoks-procesa u kojima sudjeluju metaloproteini.

Mnogobrojna istraživanja brzine nastajanja različitih pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(L)]^{(3-n)-}$, iz akvapentacijanoferat(II)-kompleksa, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}$, i pojedinog ulaznog liganda L^n , odnosno brzine njihove disocijacije, omogućila su utvrđivanje mehanizma reakcije. Produkti reakcije disocijacije kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(L)]^{(3-n)-}$ su ligand L^n i kompleks $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}$, odnosno $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(L')]^{(3-m)-}$ ako ligand L^m zamijeni koordinirani ligand L^n , a ne voda kao otapalo. Reakciji nastajanja pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa svojstvena je složena konstanta brzine nastajanja (engl. *formation rate constant*), k_f^{II} , a reakciji njegove disocijacije konstanta brzine disocijacije (engl. *dissociation rate*

constant), k_d^{II} . Općenito je brzina reakcije izmjene koordinirane vode u kompleksu $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}$ ulazim ligandom L^n veća od brzine reakcije izmjene koordiniranog liganda L^n u kompleksu $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-}$ novim ulaznim ligandom L^m .¹⁰⁷ Sustavnim istraživanjima brzine reakcija nastajanja i disocijacije raznovrsnih pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa određene su odgovarajuće konstante brzine i aktivacijski parametri, tj. aktivacijska entalpija ($\Delta H^\ddagger$), aktivacijska entropija ($\Delta S^\ddagger$) i aktivacijski volumen ($\Delta V^\ddagger$). Rezultati brojnih istraživanja, obuhvaćeni u različitim preglednim radovima, doprinijeli su utvrđivanju mehanizma.^{113,189–191}

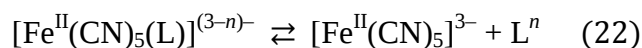
Opisane su reakcije nastajanja različitih pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa iz akvapentacijanoferata(II) i *N*- ili *S*-donornih liganada poput *N*- i *S*-heterocikličkih spojeva^{192–196}, aminokiselina^{108,132}, tiola¹⁹⁷, tioamida^{114,163} te sulfoksida¹³⁶ koje slijede disocijacijski mehanizam, D:



gdje u prvom koraku (jedn. 20) dolazi do kidanja veze $\text{Fe}^{\text{II}}\text{--OH}_2$, tj. odlaska koordinirane molekule vode iz akvapentacijanoferat(II)-kompleksa čime nastaje pentakoordinirani međuprodukt, pentacijanoferat(II), koji u drugom koraku (jedn. 21) s ligandom L^n daje pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleks. Vrijednosti konstante brzine nastajanja pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa malo se razlikuju za različite ulazne ligande L^n ako je nabojni broj liganada, n , jednak.^{192,197} Za nenabijene ligande konstanta brzine nastajanja pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa iznosi $240\text{--}400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, dok za negativno nabijene ligande ona iznosi $20\text{--}30 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ako je nabojni broj -1 , odnosno do $10 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ako je nabojni broj -2 pri 25°C i ionskoj jakosti od $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$. Pri istim uvjetima, odgovarajuća konstanta brzine za pozitivno nabijene ligande iznosi $(2\text{--}40) \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^{108,113,190,195} Reakciji nastajanja različitih pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa svojstvene su vrijednosti entalpije aktivacije u rasponu $55\text{--}75 \text{ kJ mol}^{-1}$, neovisne o ulaznom ligandu, i vrijednosti entropije aktivacije koje su u većini slučajeva unutar raspona $5\text{--}65 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.^{108,190,193} Iako su rezultati kinetičkih istraživanja pojedinih pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa (poput ovisnosti konstante brzine nastajanja o naboju ulaznog liganda i sličnih vrijednosti entalpije aktivacije) interpretirani s obzirom na izmjenjivi disocijacijski mehanizam, I_d , prema kojem se reakcija odvija u jednom koraku (tj. ne dolazi do nastajanja međuprodukta), a ne D-mehanizam, aktivacijski volumen određen za reakciju

akvapentacijanoferat(II)-kompleksa i cijanidnog iona koji iznosi $13,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (pri 25°C i $I = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$) snažno podupire D-mehanizam, odnosno kidanje veze $\text{Fe}^{\text{II}}\text{--OH}_2$ u prvom koraku. Osim za cijanidni ion, aktivacijski je volumen određen za reakciju akvapentacijanoferata(II) s glutationom, imidazolom i različitim aminokiselinama (glicin, histidin, metionin, β -alanin). Sve dobivene vrijednosti su značajno pozitivne, od kojih je najmanja $\Delta V^\ddagger = 14,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ dobivena za glutation (pri 25°C , pH 6,0 i $I = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$), a najveća $\Delta V^\ddagger = 17,9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ za metionin (pri 25°C , pH 6,5 i $I = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), te idu u prilog D-mehanizmu reakcije izmjene vode akvapentacijanoferat(II)-kompleksa ulaznim ligandom.^{189,198}

Na temelju brzine disocijacije različitih pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa u kojima je ligand *N*- ili *S*-donor (heterociklički spoj^{133,135,192,193,195,196}, amin¹⁰⁹, aminokiselina^{108,132}, tiol¹⁹⁷, tioamid^{114,122,163}, sulfoksid¹³⁶), ustanovljen je disocijacijski mehanizam i za reakciju disocijacije pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa:



gdje u prvom koraku dolazi do kidanja veze $\text{Fe}^{\text{II}}\text{--L}^n$, tj. odlaska koordiniranog liganda L^n iz pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa. Međuprodukt pentacijanoferat(II) u drugom koraku s ulaznim ligandom L'^m (npr. H_2O) daje kompleks $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L}')^{(3-m)-}]$. Budući da konstanta brzine disocijacije kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-}$ ovisi o koordiniranom ligandu L^n , no ne ovisi o ulaznom ligandu L'^m , zaključeno je kako se radi o D-mehanizmu.^{108,113} Brzina disocijacije pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa ovisi o π -akceptorskoj naravi koordiniranog liganda: za jake π -akceptorske ligande (poput NO^+ i *N*-heterocikličkih spojeva) konstanta brzine disocijacije iznosi $10^{-5}\text{--}10^{-4} \text{ s}^{-1}$, za slabe π -akceptore $10^{-3}\text{--}10^{-2} \text{ s}^{-1}$, a za isključivo σ -donorske ligande (poput amina i tiola) $10^{-1}\text{--}10^0 \text{ s}^{-1}$ pri 25°C . Reakciji disocijacije pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa svojstvena je kinetika zasićenja prema kojoj je brzina reakcije neovisna o ulaznom ligandu L'^m pri velikim koncentracijama tog spoja.^{133,163}

Za eksperimentalno određivanje konstante brzine, prati se brzina disocijacije pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa nakon dodatka odabranog ulaznog liganda hvatača (engl. *scavenger ligand*) koji s međuproduktom $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$, nastalim u prvom koraku, u drugom koraku reakcije mora dati vrlo stabilan i inertan kompleks $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L}')^{(3-m)-}]$. Kao ligand hvatač obično se koristi dimetil-sulfoksid ili *N*-metilpirazinijev ion premda su poznate i reakcije disocijacije pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa u kojima su upotrijebljeni pirazin,

piridin ili izonikotinamid.^{109,114,163,197} Izbor liganda hvatača također ovisi i o spektralnim svojstvima kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-}$ i $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L}')]^{(3-m)-}$ ako se brzina reakcije disocijacije kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-}$ prati spektrofotometrijom. Dimetil-sulfoksid je u velikom broju slučajeva dobar izbor jer je njegov kompleks, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{DMSO})]^{3-}$, s vrlo malom konstantom brzine disocijacije ($k_d^{\text{II}} = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ pri 25°C i $I = 0,10 \text{ M}$) i vrlo velikom konstantom ravnoteže nastajanja ($K^{\text{II}} = 3,3 \cdot 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ pri 25°C), blijedo žut ($\lambda_{\text{max}} = 352 \text{ nm}$, $\varepsilon = 210 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) pa se brzina disocijacije $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-}$ može odrediti praćenjem smanjenja njegove koncentracije (pri λ_{max} u vidljivom dijelu spektra) nakon dodatka DMSO.¹³⁶ N-metilpirazinijev ion je prikladan ligand hvatač u slučajevima kada kompleks $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-}$ apsorbira zračenje valne duljine manje od 450 nm jer je kompleks $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{mepyz})]^{2-}$ intenzivne plave boje ($\lambda_{\text{max}} = 661 \text{ nm}$, $\varepsilon = 9500 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)¹⁵⁵ pa se brzina disocijacije kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-}$ može odrediti praćenjem povećanja koncentracije $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{mepyz})]^{2-}$, kojem konstanta brzine disocijacije iznosi $2,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pri 25°C i $I = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$, a konstanta ravnoteže nastajanja $2,0 \cdot 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ pri 25°C .¹¹³ Za reakciju disocijacije različitih pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa karakteristične su vrijednosti entalpije aktivacije, odnosno entropije aktivacije između 90 i 115 kJ mol^{-1} , odnosno 4 i $75 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.^{108,109,113,114,199} Pozitivne vrijednosti aktivacijskog volumena dobivene su za reakciju disocijacije različitih pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa. Utvrđeno je kako aktivacijski volumen ne ovisi o ulaznom ligandu. Aktivacijski volumen za reakciju disocijacije kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(3,5\text{-dimetilpiridin})]^{3-}$ iznosi $\Delta V^\ddagger = 20,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ uz cijanidni ion, $\Delta V^\ddagger = 21,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ uz pirazin, odnosno $\Delta V^\ddagger = 20,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ uz imidazol kao ulazni ligand pri 25°C i $I = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$.²⁰⁰ Slične vrijednosti aktivacijskog volumena utvrđene su za reakciju izmjene 3-cijanopiridina, 4-cijanopiridina, odnosno 2-metilpirazina koordiniranog na pentacijanoferat(II), cijanidnim ionom kao ulaznim ligandom ($\Delta V^\ddagger = 20,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ za 3- i 4- cijanopiridin, $\Delta V^\ddagger = 19,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ za 2-metilpirazin pri 25°C).^{199,200} Velike pozitivne vrijednosti aktivacijskog volumena, koji je neovisan o prirodi ulaznog liganda, potvrda su da se reakcija disocijacije pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa odvija D-mehanizmom.¹⁸⁹

U odnosu na pentacijano(ligand)ferat(II)-komplekse, mali je broj radova koji opisuju kinetiku reakcije nastajanja i disocijacije stabilnijih i inertnijih pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksa, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(2-n)-}$.¹⁰⁵ Reakciji nastajanja pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksa iz akvapentacijanoferata(III) i liganda L^n svojstvena je konstanta brzine nastajanja

k_f^{III} , a reakciji njegove disocijacije kojom nastaje kompleks $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L}')]^{(2-m)-}$ konstanta brzine disocijacije k_d^{III} . Konstanta brzine nastajanja pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksa iznosi 10^{-7} – $10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pri 25°C .^{123,170,201} Reakcija disocijacije pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksa je također obično vrlo spora u vodenoj otopini, ali se brzina reakcije poveća za nekoliko redova veličine dodatkom kiseline ili baze.¹⁸⁹

Opisane su reakcije nastajanja i disocijacije pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksa u kojima je L^n citozin, citidin, odnosno citidin-5'-monofosfat. Vrijednosti konstanti brzine nastajanja i disocijacije su za sva tri liganda vrlo slične: za citozin k_f^{III} iznosi $7,16 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, a k_d^{III} $1,57 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; za citidin $k_f^{\text{III}} = 6,14 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ i $k_d^{\text{III}} = 2,19 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; za citidin-5'-monofosfat $k_f^{\text{III}} = 7,34 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ i $k_d^{\text{III}} = 1,19 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pri 40°C , $\text{pH} = 6,0$ i $I = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Za reakciju nastajanja pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksa, određene su vrijednosti aktivacijske entalpije, koje iznose 134 kJ mol^{-1} , 116 kJ mol^{-1} , odnosno 97 kJ mol^{-1} , i aktivacijske entropije, koje iznose $120 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $63 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, odnosno $5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ za citozin, citidin, odnosno citidin-5'-monofosfat pri $\text{pH} = 6,0$, $I = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Vrijednosti aktivacijske entalpije za reakciju disocijacije citozina, citidina, odnosno citidin-5'-monofosfata iz pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksa iznose 121 kJ mol^{-1} , 116 kJ mol^{-1} , odnosno 122 kJ mol^{-1} , a aktivacijske entropije $66 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $57 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, odnosno $69 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ pri istim uvjetima. Za reakciju nastajanja pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksa u kojem su ligandi citozin, citidin i citidin-5'-monofosfat vrijednosti aktivacijskog volumena iznose redom $3,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $4,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ i $6,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, a za reakciju disocijacije $2,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $9,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ i $12,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ pri 40°C , $\text{pH} = 6,0$ i $I = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Vidljivo je kako aktivacijski volumen značajnije ovisi o prirodi liganda L^n za reakciju disocijacije nego za reakciju nastajanja pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksa iz akvapentacijanoferata(III) jer ona uključuje kidanje veze $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{L}^n$. Zaključeno je kako dobivene vrijednosti konstanti brzine i aktivacijskih parametara podupiru odvijanje reakcija izmjene liganda pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksa I_d -mehanizmom:



koji uključuje prijelazno stanje u kojem je izraženije kidanje veze željeza(III) s odlaznim ligandom L^n nego stvaranje veze s ulaznim ligandom L'^m . Vrijednosti aktivacijskog volumena su značajno manje za reakcije izmjene liganda pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksa u

odnosu na pentacijano(ligand)ferat(II)-komplekse za koje je općeprihvaćen D-mehanizam.^{169,189}

Opisana je reakcija disocijacije pentacijanonitroferat(III)-kompleksa, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{NO}_2)]^{3-}$, koji je izrazito stabilan u vodenim otopinama s vrijednostima pH između 5 i 10. U otopinama u kojima je $\text{pH} < 5$, disocijacijom kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{NO}_2)]^{3-}$, koju katalizira ion H^+ , nastaje $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{2-}$, dok u otopinama s $\text{pH} > 10$ nastaje $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{OH})]^{3-}$ kao konačni produkt. Nađeno je da vrlo male količine kompleksa željeza(II) (npr. $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NO}_2)]^{4-}$) kataliziraju disocijaciju $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{NO}_2)]^{3-}$ u lužnatom. Na temelju detaljne kinetičke studije utjecaja različitih parametara na brzinu disocijacije u otopinama pH-vrijednosti 0,3–2,0, odnosno 11–13,7, predložen je mehanizam kiselinom katalizirane akvacije, odnosno bazne hidrolize kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{NO}_2)]^{3-}$.^{105,202}

Poznata je konstanta brzine reakcije akvapentacijanoferat(III)-kompleksa i heksacijanokobaltat(III)-kompleksa kao liganda L^n . Konstanta brzine nastajanja dinuklearnog kompleksa $[(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-NC})\text{Co}(\text{CN})_5]^{5-}$ iznosi $k_f^{\text{III}} \leq 3 \cdot 10^{-7} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pri $9,4^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 4$ i $I = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$. Pokazano je kako navedenu reakciju kataliziraju kompleksi željeza(II), $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}$ i $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{3-}$. Utjecaj spomenutih kompleksa željeza(II) na brzinu pokazao se ključnim i za reakciju disocijacije kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{2-}$ u slučaju kada se kao ulazni ligand koristi vrsta koja može djelovati kao redukcijsko sredstvo (N_3^- , SCN^- ili OH^-).¹⁶⁵

Određena je konstanta brzine disocijacije za pentacijano(ligand)ferat(III)-komplekse s piridinom, dimetil-sulfoksidom i 2-merkaptobenzoksazolom u smjesi metanola i vode s volumnim udjelom metanola od 75%. Najmanja vrijednost konstante brzine disocijacije, $k_d^{\text{III}} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, dobivena je za kompleks $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{piridin})]^{2-}$. Za kompleks $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{DMSO})]^{2-}$ konstanta brzine disocijacije iznosi $k_d^{\text{III}} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, a za kompleks $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(2\text{-merkaptobenzoksazol})]^{2-}$ $k_d^{\text{III}} = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ pri 25°C i $I = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$. Za reakciju disocijacije posljednjeg kompleksa aktivacijska entalpija iznosi $\Delta H^\ddagger = 93,3 \text{ kJ mol}^{-1}$, a aktivacijska entropija $\Delta S^\ddagger = 11,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.¹²²

§ 3. MATERIJALI I METODE

3.1. Instrumenti

UV/Vis spektri otopina, u kvarcnim kivetama s duljinom optičkog puta od 1,0 cm, snimljeni su spektrofotometrom Varian Cary Bio 100 s termostatiranim nosačima kiveta, Zavoda za kemiju i biokemiju Medicinskog fakulteta, u području vrijednosti valne duljine 200–900 nm. Reakcije su praćene spektrofotometrijski, a brzina reakcija određena je iz ovisnosti apsorbancije o vremenu, pri karakterističnoj valnoj duljini apsorpcijskog maksimuma odabranog sudionika reakcije. Stalna vrijednost temperature reakcijskih smjesa održavana je termostatom Dual Cell Peltier.

IR spektri snimljeni su spektrometrom Perkin Elmer Spectrum GX, Zavoda za fiziku i biofiziku Medicinskog fakulteta, tehnikom KBr pastile u području valnog broja 400–4000 cm^{-1} . U tablicama u kojima su dane vrijednosti valnog broja apsorpcijskih maksimuma u IR spektrima ν_s označava simetrično, a ν_{as} asimetrično istezanje, dok δ označava deformaciju kuta. Vrpce su ugrubo podijeljene na one vrlo jakog intenziteta (vs od engl. *very strong*) kojima transmitancija, T , iznosi manje od 25%, jakog intenziteta (s od engl. *strong*; T iznosi 25–45%); srednjeg intenziteta (m od engl. *medium*; T iznosi 45–65%); slabog intenziteta (w od engl. *weak*; T iznosi 65–75%) i vrlo slabog intenziteta (vw od engl. *very weak*; $T > 75\%$). Oznaka br (engl. *broad*) označava široku vrpcu.

NMR spektri snimljeni su spektrometrom Bruker Avance 600 u Centru za NMR Instituta Ruđer Bošković uporabom zračenja frekvencije od 600,133 MHz za ^1H jezgru, odnosno 150,917 MHz za ^{13}C jezgru pri sobnoj temperaturi. Spektri su snimljeni u H_2O , D_2O ili $\text{DMSO}-d_6$ s tetrametilsilanom (TMS) kao unutarnjim, odnosno dioksanom- d_8 ili benzenom- d_6 kao vanjskim standardom.

^{57}Fe -Mössbauerovi spektri snimljeni su spektrometrom WissEl pri sobnoj temperaturi u Laboratoriju za sintezu novih materijala Zavoda za kemiju materijala Instituta Ruđer Bošković. Radioaktivni izvor za ^{57}Fe -Mössbauerovu spektroskopiju je 25 mCi $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$, tj. izotop ^{57}Co u rodijevoj matrici. ^{57}Fe -Mössbauerovi parametri određeni su prema α -željezu kao standardu. Za analizu spektara korišten je računalni program Mosswin.

EPR spektri snimljeni su spektrometrom Bruker ELEXSYS 580 pri 80 K u Laboratoriju za magnetske rezonancije Zavoda za fizičku kemiju Instituta Ruđer Bošković. Frekvencija je zračenja iznosila $\sim 9,7$ GHz. Koncentracija je kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{2-}$, odnosno $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtR})]^{2-}$ priređenog reakcijom jednakih množina akvapentacijanoferata(III) i meimtH, odnosno meimtR u smjesi etanola i vode ($\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \approx 50\%$) iznosila $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. Uzorci su kompleksnih spojeva zamrznuti tekućim dušikom neposredno prije mjerenja. Pojedinoj liniji u EPR spektru kompleksa pripisana je g -vrijednost (g -faktor) izračunata na temelju očitane vrijednosti magnetskog polja B prema sljedećoj jednadžbi u kojoj ν predstavlja frekvenciju zračenja, h Planckovu konstantu ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$), a μ_B Bohrov magneton ($9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$).

$$g = \frac{h \nu}{\mu_B B} \quad (25)$$

Spektri masa snimljeni su spektrometrom masa Bruker amaZon ETD u Laboratoriju za kemijsku kinetiku i atmosfersku kemiju Zavoda za fizičku kemiju Instituta Ruđer Bošković.

Elementna analiza, kojom su određeni udjeli ugljika, vodika, dušika i sumpora, provedena je LECO elementarnim analizatorom upotrebom metode ASTM D5291 u Centralnom ispitnom laboratoriju INA, d.d.

Termogravimetrijska analiza provedena je instrumentom Mettler Toledo TGA/SDTA851 Zavoda za opću i anorgansku kemiju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta. Uzorak je zagrijavan u posudici od aluminijevog oksida volumena $70 \mu\text{L}$, u struji kisika, od 25 do 900°C brzinom od $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Difraktogram praha ostatka nakon termogravimetrijske analize snimljen je difraktometrom Philips PW 3710 navedenog Zavoda. Usitnjeni je uzorak u tankom sloju nanesen na pločicu silicijevog monokristala koja je upotrijebljena kao nosač. Upotrijebljeno je $\text{CuK}\alpha$ zračenje u Bragg-Brentano geometriji. Difrakcijski su maksimumi prikupljeni u rasponu kuta 2θ od 4 do 50° .

Monokristal spoja $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ snimljen je u omći u mineralnom ulju Paratone N u parama dušika na 150 K dok je kristal spoja $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]$ zalijepljen na staklenu iglicu i snimljen na sobnoj temperaturi. Difrakcijski podaci prikupljeni su difraktometrom Oxford Diffraction Xcalibur u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta. Korišteno je $\text{MoK}\alpha$ zračenje, a podaci su prikupljeni uporabom detektora Xcalibur Sapphire 3 CCD i reducirani pomoću računalnog paketa CrysAlis Software.²⁰³ Strukture spojeva su riješene direktnim metodama primjenom računalnog programa SHELXS i utočnjene metodom najmanjih

kvadrata na temelju prikupljenih vrijednosti F^2 svih refleksa pomoću programa SHELXL.²⁰⁴ Računi geometrije izvedeni su računalnim programima PLATON²⁰⁵ i PARST²⁰⁶. Za grafički prikaz kristalnih i molekulskih struktura upotrijebljeni su računalni programi ORTEP-3²⁰⁷ i MERCURY²⁰⁸.

Vrijednosti pH otopina izmjerene su pH-metrom Mettler-Toledo MA235 pH/Ion Analyzer s elektrodom InLab Expert Pro. Za baždarenje pH-metra korištene su standardne puferske otopine (Kefo).

Deionizirana voda priređena je iz destilirane pomoću sustava za pročišćavanje vode Merck Millipore Simplicity. Provodnost deionizirane vode iznosila je $0,054 \mu\text{S cm}^{-1}$.

3.2. Priprava otopina i reakcijskih smjesa

Otopine akvapentacijanoferat(II)-kompleksa, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}$, priređivane su otapanjem određene mase sintetiziranog natrijevog aminpentacijanoferata(II) heksahidrata, $\text{Na}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, u odgovarajućem volumenu vode zasićene dušikom te su korištene nakon 10-ak minuta (vrijeme potrebno za kvantitativnu reakciju izmjene koordiniranog amonijaka s vodom). Izvorne otopine akvapentacijanoferat(III)-kompleksa, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{2-}$, priređivane su oksidacijom akvapentacijanoferata(II) uz $\text{PbO}_2(\text{s})$ ili $\text{O}_2(\text{aq})$ kao oksidans. U kiselom mediju oksidacija akvapentacijanoferat(II)-kompleksa molekulskim kisikom je relativno brza i može se pratiti spektrofotometrijski. Radi sprječavanja fotolize i termičkog raspada akvapentacijanoferata(II) i akvapentacijanoferata(III), njihove su otopine, zaštićene od svjetlosti, čuvane pri 4°C te su iskorištene u što je moguće kraćem vremenskom intervalu. Izvorne otopine navedenih kompleksa priređivane su u što je moguće manjoj koncentraciji kako bi se nastajanje dinuklearnih kompleksa moglo zanemariti.

Izvorne otopine 4-imidazolin-2-iona (Alfa Aesar), 1-metil-4-imidazolin-2-iona (Sigma-Aldrich), etil-3-metil-2-sulfanilidenimidazol-1-karboksilata (Alfa Aesar), tiouree (Sigma-Aldrich), *N*-metilpirazinijevog jodida i ostalih spojeva priređivane su otapanjem određene mase spoja u odgovarajućem volumenu vode.

Održavanje stalne vrijednosti pH u eksperimentima postignuto je pomoću Britton-Robinson pufera s poznatom ionskom jakosti.^{209,210} Britton-Robinson puferi priređeni su miješanjem određenog volumena standardne otopine triju kiselina (borne, fosforne i octene),

analitičkih koncentracija od $0,0400 \text{ mol dm}^{-3}$, s odgovarajućim volumenom standardne otopine natrijevog hidroksida koncentracije $0,2000 \text{ mol dm}^{-3}$.

Stalna vrijednost ionske jakosti otopina postignuta je dodatkom odgovarajućeg volumena otopine natrijevog klorida poznate koncentracije.

Reakcijske smjese priređivane su u kivetama pipetiranjem odgovarajućih volumena izvornih otopina (npr. akvapentacijanoferat(II/III)-kompleksa, liganda, Britton-Robinson pufera i natrijevog klorida) do ukupnog volumena od $3,00 \text{ cm}^3$. Eksperimenti u kojima su reakcijske smjese sadržavale pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleks rađeni su u inertnoj atmosferi dušika, a za pripravu svih otopina upotrijebljena je voda propuhana dušikom. Reakcijske smjese za mjerenje brzine reakcije nastajanja kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{imidazolin-2-tion})]^{3-}$ (iz akvapentacijanoferata(II) i određenog imidazolin-2-tiona) i reakcije disocijacije navedenog kompleksa, kao i za određivanje konstante ravnoteže nastajanja, priređene su u inertnoj atmosferi u kivetama koje su zatvorene gumenim čepovima (Sigma Suba-Seal rubber septa). Tada je za pipetiranje odgovarajućih volumena otopina upotrijebljena šprica s iglom (Hamilton 750 RN). Za eksperimente u kojima su otopine sadržavale imidazolin-2-tion, ali nisu sadržavale kompleks željeza(II), inertna atmosfera nije bila potrebna.²¹¹ Eksperimenti s kompleksima željeza(III) nisu rađeni u inertnoj atmosferi.

Reakcijske smjese kojima je mjerena brzine kemijske reakcije sadržavale su jedan od reaktanata u velikom suvišku čime je reakcija drugog reda svedena na reakciju pseudoprvog reda (s obzirom na drugi reaktant). Sva kinetička mjerenja napravljena su u tri neovisna eksperimenta pri konstantnoj ionskoj jakosti, temperaturi i vrijednosti pH. Ionska jakost svih reakcijskih smjesa iznosila je $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.

Deionizirana voda je upotrijebljena za pripravu svih otopina i reakcijskih smjesa.

3.3. Sinteza i identifikacija natrijevog aminpentacijanoferata(II) heksahidrata

Natrijev aminpentacijanoferat(II) heksahidrat, $\text{Na}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sintetiziran je iz natrijevog nitroprusida dihidrata prema postupku opisanom u literaturi.^{106,107} U 40 cm^3 vodene otopine amonijaka ($w(\text{NH}_3) > 25\%$) otopljeno je $0,040 \text{ mol}$ natrijevog acetata te je otopina ohlađena u ledenoj kupelji. U otopinu je dodano $0,030 \text{ mol}$ natrijevog nitroprusida dihidrata, $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, koji je komercijalno dostupan (Sigma-Aldrich) i prethodno usitnjen

u tarioniku te je otopina miješana 90 min u ledenoj kupelji. Otopina je zatim ostavljena pri 4°C pet sati nakon čega je filtracijom odijeljen produkt. Produkt je otopljen u 20 cm³ vode, nakon čega je otopina profiltrirana. Matičnica je dodana u 20 cm³ hladnog etanola pri čemu je nastao talog koji je nakon filtracije uz sniženi tlak ispran hladnim etanolom. Produkt je čuvan u tamnoj bočici u atmosferi dušika u eksikatoru. Iskorištenje reakcije: $\eta = 55\%$.

Sintetizirani natrijev aminpentacijanoferat(II) heksahidrat identificiran je na temelju rezultata elementne analize i IR spektroskopije. Rezultati elementne analize dani su u tablici 1, a valni broj izdvojenih vrpca u IR spektru u tablici 2. Vrijednosti valnog broja vrpca u dobrom su slaganju s odgovarajućim literaturnim vrijednostima.^{212,213}

Tablica 1. Rezultati elementne analize natrijevog aminpentacijanoferata(II) heksahidrata.

$\text{Na}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	w(C)	w(H)	w(N)
računati za formulu	0,1580	0,0398	0,2212
eksperimentalno dobiveni	0,1563	0,0374	0,2180

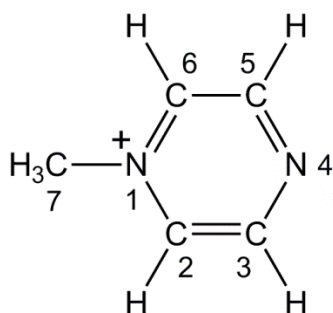
Tablica 2. Valni broj izdvojenih apsorpcijskih maksimuma u IR spektru natrijevog aminpentacijanoferata(II) heksahidrata.

$\text{Na}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$
$\nu(\text{N-H}), \nu(\text{O-H})$	~ 3450 (vs, br), 3289 (vs)
$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	2043 (vs), 2014 (vs)
$\delta(\text{NH}_3)$	1647 (vs)
$\delta(\text{O-H})$	1620 (vs)
$\delta(\text{NH}_3)$	1259 (vs)
$\delta(\text{NH}_3)$	671 (m)
$\delta(\text{Fe-C}\equiv\text{N})$	574 (vs)
$\nu(\text{Fe-CN})$	503 (m)

3.4. Sinteza i identifikacija N-metilpirazinijevog jodida

N-metilpirazinijev jodid (mepyzI) sintetiziran je iz pirazina i jodometana prema opisu u literaturi.^{133,214} U 5 cm³ (0,080 mol) jodometana (Acros Organics) otopljeno je 0,012 mol

pirazina (Acros Organics) u tikvici koja je začepljena i zaštićena od svjetlosti. Otopina je ostavljena pri sobnoj temperaturi te je nakon tjedan dana filtracijom odijeljen produkt koji je zatim prekrizaliziran iz vrućeg etanola. Produkt je čuvan u tamnoj bočici u eksikatoru. Iskorištenje reakcije: $\eta = 60\%$.



Slika 11. Strukturna formula *N*-metilpirazinijevog iona.

Sintetizirani *N*-metilpirazinijev jodid identificiran je na osnovi podataka elementne analize i NMR spektroskopije. Rezultati elementne analize dani su u tablici 3, a kemijski pomak pojedinih jezgara u ^1H -NMR spektru u tablici 4 (numeracija atoma dana je na slici 11). Vrijednosti kemijskog pomaka u dobrom su slaganju s literaturnim vrijednostima.²¹⁴

Tablica 3. Rezultati elementne analize *N*-metilpirazinijevog jodida.

$\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2\text{I}$	w(C)	w(H)	w(N)
računati za formulu	0,2705	0,0318	0,1262
eksperimentalno dobiveni	0,2685	0,0310	0,1269

Tablica 4. Kemijski pomak jezgara u ^1H -NMR spektru *N*-metilpirazinijevog jodida u $\text{DMSO}-d_6$.

atom-H	δ/ppm
2 i 6	9,11 (d, 2H)
3 i 5	9,53 (d, 2H)
7	4,57 (s, 3H)

3.5. Izolacija i identifikacija soli pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa

Općenito su radi puno manje topljivosti 4-imidazolin-2-tiona (imtH_2) i etil-3-metil-2-sulfanilidenimidazol-1-karboksilata (meimtR) u vodi i etanolu u odnosu na 1-metil-4-imidazolin-2-tion (meimtH), ali i pretvorbe meimtR kojom nastaje meimtH , pokušaji izolacije pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(II/III)-kompleksa svedeni na komplekse koji sadrže meimtH . Mnogobrojni i raznovrsni pokušaji izolacije mononuklearnih kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{imidazolin-2-tion})]^{3-}$ u čvrstom stanju nisu bili uspješni te je navedeno svega nekoliko pokušaja izolacije kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{3-}$, ali i $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{meimtR})]^{3-}$. Pokušana je i izolacija pentacijano(tiourea)ferat(II)-kompleksa, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{tu})]^{3-}$. Postupci izolacije temeljeni su na postupcima opisanim u literaturi.^{101,113,135,187} Otopine su priređene u inertoj atmosferi, a upotrijebljeni etanol i voda su prethodno propuhani dušikom.

3.5.1. Pokušaji izolacije kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{3-}$

a) U $1,5 \text{ cm}^3$ vode otopljeno je $0,15 \text{ mmol}$ natrijevog aminpentacijanoferata(II) heksahidrata i $0,75 \text{ mmol}$ natrijevog klorida. Nakon 10-ak minuta je u otopinu kompleksa dodana otopina priređena otapanjem $0,75 \text{ mmol}$ meimtH u $1,3 \text{ cm}^3$ smjese etanola i vode ($\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \approx 70\%$). Reakcijska je smjesa zaštićena od svjetlosti i ostavljena pri sobnoj temperaturi 20-ak minuta, nakon čega je ohlađena na oko -15°C . Dodatak $0,5 \text{ cm}^3$ ohlađenog 96%-tnog etanola u žutu reakcijsku smjesu uzrokovao je taloženje žutog produkta koji je odijeljen filtracijom uz sniženi tlak i ispran hladnim etanolom. Masa produkta iznosila je $0,033 \text{ g}$. Na temelju valnog broja vrpce u IR spektru (tablica 5) zaključeno je kako produkt sadrži kompleks $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{3-}$, a ne $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{3-}$, odnosno kako je došlo do taloženja hidratne soli reaktanta natrijevog aminpentacijanoferata(II).

Tablica 5. Valni broj izdvojenih apsorpcijskih maksimuma u IR spektru hidratnog natrijevog aminpentacijanoferata(II).

$\text{Na}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$
$\nu(\text{N-H}), \nu(\text{O-H})$	~ 3450 (vs, br), 3289 (vs)
$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	2043(vs), 2015 (vs)
$\delta(\text{NH}_3)$	1644 (vs)
$\delta(\text{O-H})$	1622 (vs)
$\delta(\text{NH}_3)$	1259 (vs)
$\delta(\text{NH}_3)$	718 (m)
$\delta(\text{Fe-C}\equiv\text{N})$	574 (vs)
$\nu(\text{Fe-CN})$	503 (m)

b) U $2,0 \text{ cm}^3$ vode otopljeno je 0,15 mmol natrijevog aminpentacijanoferata(II) heksahidrata. Nakon 10-ak minuta je u otopinu kompleksa dodana otopina priređena otapanjem 0,75 mmol meimtH u $3,0 \text{ cm}^3$ smjese etanola i vode ($\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \approx 50\%$). Reakcijska je smjesa propuhivana dušikom 3 h nakon čega je u nju, uz miješanje i hlađenje u ledenoj kupelji, dodana hladna zasićena etanolna otopina natrijevog klorida čime je potaknuto taloženje žutog produkta. Produkt je odijeljen filtracijom uz sniženi tlak i ispran hladnim etanolom. Masa smolastog produkta iznosila je svega 2 mg te iz tog razloga produkt nije analiziran.

c) Izolacija kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{3-}$ pokušana je i dodatkom soli različitih kationa poput tetrafenilfosfonijevog klorida (Acros Organics) i tetrabutilamonijevog klorida (Sigma-Aldrich) kao i dodatkom manje polarnih otapala od etanola poput acetona i dietil-etera no bez uspjeha.

d) U $3,5 \text{ cm}^3$ vode otopljeno je 0,22 mmol natrijevog aminpentacijanoferata(II) heksahidrata. Nakon 10 min u otopinu kompleksa dodano je 0,22 mmol meimtH otopljenog u $2,0 \text{ cm}^3$ 96%-tnog etanola. Reakcijska je smjesa, zaštićena od svjetlosti, ostavljena na sobnoj temperaturi nekoliko sati, a zatim pri 4°C 10-ak sati nakon čega je u nju dodan cinkov(II) klorid otopljen u minimalnom volumenu vode. Trenutno je došlo do nastajanja zelenkasto žutog taloga koji je odijeljen filtracijom uz sniženi tlak i ispran hladnim etanolom. Masa produkta iznosila je 0,155 g. Napravljena je elementna analiza produkta te mu je snimljen IR

spektar. Kvalitativnim testom bojenja plamena pokazalo se kako produkt sadrži natrijeve ione. Topljivost produkta je vrlo mala u različitim otapalima (voda, etanol, dimetil-formamid, dimetil-sulfoksid). Snimljen je UV/Vis spektar otopine priređene otapanjem vrlo male količine produkta u vodi. Na temelju rezultata pretpostavljeno je kako je produkt dimetalni polinuklearni kompleks, tj. analog berlinskog modrila nestehiometrijskog odnosa. Na temelju rezultata elementne analize nije bilo moguće pretpostaviti kemijsku formulu spoja.

3.5.2. Pokušaj izolacije kompleksa $[Fe^{II}(CN)_5(meimtR)]^{3-}$

U 3,5 cm³ vode otopljeno je 0,22 mmol natrijevog aminpentacijanoferata(II) heksahidrata. Nakon 10 min u otopinu kompleksa dodano je 0,22 mmol meimtR otopljenog u 3,5 cm³ 96%-tnog etanola. Reakcijska je smjesa, zaštićena od svjetlosti, ostavljena na sobnoj temperaturi nekoliko sati, a zatim pri 4°C 10-ak sati nakon čega je u nju dodan cinkov(II) klorid otopljen u minimalnom volumenu vode. Trenutno dolazi do nastajanja zelenkasto žutog taloga koji je odijeljen filtracijom uz sniženi tlak i ispran hladnim etanolom. Masa produkta iznosila je ~70 mg. Napravljena je elementna analiza produkta te su mu snimljeni IR i Mössbauerov spektar. Kvalitativnim testom bojenja plamena pokazalo se kako produkt sadrži natrijeve ione. Topljivost produkta je vrlo mala u različitim otapalima. Snimljen je UV/Vis spektar otopine priređene otapanjem vrlo male količine produkta u vodi. Na temelju rezultata pretpostavljeno je kako je produkt dimetalni polinuklearni kompleks. Na temelju rezultata elementne analize nije bilo moguće pretpostaviti kemijsku formulu spoja.

3.5.3. Pokušaji izolacije kompleksa $[Fe^{II}(CN)_5(tu)]^{3-}$

a) Izolacija kompleksa $[Fe^{II}(CN)_5(tu)]^{3-}$ pokušana je postupkom opisanom u literaturi.¹⁰¹ U 20 cm³ smjese etanola i vode ($\varphi(C_2H_5OH) \approx 50\%$) otopljeno je 1,5 mmol natrijevog nitroprusida dihidrata koji je prethodno usitnjen u tarioniku. Priređena je otopina uz miješanje zagrijavana 25 min na ~55°C te je u nju dodano 3,7 mmol natrijevog acetata nakon čega je zagrijavanje nastavljeno još 25 min. Zatim je u otopinu dodano 13 mmol tiouree otopljene u 5,0 cm³ vode te je reakcijska smjesa zagrijavana 15 min prije nego je u nju dodano 10 cm³ 96%-tnog etanola. Kada je reakcijska smjesa ohlađena na sobnu temperaturu, podijeljena je u nekoliko epruveta. U prvu je epruvetu s 3,5 cm³ reakcijske smjese ($n(Fe) \approx 0,15$ mmol), dodano 0,6

mmol tetrafenilfosfonijevog klorida (PPh_4Cl) otopljenog u $2,0 \text{ cm}^3$ smjese etanola i vode ($\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \approx 50\%$), a u drugu je epruvetu s $3,0 \text{ cm}^3$ reakcijske smjese dodan jednaki volumen 96%-tnog etanola, dok u treći alikvot reakcijske smjese nije dodano ništa. Sve su epruvete začepljene i ostavljene pri 4°C . Nakon 10-ak dana u drugoj je epruveti uočena vrlo mala količina blijedožutog sitnozrnatog taloga (koji nije analiziran), a nakon nekoliko mjeseci su u prvoj epruveti opaženi veliki crvenkasto-smeđi kristali. Kristali su odijeljeni i isprani hladnim etanolom. Produktu, mase $0,125 \text{ g}$, određen je maseni udio pojedinih elemenata (tablica 6) te je snimljen UV/Vis spektar njegove vodene otopine. Na temelju rezultata zaključeno je kako je produkt tetrafenilfosfonijev nitroprusid, $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$.

Tablica 6. Rezultati elementne analize produkta $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$.

$(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$	w(C)	w(H)	w(N)
računati za formulu	0,7114	0,0451	0,0940
eksperimentalno dobiveni	0,7086	0,0457	0,0947

U UV/Vis spektru vodene otopine produkta tri su apsorpcijska maksimuma svojstvena tetrafenilfosfonijevom kationu prisutna pri 261, 268 i 275 nm te tri maksimuma pri 330 (rame), ~ 395 i $\sim 500 \text{ nm}$ (široko rame) koji su posljedica jednog $d-d$ i dvaju MLCT prijelaza $d(\text{Fe}^{2+}) \rightarrow \pi^*(\text{NO}^+)$ svojstvenih kompleksu $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ (poglavlje 2.2.4).^{158,161}

b) U $3,5 \text{ cm}^3$ vode otopljeno je $0,22 \text{ mmol}$ natrijevog aminpentacijanoferata(II) heksahidrata. Nakon 10 min u otopinu kompleksa dodano je $0,22 \text{ mmol}$ tiouree otopljene u $3,5 \text{ cm}^3$ 96%-tnog etanola. Reakcijska je smjesa, zaštićena od svjetlosti, ostavljena na sobnoj temperaturi nekoliko sati, a zatim pri 4°C 10-ak sati nakon čega je u nju dodan cinkov(II) klorid otopljen u minimalnom volumenu vode. Trenutno dolazi do nastajanja žutog taloga koji je odijeljen filtracijom uz sniženi tlak i ispran hladnim etanolom. Masa produkta iznosila je 96 mg . Napravljena je elementna analiza produkta te su mu snimljeni IR i Mössbauerov spektar. Kvalitativnim testom bojenja plamena pokazalo se kako produkt sadrži natrijeve ione. Topljivost produkta je vrlo mala u različitim otapalima. Snimljen je UV/Vis spektar otopine priređene otapanjem vrlo male količine produkta u vodi. Na temelju rezultata pretpostavljeno je kako je produkt dimetalni polinuklearni kompleks. Na temelju rezultata elementne analize nije bilo moguće pretpostaviti kemijsku formulu spoja.

3.6. Izolacija i identifikacija soli pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksa

Pokušaji su izolacije soli pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksa temeljeni na postupcima opisanima u literaturi (poglavlje 2.2.3). Oni su uglavnom uključivali dodatak tetrafenilfosfonijevog iona u otopinu pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksa jer je upravo on prisutan u većini soli pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksa kojima je kristalna i molekulska struktura određena difrakcijskom analizom na monokristalu no taloženje je kompleksa pokušano i dodatkom drugog kationa (npr. tetrabutilamonijevog) ili otapala. U jednom je pokušaju izolacije kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimH})]^{2-}$ u čvrstom stanju dobivena mala količina produkta za koji je pretpostavljeno kako se radi o tetrafenilfosfonijevoj soli navedenog kompleksa. U ostalim su pokušajima izolacije kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimH})]^{2-}$, kao i u pokušajima izolacije kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimR})]^{2-}$, dobiveni kristali tetrafenilfosfonijeve soli kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimH})]^{2-}$ u kojem je kao ligand vezan 1-metilimidazol. Uspješno su priređeni kristali tetrafenilfosfonijeve soli kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]^{2-}$.

3.6.1. Pokušaj izolacije kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimR})]^{2-}$

U 3,0 cm³ vode otopljeno je 0,15 mmol natrijevog aminpentacijanoferata(II) heksahidrata. Nakon ~1 h (tijekom kojih se kompleks akvapentacijanoferat(II) oksidira otopljenim kisikom) u otopinu je, uz miješanje, dodana otopina priređena otapanjem 0,24 mmol meimR u 3,0 cm³ 96%-tnog etanola i 1,0 cm³ vode. Nakon 3 h je u otopinu priređenu otapanjem 0,46 mmol PPh₄Cl u 6,5 cm³ smjese etanola i vode ($\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \approx 40\%$), uz miješanje i u malim obrocima, dodana tamnoplava reakcijska smjesa. Otopina je, zaštićena od svjetlosti, ostavljena pri sobnoj temperaturi. Nakon 13 dana, kada je uočen smeđi talog, otopina je profiltrirana uz sniženi tlak nakon čega je matičnica ostavljena pri sobnoj temperaturi. Talog izrazito male mase (<0,1 mg) nije analiziran. Tri dana nakon odjeljivanja smeđeg taloga, u plavoj su otopini opaženi zeleni kristali $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimH})] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ koji su odijeljeni filtracijom uz sniženi tlak i isprani s malo hladnog etanola. Iskorištenje reakcije: $\eta = 57\%$.

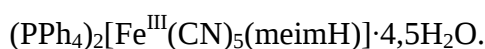
Difrakcijom rentgenskih zraka na monokristalu određena je kristalna i molekulska struktura produkta $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimH})] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$. Formula produkta potvrđena je i elementnom analizom i IR spektroskopijom. Rezultati elementne analize dani su u tablici 7, a

valni broj izdvojenih vrpca u IR spektru u tablici 8. Elementnom je analizom potvrđeno i kako produkt ne sadrži sumpor.

Tablica 7. Rezultati elementne analize $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimH})]\cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$.

$(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)]\cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	w(C)	w(H)	w(N)
računati za formulu	0,6660	0,0539	0,0954
eksperimentalno dobiveni	0,6731	0,0551	0,0965

Tablica 8. Valni broj izdvojenih apsorpcijskih maksimuma u IR spektru



$(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimH})]\cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$
$\nu(\text{O}-\text{H}), \nu(\text{N}-\text{H})$	3501 (vs), 3451 (vs), 3429 (vs)
$\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{meimH}}$	3145 (m), 3132 (m), 3010 (w),
$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	2138 (m), 2121 (vs), 2113 (m, sh)
$\delta(\text{O}-\text{H})$	1617 (s)
$\nu_{\text{prsten}} + \delta(\text{CH}_3)$	1545 (m), 1537 (vw, sh)
$\nu_{\text{prsten}} + \delta(\text{CH}_3) + \nu(\text{N}-\text{CH}_3)$	1520 (w)
$\delta(\text{CH}_3) + \nu_{\text{prsten}}$	1468 (vw, sh), 1423 (m, sh)
$\delta(\text{CH}) + \nu_{\text{prsten}}$	1288 (vw)
$\nu_{\text{prsten}} + \delta(\text{CH}_3) + \nu(\text{N}-\text{CH}_3)$	1236 (vw)
$\nu(\text{N}-\text{CH}_3) + \nu_{\text{prsten}}$	659 (w)
$\delta(\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N})$	471 (vw), 442 (vw)
$\nu(\text{Fe}-\text{CN})$	423 (vw), 416 (vw)

3.6.2. Pokušaji izolacije kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{2-}$

Od mnogobrojnih pokušaja izolacije kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{2-}$, izdvojena su dva koja su slična prethodno opisanom pokušaju izolacije kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtR})]^{2-}$. Oba su pokušaja u konačnici rezultirala zelenim kristalima $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimH})]\cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$, a u jednom je pokušaju prethodno izoliran tamnoplavi kristalinični produkt uz vrlo malo iskorištenje.

a) U otopinu natrijevog aminpentacijanoferata(II) heksahidrata (0,15 mmol u 2,87 cm³ vode) dodano je 0,16 mmol kloridne kiseline (0,13 cm³ otopine koncentracije 1,2 mol dm⁻³) kako bi se ubrzala oksidacija akvapentacijanoferat(II)-kompleksa kisikom. Otopina meimtH (0,30 mmol u 2,0 cm³ 96%-tnog etanola) je uz miješanje prenesena u otopinu akvapentacijanoferat(III)-kompleksa. Plava je reakcijska smjesa u obrocima i uz miješanje prenesena u otopinu tetrafenilfosfonijevog klorida (0,45 mmol u smjesi 1,2 cm³ etanola i 1,8 cm³ vode) i ostavljena pri 4°C. Idućeg je dana volumen otopine uparavanjem smanjen na ~2 cm³ te su nakon nekoliko sati pri 4°C u plavoj otopini opaženi zeleni kristali za koje je elementnom analizom i IR spektroskopijom potvrđen sastav (PPh₄)₂[Fe^{III}(CN)₅(meimH)]·4,5H₂O. Rezultati elementne analize su, kao i vrijednosti valnog broja vrpce u IR spektru, u dobrom slaganju s onima navedenim u tablicama 7 i 8 (poglavlje 3.6.1).

b) U otopinu natrijevog aminpentacijanoferata(II) heksahidrata (0,15 mmol u 3,0 cm³ vode) je nakon ~1 h, uz miješanje, dodana otopina meimtH (0,20 mmol u 2,0 cm³ 96%-tnog etanola). Nakon 3 h je u otopinu PPh₄Cl (0,52 mmol u 5,0 cm³ smjese etanola i vode ($\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \approx 40\%$)), uz miješanje i u malim obrocima, dodana tamnoplava reakcijska smjesa. Otopina je ostavljena pri 4°C. U plavoj je otopini opažen pahuljasti bijeli talog PPh₄Cl nakon nekoliko dana. Tamnoplavi kristali uočeni su nakon 20-ak dana kada su odijeljeni filtracijom uz sniženi tlak i isprani s malo hladnog etanola. Budući da je masa kristala bila mala te je iznosila svega nekoliko mg, produkt nije u potpunosti karakteriziran. Uz elementnu analizu, za karakterizaciju je odabrana UV/Vis spektroskopija. Snimljen je UV/Vis spektar otopine priređene otapanjem male količine produkta u vodi. Nakon dužeg vremena, u plavoj su matičnici, ostavljenoj pri 4°C nakon odijeljivanja tamnoplavih kristala, uočeni zeleni kristali za koje je, na temelju IR spektra, potvrđen sastav (PPh₄)₂[Fe^{III}(CN)₅(meimH)]·4,5H₂O.

3.6.3. Izolacija i identifikacija [Fe^{III}(CN)₅(tu)]²⁻

U 3,0 cm³ vode otopljeno je 0,15 mmol natrijevog aminpentacijanoferata(II) heksahidrata. Nakon 10-ak minuta u otopinu je dodan mali volumen otopine kloridne kiseline ($n(\text{HCl}) = 0,16$ mmol). Nakon ~1 h u otopinu je, uz miješanje, dodana otopina priređena otapanjem 0,23 mmol tiouree u 2,5 cm³ 96%-tnog etanola. Nakon 30-ak minuta je u otopinu priređenu otapanjem 0,46 mmol tetrafenilfosfonijevog klorida u 5,0 cm³ smjese etanola i vode

($\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \approx 40\%$), uz miješanje i u malim obrocima, dodana tamnoplava reakcijska smjesa. Otopina je ostavljena pri oko -15°C , a sitni tamnoljubičasti kristali $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]$ opaženi su nakon 10-ak dana. Kristali su odijeljeni filtracijom uz sniženi tlak i isprani s malo hladnog etanola. Iskorištenje reakcije: $\eta = 38\%$.

Difrakcijom rentgenskih zraka na monokristalu određena je kristalna i molekulska struktura produkta $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]$. Formula produkta potvrđena je i na temelju podataka elementne analize i IR spektroskopije. Rezultati elementne analize dani su u tablici 9, a valni broj izdvojenih vrpca u IR spektru u tablici 10.

Tablica 9. Rezultati elementne analize $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]$.

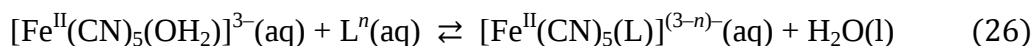
$(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})]$	w(C)	w(H)	w(N)	w(S)
računati za formulu	0,6893	0,0471	0,1042	0,0341
eksperimentalno dobiveni	0,6943	0,0490	0,1033	0,0331

Tablica 10. Valni broj izdvojenih apsorpcijskih maksimuma u IR spektru $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]$.

$(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]$	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$
$\nu(\text{N-H})$	3378 (m), 3341 (s), 3288 (m)
$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	2130 (m), 2106 (vs), 2093 (vs)
$\delta(\text{NH}_2)$	1671 (s), 1640(s), 1622 (s), 1605 (vs)
$\nu_{\text{as}}(\text{NCN})$	1485 (vs)
$\nu_{\text{s}}(\text{NCN})$	1393 (vs)
$\nu(\text{NCN}) + \delta(\text{NH}_2)$	1074 (m)
$\nu(\text{C=S}) + \delta(\text{NCN})$	630 (vw)
$\delta(\text{Fe-C}\equiv\text{N})$	459 (vw), 444 (vw)
$\nu(\text{Fe-CN})$	435 (vw), 423(vw)
$\delta(\text{NH}_2)$	415 (vw), 403 (vw)

3.7. Konstanta ravnoteže reakcije nastajanja pentacijano(ligand)ferat(II/III)-kompleksa

Reakciju nastajanja pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa iz akvapentacijanoferata(II) i liganda L^n prikazuje sljedeća jednačba.



Konstanta ravnoteže reakcije prikazane jednačbom (26) dana je jednačbom:

$$K^{\text{II}} = \frac{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(L)]^{(3-n)-}}{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-} [L^n]} \quad (27),$$

prema kojoj se ravnotežne koncentracije akvapentacijanoferat(II)-kompleksa, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}$, i pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(L)]^{(3-n)-}$, mogu izraziti jednačbama (28) i (29). Budući da je odlazni ligand, voda, ujedno i otapalo, sastav bi tog sudionika reakcije u izrazu za konstantu K^{II} (jedn. 27) trebalo izraziti množinskim udjelom koji je za vrlo razrijeđene otopine približno jednak 1 te je iz tog razloga izostavljen.

$$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-} = \frac{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(L)]^{(3-n)-}}{K^{\text{II}} [L^n]} \quad (28)$$

$$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(L)]^{(3-n)-} = K^{\text{II}} [L^n] [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-} \quad (29)$$

Za određivanje konstante ravnoteže nastajanja pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa, K^{II} , potrebno je prirediti niz reakcijskih smjesa u inertoj atmosferi u kojima je početna koncentracija akvapentacijanoferat(II)-kompleksa u svim reakcijskim smjesama jednaka, dok se varira početna koncentracija liganda L^n . Nakon uspostavljanja kemijske ravnoteže, odnosno završetka reakcije izmjeri se vrijednost apsorbancije pri odabranoj valnoj duljini. Uz pretpostavku da ligand L^n ne doprinosi vrijednosti apsorbancije pri odabranoj valnoj duljini, apsorbancija otopine dana je jednačbom (30), u kojoj su $x([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-})$ i $x([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(L)]^{(3-n)-})$ množinski udjeli pojedinih kompleksa, a $A_{\text{maks}}([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-})$ i $A_{\text{maks}}([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(L)]^{(3-n)-})$ konstante koje predstavljaju maksimalne vrijednosti apsorbancije pojedinog kompleksa.

$$A = A_{\text{maks}}([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}) x([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}) + A_{\text{maks}}([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(L)]^{(3-n)-}) x([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(L)]^{(3-n)-}) \quad (30)$$

Množinski udio pojedinog kompleksa definiran je kao omjer koncentracije kompleksa i ukupne analitičke koncentracije željeza(II), c_{uk} , koja je jednaka zbroju koncentracija akvapentacijanoferata(II) i pentacijano(ligand)ferata(II) (jednačbe 31, 32 i 33).

$$c_{\text{uk}} = [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-} + [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(L)]^{(3-n)-} \quad (31)$$

$$x([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}) = \frac{[[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}]}{[[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}] + [[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-}]} \quad (32)$$

$$x([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-}) = \frac{[[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-}]}{[[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}] + [[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-}]} \quad (33)$$

Nakon uvrštavanja jednadžbe (28) u jednadžbu (33) te (29) u (32), dobiju se jednadžbe (34) i (35) u kojima je množinski udio pojedinog kompleksa izražen preko konstante ravnoteže i ravnotežne koncentracije liganda.

$$x([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}) = \frac{1}{K^{\text{II}} [\text{L}^n] + 1} \quad (34)$$

$$x([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-}) = \frac{K^{\text{II}} [\text{L}^n]}{K^{\text{II}} [\text{L}^n] + 1} \quad (35)$$

Nakon uvrštavanja jednadžbi (34) i (35) u jednadžbu (30) i preuređivanja izraza, dobije se jednadžba (40) na temelju koje se konstanta ravnoteže K^{II} odredi iz ovisnosti A o $(A_{\text{maks}}([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}) - A)/[\text{L}^n]$ kao recipročna vrijednost koeficijenta smjera pravca.^{125,169} $A_{\text{maks}}([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-})$ je jednaka umnošku molarnog apsorpcijskog koeficijenta kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}$, duljine optičkog puta i ukupne analitičke koncentracije željeza(II). Odsječak na ordinati jednak je $A_{\text{maks}}([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-})$. Molarni apsorpcijski koeficijent kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-}$ jednak je odsječku na ordinati podijeljenom s umnoškom ukupne analitičke koncentracije željeza(II) i duljine optičkog puta.

$$A = A_{\text{maks}}([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}) \frac{1}{K^{\text{II}} [\text{L}^n] + 1} + A_{\text{maks}}([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-}) \frac{K^{\text{II}} [\text{L}^n]}{K^{\text{II}} [\text{L}^n] + 1} \quad (36)$$

$$A = \frac{A_{\text{maks}}([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-}) K^{\text{II}} [\text{L}^n] + A_{\text{maks}}([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-})}{K^{\text{II}} [\text{L}^n] + 1} \quad (37)$$

$$A K^{\text{II}} [\text{L}^n] = A_{\text{maks}}([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}) + A_{\text{maks}}([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-}) K^{\text{II}} [\text{L}^n] - A \quad (38)$$

$$A = \frac{A_{\text{maks}}([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-})}{K^{\text{II}} [\text{L}^n]} + A_{\text{maks}}([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-}) - \frac{A}{K^{\text{II}} [\text{L}^n]} \quad (39)$$

$$A = \frac{A_{\text{maks}}([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}) - A}{K^{\text{II}} [\text{L}^n]} + A_{\text{maks}}([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-}) \quad (40)$$

Konstanta ravnoteže reakcije nastajanja pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksa iz akvapentacijanoferata(III) i liganda L^n , prikazane jednadžbom (41), definirana je jednadžbom (42).



$$K^{\text{III}} = \frac{[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(2-n)-}}{[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{2-}[\text{L}^n]} \quad (42)$$

Konstanta ravnoteže K^{III} može se odrediti na isti način kao i konstanta K^{II} , tj. iz ovisnosti A o $(A_{\text{maks}}([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{2-}) - A)/[\text{L}^n]$.

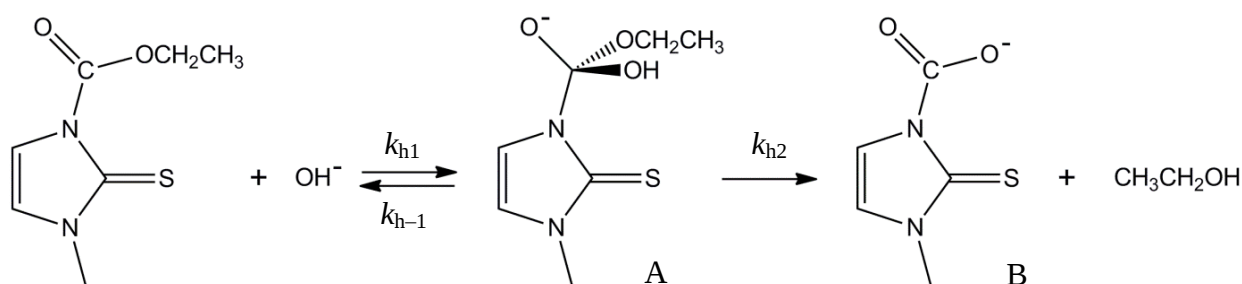
Za eksperimentalno određivanje konstante ravnoteže nastajanja pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(II)-kompleksa iz akvapentacijanoferata(II) i pojedinog imidazolin-2-tiona priređen je niz reakcijskih smjesa u kojima je početna koncentracija kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}$ iznosila $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, a početna koncentracija imidazolin-2-tiona varirana u rasponu $(5-40) \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Vrijednost pH u svim je reakcijskim smjesama iznosila 8,3. Nakon uspostavljanja ravnoteže izmjerena je apsorbancija otopina pri odabranoj valnoj duljini. Vrijednost konstante K^{II} određena je na temelju jednadžbe (40).

Vrijednost konstante ravnoteže nastajanja pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(III)-kompleksa iz akvapentacijanoferata(III) i pojedinog imidazolin-2-tiona nije bilo moguće odrediti iz ovisnosti A o $(A_{\text{maks}}([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{2-}) - A)/[\text{L}^n]$ gdje L^n predstavlja imidazolin-2-tion pa je procijenjena na temelju ovisnosti apsorbancije (pri odabranoj valnoj duljini) o omjeru početnih koncentracija imidazolin-2-tiona i akvapentacijanoferata(III). Budući da je konstanta ravnoteže ionizacije koordinirane vode kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{2-}$ za nekoliko redova veličine veća od odgovarajuće konstante za kompleks $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}$, vrijednost pH reakcijskih smjesa iznosila je 5,0.

3.8. Interpretacija kinetičkih rezultata

3.8.1. Brzina hidrolize etil-3-metil-2-sulfanilidenimidazol-1-karboksilata

Baznom hidrolizom etil-3-metil-2-sulfanilidenimidazol-1-karboksilata (meimTR) nastaju etanol i 3-metil-2-sulfanilidenimidazol-1-karboksilatni ion koji dekarboksilacijom brzo daje 1-metil-4-imidazolin-2-tion (meimTH). Reakcija hidrolize je prvog reda s obzirom na ester i prvog reda s obzirom na hidroksidni ion te se pretpostavlja kako se odvija mehanizmom $\text{B}_{\text{AC}2}$ prikazanim na sljedećoj slici.²¹⁵



Slika 12. Mehanizam bazne hidrolize meimtR.

Budući da je brzina reakcije hidrolize estera meimtR u kiseljoj i neutralnoj otopini zanemariva u odnosu na onu u bazičnoj, zakon brzine hidrolize dan je sljedećom jednačbom.

$$-\frac{dc(\text{meimtR})}{dt} = k_{h1} c(\text{meimtR}) c(\text{OH}^-) - k_{h-1} c(A) \quad (43)$$

Uz pretpostavku da je međuprodukt reakcije nestabilan pa nestane čim nastane, odnosno da je na početku reakcije i tijekom reakcije njegova koncentracija na razini tragova, može se primijeniti Bodensteinova aproksimacija, tj. aproksimacija kvazi-ustaljenog (stacionarnog) stanja (engl. *quasi-stationary state approximation*) prema kojoj je promjena koncentracije međuprodukta u tijeku reakcije zanemarivo mala, tj. gotovo jednaka nuli ($dc(A)/dt \approx 0$).²¹⁶ Osim u početnom vremenskom intervalu, tijekom kojeg koncentracija međuprodukta A raste, promjena koncentracije međuprodukta je zanemarivo mala u odnosu na brzinu nastajanja i brzinu trošenja (nestajanja) međuprodukta. Koncentracija se međuprodukta A nakon primjene Bodensteinove aproksimacije (jedin. 44), može izraziti jednačbom (45) i uvrstiti u jednačbu (43) kako bi se dobio drugačiji zapis zakona brzine (jedin. 47).

$$\frac{dc(A)}{dt} = k_{h1} c(\text{meimtR}) c(\text{OH}^-) - k_{h-1} c(A) - k_{h2} c(A) \approx 0 \quad (44)$$

$$c(A) = \frac{k_{h1} c(\text{meimtR}) c(\text{OH}^-)}{k_{h-1} + k_{h2}} \quad (45)$$

$$-\frac{dc(\text{meimtR})}{dt} = k_{h1} c(\text{meimtR}) c(\text{OH}^-) - k_{h-1} \frac{k_{h1} c(\text{meimtR}) c(\text{OH}^-)}{k_{h-1} + k_{h2}} \quad (46)$$

$$-\frac{dc(\text{meimtR})}{dt} = \frac{k_{h1} k_{h2}}{k_{h-1} + k_{h2}} c(\text{meimtR}) c(\text{OH}^-) \quad (47)$$

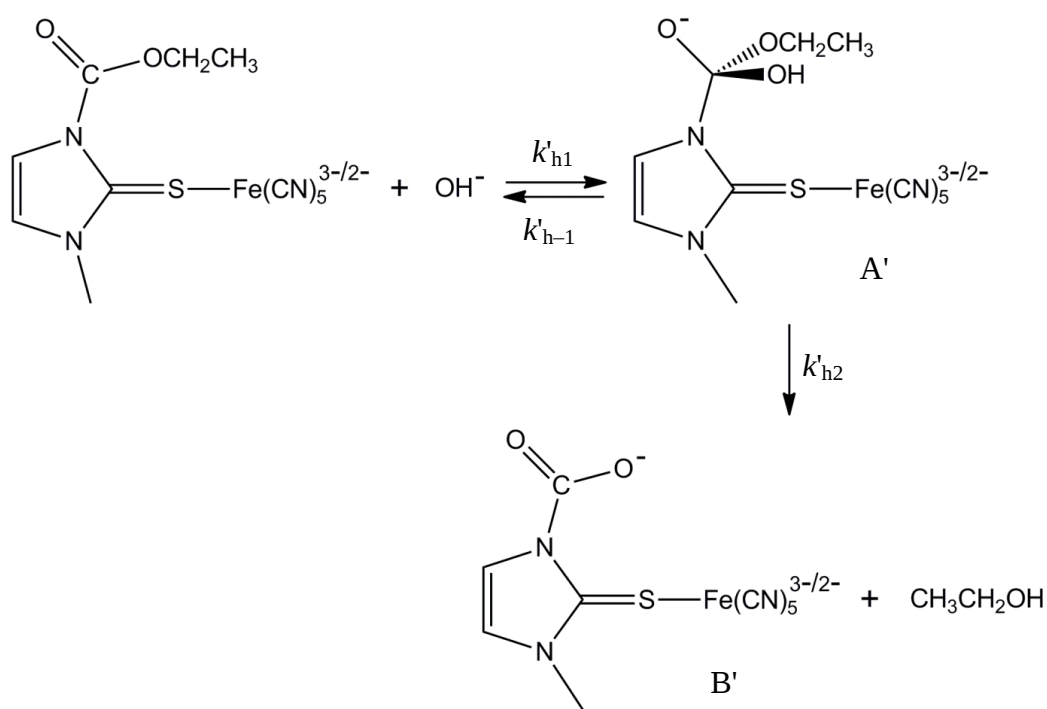
$$k_h = \frac{k_{h1} k_{h2}}{k_{h-1} + k_{h2}} \quad (48)$$

Složena konstanta brzine drugog reda, označena kao k_h , je konstanta brzine hidrolize estera katalizirana bazom te je eksperimentalno određena u uvjetima pseudoprvog reda s obzirom na ester. Priređen je niz reakcijskih smjesa u kojima je početna koncentracija estera meimtR bila jednaka i iznosila $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, a početna koncentracija hidroksidnog iona varirana u rasponu vrijednosti $(5-50) \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Za svaku je pojedinu početnu koncentraciju hidroksidnog iona određena mjerena (opažena) konstanta brzine pseudoprvog reda $k_{h,mj}$ definirana jednadžbom (49).

$$k_{h,mj} = k_h c(\text{OH}^-) \quad (49)$$

Apsorbancija otopina mjerena je pri valnoj duljini maksimuma meimtR. U slučaju da međuprodukt A i/ili produkt B (koji dekarboksilacijom brzo daje meimtH) apsorbiraju zračenje iste valne duljine kao i meimtR, pretpostavljeno je kako je njihova koncentracija u tijeku reakcije zanemarivo mala u odnosu na koncentraciju meimtR, odnosno da je izmjerena apsorbancija gotovo jednaka apsorbanciji meimtR. Konstanta brzine k_h određena je kao koeficijent smjera pravca dobivenog linearnom regresijom konstante brzine $k_{h,mj}$ o koncentraciji hidroksidnog iona prema jednadžbi (49).

Na isti je način određena konstanta brzine bazne hidrolize meimtR koordiniranog na željezo(II) u kompleksu $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{meimtR})]^{3-}$, odnosno željezo(III) u kompleksu $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtR})]^{2-}$. Kako bi se postiglo vezanje gotovo svih molekula meimtR na željezo(II), izvorna otopina kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{meimtR})]^{3-}$ priređena je reakcijom meimtR i kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}$ kojem je množina bila deset puta veća. Radi izrazite stabilnosti kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtR})]^{2-}$, njegova je izvorna otopina priređena reakcijom jednakih množina meimtR i $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{2-}$. Pretpostavljeni je mehanizam bazne hidrolize koordiniranog meimtR prikazan na slici 13. Produkt reakcije hidrolize B' brzo dekarboksilacijom daje $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{3-}$, odnosno $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{2-}$.



Slika 13. Predloženi mehanizam bazne hidrolize meimtR koordiniranog na željezo(II/III).

Kao i u slučaju slobodnog meimtR, zakon brzine bazne hidrolize meimtR u pojedinom kompleksu željeza, nakon primjene Bodensteinove aproksimacije za međuprodukt A', može se prikazati jednadžbom (50) u kojoj $k'_{h,mj}$ predstavlja odgovarajuću mjerenu konstantu brzine pseudoprvog reda. Ona je određena za svaku pojedinu početnu koncentraciju hidroksidnog iona. Složena je konstanta k'_h , tj. konstanta brzine bazne hidrolize meimtR koordiniranog na $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$, odnosno $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{2-}$, definirana jednadžbom (51), određena kao koeficijent smjera pravca dobivenog linearnom regresijom $k'_{h,mj}$ o $c(\text{OH}^-)$ prema jednadžbi (52).

$$-\frac{dc([\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{meimtR})]^{3-/2-})}{dt} = k'_{h,mj} c([\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{meimtR})]^{3-/2-}) \quad (50)$$

$$k'_h = \frac{k'_{h1} k'_{h2}}{k'_{h-1} + k'_{h2}} \quad (51)$$

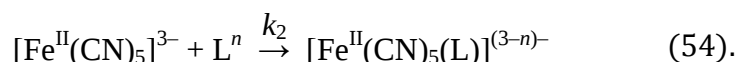
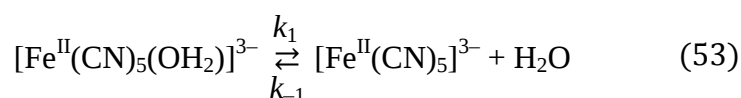
$$k'_{h,mj} = k'_h c(\text{OH}^-) \quad (52)$$

Početna je koncentracija kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{meimtR})]^{3-}$, odnosno $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtR})]^{2-}$ u svim reakcijskim smjesama iznosila $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, dok je početna koncentracija OH^- varirana u rasponu vrijednosti $5 \cdot 10^{-4}$ – $0,07 \text{ mol dm}^{-3}$.

Sva su mjerenja brzine bazne hidrolize slobodnog i koordiniranog meimR napravljena pri temperaturi od 25°C. Sve su reakcijske smjese, ionske jakosti od 0,1 mol dm⁻³, sadržavale bazični pufer ili natrijev hidroksid.

3.8.2. Brzina nastajanja pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa

Reakcija nastajanja pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa, prikazana jednadžbom (26) u poglavlju 3.7, odvija se D-mehanizmom (poglavlje 2.2.5) koji se sastoji od dvaju elementarnih koraka prikazanih sljedećim jednadžbama:



U prvom, reverzibilnom, elementarnom koraku (jedin. 53) dolazi do kidanja veze Fe^{II}–OH₂ akvapentacijanoferat(II)-kompleksa čime nastaju molekula vode i pentakoordinirani međuprodukt, [Fe^{II}(CN)₅]³⁻, koji u drugom, ireverzibilnom, koraku (jedin. 54) s ulaznim ligandom, Lⁿ, daje pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleks, [Fe^{II}(CN)₅(L)]⁽³⁻ⁿ⁾⁻. Zakon brzine reakcije nastajanja pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa može se iskazati sljedećom jednadžbom.

$$\frac{dc([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-})}{dt} = k_2 c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}) c(\text{L}^n) \quad (55)$$

Kada se primijeni Bodensteinova aproksimacija (poglavlje 3.8.1), tj. promjena koncentracije međuprodukta [Fe^{II}(CN)₅]³⁻ izjednači s nulom (jedin. 56), dobije se izraz na temelju kojeg se može iskazati koncentracija [Fe^{II}(CN)₅]³⁻ (jedin. 59).

$$\begin{aligned} \frac{dc([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-})}{dt} &= \\ &= k_1 c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}) - k_{-1} c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}) c(\text{H}_2\text{O}) \\ &- k_2 c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}) c(\text{L}^n) = 0 \quad (56) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} k_{-1} c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}) c(\text{H}_2\text{O}) + k_2 c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}) c(\text{L}^n) &= \\ &= k_1 c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}) \quad (57) \end{aligned}$$

$$c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-})\{k_{-1} c(\text{H}_2\text{O}) + k_2 c(\text{L}^n)\} = k_1 c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}) \quad (58)$$

$$c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}) = \frac{k_1 c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-})}{k_{-1} c(\text{H}_2\text{O}) + k_2 c(\text{L}^n)} \quad (59)$$

Uvrštavanje jednadžbe (59) u jednadžbu (55) daje sljedeći zakon brzine:

$$\frac{dc([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-})}{dt} = k_2 \frac{k_1 c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-})}{k_{-1} c(\text{H}_2\text{O}) + k_2 c(\text{L}^n)} c(\text{L}^n) \quad (60).$$

Eksperimentalna mjerenja brzine reakcije nastajanja pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa izvode se u uvjetima pseudoprvog reda s obzirom na akvapentacijanoferat(II). Tada je koncentracija L^n u tijeku reakcije približno jednaka početnoj koncentraciji ($c(\text{L}^n) \approx c_0(\text{L}^n)$), a zakon brzine reakcije pseudoprvog reda (s obzirom na $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}$) može se prikazati kao:

$$\frac{dc([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-})}{dt} = k_{\text{mj}}^{\text{II}} c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}) \quad (61),$$

gdje $k_{\text{mj}}^{\text{II}}$ predstavlja mjerenu konstantu brzine reakcije određenu jednadžbom (62).

$$k_{\text{mj}}^{\text{II}} = \frac{k_2 k_1 c(\text{L}^n)}{k_{-1} c(\text{H}_2\text{O}) + k_2 c(\text{L}^n)} \quad (62).$$

Osim što je produkt prvog koraka, voda je ujedno i otapalo u svim eksperimentima. Uz pretpostavku da je desni član nazivnika ($k_2 c(\text{L}^n)$) u jednadžbi (62) puno manji od lijevog ($k_{-1} c(\text{H}_2\text{O})$), mjerena konstanta brzine može se izraziti jednadžbom (63) iz koje se uočava njezina linearna ovisnost o koncentraciji liganda L^n . Koeficijent proporcionalnosti, složena konstanta brzine nastajanja pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa označena s k_{f}^{II} , dimenzije je konstante brzine reakcije drugog reda.

$$k_{\text{mj}}^{\text{II}} = \frac{k_2 k_1 c(\text{L}^n)}{k_{-1} c(\text{H}_2\text{O})} = k_{\text{f}}^{\text{II}} c(\text{L}^n) \quad (63)$$

Zakon brzine reakcije nastajanja pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa može se iskazati sljedećom jednadžbom:

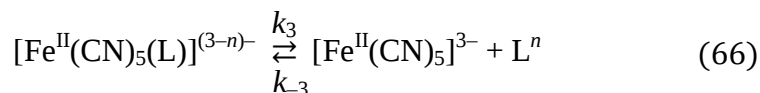
$$\frac{dc([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-})}{dt} = k_{\text{f}}^{\text{II}} c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}) c(\text{L}^n) \quad (64).$$

Za određivanje konstante brzine reakcije nastajanja pojedinog pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa, potrebno je napraviti niz eksperimenata koji se razlikuju samo u početnoj koncentraciji liganda. Početna koncentracija akvapentacijanoferata(II) je u svim eksperimentima iznosila $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, a početna

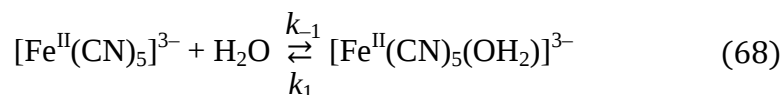
koncentracija liganda je varirana u rasponu $(5-50) \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Iz ovisnosti apsorbancije o vremenu, pri valnoj duljini maksimuma svojstvenog pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksu, za svaku je pojedinu početnu koncentraciju liganda određena opažena konstanta brzine pseudoprvog reda (k_{mj}^{II}). Konstanta brzine reakcije nastajanja pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa (k_f^{II}) određena je iz ovisnosti k_{mj}^{II} o $c_0(L^n)$ kao koeficijent smjera pravca dobivenog linearnom regresijom (jedn. 63).

3.8.3. Brzina disocijacije pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa

Reakcija disocijacije pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa, prikazana jednadžbom (65), odvija se D-mehanizmom (poglavlje 2.2.5) koji se sastoji od dvaju elementarnih koraka prikazanih jednadžbama (66) i (67). Konstante brzine pridružene koracima reakcije disocijacije imaju u supskriptu brojeve 3, -3 i 4, a ne 1, -1 i 2, kako bi se razlikovale od konstanti pridruženih koracima reakcije nastajanja (jedn. 53 i 54, pogl. 3.8.2).



U prvom, reverzibilnom, koraku (jedn. 66) kidanjem veze $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{L}^n$ nastaju L^n i pentakoordinirani međuprodukt, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$, koji u drugom, ireverzibilnom, koraku (jedn. 67) s ligandom hvatačem, L'^m , daje kinetički inertan kompleks $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L}')^{(3-m)-}$ zbog čega opravdano u mehanizam nije uključen povratni korak kojim iz $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L}')^{(3-m)-}$ nastaju $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$ i L'^m (konstanta brzine za taj bi korak bila k_{-4}). Zakon brzine reakcije disocijacije kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-}$ može se, prema danom mehanizmu, iskazati jednadžbom (69). U mehanizam se između koraka prikazanih jednadžbama (66) i (67) može uvrstiti i treći, reverzibilni, korak kojim iz međuprodukta $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$ i H_2O nastaje akvapentacijanoferat(II)-kompleks (jedn. 68), iz kojeg potom supstitucijom vode ligandom hvatačem može nastati $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L}')^{(3-m)-}$.



$$-\frac{dc([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-})}{dt} = k_3 c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-}) - k_{-3} c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}) c(\text{L}^n) \quad (69)$$

Nakon primjene Bodensteinove aproksimacije (jedn. 70) za međuprodukt $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$ mehanizma kojeg čine dva koraka (jedn. 66 i 67), koncentracija se međuprodukta može izraziti jednadžbom (73).

$$\begin{aligned} \frac{dc([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-})}{dt} &= \\ &= k_3 c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-}) - k_{-3} c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}) c(\text{L}^n) \\ &- k_4 c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}) c(\text{L}'^m) = 0 \quad (70) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} k_{-3} c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}) c(\text{L}^n) + k_4 c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}) c(\text{L}'^m) &= \\ &= k_3 c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-}) \quad (71) \end{aligned}$$

$$c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}) \{k_{-3} c(\text{L}^n) + k_4 c(\text{L}'^m)\} = k_3 c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-}) \quad (72)$$

$$c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}) = \frac{k_3 c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-})}{k_{-3} c(\text{L}^n) + k_4 c(\text{L}'^m)} \quad (73)$$

Ako se razmatra i treći korak mehanizma koji je vrlo vjerojatan, tj. ako se reakcija odvija preko dva međuprodukta tako da iz prvog međuprodukta $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$ i vode nastane drugi međuprodukt $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}$ iz kojeg zatim kidanjem veze $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OH}_2$ nastaju prvi međuprodukt $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$ i voda, aproksimaciju kvazi-ustaljenog stanja potrebno je primijeniti za oba međuprodukta (jedn. 74 i 75). Vidljivo je da bi se nakon razmatranja mehanizma kojeg čine tri koraka (jedn. 66, 67 i 68) dobio izraz za koncentraciju međuprodukta $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$ jednak onome dobivenom za mehanizam kojeg čine dva koraka (jedn. 66 i 67) dan jednadžbom (73).

$$\begin{aligned}
\frac{dc([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-})}{dt} = & \\
& = k_3 c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-}) - k_{-3} c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}) c(\text{L}^n) \\
& - k_4 c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}) c(\text{L}'^m) - k_{-1} c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}) c(\text{H}_2\text{O}) \\
& + k_1 c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}) = 0 \quad (74)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{dc([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-})}{dt} = & k_{-1} c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}) c(\text{H}_2\text{O}) - k_1 c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}) = \\
& = 0 \quad (75)
\end{aligned}$$

Preuređivanjem sljedećeg izraza (jedn. 76) dobivenog uvrštavanjem izraza za koncentraciju međuprodukta $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$ (jedn. 73) u zakon brzine (jedn. 69) dobije se drugačiji oblik zakona brzine reakcije disocijacije kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-}$ (jedn. 79).

$$\begin{aligned}
-\frac{dc([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-})}{dt} = & \\
& = k_3 c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-}) \\
& - k_{-3} \frac{k_3 c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-})}{k_{-3} c(\text{L}^n) + k_4 c(\text{L}'^m)} c(\text{L}^n) \quad (76)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
-\frac{dc([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-})}{dt} = & \\
& = \left\{ k_3 - \frac{k_{-3} k_3}{k_{-3} c(\text{L}^n) + k_4 c(\text{L}'^m)} c(\text{L}^n) \right\} c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-}) \quad (77)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
-\frac{dc([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-})}{dt} = & \\
& = \left\{ \frac{k_3 k_{-3} c(\text{L}^n) + k_3 k_4 c(\text{L}'^m) - k_{-3} k_3 c(\text{L}^n)}{k_{-3} c(\text{L}^n) + k_4 c(\text{L}'^m)} \right\} c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-}) \quad (78)
\end{aligned}$$

$$-\frac{dc([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-})}{dt} = \frac{k_3 k_4 c(\text{L}'^m)}{k_{-3} c(\text{L}^n) + k_4 c(\text{L}'^m)} c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-}) \quad (79)$$

$$k_{\text{mj}}^{\text{II}} = \frac{k_4 k_3 c(\text{L}'^m)}{k_{-3} c(\text{L}^n) + k_4 c(\text{L}'^m)} \quad (80)$$

Kada se izrazi pomoću složene konstante k'_{mj}^{II} , definirane jednačbom (80), koja predstavlja mjerenu konstantu brzine reakcije, zakon brzine glasi:

$$-\frac{dc([Fe^{II}(CN)_5(L)]^{(3-n)-})}{dt} = k'_{mj}^{II} c([Fe^{II}(CN)_5(L)]^{(3-n)-}) \quad (81).$$

Eksperimentalna mjerenja brzine reakcije disocijacije kompleksa $[Fe^{II}(CN)_5(L)]^{(3-n)-}$ izvedena su u uvjetima pseudoprvog reda s obzirom na kompleks kojem je početna koncentracija u svim mjerenjima iznosila $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. Početna je koncentracija odlaznog liganda L^n bila 20 puta veća od početne koncentracije kompleksa $[Fe^{II}(CN)_5(L)]^{(3-n)-}$, a početna koncentracija liganda hvatača L^m , koja je bila različita u pojedinačnim mjerenjima, iznosila je od $5 \cdot 10^{-5}$ do $0,125 \text{ mol dm}^{-3}$. Brzina reakcije u ovim uvjetima ovisi samo o koncentraciji kompleksa $[Fe^{II}(CN)_5(L)]^{(3-n)-}$. Za svako je pojedinačno mjerenje određena mjerena konstanta brzine pseudoprvog reda. Ovisnost mjerene konstante brzine o početnoj koncentraciji liganda hvatača L^m je hiperbola s graničnom vrijednosti k'_{mj}^{II} . Iz ovisnosti k'_{mj}^{II} o koncentraciji liganda hvatača opaža se tipičan efekt zasićenja pri velikim koncentracijama L^m koji je u skladu s D-mehanizmom izmjene. Linearizacijom jednačbe (80) dobije se jednačba (82) na temelju koje se iz ovisnosti $1/k'_{mj}^{II}$ o $1/c(L^m)$ konstanta k_3 može odrediti iz odsječka na ordinati.

$$\frac{1}{k'_{mj}^{II}} = \frac{k_{-3} c(L^n)}{k_4 k_3 c(L^m)} + \frac{1}{k_3} \quad (82)$$

Kada je koncentracija liganda hvatača L^m puno puta veća od koncentracije odlaznog liganda L^n , odnosno kada je desni član u nazivniku jednačbe (80) puno veći od lijevog, opažena konstanta brzine reakcije disocijacije kompleksa $[Fe^{II}(CN)_5(L)]^{(3-n)-}$ jednaka je graničnoj vrijednosti k'_{mj}^{II} , tj. konstanti brzine k_3 , koja je poznatija kao k_d^{II} , odnosno konstanta brzine disocijacije kompleksa $[Fe^{II}(CN)_5(L)]^{(3-n)-}$ (jedn. 83). Uporabom puno veće koncentracije liganda hvatača od koncentracije odlaznog liganda k_d^{II} se može jednostavno odrediti kao k'_{mj}^{II} .

$$k'_{mj}^{II} \cong k_3 = k_d^{II} \quad (83)$$

Vremenski tijek reakcije eksperimentalno se prati nakon dodatka bilo kojeg liganda hvatača kao smanjenje koncentracije reaktanta $[Fe^{II}(CN)_5(L)]^{(3-n)-}$ ili povećanje koncentracije produkta $[Fe^{II}(CN)_5(L')]^{(3-m)-}$. Ako se kao ligand hvatač koristi DMSO, spektrofotometrijski se tijek reakcije disocijacije kompleksa $[Fe^{II}(CN)_5(L)]^{(3-n)-}$ najčešće prati mjerenjem

apsorbancije pri valnoj duljini maksimuma svojstvenog tom kompleksu, a kada je kao ligand hvatač izabran *N*-metilpirazinijev ion, reakcija se uglavnom prati pri valnoj duljini maksimuma svojstvenog kompleksu $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{mepyz})]^{2-}$ koji je produkt reakcije. Kada je reakcija kvantitativna, konačna koncentracija produkta $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L}')^{(3-m)-}]$ jednaka je početnoj koncentraciji reaktanta $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})^{(3-n)-}]$. Budući da je koncentracija međuprodukta $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$ zanemarivo mala, vrijedi da je koncentracija reaktanta $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})^{(3-n)-}]$ jednaka njegovoj početnoj koncentraciji umanjenoj za koncentraciju nastalog produkta $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L}')^{(3-m)-}]$ (jedin. 84).

$$\begin{aligned} \frac{dc([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L}')^{(3-m)-}])}{dt} &\cong - \frac{dc([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})^{(3-n)-}])}{dt} = \\ &= k'_{\text{mj}} [c_{\infty}([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L}')^{(3-m)-}]) - c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L}')^{(3-m)-}])] \quad (84) \end{aligned}$$

U svim je mjerenjima kao ligand hvatač upotrijebljen *N*-metilpirazinijev ion, a apsorbanacija je mjerena pri valnoj duljini maksimuma svojstvenog kompleksu $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{mepyz})]^{2-}$.

3.8.4. Određivanje entalpije i entropije aktivacije reakcije nastajanja i reakcije disocijacije pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa

Entalpija aktivacije i entropija aktivacije su, kako za reakciju nastajanja tako i za reakciju disocijacije pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(II)-kompleksa određene iz ovisnosti odgovarajuće konstante brzine (k_f^{II} ili k_d^{II}) o temperaturi prema Eyring-Polanyijevoj teoriji (jedin. 85). Konstanta brzine reakcije k^{II} predstavlja k_f^{II} , odnosno k_d^{II} , a $\Delta H^{\ddagger}$ i $\Delta S^{\ddagger}$ aktivacijsku entalpiju i entropiju za reakciju nastajanja, odnosno disocijacije pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(II)-kompleksa. Konstante k_f^{II} i k_d^{II} su određene pri različitim vrijednostima temperature na način koji je opisan u poglavljima 3.8.2 i 3.8.3.

$$k^{\text{II}} = \frac{k_{\text{B}}T}{h} e^{\left(\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}\right)} e^{\left(-\frac{\Delta H^{\ddagger}}{RT}\right)} \quad (85)$$

$$\ln\left(\frac{k^{\text{II}}}{T}\right) = -\frac{\Delta H^{\ddagger}}{R} \frac{1}{T} + \left(\ln \frac{k_{\text{B}}}{h} + \frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}\right) \quad (86)$$

Aktivacijska entalpija određena je iz koeficijenta smjera, a aktivacijska entropija iz odsjeka na ordinati pravca dobivenog linearnom regresijom ovisnosti $\ln(k^{\text{II}}/T)$ o $1/T$ prema jednadžbi (86). k_{B} je Boltzmannova ($1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), h Planckova, a R opća plinska konstanta ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

3.8.5. Spektrofotometrijsko određivanje mjerene konstante brzine reakcije pseudoprvog reda

Brzina reakcije nastajanja (jedn. 26, poglavlje 3.7) i reakcije disocijacije (jedn. 65, poglavlje 3.8.3) pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(II)-kompleksa mjerena je u uvjetima pseudoprvog reda s obzirom na kompleks koji je reaktant ($[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}$ ili $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{imidazolin-2-tion})]^{3-}$). Oni su postignuti uporabom barem deset puta veće početne koncentracije odabranog imidazolin-2-tiona od početne koncentracije akvapentacijanoferata(II) u eksperimentima u kojima je praćena brzina nastajanja pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(II)-kompleksa, dok su u eksperimentima u kojima je praćena brzina disocijacije pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(II)-kompleksa uvjeti pseudoprvog reda reakcije postignuti tako da je početna koncentracija odlaznog imidazolin-2-tiona bila dvadeset puta veća od početne koncentracije njegovog kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{3-}$, a početna koncentracija liganda hvatača (*N*-metilpirazinijev ion) bila varirana u rasponu između $1 \cdot c_0([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{3-})$ i $500 \cdot c_0([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{3-})$. U svim je mjerenjima početna koncentracija kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}$, odnosno $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{imidazolin-2-tion})]^{3-}$ iznosila $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.

Zbog navedenih se uvjeta za analizu podataka može primijeniti integrirani zakon brzine ireverzibilne i kvantitativne reakcije prvog reda, kojom reaktant R u jednom elementarnom koraku daje produkt P, prikazane sljedećom jednačinom:



Diferencijalni zakon brzine reakcije, definiran preko reaktanta R, prikazan je jednačinom (88) u kojoj k označava konstantu brzine. Integriranjem jednačine (89) u granicama $c_0(\text{R})$ pri $t = 0$ i $c_t(\text{R})$ pri vremenu t dobije se integrirani zakon brzine (jedn. 91–94), odnosno ovisnost koncentracije reaktanta R o vremenu.

$$-\frac{dc(\text{R})}{dt} = k c(\text{R}) \quad (88)$$

$$\frac{dc(\text{R})}{c(\text{R})} = -k dt \quad (89)$$

$$\int_{c_0(\text{R})}^{c_t(\text{R})} \frac{dc(\text{R})}{c(\text{R})} = -k \int_0^t dt \quad (90)$$

$$\ln c_t(\text{R}) - \ln c_0(\text{R}) = -k t \quad (91)$$

$$\ln \frac{c_t(R)}{c_0(R)} = -k t \quad (92)$$

$$\frac{c_t(R)}{c_0(R)} = e^{-k t} \quad (93)$$

$$c_t(R) = c_0(R) e^{-k t} \quad (94)$$

Ako je na početku reakcije koncentracija produkta jednaka nuli ($c_0(P) = 0$), a na kraju reakcije ($t = \infty$) koncentracija reaktanta jednaka nuli ($c_\infty(R) = 0$), vrijedi jedn. (95) na temelju koje se koncentracija reaktanta u vremenu, $c_t(R)$, može izraziti preko $c_0(R) = c_\infty(P)$ i koncentracije produkta u vremenu, $c_t(P)$, i uvrstiti u jednadžbu (92), odnosno (94) kako bi se dobila ovisnost koncentracije produkta P o vremenu (jedn. 97, odnosno 99).

$$c_t(R) + c_t(P) = c_0(R) = c_\infty(P) \quad (95),$$

$$\ln \frac{c_\infty(P) - c_t(P)}{c_0(R)} = -k t \quad (96)$$

$$\ln(c_\infty(P) - c_t(P)) - \ln c_\infty(P) = -k t \quad (97)$$

$$c_\infty(P) - c_t(P) = c_\infty(P) e^{-k t} \quad (98)$$

$$c_t(P) = c_\infty(P) (1 - e^{-k t}) \quad (99)$$

Brzina reakcija nastajanja i disocijacije pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(II)-kompleksa mjerena je spektrofotometrijski u uvjetima pseudoprvog reda s obzirom na kompleks koji je reaktant ($[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}$ ili $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{imidazolin-2-tion})]^{3-}$), a eksperimentalno određena konstanta brzine pseudoprvog reda $k_{\text{mj}}^{\text{II}}$ za reakciju nastajanja kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{imidazolin-2-tion})]^{3-}$ (definirana jednadžbom (63) u poglavlju 3.8.2), odnosno $k_{\text{mj}}^{\text{II}}$ za reakciju njegove disocijacije (definirana jednadžbom (80) u poglavlju 3.8.3) može se poistovjetiti s konstantom brzine k . Apsorbancija u vremenu mjerena je pri valnoj duljini MLCT vrpce kompleksa koji je produkt reakcije ($[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{imidazolin-2-tion})]^{3-}$ u slučaju reakcije nastajanja ili $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{mepyz})]^{2-}$ u slučaju reakcije disocijacije). Početna koncentracija kompleksa reaktanta u svim je mjerenjima brzine reakcije nastajanja i reakcije disocijacije iznosila $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, a kompleksa produkta nula. Pri odabranoj valnoj duljini zračenja kojeg apsorbira isključivo produkt reakcije, izmjerena je apsorbancija otopine proporcionalna njegovoj koncentraciji prema jednadžbi (100) u kojoj je $\varepsilon(P)$ molarni apsorpcijski koeficijent produkta, a l duljina optičkog puta.

$$A_t = \varepsilon(P) l c_t(P) \quad (100)$$

$$A_\infty = \varepsilon(P) l c_\infty(P) \quad (101)$$

Uvrštavanjem jednadžbi (100) i (101) u jednadžbu (97) dobije se jednadžba (105) iz koje se konstanta brzine k odredi kao koeficijent smjera pravca dobivenog linearnom regresijom ovisnosti $\ln(A_\infty - A_t)$ o t . Za svaku je početnu koncentraciju imidazolin-2-tiona mjerena konstanta za reakciju nastajanja kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{imidazolin-2-tion})]^{3-}$ ($k_{\text{mj}}^{\text{II}}$) određena iz ovisnosti $\ln(A_\infty - A_t)$ o t prema jednadžbi (105) gdje su A_t i A_∞ vrijednosti apsorbancije kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{imidazolin-2-tion})]^{3-}$ u vremenu t i $t = \infty$. Za svaku je početnu koncentraciju N -metilpirazinijevog iona mjerena konstanta za reakciju disocijacije kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{imidazolin-2-tion})]^{3-}$ ($k_{\text{mj}}^{\text{II}}$) određena na isti način s tim da A_t i A_∞ predstavljaju apsorbanciju kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{mepyz})]^{2-}$ u vremenu t i $t = \infty$.

$$\ln\left(\frac{A_\infty}{\varepsilon(\text{P}) l} - \frac{A_t}{\varepsilon(\text{P}) l}\right) - \ln \frac{A_\infty}{\varepsilon(\text{P}) l} = -k t \quad (102)$$

$$\ln(A_\infty - A_t) - \ln(\varepsilon(\text{P}) l) - \ln A_\infty + \ln(\varepsilon(\text{P}) l) = -k t \quad (103)$$

$$\ln(A_\infty - A_t) - \ln A_\infty = -k t \quad (104)$$

$$\ln(A_\infty - A_t) = -k t + \ln A_\infty \quad (105)$$

Brzina je reakcije bazne hidrolize meimtR, kao i njegovih kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{meimtR})]^{3-}$ i $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtR})]^{2-}$, mjerena spektrofotometrijski u uvjetima pseudoprvog reda s obzirom na meimtR, odnosno njegov kompleks (početna je koncentracija meimtR ili njegovog kompleksa željeza iznosila $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ dok je početna koncentracija hidroksidnog iona bila barem deset puta veća) pa se konstanta brzine $k_{\text{h,mj}}$, odnosno $k'_{\text{h,mj}}$ može poistovjetiti s konstantom brzine k . Budući da je apsorbancija u vremenu mjerena pri valnoj duljini vrpce svojstvene meimtR, odnosno njegovom kompleksu koji je reaktant, pojedina je vrijednost mjerene konstante brzine određena iz ovisnosti $\ln(A_t)$ o t prema jednadžbi (108) koja je dobivena nakon uvrštavanja jednadžbi (106) i (107) u jednadžbu (92).

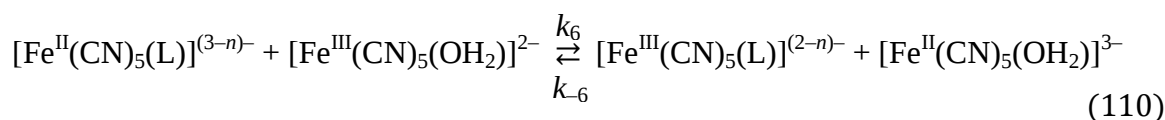
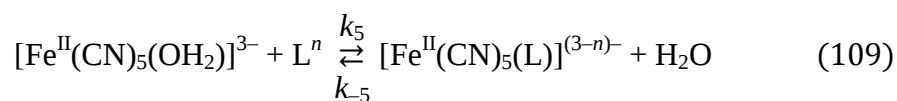
$$A_0 = \varepsilon(\text{R}) l c(\text{R})_0 \quad (106)$$

$$A_t = \varepsilon(\text{R}) l c(\text{R})_t \quad (107)$$

$$\ln A_t = -k t + \ln A_0 \quad (108)$$

3.8.6. Brzina nastajanja pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksa

Za određene je ligande brzina reakcije direktne izmjene koordinirane vode akvapentacijanoferat(III)-kompleksa ligandom L^n zanemariva u odnosu na brzinu reakcije katalizirane akvapentacijanoferatom(II) čak i u slučajevima kada je početna koncentracija akvapentacijanoferata(II) na razini tragova.¹⁶⁵ Tada mehanizam reakcije nastajanja pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksa (jedn. 41, pogl. 3.7) čine dva reverzibilna koraka prikazana sljedećim jednadžbama.



U prvom supstitucijskom koraku (jedn. 109) iz akvapentacijanoferata(II) i liganda L^n nastaju pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleks i voda, a u drugom koraku (jedn. 110) brzim prijenosom elektrona s kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(L)]^{(3-n)-}$ na akvapentacijanoferat(III) nastaju pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleks i akvapentacijanoferat(II). Zakon brzine navedenog mehanizma može se iskazati sljedećom jednadžbom.

$$\begin{aligned} \frac{dc([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(L)]^{(2-n)-})}{dt} &= \\ &= k_6 c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(L)]^{(3-n)-}) c([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{2-}) \\ &- k_{-6} c([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(L)]^{(2-n)-}) c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}) \quad (111) \end{aligned}$$

Nakon primjene Bodensteinove aproksimacije (jedn. 112) za međuprodukt $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(L)]^{(3-n)-}$, koncentracija se međuprodukta može izraziti jednadžbom (113).

$$\begin{aligned} \frac{dc([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(L)]^{(3-n)-})}{dt} &= \\ &= k_5 c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}) c(L^n) - k_{-5} c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(L)]^{(3-n)-}) c(\text{H}_2\text{O}) \\ &- k_6 c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(L)]^{(3-n)-}) c([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{2-}) \\ &+ k_{-6} c([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(L)]^{(2-n)-}) c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}) \approx 0 \quad (112) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(L)]^{(3-n)-}) &= \\ &= \frac{k_5 c(L^n) + k_{-6} c([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(L)]^{(2-n)-})}{k_{-5} c(\text{H}_2\text{O}) + c([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{2-})} c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}) \quad (113) \end{aligned}$$

Ako su na početku reakcije prisutni samo kompleksi akvapentacijanoferat(II) i akvapentacijanoferat(III) te ligand L^n , koncentracija se akvapentacijanoferata(II) može izraziti jednadžbom (114) u kojoj $c_0(\text{Fe}^{\text{II}})$ predstavlja ukupnu analitičku koncentraciju željeza(II), tj. početnu koncentraciju akvapentacijanoferata(II), a koncentracija akvapentacijanoferata(III) jednadžbom (115) u kojoj $c_0(\text{Fe}^{\text{III}})$ predstavlja ukupnu analitičku koncentraciju željeza(III), tj. početnu koncentraciju akvapentacijanoferata(III).

$$c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}) = c_0(\text{Fe}^{\text{II}}) - c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-}) \quad (114)$$

$$c([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{2-}) = c_0(\text{Fe}^{\text{III}}) - c([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(2-n)-}) \quad (115)$$

Nakon uvrštavanja jednadžbi (114) i (115) u jednadžbu (113), koncentracija se međuprodukta $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-}$ može iskazati jednadžbom (116).

$$\begin{aligned} c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-}) &= \\ &= \frac{[k_5 \alpha(L^n) + k_{-6} c([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(2-n)-})] c_0(\text{Fe}^{\text{II}})}{k_{-5} c(\text{H}_2\text{O}) + k_6 c_0(\text{Fe}^{\text{III}}) + (k_{-6} - k_6) c([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(2-n)-}) + k_5 \alpha(L^n)} \quad (116) \end{aligned}$$

Uvrštavanjem jednadžbi (114), (115) i (116) u jednadžbu (111), dobije se jednadžba (117) koja predstavlja drugačiji zapis zakona brzine.

$$\begin{aligned} \frac{dc([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(2-n)-})}{dt} &= \\ &= \frac{-[k_5 k_6 c_0(\text{Fe}^{\text{II}}) \alpha(L^n) + k_{-5} k_{-6} c_0(\text{Fe}^{\text{II}}) c(\text{H}_2\text{O})] c([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(2-n)-})}{(k_{-6} - k_6) c([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(2-n)-}) + k_{-5} c(\text{H}_2\text{O}) + k_6 c_0(\text{Fe}^{\text{III}}) + k_5 \alpha(L^n)} \\ &+ \frac{k_5 k_6 c_0(\text{Fe}^{\text{II}}) c_0(\text{Fe}^{\text{III}}) \alpha(L^n)}{(k_{-6} - k_6) c([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(2-n)-}) + k_{-5} c(\text{H}_2\text{O}) + k_6 c_0(\text{Fe}^{\text{III}}) + k_5 \alpha(L^n)} \quad (117) \end{aligned}$$

U uvjetima kada je početna koncentracija liganda L^n puno veća od $c_0(\text{Fe}^{\text{II}})$ i $c_0(\text{Fe}^{\text{III}})$, $c(L^n)$ je nakon završetka reakcije približno jednaka $c_0(L^n)$. Budući da je voda ujedno i otapalo, vrijedi $c(\text{H}_2\text{O}) \approx c_0(\text{H}_2\text{O})$. Tada se mogu definirati konstante a , b , c i d (jedin. 118–121).

$$a = -[k_5 k_6 c_0(\text{Fe}^{\text{II}}) c_0(L^n) + k_{-5} k_{-6} c_0(\text{Fe}^{\text{II}}) c_0(\text{H}_2\text{O})] \quad (118)$$

$$b = k_5 k_6 c_0(\text{Fe}^{\text{II}}) c_0(\text{Fe}^{\text{III}}) c_0(L^n) \quad (119)$$

$$c = k_{-6} - k_6 \quad (120)$$

$$d = k_{-5} c_0(\text{H}_2\text{O}) + k_6 c_0(\text{Fe}^{\text{III}}) + k_5 c_0(L^n) \quad (121)$$

Zakon brzine, izražen pomoću navedenih konstanti (jedin. 122), integracijom u granicama od $t = 0$ i $c_0([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(2-n)-}) = 0$ do t i $c_t([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(2-n)-})$ daje jednadžbu (123) u kojoj se uočavaju dva pribrojnika koji sadrže koncentraciju pentacijano(ligand)ferata(III).

$$\frac{dc([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(2-n)-})}{dt} = \frac{a \ c([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(2-n)-}) + b}{c \ c([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(2-n)-}) + d} \quad (122)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{a} \left(d - \frac{bc}{a} \right) \ln(a \ c_t([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(2-n)-}) + b) + \frac{c}{a} \ c_t([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(2-n)-}) = \\ = t + \frac{1}{a} \left(d - \frac{bc}{a} \right) \ln(b) \quad (123) \end{aligned}$$

Dobiveni složeni integrirani zakon brzine (jedin. 123) ukazuje na „mješoviti red“ (engl. *mixed order*) jer sadrži zbroj integriranih zakona nultog i prvog reda.²¹⁷ Naime, prema jednadžbi (123) koncentracija pentacijano(ligand)ferata(III) ovisi linearno o vremenu kada je prvi pribrojnik lijeve strane jednadžbe (123) puno veći od drugog te eksponencijalno kada je drugi pribrojnik puno veći od prvog. Stoga je pretpostavljeno kako se red reakcije katalizirane akvapentacijanoferatom(II) mijenja od nultog do prvog kako se koncentracija reaktanta akvapentacijanoferata(III) smanjuje, odnosno koncentracija produkta pentacijano(ligand)ferata(III) povećava u tijeku reakcije.

Kada se drugi korak (jedin. 110) predloženog mehanizma razmatra kao ireverzibilan, tj. kada se korak kojem je svojstvena konstanta brzine k_{-6} zanemari, dobije se jednostavniji zakon brzine koji je, nakon primjene Bodensteinove aproksimacije za međuprodukt $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-}$, dan jednadžbom (124).

$$\begin{aligned} \frac{dc([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(2-n)-})}{dt} = \\ = k_6 \frac{k_5 \ c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}) \ c(\text{L}^n)}{k_{-5} \ c(\text{H}_2\text{O}) + k_6 \ c([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{2-})} \ c([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{2-}) \quad (124) \end{aligned}$$

a) Ako je $k_{-5} \ c(\text{H}_2\text{O}) \gg k_6 \ c([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{2-})$, zakon brzine prikazan je jednadžbom (125).

$$\begin{aligned} \frac{dc([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(2-n)-})}{dt} = \\ = k_6 \frac{k_5 \ c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}) \ c(\text{L}^n)}{k_{-5} \ c(\text{H}_2\text{O})} \ c([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{2-}) \quad (125) \end{aligned}$$

U uvjetima kada je početna koncentracija liganda L^n i otapala vode puno veća od $c_0(\text{Fe}^{\text{II}})$ i $c_0(\text{Fe}^{\text{III}})$, vrijedi $c(\text{L}^n) \approx c_0(\text{L}^n)$ i $c(\text{H}_2\text{O}) \approx c_0(\text{H}_2\text{O})$, a budući da je $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}$ katalizator, pretpostavlja se da je i koncentracija tog kompleksa u tijeku reakcije gotovo jednaka početnoj ($c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}) \approx c_0([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}) = c_0(\text{Fe}^{\text{II}})$). Tada jednadžba (125) postaje zakon brzine reakcije prvog reda s obzirom na akvapentacijanoferat(III).

b) Ako je $k_{-5} c(\text{H}_2\text{O}) \ll k_6 c([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{2-})$, zakon brzine dan je jednačom (126) iz koje je vidljivo kako je reakcija nultog reda s obzirom na akvapentacijanoferat(III).

$$\frac{dc([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(2-n)-})}{dt} = k_5 c([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}) c(\text{L}^n) \quad (126)$$

Promjena reda reakcije posljedica je smanjenja koncentracije akvapentacijanoferata(III) u vremenu. Kada je koncentracija $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{2-}$ velika, reakcija je nultog reda s obzirom na taj reaktant (slučaj b), a kada je mala, prvog reda s obzirom na isti reaktant (slučaj a).

U inertnoj je atmosferi priređen niz reakcijskih smjesa u kojima je početna koncentracija akvapentacijanoferata(III) iznosila $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, a početna koncentracija meimth $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. U reakcijskim je smjesama početna koncentracija akvapentacijanoferata(II) bila varirana u rasponu $(0,8-10) \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. U drugoj je seriji eksperimenata $c_0([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{2-})$ iznosila $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, a $c_0(\text{meimth})$ $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, dok je $c_0([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-})$ bila varirana u rasponu $(0,8-20) \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. Za svaku je pojedinu reakcijsku smjesu brzina reakcije praćena spektrofotometrijski pri valnoj duljini LMCT vrpce svojstvene pentacijano(meimth)ferat(III)-kompleksu. Pokazalo se kako se pojedina ovisnost apsorbancije o vremenu sastoji od linearnog dijela za koji je određena mjerena konstanta brzine nultog reda ($k_{\text{mj,nulti}}$), ali i eksponencijalnog dijela za koji je određena mjerena konstanta brzine prvog reda ($k_{\text{mj,prvi}}$).

Kada se razmatra gorespomenuti slučaj b pojednostavljenog mehanizma koji ne uključuje korak s konstantom brzine k_{-6} , uz pretpostavku da je koncentracija katalizatora akvapentacijanoferata(II) u tijeku reakcije gotovo jednaka početnoj, vrijedi jednačba (127), odnosno (128) iz koje se primjećuje kako je promjena apsorbancije u odgovarajućem vremenskom intervalu jednaka konstanti $k'_{\text{mj,nulti}}$. Za svaku reakcijsku smjesu može se iz linearnog dijela ovisnosti apsorbancije produkta odrediti $k'_{\text{mj,nulti}}$ kao koeficijent pravca dobivenog linearnom regresijom (jedin. 128).

$$\frac{dA}{\varepsilon([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(2-n)-}) l dt} = k_5 c_0([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}) c_0(\text{L}^n) = k_{\text{mj,nulti}} \quad (127)$$

$$\frac{dA}{dt} = k_{\text{mj,nulti}} \varepsilon([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(2-n)-}) l = k'_{\text{mj,nulti}} \quad (128)$$

Za pojedinu gorespomenutu seriju eksperimenata koji se razlikuju jedino prema vrijednosti početne koncentracije akvapentacijanoferata(II), konstanta brzine k_5 može se odrediti iz koeficijenta smjera pravca $k'_{\text{mj,nulti}}$ o $c_0([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-})$ prema jednačbi (129).

$$k'_{mj,nulti} = k_5 c_0(L^n) \varepsilon([Fe^{III}(CN)_5(L)]^{(2-n)-}) l c_0([Fe^{II}(CN)_5(OH_2)]^{3-}) \quad (129)$$

Pojedina vrijednost konstante $k_{mj,prvi}$ određena je za svaku reakcijsku smjesu iz eksponencijalnog dijela ovisnosti apsorbancije o vremenu kao koeficijent smjera pravca dobivenog linearnom regresijom ovisnosti $\ln(A_\infty - A_t)$ o vremenu prema jednadžbi (105) danoj u poglavlju 3.8.5.

Za općenitu reakciju nultog reda $R \xrightarrow{k_0} P$, brzina je konstantna i ne ovisi o koncentraciji reaktanta (jedn. 130). S vremenom se koncentracija reaktanta R linearno smanjuje (prema jedn. 131), a produkta P linearno povećava (prema jedn. 132).

$$-\frac{dc(R)}{dt} = \frac{dc(P)}{dt} = k_0 \quad (130)$$

$$c_t(R) = c_0(R) - k_0 t \quad (131)$$

$$c_t(P) = c_0(P) + k_0 t \quad (132)$$

Ako se reakcija prati spektrofotometrijom pri valnoj duljini zračenja koje apsorbira isključivo reaktant R , vrijedi jednadžba (133). Jednadžba (134) vrijedi u slučaju kada se reakcija prati pri valnoj duljini zračenja koje apsorbira isključivo produkt P .

$$A_t(R) = A_0(R) - \varepsilon(R) l k_0 t \quad (133)$$

$$A_t(P) = A_0(P) + \varepsilon(P) l k_0 t \quad (134)$$

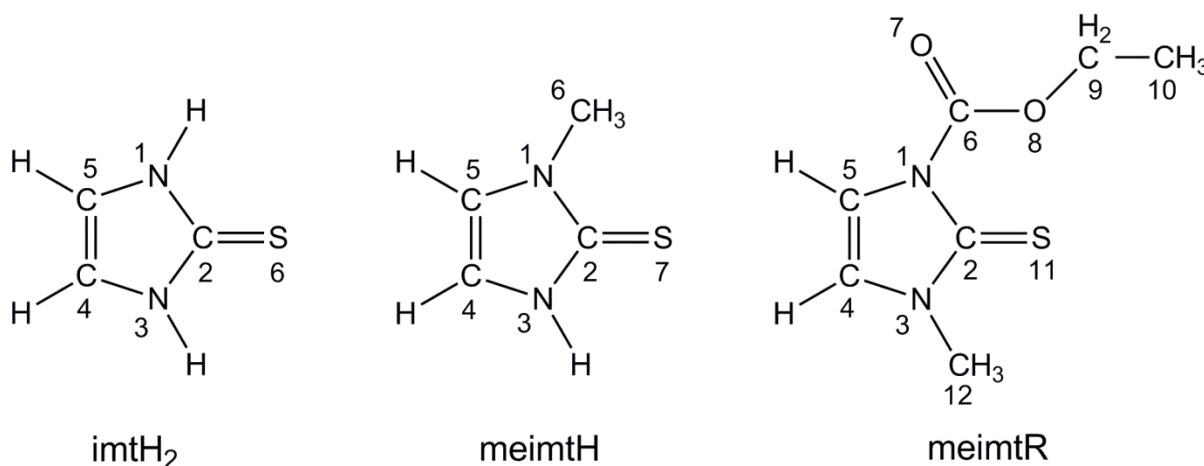
Konstanta brzine nultog reda, k_0 , odredi se iz koeficijenta smjera pravca dobivenog linearnom regresijom ovisnosti apsorbancije o vremenu.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Imidazolin-2-tioni

4.1.1. Spektroskopska karakterizacija

U ovom su radu IR, NMR i UV/Vis spektroskopijom okarakterizirani 4-imidazolin-2-tion (imtH_2) i njegovi biološki aktivni derivati, 1-metil-4-imidazolin-2-tion (meimtH) i etil-3-metil-2-sulfanilidenimidazol-1-karboksilat (meimtR). Strukturna je formula za svaki odabrani i komercijalno dostupni imidazolin-2-tion prikazana na slici 14.



Slika 14. Strukturne formule odabranih imidazolin-2-tiona.

Vrijednosti valnog broja izdvojenih apsorpcijskih maksimuma u IR spektrima odabranih imidazolin-2-tiona dane u tablici 11 u skladu su s literaturnim.^{37,40,48} U IR spektrima organskih spojeva koji sadrže tioamidnu skupinu ($\text{N}-\text{C}=\text{S}$) javljaju se četiri karakteristične vrpce poznate kao tioamidne.^{37,48,70}

Tablica 11. Valni broj izdvojenih apsorpcijskih maksimuma u IR spektrima odabranih imidazolin-2-tiona.

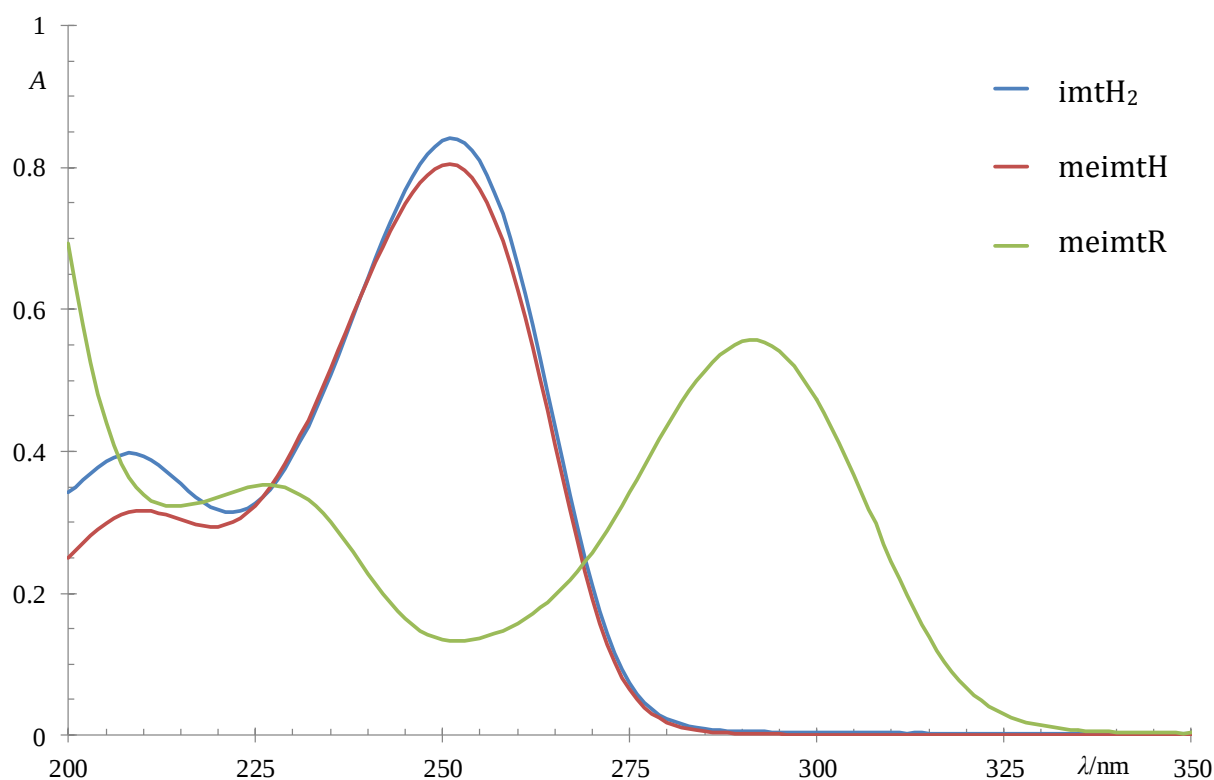
vibracijski način	imtH ₂ $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	meimtH $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	meimtR $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$
$\nu(\text{C-H})_{\text{prsten}}$	3155 (vs)	3160 (vs)	3162 (vs)
$\nu(\text{N-H})$	3118 (vs, br)	3100 (vs, br)	–
$\nu(\text{C-H})_{\text{metil}}$	–	3127 (s), 3107 (vs), 2940 (s)	3122 (s), 2947 (w)
$\nu(\text{C=O})$	–	–	1760 (vs)
$\nu(\text{C=C})+\nu(\text{C=N})$	1587 (vs)	1572 (vs)	1577 (w)
tioamid I	1485(vs)	1464 (vs)	1466 (s)
$\nu(\text{CN})_{\text{prsten}}$	1408 (m)	1401 (vs)	1402 (vs)
$\nu(\text{N-CH}_3)$	–	1337 (vs)	1372 (s)
tioamid II	1267 (m), 1226 (vs)	1275 (vs), 1246 (vs)	1283 (vs), 1244 (vs)
tioamid III	1071 (vs)	1087 (s)	1090 (m)
$\delta(\text{CH})_{\text{metil}}$	–	1014 (m)	1014 (m)
$\delta[\text{CH}(\text{NH})]$	912 (s)	915 (m)	–
tioamid IV	790 (s), 736 (vs)	770 (vs), 742 (vs)	769 (s)
$\delta(\text{NCS})$	683 (m), 673 (vs)	691 (m), 676 (s)	706 (s), 658 (s)
	515 (s), 414 (vw)	530 (s), 411(w)	538 (vw), 406 (w)

Vrijednosti kemijskog pomaka jezgara atoma u ^1H - i ^{13}C -NMR spektrima imidazolin-2-tiona, prikazane u tablici 12 (numeracija atoma dana je na slici 14), u skladu su s vrijednostima navedenim u literaturi.⁴⁸

Tablica 12. ^1H - i ^{13}C -NMR kemijski pomak odabranih imidazolin-2-tiona u $\text{DMSO-}d_6$.

imtH ₂		meimtH		meimtR	
¹ H-NMR					
atom–H	δ/ppm	atom–H	δ/ppm	atom–H	δ/ppm
1 i 3	11,89 (s, 1H)	3	12,03 (br s, 1H)	4	7,23 (d, 1H)
4 i 5	6,82 (s, 1H)	4	7,04 (d, 1H)	5	7,35 (d, 1H)
		5	6,87 (d, 1H)	9	4,36 (kvartet, 2H)
		6	3,45 (s, 3H)	10	1,33 (t, 3H)
				12	3,45 (s, 3H)
¹³ C-NMR					
atom	δ/ppm	atom	δ/ppm	atom	δ/ppm
2	160,6	2	161,1	2	164,0
4 i 5	115,4	4	113,9	4	120,1
		5	119,3	5	114,4
		6	33,5	6	148,6
				9	63,8
				10	13,86
				12	34,4

UV/Vis spektre imidazolin-2-tiona u vodi, prikazane na slici 15, karakteriziraju dvije intenzivne apsorpcijske vrpce koje su rezultat $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronskih prijelaza (poglavlje 2.1.3). Za otopinu je pojedinog imidazolin-2-tiona UV/Vis spektar praćen u vremenu kako bi se utvrdila njegova postojanost u vodi. Budući da u spektru imtH₂ i meimtH nisu opažene značajne promjene, može se zaključiti kako su postojani u vodenim otopinama pri sobnoj temperaturi danima, za razliku od meimtR koji je podložan hidrolizi.



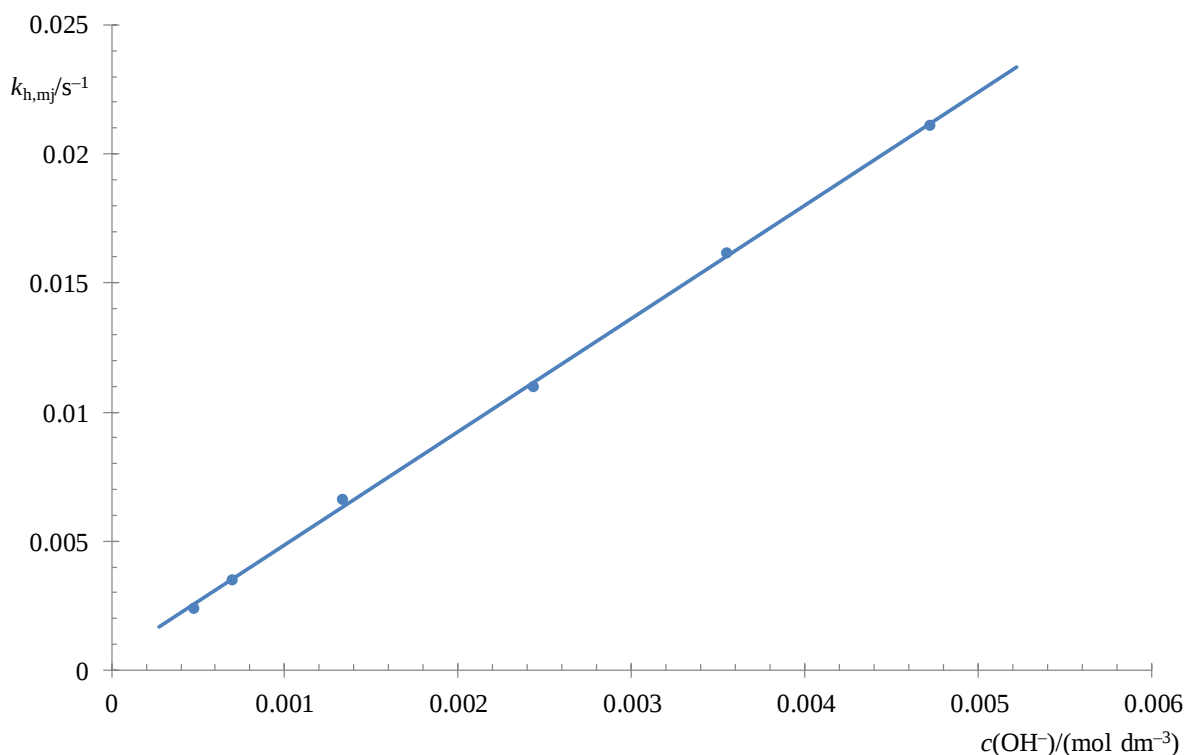
Slika 15. UV/Vis spektri otopina odabranih imidazolin-2-tiona.

$$c(\text{imidazolin-2-tion}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}, \theta = 25^{\circ}\text{C}$$

UV/Vis spektri vodenih otopina odabranih imidazolin-2-tiona snimljeni su i pri različitim vrijednostima pH (4,00–12,50). U vodenim otopinama kojima je vrijednost pH između 4 i 9, odabrani imidazolin-2-tioni (imtH₂, meimtH i meimtR) nisu nabijeni (poglavlje 2.1.2). U UV/Vis spektru imtH₂ u vodi uočava se intenzivna apsorpcijska vrpca pri 251 nm koja je, u spektru imtH₂ u puferu pri pH = 12,5, prisutna pri ~10 nm manjoj vrijednosti valne duljine i manjeg intenziteta zbog deprotonacije tiona. Pomak apsorpcijskog maksimuma prema manjoj vrijednosti valne duljine (~5 nm) uz smanjenje intenziteta opažen je i spektru meimtH prilikom povećanja vrijednosti pH (u spektru meimtH u vodi apsorpcijski je maksimum prisutan pri 251 nm) uslijed deprotonacije. Osim spomenute vrpce pri 251 nm, u spektru se imtH₂, odnosno meimtH u vodi uočava i vrpca pri 208 nm, odnosno 210 nm manjeg intenziteta. U spektru su meimtR u vodi vrpce prisutne pri 228 i 291 nm.

4.1.2. Hidroliza etil-3-metil-2-sulfanilidenimidazol-1-karboksilata

U UV/Vis spektru kisele i neutralne otopine meimtR nisu opažene značajne promjene apsorbancije u vremenu pa se može zaključiti kako se reakcija hidrolize meimtR u takvim otopinama odvija zanemarivom brzinom u odnosu na hidrolizu meimtR u bazičnoj otopini ($\text{pH} \geq 8$). Produkt reakcije hidrolize meimtR (slika 12, poglavlje 3.8.1) u brznoj reakciji dekarboksilacije daje meimtH.²¹⁵ Spektrofotometrijski je određena konstanta brzine bazne hidrolize meimtR, k_h , kao koeficijent smjera pravca dobivenog linearnom regresijom ovisnosti $k_{h,mj}$ o konačnoj koncentraciji OH^- (jedin. 49, poglavlje 3.8.1) koji je prikazan na slici 16. Ona iznosi $k_h = 4,4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ te je u dobrom slaganju s literaturnom vrijednosti.²¹⁵ Konačna je koncentracija OH^- , gotovo jednaka početnoj, izračunata iz vrijednosti pH izmjerene neposredno nakon mjerenja. U prilogu I (pogl. 7) dana je ovisnost apsorbancije o vremenu uz odgovarajuću regresijsku krivulju.

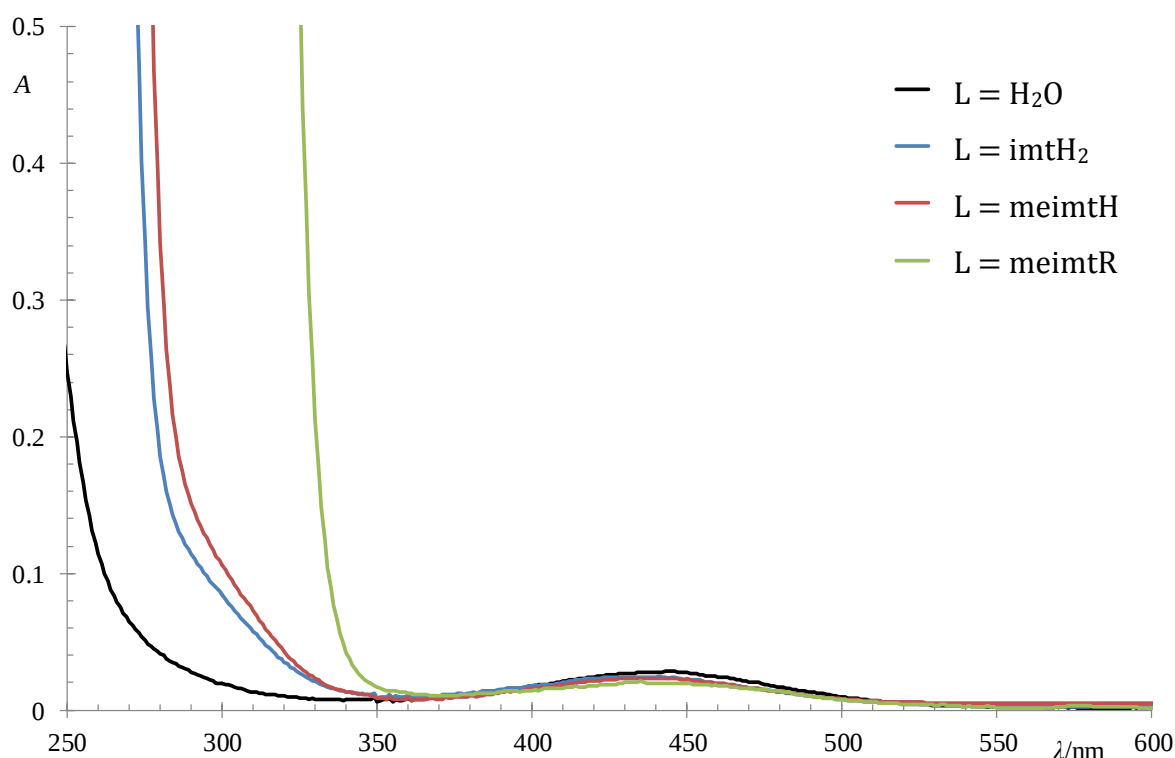


Slika 16. Ovisnost mjerene konstante brzine bazne hidrolize meimtR o koncentraciji hidroksidnog iona. $c_0(\text{meimtR}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $I = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$

4.2. Pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(II)-kompleksi

4.2.1. Spektroskopska karakterizacija

UV/Vis spektar vodene otopine pojedinog pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(II)-kompleksa, priređenog reakcijom akvapentacijanoferata(II) i imidazolin-2-tiona, snimljen je pri pH = 8,3. Početna je koncentracija liganda bila deset puta veća od početne koncentracije akvapentacijanoferata(II). Na slici 17, uz UV/Vis spektar otopine akvapentacijanoferata(II), prikazani su spektri otopina snimljeni nakon uspostavljanja ravnoteže reakcije nastajanja pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(II)-kompleksa.



Slika 17. UV/Vis spektri otopina pentacijano(ligand)ferata(II).

$$c_0([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}, c_0(\text{imidazolin-2-tion}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}, \\ I = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}, \theta = 25,0^\circ\text{C}, \text{pH} = 8,3$$

U vidljivom se dijelu spektra pojedinog pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(II)-kompleksa pri ~435 nm ($\epsilon \approx 480 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) uočava vrpca $d-d$ prijelaza koji je assigniran na temelju usporedbe s pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksima karakteriziranim u literaturi. Za velik je broj pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa utvrđeno kako valna duljina

$d-d$ prijelaza, ovisna o prirodi liganda L^n , iznosi između 264 i 444 nm.^{135,162} Položaj vrpce koja je posljedica $d-d$ prijelaza može se iskoristiti za određivanje donornog atoma liganda L^n .¹¹³ Na temelju usporedbe valne duljine $d-d$ prijelaza pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(II)-kompleksa i različitih pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa sa S-donornim ligandima poput tiouree i njezinih derivata (tioacetamid i ditiooksamid)¹⁶³, 2-merkaptobenzoksazola, 2-merkaptopiridin-*N*-oksida¹⁶², cisteina, glutationa, penicilamina, 2-merkptoetilamina¹⁹⁷, triju zasićenih heterocikličkih spojeva (1,4-tioksan, 1,4-ditian i 1,3-ditian)¹³⁵ i metionina¹⁰⁸ za koje je $\lambda_{\text{maks}}(d-d \text{ prijelaz})$ između 390 i 421 nm, može se pretpostaviti kako su imidazolin-2-tioni koordinirani na željezov(II) ion preko atoma sumpora, usprkos nešto većim vrijednostima $\lambda_{\text{maks}}(d-d \text{ prijelaz})$, jer su najveće literaturne vrijednosti dobivene upravo za komplekse s ligandima koji sadrže tioamidnu skupinu (tiourea i 2-merkaptobenzoksazol).

Reakcija je nastajanja pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(II)-kompleksa ($L^n = \text{imtH}_2$ ili meimtH) popraćena porastom apsorbancije ramena pri ~ 300 nm koje je, na temelju usporedbe s pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksima S-donornih liganada, assignirano kao MLCT vrpca koja je rezultat prijelaza $d(\text{Fe}^{2+}) \rightarrow \pi^*(L^n)$, odnosno prijelaza elektrona iz d -orbitale željeza(II) u π^* -orbitalu koordiniranog imidazolin-2-tiona. Može se istaknuti kako $\lambda_{\text{maks}}(d(\text{Fe}^{2+}) \rightarrow \pi^*(L^n))$ značajno više ovisi o prirodi liganda L^n od $\lambda_{\text{maks}}(d-d \text{ prijelaz})$ te kako su njezine vrijednosti za pentacijano(ligand)ferat(II)-komplekse nekih već spomenutih S-donornih liganada poput tiouree i njezinih derivata¹⁶³, 2-merkaptobenzoksazola, 2-merkaptopiridin-*N*-oksida¹⁶² te 2-merkaptopiridina²¹⁸ između 305 i 550 nm. Vrijednostima valne duljine MLCT vrpce prijelaza $d(\text{Fe}^{2+}) \rightarrow \pi^*(L^n)$ koje su dobivene za pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(II)-komplekse ($L^n = \text{imtH}_2$ ili meimtH) najbliža je vrijednost svojstvena kompleksu $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{tiourea})]^{3-}$ (305 nm) što podupire koordinaciju odabranih imidazolin-2-tiona, kao cikličkih derivata tiouree, preko atoma sumpora. Pretpostavljeno je kako u pentacijano(meimtR)ferat(II)-kompleksu također dolazi do prijelaza $d(\text{Fe}^{2+}) \rightarrow \pi^*(L^n)$ pri približno jednakoj valnoj duljini, ali se odgovarajuća vrpca u UV/Vis spektru kompleksa ne uočava jer je prekrivena vrlo intenzivnom vrpcom koja je posljedica prijelaza $\pi \rightarrow \pi^*$ unutar koordiniranog (i slobodnog) meimtR (slika 15, pogl. 4.1.1). U spektru se pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(II)-kompleksa ($L^n = \text{imtH}_2$ ili meimtH) također uočava intenzivna vrpca prijelaza $\pi \rightarrow \pi^*$ unutar koordiniranog (i slobodnog) imidazolin-2-tiona.

Općenito se u spektru pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa pri valnoj duljini manjoj od 240 nm očekuje MLCT vrpca kao posljedica prijelaza prijenosom naboja između željezovog(II) iona i koordiniranog cijanidnog iona, tj. prijelaza $d(\text{Fe}^{2+}) \rightarrow \pi^*(\text{CN}^-)$ koja je u spektru pojedinog pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(II)-kompleksa prekrivena već spomenutom vrpcom karakterističnom za imidazolin-2-tion (slika 15, pogl. 4.1.1).¹⁶³

Kada bi se koordinacija odabranih imidazolin-2-tiona na željezo pentacijanoferata(II) odvijala preko atoma dušika, očekivao bi se UV/Vis spektar kompleksa drugačiji od dobivenog. Da koordinacija imtH₂ i meimtH uključuje atom dušika, UV/Vis spektri njihovih kompleksa bili bi slični spektru pentacijano(imidazol)ferat(II)-kompleksa kojeg karakterizira vrpca $d-d$ prijelaza pri 383 nm i rame koje je posljedica prijelaza $d(\text{Fe}^{2+}) \rightarrow \pi^*(\text{imidazol})$ pri ~270 nm.¹³²

Budući da se energija $d-d$ prijelaza povećava, odnosno $\lambda_{\text{maks}}(d-d \text{ prijelaz})$ smanjuje s porastom σ -donorskih i/ili π -akceptorskih svojstava liganda Lⁿ,¹⁶² odabrane imidazolin-2-tione može se uvrstiti u spektrokemijski niz iza tiouree i 2-merkaptobenzoksazola i smatrati slabim π -akceptorima.

Kemijski pomak jezgara u ¹³C-NMR spektru vodene otopine kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{3-}$, koji je priređen reakcijom jednakih množina akvapentacijanoferata(II) i meimtH pri pH ~ 6, dan je u tablici 13 (numeracija atoma meimtH u skladu je s onom na slici 14, pogl. 4.1.1). U spektru kompleksa, prikazanom u prilogu II (pogl. 7), uočava se jedan široki signal pri 178,4 ppm koji je pripisan aksijalnom i ekvatorijalnim cijanidnim ionima. Iako se u ¹³C-NMR spektru pojedinog pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa očekuju dva signala, jedan za atom ugljika aksijalnog cijanidnog iona i jedan za atome ugljika ekvatorijalnih cijanidnih iona, kojima relativni omjer intenziteta iznosi približno 1:4 (poglavlje 2.2.4), prisutnost se jednog signala za cijanidne ione može pripisati prekrivanju dvaju signala jer je razlika vrijednosti kemijskog pomaka ekvatorijalnih i aksijalnog cijanida vrlo mala (~2 ppm). Iz literature je poznato kako je jedan signal za cijanidne ione opažen u ¹³C-NMR spektrima kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}$ i $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{3-}$.^{172,180} Upravo je za kompleks $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}$ u literaturi navedeno kako prisutnost jednog signala može biti posljedica kinetičke labilnosti kompleksa, odnosno relativno velike konstante brzine disocijacije koja uključuje kidanje veze Fe–OH₂ i nastajanje pentacijanoferata(II) kao međuprodukta reakcije. Naime, procesom pseudorotacije kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$ izmjenjuju se aksijalni i ekvatorijalni cijanidni ion.¹⁷² Navedeno se objašnjenje može primijeniti i u

slučaju kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{3-}$ za koji je također utvrđena relativno velika konstanta brzine disocijacije (poglavlje 4.2.4). Vrijednost je kemijskog pomaka cijanidnih iona u kompleksu $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{3-}$ približno jednaka vrijednostima kemijskog pomaka aksijalnog i ekvatorijalnih cijanidnih iona u kompleksu $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{SO}_3)]^{5-}$.¹¹³

Tablica 13. Kemijski pomak jezgara u ^{13}C -NMR spektru vodene otopine kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{3-}$ prema TMS pri 20°C.

$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{3-}$		$\Delta\delta/\text{ppm}$
$\delta(^{13}\text{C})/\text{ppm}$	atom	
35,0	6	1,5
116,4	4	2,5
121,7	5	2,4
156,5	2	-4,6
178,4	CN^-	

Signali koji su pripisani jezgrama atoma ugljika meimtH koordiniranog na pentacijanoferat(II) javljaju se u spektru kompleksa pri nešto drugačijim vrijednostima od odgovarajućih signala nekoordiniranog, slobodnog meimtH (tablica 12, pogl. 4.1.1). Jedino je za jezgru atoma ugljika koji ostvaruje vezu s atomom sumpora (atom 2, slika 14 u poglavlju 4.1.1) signal prisutan pri manjoj vrijednosti kemijskog pomaka u spektru kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{3-}$ nego u spektru meimtH. Za navedeni je signal ustanovljena i najveća apsolutna vrijednost razlike kemijskog pomaka određene jezgre atoma ugljika u kompleksu i kemijskog pomaka odgovarajuće jezgre u slobodnom ligandu ($\Delta\delta = \delta(^{13}\text{C})_{\text{kompleks}} - \delta(^{13}\text{C})_{\text{meimtH}}$) koja iznosi 4,6 ppm.

Za svaki je od tri preostala atoma ugljika meimtH (atomi 4, 5 i 6, slika 14) signal prisutan pri većoj vrijednosti kemijskog pomaka u spektru kompleksa nego u spektru meimtH, a vrijednost razlike $\delta(^{13}\text{C})_{\text{kompleks}} - \delta(^{13}\text{C})_{\text{meimtH}}$ iznosi između 1,5 i 2,5 ppm.

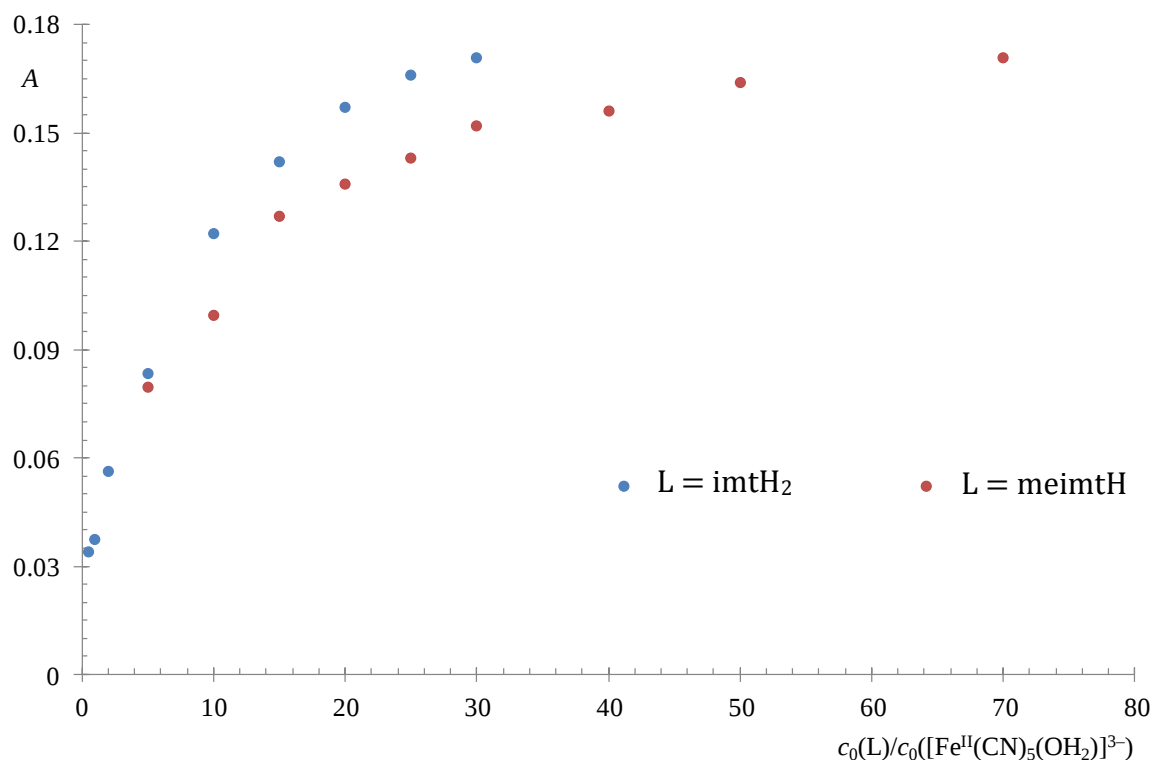
Promjena položaja pojedinih signala meimtH nakon koordinacije na pentacijanoferat(II) potvrđuje atom sumpora kao donorni. Za različite je komplekse meimtH u kojima je koordinacija ostvarena preko sumpora opažen pomak njemu susjednog atoma ugljika prema manjoj vrijednosti kemijskog pomaka (zasjenjenje) nakon koordinacije na metalni centar te pomak ostalih atoma ugljika meimtH prema većoj vrijednosti (odsjenjenje).

Zasjenjenje atoma ugljika tioamidne skupine u skladu je sa smanjenjem π -elektronske gustoće u vezi C=S i povećanjem π -elektronske gustoće C2–N veze nakon koordinacije atoma sumpora na metalni centar.⁴⁸ Najveća je promjena vrijednosti kemijskog pomaka ($\Delta\delta$) nakon koordinacije opažena upravo za atom ugljika tioamidne skupine jer je od metalnog centra udaljen samo dvije veze. Za preostala dva endociklička atoma ugljika nakon koordinacije meimtH opaženo je odsjenjenje, koje je povezano s porastom reda, odnosno π -elektronske gustoće C2–N veze, uz značajno manju vrijednost $\Delta\delta$.^{48,80}

U ^{13}C -NMR spektru kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{3-}$ uočen je i signal vrlo malog intenziteta pri 161,2 ppm koji je pripisan jezgri atoma ugljika tioamidne skupine nekoordiniranog meimtH. Kemijski pomak odgovarajuće jezgre u spektru meimtH (u DMSO- d_6) iznosi 161,1 ppm (tablica 12, poglavlje 4.1.1).

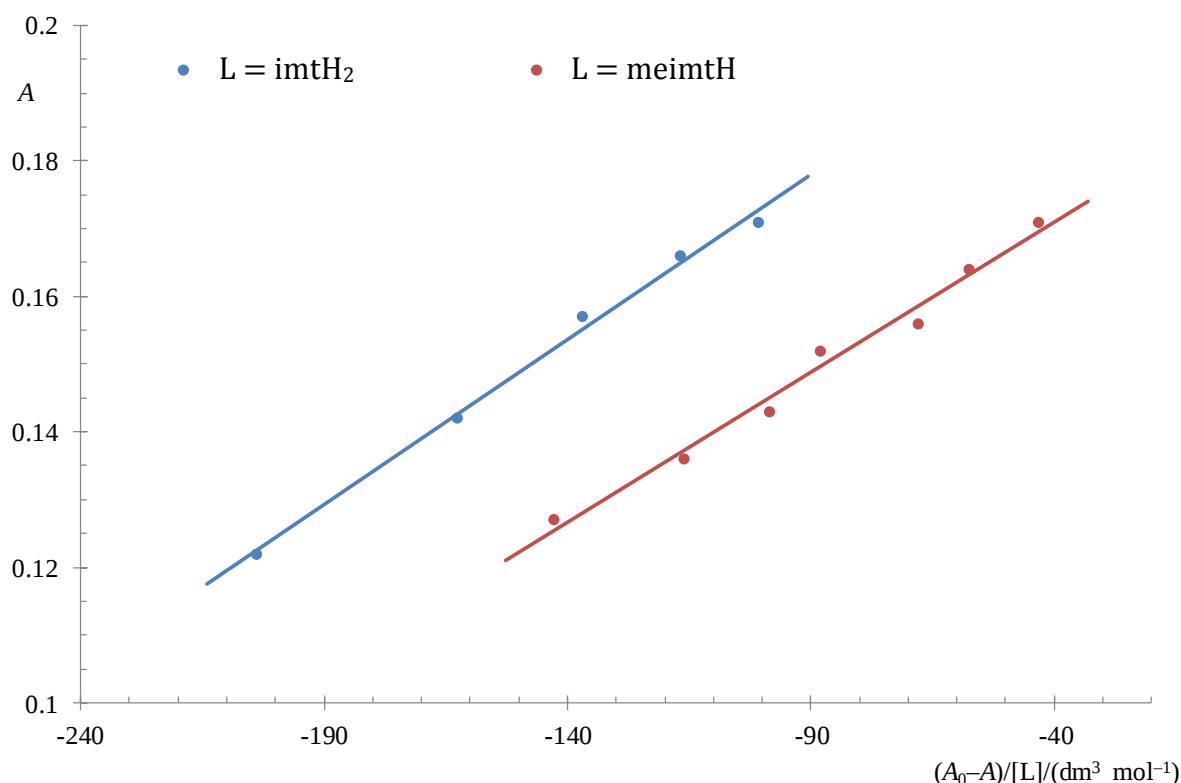
4.2.2. Konstanta ravnoteže nastajanja

Konstanta je ravnoteže nastajanja pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(II)-kompleksa (jedm. 2, poglavlje 3.7) određena spektrofotometrijski (pogl. 3.7). Priređen je niz reakcijskih smjesa u kojima je početna koncentracija akvapentacijanoferata(II) bila jednaka $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, a početna koncentracija imidazolin-2-tiona varirana. Nakon uspostavljanja kemijske ravnoteže, izmjerena je apsorbancija otopina pri valnoj duljini MLCT vrpce kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{3-}$ (L = imtH₂ ili meimtH) koja je rezultat prijelaza $d(\text{Fe}^{2+}) \rightarrow \pi^*(\text{L})$. Izmjerene vrijednosti apsorbancije u ovisnosti o omjeru početnih koncentracija liganda L i akvapentacijanoferata(II) prikazane su na slici 18.



Slika 18. Ovisnost apsorbancije o omjeru početnih koncentracija imidazolin-2-tiona i akvapentacijanoferata(II). $c_0([Fe^{II}(CN)_5(OH_2)]^{3-}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 15,0^\circ\text{C}$, $I = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 8,3$, $\lambda(\text{MLCT}) = 300 \text{ nm}$

Konstanta ravnoteže K^{II} određena je za pojedini imidazolin-2-tion iz ovisnosti A o $(A_{\text{maks}}([Fe^{II}(CN)_5(OH_2)]^{3-}) - A)/[L]$ (prema jednačbi 40, pogl. 3.7) prikazanoj na slici 19. $A_{\text{maks}}([Fe^{II}(CN)_5(OH_2)]^{3-})$ je određena iz vrijednosti A izmjerene prije dodatka L (korekcija uslijed promjene volumena) i na slici 19 označena kao A_0 .



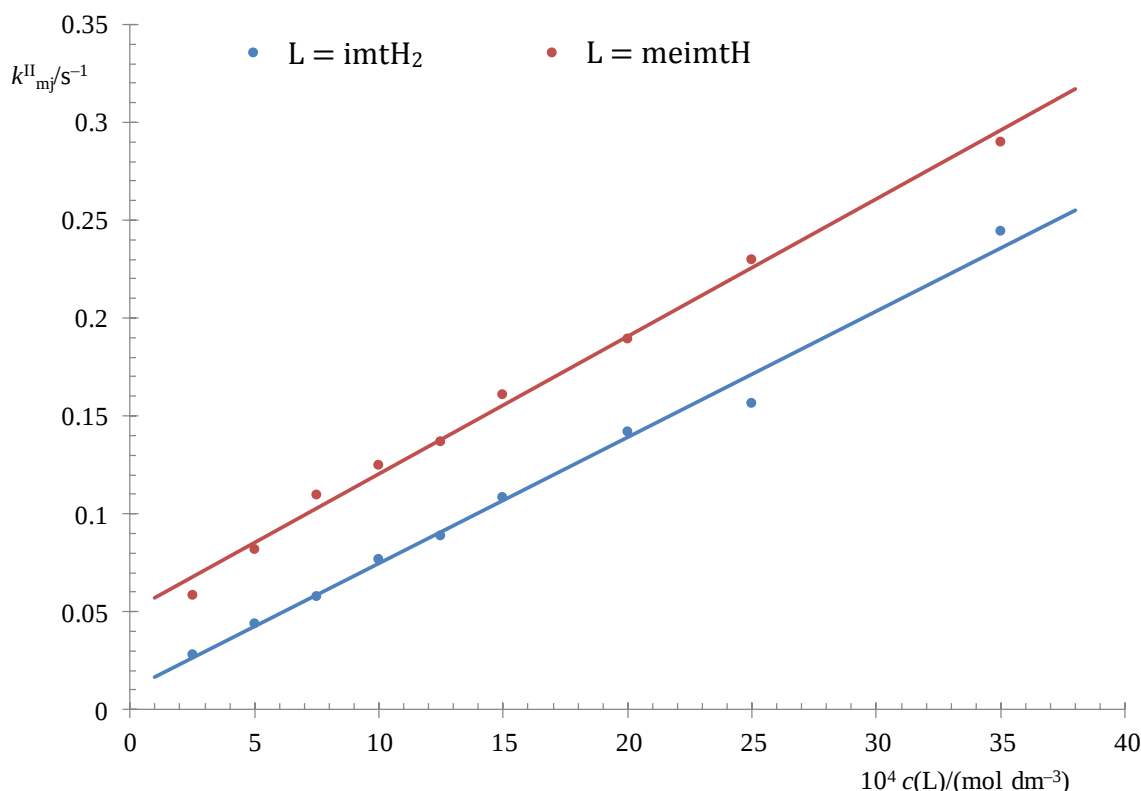
Slika 19. ApSORBANCija o $(A_{\text{maks}}([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}) - A)/[L]$. Podaci kao i na slici 18.

$$A_{\text{maks}}([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}) = A_0 = 0,020$$

Konstanta K^{II} , određena kao recipročna vrijednost koeficijenta smjera pravca dobivenog linearnom regresijom, za reakciju nastajanja kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{imtH}_2)]^{3-}$ iznosi $2050 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, a za reakciju nastajanja $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{3-}$ $2250 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ pri $15,0^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8,3$ i $I = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$. Molarni apsorpcijski koeficijent kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{imtH}_2)]^{3-}$ iznosi $4400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, a $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{3-}$ $3750 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pri 300 nm .

4.2.3. Kinetika nastajanja

Konstanta brzine nastajanja pojedinog kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{imidazolin-2-tion})]^{3-}$, k_f^{II} , određena je kao koeficijent smjera pravca dobivenog linearnom regresijom ovisnosti $k_{\text{mj}}^{\text{II}}$ o početnoj koncentraciji imidazolin-2-tiona (jedn. 63, poglavlje 3.8.2) koja je prikazana na slici 20. U priložima III i IV (pogl. 7) dana je pojedina ovisnost apsorbanije o vremenu uz odgovarajuću regresijsku krivulju.



Slika 20. Ovisnost mjerene konstante brzine reakcije nastajanja pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(II)-kompleksa o koncentraciji imidazolin-2-tiona. $c_0([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 8,30 \pm 0,05$, $\theta = 14,7 \pm 0,3^\circ\text{C}$, $I = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$

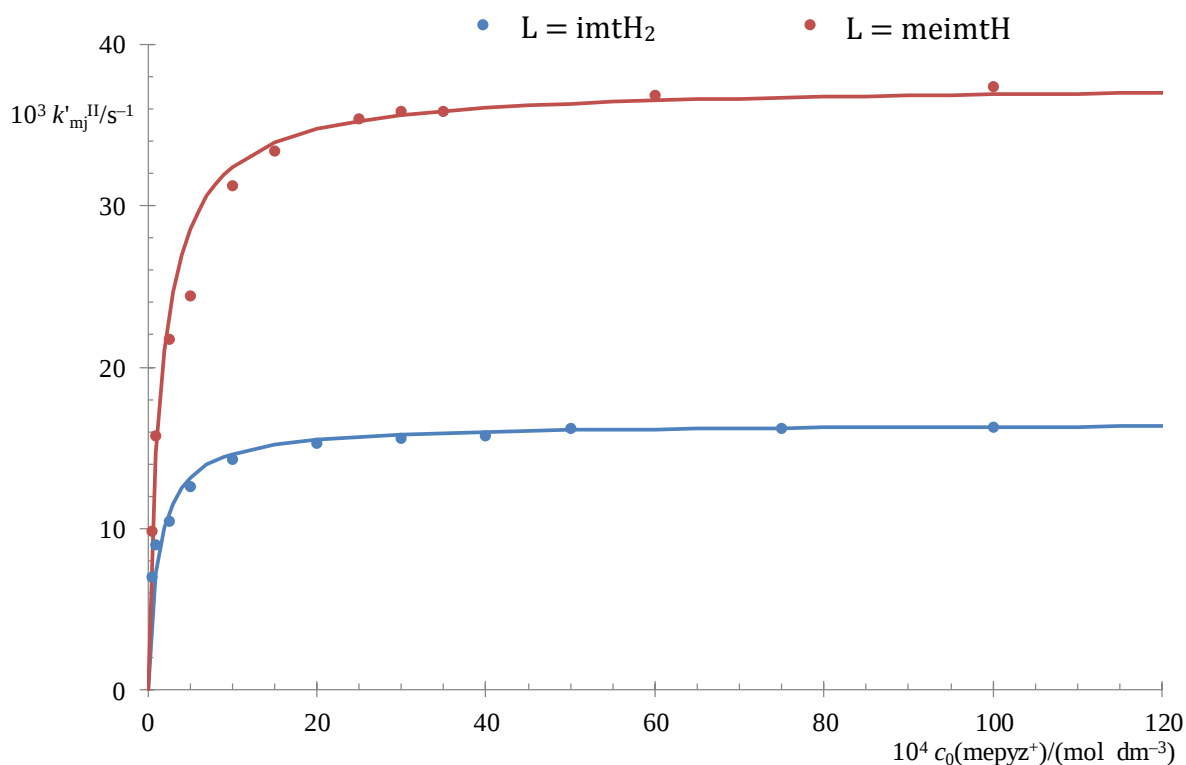
Konstanta brzine nastajanja pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(II)-kompleksa iznosi $64,4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ za 4-imidazolin-2-tion kao ligand, dok je za 1-metil-4-imidazolin-2-tion nešto veća te iznosi $70,0 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pri $14,7 \pm 0,3^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8,30 \pm 0,05$ i $I = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$. Opaženu konstantu brzine nastajanja $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{meimtR})]^{3-}$ nije bilo moguće spektrofotometrijski odrediti iz ovisnosti izmjerene apsorbancije o vremenu pri valnoj duljini MLCT vrpce prijelaza $d(\text{Fe}^{2+}) \rightarrow \pi^*(\text{L})$ jer je ona prekrivena intenzivnom vrpcom koja je posljedica $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronskog prijelaza meimtR, a ni pri valnoj duljini $d-d$ prijelaza kompleksa jer je ona samo 10-ak nm manja od vrijednosti valne duljine $d-d$ prijelaza kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}$ (vrijednosti ε su za komplekse u području 430–460 nm približno jednake; slika 17, pogl. 4.2.1).

Vrijednost konstante brzine nastajanja pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(II)-kompleksa (imtH₂ ili meimtH) može se usporediti s odgovarajućom literaturnom vrijednosti pentacijano(tiourea)ferat(II)-kompleksa koja iznosi $k_f^{\text{II}} = 82 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pri 15°C i $I = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$.¹⁶³ Utvrđeno je kako mjerena konstanta brzine nastajanja pentacijano(imidazolin-2-

tion)ferat(II)-kompleksa iz akvapentacijanoferata(II) i imidazolin-2-tiona ne ovisi o pH-vrijednosti otopine u rasponu 5–9 što je u skladu s ionizacijskim svojstvima reaktanata (poglavlja 2.1.2 i 2.2.2).

4.2.4. Kinetika disocijacije

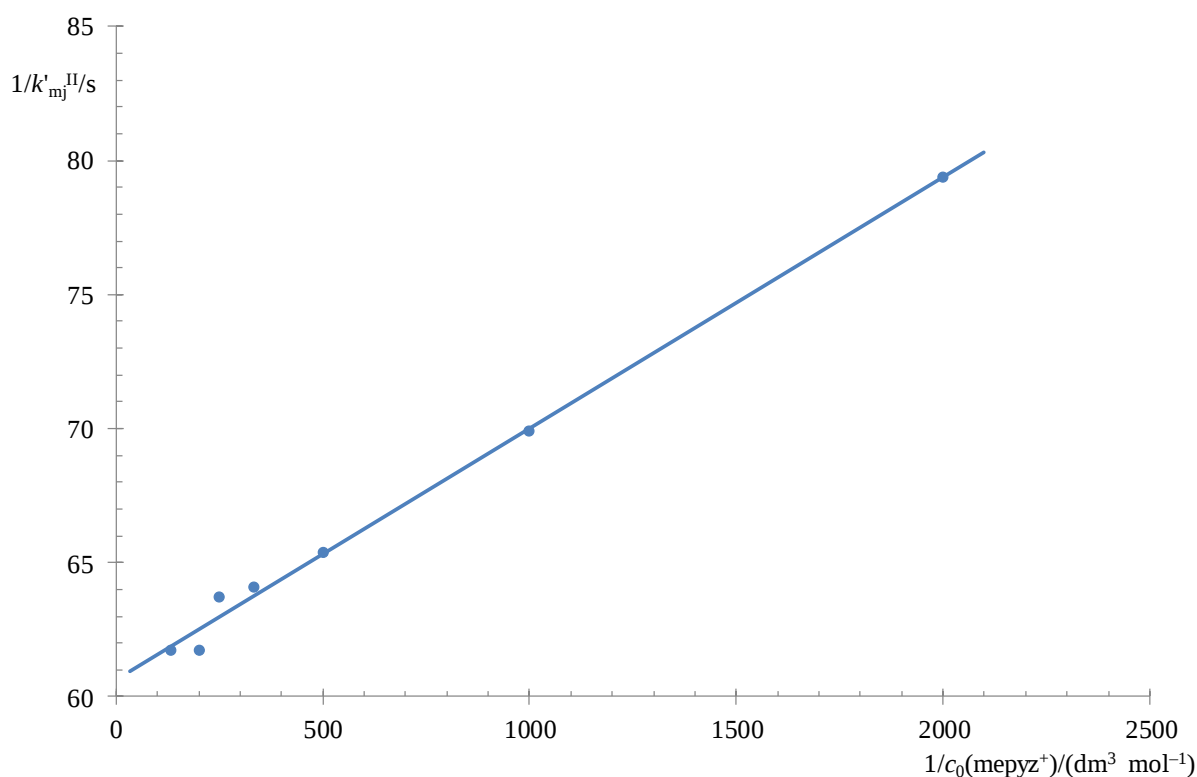
Reakcija disocijacije pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(II)-kompleksa prikazana je jednadžbom (65) u poglavlju 3.8.3. U prilogima V i VI (pogl. 7) dana je pojedina ovisnost apsorbancije o vremenu uz odgovarajuću regresijsku krivulju. Dobivena ovisnost opažene konstante brzine disocijacije pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(II)-kompleksa, k'_{mj}^{II} , o početnoj koncentraciji liganda hvatača *N*-metilpirazinijevog iona (mepyz^+), prikazana na slici 21, svojstvena je pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksima (pogl. 2.2.5).



Slika 21. Ovisnost mjerene konstante brzine disocijacije pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(II)-kompleksa o početnoj koncentraciji *N*-metilpirazinijevog iona.

$$c_0([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{3-}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}, c_0(\text{L}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}, \text{pH} = 8,30 \pm 0,05, \\ \theta = 14,8 \pm 0,2^\circ\text{C}, I = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$$

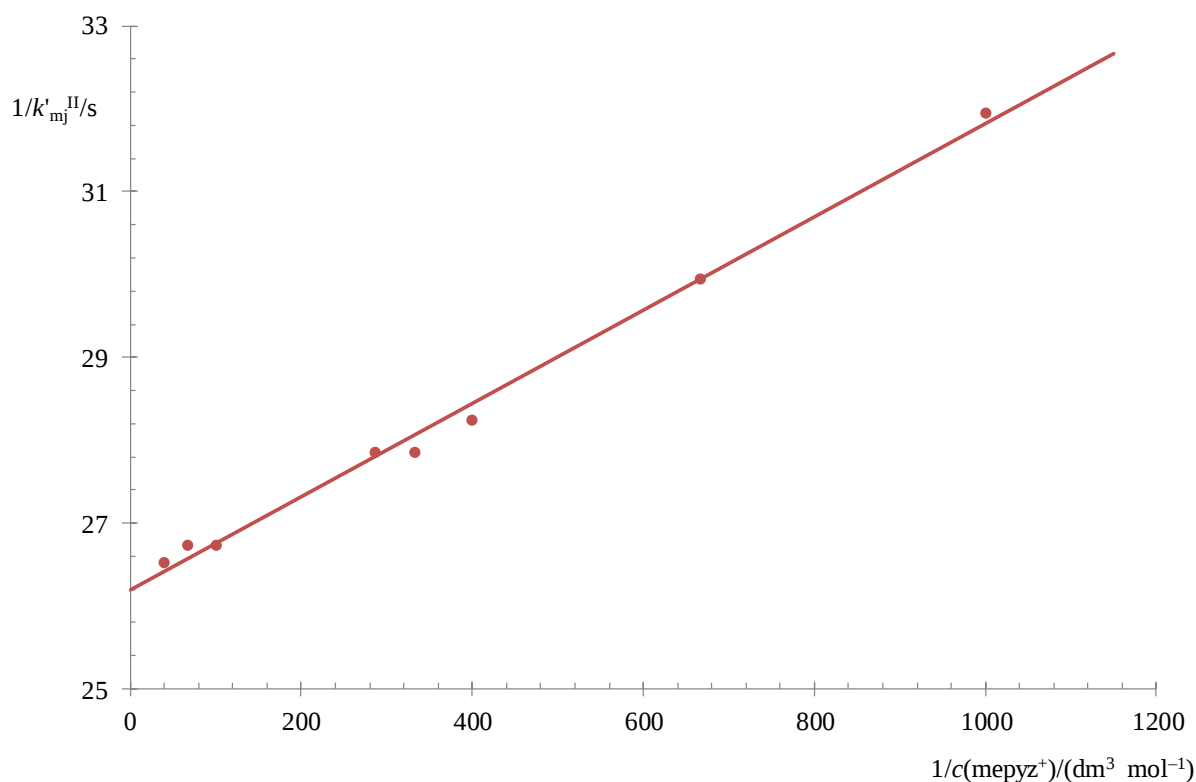
Pri velikim početnim koncentracijama liganda hvatača, postiže se efekt zasićenja, odnosno opažena konstanta brzine disocijacije pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa ne mijenja se s promjenom početne koncentracije liganda hvatača. U takvim je uvjetima k'_{mj}^{II} jednaka k_d^{II} . Konstanta brzine disocijacije pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa se najčešće eksperimentalno i određuje na ovaj način, no može se odrediti i nelinearnom regresijom ovisnosti k'_{mj}^{II} o početnoj koncentraciji liganda hvatača (jedn. 80, pogl. 3.8.3) ili linearnom regresijom ovisnosti $1/k'_{mj}^{II}$ o recipročnoj vrijednosti početne koncentracije liganda hvatača (jedn. 82, pogl. 3.8.3) pri velikim početnim koncentracijama liganda hvatača.



Slika 22. Ovisnost recipročne vrijednosti mjerene konstante brzine disocijacije kompleksa $[\text{Fe}^{II}(\text{CN})_5(\text{imtH}_2)]^{3-}$ o recipročnoj vrijednosti početne koncentracije *N*-metilpirazinijevog iona. Podaci kao i na slici 21.

Konstanta brzine disocijacije $[\text{Fe}^{II}(\text{CN})_5(\text{imtH}_2)]^{3-}$, određena iz odsjeka na ordinati pravca dobivenog linearnom regresijom ovisnosti $1/k'_{mj}^{II}$ o $1/c_0(\text{mepyz}^+)$, iznosi $0,0165 \text{ s}^{-1}$ pri $14,8 \pm 0,2^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8,30 \pm 0,05$ i $I = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ (slika 22) te je u vrlo dobrom slaganju s

vrijednosti mjerene konstante brzine disocijacije pri velikim vrijednostima koncentracije mepyz^+ ($0,0162\text{--}0,0163\text{ s}^{-1}$).



Slika 23. Ovisnost recipročne vrijednosti mjerene konstante brzine disocijacije kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{3-}$ o recipročnoj vrijednosti početne koncentracije *N*-metilpirazinijevog iona. Podaci kao i na slici 21.

Konstanta brzine disocijacije kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{3-}$ određena iz odsječka pravca dobivenog linearnom regresijom $1/k'_{mj}^{\text{II}}$ o $1/c_0(\text{mepyz}^+)$ (slika 23) iznosi $0,0382\text{ s}^{-1}$ pri $14,8 \pm 0,2^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8,30 \pm 0,05$ i $I = 0,10\text{ mol dm}^{-3}$ te je u vrlo dobrom slaganju s vrijednostima mjerene konstante brzine disocijacije pri velikim koncentracijama liganda hvatača ($0,0374\text{--}0,0377\text{ s}^{-1}$).

Vrijednost konstante brzine disocijacije pojedinog pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa može se razmatrati kroz elektronski i sterički utjecaj. Postoji niz primjera steričkog utjecaja na vrijednost konstante brzine disocijacije pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa od kojih se ističu ligandi koji imaju alkilnu skupinu vezanu na susjedni atom donornom atomu. Smatra se kako je labilnost pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa pojedinih liganada (poput penicilamina) posljedica steričkog utjecaja.¹¹³ Steričkim se utjecajem metilne skupine, vezane

na prvi atom imidazolinskog prstena, može objasniti veća vrijednost konstante brzine disocijacije, odnosno veća labilnost kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{3-}$ u odnosu na $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{imtH}_2)]^{3-}$. Iako vrijednost konstante brzine disocijacije kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{meimtR})]^{3-}$ nije određena, smatra se kako je ona veća od odgovarajuće vrijednosti dobivene za kompleks $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{3-}$ upravo zbog supstituenata na oba dušikova atoma imidazolinskog prstena.

4.2.5. Entalpija i entropija aktivacije reakcije nastajanja i reakcije disocijacije

Za reakciju nastajanja (jedn. 26, pogl. 3.7), kao i za reakciju disocijacije (jedn. 65, pogl. 3.8.3) pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(II)-kompleksa, određeni su aktivacijski parametri (entalpija i entropija aktivacije) iz ovisnosti konstante brzine nastajanja (k_f^{II}), odnosno konstante brzine disocijacije (k_d^{II}) o temperaturi.

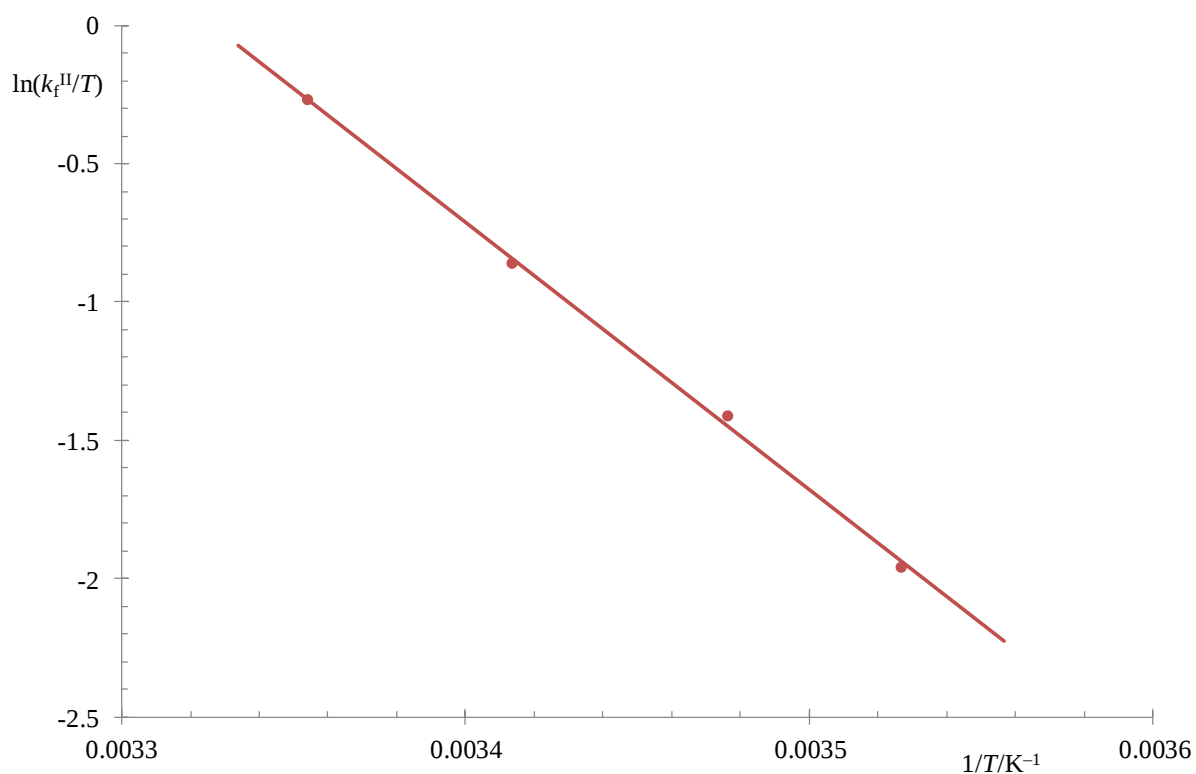
Mjerenja brzine nastajanja kao i brzine disocijacije pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(II)-kompleksa provedena su pri različitim vrijednostima temperature, a dobivene su vrijednosti k_f^{II} dane u tablici 14, a vrijednosti k_d^{II} u tablici 15. Način određivanja k_f^{II} i k_d^{II} opisan je u poglavljima 3.8.2 i 3.8.3. Konstanta k_d^{II} je pri različitim vrijednostima temperature određena kao mjerena konstanta $k'_{\text{mj}}^{\text{II}}$. Linearnom je regresijom ovisnosti $\ln(k_f^{\text{II}}/T)$, odnosno $\ln(k_d^{\text{II}}/T)$ o $1/T$ (slike 24 i 25) dobivena jednadžba pravca na temelju koje je prema Eyring-Polanyijevoj jednadžbi (jedn. 86, poglavlje 3.8.4) iz koeficijenta smjera izračunata $\Delta H_f^\ddagger$, odnosno $\Delta H_d^\ddagger$, a iz odsječka na ordinati $\Delta S_f^\ddagger$, odnosno $\Delta S_d^\ddagger$. Vrijednosti aktivacijskih parametara za reakciju nastajanja pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(II)-kompleksa dane su u tablici 14, dok su one za reakciju disocijacije dane u tablici 15.

Tablica 14. Konstanta brzine nastajanja pentacijano(meimtH)ferat(II)-kompleksa pri različitim vrijednostima temperature i odgovarajući aktivacijski parametri.

$c_0([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_0(\text{meimtH})$ u rasponu $(1-5) \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$,

$I = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$

$\theta/^{\circ}\text{C}$	$k_f^{\text{II}}/(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$
10,4	40
14,5	70
19,8	124
25,0	228
$\Delta H_f^{\ddagger}/(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta S_f^{\ddagger}/(\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$
80	70



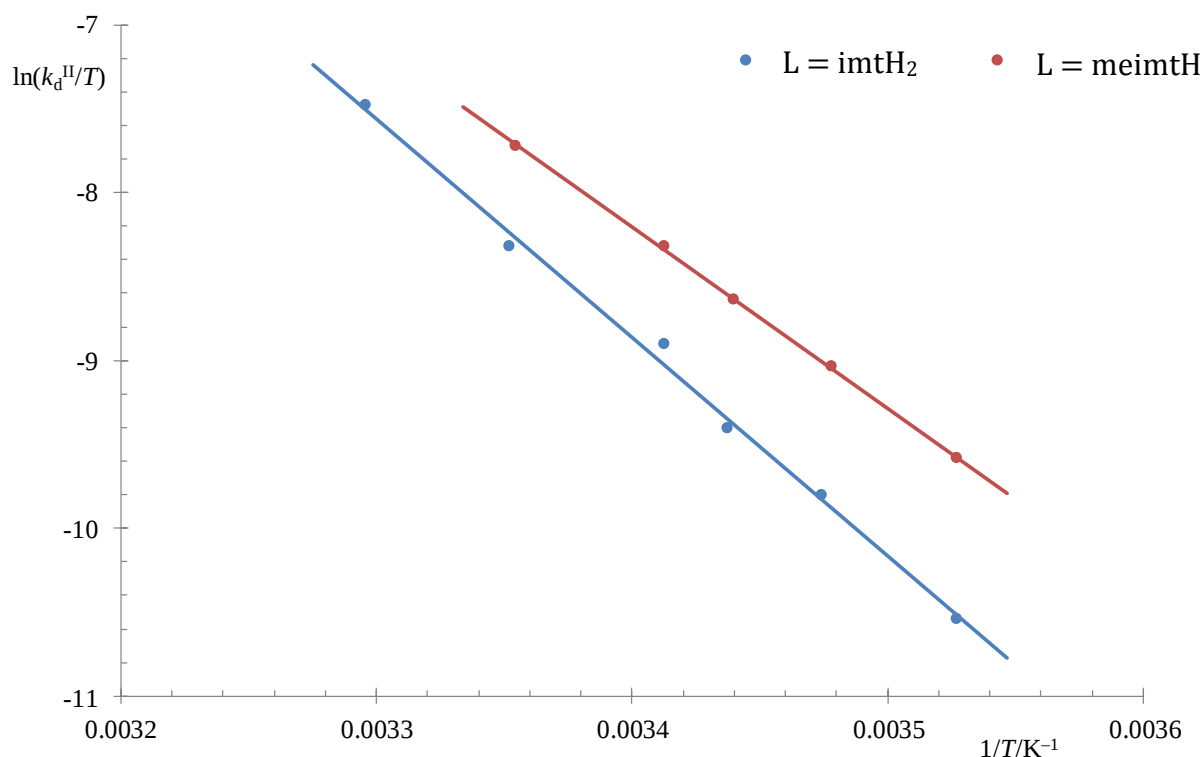
Slika 24. Ovisnost $\ln(k_f^{\text{II}}/T)$ o $1/T$ za reakciju nastajanja pentacijano(meimtH)ferat(II)-kompleksa. Podaci prema tablici 14.

Tablica 15. Konstanta brzine reakcije disocijacije pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(II)-kompleksa pri različitim vrijednostima temperature i odgovarajući aktivacijski parametri.

$$c_0([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{3-}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}, c_0(\text{L}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$c_0(\text{mepyz}^+) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}, I = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$$

L = imtH ₂		L = meimtH	
$\theta/^\circ\text{C}$	$k_d^{\text{II}}/\text{s}^{-1}$	$\theta/^\circ\text{C}$	$k_d^{\text{II}}/\text{s}^{-1}$
10,4	0,0075	10,4	0,0196
14,7	0,0160	14,4	0,0343
17,8	0,0242	17,6	0,0516
19,9	0,0401	19,9	0,0717
25,2	0,0730	25,0	0,1330
30,3	0,1715	—	—
$\Delta H_d^\ddagger/(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta S_d^\ddagger/(\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$	$\Delta H_d^\ddagger/(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta S_d^\ddagger/(\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$
108	96	90	40



Slika 25. Ovisnost $\ln(k_d^{\text{II}}/T)$ o $1/T$ za reakciju disocijacije pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(II)-kompleksa. Podaci prema tablici 15.

Pozitivne vrijednosti entalpije i entropije aktivacije, dobivene kako za reakciju nastajanja pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(II)-kompleksa tako i za reakciju njegove disocijacije, potvrđuju da se obje reakcije odvijaju disocijacijskim mehanizmom. Karakteristika disocijacijskog mehanizama je kidanje veze između željeza(II) i odlaznog liganda pri čemu nastaje međuprodukt pentacijanoferat(II) i slobodni ligand što je u skladu s pozitivnom vrijednosti entropije aktivacije. Može se istaknuti kako su dobivene vrijednosti aktivacijskih parametara unutar raspona karakterističnih za reakciju nastajanja, odnosno disocijacije različitih pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa (poglavlje 2.2.5).

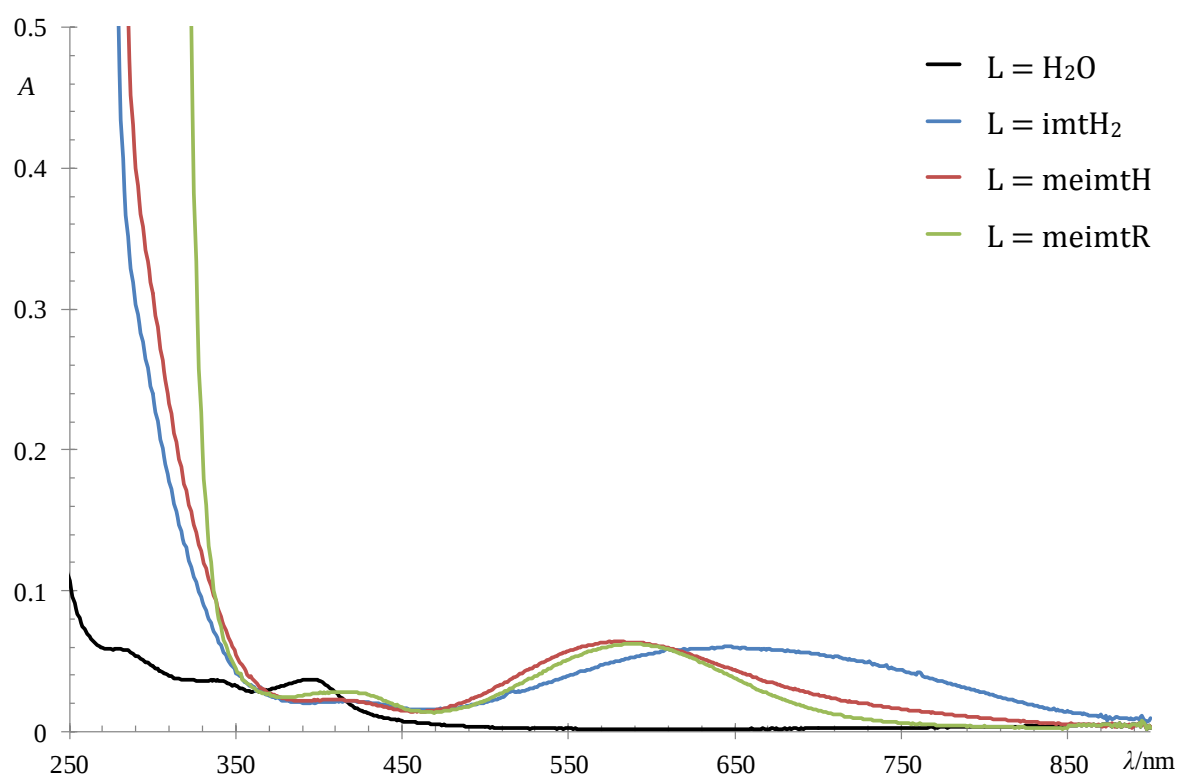
Budući da konstanta brzine disocijacije pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa odražava jačinu veze ostvarene između željeza(II) i liganda, njezina manja vrijednost odgovara većoj vrijednosti aktivacijske entalpije. Iz literature je poznato da je za seriju *N*-heterocikličkih liganada ustanovljeno kako većoj kinetičkoj labilnosti pojedinog pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa odgovara manja vrijednost entalpije aktivacije reakcije disocijacije.^{131,193} Navedena korelacija vrijedi i u slučaju pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(II)-kompleksa: za kompleks $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{imtH}_2)]^{3-}$ dobivena je manja vrijednost konstante brzine disocijacije nego za kompleks $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{3-}$ (pri određenoj temperaturi) te veća vrijednost aktivacijske entalpije za reakciju disocijacije (tablica 15).

S obzirom na značajnu labilnost pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(II)-kompleksa, imidazolin-2-tioni se mogu smatrati slabim π -akceptorima.

4.3. Pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(III)-kompleksi

4.3.1. Spektroskopska karakterizacija

UV/Vis spektri vodenih otopina pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(III)-kompleksa, priređenih reakcijom akvapentacijanoferat(III)-kompleksa i pojedinog imidazolin-2-tiona, snimljeni su nakon uspostavljanja ravnoteže i prikazani na slici 26.



Slika 26. UV/Vis spektri otopina pentacijano(ligand)ferata(III).

$$c_0([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}, c_0(\text{imidazolin-2-tion}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}, \\ I = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}, \theta = 25,0^\circ\text{C}, \text{pH} = 5,0$$

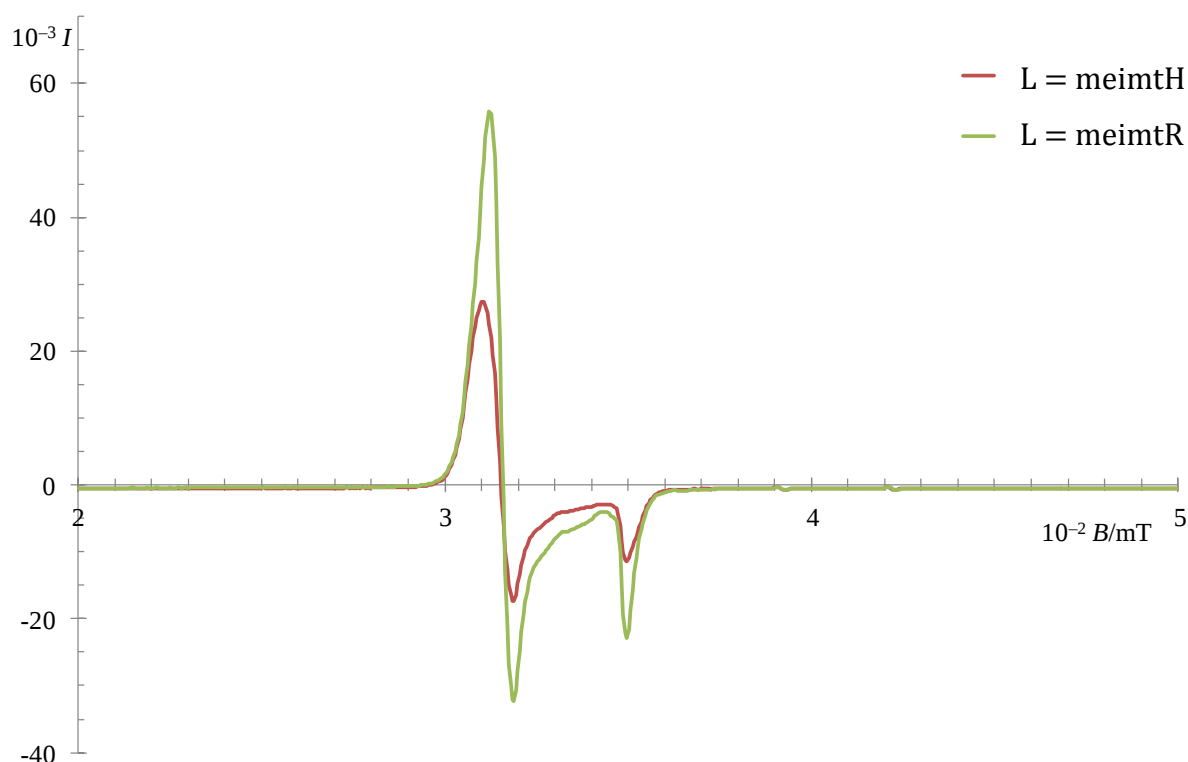
U UV/Vis spektru pojedinog pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(III)-kompleksa uočava se, uz vrpce pri ~ 420 nm koja je posljedica $d-d$ prijelaza, LMCT vrpca koja je posljedica prijelaza $\pi(\text{L}) \rightarrow d(\text{Fe}^{3+})$. Ona je za kompleks $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{2-}$ donekle asimetrična, a za $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{imtH}_2)]^{2-}$ izrazito široka. Valna duljina spomenute LMCT vrpce kompleksa iznosi ~ 650 nm za $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{imtH}_2)]^{2-}$, 580 nm za $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{2-}$ te 590 nm za $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtR})]^{2-}$. Intenzivna tamnoplava boja otopine pojedinog pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(III)-kompleksa posljedica je spomenutog LMCT prijelaza. Navedene vrpce $d-d$ i LMCT prijelaza su u skladu s onima opaženim u UV/Vis spektrima različitih pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksa (pogl. 2.2.4).

Snimljen je i UV/Vis spektar otopine kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]^{2-}$, priređenog reakcijom akvapentacijanoferat(III)-kompleksa i tiouree u suvišku, u kojem se opaža maksimum pri ~ 385 nm, koji je asigniran kao $d-d$ prijelaz, te intenzivna vrpca pri 598 nm, koja je u literaturi navedena pri 595 nm i asignirana kao elektronski prijelaz prijenosom naboja iz najviše popunjene π -orbitale tiouree u d -orbitalu željeza(III).¹⁶³ U spektru se

kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{imtH}_2)]^{2-}$, odnosno $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{2-}$ pri ~ 300 nm uočava rame za koje se, na temelju spektra $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ opisanog u literaturi,^{99c,164} pretpostavlja kako je posljedica LMCT prijelaza iz popunjene orbitale cijanidnog iona u d -orbitalu željeza(III), a pri manjim vrijednostima valne duljine intenzivna vrpca koja je posljedica $\pi \rightarrow \pi^*$ prijelaza imtH_2 , odnosno meimtH . U spektru kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtR})]^{2-}$ vrpca LMCT prijelaza vezanog uz CN^- prekrivena je vrpcom $\pi \rightarrow \pi^*$ prijelaza karakterističnog za meimtR .

Budući da valna duljina LMCT vrpce prijelaza $\pi(\text{L}^n) \rightarrow d(\text{Fe}^{3+})$ koja se opaža u UV/Vis spektru pojedinog kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(2-n)-}$ izrazito ovisi o prirodi liganda L^n ,¹⁶⁴ ona može pridonijeti određivanju načina koordinacije liganda L^n na željezov(III) ion. Na temelju sličnosti spektara pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(III)-kompleksa sa spektrom pentacijano(tiourea)ferat(III)-kompleksa, u kojem je koordinacija tiouree na željezo(III) ostvarena preko atoma sumpora, može se zaključiti kako je sumpor donorni atom i u slučaju imidazolin-2-tionskih liganada. Naime, da je koordinacija pojedinog imidazolin-2-tiona ostvarena preko atoma dušika, navedena bi se LMCT vrpca njihovih kompleksa očekivala pri značajno manjoj vrijednosti valne duljine. Poznato je da se u UV/Vis spektrima različitih pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksa u kojima su ligandi imidazol i njegovi derivati intenzivna vrpca jednog LMCT prijelaza $\pi(\text{L}) \rightarrow d(\text{Fe}^{3+})$ javlja uglavnom pri valnoj duljini između 400 i 410 nm, a značajno manje intenzivna vrpca drugog LMCT prijelaza $\pi(\text{L}) \rightarrow d(\text{Fe}^{3+})$ uglavnom pri valnoj duljini između 475 i 525 nm.¹⁶⁶

Pentacijano(meimtH)ferat(III)-kompleks i pentacijano(meimtR)ferat(III)-kompleks su okarakterizirani spektroskopijom elektronske paramagnetske rezonancije. EPR spektar kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{2-}$, odnosno $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtR})]^{2-}$ prikazan je na slici 27.



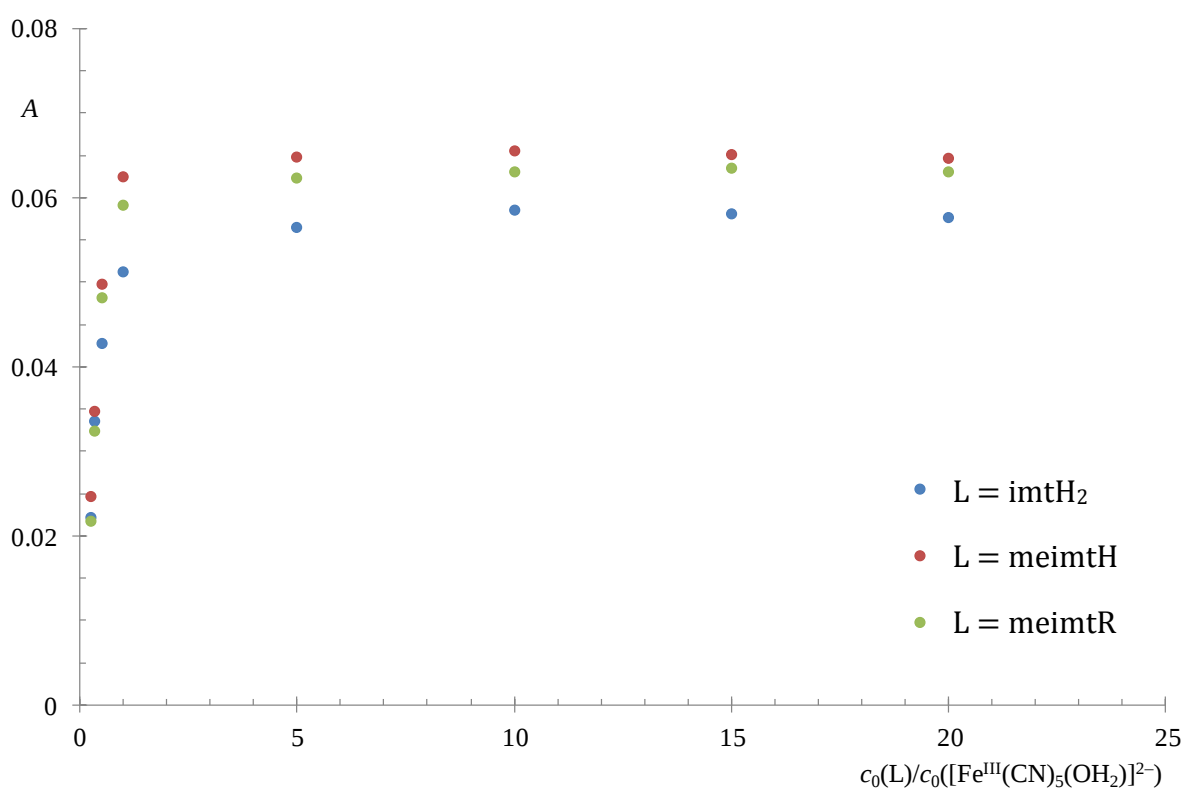
Slika 27. EPR spektar pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(III)-kompleksa u smjesi etanola i vode pri 80 K. $c_0([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{2-}) = c_0(\text{L}) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$,
 $\nu = 9,688 \text{ GHz}$ (L = meimtH), $\nu = 9,680 \text{ GHz}$ (L = meimtR)

U EPR spektru zamrznutog uzorka kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{2-}$ uočavaju se, kao i u spektru kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtR})]^{2-}$, linije s g -vrijednostima koje iznose $g_{\parallel} = 1,98$ i $g_{\perp} = 2,19$ pri 80 K. Izgled i položaj linija karakterističan je za niskospinske pentacijano(ligand)ferat(III)-komplekse aksijalne simetrije.^{162,219}

Za zamrznutu je otopinu kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{bzoxs})]^{2-}$, odnosno $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{shpyNO})]^{2-}$ koncentracije $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ($\varphi(\text{CH}_3\text{OH}) = 75\%$, $\varphi(\text{H}_2\text{O}) = 25\%$) dobiven EPR spektar u kojem g -vrijednosti iznose $g_{\parallel} = 1,96$ i $g_{\perp} = 2,20$ pri 77 K.¹⁶² Vrijednost $g_{\perp}$ je za komplekse $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{2-}$ i $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtR})]^{2-}$, kao i vrijednost $g_{\parallel}$, gotovo jednaka odgovarajućoj literaturnoj vrijednosti za komplekse $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{bzoxs})]^{2-}$ i $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{shpyNO})]^{2-}$. Budući da su ligandi bzoxs (2-merkaptobenzoksazol) i shpyNO (2-merkaptopiridin-*N*-oksid) heterociklički tioamidi koordinirani na željezov(III) ion preko atoma sumpora tionskog tautomera, na temelju se sličnosti EPR spektara njihovih kompleksa s EPR spektrima kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{2-}$ i $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtR})]^{2-}$ može potvrditi kako je i koordinacija imidazolin-2-tiona ostvarena preko tionskog sumpora.

4.3.2. Konstanta ravnoteže nastajanja

Nakon uspostavljanja ravnoteže reakcije nastajanja pentacijano(imidazolin-2-tion)ferata(III) iz akvapentacijanoferata(III) i pojedinog imidazolin-2-tiona (jedin. 41, pogl. 3.7), izmjerena je apsorbancija otopina pri valnoj duljini LMCT vrpce kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{2-}$ ($\text{L} = \text{imtH}_2$, meimtH ili meimtR) koja je posljedica prijelaza $\pi(\text{L}) \rightarrow d(\text{Fe}^{3+})$. Izmjerene vrijednosti apsorbancije o omjeru početnih koncentracija liganda i akvapentacijanoferata(III) prikazane su na slici 28.



Slika 28. Ovisnost apsorbancije (pri valnoj duljini LMCT vrpce $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{2-}$) o omjeru početnih koncentracija imidazolin-2-tiona i akvapentacijanoferata(III).

$$c_0([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{2-}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}, \theta = 25,0^\circ\text{C}, \text{pH} = 5,0, I = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$$

Konstantu ravnoteže K^{III} za reakciju nastajanja kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{imidazolin-2-tion})]^{2-}$ (jedin. 42, poglavlje 3.7) nije bilo moguće odrediti na isti način kao i K^{II} , tj. iz ovisnosti A o $(A_{\text{maks}}([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{2-}) - A)/[\text{L}]$. Iz ovisnosti apsorbancije o omjeru početne koncentracije imidazolin-2-tionskog liganda i početne koncentracije akvapentacijanoferata(III) vidljivo je kako je već pri molarnom omjeru reaktanata 1:1 reakcija nastajanja kompleksa

$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{2-}$ gotovo kvantitativna, tj. vrijednost se apsorbancije tek neznatno promijeni nakon povećanja omjera $c_0(\text{L})/c_0([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{2-})$. Na temelju toga procijenjeno je kako je vrijednost konstante ravnoteže nastajanja pojedinog kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{2-}$ reda veličine $10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ili veća pri 25°C , $\text{pH} = 5$ i $I = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ što je usporedivo s literaturnom vrijednosti konstante ravnoteže nastajanja kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]^{2-}$ koja iznosi $9,2 \cdot 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ pri 25°C i $I = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.¹⁶³

U prilogu VII (pogl. 7) dane su literaturne vrijednosti konstante ravnoteže nastajanja različitih pentacijano(ligand)ferat(II)- i pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksa pri 25°C . Konstanta ravnoteže nastajanja pentacijano(imtH₂)ferat(II)-kompleksa iznosi $2,1 \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, a pentacijano(meimtH)ferat(II)-kompleksa $2,3 \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ pri 15°C (pogl. 4.2.2). Dobivene su vrijednosti usporedive s vrijednostima konstante ravnoteže nastajanja različitih pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa, danih pri 25°C u prilogu VII, u kojima je S-donorni ligand tiourea, 3-merkpto-1,2,4-triazol ili 2-merkaptopiridin. Konstanta je ravnoteže nastajanja odgovarajućeg kompleksa željeza(III), K^{III} , za spomenute ligande gotovo jednaka ili veća od K^{II} . Konstanta ravnoteže nastajanja pentacijano(meimtH)ferat(II)-kompleksa određena kao omjer konstante brzine nastajanja i konstante brzine disocijacije (tablice 14 i 15, pogl. 4.2.5) iznosi $1,7 \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ pri 25°C , odnosno $2,0 \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ pri $14,5^\circ\text{C}$. Obje su izračunate vrijednosti K^{II} (pri različitim vrijednostima temperature) istog reda veličine kao i gorespomenuta eksperimentalno dobivena vrijednost K^{II} pri 15°C (pogl. 4.2.2).

Budući da je, na temelju prikupljenih podataka (slika 28) i usporedbe s literaturnim vrijednostima pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksa navedenih liganada, procijenjeno kako je vrijednost konstante K^{III} za pojedini imidazolin-2-tion reda veličine $10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ili veća pri 25°C , može se ustvrditi kako je vrijednost K^{II} barem za red veličine manja od vrijednosti K^{III} za pojedini imidazolin-2-tion. Ovakav je odnos vrijednosti K^{II} i K^{III} u skladu sa značajnim π -donorskim karakterom C=S skupine 2-merkaptopiridina, tioamida za koji je iz literature poznato kako stvara komplekse podjednake stabilnosti sa željezom(II) i željezom(III).²¹⁸ Stabilizacija obaju oksidacijskih stanja željeza u literaturi se navodi i za još jedan S-donorni tioamid, 2-merkptobenzoksazol, ali i histidin i imidazol kao N-donorne ligande.²¹⁸

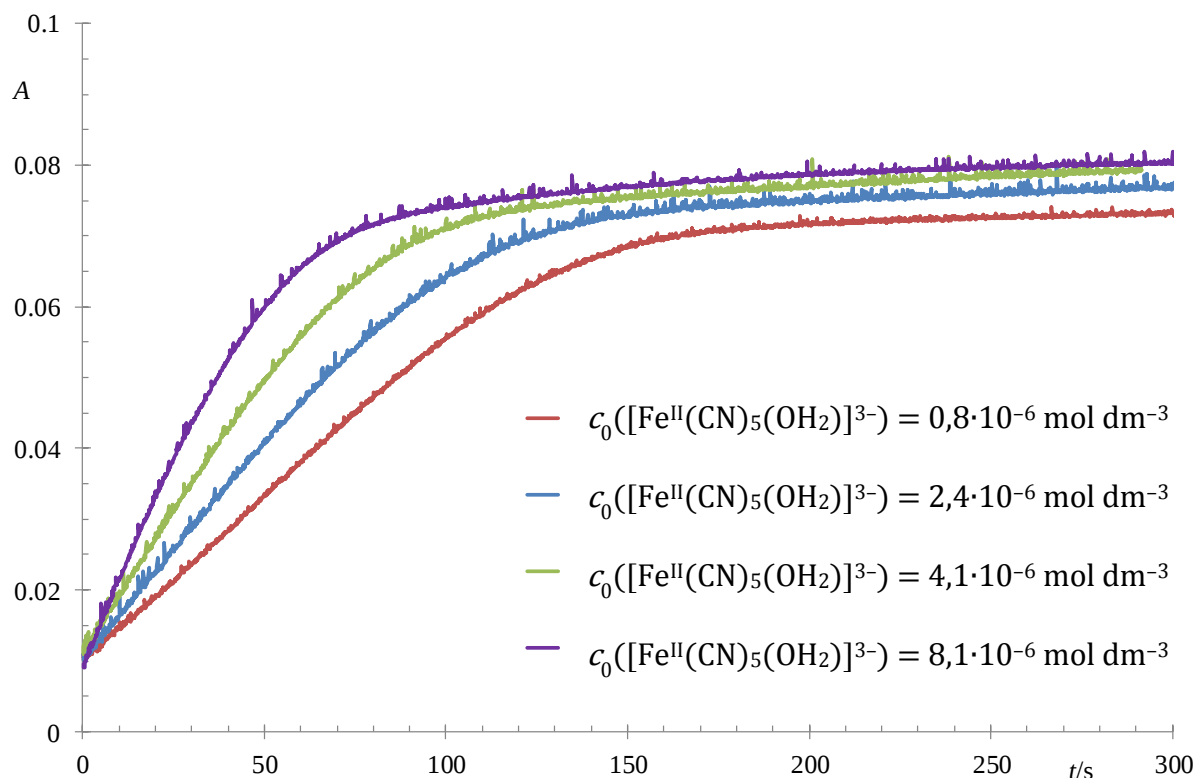
Iz literature je poznato kako se K^{II} povećava, a K^{III} smanjuje s rastućom π -akceptorskom sposobnosti liganda (prilog VII, pogl. 7) za pentacijano(ligand)ferat(II)-komplekse tiouree te njezinih derivata tioacetamida i ditioooksamida. Ditioooksamid je učinkovitiji od tiouree i tioacetamida u delokalizaciji π -elektrona pentacijanoferata(II), tj.

najjači π -akceptor od ova tri liganda te stvara najstabilniji pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleks, ali i najmanje stabilan pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleks jer djeluje kao slab π -donor.¹⁶³ Budući da je vrijednost K^{II} za meimtH kao ligand manja od vrijednosti K^{II} koje su dane za sva tri spomenuta liganda, zaključeno je kako je meimtH najslabiji π -akceptor. Općenito se imidazolin-2-tioni mogu smatrati slabim π -akceptorskim ligandima. Na temelju se vrijednosti K^{III} za meimtH kao ligand, koja je približno jednaka (ili veća) onoj za tioureu (prilog VII, pogl. 7), imidazolin-2-tioni mogu svrstati među jake π -donorske ligande.

4.3.3. Kinetika nastajanja i disocijacije pentacijano(meimtH)ferat(III)-kompleksa

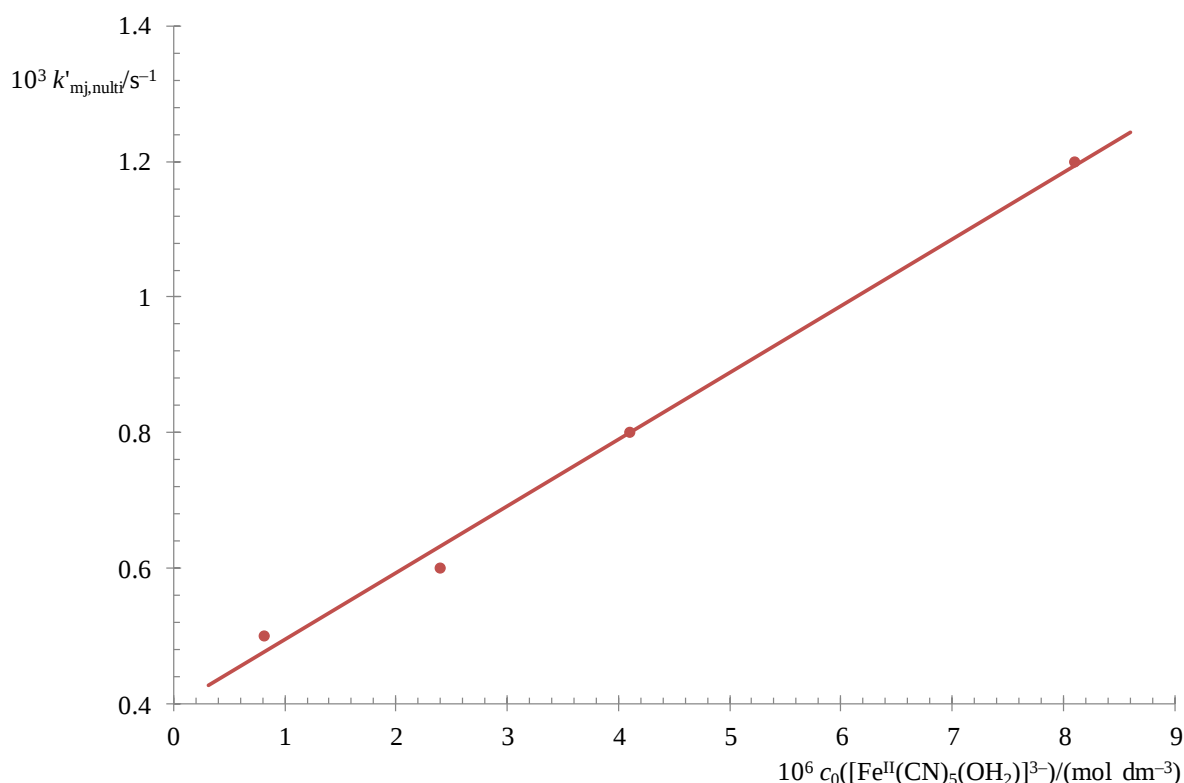
Rezultati kinetičkih ispitivanja pokazali su kako se reakcija nastajanja pentacijano(meimtH)ferat(III)-kompleksa iz akvapentacijanoferata(III) i meimtH (jedm. 41, pogl. 3.7) ne odvija jednostavnim mehanizmom direktne izmjene liganda. Na temelju dobivenih rezultata i literaturnih izvora pretpostavljeno je kako mehanizam navedene reakcije uključuje akvapentacijanoferat(II) kao katalizator. Pretpostavljeni mehanizam (kojeg čine koraci prikazani jednadžbama 109 i 110) i pripadni zakon brzine (jedm. 111) dani su u poglavlju 3.8.6. Na kraju poglavlja 2.2.5 navedene su neke reakcije pojedinih pentacijano(ligand)ferata(III) za koje je utvrđeno katalitičko djelovanje kompleksa željeza(II), npr. $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}$.

Na slici 29 vidljivo je kako se ovisnost apsorbancije u vremenu (pri valnoj duljini svojstvenoj produktu reakcije, pentacijano(meimtH)ferat(III)-kompleksu) za pojedinu početnu koncentraciju katalizatora sastoji od linearnog i eksponencijalnog dijela što upućuje na promjenu reda od nultog do prvog uslijed smanjenja koncentracije akvapentacijanoferata(III).



Slika 29. Ovisnost apsorbancije o vremenu za različite početne koncentracije
 akvapentacijanoferata(II). $c_0([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{2-}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$,
 $c_0(\text{meimTH}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$, $I = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 5,04 \pm 0,03$,
 $\lambda = 580 \text{ nm}$

Za svaku pojedinu početnu koncentraciju akvapentacijanoferata(II) iz ovisnosti apsorbancije o vremenu određene su $k'_{\text{mj,nulti}}$ i $k_{\text{mj,prvi}}$ (pogl. 3.8.6). U prilogu VIII (pogl. 7) su, uz dobivenu ovisnost apsorbancije o vremenu za $c_0([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}) = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$, prikazani pravac i krivulja dobiveni regresijom pojedinih dijelova te ovisnosti. Ovisnost $k'_{\text{mj,nulti}}$ o početnoj koncentraciji akvapentacijanoferata(II) prikazana je na slici 30.



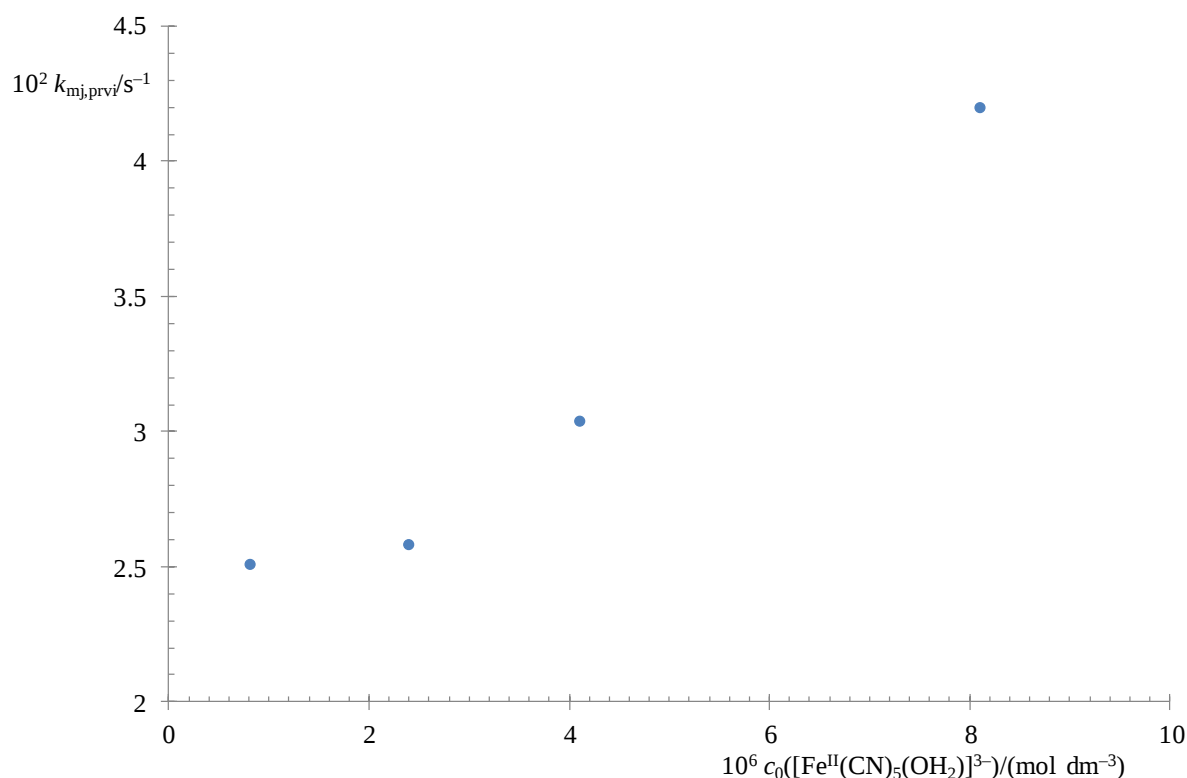
Slika 30. Ovisnost $k'_{mj,nulti}$ o početnoj koncentraciji akvapentacijanoferata(II).

$$c_0([Fe^{III}(CN)_5(OH_2)]^{2-}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}, c_0(\text{meimth}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$\theta = 25,0 \pm 0,2^\circ \text{C}, I = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}, \text{pH} = 5,04 \pm 0,03$$

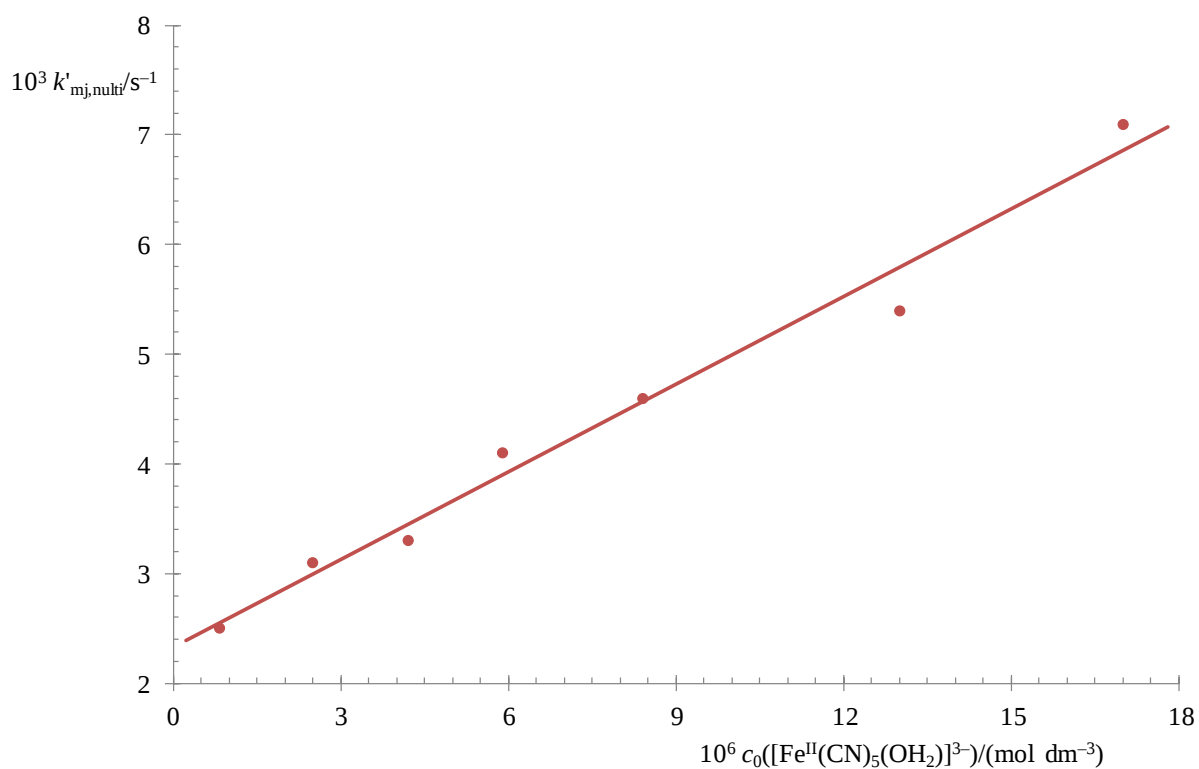
Ako se razmatra pojednostavljeni mehanizam koji ne uključuje korak s konstantom brzine k_{-6} (jedn. 109 i 110, pogl. 3.8.6), iz ovisnosti $k'_{mj,nulti}$ o početnoj koncentraciji akvapentacijanoferata(II) (slika 30) može se odrediti konstanta brzine k_5 kao koeficijent smjera pravca dobivenog linearnom regresijom (koji iznosi $98,5 \text{ s}^{-1}$) podijeljen s umnoškom početne koncentracije meimth, duljine optičkog puta i molarnog apsorpcijskog koeficijenta kompleksa $[Fe^{III}(CN)_5(\text{meimth})]^{2-}$ (jedn. 129, pogl. 3.8.6). Konstanta k_5 iznosi $76 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ uz procijenjenu vrijednost konstante $\varepsilon([Fe^{III}(CN)_5(\text{meimth})]^{2-})$ koja iznosi $1300 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pri 580 nm .

Ovisnost $k_{mj,prvi}$ o početnoj koncentraciji akvapentacijanoferata(II) prikazana je na slici 31. Ako se sve dobivene točke razmatraju, ovisnost nije linearna.



Slika 31. Ovisnost $k_{mj,prvi}$ o početnoj koncentraciji akvapentacijanoferata(II). Podaci kao i na slici 30.

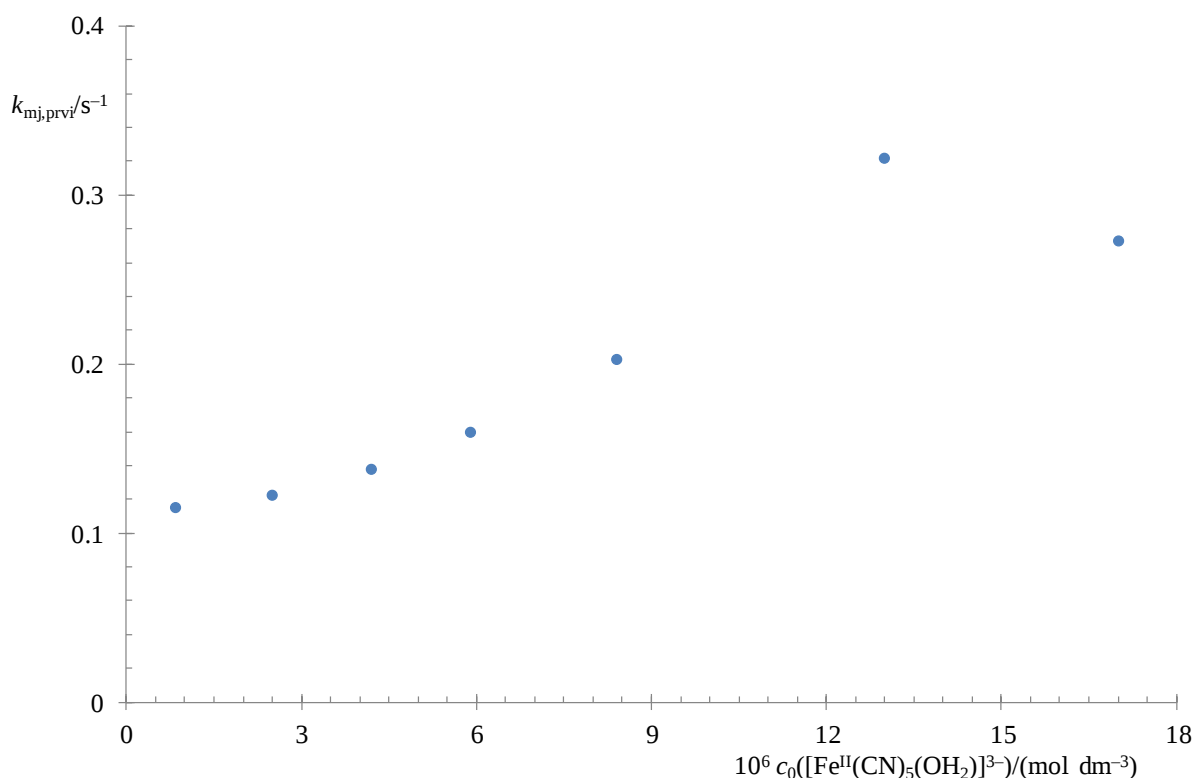
Obradom eksperimentalnih podataka druge serije, određeno je kako koeficijent smjera pravca dobivenog linearnom regresijom ovisnosti $k'_{mj,nulti}$ o početnoj koncentraciji akvapentacijanoferata(II), koja je prikazana na slici 32, iznosi $267,2\ s^{-1}$. Konstanta k_5 , izračunata iz dobivene vrijednosti koeficijenta smjera (prema jedn. 129, pogl. 3.8.6), iznosi $82\ mol\ dm^{-3}\ s^{-1}$ te je u dobrom slaganju s vrijednosti koja je određena obradom podataka prve serije eksperimenata.



Slika 32. Ovisnost $k'_{\text{mj,nulti}}$ o početnoj koncentraciji akvapentacijanoferata(II).

$c_0([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{2-}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_0(\text{meimtH}) = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 24,9 \pm 0,2^\circ\text{C}$,
 $I = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 5,04 \pm 0,03$

Ovisnost $k_{\text{mj,prvi}}$ o početnoj koncentraciji akvapentacijanoferata(II) prikazana je na slici 33.



Slika 33. Ovisnost $k_{\text{mj,prvi}}$ o početnoj koncentraciji akvapentacijanoferata(II). Podaci kao i na slici 32.

Na temelju dobivenih rezultata potvrđeno je kako mehanizam reakcije nastajanja pentacijano(meimtH)ferata(III) iz akvapentacijanoferata(III) i meimtH nije jednostavan već da uključuje akvapentacijanoferat(II) kao katalizator. Naime, poznato je kako su reakcije direktne izmjene liganda pentacijano(ligand)ferata(III) ulaznim ligandom vrlo spore (pogl. 2.2.5). Ni u eksperimentima kada je praćena reakcija akvapentacijanoferata(III) i meimtH (prisutnog u velikom suvišku) bez dodatka akvapentacijanoferata(II), nisu dobivene očekivane ovisnosti apsorbancije o vremenu karakteristične za reakciju pseudoprvo reda već ovisnosti poput onih prikazanih na slici 29. Budući da su otopine akvapentacijanoferata(III) priređivane oksidacijom akvapentacijanoferata(II), može se pretpostaviti zaostajanje vrlo malih količina akvapentacijanoferata(II) koje su dostatne za odvijanje reakcije mehanizmom u kojem navedeni kompleks djeluje kao katalizator, odnosno zanemarivanje mehanizma direktne izmjene vode ligandom. Nadalje, čak i u slučaju da u otopini ne zaostane akvapentacijanoferat(II), može se pretpostaviti nastajanje određene količine tog kompleksa redoks-reakcijom akvapentacijanoferata(III) i meimtH (različiti oksidacijski produkti meimtH

navedeni su u poglavlju 2.1.4). Stoga reakciju akvapentacijanoferata(III) s meimtH, ali i ostalim imidazolin-2-tionima treba nastaviti istraživati.

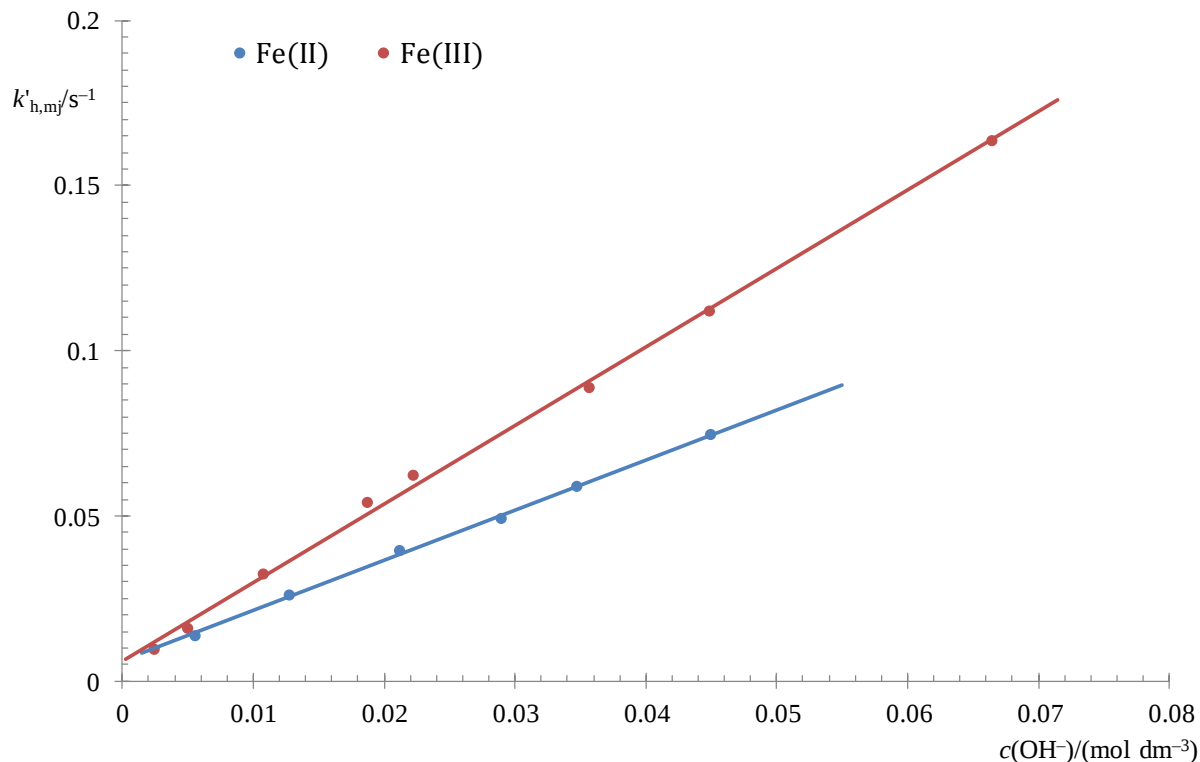
Uočeno je i kako se reakcija disocijacije pentacijano(meimtH)ferata(III) odvija složenim mehanizmom. Spektrofotometrijski je praćena reakcija pentacijano(meimtH)ferata(III) i piridina (py) kao liganda hvatača prisutnog u vrlo velikom suvišku. Na temelju UV/Vis spektra otopine nakon uspostavljanja ravnoteže može se zaključiti kako konačni produkt reakcije nije očekivani pentacijano(piridin)ferat(III), već analogni kompleks željeza(II). Naime, opažena vrpca pri ~ 365 nm karakteristična je za pentacijano(piridin)ferat(II).¹³³ Iz ovisnosti apsorbancije o vremenu pri valnoj duljini maksimuma svojstvenog pentacijano(meimtH)feratu(III), koja je dana u prilogu IX (pogl. 7), vidljivo je kako se red reakcije mijenja od nultog do prvog tijekom reakcije. Mjerena konstanta brzine nultog reda, određena iz koeficijenta smjera pravca dobivenog linearnom regresijom linearnog dijela krivulje ($\Delta A/\Delta t = -4,8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; prilog IX) prema jednadžbi (133) danoj u poglavlju 3.8.6, iznosi $3,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, a mjerena konstanta brzine prvog reda, određena za eksponencijalni dio krivulje (prilog IX), $3,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Navedeni preliminarni rezultati potvrđuju kako se i reakcija disocijacije pentacijano(meimtH)ferata(III) odvija složenim mehanizmom koji će biti predmetom daljnjeg istraživanja. Utvrđivanje mehanizma i određivanje konstanti brzine pojedinih koraka mehanizma te aktivacijskih parametara kako reakcije disocijacije pentacijano(imidazolin-2-tion)ferata(III) tako i reakcije nastajanja navedenih kompleksa prelaze okvire ovog rada.

4.4. Hidroliza meimtR koordiniranog na željezo(II/III)

U otopinama pentacijano(meimtR)ferat(II)-kompleksa, odnosno pentacijano(meimtR)ferat(III)-kompleksa dolazi do hidrolize koordiniranog liganda (slika 13, pogl. 3.8.1) koja je u kiselim i neutralnim otopinama puno sporija nego u bazičnim. Brzina reakcije hidrolize meimtR u kompleksu $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{meimtR})]^{3-}$, odnosno $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtR})]^{2-}$ raste s porastom koncentracije hidroksidnog iona. Iz produkta reakcije hidrolize (slika 13, pogl. 3.8.1) dekarboksilacijom brzo nastaje kompleks $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{3-}$, odnosno $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{2-}$. Konstanta brzine bazne hidrolize koordiniranog meimtR određena je spektrofotometrijski za oba kompleksa na sličan način kao i konstanta brzine bazne hidrolize slobodnog meimtR (pogl. 3.8.1 i 4.1.2). Ovisnost mjerene

konstante brzine o koncentraciji hidroksidnog iona prikazana je na slici 34. U prilogima X i XI (pogl. 7) dana je pojedina ovisnost apsorbancije o vremenu uz odgovarajuću regresijsku krivulju.



Slika 34. Ovisnost mjerene konstante brzine bazne hidrolize meimtR u kompleksu

$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{meimtR})]^{3-}$, odnosno $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtR})]^{2-}$ o koncentraciji OH^- .

$c_0([\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{meimtR})]^{3-/2-}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $I = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$

Za kompleks $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{meimtR})]^{3-}$ konstanta brzine bazne hidrolize iznosi $1,5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, a za kompleks $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtR})]^{2-}$ $2,4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Na temelju usporedbe dobivenih konstanti brzine bazne hidrolize koordiniranog meimtR, bilo na željezov(II) ili na željezov(III) ion, i konstante brzine bazne hidrolize nekoordiniranog meimtR, koja iznosi $4,4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (pogl. 4.1.2), može se zaključiti kako se brzina hidrolize meimtR nakon koordinacije tek nekoliko puta smanji. U literaturi je opisano kako koordinacija utječe na brzinu hidrolize različitih alkilnih estera piridin-4-karboksilne kiseline te je ustanovljeno da se nakon koordinacije na pentacijanoferat(II) konstanta brzine hidrolize navedenih estera promijeni za nekoliko redova veličine. Bazna se hidroliza etilnog estera piridin-4-karboksilne kiseline koordiniranog na $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$ u vodi ne opaža ni nakon jednog sata, dok je u slučaju slobodnog estera ona u danom vremenu kvantitativna. Smatra se kako je ova izvanredna

inhibicija hidrolize nakon koordinacije na pentacijanoferat(II) posljedica elektrostatskog odbijanja negativno nabijenih kompleksa i hidroksidnog iona te elektron donorskih svojstava $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$ koji čini ugljikov atom karbonilne skupine slabijim elektrofilom te stoga manje podložnim nukleofilnom napadu.²²⁰ Pretpostavlja se kako su slaba π -akceptorska svojstva meimtR razlogom tek nekoliko puta manjoj vrijednosti konstante brzine bazne hidrolize meimtR nakon koordinacije na pentacijanoferat(II) u odnosu na onu slobodnog meimtR.

4.5. Karakterizacija pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa u čvrstom stanju

Brojni pokušaji izolacije različitih pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(II)-kompleksa te pentacijano(tiourea)ferat(II)-kompleksa u čvrstom stanju (od kojih je nekolicina opisana u poglavlju 3.5), temeljeni na postupcima opisanim u literaturi, nisu bili uspješni. Naime, u nekim je pokušajima izolacije pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa istaložio reaktant, natrijev aminpentacijanoferat(II), dok je u drugim dobivena izrazito mala količina smolastog taloga koji nije analiziran. Nastajanje je smolastog taloga, prilikom pokušaja izolacije pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa uparavanjem otopine kompleksa uz sniženi tlak ili dodatkom etanolne otopine natrijevog jodida, opisano u literaturi upravo za komplekse koji kao ligand sadrže tioamid, npr. tiourea.¹⁶³ Budući da je manipulacija takvim materijalima otežana, u literaturi je navedeno kako su kompleksi tioamida bili priređivani reakcijom u vodenoj otopini.¹⁶³ U slučaju pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(II)-kompleksa, kao i pentacijano(tiourea)ferat(II)-kompleksa, pokušano je taloženje njihovih soli dodatkom tetrafenilfosfonijevog i tetrabutilamonijevog kationa no ni to se nije pokazalo uspješnim. Jedino je dodatak cinkovog iona uzrokovao taloženje spomenutih kompleksa u značajnoj količini (mala je količina produkta nastala nakon dodatka iona različitih prijelaznih metala poput Mn^{2+} ili Co^{2+}). Iako je odgovarajući produkt brzo istaložio nakon dodatka otopine cinkovog(II) klorida u otopinu kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{3-}$, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{meimtR})]^{3-}$, odnosno $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{tu})]^{3-}$, rezultati elementne analize su se za sva tri produkta pokazali složenim. Na temelju se opisanih svojstava mononuklearnih i polinuklearnih cijano-kompleksa (poglavlje 2.2) i svih dobivenih rezultata može pretpostaviti kako su sve tri krutine dimetalni spojevi opće formule $\text{Na}_x\text{Zn}_y[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ te kako, uz

pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleks, sadrže cinkov ion koordiniran na dušikov atom jednog ili više cijanidnih iona, natrijev ion i vodu.

Rezultati su elementne analize za sve priređene krutine dani u tablici 16, a valni broj izdvojenih vrpca u IR spektrima u tablici 17. U IR spektrima se svih triju izoliranih pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa uočavaju široke vrpce koje upućuju na amorfnost uzoraka.

Tablica 16. Rezultati elementne analize pojedinog cinkovog(II) pentacijano(ligand)ferata(II).

	L = meimtH	L = meimtR	L = tu
w(C)	0,1461	0,2059	0,1377
w(H)	0,0480	0,0267	0,0282
w(N)	0,1396	0,1659	0,1957
w(S)	0,0474	0,0669	0,0443

Tablica 17. Valni broj apsorpcijskih maksimuma u IR spektru pojedinog cinkovog pentacijano(ligand)ferata(II).

vibracijski način	L = meimtH $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	L = meimtR $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	L = tu $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$
$\nu(\text{O-H}), \nu(\text{N-H})$	~ 3450 (vs, br)	3508 (m), 3437 (m), 3381 (m), 3148 (m)	3608 (m), 3471 (s), 3352 (s), 3211 (m)
$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	2140 (m, sh), 2089 (vs)	2140 (m, sh), 2089 (vs)	2144 (m), 2090 (vs)
$\delta(\text{O-H})$	1626 (m)	1625 (m), 1612 (m)	1619 (s)
$\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}=\text{N})$	1577 (m)	1577 (m)	
$\nu_{\text{as}}(\text{NCN})$			1489 (vw)
tioamid I	1471 (m)	1470 (m)	
$\nu_{\text{s}}(\text{NCN})$	1409 (w)	1411 (w)	1425 (w), 1399 (m)
tioamid II	1285 (w), 1253 (vw)	1285 (w), 1253 (w)	
tioamid III	1094 (vw)	1095 (vw, sh), 1088 (vw)	
$\delta(\text{NH}_2) + \nu(\text{NCN})$			1087 (vw)
$\delta[\text{CH}(\text{NH})]$	959 (vw), 923 (vw)	958 (vw), 922 (vw)	
tioamid IV	740 (w), 691 (w)	739 (w), 693 (w)	
$\nu(\text{C}=\text{S})$			712 (w)
$\delta(\text{SCNN})$			666 (w)
$\delta(\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N})$	580 (m)	580 (m)	582 (m)
$\delta(\text{NCS})$	518 (m)	519 (m)	518 (m)
$\nu(\text{Fe}-\text{CN})$	488 (m)	490 (m)	487 (m)
$\delta(\text{NH}_2)$			403 (vw)

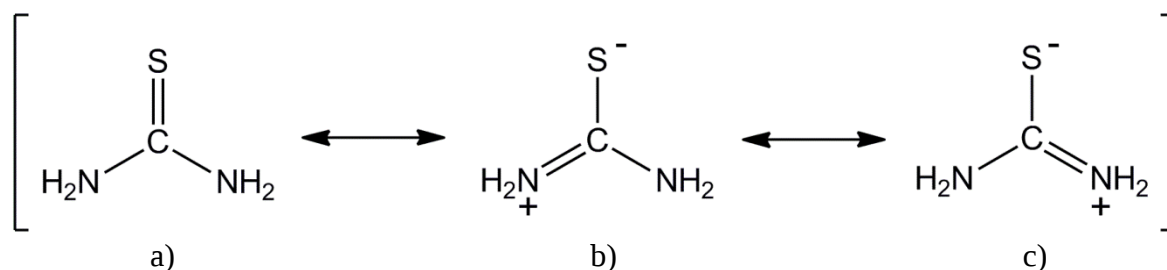
Kvalitativnim testom bojenja plamena pokazano je kako sve tri krutine sadrže natrijev ion. Na temelju tog testa i rezultata elementne analize određenog pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa nije bilo moguće pretpostaviti jednostavnu formulu spoja za koju bi teorijski udio svakog pojedinog elementa bio približno jednak eksperimentalno dobivenom. Međutim, značajno odstupanje eksperimentalno dobivene vrijednosti masenog udjela pojedinog elementa od teorijske vrijednosti zabilježeno je za različite spojeve heksacijanoferata(II),

odnosno dimetalne spojeve opće formule $M_2[Fe^{II}(CN)_6] \cdot nH_2O$ u kojoj je M^{2+} ion cinka, mangana, kobalta, kadmija, nikla ili bakra.²²¹

Ako se usporede vrijednosti valnog broja vrpce izoliranog spoja kompleksa $[Fe^{II}(CN)_5(meimtH)]^{3-}$ s odgovarajućim vrijednostima dobivenim za kompleks $[Fe^{II}(CN)_5(meimtR)]^{3-}$, može se primijetiti kako značajne razlike nema te se može zaključiti kako je prilikom pokušaja izolacije kompleksa $[Fe^{II}(CN)_5(meimtR)]^{3-}$ izoliran kompleks $[Fe^{II}(CN)_5(meimtH)]^{3-}$, tj. kako je nastajanju taloga prethodila hidroliza i dekarboksilacija meimtR. U prilog tome ide izostanak izrazito intenzivne vrpce pri $\sim 1760\text{ cm}^{-1}$ koja je u IR spektru meimtR pripisana istezanju C=O veze. U IR spektrima svih izoliranih pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa uočavaju se vrlo intenzivna vrpca pri $\sim 2090\text{ cm}^{-1}$ i rame značajno manjeg intenziteta pri $\sim 2140\text{ cm}^{-1}$ koji su posljedica vibracije istezanja $C\equiv N$ veze terminalnog i premosnog cijanidnog iona. Poznato je kako se nakon koordinacije i preko dušikovog atoma terminalnog cijanidnog iona u cijano-kompleksu vrijednost valnog broja vibracije istezanja $C\equiv N$ veze povećava za otprilike $50\text{--}100\text{ cm}^{-1}$.^{97,213,222} Dobivena je vrijednost valnog broja vrpce od $\sim 2090\text{ cm}^{-1}$ svojstvena istezanju veze (terminalnog) cijanidnog iona mononuklearnih pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa (poglavlje 2.2.4), a pretpostavlja se kako je vrpca pri $\sim 2140\text{ cm}^{-1}$ posljedica istezanja veze premosnog cijanidnog iona. Uz vrpce istezanja $C\equiv N$ veze, u IR spektrima pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa uočavaju se i vrpce pri ~ 580 i $\sim 490\text{ cm}^{-1}$ koje su pripisane vibracijama deformacije kuta $Fe-C\equiv N$ i istezanja veze $Fe-CN$. Opažene vrijednosti valnog broja vibracijskih načina $\delta(Fe-C\equiv N)$ i $\nu(Fe-CN)$ karakteristične su za pentacijano(ligand)ferat(II)-komplekse (pogl. 2.2.4). U svim je spektrima pentacijano(ligand)ferata(II) u području $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ prisutna izrazito široka i intenzivna vrpca koja je pripisana vibracijama istezanja veze O–H molekula vode i N–H molekule liganda (meimtH ili tu), a u području $1610\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ vrpca pripisana vibraciji deformacije kuta H–O–H.

U IR spektru pojedinog pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa opažaju se i vrpce svojstvene vibracijskim načinima liganda. Usporedbom IR spektara izoliranog pentacijano(tiourea)ferat(II)-kompleksa i tiouree utvrđeno je kako se nakon koordinacije tiouree na željezo(II) očekivano promijenio valni broj pojedinih vrpca. Za neke je vrpce opažen pomak valnog broja prema manjoj vrijednosti, a za druge prema većoj vrijednosti. U IR spektru izoliranog pentacijano(tiourea)ferat(II)-kompleksa mogu se izdvojiti vrpce pri $1489, 1425, 1399, 1087, 712, 666, 518$ i 403 cm^{-1} koje su u (snimljenom) spektru tiouree

prisutne pri 1468, 1434, 1388, 1094, 739, 636, 503 i 403 cm^{-1} , odnosno pri 20-ak cm^{-1} manjim ili većim vrijednostima valnog broja. Asignacija je navedenih vrpce dana u tablici 17. Navedene su vrpce asignirane na temelju literature vezane uz vibracijsku spektroskopiju tiouree, ali i njezinih kompleksnih spojeva.^{223–226} Potrebno je naglasiti kako se vrpca vibracije istezanja C=S veze, opažena u IR spektru tiouree pri 739 cm^{-1} , u spektru izoliranog pentacijano(tiourea)ferat(II)-kompleksa uočava pri 712 cm^{-1} , a vrpca vibracije istezanja NCN skupine, u spektru tiouree prisutna pri 1388 cm^{-1} , pri 1399 cm^{-1} . Naime, pomak vrpce vibracije istezanja C=S veze prema manjoj vrijednosti valnog broja, kao i pomak vrpce vibracije istezanja NCN skupine prema većoj vrijednosti valnog broja nakon koordinacije tiouree na željezov(II) ion, ukazuje na koordinaciju preko atoma sumpora. Za koordinaciju tiouree preko atoma sumpora očekuje se povećanje doprinosa rezonancijskih struktura zwitteriona (slika 35: b i c) rezonancijskom hibridu, odnosno smanjenje reda C=S veze i povećanje reda C–N veze.^{225,226}

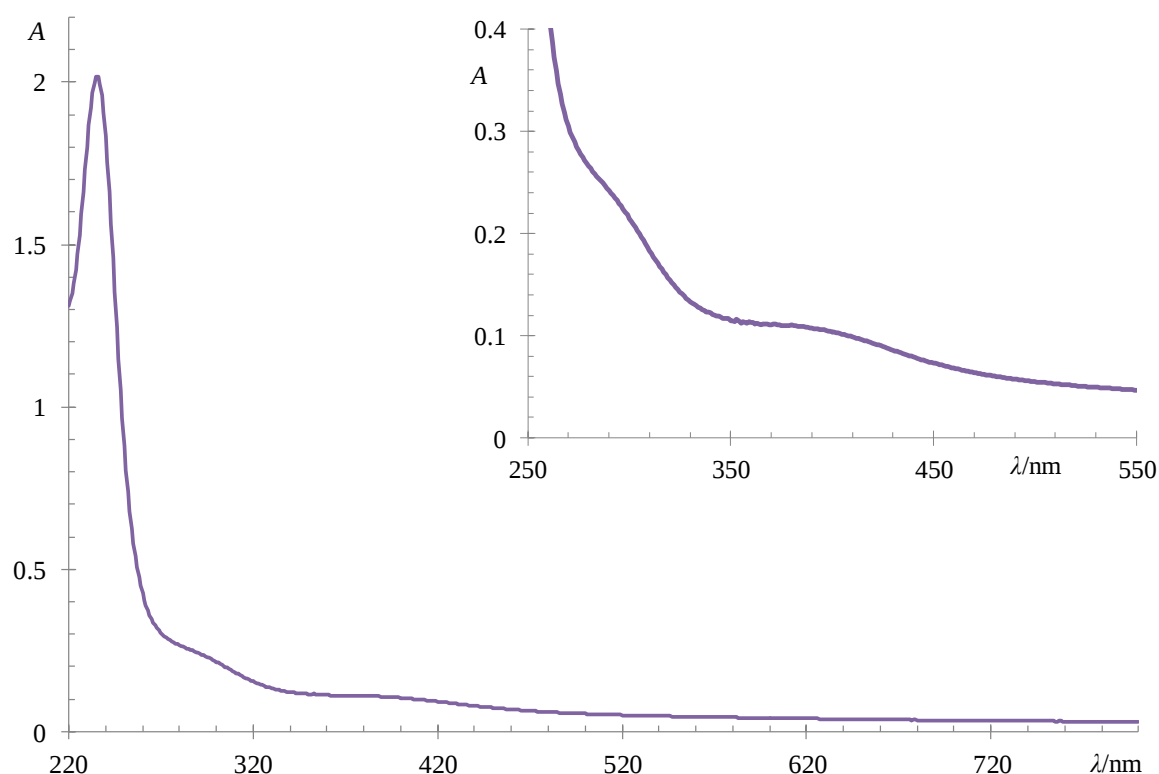


Slika 35. Rezonancijske strukture tiouree.

U IR spektru pentacijano(meimth)ferat(II)-kompleksa se, uz već spomenute vrpce koje su posljedica vibracijskih načina pentacijanoferata(II), opažaju i vrpce svojstvene meimth. Vrijednosti valnog broja vrpce u IR spektru meimth dane su u tablici 11 (poglavlje 4.1.1). Vrpce su asignirane na temelju literature.^{37,40,48} Poznato je kako IR spektri tioamida u području 700–1570 cm^{-1} sadrže četiri vrpce, koje su pripisane vibracijskim načinima kojima doprinosi istezanje C=S veze, poznate kao tioamidne. Tioamidna vrpca I prisutna je u spektrima različitih tioamida u području 1395–1570 cm^{-1} , tioamidna vrpca II u području 1260–1420 cm^{-1} , tioamidna vrpca III u području 940–1140 cm^{-1} , a tioamidna vrpca IV u području 700–800 cm^{-1} . Tioamidne vrpce I i II posljedica su vibracijskih načina kojima značajno doprinose deformacije C=N i NH no ne i vibracije C=S skupine za razliku od vibracijskih načina tioamidnih vrpce III i IV kojima značajno doprinosi upravo C=S skupina. Stoga se monodentatno vezanje tioamida na metalni centar može pretpostaviti na temelju

usporedbe vrijednosti valnog broja tioamidnih vrpce u spektru tioamida i odgovarajućih vrijednosti u spektru njegovog kompleksa. Naime, pomak tioamidnih vrpce I i II prema većim vrijednostima uz pomak tioamidnih vrpce III i IV (za 20-ak cm^{-1}) prema manjim vrijednostima (radi slabljenja C=S veze) nakon koordinacije tioamida upućuje na koordinaciju preko atoma sumpora.^{39,77} Za vrpce je meimtH opažen pomak nakon koordinacije na željezov(II) ion. Tioamidne su vrpce u IR spektru meimtH prisutne pri 1464, 1275 (1246), 1087 i 770 (742) cm^{-1} , a u IR spektru izoliranog pentacijano(meimtH)ferat(II)-kompleksa pri 1471, 1285 (1253), 1094, 740 (691) cm^{-1} . Najveći pomak opažen za tioamidnu vrpce IV upućuje na koordinaciju meimtH preko atoma sumpora.⁸⁰ Iako očekivano značajno smanjenje vrijednosti valnog broja, opaženo za tioamidnu vrpce IV, nije opaženo i za tioamidnu vrpce III, koordinaciju meimtH preko atoma sumpora podupire i povećanje vrijednosti valnog broja tioamidnih vrpce I i II jer je slabljenje C=S veze uslijed koordinacije popraćeno jačanjem C=N veze. Opaženo povećanje vrijednosti valnog broja tioamidnih vrpce I i II, ali i tioamidne vrpce III meimtH nakon koordinacije na pentacijanoferat(II), zabilježeno je i u IR spektrima njegovih kompleksa sa živom(II) za koje je utvrđena koordinacija preko atoma sumpora.^{48,80}

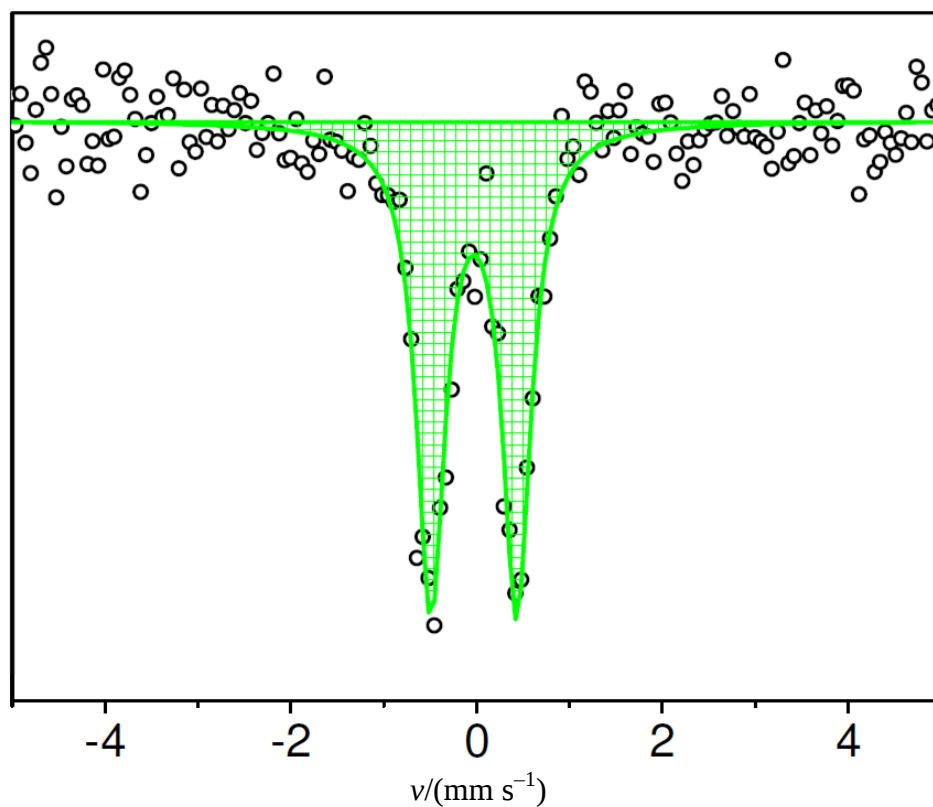
Iako je utvrđena izrazito mala topljivost svakog od triju spojeva pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa u otapalima različite polarnosti pri sobnoj temperaturi, nakon otapanja vrlo male količine pojedine krutine u vodi, snimljeni su UV/Vis spektri otopina no jedino je za spoj pentacijano(tiourea)ferat(II)-kompleksa topljivost bila dovoljna za opažanje svih očekivanih apsorpcijskih maksimuma.



Slika 36. UV/Vis spektar otopine spoja pentacijano(tiourea)ferat(II)-kompleksa.

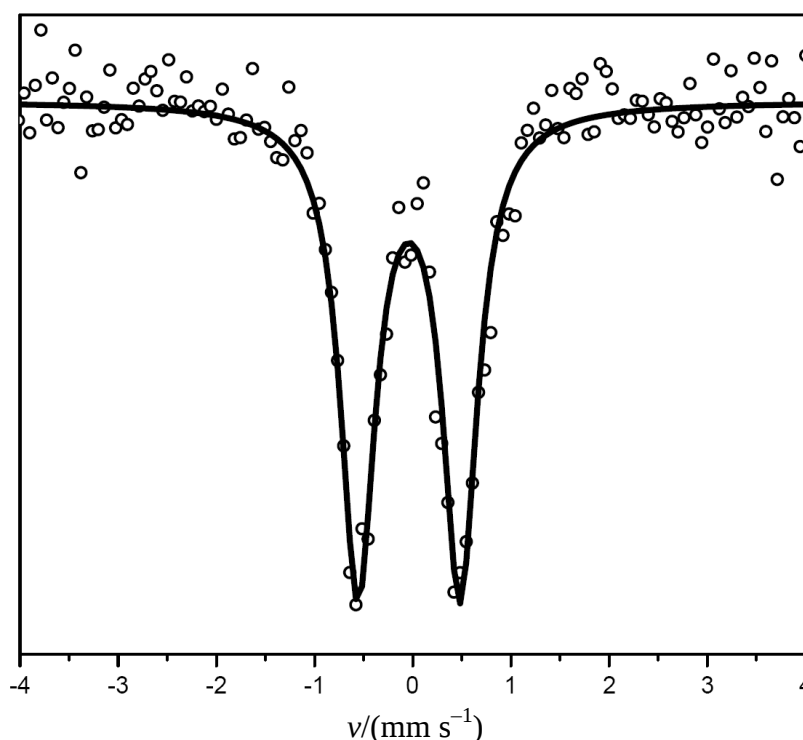
U spektru se otopine spoja kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{tu})]^{3-}$, prikazanom na slici 36, uočavaju vrpce pri 235 i ~ 390 nm te rame pri ~ 290 nm. Opaženi maksimumi pri ~ 290 i ~ 390 nm (koji su posljedica MLCT $d(\text{Fe}^{2+}) \rightarrow \pi^*(\text{tu})$ i $d-d$ prijelaza) te pri 235 nm (koji je posljedica intraligandnog prijelaza, tj. $\pi \rightarrow \pi^*$ prijelaza tiouree) u skladu su s onima koji su dani u literaturi i opaženi u UV/Vis spektru otopine kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{tu})]^{3-}$ priređenog reakcijom akvapentacijanoferata(II) i tiouree.¹⁶³ Izostanak intenzivne vrpce LMCT prijelaza $\pi(\text{tu}) \rightarrow d(\text{Fe}^{3+})$ pri ~ 600 nm potvrđuje kako se radi kompleksu željeza(II).

⁵⁷Fe-Mössbauerov spektar (ovisnost relativnog intenziteta γ -zračenja, odnosno broja signala registriranih detektorom o relativnoj brzini izvora, v) izoliranog kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{tu})]^{3-}$, prikazan na slici 37, karakterizira jedan kvadrupolni dublet s kvadrupolnim razdvajanjem od $0,93 \text{ mm s}^{-1}$ i izomerni pomak od $-0,03 \text{ mm s}^{-1}$ prema α -željezu pri sobnoj temperaturi. Na temelju ⁵⁷Fe-Mössbauerovog spektra utvrđeno je kako su svi ioni željeza(II) koordinirani jednako, odnosno isključeno je postojanje dviju ili više kompleksnih vrsta željeza jer bi se u tom slučaju očekivao veći broj signala. Može se istaknuti da bi se u slučaju niskospinskog kompleksa željeza(III) očekivala značajno veća vrijednost kvadrupolnog razdvajanja (poglavlje 2.2.4).



Slika 37. ^{57}Fe -Mössbauerov spektar izoliranog kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{tu})]^{3-}$ pri sobnoj temperaturi.

^{57}Fe -Mössbauerov spektar spoja koji sadrži kompleks $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{3-}$ karakterizira dublet s kvadrupolnim razdvajanjem koje iznosi $1,04 \text{ mm s}^{-1}$ i izomerni pomak od $-0,04 \text{ mm s}^{-1}$ prema α -željezu pri sobnoj temperaturi (slika 38).



Slika 38. ^{57}Fe -Mössbauerov spektar izoliranog kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{3-}$ pri sobnoj temperaturi.

Usporedba vrijednosti kvadrupolnog razdvajanja i izomernog pomaka izoliranih pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa s odgovarajućim literarnim vrijednostima danim za različite pentacijano(ligand)ferate(II) u kojima je ligand S-donorni ide u prilog koordinaciji odabranih liganada preko atoma sumpora. Naime, dobivene su vrijednosti kvadrupolnog razdvajanja i izomernog pomaka za oba kompleksa unutar odgovarajućeg raspona karakterističnog za pentacijano(ligand)ferat(II)-komplekse različitih S-donornih liganada (DMSO, 1,4-tioksan, 1,3-ditian, 1,4-ditian, etilen-sulfid, tionikotinamid) opisanih u literaturi (ΔE_Q iznosi 0,9–1,3 mm s^{-1} , a δ_i između $-0,05$ i $0,01$ mm s^{-1} prema α -željezu pri sobnoj temperaturi).^{113,135,183,187}

Termogravimetrijskom analizom okarakteriziran je spoj kompleksa $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{3-}$. Raspad uzorka u struji kisika odvija se u više koraka u temperaturnom području od $\sim 35^\circ\text{C}$ do $\sim 750^\circ\text{C}$ kada zaostaje produkt kojem masa iznosi 39,01% početne mase uzorka. Do 208°C , odnosno u prvom koraku raspada dolazi do smanjenja mase od 6,98% početne. Ovaj se gubitak mase može pripisati odlasku kristalne vode. Naime, u literaturi je opisan raspad $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ za koji je utvrđeno kako u prvom koraku

smanjenje mase od 12,6% do 203,2°C odgovara upravo odlasku kristalne vode (6 molekula vode po formulskoj jedinki spoja).²²⁷

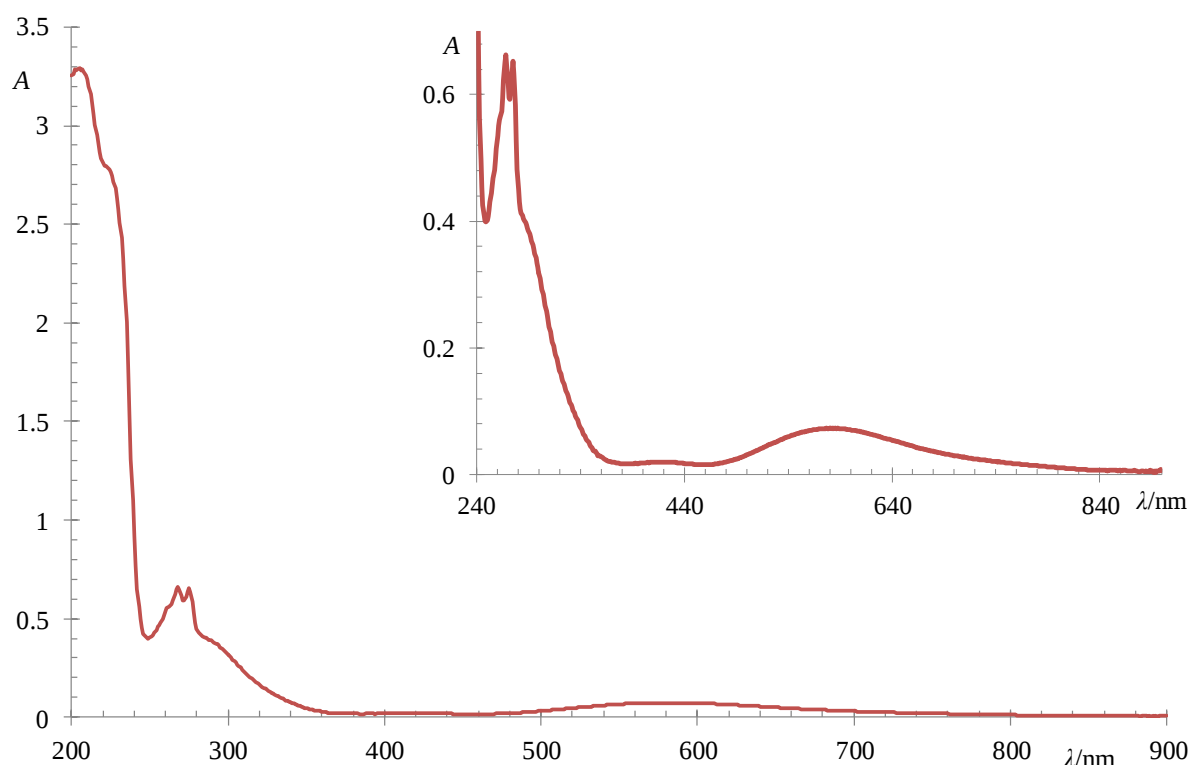
4.6. Karakterizacija pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksa u čvrstom stanju

4.6.1. Karakterizacija $\text{Na}(\text{PPh}_4)[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Nakon mnogobrojnih i raznovrsnih pokušaja izolacije različitih pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(III)-kompleksa u čvrstom stanju, u maloj je količini izoliran pentacijano(meimtH)ferat(III)-kompleks (poglavlje 3.6.2). Na temelju rezultata elementne analize i UV/Vis spektroskopije zaključeno je kako produkt sadrži tetrafenilfosfonijev ion i kompleksni anion $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{2-}$ te je pretpostavljeno kako je kemijska formula produkta $\text{Na}(\text{PPh}_4)[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Rezultati elementne analize produkta dani su u tablici 18, a UV/Vis spektar otopine priređene otapanjem male količine produkta u vodi prikazan je na slici 39. Budući da priređeni tamnoplavi jedinični kristali soli kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{2-}$ nisu bili zadovoljavajuće kvalitete, rentgenskom strukturnom analizom nije bilo moguće odrediti kristalnu i molekulsku strukturu soli.

Tablica 18. Rezultati elementne analize $\text{Na}(\text{PPh}_4)[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

$\text{Na}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{S})] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	w(C)	w(H)	w(N)
računati za formulu	0,5512	0,0502	0,1286
eksperimentalno dobiveni	0,5551	0,0488	0,1276



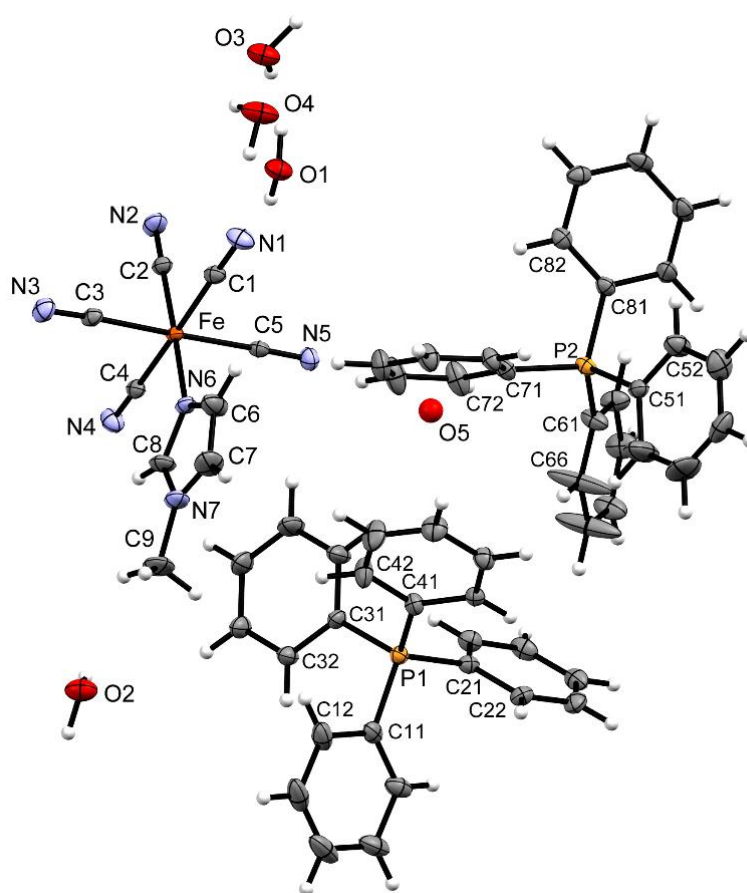
Slika 39. UV/Vis spektar otopine $\text{Na(PPh}_4\text{)[Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

U UV/Vis spektru otopine priređene otapanjem male količine $\text{Na(PPh}_4\text{)[Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ u vodi uočavaju se tri maksimuma karakteristična za tetrafenilfosfonijev kation pri 261 (rame), 268 i 275 nm te maksimumi pri ~205, 225, 290 (rame), 418 i 580 nm koji su pripisani kompleksu $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{2-}$. Smatra se kako su intenzivne vrpce pri ~205 i 225 nm posljedica prijelaza prijenosom naboja između željezovog(III) iona i cijanidnih iona jer su u spektru kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ opažene MLCT vrpce pri 200 i 225 nm (poglavlje 2.2.4). Vrpce pri 290, 418 i 580 nm opažene u spektru izoliranog pentacijano(meimtH)ferat(III)-kompleksa otopljenog u vodi prisutne su i u UV/Vis spektru otopine navedenog kompleksa priređenog reakcijom akvapentacijanoferata(III) i meimtH u suvišku (slika 26, poglavlje 4.3.1). U spektru je primjećeno i malo rame pri ~255 nm koje je posljedica $\pi \rightarrow \pi^*$ prijelaza meimtH koji se u spektru otopine reakcijom priređenog kompleksa javlja pri ~250 nm.

4.6.2. Struktura i karakterizacija $(PPh_4)_2[Fe^{III}(CN)_5(meimH)] \cdot 4,5H_2O$

Kristalna i molekulska struktura $(PPh_4)_2[Fe^{III}(CN)_5(meimH)] \cdot 4,5H_2O$ određena je difrakcijom rentgenskih zraka na monokristalu. U pokušajima izolacije tetrafenilfosfonijeve soli kompleksa $[Fe^{III}(CN)_5(meimtH)]^{2-}$ u čvrstom stanju, kao i u pokušajima izolacije tetrafenilfosfonijeve soli kompleksa $[Fe^{III}(CN)_5(meimtR)]^{2-}$, dobiveni su kristali tetrafenilfosfonijeve soli kompleksa $[Fe^{III}(CN)_5(meimH)]^{2-}$, u kojem je kao ligand vezan 1-metilimidazol. Očito je kako je oksidacijska desulfurizacija meimtH (koji nastaje hidrolizom i dekarboksilacijom meimtR) prethodila kristalizaciji (pogl. 2.1.4). Pregledom literature ustanovljeno je kako je dobivena kristalna i molekulska struktura $(PPh_4)_2[Fe^{III}(CN)_5(meimH)] \cdot 4,5H_2O$, za koju su kristalografski podaci dani u prilogu XII (pogl. 7), već opisana.¹⁵⁹ No, za razliku od objavljene strukture u ovoj su strukturi nađena dva položaja za nesređenu molekulu vode koja ima udio 0,5. Dobivene vrijednosti duljine veza i kutova u dobrom su slaganju s onima iz literature. Zanimljivo je da je u objavljenom radu navedeno da je kristal žute boje dok je ovaj bio zelene boje.

Spoj $(PPh_4)_2[Fe^{III}(CN)_5(meimH)] \cdot 4,5H_2O$ kristalizira u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi $P2_1/n$ s parametrima jedinične ćelije $a = 13,1171(3)$ Å, $b = 24,5357(4)$ Å, $c = 17,5176(3)$ Å, $\beta = 106,753(2)^\circ$ i $Z = 4$. Asimetrična jedinica $(PPh_4)_2[Fe^{III}(CN)_5(meimH)] \cdot 4,5H_2O$, prikazana na slici 40, sadrži jednu formulsku jedinku spoja, tj. dva tetrafenilfosfonijeva kationa, jedan kompleksni anion $[Fe^{III}(CN)_5(meimH)]^{2-}$ te četiri i pol molekule vode. Atom kisika O5 predstavlja nesređenu molekulu vode s udjelom 0,5 (atom u jednom od dva nesređena položaja ima udio 0,301(4), a u drugom 0,199(4); položaji atoma vodika nisu se mogli odrediti; na slici je prikazan samo atom s većinskim udjelom).

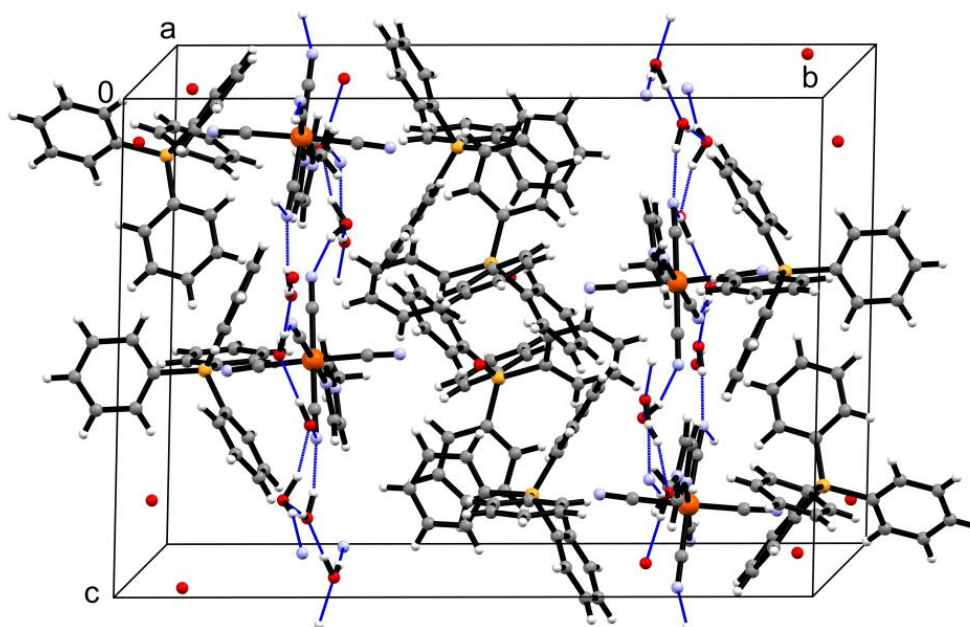


Slika 40. ORTEP prikaz asimetrične jedinice $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimH})]\cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$.

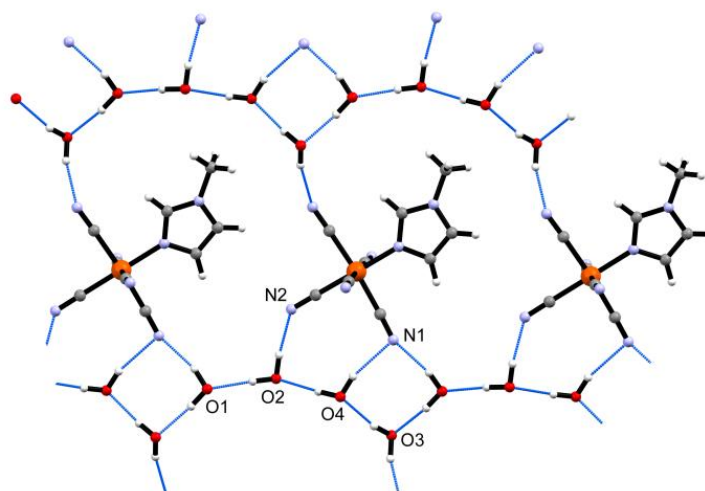
Na željezov(III) ion u kompleksnom je anionu koordinirano pet cijanidnih iona i jedna molekula 1-metilimidazola čime je ostvaren koordinacijski broj šest, a geometrija je kompleksa blago narušena oktaedarska. Četiri su cijanidna iona u ekvatorijalnoj ravnini, a jedan je aksijalni. Imidazolni prsten leži u ravnini okomitoj na ekvatorijalnu ravninu. Vrijednosti duljine izdvojenih veza i kutova u anionu $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimH})]^{2-}$ dane su u prilogu XIII (pogl. 7). Može se istaknuti kako su vrijednosti duljine veza Fe–C (koje iznose između 1,923(3) i 1,949(3) Å) i vrijednost duljine veze Fe–N ($d = 1,999(3)$ Å) u dobrom slaganju s odgovarajućim vrijednostima drugih mononuklearnih niskospinskih pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksa.^{100,101,153,156,157}

Na slici 41, koja prikazuje pakiranje iona i molekula u jediničnoj ćeliji, uočava se kako su pojedini slojevi aniona i molekula vode odijeljeni slojem tetrafenilfosfonijevih kationa. Kompleksni su anioni i molekule vode međusobno povezani vodikovim vezama tvoreći beskonačnu dvodimenzijsku mrežu paralelnu s plohom (0 1 0). Cijanidni ioni

kompleksnih aniona ostvaruju vodikove veze tipa N–H...O s molekulama vode čime u kristalnoj strukturi nastaje sloj kojeg čine anioni (slika 41b). Vrijednosti duljine vodikovih veza u $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimH})]\cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ dane su u tablici 19.



a)



b)

Slika 41. a) Pakiranje tetrafenilfosfonijevog iona, pentacijano(1-metilimidazol)ferat(III)-kompleksa i molekula vode u jediničnoj ćeliji $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimH})]\cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$; b) mreža vodikovih veza (prikazanih plavim linijama) paralelna je s plohom (0 1 0).

Tablica 19. Geometrijski parametri vodikovih veza u kristalnoj strukturi $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimH})]\cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$. Numeracija atoma je u skladu je s onom danom na slici 40. U zagradi je standardna devijacija.

D–H $\cdots$ A	$d(\text{D–H})/\text{\AA}$	$d(\text{H}\cdots\text{A})/\text{\AA}$	$d(\text{D}\cdots\text{A})/\text{\AA}$	$\angle(\text{D–H}\cdots\text{A})/^\circ$	Simetrijska operacija
O1–H1A $\cdots$ N1	0,95(3)	1,93(3)	2,857(4)	163(3)	$1+x,y,z$
O1–H1B $\cdots$ O3	0,94(2)	1,87(3)	2,794(4)	169(3)	
O2–H2A $\cdots$ O1	0,96(3)	1,85(3)	2,807(4)	175(3)	$-1+x,y,z$
O2–H2B $\cdots$ N2	0,95(3)	1,94(3)	2,874(4)	171(3)	$1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$
O3–H3A $\cdots$ N4	0,97(4)	1,91(4)	2,846(5)	161(3)	$1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$
O3–H3B $\cdots$ O4	0,97(3)	1,85(3)	2,773(4)	159(3)	
O4–H4B $\cdots$ N1	0,95(2)	2,17(3)	3,089(5)	163(3)	$1+x,y,z$

Uočeno je kako tetrafenilfosfonijevi kationi ostvaruju samo van der Waalsove kontakte s anionima $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimH})]^{2-}$ i molekulama vode. Upravo je za tetrafenilfosfonijev kation iz literature poznato kako pridonosi stabilnosti kristalne rešetke niskospinskih kompleksa željeza(III) u spojevima poput $\text{PPh}_4[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_4(\text{bipy})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (bipy = 2,2'-bipiridin) i $\text{PPh}_4[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_4(\text{phen})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (phen = 1,10-fenantrolin).¹⁰¹

$(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimH})]\cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ je, osim rentgenskom strukturnom analizom, okarakteriziran elementnom analizom, spektrometrijom masa te IR, UV/Vis i ^{13}C -NMR spektroskopijom. Rezultati su elementne analize (tablica 7) kao i vrijednosti valnog broja izdvojenih apsorpcijskih maksimuma u IR spektru $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimH})]\cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ (tablica 8) dani u poglavlju 3.6.1.

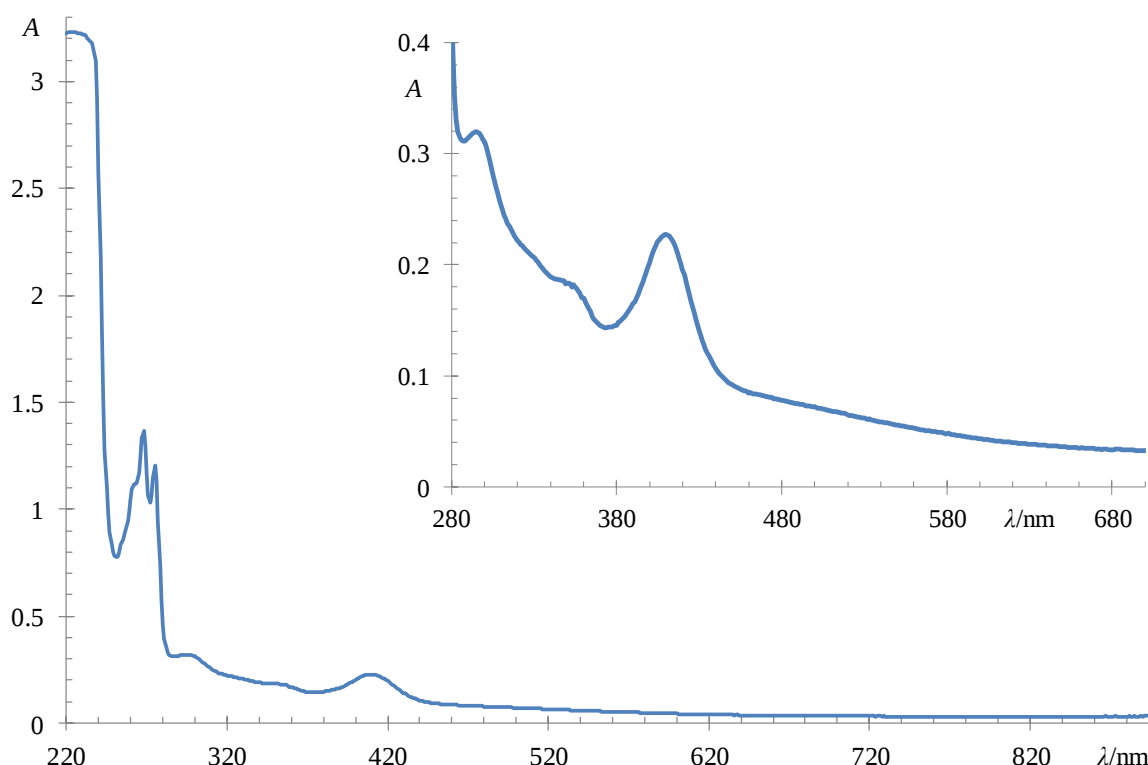
U ESI spektru masa $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimH})]\cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$, danom u prilogu XIV (pogl. 7), uočen je mali broj maksimuma (signala) u rasponu omjera mase i naboja, m/z , od -900 do -75 te od 75 do 900 jer je elektroraspršenje (engl. *electrospray ionization*) blagi način ionizacije u spektrometriji masa. U dijelu spektra s pozitivnim vrijednostima m/z uočava se samo jedan, vrlo intenzivan maksimum pri $m/z = 339,1$ koji je pripisan tetrafenilfosfonijevom kationu, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^+$. U dijelu spektra s negativnim vrijednostima m/z uočava se jedan vrlo intenzivan maksimum pri $m/z = -525,3$ koji je pripisan asocijatu tetrafenilfosfonijevog

kationa i pentacijanoferat(III)-kompleksa $\{P(C_6H_5)_4^+ [Fe(CN)_5]^{2-}\}$ te nekoliko maksimuma manjeg intenziteta pri $-108,2$, $-134,1$ i $-160,1$ koji se mogu pripisati $[Fe(CN)_2]^-$, $[Fe(CN)_3]^-$ i $[Fe(CN)_4]^-$.^{152,228} U spektru je prisutan maksimum pri $m/z = -864,3$ koji se može pripisati asocijatu kojeg čine dva tetrafenilfosfonijeva kationa i jedan pentacijanoferat(II)-kompleks, $\{2P(C_6H_5)_4^+ [Fe(CN)_5]^{3-}\}$, te još jedan maksimum malog intenziteta pri $m/z = -555,2$ koji nije asigniran, ali se pretpostavlja kako ni on nije povezan s vrstom koja sadrži 1-metilimidazol budući da je maksimum pri istoj vrijednosti m/z opažen i u spektru $(PPh_4)_2[Fe^{III}(CN)_5(tu)]$ (poglavlje 4.6.3). Budući da u spektru nije opažen signal koji bi se mogao pripisati kompleksu $[Fe^{III}(CN)_5(meimH)]^{2-}$ ili njegovom asocijatu, može se zaključiti kako je veza $Fe-N_{meimH}$ značajno slabija od veze $Fe-CN$ jer je upravo ona jedina koja nije ostala očuvana nakon blage ionizacije.

U IR spektru $(PPh_4)_2[Fe^{III}(CN)_5(meimH)] \cdot 4,5H_2O$ uočen je velik broj intenzivnih apsorpcijskih maksimuma od kojih se većina može pripisati vibracijskim načinima tetrafenilfosfonijevog kationa, a samo nekolicina sa sigurnošću vibracijskim načinima pentacijano(1-metilimidazol)ferat(III)-kompleksa (tablica 8, pogl. 3.6.1). Među vrpama pripisanim vibracijskim načinima tetrafenilfosfonijevog iona (koje nisu navedene u tablici 8) mogu se istaknuti vrpce srednjeg intenziteta pri 3087 , 3066 , 1586 i 1485 cm^{-1} i vrpce vrlo jakog intenziteta pri 1443 , 1436 , 1107 , 998 , 769 , 760 , 725 , 721 , 694 i 531 cm^{-1} . Navedene su vrijednosti valnog broja u vrlo dobrom slaganju s odgovarajućim vrijednostima vrpce opaženih u IR spektru tetrafenilfosfonijevog klorida.²²⁹ Intenzivni apsorpcijski maksimumi u području valnog broja $2110\text{--}2140\text{ cm}^{-1}$ asignirani su vibracijama istezanja veze $C\equiv N$, a vrpce pri $415\text{--}475\text{ cm}^{-1}$ vibracijama deformacije kuta $Fe-C\equiv N$ i istezanja veze $Fe-CN$. Opažene vrijednosti valnog broja vibracijskih načina $\nu(C\equiv N)$, $\delta(Fe-C\equiv N)$ i $\nu(Fe-CN)$ karakteristične su za pentacijano(ligand)ferat(III)-komplekse (pogl. 2.2.4).¹⁷⁷ U spektru je u području $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ izrazito široka vrpca koja je izgledom jako slična vrpce prisutnoj u IR spektru tetrafenilfosfonijevog klorida, ali značajno većeg intenziteta. Ta se činjenica može objasniti doprinosom vibracija istezanja veza $O-H$ kristalnih molekula vode i $N-H$ molekule 1-metilimidazola. U navedenom se području jasno može uočiti nekolicina maksimuma koji su pripisani vibracijama istezanja $N-H$ i $O-H$ veza (poglavlje 3.6.1), ali i tetrafenilfosfonijevom ionu. Vrpce pri $3000\text{--}3150\text{ cm}^{-1}$ pripisane su vibracijama istezanja veze $C-H$ koordinirane molekule 1-metilimidazola i tetrafenilfosfonijevog iona. Zbog prekrivanja apsorpcijskih vrpce karakterističnih za 1-metilimidazol s intenzivnim vrpama benzenskog prstena

tetrafenilfosfonijevog iona, sa sigurnošću se ne mogu asignirati sve vrpce 1-metilimidazola no neke se vrpce, koje nisu opažene u IR spektru tetrafenilfosfonijevog klorida, mogu pripisati vibracijskim načinima 1-metilimidazola. Uz već spomenute vrpce pri 3145 i 3131 cm^{-1} koje su pripisane istezanju C–H veza 1-metilimidazola, mogu se izdvojiti dobro definirane vrpce pri 1545, 1520, 1288 i 659 cm^{-1} koje su u spektru 1-metilimidazola prisutne pri 1518, 1506, 1286 i 665 cm^{-1} , odnosno pri 10-ak cm^{-1} manjim ili većim vrijednostima.^{229,230} U spektru se $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimH})]\cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ uočavaju i ramena koja bi se mogla pripisati vibracijskim načinima 1-metilimidazola te se mogu navesti ona pri 1468 i 1426 cm^{-1} koja se u spektru 1-metilimidazola uočavaju pri 1471 i 1421 cm^{-1} . Assignacija je navedenih vrpce dana u tablici 8 (pogl. 3.6.1). Navedene su vrpce asignirane na temelju literature vezane uz vibracijsku spektroskopiju 1-metilimidazola, ali i njegovih kompleksnih spojeva.^{229,230}

U UV/Vis spektru otopine snimljenom neposredno nakon otapanja male količine $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimH})]\cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ u vodi uočavaju se apsorpcijski maksimumi pri 293, 352 i 410 nm uz ramena pri 330 i ~480 nm koji su posljedica elektronskih prijelaza pentacijano(1-metilimidazol)ferat(III)-kompleksa (slika 42). Karakteristike UV/Vis spektra vodene otopine $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimH})]$ u dobrom su slaganju s literaturnim.^{186,231} U dijelu spektra pri vrijednostima valne duljine manjim od 300 nm uočavaju se tri maksimuma pri 262 (rame), 268 i 275 nm koji su posljedica elektronskih prijelaza svojstvenih tetrafenilfosfonijevom ionu te vrlo intenzivna vrpca kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimH})]^{2-}$, koja je posljedica MLCT prijelaza $d(\text{Fe}^{3+}) \rightarrow \pi^*(\text{CN}^-)$.



Slika 42. UV/Vis spektar otopine $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimH})] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$.

U ^{13}C -NMR spektru otopine priređene otapanjem $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimH})] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ u D_2O uočeni su signali u području 115–140 ppm koji su pripisani tetrafenilfosfonijevom ionu.²²⁹ Signali jezgara atoma ugljika cijanidnih iona i 1-metilimidazola nisu opaženi radi njihove koordinacije na paramagnetični željezov(III) ion (pogl. 2.2.4).

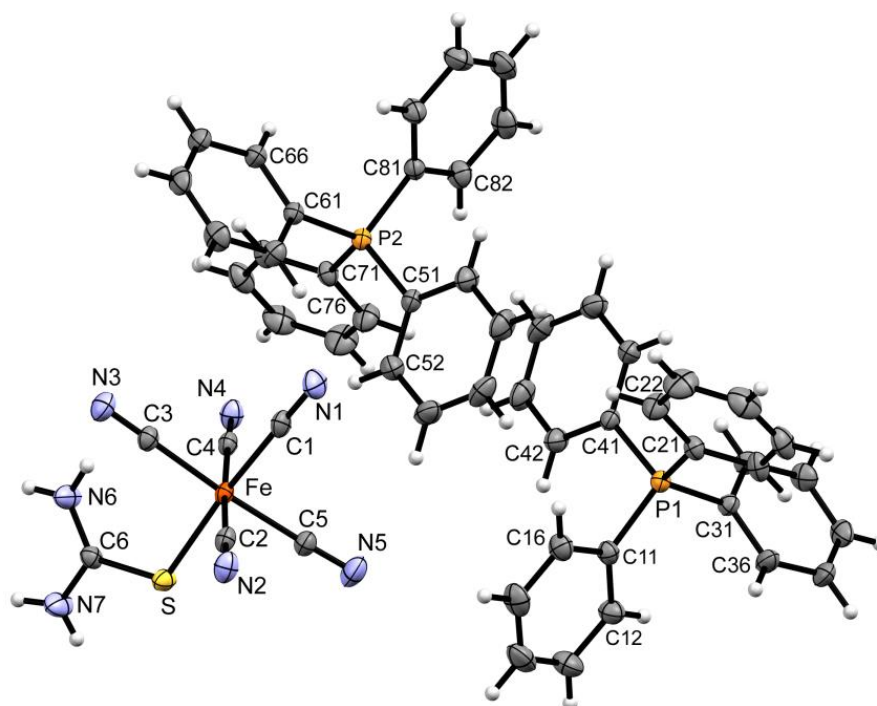
4.6.3. Struktura i karakterizacija $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]$

Još je 1946. godine opisano nastajanje tamnoplavog pentacijano(tiourea)ferat(III)-kompleksa reakcijom aminpentacijanoferata(III) i tiouree.²³² Iako je bio predmetom različitih istraživanja u otopini, prilikom kojih je sintetiziran *in situ*, izolacija i karakterizacija kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]^{2-}$ u čvrstom stanju napravljena je tek u okviru ovog rada. Kristalna i molekulska struktura $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]$ određena je difrakcijom rentgenskih zraka na monokristalu. Kristalografski su podaci uz pojedinosti određivanja strukture $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]$ dani u prilogu XV (pogl. 7). Pregledom literature ustanovljeno je kako se radi o prvoj poznatoj kristalnoj i molekulskoj strukturi spoja koji sadrži pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleks u kojem ligand na željezov(III) ion nije koordiniran

preko atoma dušika. Malobrojne soli pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksa kojima je rentgenskom strukturnom analizom utvrđena kristalna i molekulska struktura navedene su u poglavlju 2.2.3. Pentacijano(tiourea)ferat(III) se kao stabilan i inertan mononuklearni kompleks može iskoristiti za pripravu različitih polinuklearnih dimetalnih cijano-kompleksa koji su predmetom istraživanja zbog svojih jedinstvenih optičkih i magnetskih svojstava.^{157,158}

Oksidacijska desulfurizacija, utvrđena za meimtH, odnosno meimtR kao ligand (pogl. 4.6.2), nije se dogodila u slučaju kada je ligand tiourea iako su u literaturi poznati njezini brojni oksidacijski produkti.²³³

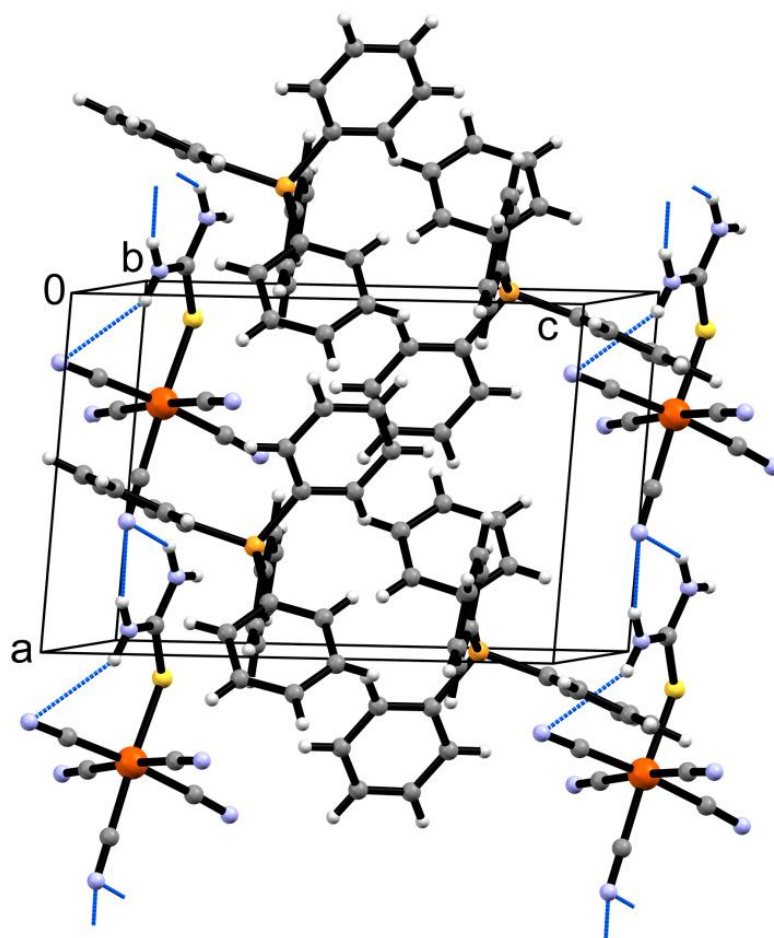
Spoj $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]$ kristalizira u triklinskom sustavu u prostornoj grupi $P1$ s parametrima jedinične ćelije $a = 8,9609(3) \text{ \AA}$, $b = 11,5488(5) \text{ \AA}$, $c = 12,9889(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 63,755(4)^\circ$, $\beta = 89,484(3)^\circ$, $\gamma = 79,132(3)^\circ$ i $Z = 1$. Asimetrična jedinica $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]$, prikazana na slici 43, sadrži jednu formulsku jedinku spoja, tj. dva tetrafenilfosfonijeva kationa i jedan kompleksni anion $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]^{2-}$. Struktura je riješena kao inverzijski sraslac u necentrosimetričnoj prostornoj grupi $P1$ s udjelima od 0,475 i 0,525 obje komponente. Naime, dva tetrafenilfosfonijeva kationa su gotovo centrosimetrična no kompleksni anion zbog vezane tiouree ne može ležati na centru inverzije.



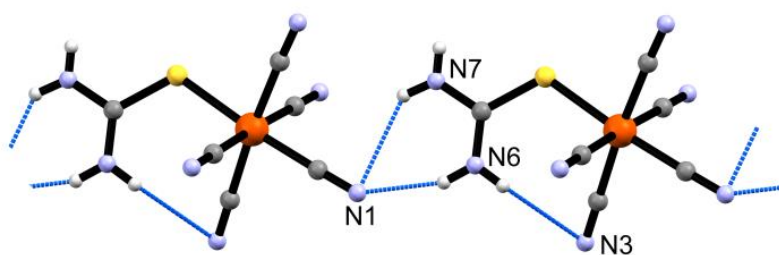
Slika 43. ORTEP prikaz asimetrične jedinice $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]$.

Geometrija je kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]^{2-}$, u kojem je na željezov(III) ion koordinirano pet cijanidnih iona i jedna molekula tiouree, blago narušena oktaedarska. Atomi molekule tiouree, od kojih je atom sumpora donorni, leže u ravnini koja s ekvatorijalnom ravninom zatvara kut od $82,6(1)^\circ$. Vrijednosti duljine veza Fe–C iznose između $1,936(2)$ i $1,956(3)$ Å te su usporedive s vrijednostima dobivenim za druge mononuklearne pentacijano(ligand)ferat(III)-komplekse.^{100,101,153,156,157,159} Vrijednost je duljine veze Fe–S, koja iznosi $2,2917(5)$ Å, za $\sim 0,27$ Å veća od srednje vrijednosti duljine veze Fe–N u pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksima s *N*-donornim ligandima. Vrijednosti duljine veza i kutova u kompleksu $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]^{2-}$ dane su u prilogu XVI (pogl. 7).

Pakiranje tetrafenilfosfonijevog iona i pentacijano(tiourea)ferat(III)-kompleksa u jediničnoj ćeliji prikazano je na slici 44a. Kompleksni su anioni međusobno povezani intermolekulskim vodikovim vezama $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{N}$ u beskonačne jednodimenzijske lance duž smjera $[1\ 0\ 0]$ koji nastaju stvaranjem dviju vodikovih veza između molekule tiouree jednog kompleksnog aniona s aksijalnim cijanidnim ionom drugog kompleksnog aniona (slika 44b). Uz intermolekulske, molekula tiouree ostvaruje i jednu intramolekulsku vodikovu vezu s jednim od ekvatorijalnih cijanidnih iona. Vrijednosti duljine vodikovih veza u $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]$ dane su u tablici 20. Uočeno je kako tetrafenilfosfonijevi kationi ostvaruju samo van der Waalsove kontakte s anionima $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]^{2-}$.



a)



b)

Slika 44. a) Pakiranje tetrafenilfosfonijevog iona i pentacijano(tiourea)ferat(III)-kompleksa u jediničnoj ćeliji $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]$; b) vodikove veze (prikazane plavim linijama) povezuju anione $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]^{2-}$ u lance duž $[1\ 0\ 0]$.

Tablica 20. Geometrijski parametri vodikovih veza u kristalnoj strukturi $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]$. Numeracija atoma je u skladu je s onom danom na slici 43. U zagradi je standardna devijacija.

D–H $\cdots$ A	$d(\text{D–H})/\text{\AA}$	$d(\text{H}\cdots\text{A})/\text{\AA}$	$d(\text{D}\cdots\text{A})/\text{\AA}$	$\angle(\text{D–H}\cdots\text{A})/^\circ$	Simetrijska operacija
N6–H61 $\cdots$ N1	0,85(5)	2,09(5)	2,905(4)	159(4)	$-1+x,y,z$
N6–H62 $\cdots$ N3	0,83(5)	2,57(5)	3,283(4)	145(4)	
N7–H72 $\cdots$ N1	0,87(5)	2,55(5)	3,237(5)	136(4)	$-1+x,y,z$

$(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]$ je, osim rentgenskom strukturnom, okarakteriziran elementnom i termogravimetrijskom analizom, spektrometrijom masa te IR, ^{57}Fe -Mössbauerovom, UV/Vis i ^{13}C -NMR spektroskopijom. Rezultati su elementne analize (tablica 9) kao i vrijednosti valnog broja izdvojenih apsorpcijskih maksimuma u IR spektru $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]$ (tablica 10) dani u poglavlju 3.6.3.

Termogravimetrijska analiza $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]$ provedena je u struji kisika. Iz termograma je vidljivo kako se raspad uzorka odvija u nekoliko koraka u rasponu temperature od ~ 30 do $\sim 900^\circ\text{C}$. U intervalu $30\text{--}180^\circ\text{C}$ najvjerojatnije se odvija oksidacija uzorka kisikom koja je popraćena povećanjem njegove mase (ukupni dobitak mase iznosi $\sim 15\%$ početne mase uzorka). Daljnjim povećanjem temperature dolazi do gubitka mase uzorka u nekoliko koraka raspada. Masa uzorka nakon termogravimetrijske analize, tzv. ostatka iznosi $23,48\%$ početne. Na temelju usporedbe vrijednosti kuta 2θ difrakcijskih maksimuma u difraktogramu praha ostatka s vrijednostima 2θ u difraktogramima (nađenim u kristalografskoj bazi) različitih spojeva koji su pretpostavljeni kao mogući produkti, zaključeno je kako ostatak sadrži FePO_4 , ali i kako to nije jedini produkt termičkog raspada $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]$.

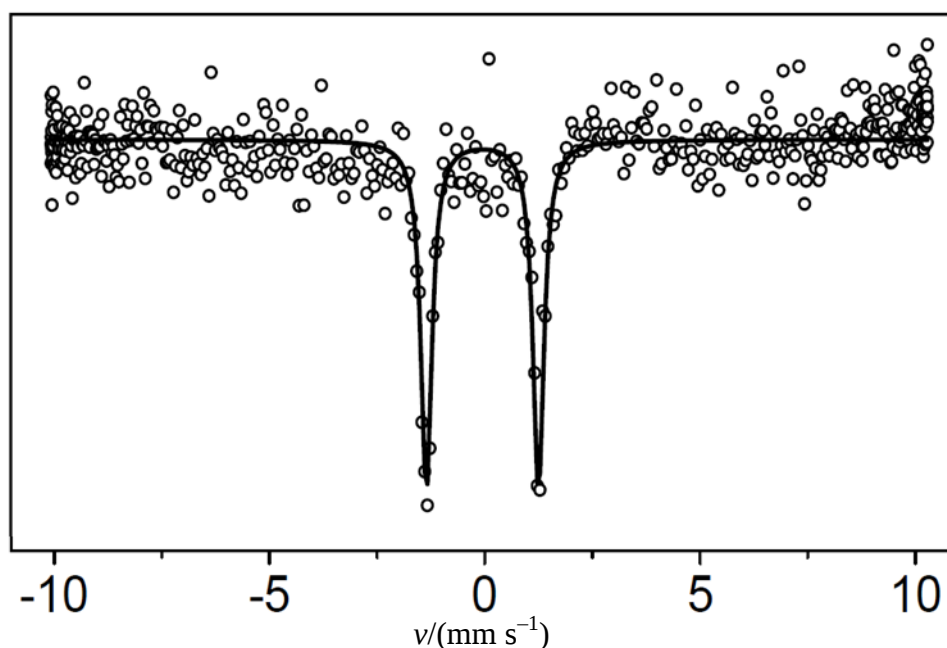
U ESI spektru masa $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]$, danom u prilogu XVII (pogl. 7), uočen je mali broj maksimuma u rasponu omjera mase i naboja od -800 do -75 te od 75 do 800 . U dijelu spektra s pozitivnim vrijednostima m/z uočava se samo jedan, vrlo intenzivan maksimum pri $m/z = 339,1$ koji je pripisan tetrafenilfosfonijevom kationu. U dijelu spektra s negativnim vrijednostima m/z uočava se jedan vrlo intenzivan maksimum pri $m/z = -525,3$ koji je pripisan asocijatu tetrafenilfosfonijevog kationa i pentacijanoferat(III)-kompleksa $\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^+[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{2-}\}$ te nekoliko maksimuma manjeg intenziteta pri $-108,2$, $-134,1$ i $-160,1$ koji su pripisani $[\text{Fe}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Fe}(\text{CN})_3]^-$ i $[\text{Fe}(\text{CN})_4]^-$. Navedeni su signali opaženi i u

spektru $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimH})]\cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ (poglavlje 4.6.2). Iako je u spektru prisutno još nekoliko maksimuma malog intenziteta koji nisu asignirani, nijedan od njih se ne može pripisati kompleksu $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]^{2-}$ ili njegovom asocijatu iz čega se može zaključiti kako je veza $\text{Fe}-\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ značajno slabija od veze $\text{Fe}-\text{CN}$. Pretpostavlja se kako se ionizacija molekula tiouree nije dogodila (barem ne u značajnoj mjeri) jer u spektru nije uočen maksimum velikog intenziteta koji bi mogao sadržavati molekulu ili ion tiouree.

U IR spektru $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]$ uočen je velik broj intenzivnih apsorpcijskih maksimuma od kojih se većina može pripisati vibracijskim načinima tetrafenilfosfonijevog kationa, a samo nekolicina sa sigurnošću vibracijskim načinima pentacijano(tiourea)ferat(III)-kompleksa (tablica 10, poglavlje 3.6.3). Među vrpama pripisanim vibracijskim načinima tetrafenilfosfonijevog iona (koje nisu navedene u tablici 10) mogu se istaknuti vrpce jakog intenziteta pri 3084 i 3066 cm^{-1} , vrpca srednjeg intenziteta pri 1586 cm^{-1} i vrpce vrlo jakog intenziteta pri 1442 , 1435 (sh), 1108 , 997 , 760 , 725 , 692 i 527 cm^{-1} . Navedene su vrijednosti valnog broja u vrlo dobrom slaganju s odgovarajućim vrijednostima vrpce opaženih u IR spektru tetrafenilfosfonijevog klorida.²²⁹ Intenzivni apsorpcijski maksimumi u području valnog broja $2090\text{--}2135\text{ cm}^{-1}$ asignirani su vibracijama istezanja veze $\text{C}\equiv\text{N}$, a vrpce pri $420\text{--}460\text{ cm}^{-1}$ vibracijama deformacije kuta $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N}$ i istezanja veze $\text{Fe}-\text{CN}$. Opažene vrijednosti valnog broja vibracijskih načina $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, $\delta(\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N})$ i $\nu(\text{Fe}-\text{CN})$ karakteristične su za pentacijano(ligand)ferat(III)-komplekse.¹⁷⁷ Intenzivne vrpce pri $3280\text{--}3380\text{ cm}^{-1}$ pripisane su vibracijama istezanja veze $\text{N}-\text{H}$. Intenzivne se vrpce pri $1605\text{--}1675\text{ cm}^{-1}$ mogu asignirati kao vibracije deformacije kuta NH_2 skupine tiouree.^{158,223} Iako je vrpca srednjeg intenziteta pri 1485 cm^{-1} prisutna i u spektru tetrafenilfosfonijevog klorida, pretpostavlja se kako vrpca vrlo jakog intenziteta pri 1485 cm^{-1} u spektru $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]$ nije posljedica isključivo vibracijskog načina tetrafenilfosfonijevog iona već da vrpce značajno doprinosi vibracija istezanja NCN skupine tiouree. U prilog navedenoj asignaciji vrpce $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]$ pri 1485 cm^{-1} ide i činjenica kako je u spektru $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimH})]\cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ vrpca pri 1485 cm^{-1} srednjeg intenziteta (pogl. 4.6.2). U spektru je tiouree vrpca pri 1468 cm^{-1} , pripisana istezanju NCN skupine, vrlo jakog intenziteta, a nakon koordinacije tiouree preko atoma sumpora očekuje se upravo pomak vrpce istezanja NCN skupine prema većim vrijednostima valnog broja. Od apsorpcijskih se maksimuma još mogu izdvojiti oni pri 1393 , 1074 i 630 cm^{-1} koji su asignirani vibracijskim načinima tiouree koji uključuju NCN skupinu.²²⁶ Usporedbom IR spektara $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]$ i tiouree utvrđeno je kako nakon

se koordinacije tiouree na željezo(III) očekivano promijenio valni broj pojedinih vrpce. Za neke je vrpce opažen pomak valnog broja prema manjoj vrijednosti, a za druge prema većoj vrijednosti. Vrpca pripisana $\nu(\text{NCN})$ prisutna je u spektru tiouree pri 1388 cm^{-1} , a u spektru $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]$ pri 1393 cm^{-1} . Pomak prema većoj vrijednosti valnog broja navedene vrpce nakon koordinacije na željezo(III) ion odgovara smanjenju reda $\text{C}=\text{S}$ veze i povećanju reda $\text{C}-\text{N}$ veze što je u skladu s koordinacijom tiouree preko atoma sumpora (pogl. 4.5).^{225,226} Za vrpce pripisanu $\nu(\text{NCN}) + \delta(\text{NH}_2)$, koja se u spektru tiouree uočava pri 1094 cm^{-1} , a u spektru kompleksa pri 1074 cm^{-1} , opažen je najveći pomak nakon koordinacije tiouree. Vrpca, koja je posljedica istezanja veze $\text{C}=\text{S}$ opažena u IR spektru tiouree pri 739 cm^{-1} , u spektru se $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]$ ne uočava jasno jer je prekrivena vrlo intenzivnim vrpceama karakterističnim za tetrafenilfosfonijev ion. Budući da je rentgenskom strukturnom analizom utvrđen način koordinacije tiouree na pentacijanoferat(III) preko atoma sumpora, za spomenutu bi se vrpce očekivao najveći pomak prema manjim vrijednostima valnog broja nakon koordinacije tiouree.^{223,224} Pretpostavlja se kako vrpca pri 630 cm^{-1} u spektru $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]$ odgovara vrpce pri 621 cm^{-1} opaženoj u spektru tiouree.

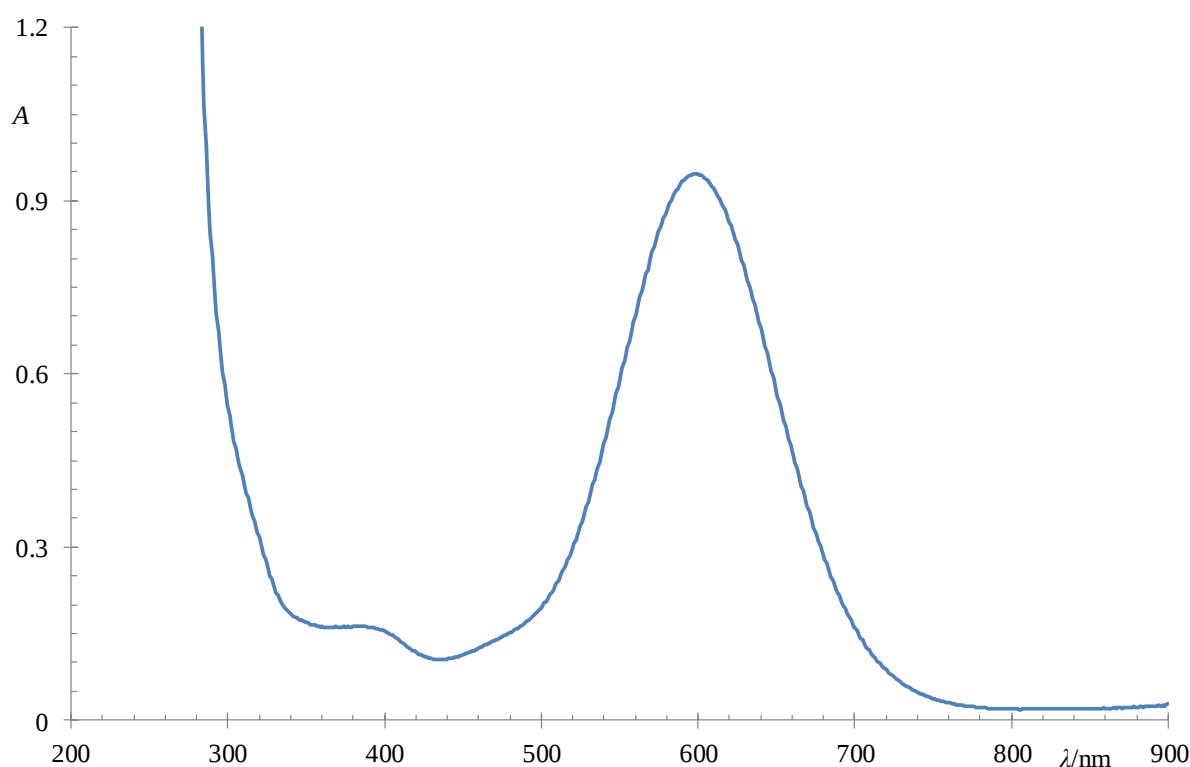
Budući da je simetrija pentacijano(tiourea)ferat(III)-kompleksa C_{4v} (uz zanemarivanje geometrije molekule tiouree), u ^{57}Fe -Mössbauerovom spektru $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]$ prisutan je kvadrupolni dublet (slika 45).



Slika 45. ^{57}Fe -Mössbauerov spektar $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]$ pri 20°C .

Kvadrupolno razdvajanje $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]$ iznosi $2,60 \text{ mm s}^{-1}$, a izomerni pomak $-0,05 \text{ mm s}^{-1}$ prema α -željezu pri 20°C . Dobivena je vrijednost kvadrupolnog razdvajanja, kao i vrijednost izomernog pomaka, usporediva s odgovarajućim literaturnim vrijednostima okarakteriziranih pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksa.^{158,171,181,186,187} Dobivene su vrijednosti u skladu sa strukturnim podacima. Općenito je niskospinskim kompleksima željeza(III) svojstvena mala vrijednost izomernog pomaka, a pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleksima, u odnosu na pentacijano(ligand)ferat(II)-komplekse, velika vrijednost kvadrupolnog razdvajanja.

U UV/Vis spektru otopine snimljenom neposredno nakon otapanja male količine $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]$ u vodi uočavaju se apsorpcijski maksimumi karakteristični za pentacijano(tiourea)ferat(III)-kompleks pri ~ 390 i 598 nm (slika 46). Vrpca pri $\sim 390 \text{ nm}$ rezultat je $d-d$ prijelaza, a puno intenzivnija vrpca pri 598 nm LMCT prijelaza $\pi(\text{tu}) \rightarrow d(\text{Fe}^{3+})$.¹⁶³ U dijelu spektra pri vrijednostima valne duljine manjim od 300 nm vrlo su intenzivne vrpce koje su posljedica elektronskih prijelaza svojstvenih tetrafenilfosfonijevom ionu. U navedenom području valne duljine trebale bi biti i vrpce koje su posljedica MLCT prijelaza $d(\text{Fe}^{3+}) \rightarrow \pi^*(\text{CN}^-)$.^{99c} Vrpce u vidljivom dijelu spektra otopine $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]$, koje su svojstvene kompleksu $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]^{2-}$, u dobrom su slaganju s onima u UV/Vis spektru otopine navedenog kompleksa priređenog reakcijom akvapentacijanoferata(III) i tiouree (pogl. 4.3.1).



Slika 46. UV/Vis spektar otopine $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]$.

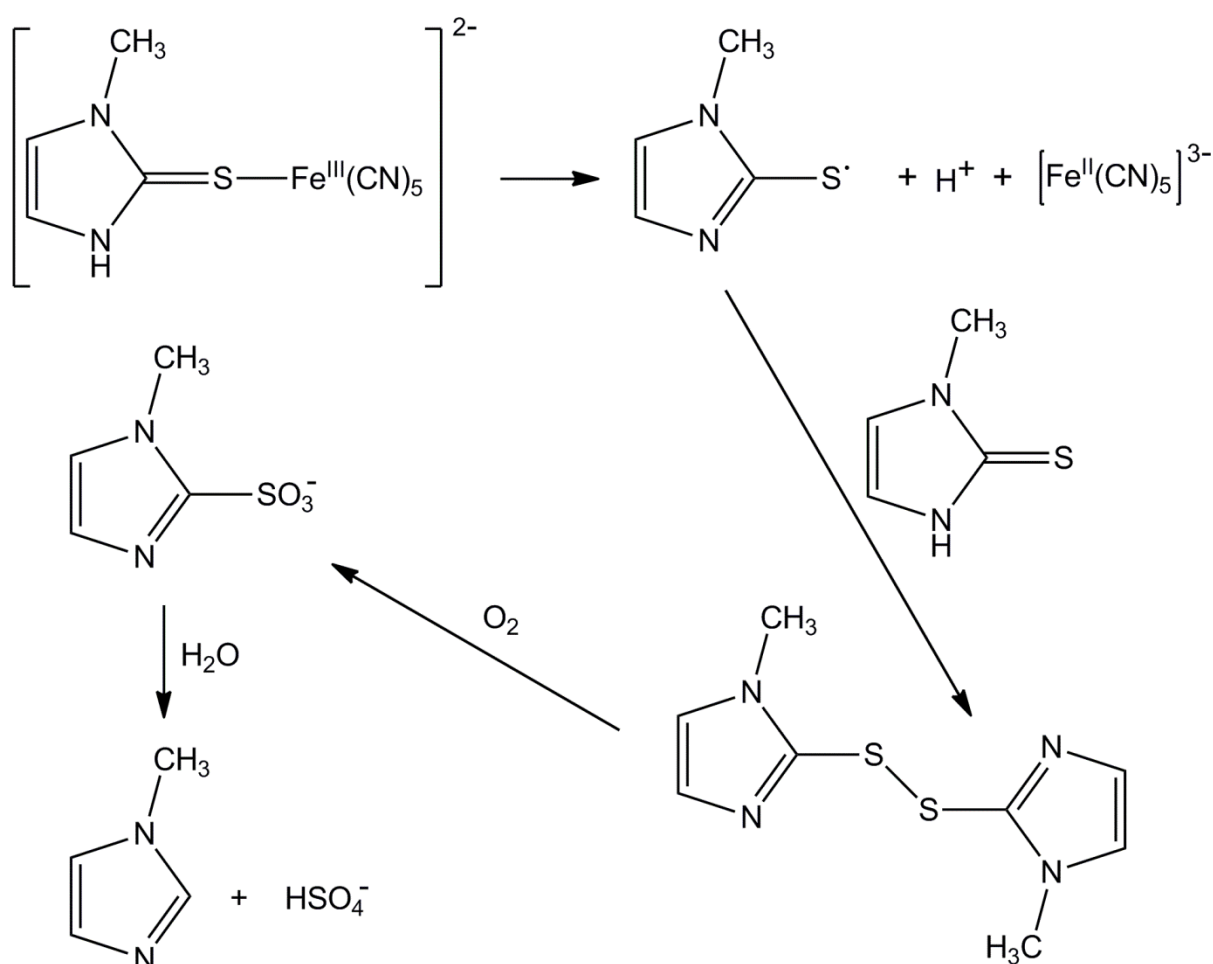
U ^{13}C -NMR spektru otopine priređene otapanjem $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]$ u D_2O uočeni su signali u području 115–140 ppm koji su pripisani tetrafenilfosfonijevom ionu.²²⁹ Signali jezgara atoma ugljika cijanidnih iona i tiouree nisu opaženi radi njihove koordinacije na paramagnetični željezov(III) ion (poglavlje 2.2.4).

4.7. Nastajanje 1-metilimidazola iz 1-metil-4-imidazolin-2-tiona

U nekoliko su navrata prilikom pokušaja izolacije kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{2-}$ u čvrstom stanju dobiveni kristali soli kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimH})]^{2-}$ (poglavlje 3.6). Na primjer, zeleni su kristali tetrafenilfosfonijeve soli kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimH})]^{2-}$ nastali u tamnoplavoj otopini kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{2-}$ koja je bila izložena zraku i ostavljena pri temperaturi od 4°C . Naime, u otopini je kompleksa $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{2-}$ oksidacijskom desulfurizacijom iz 1-metil-4-imidazolin-2-tiona nastao 1-metilimidazol. Pretpostavljeno je da kisik iz zraka ima ulogu oksidansa te da je željezo(III) važno za oksidaciju meimtH. Budući da u UV/Vis spektru vodene otopine meimtH, koja ne sadrži ione

prijelaznih metala, tijekom nekoliko dana pri sobnoj temperaturi nisu opažene značajne promjene, može se isključiti oksidacija meimtH usprkos izloženosti otopine zraku. Da je iz određene količine meimtH nastao odgovarajući disulfid, u UV/Vis spektru otopine bio bi prisutan maksimum pri 300 nm.^{52,53} Poznato je kako je reaktivnost molekulskog kisika, kojeg karakterizira tripletno osnovno elektronsko stanje (dva nesparena elektrona u $2\pi_g$ orbitalama), s organskim molekulama, kojima je svojstveno singletno stanje, pri sobnoj temperaturi ograničena. Redoks-reakcije u kojima sudjeluje kisik često se ne odvijaju ili se odvijaju vrlo sporo zbog kinetičke barijere čak i u slučajevima kada su termodinamički povoljne.^{211,234}

Pretpostavlja se kako je meimtH koordiniran na željezov(III) ion podložniji oksidaciji kisikom te da u prvom koraku mehanizma (koji će biti predmetom daljnjih istraživanja), prikazanog shemom na slici 47, dolazi do homolitičkog kidanja veze Fe–S čime nastaju pentacijanoferat(II) i tiilni radikal meimtH.

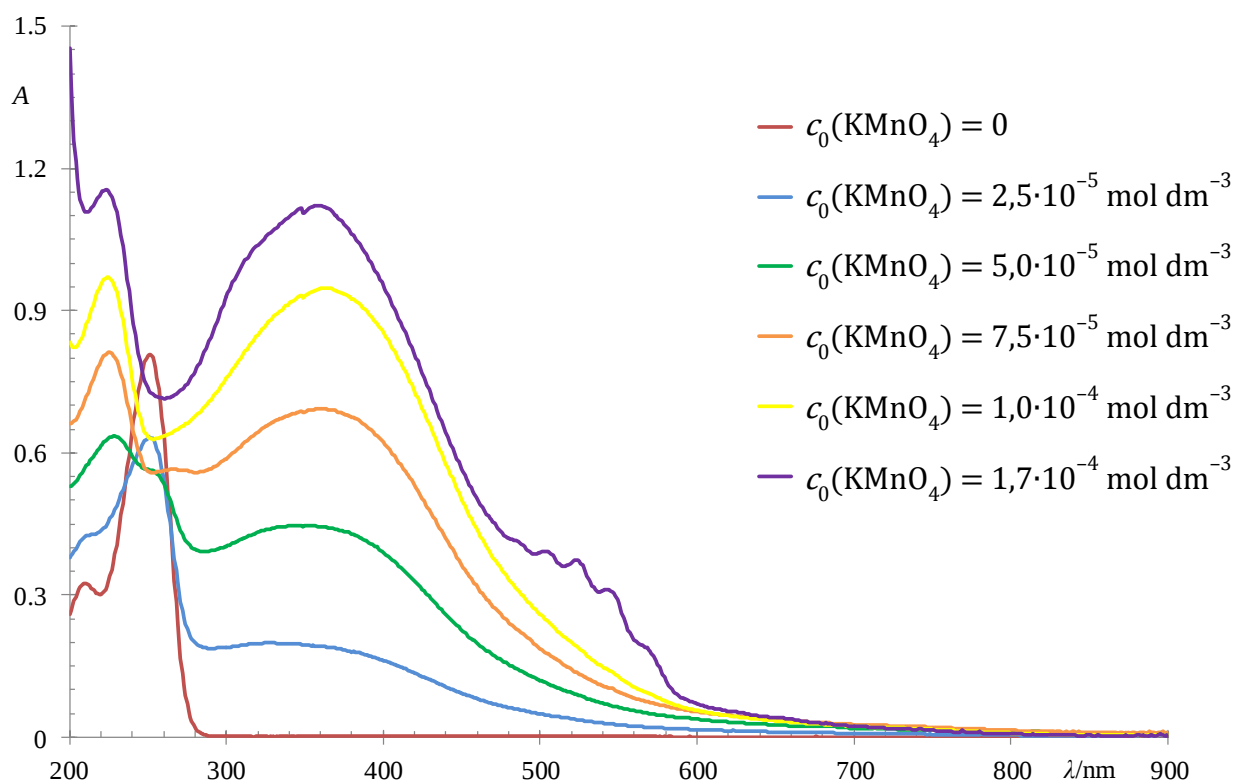


Slika 47. Pojednostavljena shema pretpostavljenog mehanizma kojim iz meimtH nastaje meimH. Pojedini koraci nisu izjednačeni.

U sljedećem koraku tiilni radikal može sa slobodnom molekulom meimtH dati kation odgovarajućeg disulfida. Oksidacijom nastalog disulfida može, kao sljedeći međuprodukt, nastati neki drugi produkt oksidacije meimtH (poput sulfinske ili sulfonske kiseline) koji hidrolizom daje 1-metilimidazol.

Nastajanje $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimH})]^{2-}$ iz $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{2-}$ nije zamijećeno u UV/Vis spektru vodene otopine (u vremenskom intervalu od dva sata) tijekom ravnotežnih i kinetičkih eksperimenata u kojima je koncentracija kompleksa željeza(III) u reakcijskim smjesama bila značajno manja od koncentracije kompleksa u reakcijskim smjesama iz kojih se nastojao izolirati kompleks u čvrstom stanju kada je ona iznosila i do $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$. Budući da su i koncentracija kompleksa i vremenski interval bili značajno veći od onih tijekom kinetičkih mjerenja, u pokušajima se izolacije ne može zanemariti termički raspad pentacijano(meimtH)ferat(III)-kompleksa. Na temelju termičkog raspada akvapentacijanoferata(III) opisanog u poglavlju 2.2.2, pretpostavljeno je kako termičkim raspadom pentacijano(meimtH)ferata(III) nastaje željezov(III) ion za koji je iz literature poznato kako u reakciji s meimtH daje željezov(II) ion i odgovarajući disulfid.²³⁵

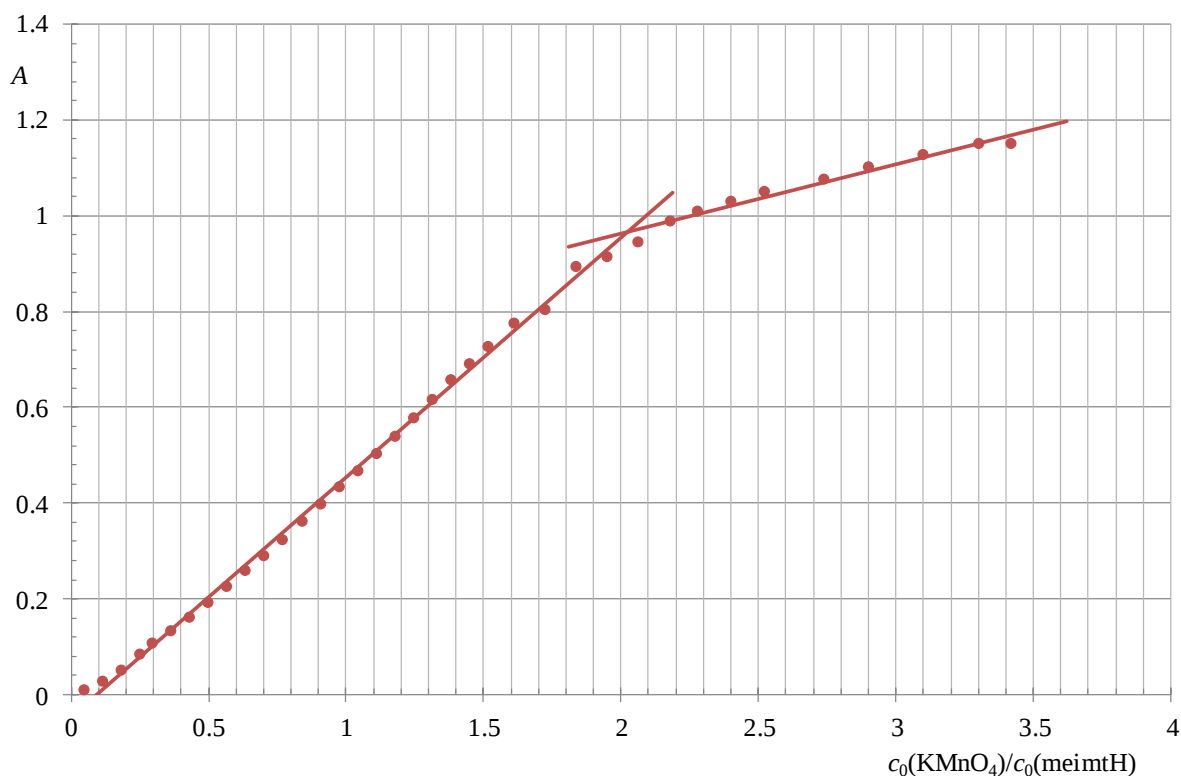
Ispitana je reakcija 1-metil-4-imidazolin-2-tiona i kalijevog permanganata u vodi. Utvrđeno je kako su produkti reakcije ion sulfonske kiseline meimtH i MnO_2 . Nakon dodatka otopine KMnO_4 u otopinu meimtH pri sobnoj temperaturi dolazi do trenutne promjene boje iz ružičaste, koja je svojstvena permanganatnom ionu, u narančastu, koja je svojstvena manganovom(IV) oksidu. Na slici 48 dani su UV/Vis spektri otopine meimtH prije i nakon dodatka različitih količina kalijevog permanganata. U UV/Vis spektru vodene otopine kalijevog permanganata uočava se niz karakterističnih maksimuma u području valne duljine 450–600 nm te maksimumi pri vrijednostima valne duljine manjim od 400 nm.

Slika 48. UV/Vis spektri otopina meimtH i KMnO_4 nakon završetka reakcije.

$$c_0(\text{meimtH}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}, \theta = 25^\circ\text{C}$$

Vodena otopina MnO_2 ima apsorpcijski maksimum pri 360 nm.²³⁶ Iz literature je poznato da je reakcija permanganatnog iona i tiouree u kiselom mediju složena reakcija za koju je predložen mehanizam u kojem je jedan od međuprodukata upravo MnO_2 . Kao konačni produkti te reakcije navode se manganov(II) ion i formamidin-disulfid ($\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{S}_2$).^{237,238} Za redukciju je permanganata i drugim organskim reducensima poput metionina i tioacetamida u vodenoj otopini također utvrđeno nastajanje MnO_2 kao danima stabilnog međuprodukta.²³⁸ Može se istaknuti kako je narančasta boja otopine priređene miješanjem meimtH i KMnO_4 bila postojana tjednima pri sobnoj temperaturi prije nego što je opažen crni talog manganovog(IV) oksida.

Reakcija oksidacije meimtH permanganatnim ionom u vodi je vrlo brza i kvantitativna. Na slici 49 dana je ovisnost apsorpcije otopine, izmjerene nakon završetka reakcije pri 360 nm, o omjeru početnih koncentracija KMnO_4 i meimtH na temelju koje je utvrđeno kako stehiometrijski omjer reaktanata iznosi $n(\text{KMnO}_4):n(\text{meimtH}) = 2:1$.

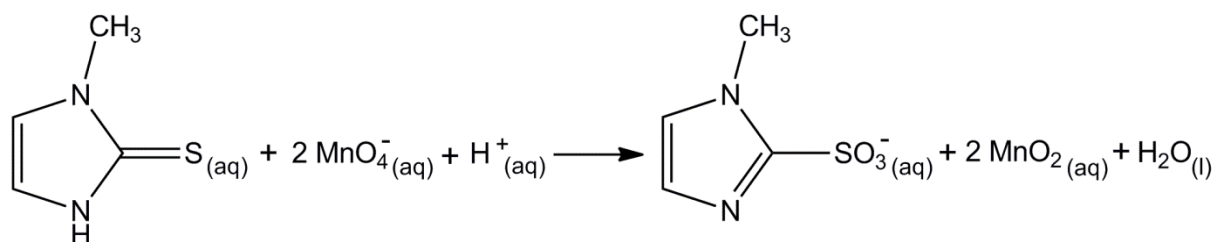


Slika 49. Ovisnost apsorbancije o omjeru početnih koncentracija KMnO_4 i meimtH.

$$c_0(\text{meimtH}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}, \theta = 25^\circ\text{C}, \lambda = 360 \text{ nm}$$

Budući da je reakcija meimtH i KMnO_4 kvantitativna, apsorbancija je na kraju reakcije proporcionalna koncentraciji nastalog MnO_2 u slučajevima kada je KMnO_4 mjerodavni reaktant. U slučajevima kada je KMnO_4 prisutan u suvišku, izmjerena je apsorbancija jednaka zbroju apsorbancije nastalog MnO_2 i apsorbancije suviška KMnO_4 . Iz tog je razloga na slici 49 nagib pravca, dobivenog linearnom regresijom točaka kojima je omjer $c_0(\text{KMnO}_4)/c_0(\text{meimtH})$ veći od 2, veći od nule.

Na temelju je stehiometrijskog omjera reaktanata pretpostavljeno kako je produkt oksidacije meimtH permanganatnim ionom ion odgovarajuće sulfonske kiseline pa se reakcija može prikazati jednadžbom danom na slici 50. Da je produkt oksidacije meimtH odgovarajući disulfid ili sulfinska kiselina, stehiometrijski bi odnos reaktanata bio drugačiji.



Slika 50. Reakcija oksidacije meimtH permanganatnim ionom.

Kako bi se potvrdilo nastajanje iona odgovarajuće sulfonske kiseline oksidacijom meimtH permanganatom, snimljen je ESI spektar masa otopine meimtH i KMnO_4 nakon završetka reakcije koji je dan u prilogu XVIII (pogl. 7). Signal najvećeg intenziteta u dijelu spektra s negativnim vrijednostima m/z , prisutan pri $m/z = -161,2$, pripisan je upravo ionu sulfonske kiseline meimtH (meimtO_3^-).

Na temelju je reakcije 1-metil-4-imidazolin-2-tiona i permanganatnog iona pretpostavljeno kako je ion odgovarajuće sulfonske kiseline (meimtO_3^-) produkt oksidacije meimtH i u slučajevima kada se koriste drugi jaki oksidansi poput kisika. Spoj 1-metilimidazol, kao konačni oksidacijski produkt meimtH, može nastati upravo hidrolizom meimtO_3^- (pogl. 2.1.4). Usto, na temelju usporedbe dobivenih rezultata i literaturnih podataka vezanih uz reakciju tiouree i permanganatnog iona, primjećeno je kako postoji značajna razlika u redukcijskim svojstvima meimtH i tiouree za koju se pretpostavlja da je razlogom nemogućnosti izolacije kristala tetrafenilfosfonijeve soli pentacijano(meimtH)ferata(III). Tada je kristalizaciji prethodila oksidacijska desulfurizacija meimtH. Oksidacija tiouree nije opažena tijekom izolacije kristala tetrafenilfosfonijeve soli pentacijano(tiourea)ferata(III).

§ 5. ZAKLJUČAK

Rezultati istraživanja sadržani u ovom radu doprinijeli su koordinacijskoj kemiji željeza(II/III) i imidazolin-2-tiona. Ispitana je reaktivnost 4-imidazolin-2-tiona (imtH₂) i njegovih biološki aktivnih derivata, 1-metil-4-imidazolin-2-tiona (meimtH) i etil-3-metil-2-sulfanilidenimidazol-1-karboksilata (meimtR), prema akvapentacijanoferatu(II/III) kao strukturnom modelu biološki važnih oktaedarski koordiniranih željezovih iona prisutnih u hemoproteinima. Na temelju svojstava pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(II/III)-kompleksa određen je način koordinacije odabranih imidazolin-2-tiona na željezov ion pentacijanoferata(II/III).

Direktnom izmjenom vode akvapentacijanoferata(II) pojedinim imidazolin-2-tionskim ligandom, koja se odvija D-mehanizmom, nastaje odgovarajući pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(II)-kompleks. Na temelju je UV/Vis i ¹³C-NMR spektara otopine pentacijano(imidazolin-2-tion)ferata(II), kao i utvrđenih kinetičkih parametara zaključeno kako se pojedini imidazolin-2-tion na željezo(II) veže preko atoma sumpora. Dobivena vrijednost konstante brzine disocijacije pentacijano(imidazolin-2-tion)ferata(II) upućuje na izraženu labilnost kompleksa. Na temelju svojstava njihovih kompleksa željeza(II), imidazolin-2-tioni su svrstani u skupinu slabih π -akceptorskih liganada.

Mehanizam je reakcije nastajanja pentacijano(imidazolin-2-tion)ferata(III) iz akvapentacijanoferata(III) i imidazolin-2-tiona složen. Ustanovljeno je kako akvapentacijanoferat(II) djeluje kao katalizator navedene reakcije te, čak i u slučajevima kada je prisutan u razini tragova, mehanizam direktne izmjene čini zanemarivim. Opaženo je da se i reakcija disocijacije pentacijano(imidazolin-2-tion)ferata(III) odvija složenim mehanizmom koji će, uz mehanizam reakcije nastajanja pentacijano(imidazolin-2-tion)ferata(III), biti predmetom daljnjih istraživanja. Pokazano je kako su pentacijano(imidazolin-2-tion)ferati(III) značajno stabilniji i inertniji od analognih kompleksa željeza(II). Na temelju stabilnosti njihovih kompleksa željeza(III), imidazolin-2-tioni su svrstani u skupinu jakih π -donorskih liganada.

Iz etil-3-metil-2-sulfanilidenimidazol-1-karboksilata u vodenoj otopini, nakon hidrolize i dekarboksilacije, nastaje 1-metil-4-imidazolin-2-tion. Određena je konstanta brzine bazne hidrolize slobodnog, ali i koordiniranog meimtR u kompleksima $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{meimtR})]^{3-}$

i $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtR})]^{2-}$. Ustanovljeno je kako se brzina bazne hidrolize meimtR neznatno smanji nakon koordinacije.

Zbog velike labilnosti pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa, u kojem je ligand pojedini imidazolin-2-tion, tj. ciklički derivat tiouree ili sama tiourea, ali i činjenice kako u otopini relativno velike koncentracije pentacijano(ligand)ferata(II) nastaju dinuklearni kompleksi, izolacija soli mononuklearnog pentacijano(ligand)ferata(II) u čvrstom stanju, nije bila moguća. Tek su uz dodatak cinkove soli uspješno izolirani različiti pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksi za koje je na temelju spektroskopske karakterizacije (IR, UV/Vis i ^{57}Fe -Mössbauerova) utvrđeno kako se radi o heterometalnim polinuklearnim spojevima.

Ni izolacija kristala soli mononuklearnih pentacijano(imidazolin-2-tion)ferat(III)-kompleksa nije bila moguća. Naime, utvrđeno je kako oksidacijskom desulfurizacijom meimtH nastaje 1-metilimidazol (meimH). U nekoliko su navrata iz otopina relativno velikih koncentracija akvapentacijanoferata(III) i 1-metil-4-imidazolin-2-tiona, odnosno etil-3-metil-2-sulfanilidenimidazol-1-karboksilata izolirani kristali $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimH})] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ kojima je utvrđena kristalna i molekulska struktura i napravljena karakterizacija (elementna analiza, IR i UV/Vis spektroskopija, ESI spektrometrija masa).

Za razliku od pentacijano(imidazolin-2-tion)ferata(III), kompleks pentacijano(tiourea)ferat(III) je uspješno izoliran u čvrstom stanju kao tetrafenilfosfonijeva sol. Kristalna i molekulska struktura $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)]$ utvrđena difrakcijom rentgenskih zraka na monokristalu jedna je od iznimno rijetkih struktura koje sadrže pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleks te ujedno i prva u kojoj ligand nije koordiniran na željezo(III) preko atoma dušika već preko atoma sumpora. Napravljena je i detaljna karakterizacija kompleksa (elementna i termogravimetrijska analiza, IR, UV/Vis i ^{57}Fe -Mössbauerova spektroskopija, ESI spektrometrija masa). Pentacijano(tiourea)ferat(III) se kao stabilan i inertan mononuklearni kompleks može iskoristiti za pripravu različitih dimetalnih cijano-kompleksa koji su predmetom istraživanja zbog svojih jedinstvenih optičkih i magnetskih svojstava.

§ 6. LITERATURNI IZVORI

1. B. V. Trzhtsinskaya i N. D. Abramova, *Sulfur Reports* **10** (1991) 389–430.
2. G. R. Form, E. S. Raper i T. C. Downie, *Acta Crystallogr., Sect. B* **32** (1976) 345–348.
3. M. M. Stanley i E. B. Astwood, *Endocrinology* **44** (1949) 588–590.
4. H. Eshghi, S. F. Tayyari, Z. Rezvani-Amin i H. Roohi, *Bull. Korean Chem. Soc.* **29** (2008) 51–56.
5. H. Eshghi, Z. Pashandi, G. H. Rounaghi, A. Alipour i A. Shafaie, *Iran. J. Catal.* **4** (2014) 17–23.
6. I. B. Obot, Z. M. Gasem i S. A. Umoren, *Int. J. Electrochem. Sci.* **9** (2014) 2367–2378.
7. H. B. Ouici, O. Benali, Y. Harek, S. S. Al-Deyab, L. Larabi i B. Hammouti, *Int. J. Electrochem. Sci.* **7** (2012) 2304–2319.
8. Y.-C. Pan, Y. Wen, L.-Y. Xue, X.-Y. Guo i H.-F. Yang, *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 3532–3538.
9. O. L. Humenyuk, O. I. Syza, O. M. Krasovs'kyi, *Mater. Sci.* **43** (2007) 91–101.
10. M. G. Hosseini, T. Shahrabi i R. J. Nichols, *Iranian Journal of Science & Technology, Transaction A* **29** (2005) 49–63.
11. F. Isaia, M. C. Aragoni, M. Arca, F. Demartin, F. A. Devillanova, G. Floris, A. Garau, M. B. Hursthouse, V. Lippolis, R. Medda, F. Oppo, M. Pira i G. Verani, *J. Med. Chem.* **51** (2008) 4050–4053.
12. M. Modrić, I. Perković i B. Zorc, *Farmaceutski glasnik* **65** (2009) 347–360.
13. C. Laurence, M. J. El Ghomari i M. Luçon, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1998) 1159–1162.
14. M. S. Chernov'yants, E. V. Khohlov, G. I. Bondarenko i I. V. Burykin, *Spectrochim. Acta, Part A* **81** (2011) 640–644.
15. M. S. Chernov'yants i A. O. Dolinkin, *J. Struct. Chem.* **51** (2010) 1176–1190.
16. P. Mach, Š. Budzák, G. Juhász, M. Medved' i O. Kysel', *J. Mol. Model.* **20** (2014) 1–16.
17. M. S. Chernov'yants, E. V. Khokhlov, E. O. Lykova i A. O. Dolinkin, *J. Anal. Chem.* **62** (2007) 263–265.
18. H.-J. Zhu, Y. Ren, J. Ren i S.-Y. Chu, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **730** (2005) 199–205.
19. A. V. Bogatskii, N. G. Luk'yanenko i T. I. Kirichenko, *Chem. Heterocycl. Comp.* **19** (1983) 577–589.
20. E. S. Raper, A. R. W. Jackson i D. J. Gardiner, *Inorg. Chim. Acta* **84** (1984) L1–L4.
21. E. S. Raper, J. R. Creighton, R. E. Oughtred i I. W. Nowell, *Acta Crystallogr., Sect. B* **39** (1983) 355–360.

22. G. Vampa, S. Benvenuti, F. Severi, L. Malmusi i L. Antolini, *J. Heterocyclic Chem.* **32** (1995) 227–234.
23. O. A. Lodochnikova, A. V. Bodrov, A. F. Saifina, L. E. Nikitina i I. A. Litvinov, *J. Struct. Chem.* **54** (2013) 140–147.
24. G. B. Ansell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1972) 841–843.
25. D. W. Tomlin, D. P. Campbell, P. A. Fleitz i W. W. Adams, *Acta Crystallogr., Section C* **53** (1997) 1153–1154.
26. C. Delage, F. Fauré, J.-M. Léger, C. Raby i M. Goursolle, *C. R. Acad. Sci., Série II* **311** (1990) 781–784.
27. P. J. Wheatley, *Acta Crystallogr.* **6** (1953) 369–377.
28. W. O. Foye i J.-R. Lo, *J. Pharm. Sci.* **61** (1972) 1209–1212.
29. H. Sakurai i S. Takeshima, *Transition Met. Chem.* **2** (1977) 103–106.
30. H. N. Po, Z. Shariff, J. A. Masse, F. Freeman i M. C. Keindl-yu, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **63** (1991) 1–12.
31. P. D. Akrivos, *Coord. Chem. Rev.* **213** (2001) 181–210.
32. D. Bouin-Roubaud, J. Kister, M. Rajzmann i L. Bouscasse, *Can. J. Chem.* **59** (1981) 2883–2890.
33. P. Nuhn, G. Wagner i S. Leistner, *Z. Chem.* **9** (1969) 152–153.
34. C. G. Araya, V. Vargas i R. G. E. Morales, *Spectrosc. Lett.* **38** (2005) 605–616.
35. G. Mille, J. Kister, G. Assef i J. Chouteau, *C. R. Acad. Sc. Paris, Série C* **286** (1978) 477–480.
36. E. S. Raper i P. H. Crackett, *Inorg. Chim. Acta* **50** (1981) 159–165.
37. J. R. Creighton, D. J. Gardiner, A. C. Gorvin, C. Gutteridge, A. R. W. Jackson, E. S. Raper i P. M. A. Sherwood, *Inorg. Chim. Acta* **103** (1985) 195–205.
38. D. N. Sathyanarayana, S. V. Kasmir Raja i R. Shunmugam, *Spectrochim. Acta, Part A* **43** (1987) 501–506.
39. E. S. Raper, P. Carty, J. R. Creighton i A. Miller, *Transition Met. Chem.* **13** (1988) 356–360.
40. N. Biswas, S. Thomas, A. Sarkar, T. Mukherjee i S. Kapoor, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 7091–7100.
41. A. Ouchi, T. Takeuchi i I. Taminaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **43** (1970) 2840–2844.
42. V. Daga, S. K. Hadjikakou, N. Hadjiliadis, M. Kubicki, J. H. Z. dos Santos i I. S. Butler, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002) 1718–1728.
43. I. I. Ozturk, S. K. Hadjikakou, N. Hadjiliadis, N. Kourkoumelis, M. Kubicki, M. Baril, I. S. Butler i J. Balzarini, *Inorg. Chem.* **46** (2007) 8652–8661.
44. F. A. Devillanova i G. Verani, *Aust. J. Chem.* **33** (1980) 279–286.
45. E. Gentric, J. Lauransan, C. Roussel i J. Metzger, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1977) 1015–1019.

46. H. T. Flakus, A. Miros i P. G. Jones, *Spectrochim. Acta, Part A* **58** (2002) 225–237.
47. E. Buncel, A. R. Norris, S. E. Taylor i W. J. Racz, *Can. J. Chem.* **60** (1982) 3033–3038.
48. Z. Popović, D. Matković-Čalogović, Ž. Soldin, G. Pavlović, N. Davidović i D. Vikić-Topić, *Inorg. Chim. Acta* **294** (1999) 35–46.
49. R. Faure, E.-J. Vincent, G. Assef, J. Kister i J. Metzger, *Org. Magn. Resonance* **9** (1977) 688–694.
50. R. S. Balestrero, D. M. Forkey i J. G. Russell, *Magn. Reson. Chem.* **24** (1986) 651–655.
51. R. Gompper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **3** (1964) 560–570.
52. M. Nakamura, N. Shishido i H. Akutsu, *Jpn. J. Infect. Dis.* **57** (2004) S34–S35.
53. A. Taurog, M. L. Dorris i F. S. Guziec, Jr., *Endocrinology* **124** (1989) 30–39.
54. T. S. Lobana i R. Sultana, *J. Chem. Sci* **124** (2012) 1261–1268.
55. S. A. Tirmizi, S. Nadeem, A. Hameed, M. H. S. Wattoo, A. Anwar, Z. A. Ansari i S. Ahmad, *Spectroscopy* **23** (2009) 299–306.
56. E. S. Raper, *Coord. Chem. Rev.* **129** (1994) 91–156.
57. W. E. Lynch, C. W. Padgett, B. Quillian i J. Haddock, *Acta Crystallogr., Sect. C* **71** (2015) 298–300.
58. F. Isaia, M. C. Aragoni, M. Arca, A. Bettoschi, C. Caltagirone, C. Castellano, F. Demartin, V. Lippolis, T. Pivetta i E. Valletta, *Dalton Trans.* **44** (2015) 9805–9814.
59. F. Isaia, M. C. Aragoni, M. Arca, C. Caltagirone, A. Garau, P. G. Jones, V. Lippolis i R. Montis, *CrystEngComm* **16** (2014) 3613–3623.
60. F. Isaia, M. C. Aragoni, M. Arca, C. Caltagirone, C. Castellano, F. Demartin, A. Garau, V. Lippolis i A. Pintus, *Dalton Trans.* **40** (2011) 4505–4513.
61. K. Fujisawa, T. Kakizaki, Y. Miyashita i K. Okamoto, *Inorg. Chim. Acta* **361** (2008) 1134–1141.
62. T. S. Lobana, R. Sultana, R. J. Butcher, J. P. Jasinski i T. Akitsu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **640** (2014) 1688–1695.
63. T. S. Lobana, R. Sultana, G. Hundal i A. Castineiras, *Polyhedron* **28** (2009) 1573–1577.
64. T. S. Lobana, R. Sharma, R. Sharma i R. J. Butcher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **634** (2008) 1785–1790.
65. R. Sultana, T. S. Lobana, R. Sharma, A. Castineiras, T. Akitsu, K. Yahagi i Y. Aritake, *Inorg. Chim. Acta* **363** (2010) 3432–3441.
66. B. A. Al-Maythalony, M. Monim-ul-Mehboob, M. Altaf, M. I. M. Wazeer, A. A. Isab, S. Altuwaijri, A. Ahmed, V. Dhuna, G. Bahtia, K. Dhuna i S. Singh Kamboj, *Spectrochim. Acta, Part A* **115** (2013) 641–647.
67. H. R. Kim, I. G. Jung, K. Yoo, K. Jang, E. S. Lee, J. Yun i S. U. Son, *Chem. Commun.* **46** (2010) 758–760.

68. N. A. Sanina, T. N. Rudneva, S. M. Aldoshin, G. V. Shilov, D. V. Kortchagin, Y. M. Shulga, V. M. Martynenko i N. S. Ovanesyan, *Inorg. Chim. Acta* **359** (2006) 570–576.
69. N. A. Sanina, S. M. Aldoshin, T. N. Rudneva, N. I. Golovina, G. V. Shilov, Y. M. Shulga, N. S. Ovanesyan, V. N. Ikorskiy i V. I. Ovcharenko, *J. Mol. Struct.* **752** (2005) 110–114.
70. Y. Matsunaga, K. Fujisawa, N. Amir, Y. Miyashita i K. Okamoto, *J. Coord. Chem.* **58** (2005) 1047–1061.
71. N. A. Bell, W. Clegg, S. J. Coles, C. P. Constable, R. W. Harrington, M. B. Hursthouse, M. E. Light, E. S. Raper, S. Sammon i M. R. Walker, *Inorg. Chim. Acta* **357** (2004) 2091–2099.
72. N. A. Bell, T. N. Branston, W. Clegg, J. R. Creighton, L. Cucurull-Sánchez, M. R. J. Elsegood i E. S. Raper, *Inorg. Chim. Acta* **303** (2000) 220–227.
73. Z. Popović, Ž. Soldin, D. Matković-Čalogović, G. Pavlović, M. Rajić i G. Giester, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002) 171–180.
74. G. Pavlović, Z. Popović, Ž. Soldin i D. Matković-Čalogović, *Acta Crystallogr., Sect. C* **56** (2000) 801–803.
75. J. S. Casas, E. G. Martínez, A. Sánchez, A. Sánchez González, J. Sordo, U. Casellato i R. Graziani, *Inorg. Chim. Acta* **241** (1996) 117–123.
76. S. Ghosh, S. E. Kabir, S. Pervin, A. K. Raha, G. M. Golzar Hossain, D. T. Haworth, S. V. Lindeman, D. W. Bennett, T. A. Siddiquee, L. Salassa i H. W. Roesky, *Dalton Trans.* (2009) 3510–3518.
77. J. Jolley, W. I. Cross, R. G. Pritchard, C. A. McAuliffe i K. B. Nolan, *Inorg. Chim. Acta* **315** (2001) 36–43.
78. M. Wermeille, M. Geoffroy, S. Misra, P. Arrizabalaga i G. Bernardinelli, *Radiat. Phys. Chem* **49** (1997) 347–356.
79. F. Bigoli, P. Deplano, F. A. Devillanova, V. Lippolis, M. L. Mercuri, M. A. Pellinghelli i E. F. Trogu, *Inorg. Chim. Acta* **267** (1998) 115–121.
80. E. S. Raper, J. R. Creighton, N. A. Bell, W. Clegg i L. Cucurull-Sánchez, *Inorg. Chim. Acta* **277** (1998) 14–20.
81. E. S. Raper i I. W. Nowell, *Inorg. Chim. Acta* **43** (1980) 165–172.
82. J. D. E. T. Wilton-Ely, S. J. Honarkhah, M. Wang, D. A. Tocher i A. M. Z. Slawin, *Dalton Trans.* (2005) 1930–1939.
83. A. Cingolani, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B. W. Skelton i A. H. White, *Inorg. Chem.* **41** (2002) 1151–1161.
84. W.-G. Jia, Y.-B. Huang, Y.-J. Lin i G.-X. Jin, *Dalton Trans.* (2008) 5612–5620.
85. A. Beheshti, N. R. Brooks, W. Clegg i R. Hyvadi, *Acta Crystallogr.* **E61** (2005) m1383–m1385.
86. D. A. Cooper, S. J. Rettig, A. Storr i J. Trotter, *Can. J. Chem.* **64** (1986) 1643–1651.

87. A.-Q. Jia, Q. Ma, Q. Chen, H.-T. Shi, W.-H. Leung i Q.-F. Zhang, *J. Organomet. Chem.* **705** (2012) 34–38.
88. J. Jin, H.-W. Shin, J. H. Park, J. H. Park, E. Kim, T. K. Ahn, D. H. Ryu i S. U. Son, *Organometallics* **32** (2013) 3954–3959.
89. L. B. Kumbhare, U. Singh, B. G. Singh, A. Wadawale, G. Kedarnath, S. S. Zade, K. I. Priyadarsini i V. K. Jain, *Inorg. Chim. Acta* **374** (2011) 69–78.
90. G. Cardone, G. Carotenuto, P. Conte i G. Alonzo, *Luminescence* **26** (2011) 506–509.
91. N. M. Urquiza, S. G. Manca, M. A. Moyano, R. A. Dellmans, L. Lezama, T. Rojo, L. G. Naso, P. A. M. Williams i E. G. Ferrer, *Biometals* **23** (2010) 255–264.
92. M. Z. Wiśniewski, W. J. Surga i B. Lenarcik, *Transition Met. Chem.* **15** (1990) 63–65.
93. P. Karagiannidis, P. Aslanidis, S. Kokkou i C. J. Cheer, *Inorg. Chim. Acta* **172** (1990) 247–251.
94. E. S. Raper, M. E. O'Neill i J. A. Daniels, *Inorg. Chim. Acta* **41** (1980) 201–205.
95. E. S. Raper, *Coord. Chem. Rev.* **153** (1996) 199–255.
96. E. S. Raper, A. Miller, T. Glowiak i M. Kubiak, *Transition Met. Chem.*, **14** (1989) 319–320.
97. K. R. Dunbar i R. A. Heintz, *Chemistry of Transition Metal Cyanide Compounds: Modern Perspectives*, u *Progress in Inorganic Chemistry* K. D. Karlin (ur.), Vol. 45, John Wiley and Sons, Hoboken, 1997, str. 285–293.
98. M. E. Sosa-Torres i P. M. H. Kroneck, *Interaction of Cyanide with Enzymes Containing Vanadium, Manganese, Non-Heme Iron, and Zinc*, u *Metal Ions in Life Science* A. Sigel, H. Sigel i R. K. O. Sigel (ur.), Vol. 6, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2009, str. 364–365.
99. A. G. Sharpe, *The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals*, Academic Press Inc., London, 1976, a) str. 17–18.; b) 2–5.; c) 99–158.
100. C. D. Ene, A. Lungu, C. Mihailciuc, M. Hillebrand, C. Ruiz-Pérez i M. Andruh, *Polyhedron* **31** (2012) 539–547.
101. H. Tchouka, A. Meetsma i W. R. Browne, *Inorg. Chem.* **49** (2010) 10557–10570.
102. Z. Yu, T. Kuroda-Sowa, A. Okamoto, A. Nabei, T. Okubo i M. Maekawa, *Science and Technology* **25** (2013) 11–19.
103. T. Hanusa, *Cyanide Complexes of the Transition Metals*, u *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* R. B. King (ur.), John Wiley and Sons, 2006, str. 1–11.
104. C. E. Housecroft i A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Paerson Education Limited, Harlow, 2008, str. 637–669.
105. G. Stochel, R. van Eldik, E. Hejmo i Z. Stasicka, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 2767–2770.
106. G. Brauer, *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, Academic Press, New York, 1965, str. 1511–1512.

107. R. A. Marusak, K. Doan i S. D. Cummings, *Integrated Approach to Coordination Chemistry: An Inorganic Laboratory Guide*, Wiley Interscience, Hoboken, 2007, str. 89.
108. H. E. Toma, A. A. Batista i H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 7509–7515.
109. H. E. Toma i J. M. Malin, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 1772–1774.
110. I. Maciejowska, R. van Eldik, G. Stochel i Z. Stasicka, *Inorg. Chem.* **36** (1997) 5409–5412.
111. H. E. Toma, *Inorg. Chim. Acta* **15** (1975) 205–211.
112. J. M. Malin i R. C. Koch, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 752–754.
113. D. H. Macartney, *Rev. Inorg. Chem.* **9** (1988) 101–151.
114. D. H. Macartney i A. McAuley, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 748–751.
115. G. Emschwiller i C. K. Jørgensen, *Chem. Phys. Lett.* **5** (1970) 561–563.
116. A. R. Garafalo i G. Davies, *Inorg. Chem.* **15** (1976) 1787–1790.
117. A. D. James i R. S. Murray, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1976) 1182–1186.
118. R. Juretić, D. Pavlović i S. Ašperger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1979) 2029–2032.
119. J. A. Olabe i H. O. Zerga, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 4156–4158.
120. S.-I. Ohno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **40** (1967) 1765–1769.
121. M. Guček, R. Susić i B. Pihlar, *Chemosphere* **39** (1999) 2467–2478.
122. J. B. Luiz, G. J. Leigh i F. S. Nunes, *Polyhedron* **21** (2002) 2137–2142.
123. F. Roncaroli, J. A. Olabe i R. van Eldik, *Inorg. Chem.* **41** (2002) 5417–5425.
124. E. H. S. Sousa, L. A. Basso, D. S. Santos, I. C. N. Diógenes, E. Longhinotti, L. G. de França Lopes i Í. de Sousa Moreira, *J. Biol. Inorg. Chem.* **17** (2012) 275–283.
125. J. H. Espenson i S. G. Wolenuk, Jr., *Inorg. Chem.* **11** (1972) 2034–2041.
126. R. Gale, A. J. McCaffery i C. K. Jørgensen, *Chem. Phys. Lett.* **15** (1972) 512–513.
127. M. E. Pena, J. R. Leis i G. Stedman, *Transition Met. Chem.* **17** (1992) 123–126.
128. S. E. Ronco i P. J. Aymonino, *Transition Met. Chem.* **12** (1987) 174–178.
129. D. V. Parwate i A. N. Garg, *Polyhedron* **5** (1986) 999–1005.
130. R. B. Lanjewar, S. Kawata, S. Kitagawa i M. Katada, *J. Therm. Anal.* **50** (1997) 375–391.
131. R. B. Lanjewar, S. Kawata, T. Nawa, S. Kitagawa, A. N. Garg i M. Katada, *Thermochim. Acta* **287** (1996) 111–129.
132. H. E. Toma, J. M. Martins i E. Giesbrecht, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1978) 1610–1617.
133. H. E. Toma i J. M. Malin, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 1039–1045.
134. N. G. del V. Moreno, N. E. Katz, J. A. Olabe i P. J. Aymonino, *Inorg. Chim. Acta* **35** (1979) 183–188.
135. S. da S. S. Borges, A. L. Coelho, I. S. Moreira, M. A. B. de Araújo, *Polyhedron* **13** (1994) 1015–1022.
136. H. E. Toma, J. M. Malin i E. Giesbrecht, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 2084–2089.

137. H. Inoue, M. Sasagawa, E. Fluck i T. Shirai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **56** (1983) 3434–3440.
138. F. Felix i A. Ludi, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 1782–1784.
139. P. A. M. Williams i P. J. Aymonino, *Inorg. Chim. Acta* **113** (1986) 37–41.
140. E. H. Cutín, N. E. Katz, P. A. M. Williams i P. J. Aymonino, *Transition Met. Chem.* **16** (1991) 155–159.
141. H. E. Toma i N. Y. Murakami Iha, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 3573–3575.
142. N. Y. Murakami Iha i J. F. de Lima, *Inorg. Chem.* **30** (1991) 4576–4579.
143. A. R. Parise, O. E. Piro, E. E. Castellano i J. A. Olabe, *Inorg. Chim. Acta* **319** (2001) 199–202.
144. J. Jiang, A. Acunzo i S. A. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 12109–12110.
145. D. B. Soria, O. E. Piro, E. L. Varetti i P. J. Aymonino, *J. Chem. Crystallogr.* **31** (2001) 471–477.
146. S. Jagner, E. Ljungström i A. Tullberg, *Acta Crystallogr., Sect. B* **36** (1980) 2213–2217.
147. F. Bottomley i P. S. White, *Acta Crystallogr., Sect. B* **35** (1979) 2193–2195.
148. D. B. Soria, J. I. Amalvy, O. E. Piro, E. E. Castellano i P. J. Aymonino, *J. Chem. Crystallogr.* **26** (1996) 325–330.
149. D. B. Soria, O. E. Piro, E. E. Castellano i P. J. Aymonino, *J. Chem. Crystallogr.* **29** (1999) 75–80.
150. A. Navaza i O. Piro, *J. Solid State Chem.* **120** (1995) 1–6.
151. M. E. Chacón Villalba, J. A. Güida, O. E. Piro, E. E. Castellano i P. J. Aymonino, *J. Chem. Crystallogr.* **31** (2001) 155–166.
152. P. A. W. Dean, K. Fisher, D. Craig, M. Jennings, O. Ohene-Fianko, M. Scudder, G. Willett i I. Dance, *Dalton Trans.* (2003) 1520–1528.
153. G. M. Chiarella, D. Y. Melgarejo i S. A. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 1416–1417.
154. B. J. Coe, J. L. Harries, M. Helliwell, L. A. Jones, I. Asselberghs, K. Clays, B. S. Brunshwig, J. A. Harris, J. Garin i J. Orduna, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 12192–12204.
155. B. J. Coe, S. P. Foxon, E. C. Harper, J. Raftery, R. Shaw, C. A. Swanson, I. Asselberghs, K. Clays, B. S. Brunshwing i A. G. Fitch, *Inorg. Chem.* **48** (2009) 1370–1379.
156. A. Tullberg i N.-G. Vannerberg, *Acta Chem. Scand. A* **28** (1974) 340–346.
157. C. D. Ene, S. Nastase, C. Maxim, A. M. Madalan, F. Tuna i M. Andruh, *Inorg. Chim. Acta* **363** (2010) 4247–4252.
158. H. Tchouka, A. Meetsma, G. Molnár, L. Rechignat, W. R. Browne, *J. Mol. Struct.* **999** (2011) 39–48.
159. G.-L. Li, Z.-H. Ni, W.-Q. Cheng, B.-X. Miao i L.-F. Zhang, *Inorg. Chem. Commun.* **31** (2013) 58–61.
160. H. B. Gray i N. A. Beach, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 2922–2927.
161. P. T. Manoharan i H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 3340–3348.

162. J. B. Luiz, F. M. de Andrade, E. L. de Sá, G. R. Friedermann, A. S. Mangrich, J. E. Barclay, D. J. Evans, T. Hasegawa i F. S. Nunes, *J. Braz. Chem. Soc.* **15** (2004) 10–15.
163. H. E. Toma i M. S. Takasugi, *Polyhedron* **1** (1982) 429–436.
164. R. Gale i A. J. McCaffery, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1973) 1344–1351.
165. A. D. James, R. S. Murray i W. C. E. Higginson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1974) 1273–1278.
166. C. R. Johnson, W. W. Henderson i R. E. Shepherd, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 2754–2763.
167. J. Kulys, L. Tetianec i A. Ziemys, *J. Inorg. Biochem.* **100** (2006) 1614–1622.
168. G. Stochel i R. van Eldik, *Inorg. Chim. Acta* **174** (1990) 217–221.
169. G. Stochel i R. van Eldik, *Inorg. Chim. Acta* **190** (1991) 55–59.
170. E. M. Sabo, R. E. Shepherd, M. S. Rau i M. G. Elliott, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 2897–2907.
171. H. Inoue, S. Osone i E. Fluck, *Z. Naturforsch.* **56 b** (2001) 9–12.
172. A. R. Butler, C. Glidewell, A. R. Hyde i J. McGinnis, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 2931–2934.
173. A. Loewenstein, M. Shporer i G. Navon, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 2855–2856.
174. D. G. Davis i R. J. Kurland, *J. Chem. Phys.* **46** (1967) 388–390.
175. U. Himmelreich i P. W. Kuchel, *Eur. J. Biochem.* **246** (1997) 638–645.
176. H. E. Toma, J. A. Vanin i J. H. Malin, *Inorg. Chim. Acta* **33** (1979) L157–L159.
177. D. B. Soria i P. J. Aymonino, *Spectrochim. Acta, Part A* **55** (1999) 1243–1253.
178. J. E. Figard, J. V. Paukstelis, E. F. Byrne i J. D. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 8417–8425.
179. J. M. Malin, C. F. Schmidt i H. E. Toma, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 2924–2928.
180. B. A. Narayanan i P. T. Manoharan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **40** (1978) 1993–1996.
181. N. N. Greenwood i T. C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall, London 1971, str. 169–187.
182. C. P. Monaghan i J. C. Fanning, *J. Phys. Chem.* **82** (1978) 1045–1051.
183. A. L. Coelho, I. S. Moreira, J. H. de Araujo i M. A. B. de Araujo, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.* **136** (1989) 299–309.
184. H. E. Toma, E. Giesbrecht, J. M. Malin i E. Fluck, *Inorg. Chim. Acta* **14** (1975) 11–15.
185. A. S. Brar i S. K. Mazumdar, *Solid State Commun.* **45** (1983) 981–983.
186. C. R. Johnson, C. M. Jones, S. A. Asher i J. E. Abola, *Inorg. Chem.* **30** (1991) 2120–2129.
187. E. H. S. Sousa, D. L. Pontes, I. C. N. Diógenes, L. G. F. Lopes, J. S. Oliveira, L. A. Basso, D. S. Santos i Í. S. Moreira, *J. Inorg. Biochem.* **99** (2005) 368–375.
188. L. C. G. Vasconcellos, K. S. M. Ferreira, L. M. A. Plicas, A. A. Batista, I. de Sousa Moreira, E. Tfouni i D. W. Franco, *Inorg. Chim. Acta* **214** (1993) 23–28.
189. G. Stochel, *Coord. Chem. Rev.* **114** (1992) 269–295.

190. B. Sieklucka, *Prog. React. Kinet. Mech.* **24** (1999) 165–221.
191. L. M. Baraldo, P. Forlano, A. R. Parise, L. D. Slep i J. A. Olabe, *Coord. Chem. Rev.* **219–221** (2001) 881–921.
192. C. Chen, M. Wu, A. Yeh i T. Y. R. Tsai, *Inorg. Chim. Acta* **267** (1998) 81–86.
193. D. H. Macartney i L. J. Warrack, *Can. J. Chem.* **67** (1989) 1774–1779.
194. H. E. Toma i J. M. Malin, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 2080–2083.
195. D. A. Foucher, D. H. Macartney, L. J. Warrack i J. P. Wilson, *Inorg. Chem.* **32** (1993) 3425–3432.
196. Y. Baran i A. Ülgen, *Int. J. Chem. Kinet.* **30** (1998) 415–418.
197. D. H. Macartney i A. McAuley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* (1981) 1780–1787.
198. M. I. Finston i H. G. Drickamer, *J. Phys. Chem.* **85** (1981) 50–55.
199. M. J. Blandamer, J. Burgess, K. W. Morcom i R. Sherry, *Transition Met. Chem.* **8** (1983) 354–360.
200. T. R. Sullivan, D. R. Stranks, J. Burgess i R. I. Haines, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1977) 1460–1466.
201. J. A. Olabe, *Adv. Inorg. Chem.* **55** (2004) 61–126.
202. G. Stochel i R. van Eldik, *Inorg. Chim. Acta* **155** (1989) 95–99.
203. Oxford Diffraction, CrysAlis CCD and CrysAlis RED, Version 171.32.24, 2008.
204. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **64** (2008) 112–122.
205. A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **36** (2003) 7–13.
206. M. Nardelli, *J. Appl. Crystallogr.* **28** (1995) 659.
207. L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **30** (1997) 565.
208. P. R. Edgington, P. McCabe, C. F. Macrae, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler i J. Van De Streek, *J. Appl. Crystallogr.* **39** (2006) 453–457.
209. C. Mongay i V. Cerda, *Annali di Chimica* **64** (1974) 409–412.
210. D. D. Perrin i B. Dempsey, *Buffers for pH and Metal Ion Control*, Chapman and Hall, London, 1974, str. 155.
211. M. S. Bharara i D. A. Atwood, *Oxygen: Inorganic Chemistry*, u *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* R. B. King (ur.), John Wiley and Sons, 2008, str. 3–4.
212. X. Roy, L. K. Thompson, N. Coombs i M. J. MacLachlan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 511–514.
213. G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, John Wiley and Sons, Chichester, 2001, str. 309–313.
214. K. P. Birin, D. S. Dunin, V. Y. Kotov i Y. V. Nelyubina, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **61** (2012) 343–350.

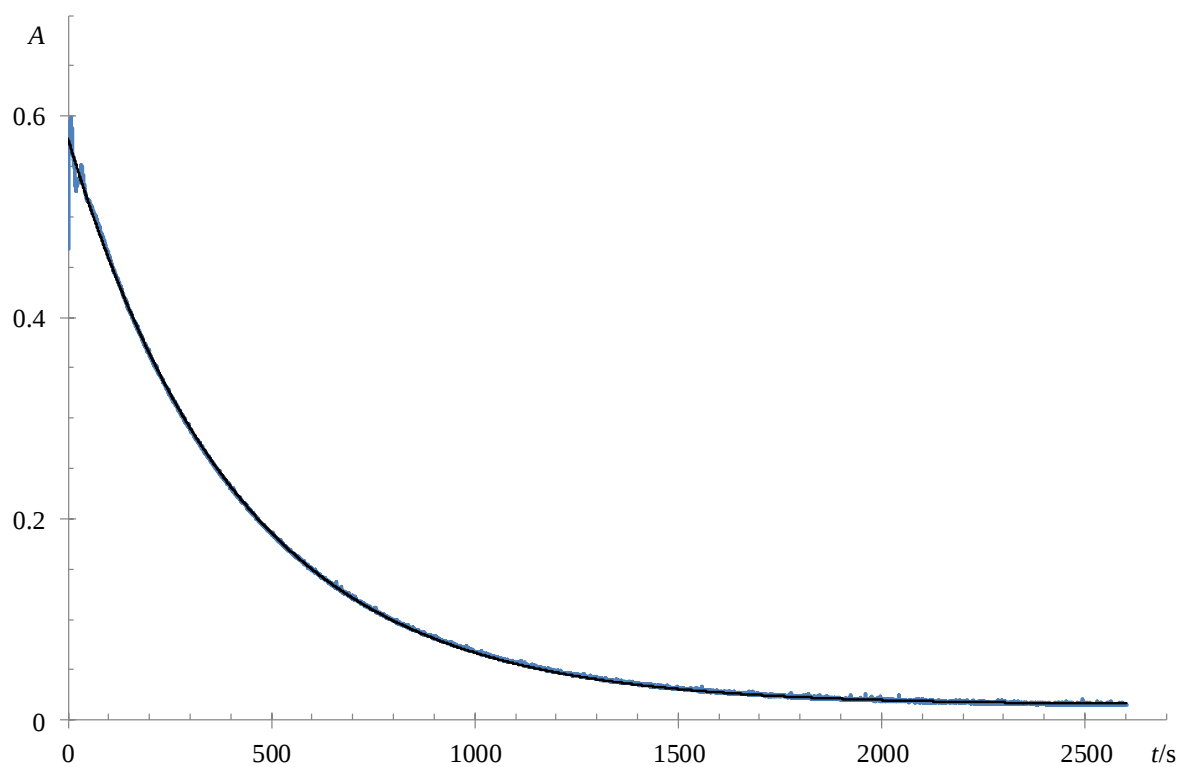
215. P. Zuman i Z. Fijalek, *Anal. Lett.* **23** (1990) 1201–1212.
216. F. G. Helfferich, *Kinetics of Multistep Reactions*, u *Comprehensive Chemical Kinetics*, Elsevier, Amsterdam, 2004, str. 87–93.
217. A. E. Mucientes i M. A. de la Peña, *J. Chem. Educ.* **83** (2006) 1643–1644.
218. F. S. Nunes, L. da Silva Bonifácio, K. Araki i H. E. Toma, *Inorg. Chem.* **45** (2006) 94–101.
219. B. J. Hales, *Electron Paramagnetic Resonance (EPR) Spectroscopy*, u *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* R. B. King (ur.), John Wiley and Sons, 2008, str. 8–9.
220. N. D. Lis de Katz i N. E. Katz, *Monatshefte für Chemie* **113** (1982) 745–750.
221. C. A. Chugh i D. Bharti, *Open Journal of Synthesis Theory and Applications* **1** (2012) 23–30.
222. M. Suzuki i A. Uehara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57** (1984) 3134–3138.
223. J. M. Alía, H. G. M. Edwards i M. D. Stoev, *Spectrochim. Acta, Part A* **55** (1999) 2423–2435.
224. J. M. Alía, H. G. M. Edwards i F. J. García-Navarro, *J. Mol. Struct.* **508** (1999) 51–58.
225. G. M. S. El-Bahy, B. A. El-Sayed i A. A. Shabana, *Vibrational Spectrosc.* **31** (2003) 101–107.
226. P. Cao, J. Yao, B. Ren, R. Gu i Z. Tian, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 10150–10156.
227. V. Jassal, U. Shanker, B. S. Kaith i S. Shankar, *RSC Adv.* **5** (2015) 26141–26149.
228. W. Henderson, J. S. McIndoe, *Mass Spectrometry of Inorganic, Coordination and Organometallic Compounds*, John Wiley and Sons, Chichester, 2005, str. 134–136.
229. <http://sdfs.db.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 20. rujna 2015.)
230. G. S. Kürkçüoğlu, O. Z. Yeşilel, I. Kavlak i O. Büyükgüngör, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **19** (2009) 539–548.
231. C. M. Jones, C. R. Johnson, S. A. Asher i R. E. Shepherd, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3772–3780.
232. W. R. Fearon, *Analyst* **71** (1946) 562–566.
233. S. Sahu, P. R. Sahoo, S. Patel i B. K. Mishra, *J. Sulfur Chem.* **32** (2011) 171–197.
234. I. Fábíán i V. Csordás, *Metal Ion Catalyzed Autoxidation Reactions: Kinetics and Mechanisms*, u *Advances in Inorganic Chemistry, Vol. 54: Inorganic Reaction Mechanisms* R. van Eldik i C. D. Hubbard (ur.), Academic Press, San Diego, 2003, str. 395–400.
235. C. Dong, Y. Zhang, L. Guo i Q. M. Li, *J. Anal. Chem.* **65** (2010) 707–712.
236. C. N. Butterfield, A. V. Soldatova, S.-W. Lee, T. G. Spiro i B. M. Tebo, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **110** (2013) 11731–11735.
237. S. A. Khan, P. Kumar, K. Saleem i Z. Khan, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **302** (2007) 102–106.
238. S. A. Al-Thabaiti, F. M. Al-Nowaiser, A. Y. Obaid, A. O. Al-Youbi i Z. Khan, *Colloid Polym. Sci.* **285** (2007) 1479–1485.

§ 7. DODATAK

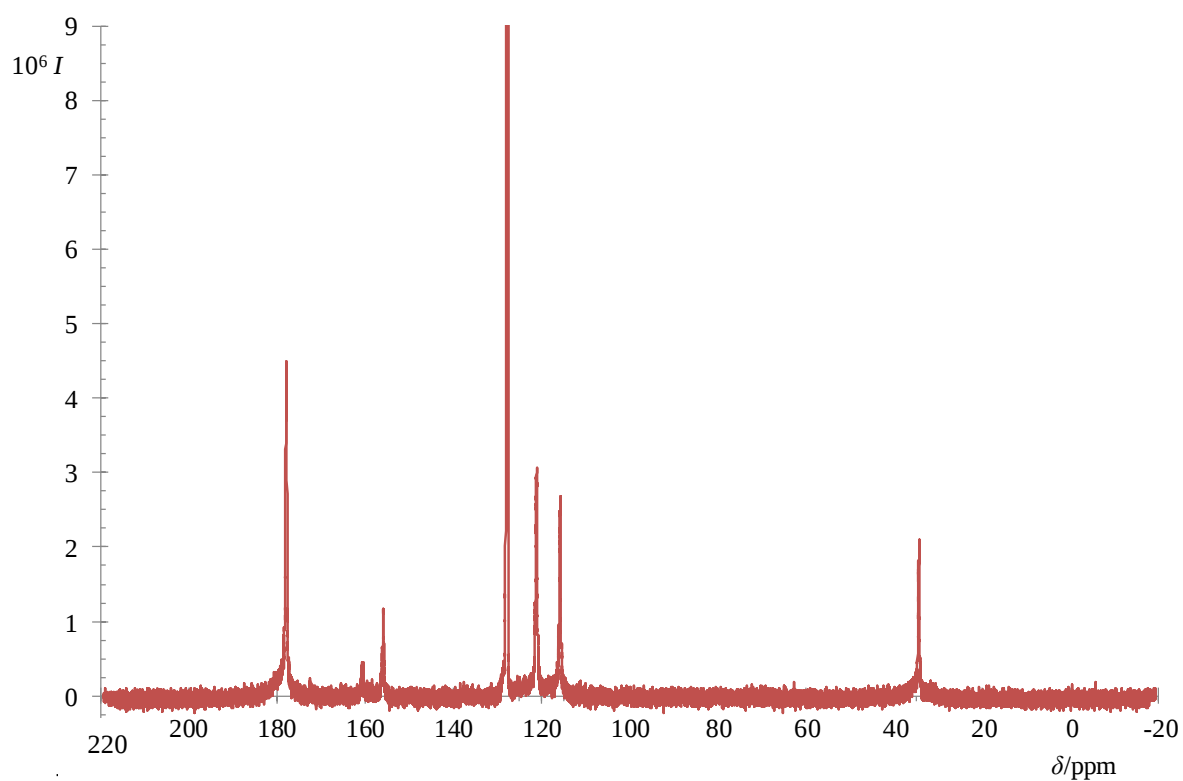
U prilogima I, III, IV, V, VI, VIII, IX, X i XI plavom bojom je označena krivulja koju čine eksperimentalno dobivene točke, a crnom bojom regresijska krivulja.

Prilog I. Ovisnost apsorbancije o vremenu za baznu hidrolizu meimtR.

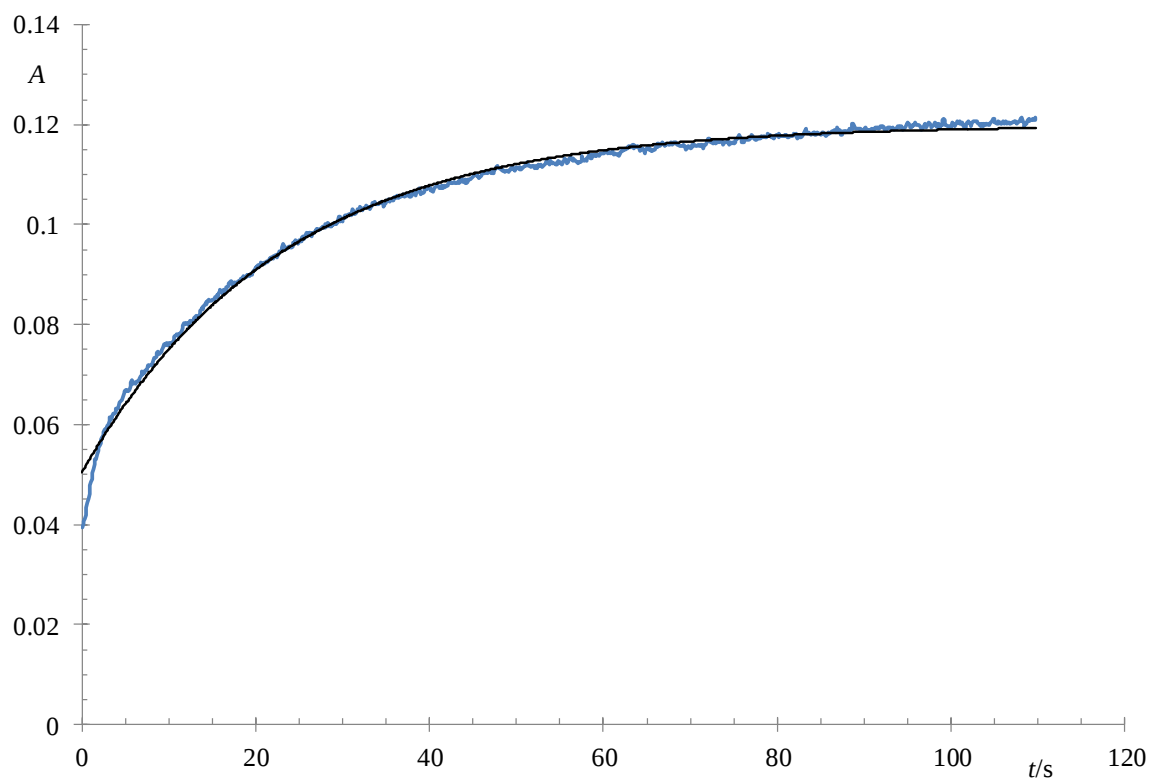
$$c_0(\text{meimtR}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}, c(\text{OH}^-) = 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}, I = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}, \theta = 25,1^\circ\text{C}, \\ \lambda = 291 \text{ nm}$$



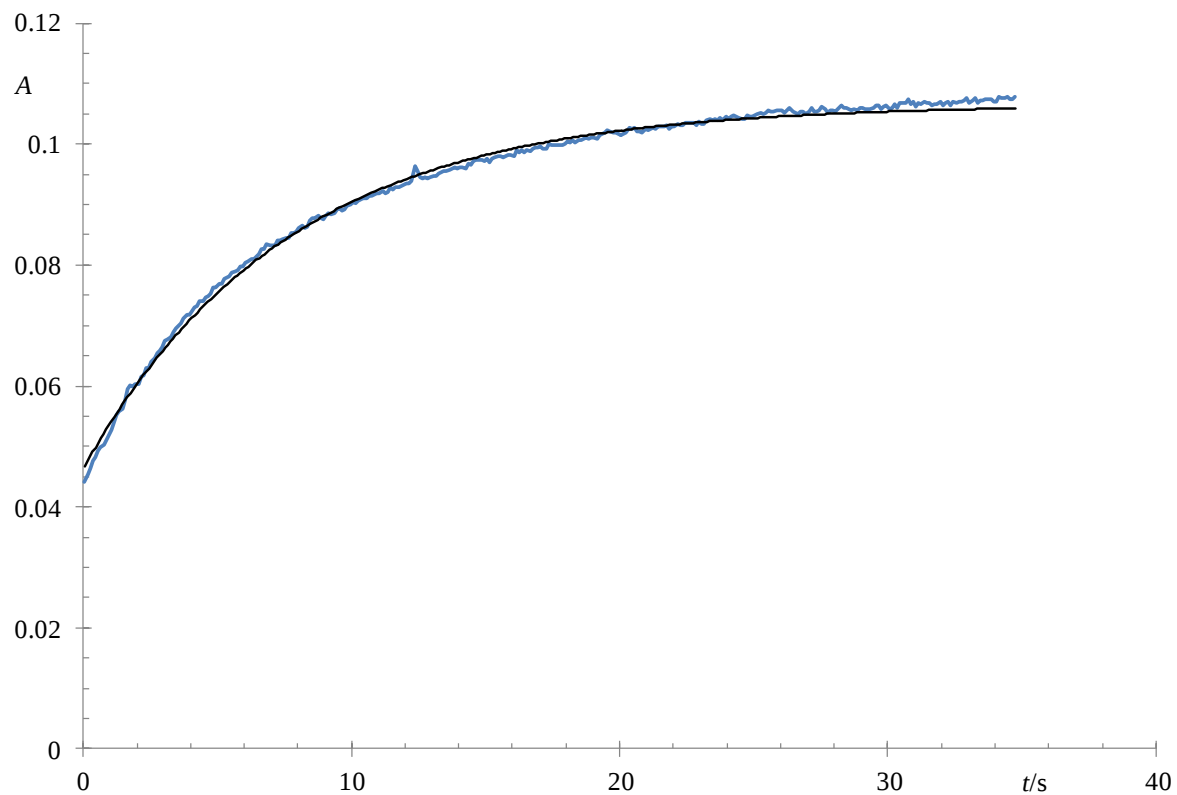
Prilog II. ^{13}C -NMR spektar vodene otopine pentacijano(meimtH)ferat(II)-kompleksa uz benzen- d_6 kao vanjski standard pri sobnoj temperaturi.



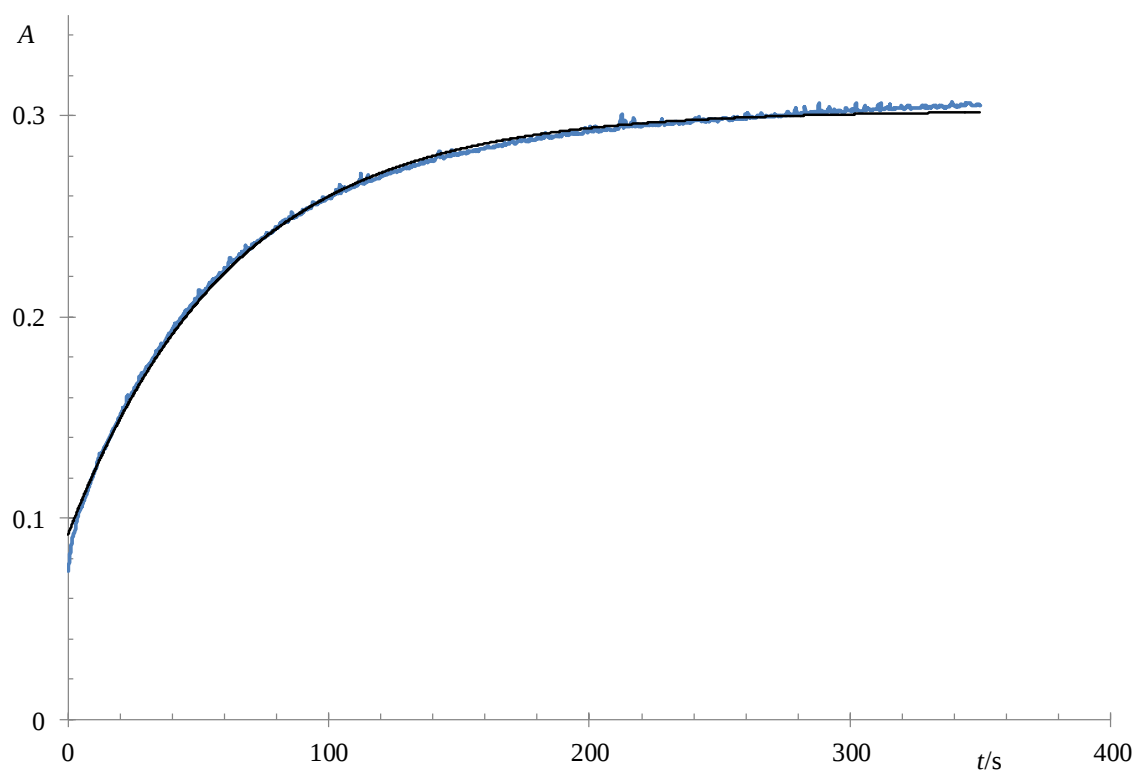
Prilog III. Ovisnost apsorbancije o vremenu za reakciju nastajanja
pentacijano(imtH₂)ferata(II). $c_0([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$,
 $c_0(\text{imtH}_2) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, pH = 8,33, $\theta = 14,9^\circ\text{C}$, $I = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$, $\lambda = 300 \text{ nm}$



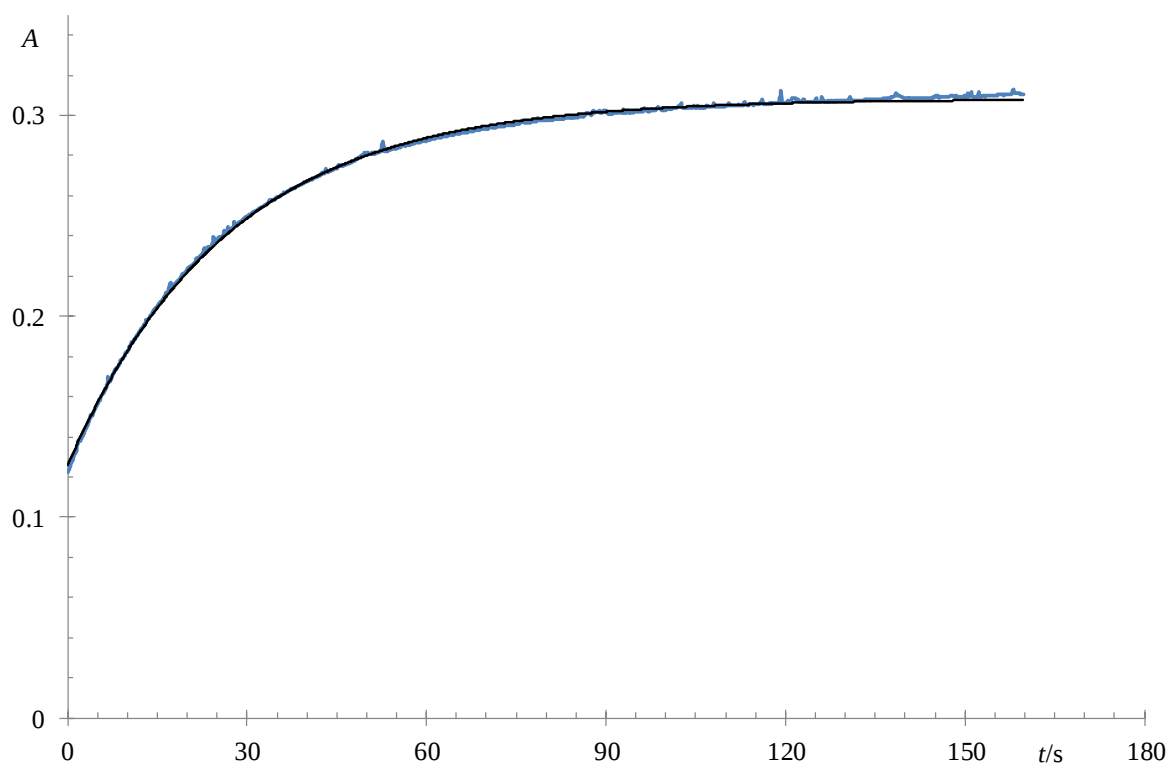
Prilog IV. Ovisnost apsorbancije o vremenu za reakciju nastajanja
pentacijano(meimtH)ferata(II). $c_0([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$,
 $c_0(\text{meimtH}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 8,28$, $\theta = 15,0^\circ\text{C}$, $I = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$, $\lambda = 300 \text{ nm}$



Prilog V. Ovisnost apsorbancije o vremenu za reakciju disocijacije
pentacijano(imtH₂)ferata(II). $c_0([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{imtH}_2)]^{3-}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$,
 $c_0(\text{imtH}_2) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_0(\text{mepyz}^+) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, pH = 8,30, $\theta = 14,7^\circ\text{C}$,
 $I = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$, $\lambda = 660 \text{ nm}$



Prilog VI. Ovisnost apsorbancije o vremenu za reakciju disocijacije
pentacijano(meimtH)ferata(II). $c_0([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{3-}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$,
 $c_0(\text{meimtH}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_0(\text{mepyz}^+) = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 8,27$, $\theta = 15,0^\circ\text{C}$,
 $I = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$, $\lambda = 660 \text{ nm}$



Prilog VII. Konstanta ravnoteže nastajanja pentacijano(ligand)ferata(II), $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(3-n)-}$, i odgovarajućih pentacijano(ligand)ferata(III), $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{(2-n)-}$.^{108,163,196,218}

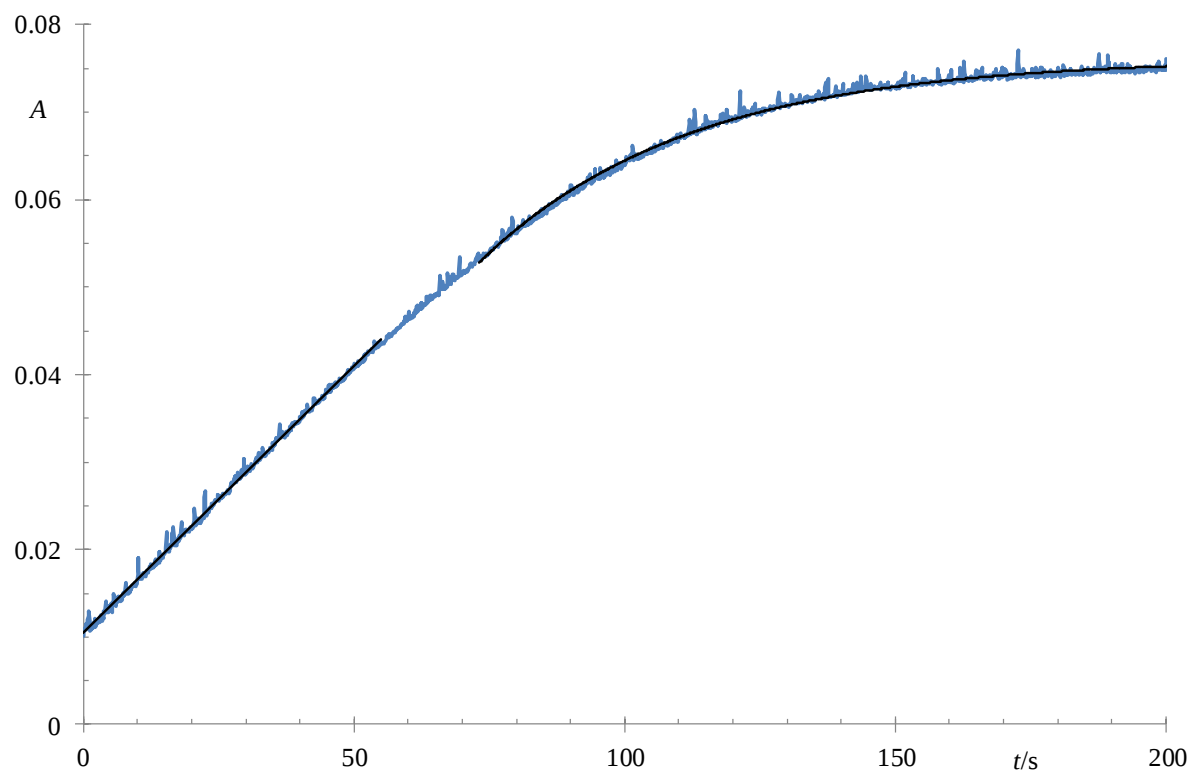
$$\theta = 25^\circ\text{C}, I = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$$

L^n	donorni atom L^n	$K^{\text{II}}/(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1})$	$K^{\text{III}}/(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1})$
NH_3	N	$2,1 \cdot 10^4$	$6,8 \cdot 10^4$
imidazol	N	$1,8 \cdot 10^5$	$5,8 \cdot 10^5$
4-merkaptopiridin	N	$\sim 2,6 \cdot 10^5$	$\sim 3,4 \cdot 10^6$
histidin	N	$5,9 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^6$
tiourea	S	$5,6 \cdot 10^3$	$9,2 \cdot 10^4$
3-merkpto-1,2,4-triazol	S	$6,5 \cdot 10^3$	*
2-merkaptopiridin	S	$1,6 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^6$
tioacetamid	S	$9,7 \cdot 10^4$	$2,7 \cdot 10^4$
ditioooksamid	S	$1,6 \cdot 10^5$	$4,6 \cdot 10^2$
metionin	S	$1,2 \cdot 10^6$	$4,1 \cdot 10^2$
metionin sulfoksid	S	$2,1 \cdot 10^6$	$7,1 \cdot 10^{-3}$
DMSO	S	$4,9 \cdot 10^6$	$3,7 \cdot 10^{-2}$

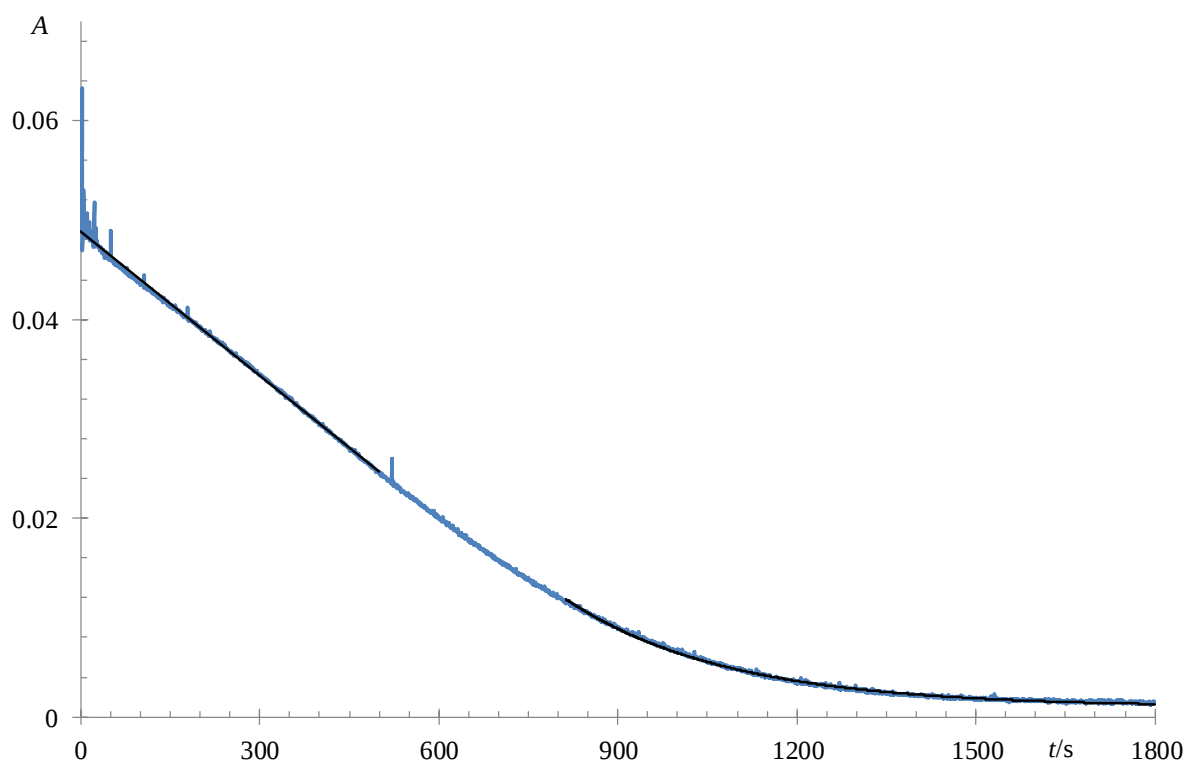
* Vrijednost nije određena.

U prilogu VII dane su literaturne vrijednosti konstante ravnoteže nastajanja različitih pentacijano(ligand)ferata(II) i pentacijano(ligand)ferata(III) iz akvapentacijanoferata(II), odnosno akvapentacijanoferata(III) i liganda L^n pri 25°C . Konstanta K^{II} određena je kao omjer konstante brzine nastajanja i konstante brzine disocijacije pojedinog pentacijano(ligand)ferat(II)-kompleksa, a konstanta K^{III} je u literaturi određena za pojedini pentacijano(ligand)ferat(III)-kompleks na temelju rezultata elektrokemijskih mjerenja.

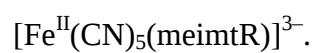
Prilog VIII. Ovisnost apsorbancije o vremenu za reakciju nastajanja
pentacijano(meimtH)ferata(III). $c_0([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{2-}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$,
 $c_0(\text{meimtH}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_0([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}) = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0^\circ\text{C}$,
 $I = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 5,03$, $\lambda = 580 \text{ nm}$



Prilog IX. Ovisnost apsorbancije o vremenu za reakciju disocijacije
pentacijano(meimtH)ferata(III). $c_0([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtH})]^{2-}) \approx 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$,
 $c_0(\text{meimtH}) \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_0(\text{py}) = 0,25 \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0^\circ\text{C}$, $I = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$,
 $\text{pH} = 5,06$, $\lambda = 580 \text{ nm}$

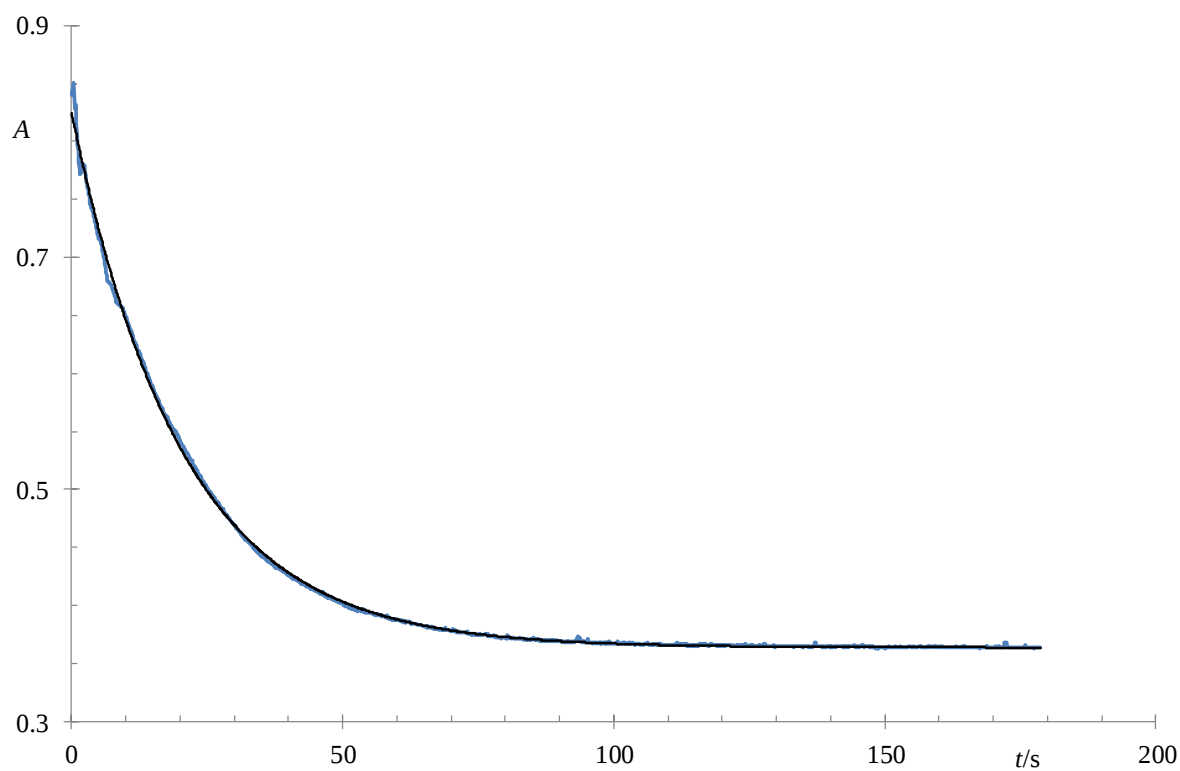


Prilog X. Ovisnost apsorbancije o vremenu za baznu hidrolizu meimtR u kompleksu

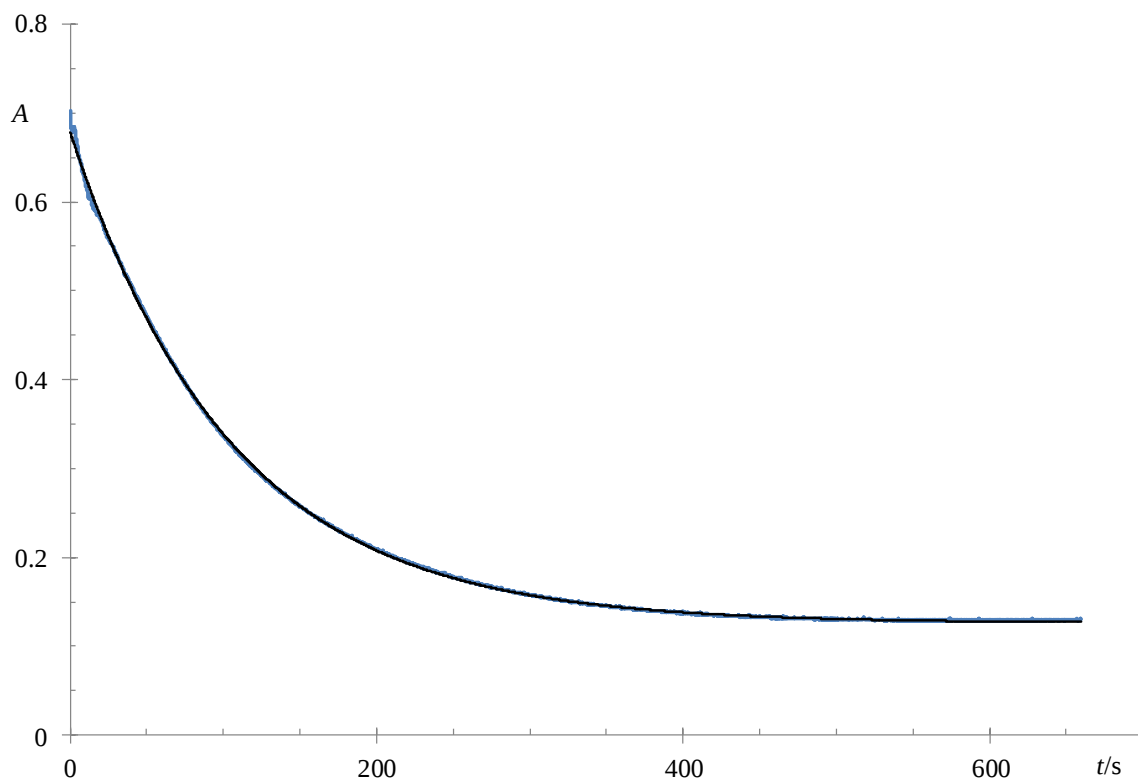


$c_0([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{meimtR})]^{3-}) \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_0([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{3-}) \approx 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$,

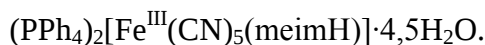
$c(\text{OH}^-) = 2,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $I = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0^\circ\text{C}$, $\lambda = 291 \text{ nm}$



Prilog XI. Ovisnost apsorbancije o vremenu za baznu hidrolizu meimtR u kompleksu $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtR})]^{2-}$. $c_0([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimtR})]^{2-}) \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{OH}^-) = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $I = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0^\circ\text{C}$, $\lambda = 291 \text{ nm}$



Prilog XII. Kristalografski podaci i detalji određivanja strukture



$(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimH})] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	
Empirijska formula	$\text{C}_{57}\text{H}_{55}\text{FeN}_7\text{O}_{4,5}\text{P}_2$
M_r	1027,87
Boja	zelena
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/n$
Parametri jedinične ćelije:	
$a/\text{\AA}$	13,1171(3)
$b/\text{\AA}$	24,5357(4)
$c/\text{\AA}$	17,5176(3)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	106,753(2)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	5398,53(19)
$\lambda(\text{MoK}\alpha)/\text{\AA}$	0,71073
Z	4
T/K	150
$D_{\text{računata}}/(\text{g cm}^{-3})$	1,263
μ/mm^{-1}	0,391
Raspon θ pri prikupljanju podataka/ $^\circ$	4,254–28,981
Raspon h, k, l	–17:14; –32:29; –17:23
Broj mjerenih refleksa	23376
Broj nezavisnih refleksa (R_{int})	12361 (0,0279)
Broj opaženih refleksa, $I \geq 2\sigma(I)$	9557
Broj utočnjenih parametara	673
R^a , wR^b [$I \geq 2\sigma(I)$]	0,0661, 0,1500
R , wR [svi podaci]	0,0895, 0,1627
g_1 , g_2 u w^c	0,0671, 6,0082
S^d	1,053
Maks. i min. elektronska gustoća/($\text{e \AA}^{-3}$)	1,552, –0,510
Maksimum Δ/σ	<0,001
Vrsta apsorpcijske korekcije	multi-scan
Raspon transmisijских faktora min., maks.	0,907, 1,000

$$^a R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$$

$$^b wR = [\sum (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$$

$$^c w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (g_1 P)^2 + g_2 P] \text{ gdje je } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

$$^d S = \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (N_{\text{obs}} - N_{\text{param}})]^{1/2}$$

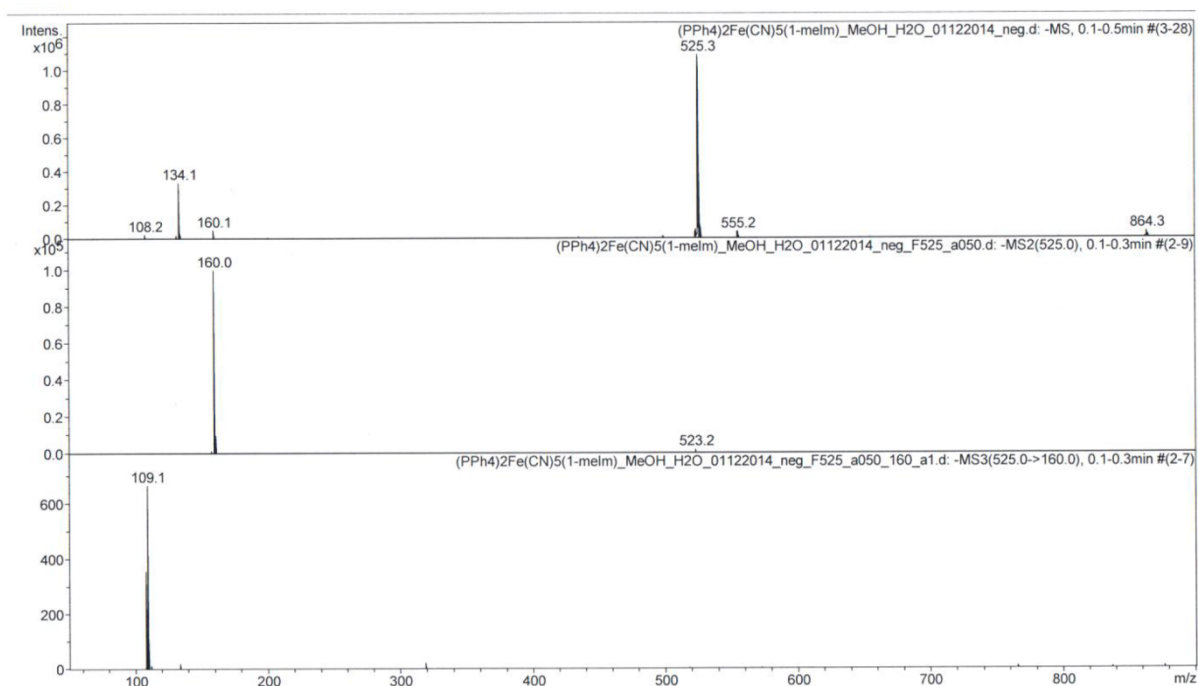
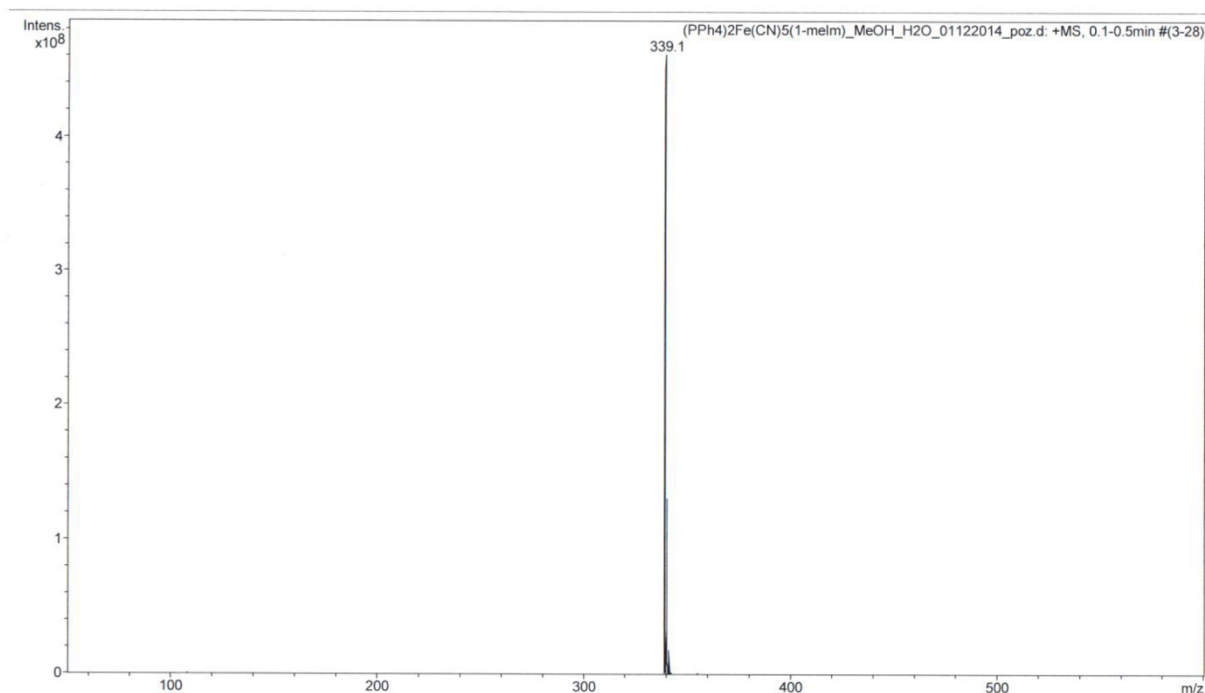
Prilog XIII. Duljina odabranih veza i kutevi za $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimH})]\cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$.

Numeracija atoma dana je na slici 40 (pogl. 4.6.2). U zagradi je standardna devijacija.

$(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimH})]\cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$			
	$d/\text{\AA}$		$\angle/^\circ$
Fe1–C1	1,933(3)	Fe1–C1–N1	177,1(3)
Fe1–C2	1,923(3)	Fe1–C2–N2	179,6(3)
Fe1–C3	1,948(3)	Fe1–C3–N3	176,9(3)
Fe1–C4	1,941(3)	Fe1–C4–N4	178,4(3)
Fe1–C5	1,949(3)	Fe1–C5–N5	176,3(3)
Fe1–N6	1,999(3)	Fe1–N6–C6	129,2(2)
C1–N1	1,147(4)	Fe1–N6–C8	126,0(2)
C2–N2	1,147(4)	C1–Fe1–C2	88,56(12)
C3–N3	1,146(4)	C1–Fe1–C3	86,76(12)
C4–N4	1,152(4)	C1–Fe1–C4	175,46(12)
C5–N5	1,149(4)	C1–Fe1–C5	91,34(12)
N6–C6	1,347(4)	C1–Fe1–N6	91,89(11)
C6–C7	1,357(6)	C2–Fe1–C3	90,02(12)
C7–N7	1,338(6)	C2–Fe1–C4	87,16(12)
N7–C8	1,329(5)	C2–Fe1–C5	89,99(12)
C8–N6	1,336(5)	C2–Fe1–N6	178,70(12)
N7–C9	1,462(5)	C3–Fe1–C4	91,72(11)
		C3–Fe1–C5	178,11(12)
		C3–Fe1–N6	91,22(11)
		C4–Fe1–C5	90,17(12)
		C4–Fe1–N6	92,42(11)
		C5–Fe1–N6	88,78(11)
		N6–C6–C7	109,9(4)
		C6–C7–N7	106,7(4)
		C7–N7–C8	107,3(3)
		N7–C8–N6	111,3(3)
		C8–N6–C6	104,8(3)
		C7–N7–C9	127,3(4)

Prilog XIV. ESI spektar masa $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimH})] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ u smjesi metanola i vode.

$$c((\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{meimH})]) \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}, \varphi(\text{CH}_3\text{OH}) \approx 50\%$$



Prilog XV. Kristalografski podaci i detalji određivanja strukture $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]$.

$(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]$	
Empirijska formula	$\text{C}_{54}\text{H}_{44}\text{FeN}_7\text{P}_2\text{S}$
M_r	940,82
Boja i habitus	ljubičasta
Kristalni sustav	triklinski
Prostorna grupa	$P1$
Parametri jedinične ćelije:	
$a/\text{\AA}$	8,9609(3)
$b/\text{\AA}$	11,5488(5)
$c/\text{\AA}$	12,9889(5)
$\alpha/^\circ$	63,755(4)
$\beta/^\circ$	89,484(3)
$\gamma/^\circ$	79,132(3)
$V/\text{\AA}^3$	1179,77(9)
$\lambda(\text{MoK}\alpha)/\text{\AA}$	0,71073
Z	1
T/K	295
$D_{\text{računata}}/(\text{g cm}^{-3})$	1,324
μ/mm^{-1}	0,477
Raspon θ pri prikupljanju podataka/ $^\circ$	4.2 – 30.0
Raspon h, k, l	–12:12; –15:15; –17:17
Broj mjerenih refleksa	38767
Broj nezavisnih refleksa (R_{int})	12513 (0,192)
Broj opaženih refleksa, $I \geq 2\sigma(I)$	11648
Broj utočnjenih parametara	603
R^a , wR^b [$I \geq 2\sigma(I)$]	0.0291, 0.0774
R , wR [svi podaci]	0,0325, 0,0803
g_1 , g_2 u w^c	0,0579, 0,2082
S^d	0,869
Maks. i min. elektronska gustoća/($\text{e \AA}^{-3}$)	0,281, –0,140
Maksimum Δ/σ	<0,001
Vrsta apsorpcijske korekcije	multi-scan
Raspon transmisijских faktora min., maks.	0,928, 1,000

$$^a R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$$

$$^b wR = [\sum (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$$

$$^c w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (g_1 P)^2 + g_2 P] \text{ gdje je } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

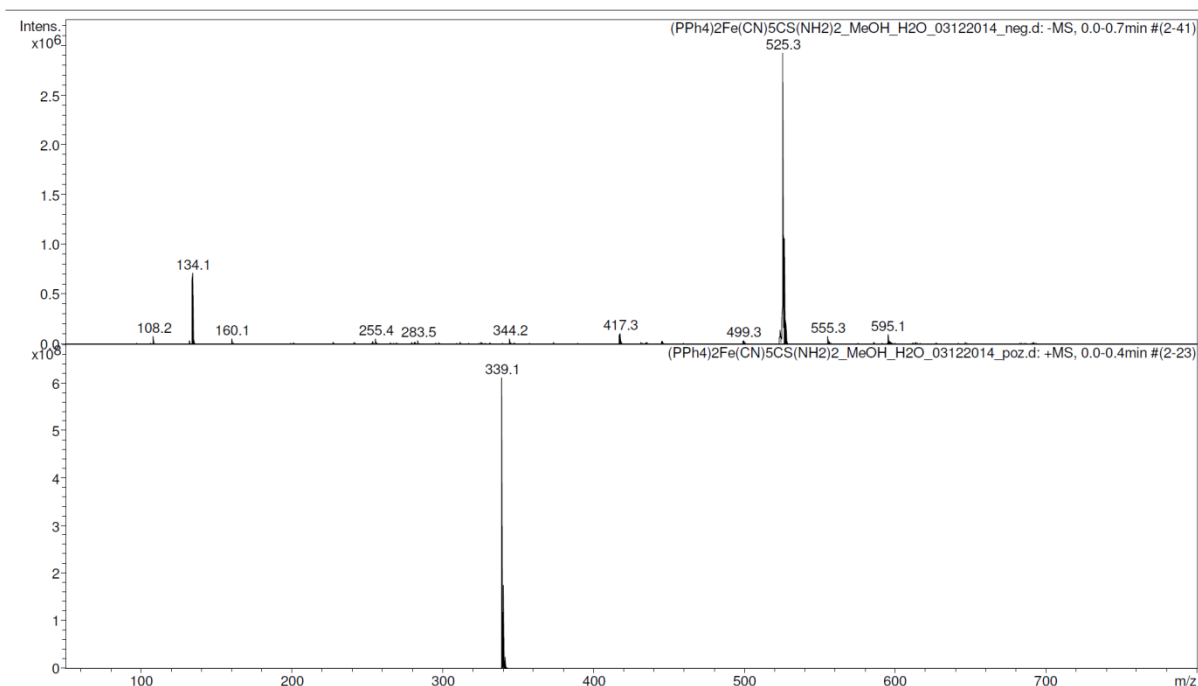
$$^d S = \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (N_{\text{obs}} - N_{\text{param}})]^{1/2}$$

Prilog XVI. Duljina odabranih veza i kutevi za $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]$. Numeracija atoma dana je na slici 43 (pogl. 4.6.3). U zagradi je standardna devijacija.

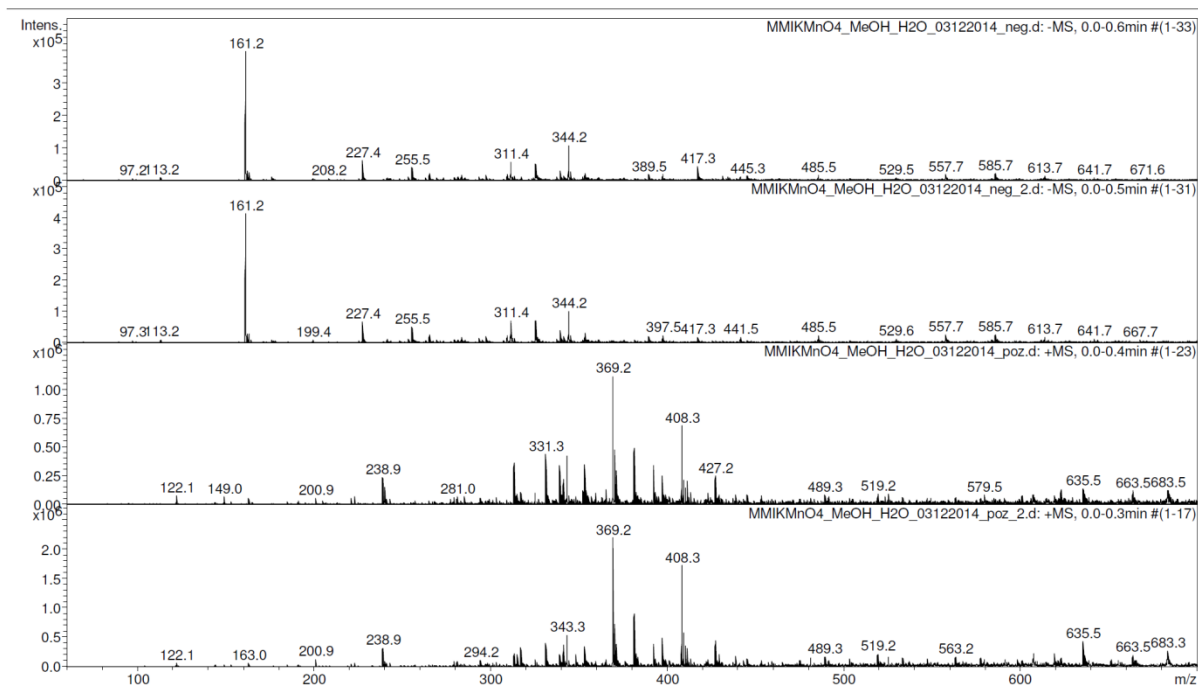
$(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]$			
	$d/\text{\AA}$		$\angle/^\circ$
Fe–C1	1,936(2)	Fe–C1–N1	178,5(2)
Fe–C2	1,950(2)	Fe–C2–N2	179,6(2)
Fe–C3	1,950(3)	Fe–C3–N3	179,5(2)
Fe–C4	1,945(2)	Fe–C4–N4	178,2(2)
Fe–C5	1,956(3)	Fe–C5–N5	177,7(2)
Fe–S	2,2917(5)	Fe–S–C6	115,46(7)
C1–N1	1,141(3)	C1–Fe–C2	88,99(9)
C2–N2	1,143(3)	C1–Fe–C3	86,64(9)
C3–N3	1,149(4)	C1–Fe–C4	87,80(9)
C4–N4	1,149(4)	C1–Fe–C5	89,05(9)
C5–N5	1,142(4)	C1–Fe–S	175,88(7)
S–C6	1,718(2)	C2–Fe–C3	90,82(9)
C6–N6	1,292(4)	C2–Fe–C4	176,66(9)
C6–N7	1,321(3)	C2–Fe–C5	88,03(9)
		C2–Fe–S	89,86(8)
		C3–Fe–C4	89,93(9)
		C3–Fe–C5	175,56(9)
		C3–Fe–S	97,34(6)
		C4–Fe–C5	90,97(9)
		C4–Fe–S	93,27(6)
		C5–Fe–S	86,95(7)
		S–C6–N6	124,2(2)
		S–C6–N7	117,7(2)
		N6–C6–N7	118,1(2)

Prilog XVII. ESI spektar masa $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]$ u smjesi metanola i vode.

$$c((\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{tu})]) \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}, \varphi(\text{CH}_3\text{OH}) \approx 50\%$$



Prilog XVIII. ESI spektar masa otopine kalijevog permanganata i meimtH nakon završetka reakcije. $c_0(\text{KMnO}_4) \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_0(\text{meimtH}) \approx 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $\varphi(\text{CH}_3\text{OH}) \approx 50\%$



§ 8. ŽIVOTOPIS

Rođena sam 18. lipnja 1985. godine u Doboju, BiH. U Zagrebu sam završila Osnovnu školu Petra Preradovića i III. gimnaziju (opći smjer). Godine 2004. upisala sam dodiplomski sveučilišni studij na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, smjer: dipl. ing. kemije. U akademskoj godini 2005./2006. dodijeljena mi je državna stipendija A kategorije Ministarstva znanosti, obrazovanja i sporta, a u ak. god. 2008./2009. medalja Kemijskog odsjeka za izvrstan uspjeh tijekom studija. Diplomski rad „Reakcije vanadija(IV) i vanadija(V) s 1,5-bis(saliciliden)karbohidrazidom“ izradila sam u Zavodu za opću i anorgansku kemiju pod vodstvom prof. dr. sc. Marine Cindrić te ga uspješno obranila 9. travnja 2009. godine.

Prvog prosinca 2009. godine zaposlena sam u zvanju asistentice na Katedri za medicinsku kemiju, biokemiju i kliničku kemiju Medicinskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Poslijediplomski doktorski studij kemije na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, smjer Anorganska i strukturna kemija, upisala sam 9. prosinca iste godine. Uz znanstveno-istraživački rad, koji je vezan uz projekt MZOS-a pod nazivom „Kompleksi željeza i biološki aktivnih liganada“ voditeljice izv. prof. dr. sc. Blaženke Foretić, izvršavam i svoje nastavne obveze sudjelujući u izvođenju nastave u okviru kolegija „Medicinska kemija i biokemija I“, „Medicinska kemija i biokemija II“ i „Anorganske tvari u biološkim procesima“ te kolegija „Medical Chemistry and Biochemistry I“ u okviru sveučilišnog studija „Medical Studies in English“ Medicinskog fakulteta, ali i kolegija „Stomatološka kemija“ Stomatološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Popis radova autorice

Znanstveni radovi u časopisima

1. B. Foretić, I. Picek, V. Damjanović, **D. Cvijanović**, I. Pulić, B.-M. Kukovec i D. Matković-Čalogović. Spectroscopic and structural insights into *N*-substituted pyridinium-4-aldoximes and their pentacyanoferrate(II) complexes. *Polyhedron* **52** (2013) 733–742.
2. B. Foretić, I. Picek, V. Damjanović, **D. Cvijanović** i D. Milić. The structures and stabilities of biologically active 1-phenacyl- and 1-benzoyl-derivatives of the pyridinium cation. *Journal of Molecular Structure* **1019** (2012) 196–205.
3. **D. Cvijanović**, V. Damjanović, I. Picek i B. Foretić. Spectroscopic studies of methimazole reactivity toward the aquapentacyanoferrate(II) ion in aqueous solutions. *Spectroscopy: An International Journal* **27** (2012) 509–514.

Priopćenja na znanstvenim skupovima

1. Damjanović, V.; **Cvijanović, D.**; Lovrić, J.; Foretić, B., Influence of structure on nucleophilicity and coordination ability of pharmacologically important *N*-methylpyridinium aldoximes, 7th Croatian Congress of Pharmacology: Book of Abstract, Zagreb, Hrvatska, 2013. (poster)
2. Damjanović, V.; **Cvijanović, D.**; Lovrić, J.; Matković-Čalogović, D.; Foretić, B., Comparative study of *o*-, *m*- and *p*-substituted *N*-methylpyridinium aldoximes and their reactions with the aquapentacyanoferrate(II) ion, XXIII. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera: Knjiga sažetaka, Osijek, Hrvatska, 2013. (poster)
3. **Cvijanović, D.**; Damjanović, V.; Picek, I.; Foretić, B. Kinetic studies on the formation and dissociation of selected (*N*-substituted pyridinium-4-aldoxime)pentacyanoferrate(II) complexes, XXII. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera: Knjiga Sažetaka Zagreb, Hrvatska, 2011. (poster)
4. **Cvijanović, D.**; Damjanović, V.; Lovrić, J.; Picek, I.; Foretić, B., Spectroscopic studies of methimazole reactivity in aqueous solutions, 14th European Conference on the Spectroscopy of Biological Molecules: Book of Abstracts, Coimbra, Portugal, 2011. (poster)

5. Damjanović, V.; **Cvijanović, D.**; Picek, I.; Bregović, N.; Foretić, B., Equilibrium and kinetic studies of the mono- and bis-pyridinium-4-aldoxime pentacyanoferrate(II) complexes. Spectrophotometric evaluation of the equilibrium constants, *3rd EuCheMS Chemistry Congress: Book of Abstracts*, Nürnberg, Njemačka 2010. (poster)