

Svojstva homo- i heterometalnih kompleksnih spojeva priređenih iz tris(oksalatnih) i tris(kloranilatnih) građevnih blokova

Kanižaj, Lidiya

Doctoral thesis / Disertacija

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:279566>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Lidija Kanižaj

**SVOJSTVA HOMO- I HETEROMETALNIH
KOMPLEKSNIH SPOJEVA PRIREĐENIH IZ
TRIS(OKSALATNIH) I
TRIS(KLORANILATNIH)
GRAĐEVNIH BLOKOVA**

DOKTORSKI RAD

Mentor:
dr. sc. Marijana Jurić

Zagreb, 2020.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Lidija Kanižaj

**PROPERTIES OF HOMO- AND
HETEROMETALLIC COMPLEXES
PREPARED USING TRIS(OXALATO) AND
TRIS(CHLORANILATO) BUILDING
BLOCKS**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor:
Dr. Marijana Jurić

Zagreb, 2020

Zahvala

Iskreno i od srca zahvaljujem svojoj mentorici, dr.sc. Marijani Jurić, na stručnom vodstvu, velikoj podršci i pomoći prilikom izrade i pisanja ove disertacije, na prijateljskoj i ugodnoj radnoj atmosferi i strpljivosti.

Veliko hvala dr. sc. Krešimiru Molčanovu na prenesenom znanju iz kristalografije, ogromnoj pomoći prilikom rješavanja i interpretacije kristalnih struktura te na brojnim stavljenim kristalima na snimanje, čak i kada kvaliteta kristala nije djelovala optimistično.

Dr. sc. Lidiji Androš Dubraji iskreno hvala na svemu što me naučila o fotokatalitičkim mjerenjima i izračunavanju energijskog procjepa i što me uključila u svoj bilateralni projekt, a također i na snimanjima elektronskim mikroskopom.

Zahvaljujem dr. sc. Damiru Pajiću, dr. sc. Filipu Toriću i Pavli Šenjug na učinjenim magnetskim mjerenjima i njihovoj interpretaciji.

Dr. sc. Ani Šantić i dr. sc. Luki Paviću zahvaljujem na mjerenjima i interpretaciji električne vodljivosti.

Dr. sc. Jasminki Popović i dr. sc. Sanji Burazer od srca hvala na nesebičnoj pomoći prilikom iščitavanja difraktograma i identifikacije faza te posebno Sanji koja me naučila utočnjavati kristalne strukture.

Iskreno hvala Teodoru Klaseru na strpljivom snimanju mojih uzoraka difrakcijom rendgenskih zraka u polikristalnim uzorcima.

Od srca zahvaljujem L'Oréal-u ADRIA d.o.o. i Hrvatskom povjerenstvu za UNESCO na stipendiji u okviru projekta "L'ORÉAL - UNESCO Za žene u znanosti" u 2020. godini.

Hvala svim prijateljima i kolegama što su mi uljepšali asistentske dane, posebno Sanji Š., Sanji B., Saši, Nataliji, Valentini i Ernestu.

Najveća hvala mome ocu, sestri, teti, baki i bratiću Luki na ljubavi, podršci i razumijevanju.

Ovaj rad posvećujem svojoj majci Verici.

Sadržaj

SAŽETAK.....	VIII
ABSTRACT	IX
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	4
2.1. Razlike u nazivlju: koordinacijski polimeri i/ili metal–organske mreže	4
2.2. Građevni blokovi u kemiji koordinacijskih polimera.....	6
2.3. Homo- i heteropolinuklearni oksalatni spojevi	10
2.3.1. <i>Tris(oksalatni) građevni blokovi kroma(III) i željeza(III).....</i>	<i>11</i>
2.3.1.1. <i>Diskretni kompleksi</i>	<i>12</i>
2.3.1.2. <i>Jednodimenzijski koordinacijski polimeri</i>	<i>14</i>
2.3.1.3. <i>Dvodimenzijski koordinacijski polimeri</i>	<i>16</i>
2.3.1.4. <i>Trodimenzijski koordinacijski polimeri.....</i>	<i>17</i>
2.4. Homo- i heteropolinuklearni kloranilatni spojevi.....	20
2.4.1. <i>Tris(kloranilatni) građevni blokovi kroma(III) i željeza(III)</i>	<i>23</i>
2.5. Koordinacijski spojevi koji sadrže radikale	27
2.5.1. <i>Semikinonski radikal (p-benzosemikonon).....</i>	<i>28</i>
2.5.2. <i>Višedimenzijski oksalatni i kloranilatni sustavi s radikalima</i>	<i>29</i>
2.6. Mješoviti metalni oksidi.....	31
2.6.1. <i>Fotokatalitičko cijepanje vode</i>	<i>31</i>
2.6.2. <i>Heterometalni koordinacijski spojevi kao molekularni prekursori za dobivanje mješovitih metalnih oksida</i>	<i>34</i>
2.6.2.1. <i>Oksalatni spojevi kao prekursori</i>	<i>36</i>
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	39
3.1. Priprava oksalatnih i kloranilatnih građevnih blokova kroma(III) i željeza(III).....	39
3.1.1. <i>Priprava kalijevog tris(oksalato)kromata(III), $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$</i>	<i>40</i>
3.1.2. <i>Priprava amonijevog tris(oksalato)kromata(III), $(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$</i>	<i>40</i>
3.1.3. <i>Priprava otopine (tetra-n-butilamonijevog) tris(oksalato)kromata(III), $[(C_4H_9)_4N]_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$</i>	<i>40</i>
3.1.4. <i>Priprava kalijevog tris(oksalato)ferata(III), $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$</i>	<i>40</i>
3.1.5. <i>Priprava amonijevog tris(oksalato)ferata(III), $(NH_4)_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$</i>	<i>41</i>
3.1.6. <i>Priprava (tetra-n-butilamonijevog) tris(kloranilato)kromata(III), $[(C_4H_9)_4N]_3[Cr(C_6O_4Cl_2)_3]$..</i>	<i>41</i>
3.1.7. <i>Priprava (tetra-n-butilamonijevog) tris(kloranilato)ferata(III), $[(C_4H_9)_4N]_3[Fe(C_6O_4Cl_2)_3]$</i>	<i>41</i>

3.2. Priprava monokristalnih spojeva u reakcijama $A_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$ {A = K^+, NH_4^+, $[(C_4H_9)_4N]^+$}, soli bakra(II) i N-donorskih liganada.....	42
3.2.1. Priprava spojeva s $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ i 2,2'-bipiridinom	42
3.2.1.1. $\{K[Cu_2Cr(bpy)_2(C_2O_4)_4] \cdot H_2O\}_n$ (1o).....	42
3.2.1.2. $\{[CrCu_3(bpy)_3(CH_3OH)(H_2O)(C_2O_4)_4][Cu(bpy)Cr(C_2O_4)_3] \cdot CH_2Cl_2 \cdot CH_3OH \cdot H_2O\}_n$ (2o)	42
3.2.2. Priprava spojeva s $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ i 1,10-fenantrolinom.....	43
3.2.2.1. $[Cu_2(phen)_2(C_2O_4)(Cr_2O_7)]_n$ (3o)	43
3.2.2.2. $[Cu(phen)_2Cl][CrCu(phen)_2(C_2O_4)_3] \cdot 7H_2O$ (4o), $[CrCu_2(phen)_4(C_2O_4)_3][CrCu(phen)_2(C_2O_4)_3] \cdot 12H_2O$ (5o), $[CrCu_2(phen)_4(C_2O_4)_3][CrCu(phen)_2(C_2O_4)_3] \cdot 11H_2O$ (6o) i $\{[KCu(phen)Cr(C_2O_4)] \cdot H_2O\}_n$ (7o)	43
3.2.2.3. $\{[Cu(phen)_2Cl][CrCu(phen)_2(C_2O_4)_3]\}_2 \cdot 5H_2O \cdot 6CH_3OH$ (8o)	44
3.2.2.4. $[CrCu(phen)(C_2O_4)_3][CrCu_3(H_2O)(phen)_3(C_2O_4)_4] \cdot 2CH_3CN \cdot 3H_2O$ (9o)	44
3.2.2.5. $\{[CaCr_2Cu_2(phen)_4(C_2O_4)_6] \cdot 4CH_3CN \cdot 2H_2O\}_n$ (10o).....	44
3.2.2.6. $[P(C_6H_5)_4][Cr_2(C_2O_4)_5] \cdot 2H_2O$ (11o)	45
3.2.2.7. $[Cu(H_2O)(phen)_2][Cu(phen)_2Cl][Cr(C_2O_4)_3] \cdot 5H_2O$ (12o) i $[Cu(phen)_3]_2[CrCu(phen)_2(C_2O_4)_3]_2[Cr(phen)(C_2O_4)_2] \cdot 31H_2O$ (13o)	45
3.2.2.8. $[Cu(H_2O)(phen)_2][Cu(phen)_2Cl][Cr(C_2O_4)_3] \cdot 8H_2O$ (14o).....	45
3.2.3. Priprava spojeva s $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ i 2,2':6',2''-terpiridinom	46
3.2.3.1. $[Cu_4(terpy)_4Cl_5][Cr(C_2O_4)_3] \cdot 9H_2O$ (15o).....	46
3.2.3.2. $[Cu(H_2O)_3(terpy)][CrCu(H_2O)(terpy)(C_2O_4)_3] \cdot 9H_2O$ (16o), $[Cr_2Cu_4(H_2O)_4(terpy)_4(C_2O_4)_6][Cr_2Cu_2(terpy)_2(C_2O_4)_6] \cdot 10H_2O$ (17o) i $[Cu(H_2O)(terpy)(NO_3)][CrCu(H_2O)(terpy)(C_2O_4)_3] \cdot 6H_2O$ (18o)	46
3.2.3.3. $\{[Cr_2Cu_4(H_2O)_2(terpy)_4(C_2O_4)_7] \cdot 10H_2O\}_n$ (19o)	47
3.2.4. Priprava spoja $\{(NH_4)[Cu_2Cr(bpy)_2(C_2O_4)_4] \cdot H_2O\}_n$ (20o) u reakciji s $(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ i 2,2'-bipiridinom	47
3.2.5. Priprava spoja $[Cu_2(bpy)_2Cl_2(C_2O_4)] \cdot CH_3OH$ (21o) u reakciji s $[(C_4H_9)_4N]_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot (aq)$ i 2,2'-bipiridinom	47
3.3. Priprava monokristalnih spojeva u reakcijama $A_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$ {A = K^+, NH_4^+}, soli bakra(II) i N-donorskih liganada	48
3.3.1. Priprava spojeva s $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ i 2,2'-bipiridinom	48
3.3.1.1. $\{[Cu(bpy)(C_2O_4)] \cdot 8H_2O\}_n$ (22o).....	48
3.3.1.2. $\{K[Cu_2Fe(bpy)_2(C_2O_4)_4] \cdot H_2O\}_n$ (23o)	48
3.3.1.3. $\{[Cu(bpy)_3][Fe_2(C_2O_4)_3] \cdot H_2O\}_n$ (24^ao), $\{[Cu(bpy)_3][Fe_2(C_2O_4)_3]\}_n$ (24^bo)	48
3.3.2. Priprava spoja $\{[CuFe_2(phen)_2(C_2O_4)_3] \cdot 2CH_2Cl_2 \cdot 3H_2O\}_n$ (25o) u reakciji s $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ i 1,10-fenantrolinom	49
3.3.3. Priprava spojeva s $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ i 2,2':6',2''-terpiridinom	49
3.3.3.1. $[CuFe_2(H_2O)(terpy)(C_2O_4)_3]_n$ (26^ao i 26^bo)	49

3.3.3.2. $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)] [\text{CuFe}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2$ (27o) i $\{[\text{Cu}_4\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_7] \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$ (28o)	50
3.3.4. Priprava spojeva s $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i 2,2':6',2''- terpiridinom	50
3.3.4.1. $[\text{Cu}_4(\text{terpy})_4\text{Cl}_5] [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (29o)	50
3.3.4.2. $\{(\text{NH}_4)[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (30o)	50
3.3.4.3. $[\text{Cu}_3(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NO}_3)]$ (31o), $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)] (\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (32o), $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (33o)	51
3.4. Priprava monokristalnih spojeva u reakcijama $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i N-donorskih liganada	51
3.4.1. Priprava spoja $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{Cr}_2\text{Cu}(\text{im})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_6]$ (1k) u reakciji s imidazolom	51
3.4.2. Priprava spojeva $\{[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{CrCu}(\text{bpy})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]\}_n$ (2k), $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$ (3k) i $\{[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_6$ (4k) u reakciji s 2,2'-bipiridinom	51
3.4.3. Priprava spoja $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{CrCu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (5k) u reakciji s 1,10-fenantrolinom	52
3.4.4. Priprava spoja $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})\text{Cl}]_2[\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]_2$ (6k) u reakciji s 2,2':6',2''-terpiridinom	52
3.5. Priprava monokristalnih spojeva u reakcijama $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Fe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i N-donorskih liganada	52
3.5.1. Priprava spoja $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7^ak i 7^bk) u reakciji s pirazinom	52
3.5.2. Priprava spojeva $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (8k) i $\{[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{FeCu}(\text{bpy})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (9k) u reakciji s 2,2'-bipiridinom	53
3.5.3. Priprava $\{[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})_2\text{Cl}_2][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})\text{Cl}][\text{Fe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]\}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (10k) i $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})\text{Cl}][\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_4] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ (11k) u reakciji s 2,2':6',2''-terpiridinom	53
3.6. Priprava monokristalnog spoja $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{I}_2]$ (1t) u reakcijama $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_4$, KI i 1,10-fenantrolina	53
3.7. Priprava monokristalnog spoja $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{I}_2]$ (1t) u reakcijama $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_4$, KI i 1,10-fenantrolina	54
3.8. Priprava monokristalnog spoja $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4t) u reakciji $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_4$, KI i 2,2'-bipiridina	54
3.9. Metode karakterizacije priređenih spojeva	55
3.9.1. Infracrvena spektroskopija	55
3.9.2. Rendgenska strukturna analiza	55
3.9.2.1. Difrakcija rendgenskih zraka u monokristalnom uzorku	55
3.9.2.2. Difrakcija rendgenskih zraka u polikristalnom uzorku	56
3.9.3. Termička analiza	56
3.9.4. Magnetska mjerenja	56
3.9.5. Impendancijska spektroskopija	57
3.9.6. Mjerenja fotokatalitičke aktivnosti	57

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	58
4.1. Homometalni oksalatni spojevi.....	58
4.1.1. Mononuklearni spoj.....	58
4.1.2. Homometalni spojevi s dinuklearnim jedinkama	60
4.1.3. Homotrinuklearni spoj	67
4.1.4. Homometalni jednodimenzijski koordinacijski polimer	69
4.2. Heterometalni oksalatni spojevi.....	72
4.2.1. Heterometalni spojevi s mononuklearnim jedinkama	74
4.2.2. Heterometalni spojevi s dinuklearnim jedinkama	78
4.2.3. Heterometalni spojevi s triuklearnim jedinkama	90
4.2.4. Heterometalni spojevi s tetranuklearnim jedinkama.....	93
4.2.5. Heterometalni spoj s heksanuklearnom jedinkom.....	100
4.2.6. Heterometalni jednodimenzijski koordinacijski polimeri.....	104
4.2.7. Heterometalni troodimenzijski koordinacijski polimeri	139
4.3. Mononuklearni kloranilatni spojevi	156
4.4. Heterometalni kloranilatni spojevi	161
4.4.1. Heterometalni spoj s mononuklearnim jedinkama	162
4.4.2. Heterometalni spojevi s dinuklearnim jedinkama	164
4.4.3. Heterometalni spojevi s trinuklearnim jedinkama	169
4.4.4. Heterometalni jednodimenzijski koordinacijski polimeri.....	176
4.5. Homometalni spojevi pripremljeni u reakciji s tetraklorkinonom.....	179
§ 5. ZAKLJUČAK	186
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	191
§ 8. DODATAK.....	X
§ 9. ŽIVOTOPIS	XLVII



Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

SVOJSTVA HOMO- I HETEROMETALNIH KOMPLEKSNIH SPOJEVA PRIREĐENIH IZ TRIS(OKSALATNIH) I TRIS(KLORANILATNIH) GRAĐEVNIH BLOKOVA

Lidija Kanižaj

Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

Istražene su reakcije građevnog bloka $A_3[ML_3] \cdot 3H_2O$ $\{A = K^+, NH_4^+$ ili $[(C_4H_9)_4N]^+$; $M = Cr^{3+}$ ili Fe^{3+} ; $L = C_2O_4^{2-}$ ili $C_6O_4Cl_2^{2-}\}$, bakrove(II) soli i *N*-donorskog liganda (imidazola, 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina ili 2,2':6',2''-terpiridina), uz dodatak tetraklorkinona i KI u nekim reakcijama, tehnikom nadslojavanja ili u hidrotermalnim uvjetima. Priređen je 51 novi spoj: 35 oksalatnih, od čega je 29 heterometalnih (19 $[Cu^{II}Cr^{III}]$ i 10 $[Cu^{II}Fe^{III}]$), i 12 kloranilatnih, od čega je 7 heterometalnih (4 $[Cu^{II}Cr^{III}]$ i 3 $[Cu^{II}Fe^{III}]$). Pripravljeno je 9 kompleksa s mononuklearnim, 11 s dinuklearnim, 5 s trinuklearnim, 2 s tetranuklearnim i 1 s heksanuklearnim jedinkama. Priređeno je i 13 jednodimenzijskih te 6 trodimenzijskih koordinacijskih polimera. Svi su spojevi okarakterizirani IR spektroskopijom, te su im određene molekulske i kristalne strukture. Za 15 spojeva su njihova svojstva ispitana metodama termičke analize te magnetska svojstva za 14 spojeva koji sadrže premošćujuću oksalatnu skupinu, odnosno električna svojstva za 7 spojeva. 5 heterometalnih oksalatnih kompleksa je proučavano u obliku molekulskih prekursora za dobivanje mješovitih metalnih oksida termičkom razgradnjom; dobivenom jednofaznom sustavu $CuCrO_2$ istražena je fotokatalitička aktivnost u reakciji cijepanja vode. Kod 2 spoja je uočen fotokromizam, odnosno termokromizam kod 1.

Disertacija obuhvaća 200 + LI stranica, 169 slika, 52 tablice, 149 literaturnih navoda; izvornik je na hrvatskom jeziku.

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

Ključne riječi: IR-spektroskopija/ mješoviti metalni oksidi/ molekulska i kristalna struktura/ molekulski prekursori / TG- i DTA-analiza / tris(oksalato) i tris(kloranilato) građevni blokovi

Mentor: dr. sc. Marijana Jurić, v. zn. sur.

Rad prihvaćen: 7. listopada 2020.

Ocjenitelji: 1. prof. dr. sc. Željka Soldin, PMF, Zagreb

2. dr. sc. Jasminka Popović, v. zn. sur., IRB, Zagreb

3. dr. sc. Lidija Androš Dubraja, zn. sur., IRB, Zagreb



University of Zagreb

Faculty of Science

Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

PROPERTIES OF HOMO- AND HETEROMETALLIC COMPLEXES PREPARED USING TRIS(OXALATO) AND TRIS(CHLORANILATO) BUILDING BLOCKS

Lidija Kanižaj

Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

The reactions of building block $A_3[ML_3] \cdot 3H_2O$ $\{A = K^+, NH_4^+$ or $[(C_4H_9)_4N]_4^+\}$; $M = Cr^{3+}$ or Fe^{3+} ; $L = C_2O_4^{2-}$ or $C_6O_4Cl_2^{2-}\}$, copper(II) salt and *N*-donor ligand (imidazole, 2,2'-bipyridine, 1,10-phenanthroline or 2,2':6',2''-terpyridine), with the addition of tetrachloroquinone and KI in some reactions were studied, in layering technique or in hydrothermal conditions. 51 new compounds were prepared: 35 oxalate-based {29 heterometallic [19 ($Cu^{II}Cr^{III}$) and 10 ($Cu^{II}Fe^{III}$)]}, and 12 chloranilate {7 heterometallic [4 ($Cu^{II}Cr^{III}$) and 3 ($Cu^{II}Fe^{III}$)]} were isolated. In these reactions 9 complexes with mononuclear, 11 with dinuclear, 5 with trinuclear, 2 with tetranuclear and 1 with hexanuclear units were obtained. 13 one-dimensional and 6 three-dimensional coordination polymers were formed. IR and structural characterization was done for all the complexes. For 15 compounds thermal properties were investigated, for 14 compounds with bridging oxalate group magnetic properties, and for 7 compounds electric properties were studied. 5 selected heterometallic oxalate complexes were tested as molecular precursors for mixed-metal oxides and single-phased $CuCrO_2$ was obtained. Its photocatalytic activity in water splitting reaction was tested. 2 compounds showed photochromism and 1 thermochromism.

Thesis includes 200 + LI pages, 169 figures, 52 tables, 149 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: building blocks/ chloranilate group/ mixed-metal oxides/ oxalate group/ IR spectroscopy/ TG- and DTA analysis

Supervisor: Dr. Marijana Jurić, Research Associate

Thesis accepted: October 7th 2020

Reviewers : Dr. Željka Soldin, Professor, Faculty of Science, Zagreb

Dr. Jasminka Popović, Senior Research Associate, Ruđer Bošković Institute, Zagreb

Dr. Lidija Androš Dubraja, Research Associate, Ruđer Bošković Institute, Zagreb

§ 1. UVOD

Metal–organski koordinacijski polimeri, koji su građeni od skupa metalnih centara i organskih spojnica, pojavili su se kao revolucionarni materijali prije više od 30 godina, s primjenom u fundamentalnim i industrijski relevantnim područjima istraživanja. Prilagodljiva priroda organskih liganada i njihovi različiti načini koordiniranja, zajedno s geometrijom sastavnih metalnih iona, osiguravaju raznovrsnost topologija i arhitektura metal–organskih koordinacijskih polimera koja se postiže kemijskim dizajnom. Osim strukturnog svojstva, ove kristalne krutine mogu također pokazivati i druga svojstva koja proizlaze iz različitih funkcionalnosti koje su uvedene u ove materijale, naročito poželjna magnetska, električna ili optička svojstva prihvatljivim odabirom metalnih iona, organskih liganada i načina na koji su oni međusobno povezani u krutini, ili uključivanjem funkcionalnih molekula u pore.

U potrazi za novim molekulskim magnetima intenzivno se proučavaju oksalatni kompleksi; oksalatni dianion, $C_2O_4^{2-}$, ima mogućnosti raznolikog vezivanja na metalne ione i posredovanja u magnetskoj interakciji između paramagnetskih centara. Za razliku od homometalnih, heterometalne sustave s premošćujućim oksalatnim skupinama znatno je teže prirediti; učinkovita strategija za dizajn takvih spojeva je uporaba anionskih mononuklearnih kompleksa kao liganada koji će se koordinirati na drugi metalni ion. Ovakvim racionalnim pristupom sintezi mogu se prirediti različiti sustavi, od diskretnih jedinki do trodimenzijskih (3D) rešetki. Dakle, uporaba tris(oksalato)metalatnih aniona, $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ ($M^{III} = Cr, Mn, Fe, Ru, V$), vrlo je učinkovita metoda za pripravu heterometalnih, oksalatom premoštenih, dvodimenzijskih (2D) i 3D mreža. Otkada su otkrivene, oksalatne mreže opće formule $[M_a^{II/III}M_b^{I/II}(C_2O_4)]_n^{2n/n-}$ plijene pažnju istraživača budući da se u anionsku mrežu, osnovu za magnetizam, mogu ugraditi različiti funkcionalni kationi, te se tako mogu na racionalan način pripravlјati magnetski višefunkcionalni materijali.

Nedavno su se počeli koristiti i veći bis(didentatni) premošćujući ligandi, poput dianiona 2,5-dihidroksi-1,4-benzokinona (H_2dmbq ; $C_6H_4O_4$) i njegovih derivata (anilata, $C_6O_4X_2^{2-}$). Ovi ligandi se koordiniraju slično kao i oksalatna grupa, također s mogućnošću posredovanja u magnetskoj interakciji između paramagnetskih iona, a posjeduju i neke dodatne prednosti u odnosu na oksalatni ligand. Budući da je do danas pripravljen jako mali broj 2D i 3D heterometalnih sustava s istraženim magnetskim svojstvima u kojima su metalni ioni

premošteni anilatom, korištenjem tris(anilato)metalatnog građevnog bloka $[M^{III}(C_6O_4X_2)_3]^{3-}$ ($M^{III} = Fe, Cr$; $X = Cl, Br$), izazov je prirediti nove višedimenzijske sustave u kojima će različiti ioni prijelaznih metala biti premošteni kloranilatnim ligandom.

Općenito, uvođenje *N*-donorskih liganada u reakciju za dobivanje metal-oksalatnih/kloranilatnih sustava sprječava stvaranje netopljivih specija, te utječe na nuklearnost i topologiju metalnih centara i stabilizira njihovu strukturu u čvrstom stanju.

Mješoviti metalni oksidi su važna skupina funkcionalnih materijala širokog spektra tehnoloških primjena. U posljednje vrijeme od posebnog su interesa oksidi s fotokatalitičkom aktivnošću u reakciji cijepanja vode, budući da pružaju mogućnost dobivanja vodika, obećavajućeg goriva novog doba, iz obnovljivog izvora – vode. Uobičajeno se pripremaju reakcijama u čvrstom stanju uz dugotrajno i višestruko zagrijavanje pri visokim temperaturama te uz neophodne postupke usitnjavanja i miješanja uzorka tijekom obrade. Uporaba metal–organskih koordinacijskih sustava kao molekulskih prekursora u sintezi nanomaterijala putem njihove termičke razgradnje otvara nova vrata učinkovitijoj i isplativijoj sintezi oksidnih faza. Poznato je da se oksalatni anion u kompleksnim spojevima može, pri relativno niskim temperaturama, razložiti na hlapljive faze CO_2 i CO , i tako poslužiti kao prikladan izvor oksida. Heterometalni oksalatni kompleksi već su poslužili za pripravu mješovitih metalnih oksida termičkom razgradnjom.

Tri su glavna cilja ove doktorske disertacije:

- Priprava i karakterizacija novih homo- i heterometalnih kompleksa priređenih korištenjem anionskih mononuklearnih prekursora $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$, odnosno $[M^{III}(C_6O_4Cl_2)_3]^{3-}$ ($M^{III} = Fe, Cr$), u reakcijama s bakrovim(II) ionima i dodatnim *N*-donorskim ligandima, i to didentatnim 2,2'-bipiridinom, 1,10-fenantrolinom, imidazolom te tridentatnim 2,2':6',2''-terpiridinom, koja bi prije svega imala fino podešena magnetska svojstva;
- Upotreba priređenih heterometalnih oksalatnih kompleksa kao prekursora za pripravu mješovitih metalnih oksida njihovom termičkom razgradnjom u jednom koraku; detaljna (mikro)strukturna karakterizacija dobivenih faza i istraživanje fotokatalitičke aktivnosti jednofaznih sustava;
- Priprava i istraživanje kompleksa prijelaznih metala sa semikinonskim radikalima kao ligandima: razvoj metoda sinteze i detaljno proučavanje njihovih svojstava i stabilnosti.

U ispitivanju svojstava pripremljenih homo- i heterometalnih kompleksnih spojeva korištena je IR spektroskopija, termička analiza (TGA i DTA), te difrakcija rendgenskih zraka u monokristalnim i polikristalnim uzorcima. Kako bi se istražilo magnetsko ponašanje heterometalnih oksalatnih spojeva koji sadrže premošćujuću oksalatnu skupinu, mjerila se temperaturna ovisnost magnetizacije pomoću SQUID-magnetometra. Uglavnom kao potvrda magnetskim istraživanjima koristili su se i DFT-računi. Za električnu karakterizaciju odabranih sustava glavna metoda je bila impedancijska spektroskopija.

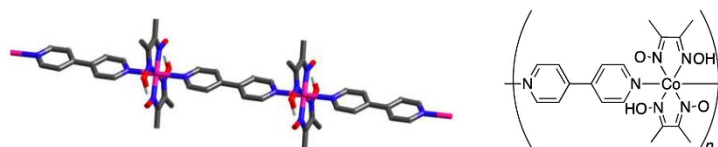
Pretvorba molekuskog prekursora u mješoviti metalni oksid termičkom razgradnjom izvodila se zagrijavanjem od sobne do odabrane temperature u laboratorijskim pećima i/ili u termičkom analizatoru, u struji sintetskog zraka ili dušika. Strukturna i mikrostrukturalna svojstva nanokristalnih produkata dobivenih termičkom obradom novih heterometalnih kompleksa proučavala se difrakcijom rendgenskih zraka u prahu. Fotokatalitička svojstva priređenog jednofaznog mješovitog metalnog oksida u razgradnji organskih bojila istraživala su se u fotoreaktoru s UV- i Vis-lampama. Vrijednosti energijskih procjepa određivale su se iz raspršenja UV/Vis-zračenja na krutim uzorcima. Maksimalna apsorpcija bojila u određenim vremenskim intervalima mjerila se UV/Vis-spektrofotometrom. Morfologija pripremljenih uzoraka proučavala se elektronskom mikroskopijom, a po potrebi se koristio optički mikroskop s grijaćom pločom.

Očekivani doprinos ove disertacije su nove spoznaje iz područja pripreme i svojstava oksalatnih i kloranilatnih kompleksnih spojeva, te bolje razumijevanje ovisnosti svojstava (magnetskih i električnih) o strukturnim značajkama novih koordinacijskih sustava. Također treba naglasiti da bi prisutnost kooperativnih magnetskih i električnih svojstava u istom anorgansko-organskom sustavu mogla rezultirati novim fizičkim pojavama (kao što je istovremeno dugosežno magnetsko uređenje i vodljivost), te u budućnosti razvojem elektronički podesivih magnetskih uređaja. Priprava mješovitih metalnih oksidnih faza iz molekulskih oksalatnih prekursora predstavlja značajan doprinos rastućoj potrebi za funkcionalnim anorganskim materijalima. Treba naglasiti da nov način pripreme jednofaznih sustava različite potencijalne primjene (fotokatalizatori u vidljivom području, keramike s električnim/dielektričnim svojstvima ili multiferoici) uz manji utrošak energije, može poslužiti kao prikladan i komercijalni postupak za dobivanje ovih tehnološki važnih materijala.

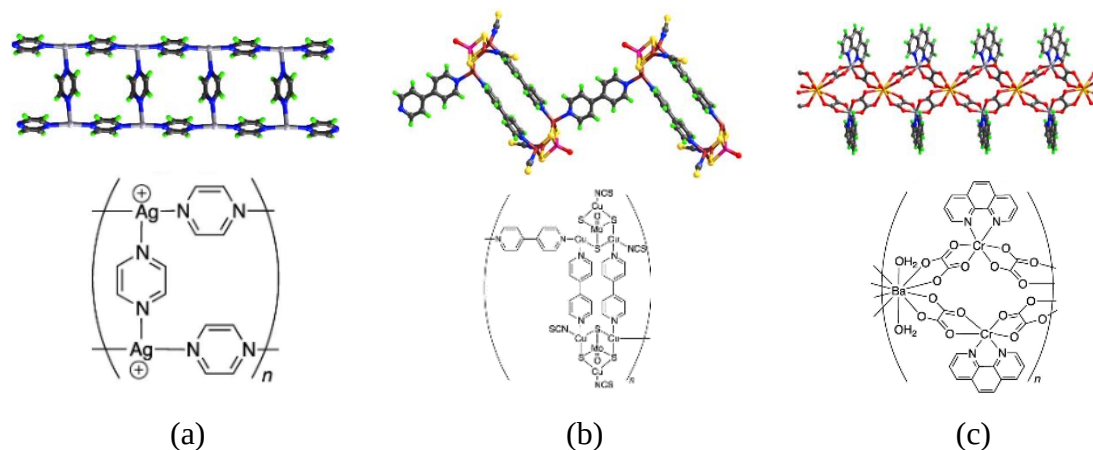
§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Razlike u nazivlju: koordinacijski polimeri i/ili metal–organske mreže

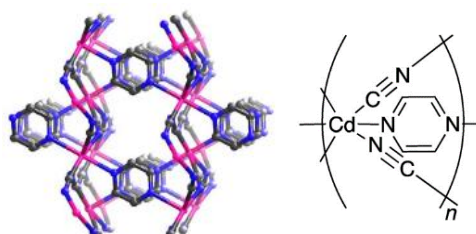
Koordinacijski polimeri i metal–organske mreže se svrstavaju u interdisciplinarno područje kemije čvrstog stanja te anorganske i koordinacijske kemije, i u zadnjih se 20-ak godina intenzivno razvijaju. Budući da je suglasnost oko terminologije ovakvih spojeva jedno od neriješenih pitanja 21. stoljeća, i s obzirom na to da postoji velik broj radova koji opisuju moguću primjenu u različitim granama industrije, javila se potreba za ujednačavanjem njihove terminologije. IUPAC (*engl.* International Union of Pure and Applied Chemistry) je razjasnio nazivlje ovakvih spojeva prema kojem naziv *koordinacijski polimer* uključuje samo linearne lance polimera, tj. jednodimenzijske (1D) polimere, dok dvo- (2D) i trodimenzijski (3D) lanci ovim nazivom nisu obuhvaćeni.¹ Godine 2005. IUPAC je definirao *koordinacijski spoj* kao bilo koji spoj koji sadrži koordinacijski entitet, tj. ionsku ili neutralnu molekulu sastavljenu od centralnog (obično metalnog) atoma na koji je koordiniran atom ili skupina atoma koji se nazivaju *ligandima*. Pojam *koordinacijskih mreža* podrazumijeva produžene koordinacijske jedinice nastale ponavljanjem koordinacijskih entiteta u jednoj dimenziji, ali s ukrštenim poveznicama (*engl.* cross-links) između dvaju ili više zasebnih lanaca, petlji (*engl.* loops) ili spiralnim poveznicama (*engl.* spiro-links), ili mogu biti proširene ponavljanjem koordinacijskih entiteta u dvije ili tri dimenzije. Najčešće se koristi izraz *koordinacijski polimeri* za ovakve mreže, no IUPAC svakako podržava upotrebu pojma *koordinacijska mreža* te se ova dva pojma ne bi smjela smatrati sinonimima, budući da je koordinacijska mreža zapravo podskupina koordinacijskih polimera. 1D koordinacijski polimer prikazan je na slici 1, a primjeri mreža koje mogu nastati pomoću ukrštenih i spiralnih poveznica, te petlji na slici 2. Oni spadaju u koordinacijske mreže dokle god se šire u jednoj dimenziji, čime se istovremeno svrstavaju i u 1D koordinacijske polimere. Na slici 3 se može vidjeti uobičajen primjer 3D koordinacijskog polimera.¹



Slika 1. 1D koordinacijski polimer: kobaltovi(II) ioni premošteni su 4,4'-bipiridinom.¹

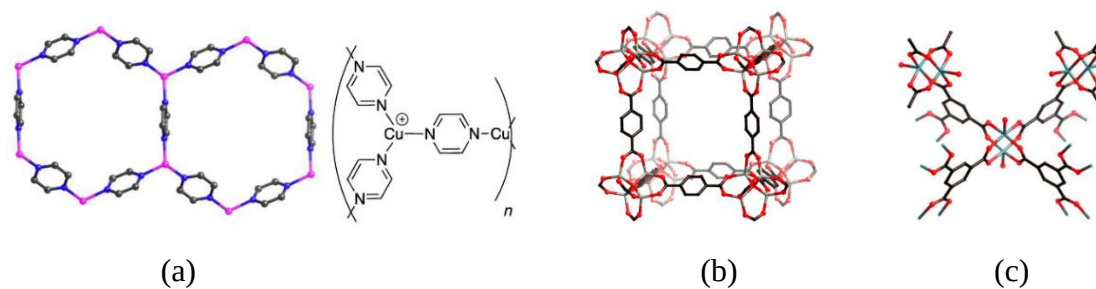


Slika 2. Koordinacijske mreže nastale: (a) ukrštenim poveznicama; (b) formiranjem petlji; (c) spiralnim poveznicama.¹



Slika 3. Koordinacijska mreža koja je također 3D koordinacijski polimer.¹

Pojam metal–organskih mreža [*engl.* metal–organic framework (MOF)] novijeg je datuma i ima mnogo značenja, upravo zbog predloženih različitih definicija. Neki znanstvenici smatraju da treba postojati poroznost sustava kako bi se spoj nazivao MOF-om, a ona se dokazuje izotermnim mjerenjem sorpcije plinova. Ne postoji točna IUPAC-ova definicija što podrazumijeva organski dio MOF-ova, stoga se oksalati, trifluoracetati, cijanidi i tetracijanoetileni prepuštaju na individualnu procjenu pripadaju li u organski ili anorganski dio sustava.¹ Može se reći da su metal–organske mreže koordinacijske mreže s organskim ligandima koje mogu sadržavati šupljine. Ovakvi su sustavi često dinamični u smislu da do promjena u strukturi, odnosno poroznosti ili u popunjenosti šupljina dolazi pod utjecajem temperature, tlaka ili nekog drugog vanjskog utjecaja. Danas se brojni spojevi koji se nekad nisu smatrali MOF-ovima svrstavaju upravo u ovu skupinu, a primjeri se mogu vidjeti na slici 4.



Slika 4. (a) Koordinacijska mreža bakra(I) koja se može nazivati i 2D koordinacijskim polimerom, ali i MOF-om; (b) MOF u kojem su jedinice $[Zn_4O]$ premoštene sa šest benzen-1,4-dikarboksilata; (c) MOF u kojem su dimeri bakra(II) premošteni benzen-1,3,5-trikarboksilatima.¹

Dakle, korištenjem izraza *1D*, *2D* ili *3D koordinacijski polimeri* pokriveni su svi mogući slučajevi, dok naziv MOF intuitivno i specifičnije govori o kakvim se spojevima radi.

2.2. Građevni blokovi u kemiji koordinacijskih polimera

U području anorganske kemije traje neprestana potraga za molekulskim građevnim blokovima potrebnim za dizajn novih (supramolekulskih) arhitektura određenih svojstava, prije svega magnetskih, električnih ili katalitičkih. Poseban se trud ulaže u dobivanje materijala koji imaju unutrašnje šupljine i kanale, odnosno koordinacijskih polimera koji oponašaju zeolite. Često se MOF-ovi dobivaju u solvotermalnim uvjetima, tj. zagrijavanjem reaktanata iznad vrelišta otapala u zatvorenoj posudi pod autogenim tlakom. Prilično je teško predvidjeti kakva će mreža nastati u solvotermalnoj reakciji jednostavnih metalnih iona i organskih liganada budući da slobodni metalni ioni imaju različita mjesta na koja se organski ligandi mogu vezati, stoga je smjer i nastanak koordinacijskih polimera teško pratiti. Sinteza polimera uz primjenu mikrovalnog zračenja temelji se na interakciji između elektromagnetskih valova i pokretnih električnih naboja, poput polarnih molekula otapala ili iona u otopini. Mikrovalno se zračenje koristi kako bi se osigurala energija za rast polimera. Prednosti ove metode su visoka energetska učinkovitost, fazna selektivnost, smanjenje veličine čestica i kontrola morfologije. Još jedna metoda dobivanja sustava različite dimenzionalnosti je elektrokemijska sinteza, a danas se ona posebno razvija za tanke MOF-filmove, koji se mogu koristiti u senzornim i elektrokemijskim uređajima. Sonokemijske metode također se koriste u pripravi ove vrste spojeva, a omogućavaju nastajanje homogenije nukleacije te znatno skraćuju vrijeme potrebno za kristalizaciju u odnosu na pripravu nanomaterijala u standardnim laboratorijskim pećima. Sinteza sušenjem sprejem (*engl.* spray-drying) se pokazala vrlo

učinkovitom, jeftinom i brzom metodom za dobivanje MOF-ova nanodimenzija. Od 1990. godine sinteza pomoću mehaničke sile u obliku mljevenja i usitnjavanja, tzv. mehanokemijska sinteza, osigurava izvrsnu zamjenu za navedene metode, ekološki je prihvatljivija, a naročito je pogodna za pripravu organskih spojeva te materijala temeljenih na nekovalentnim interakcijama i koordinativnim vezama, koje su se ranije priređivale standardnim otopinskim i solvotermalnim postupcima.

Danas metal–organski koordinacijski sustavi, odnosno anorgansko-organski hibridni koordinacijski polimeri izazivaju veliko zanimanje istraživača iz različitih područja kemije zahvaljujući svojoj širokoj primjeni, poput pohrane vodika i odvajanja plina, pa sve do heterogene katalize, luminiscencije i supramolekulskog magnetizma. Dizajn i sinteza novih materijala, koji se temelje na polinuklearnim kompleksnim spojevima prijelaznih metala, a koji pokazuju poželjna, predvidljiva fizikalna svojstva (mehanička, optička, električna ili magnetska), predstavljaju trajan istraživački i znanstveni interes s ciljem dobivanja novih funkcionalnih materijala, na kojima počiva suvremena tehnologija. Svojstva ovakvih sustava, posebno onih magnetskih (antifero-, feri- i feromagnetskih), najvećim dijelom ovise o prirodi međudjelujućih metalnih iona i liganada koji ih premošćuju, kao i o cijelom strukturnom uređenju, odnosno arhitekturi, koja se može postići dodatnim supramolekulskim slaganjem.²

Anorganska komponenta ovih hibridnih koordinacijskih polimera je izvor magnetskih ili optičkih svojstava, mehaničke tvrdoće i termičke stabilnosti, dok organska komponenta daje strukturnu raznolikost i svojstvo luminiscencije. Upravo kombinacija svojstava organskih i anorganskih specija omogućuje dobivanje novih materijala s potencijalnom primjenom u mnogim područjima. Zajednička strategija za sintezu anorgansko-organskih polimera temelji se na samoudruživanju organskih liganada i metalnih iona. Konačna struktura i topologija su rezultat kombinacije različitih interakcija, uključujući jake usmjerene (koordinacijske veze metal–ligand) i mnogo slabije interakcije, kao što su vodikove veze, π -interakcije, halogenske veze te slabe vodikove veze $C-H\cdots X$ ($X = O, N, Cl$ ili I itd. Na nastanak koordinacijske mreže također mogu utjecati protuioni, molarni omjer liganada i metala, dodatak neutralnih liganada, temperatura, pH te otapala koja se koriste za kristalizaciju. Do danas je sintetiziran velik broj koordinacijskih polimera različitih topologija i svojstava i primijećeni su znatni pomaci u razumijevanju čimbenika koji utječu na topologiju mreža. Međutim, pametno kontrolirana priprava polimernih mreža ostaje velik izazov u kristalnom inženjerstvu i

potrebno je uložiti dodatan trud i znanje kako bi se bolje razumjele kooperativne interakcije između metalnih iona i organskih liganada i kako bi se oni povezali u sintezi na željeni način.³

Heteropolinuklearni spojevi su svakako zanimljiviji u odnosu na homopolinuklearne jer generalno mogu imati raznovrsnija, a time i poboljšana svojstva. Uvijek je bolje imati različite metale u sustavu, kako bi novi materijal kombinirao svojstva više vrsta metala. Međutim, za razliku od homometalnih, heterometalne koordinacijske sustave je znatno teže prirediti, budući da tijekom pripreme često nastaju smjese homometalnih spojeva. Kako bi se riješio ovaj problem, razvijen je drugačiji postupak pripreme heteropolinuklearnih 1D, 2D i 3D sustava, u kojem se anionski kompleksi – građevni blokovi – koriste kao ligandi prema drugom metalnom ionu. Ovaj se pristup naziva *kemija građevnih blokova* ili *kompleksi kao ligandi* i uvelike olakšava i pospješuje postupak dobivanja heteropolinuklearnih kompleksa.

Postoje različite vrste građevnih blokova ili prekursora koji se koriste kao polazni reaktanti u sintezi heterometalnih spojeva. Tako su građevni blokovi na bazi cijanida jedni od najčešće korištenih u koordinacijskoj kemiji, a ima ih različitih vrsta, kao što su paramagnetski heksacijanometalati(III), $[M^{III}(CN)_6]^{3-}$, zatim di- i tricijano(metalati), kao što su $[Fe^{III}(bpy)(CN)_2]^+$ (bpy = 2,2'-bipiridin) i $[Fe^{III}(Tp)(CN)_3]^-$ [Tp = hidrotris(pirazol-1-il)borat], te zanimljivi $[ReCl_4(CN)_2]^{2-}$ itd. Od necijanidnih prekursora postoje, na primjer, halogenidni te pseudohalogenidni građevni blokovi, ili oni koji sadrže azide i izotiocijanate. Vrlo rijetko se koriste i oksidni ili fluoridni prekursori koji bi potencijalno mogli premostiti metalne centre. Česti su i prekursori akceptorskog tipa koji sadrže mangan(III) i neku Schiffovu bazu (SB), $[Mn(SB)]^+$ ili $[Mn_2(SB)_2]^{2+}$. Postoje i građevni blokovi koji sadrže lantanide i aktinide, kao što su $[Er(COT)_2]^-$ (COT = ciklookta-1,3,5,7-tetraendiid) ili $[Dy(hfac)_3(H_2O)_2]$, (hfac⁻ = heksafluoroacetilacetonat).⁴

Prvi korišteni građevni blokovi bili su oni bakra(II) pomoću kojih je priređen velik broj heteropolinuklearnih sustava. Lanci $[Cu^II M^II]$ i oligomerne vrste ($M^{II} = Mn, Co, Ni$) sintetizirane su korištenjem prekursora, kao što su: $[Cu(pba)]^{2-}$ [pba = 1,3-propilenbis(oksamat)], $[Cu(pbaOH)]^{2-}$ [pbaOH = 2-hidroksi-1,3-propilenbis(oksamat)] i $[Cu(obp)]^{2-}$ [obp = oksamidobis(*N,N'*-propionat)], tako da su se kisikovi atomi iz prekursora koordinirali na drugi metalni centar. Promjenom stehiometrije i/ili oksidacijskog stanja drugog metalnog iona priređeni su sustavi više dimenzionalnosti. Primjerice, nedavno su sintetizirani 2D i 3D molekulski magneti formule $\{(Cat)_2Mn_2[Cu(opba)]_3 \cdot S\}_n$ [Cat = organski kation, opba = *o*-fenilenbis(oksamat), S = otapalo]. Drugi kompleksi bakra(II) koji se mogu

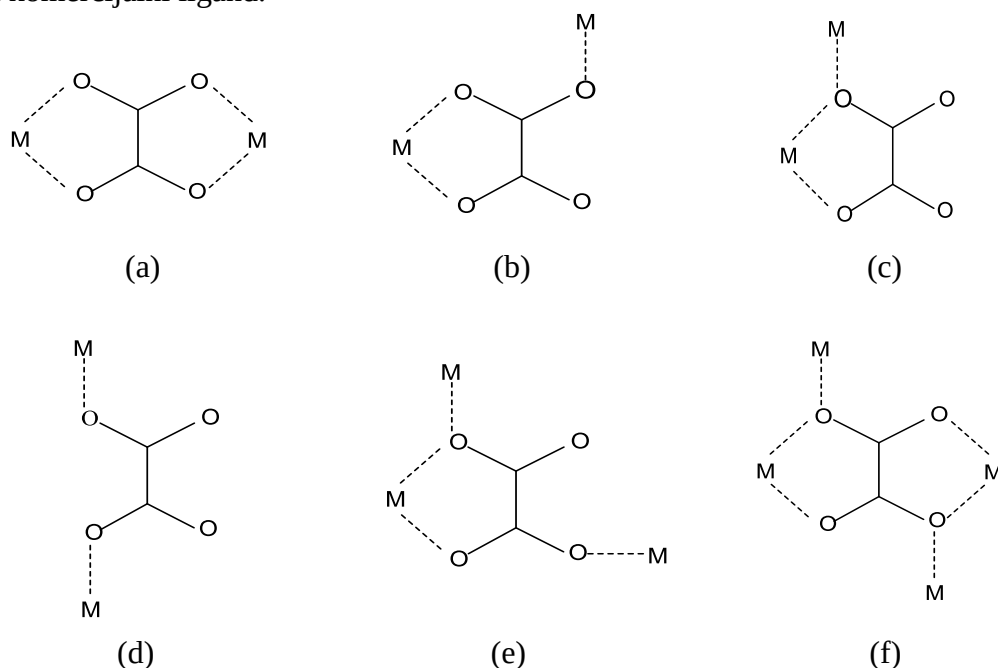
ponašati kao mostovi su oni koji sadrže oksimatne ligande, kao što je dianion dimetilglioksima ili dianion 1,2-cikloheksandion oksima. Lanci $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}]$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Mn}, \text{Fe}$) s premošćujućom oksimatnom skupinom su dalje povezani preko karboksilatnih mostova, pri čemu nastaju 2D materijali.⁵

Mononuklearni oksalatni kompleksi važni su reaktanti u pripravi heterometalnih polinuklearnih spojeva budući da su relativno inertni prema izmjeni metala pa omogućuju dobru kontrolu nastanka produkta, a mogu sadržavati od jedne do četiri oksalatne skupine i biti vrlo raznoliki, poput $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$ ili $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$. Oni s četiri oksalatne skupine sadrže metale u višim oksidacijskim stanjima. Polinuklearni oksalatni kompleksi najčešće nastaju procesom samoudruživanja mononuklearnih anionskih građevnih blokova i drugih metalnih kationa. Oksalatni ioni su učinkoviti premošćujući ligandi za postupnu sintezu homo- i heteropolinuklearnih kompleksa. Proteklih nekoliko godina pripremljeni su brojni oksalatom premošteni homometalni sustavi istraženih magnetskih svojstava; broj strukturno okarakteriziranih heterometalnih sustava s premošćujućom oksalatnom skupinom je znatno manji. Značajan i sve veći interes pojavio se u kemiji heteropolinuklearnih spojeva kroma(III) u području dobivanja molekulskih magneta. Poznato je da su kromovi(III) kompleksi prilično inertni prema supstituciji liganada, što omogućuje dobru kontrolu nad produktima reakcije. Najčešće korišteni građevni blokovi za dizajn sustava $[\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}]$ su oni koji sadrže kromosome(III) i oksalatne ione: $[\text{Cr}(\text{salen})(\text{C}_2\text{O}_4)]^-$ [salen = N,N'-etilenbis(salicilideniminat)] i $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$; upotrebom prvog nastaju heterodinuklearni kompleksi, dok je drugi, koji sadrži tri potencijalno premošćujuće skupine, prikladan za sintezu 2D i 3D mreža. Rochon i suradnici su uveli i istražili građevni blok $[\text{Cr}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ u reakcijama s različitim dvovalentnim prijelaznim metalima pri čemu su dobiveni heteropolinuklearni kompleksi. Ligand bpiridina je uveden zbog značajnog doprinosa aromatskih interakcija u cjelokupnom sustavu. Očekivana stehiometrija sustava, $\text{M}^{2+} : \text{Cr}^{3+} = 1 : 2$, ostavlja mogućnost daljnje uporabe novodobivenog materijala kao prekursora za dobivanje mješovitih oksida spinela termičkom obradom.⁵ Također, bpy je zamijenjen drugim ligandima, poput 1,10-fenantrolina (phen), 2,2-bipirimidina, 2,2-dipiridilamina, 2-(2-piridil)imidazola i 4,4-dimetil-2,2-bipiridina. I ovi su se bis(oksalatni) građevni blokovi pokazali prikladnima za reakcije s otopenama metalnih iona ili kationskih kompleksa koji imaju slobodna koordinacijska mjesta, formirajući različite heterometalne sustave, u rasponu od diskretnih jedinica pa sve do proširenih 3D struktura.⁶

Uz oksalatne danas su učestali i kloranilatni građevni blokovi o kojima će također više riječi biti u nastavku.

2.3. Homo- i heteropolinuklearni oksalatni spojevi

U dizajniranju homo- i heteropolinuklearnih spojeva, kao što je već naglašeno, veliku važnost ima oksalatna skupina $C_2O_4^{2-}$, dianion oksalne kiseline, koja se može na različite načine koordinirati na metalne centre, a važna je i zbog posredovanja u magnetskoj interakciji između paramagnetskih metalnih centara budući da ima sposobnost prijenosa elektronskih efekata između magnetskih centara udaljenih više od 5 Å. Do sada je u literaturi opisano čak 35 različitih načina koordiniranja oksalatne skupine na metalne ione.⁷ Najčešći načini premošćivanja oksalatne skupine između prijelaznih metala su prikazani na slici 5. Poznato je da se najjača magnetska interakcija između paramagnetskih metala postiže kod bis(didentatnog) premošćivanja oksalatne skupine (slika 5a). Oksalatna je skupina također učinkovit izbor u dizajnu novih materijala jer je dobar akceptor vodikovih veza, a k tome je i jeftin komercijalni ligand.

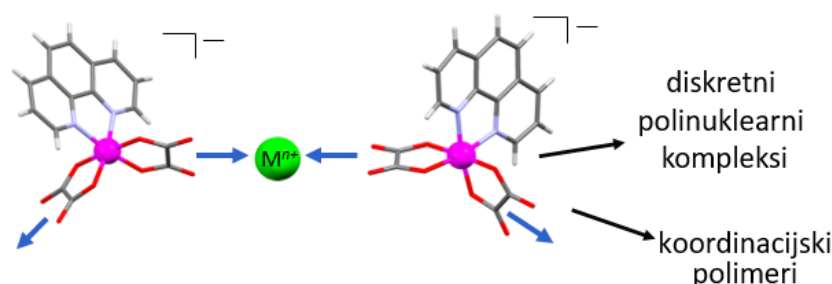


Slika 5. Najčešći načini premošćivanja (μ) oksalatne skupine prijelaznih metalnih iona:^{7,8,9} (a) bis(didentatno) [μ -1,2,3,4], (b) didentatno-monodentatno [μ -1,2,3], (c) didentatno-monodentatno [μ -1,1,2], (d) bis(monodentatno) [μ -1,2], (e) didentatno-bis(monodentatno) [μ_3 -1,1,2,3], (f) bis(didentatno)-bis(monodentatno) [μ_4 -1,1,2,3,3,4].

Korištenjem različitih mono-, bis- ili tris(oksalatnih) anionskih kompleksa kao liganada prema drugom metalnom ionu može se prirediti niz heteronuklearnih spojeva [od diskretnih

jedinki do 1D, 2D ili 3D sustava] u kojima su, ovisno o elementima simetrije, relativnoj konfiguraciji međusobno premoštenim centrima i načinu slaganja u kristalnoj rešetci, pronađeni antifero-, feri- ili feromagnetski fazni prijelazi.^{3,6,10,11}

Na slici 6 prikazan je građevni blok koji, uz *N*-donorski ligand fenantrolin, sadrži dvije oksalatne skupine koje su u reakciji s drugim metalnim ionom slobodne za njihovo potencijalno premošćivanje. Ako se obje oksalatne skupine uspiju koordinirati na druge metalne centre, nastat će heterometalni koordinacijski polimer, a ako to uspije ostvariti samo jedna oksalatna skupina, govorimo o diskretnom heterodinuklearnom kompleksu.



Slika 6. Moguće koordiniranje oksalatnih skupina anionskog oksalatnog građevnog bloka, $[M^{III}(\text{phen})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$, u hipotetskoj reakciji s nekim drugim metalnim ionima.

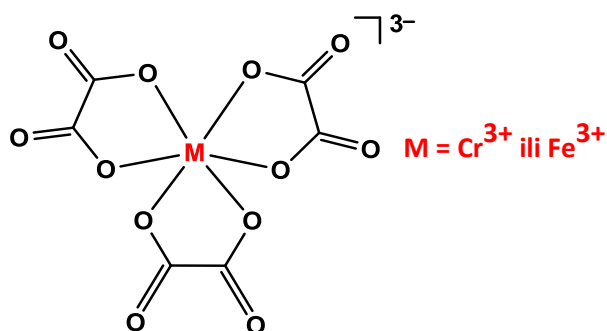
Dodatno, uvođenje *N*-donorskih liganada, poput 2,2-bipiridina, 1,10-fenantrolina ili 2,2':6',2''-terpiridina (terpy) u reakciju za dobivanje metal-oksalatnih sustava sprječava stvaranje netopljivih oksalatnih spojeva, te utječe na nuklearnost i topologiju metalnih centara i stabilizira njihovu strukturu u čvrstom stanju.

Budući da su magnetska svojstva sustava izravna posljedica njegove strukture, već se dulje vrijeme govori o kristalnom inženjerstvu gdje bi se dizajniranjem određene strukture mogla dobiti željena magnetska svojstva, ali i neka druga. Pristup kemije građevnih blokova nudi najbolju mogućnost dobivanja višedimenzijskih heteropolinuklearnih spojeva zanimljivih svojstava, posebno uz korištenje građevnih blokova koji sadrže tri skupine koje potencijalno mogu premostiti tri metalna centra, poput tris(oksalatnih) i tris(kloranilatnih) građevnih blokova.

2.3.1. Tris(oksalatni) građevni blokovi kroma(III) i željeza(III)

U kristalografskoj bazi podataka (*engl.* Cambridge Structural Database, CSD)⁹ do danas je pohranjeno dvjestotinjak spojeva koji sadrže tri oksalatne skupine koordinirane na ion

kroma(III), te oko 160 spojeva željeza(III) s tri oksalatne skupine, uključujući homo- i hetrometalne diskretne, 1D, 2D i 3D kompleksne spojeve. Heterometalni spojevi su uglavnom dobiveni kada je u reakciji kao prekursor korišten građevni blok, za razliku od homometalnih spojeva kod kojih je izostala priprava pomoću početnog prekursora. Neki od zanimljivijih spojeva dobivenih korištenjem tris(oksalatnih) građevnih blokova kroma(III) i željeza(III), $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ ($M^{III} = Cr$ ili Fe) (slika 7) bit će opisani u nastavku.



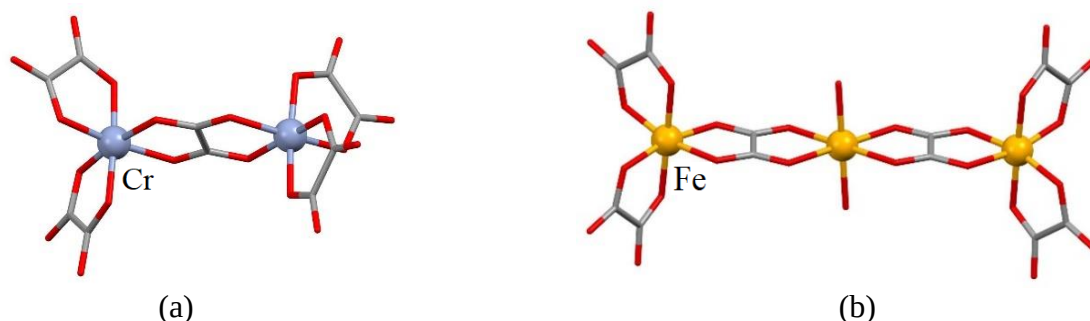
Slika 7. Shematski prikaz tris(oksalatnih) građevnih blokova kroma(III) i željeza(III), $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ ($M^{III} = Cr$ ili Fe).

2.3.1.1. Diskretni kompleksi

Neki od rijetkih slučajeva diskretnih homometalnih oksalatnih kompleksa kroma i željeza su prikazani na slici 8.

Dinuklearni kompleks $[(C_4H_9)_4N]_4[Cr_2(C_2O_4)_5] \cdot 2CHCl_3$ je priređen metodom ionske izmjene i dobiven je neplanirano kada se iz $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$ pokušao dobiti spoj $[(C_4H_9)_4N]_4[Cr(C_2O_4)_3]$ tako da se vodena otopina $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$ propuštala kroz poroznu smolu koja je sadržavala katione $[(C_4H_9)_4N]^+$.¹² Mehanizam nastanka ovih dimernih vrsta još nije u potpunosti razjašnjen, i ovo je jedini homometalni dinuklearni spoj koji sadrži krom(III) s koordiniranim oksalatnim skupinama. Izmjerena magnetska interakcija između kromovih(III) metalnih centara je antiferomagnetska. Što se tiče sličnih spojeva sa željezom, u kristalografskoj bazi podataka⁹ je pronađeno osam dinuklearnih homometalnih spojeva, kao što je $[Fe^{II}(bpy)_3]_2[Fe^{III}_2(C_2O_4)_5] \cdot 8H_2O$ koji sadrži visokospinske anione željeza(III) između kojih postoji jaka antiferomagnetska interakcija, te niskospinske kompleksne katione željeza(II).¹³ Trinuklearni homometalni oksalatni spojevi kroma(III) nisu pronađeni u literaturi, a od onih željezovih postoji samo jedan, i to $(TDbenz)_2(TsO)_2\{Fe^{II}(H_2O)_2[Fe^{III}(C_2O_4)_3]_2\} \cdot 6H_2O \cdot 2CH_3OH$ (slika 8b), koji je dobiven upotrebom građevnog bloka $(NH_4)_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ u reakciji s $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ i otopinom

(TDbenz)TsO₃ {TDbenz = 1,3,5-tris[2-(1,3-diazolin)]-benzen, TsO = 4-metilbenzensulfonat}. Magnetska interakcija je antiferomagnetska između željezovih metalnih centara preko oksalatnog mosta.¹⁴

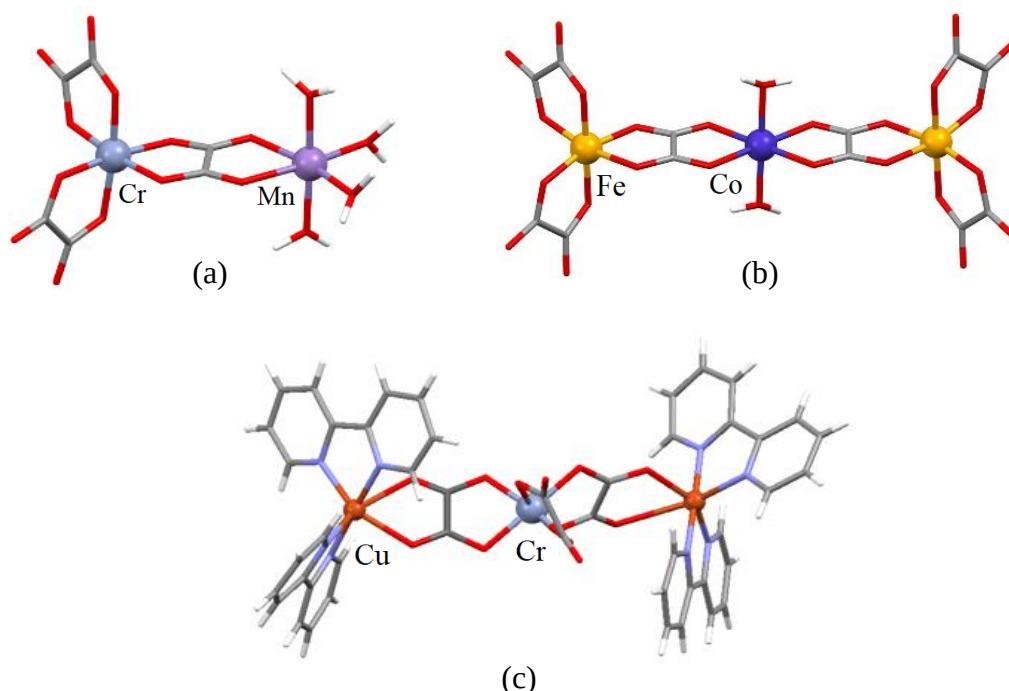


Slika 8. (a) Anion homodinuklearnog spoja [(C₄H₉)₄N]₄[Cr₂(C₂O₄)₅]·2CHCl₃;¹² (b) Anion homotrinuklearnog spoja (TDbenz)₂(TsO)₂[Fe^{II}(H₂O)₂(Fe^{III}(C₂O₄)₃)₂]·6H₂O·2CH₃OH {TDbenz = 1,3,5-tris[2-(1,3-diazolin)]-benzen, TsO = 4-metilbenzensulfonat}.¹⁴

Kod istraženog heterodinuklearnog spoja Cat[Mn^{II}(H₂O)₄Cr^{III}(C₂O₄)₃]₂·6H₂O [Cat = bis(amidinijev) kation], čiji je anion prikazan na slici 9a, ioni kroma(III) i mangana(II) su premošteni oksalatnom skupinom. Zahvaljujući velikom broju vodikovih veza, zbog prisutnih molekula vode u sustavu, ova je struktura zapravo supramolekulska 3D mreža. Magnetska svojstva ovog spoja su feromagnetska, dok je u slučaju izostruktturnog spoja sa željezom(III) magnetska interakcija izmjene antiferomagnetska.¹⁵

Heterotrinuklearni spoj (TDbenz)₂(TsO)₂{Co^{II}(H₂O)₂[Fe^{III}(C₂O₄)₃]₂}·6H₂O·2CH₃OH (slika 9b) priređen je korištenjem građevnog bloka (NH₄)₃[Fe(C₂O₄)₃]·3H₂O, slično se termički ponaša kao i već opisani izostrukturni homometalni spoj (TDbenz)₂(TsO)₂[Fe^{II}(H₂O)₂(Fe^{III}(C₂O₄)₃)₂]·6H₂O·2CH₃OH, a magnetska interakcija je također antiferomagnetska.¹⁴

Trinuklearni spojevi s dodatnim bočnim ligandima, {[Cu^{II}(bpy)₂]₂M^{III}(C₂O₄)₃}NO₃·H₂O (slika 9c)^{16,17} priređeni su korištenjem građevnih blokova K₃[M^{III}(C₂O₄)₃]·3H₂O (M^{III} = Cr i Fe). Magnetska interakcija između kroma(III) i bakra(II) je feromagnetska, a u slučaju spoja sa željezom(III) slaba antiferomagnetska. Kod spoja {[Cu(bpy)₂]₂Fe(C₂O₄)₃}NO₃·H₂O, koji je zelene boje, uočena je zanimljiva pojava strukturne transformacije/rekristalizacije u crvene kristale spoja [Fe(bpy)₃]₂[Fe(C₂O₄)₃]NO₃·10H₂O, kada su zeleni kristali ostavljeni u destiliranoj vodi pri sobnoj temperaturi ili u matičnici, čak i na tamnom mjestu, uslijed različitih termodinamičkih i kinetičkih čimbenika.¹⁷



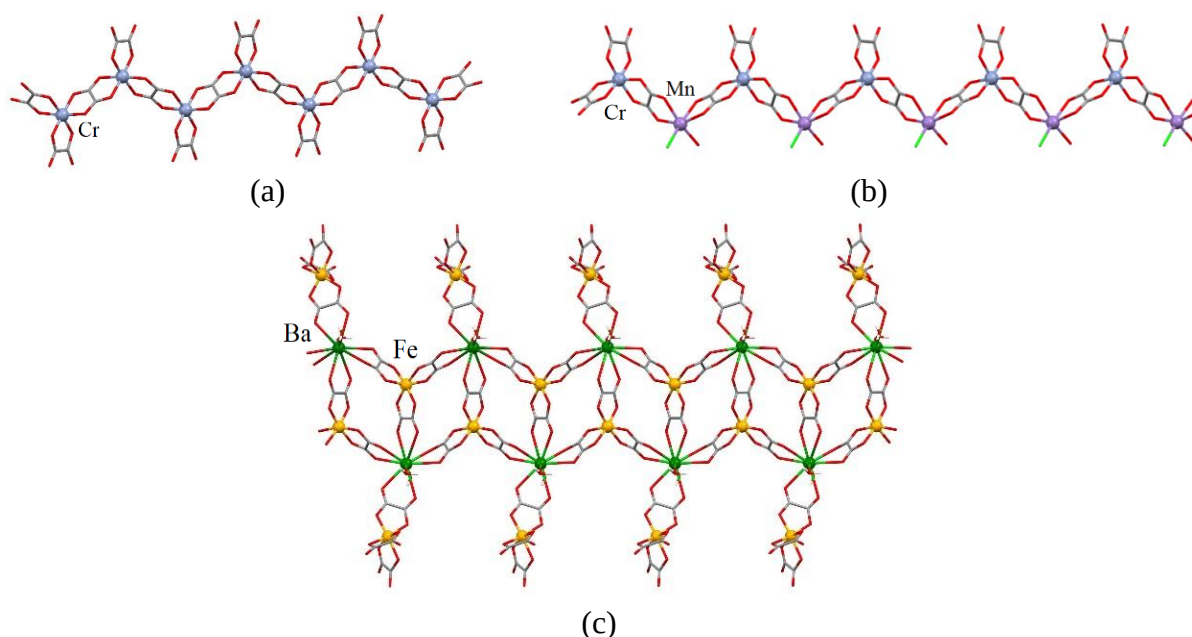
Slika 9. (a) Anion heterodinuklearnog spoja $\text{Cat}[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [Cat = bis(amidinijev) kation];¹⁵ (b) Anion heterotrineruklearnog spoja $(\text{TDbenz})_2(\text{TsO})_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2\{\mu\text{-C}_2\text{O}_4\}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ {TDbenz = 1,3,5-tris[2-(1,3-diazolinij)]-benzen; TsO = 4-metilbenzensulfonat});¹⁴ (c) Kation heterotrineruklearnog spoja s dodatnim bočnim ligandima $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\}\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.^{16,17}

2.3.1.2. Jednodimenzijski koordinacijski polimeri

Na slici 10a prikazan je jedan od rijetkih primjera homometalnog 1D oksalatnog koordinacijskog polimera kroma(III), $\{[\text{Hdpa}][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\}_n$ (dpa = diizopropilamin), dok oni s ionima željeza nisu pronađeni. Navedeni polimer je sintetiziran korištenjem oksalne kiseline; magnetska interakcija između kromovih metalnih centara preko bis(didentatnog) oksalatnog mosta je antiiferomagnetska.¹⁸

Heterometalni 1D koordinacijski polimer $\{[\text{Co}^{\text{II}}(\text{terpy})_2][\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})\text{ClCr}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{MeOH}\}_n$ je građen od anionskog lanca u kojemu su metalni centri mangana(II) i kroma(III) naizmjenično premošteni oksalatnim skupinama (slika 10b), te od kompleksnog kationa, koji sadrži dvije molekule terpiridina koordinirane na kobaltov(II) metalni centar. Ovaj je kation smješten između anionskih slojeva nastalih međusobnim povezivanjem heterometalnih lanaca vodikovim vezama, konkretno, između nepremošćujućeg oksalatnog kisika i vodika koordinirane molekule vode susjednog

lanca. Spoj je priređen reakcijom iona Mn^{2+} , $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ i $[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{2+}$ kationa. Ioni kroma(III) i mangana(II) se sprežu na feromagnetski način.¹⁹



Slika 10. (a) Anion homometalnog 1D koordinacijskog polimera $\{[\text{Hdpa}][\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\}_n$ (dpa = diizopropilamin);¹⁸ (b) Anion heterometalnog 1D koordinacijskog polimera $\{[\text{Co}^{\text{II}}(\text{terpy})_2][\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})\text{ClCr}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{MeOH}\}_n$;¹⁹ (c) Anion heterometalnog 1D koordinacijskog polimera $\{\text{Ba}^{\text{II}}[\text{H}_2\text{bpye}]_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 \cdot (\text{dhn}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (H_2bpye = 1,2-bis(4-piridinij)etilen²⁺; dhn = 1,5-dihidroksinaftalen).²⁰

Strukturno je vrlo zanimljiv heterometalni 1D koordinacijski polimer $\{\text{Ba}^{\text{II}}[\text{H}_2\text{bpye}]_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 \cdot (\text{dhn}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (H_2bpye = 1,2-bis(4-piridinij)etilen²⁺; dhn = 1,5-dihidroksinaftalen) prikazan na slici 10c. Sintetiziran je laganim hlapljenjem otopine građevnog bloka $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i reaktanata $\text{H}_2\text{bpyeCl}_2$, dhn i BaCl_2 . Zanimljivo, kationi barija(II) su koordinirani s četiri oksalatne skupine iz četiriju različitih anionskih kompleksa željeza(III). Polovica metalnih kompleksa koristi sve tri oksalatne skupine za premošćivanje barijevih iona, dok je druga polovica tih skupina terminalna, rezultat čega je struktura sa širokim trakama (*engl.* ribbon). Molekule H_2bpye se mogu smatrati molekulama gostiju koje s molekulama dhn ispunjavaju šupljine između koordinacijskih poveznica. Temperaturna ovisnost magnetizacije pokazala je očekivano paramagnetsko ponašanje kompleksa budući da je barij(II) dijamagnetičan.²⁰

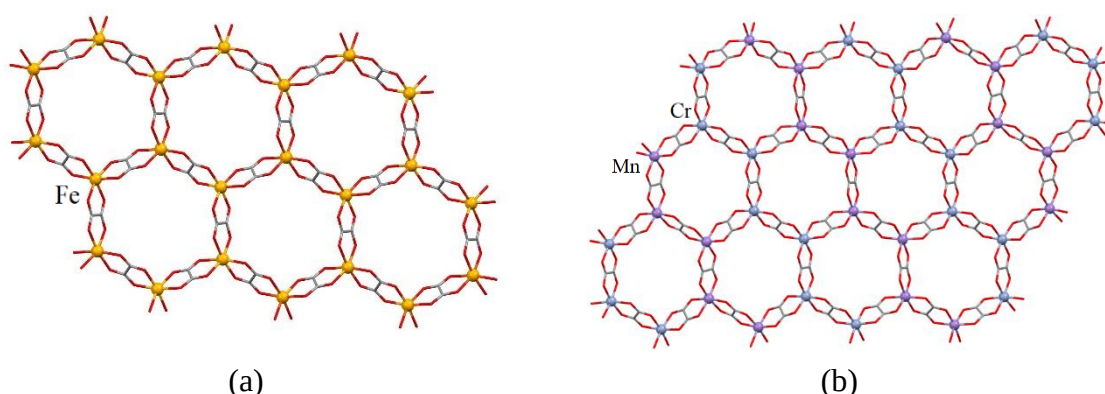
2.3.1.3. Dvodimenzijski koordinacijski polimeri

U potrazi za novim prikladnim sintetskim putevima, koji bi doveli do novih perspektivnih polinuklearnih sustava, bilo je od velike važnosti pronaći prikladne mononuklearne komplekse koji bi se mogli koristiti kao ligandi prema drugim metalnim ionima. U posljednjih 20-ak godina tris(oksalato)metalatni anioni $[M(C_2O_4)_3]^{3-}$ (M = trovalentni metal) se uvelike koriste kao ligandi prema drugim metalnim ionima u pripravi željenih 2D i 3D sustava opće formule $[M_a^{II/III}M_b^{I/II}(C_2O_4)_3]_n^{2n-/n-}$. Ove anionske mreže osiguravaju magnetska svojstva i sposobne su ugostiti različite funkcionalne katione, utirući put racionalnoj sintezi magnetskih višefunkcionalnih materijala.²¹ Također, magnetski višeslojni fotokromni 2D magneti, feromagnetski molekulski metali ili kiralni magneti mogu nastati kombiniranjem kooperativnog magnetizma oksalatnih sustava i električnih svojstava kationske molekulske rešetke, primjerice korištenjem paramagnetskih dekametilferocenijevih ili organskih radikalnih kationa, fotokromnih molekula, nelinearnih optičkih aktivnih molekula, organskih *p*-elektronskih donora i kiralnih kationa.

Dimenzionalnost i nuklearnost oksalatom premoštenih spojeva kontroliraju se protuanionima koji služe kao predlošci (templati). Tako su slojevite 2D strukture u obliku saća formule $\{Cat[M^IIM^{III}(C_2O_4)_3]\}_n$ (Cat = jednovalentni kation) dobivene uporabom $[XR_4]^+$ (X = N i P; R = aril i alkil) ili čak dekametilmetalocenijevih jedinica $[A(Cp^*)_2]^+$ (A = Fe i Co; Cp^* = pentametilkiklopentadienil) kao kationa.²² Također, pripravljeno je nekoliko spojeva koji su nastali umetanjem kompleksa željeza(III), kao što su $[Fe^{III}(sal_2-trien)]^+$ ili $[Fe(bpp)_2]^{2+}$ ($H_2sal_2-trien$ = *N,N'*-disalicilidentrietilen-tetraamin; bpp = 2,6(bispirazol-3-il)piridin), između 2D slojeva $[Mn^{II}_2(C_2O_4)_3]_n^{2n-}$ i $[Mn^{II}Cr^{III}(C_2O_4)_3]_n^{n-}$, s ciljem pripreme materijala koji bi posjedovali magnetsko uređenje i spinski prijelez, a u kojima se kritična temperatura magneta može prilagoditi primjenom vanjskog podražaja (svjetla, tlaka) koji djeluje na komponentu sa spinskim prijelazom.^{23–26}

Pri solvotermalnim uvjetima priređen je spoj $\{A_2[Fe^{II}_2(C_2O_4)_3]\}_n$ (A = 5-okso-1,4,7-triazabicyklo[4.3.0]non-6-en-7-il amonijev ion), koji je građen od uobičajene homometalne anionske 2D mreže u obliku saća (slika 11a) i organskih protuaniona koji se nalaze između anionskih slojeva u strukturi, a cijeloj topologiji doprinose i vodikove veze između kationa i aniona te između aniona međusobno. Spoj pokazuje antiferomagnetsko ponašanje.²⁷

Homometalni 2D spojevi kroma(III) do sada nisu sintetizirani.



Slika 11. (a) Anionska homometalna mreža 2D spoja $\{A_2[Fe_2^{II}(C_2O_4)_3]\}_n$ ($A = 5\text{-okso-1,4,7-triazabiklo[4.3.0]non-6-en-7-il amonijev ion}$;²⁷ (b) Anionska heterometalna 2D mreža spoja $\{[Fe^{III}(sal_2\text{-trien})][Mn^{II}Cr^{III}(C_2O_4)_3]\cdot CHCl_3\}_n$.²⁸

2D mreža spoja $\{[Fe^{III}(sal_2\text{-trien})][Mn^{II}Cr^{III}(C_2O_4)_3]\cdot CHCl_3\}_n$ je priređena korištenjem građevnog bloka $Ag_3[Cr(C_2O_4)_3]$ metodom spore tekućinske difuzije i u njoj su manganovi i kromovi metalni centri naizmjenično premošteni oksalatnim skupinama pri čemu je dobivena struktura u obliku saća (slika 11b).²⁸ Između anionskih slojeva nalaze se molekule otapala i kompleksni kationi željeza(III). Ovaj spoj pokazuje feromagnetsko uređenje pri 5,6 K i fotoinducirani spinski prijelaz (*engl.* light-induced excited spin-state trapping,²⁹ LIESST efekt) kod kompleksnih kationa.

Uz ovaj, postoji još nekoliko primjera heterometalnih oksalatnih 2D spojeva kroma(III) koji sadrže oksalatne skupine, dok ih je u slučaju željeza još manje. Jedan od primjera takvog spoja sa željezom je polimer $\{[(C_4H_9)_4N][Mn^{II}Fe^{III}(C_2O_4)_3]\}_n$ ³⁰ antiferomagnetskih svojstava koji je priređen iz građevnog bloka $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 6H_2O$ polaganim hlapljenjem reakcijske smjese ostavljene na tamnom mjestu. Kationi $[(C_4H_9)_4N]^+$ se ponašaju kao templatirajući protuioni i nalaze se između oksalatnih slojeva u strukturi.

2.3.1.4. Trodimenzijski koordinacijski polimeri

Da bi se dobile 2D ili 3D mreže u optički aktivnom obliku, moraju se kontrolirati dva geometrijska elementa: apsolutna konfiguracija, Δ ili Λ , svakog heksakoordiniranog metalnog centra te relativna konfiguracija susjednih metalnih centara. Prisutnost jednog ili oba $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ enantiomera igra vrlo važnu ulogu u dimenzionalnosti polimetalnih sustava. Dva kiralna oktaedra, Δ - i Λ - $[M(C_2O_4)_3]^{3-}$, usmjerit će zajedno s drugim metalnim ionima nastanak centrosimetričnih 2D slojevitih struktura u obliku saća formule $[M_1^{II}M_2^{III}(C_2O_4)_3]_n^{n-}$.

Homokiralno uređenje, Δ - i Δ -[M(C₂O₄)₃]³⁻ ili Λ - i Λ -[M(C₂O₄)₃]³⁻, vodi pak do vijčanog uređenja premoštenih metalnih iona stvarajući na taj način 3D strukturu.³¹

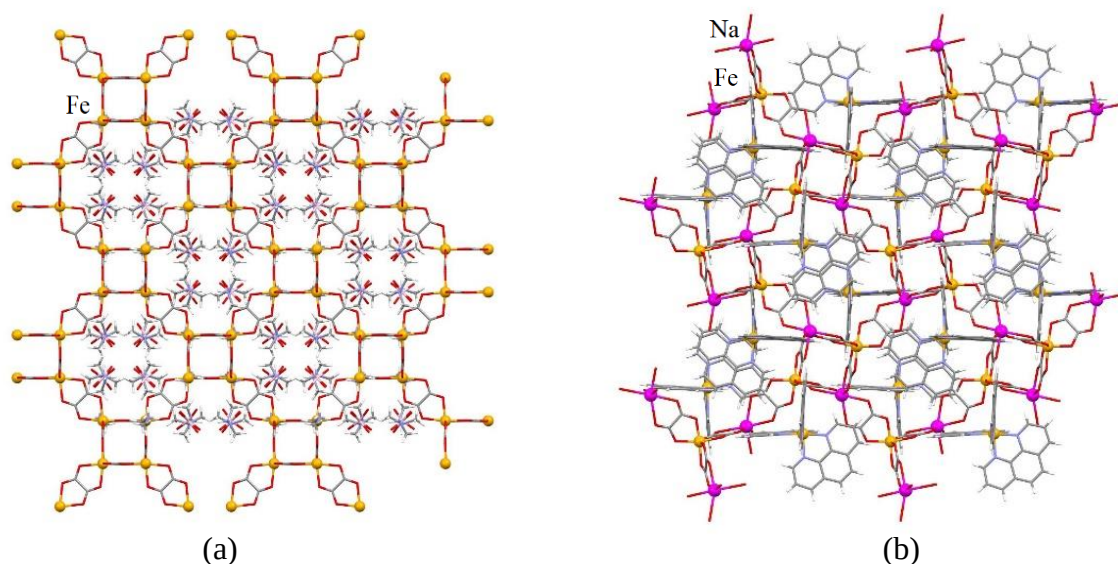
Već je rečeno da se dobivanje određene topologije spojeva koji sadrže oksalatne premošćujuće skupine kontrolira templatirajućim protuionom. Korištenjem glomaznijeg organskog kationa uglavnom su priređene slojevite 2D strukture u obliku saća formula [M^{II}₂(C₂O₄)₃]_n²ⁿ⁻ i [M^{II}M^{III}(C₂O₄)₃]_nⁿ⁻, koje pokazuju fero-, feri- ili antiferomagnetsko uređenje. Ostale magnetske mreže, koje se razlikuju od ovih 2D mreža, također se mogu dobiti ovisno o prirodi templatirajućih kationa (veličini, obliku i naboju) s dimenzijama u rasponu od 0 do 3. Korištenjem homokiralnih tris-kelatirajućih [M(bpy)₃]²⁺ ili [M(bpy)₃]³⁺ entiteta nastaju familije 3D mreža formula [M^{II}₂(C₂O₄)₃]_n²ⁿ⁻, [M^IM^{III}(C₂O₄)₃]_n²ⁿ⁻ i [M^{II}M^{III}(C₂O₄)₃]_nⁿ⁻.

Bolja magnetska svojstva tris(oksalato)metalatnih mreža primijećena su u 2D spojevima koji su polazili od [Cr(C₂O₄)₃]³⁻, [Fe(C₂O₄)₃]³⁻ ili [Ru(C₂O₄)₃]³⁻ građevnih blokova, dok su magnetske studije 3D spojeva značajno siromašnije i većina je takvih spojeva paramagnetična ili antiferomagnetska. Poznato je da postoji opći trend smanjenja kritične temperature (*T_c*) kod homokiralnih 3D struktura u usporedbi s analognim 2D spojevima iako je put magnetske interakcije uglavnom isti. Ova se pojava može uvjetno pripisati relativnoj krutosti mreže uslijed prisutnosti templatirajućeg kationa koji spriječava da oksalatni most ostvari geometriju pri kojoj bi vrijednost parametra interakcije izmjene *J* bila maksimalna. Naime, kompleksirajući kationi s unutarnjom simetrijom *D*₃ prisiljavaju građevne blokove [M(C₂O₄)₃]³⁻ da poprime homokiralnu konfiguraciju ($\Delta\Delta$ ili $\Lambda\Lambda$), što dovodi do različite relativne orijentacije magnetskih orbitala i duljih udaljenosti između metala.

Uzimajući ovo u obzir, napravljena je zanimljiva magnetno-strukturna korelacija između spojeva {[Ru(bpy)₃][ClO₄][MnCr(C₂O₄)₃]}_n i {[Ru(bpy)₂(ppy)][MnCr(C₂O₄)₃]}_n, gdje je ppy = 2-fenilpiridin. U prvom slučaju oksalatni most je prilično nesimetričan, što dovodi do niže vrijednosti *T_c*. U drugom slučaju oksalatni most je simetričan, dajući vrijednosti *T_c* bliske onima opaženim u sličnim 2D [Mn^{II}Cr^{III}] mrežama.³¹ Dakle, magnetska svojstva ovakvih sustava svakako su, prije svega, posljedica simetričnosti i krutosti mreže koje direktno utječu na vrstu i jakost magnetske interakcije između metalnih centara preko oksalatnog mosta.

Homometalni 3D kompleksni spoj {[Me₂NH₂)(SO₄)₂][Fe^{II}₂(C₂O₄)₃]}_n (slika 12a) je priređen pri solvotermalnim uvjetima iz oksalne kiseline, FeSO₄·7H₂O i DMF-a (DMF = dimetilformamid), a sastoji se od dviju međusobno isprepletenih mreža, i to koordinacijske

anionske $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2n-}$ i supramolekulske mreže kationa $[(\text{Me}_2\text{NH}_2)_3(\text{SO}_4)]^+$. U strukturi postoje 3D šupljine koje zauzimaju sulfatne i dimetilamonijeve skupine, a ispitivanja magnetskih svojstava pokazala su antiferomagnetsku interakciju između iona Fe^{2+} .³²



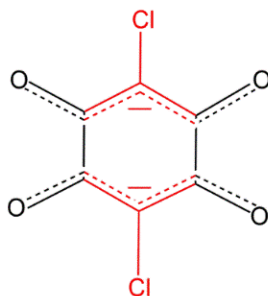
Slika 12. 3D koordinacijski polimeri: (a) homometalni $\{[(\text{Me}_2\text{NH}_2)_3(\text{SO}_4)]_2[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\}_n$,³²
 (b) Heterometalni $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3][\text{Na}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\}_n$ ³³

Također su sintetizirane i istražene dvije kiralne supramolekulske heterometalne 3D porozne mreže $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3][\text{Na}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\}_n$ (slika 12b) koje se odnose kao par entantiomera. Sastoje se od poroznog kostura $[\text{NaFe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2n-}$ i molekula gostiju $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$. Metoda cirkularnog dikroizma potvrdila je postojanje optičke aktivnosti i enantiomernu prirodu ovih dvaju kompleksnih koordinacijskih spojeva.³³

Priređena je zanimljiva serija 3D koordinacijskih polimera $\{[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]\}_n$ ($\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}} = \text{MnCr}, \text{FeCr}, \text{CoCr}, \text{NiCr}, \text{ZnCr}, \text{MnFe}, \text{FeFe}$). Šupljine heterometalne oksalatne mreže popunjavaju kompleksni kationi $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ i molekule vode. Spojevi $[\text{MCr}]$ se ponašaju kao meki feromagneti kod kojih do magnetskog uređenja dolazi pri 13 K, a $[\text{MnFe}]$ i $[\text{FeFe}]$ kao slabi feromagneti i ferimagnet kod kojih do magnetskog uređenja dolazi pri 31 K, odnosno 28 K. Ovo su najviše do sada pronađene vrijednosti temperatura na kojima dolazi do uređenja u seriji 3D kiralnih bimetalnih oksalatnih magneta.³⁴

2.4. Homo- i heteropolinuklearni kloranilatni spojevi

Najučinkovitiji način promjene magnetskih svojstava oksalatnih spojeva je izravno djelovanje na putove interakcije izmjene unutar lanaca ili slojeva. To se može učiniti na nekoliko načina prilikom sinteze: promjenom metalnih centara ili modificiranjem oksalatnog mosta, kao što je korištenje većeg premošćujućeg liganda, npr. dianiona 2,5-dihidroksi-1,4-benzokinona (H_2dhbq) i njegovih derivata, koji se smatraju sterički većom verzijom oksalata (slika 13).

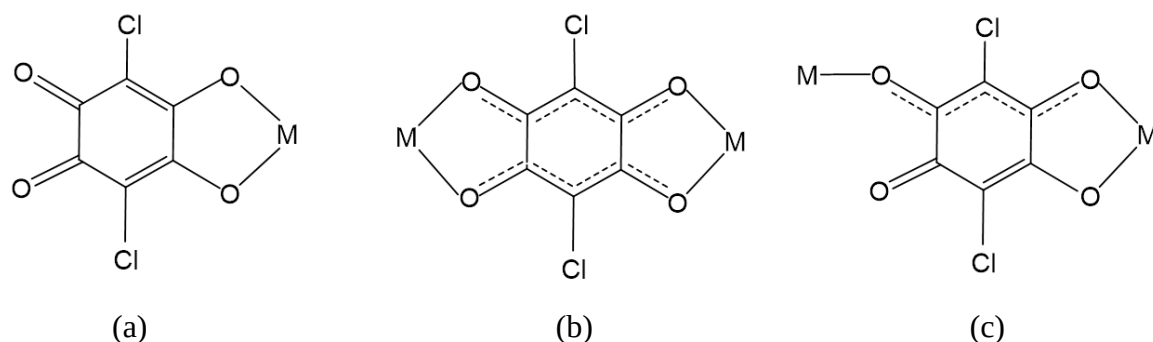


Slika 13. Shematski prikaz kloranilatnog dianiona, $C_6O_4Cl_2^{2-}$.

Načini koordiniranja skupine $dhbq^{2-}$ su vrlo slični onima oksalatne, međutim, u odnosu na nju, postoji nekoliko prednosti: (i) lako se može modificirati ili funkcionalizirati jednostavnom promjenom skupine X kod spojeva tipa $C_6O_4X_2^{2-}$ ($X = H, F, Cl, Br, I, NO_2, OH, CN$, itd.); (ii) promjena skupine X ne utječe na način koordiniranja skupine $C_6O_4X_2^{2-}$; (iii) halogeni atomi u spojevima tipa $C_6O_4X_2^{2-}$ mogu imati višefunkcionalnu ulogu, i to na elektronskoj ili na supramolekularnoj razini uslijed vodikovih ili halogenskih veza, π -sprezanja i dipolarnih interakcija, što značajno može utjecati na fizička svojstva novog materijala; (iv) veličina ovih kinoidnih derivata omogućuje uvođenje velikog broja većih kationa s ciljem pripreme višefunkcionalnih molekulskih materijala. Svi priređeni derivati mogu pružiti učinkovit put za interakciju izmjene između paramagnetskih iona.³⁵

Općenito, anilatne kiseline se dobivaju kada se vodici na položajima 3 i 6 u H_2dhbq zamijene halogenim elementima (npr. klorom, slika 14a) ili nekom drugom funkcionalnom skupinom. U kristalnim strukturama koje sadrže anilatne anione dominantne su π -interakcije između kinoidnih prstenova. Važne karakteristike ovih dianiona su da su π -elektroni delokalizirani u vezama $O-C-C(-X)-C-O$ i da postoje dva takva sustava koja su povezana jednostrukim vezama (slika 13). Zbog tih razloga njihovim kristalnim strukturama dominiraju paralelna uređenja postignuta π -interakcijama, slično uređenjima kod aromatskih sustava.³⁵

Od svih anilatih liganada u istraživanjima se najviše koristi kloranilna kiselina, zbog čega će se najviše kao poznati primjeri navoditi istraženi kloranilatni spojevi. Ovaj ligand je najčešće bis(didentatno) premošćujući, no često je i terminalni, didentatni ligand, ali i didentatno-monodentatni (slika 14c) s mogućnošću stvaranja različitih topologija, od diskretnih mono- i dinuklearnih jedinki, 1D linearnih i cik-cak koordinacijskih polimera, pa sve do 2D i 3D mreža.^{36,37}

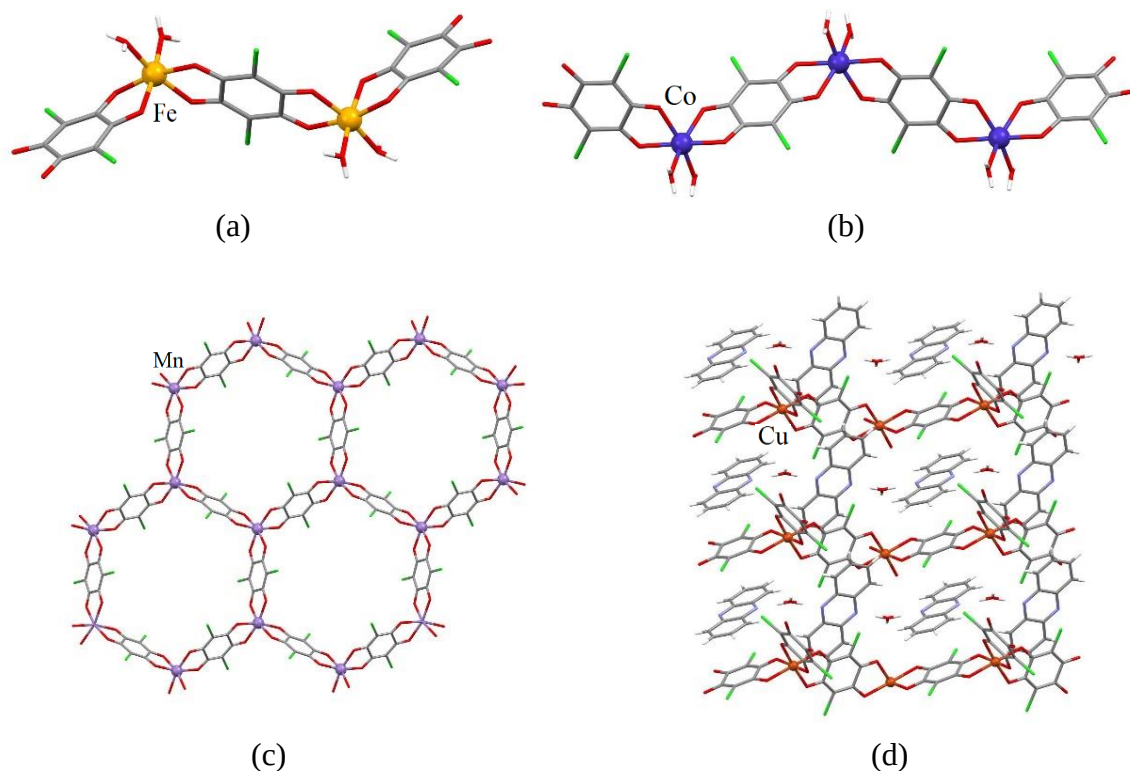


Slika 14. Najčešći načini premošćivanja kloranilatne skupine, $C_6O_4Cl_2^{2-}$:
(a) didentatno, (b) bis(didentatno) i (c) mono-didentatno.³⁶

Pretraživanjem kristalografske baze podataka⁹ mogu se pronaći zanimljivi primjeri homometalnih spojeva različite nuklearnosti i dimenzionalnosti, od kojih su neki prikazani na slici 15. Homodinuklearni spoj $[Fe_2(H_2O)_4(C_6O_4Cl_2)_3] \cdot 4H_2O$ (slika 15a) se sastoji od dva željezova metalna centra, s dvije molekule vode u *cis*-položaju, koji su premošteni kloranilatnom skupinom, i jednim kelatirajućim terminalnim kloranilatnim ligandom na svakom metalnom centru. Sprezanje visokospinskih Fe^{3+} iona u ovom dimeru je očekivano slabo.³⁸ Pripravljene 1D homometalni koordinacijski polimer $\{[Co(C_6O_4Cl_2)(H_2O)_2] \cdot (H_2O)\}_n$ s cik-cak uređenjem (slika 15b), uz još dva izostrukturalna spoja koji umjesto iona kobalta(II) sadrže one željeza(II), odnosno mangana(II), pokazuje antiferomagnetsku interakciju između metalnih centara.³⁹

U anionskoj 2D mreži spoja $\{(C_2H_5)_4N)_2[Mn_2(C_6O_4Cl_2)_3]\}_n$ (slika 15c) ioni Mn^{2+} su premošteni kloranilatnim skupinama stvarajući slojevitú strukturu, a između slojeva su smješteni kationi $[(C_2H_5)_4N]^+$, jednako udaljeni od Mn^{2+} centara susjednih slojeva. Namakanjem ovih kristala u otopini DMF-a koja sadrži $[Co(ClO_4)_2] \cdot 6H_2O$ nakon 14 dana pri sobnoj temperaturi dolazi do metalne izmjene i nastaje spoj $\{[Co(DMF)_6][Co_2(C_6O_4Cl_2)_3]\}_n$, i to transformacijom monokristala u monokristal (*engl.* single-crystal-to-single-crystal process). Na sličan je način moguća i metalna izmjena metalnih centara Mn^{2+} s onima Zn^{2+} . Kao zanimljivo svojstvo u ovim spojevima se može istaknuti transport egzogenih metalnih iona,

$[\text{Co}(\text{DMF})_6]^{2+}$ i $[\text{Zn}(\text{DMF})_6]^{2+}$, duž 1D kanala, uzduž kristalografske osi c u njihovim kristalnim strukturama.⁴⁰



Slika 15. Homometalni kloranilatni spojevi: (a) Diskretna dinuklearna jedinka spoja $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;³⁸ (b) 1D cik-cak koordinacijski polimer $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)] \cdot (\text{H}_2\text{O})\}_n$;³⁹ (c) Anionski 2D sloj spoja $\{(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}\}_2[\text{Mn}_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]\}_n$;⁴⁰ (d) 2D mreža spoja $\{[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3](\text{H}_3\text{O})_2(\text{phz})_3\}_n$ (phz = fenazin, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$) koji ima 3D supramolekulsko uređenje.⁴¹

Spoj $\{[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3](\text{H}_3\text{O})_2(\text{phz})_3\}_n$ (phz = fenazin, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$; slika 15d) je građen od supramolekulske 3D mreže koja pokazuje antiferomagnetsko svojstvo, a koja nastaje zahvaljujući savršenom slaganju aromatskih prstenova i π -interakcija alternirajućih anionskih anorganskih slojeva i kationskih organskih slojeva. Kao posljedica navedenog slaganja nastaju šupljine koje mogu primiti molekule gosta, pri čemu i nastaje spoj $\{[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3](\text{H}_3\text{O})_2(\text{phz})_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, ili se pak molekule gosta mogu ukloniti pod visokim vakuumom, što bi moglo naći primjenu u *in vivo* reakcijama adsorpcije/desorpcije molekula gosta u katalizi.⁴¹

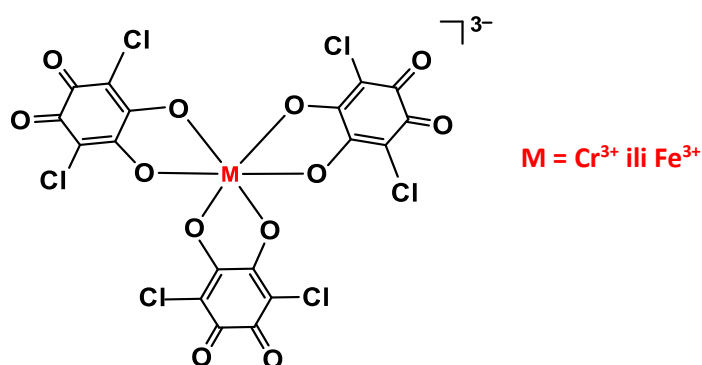
Možda treba napomenuti da se u sintezama navedenih homometalnih spojeva nije polazilo od građevnih kloranilatnih blokova, već od kloranilne kiseline.

2.4.1. Tris(kloranilatni) građevni blokovi kroma(III) i željeza(III)

Slično kao i kod oksalatnih spojeva, heterometalne sustave s prenosnim kloranilatnim skupinama znatno je teže prirediti u odnosu na homometalne spojeve, te se i ovdje koristi isti pristup *kemije građevnih blokova* ili *kompleksi kao ligandi*, gdje se mononuklearni anionski kloranilatni kompleksi koriste kao ligandi prema drugom metalnom ionu ili ionima. Analogno oksalatnim građevnim blokovima, i u ovim je sustavima najzahvalnije koristiti građevne blokove s tri kloranilatne skupine radi veće vjerojatnosti dobivanja spojeva veće dimenzionalnosti.

Mononuklearni spoj $[(C_2H_5)_3NH]_3[Cr(C_6O_4Cl_2)_3] \cdot H_2O$, koji sadrži tri nepremošćujuće kloranilatne skupine koordinirane na kromov(III) metalni centar, jedini je građevni blok koji je priređen u obliku monokristala zadovoljavajuće kvalitete, i kojem je određena kristalna struktura.⁴² Poznato je desetak struktura paramagnetskih tris(kloranilatnih) građevnih blokova željeza(III), kao što su $[(C_2H_5)_3NH]_3[Fe(C_6O_4Cl_2)_3] \cdot H_2O$ ⁴² ili $[P(C_6H_5)_3(C_2H_5)]_3[Fe(C_6O_4Cl_2)_3]$ ⁴³ koji se također koriste za daljnju sintezu heteropolinuklearnih spojeva.

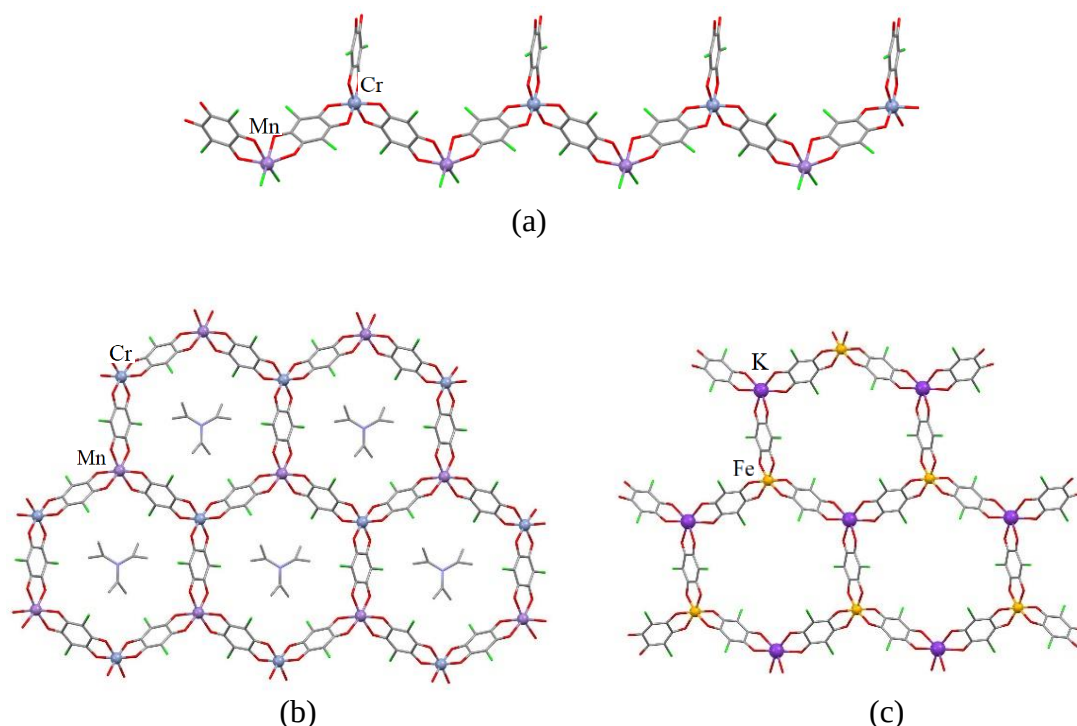
U kristalografskoj bazi podataka općenito je pronađen mali broj spojeva pripremljenih korištenjem tris(kloranilatnih) građevnih blokova kroma(III) i željeza(III) (slika 16).⁹ Neki od zanimljivijih spojeva različitog strukturnog uređenja dobivenih korištenjem ovih prekursora su prikazani na slici 17.



Slika 16. Shematski prikaz tris(kloranilatnih) građevnih blokova kroma(III) i željeza(III), $[M^{III}(C_6O_4Cl_2)_3]^{3-}$ ($M^{III} = Cr$ ili Fe).

Pripravljeni 1D koordinacijski polimer $\{[Fe^{II}(tren(imid)_3)]_2[Mn^{II}Cl_2Cr^{III}(C_6O_4Cl_2)_3]Cl \cdot CH_3OH \cdot (CH_2Cl_2)_3 \cdot (CH_3CN)_{0,5}\}_n$ (slika 17a) uz ferimagnetsko uređenje ispod 2,6 K pokazuje i spinski prijelaz iona željeza(II) u kompleksnom kationu, u temperaturnom rasponu od 280 do 100 K. Ovim su spojevima još

istraživana i fotomagnetska svojstva kako bi se istražio mogući efekt fotoinduciranog spinskog prijelaza.⁴⁴



Slika 17. Heterometalni koordinacijski polimeri različitog strukturnog uređenja priređeni iz tris(kloranilatnih) građevnih blokova kroma(III) i željeza(III): (a) 1D koordinacijski polimer $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tren}(\text{imid})_3)_2][\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_{0,5}\}_n$ [tren(imid)₃ = tris(2-(imidazol-4-il)metiliden)amino-etil)amin];⁴⁴ (b) 2D koordinacijski polimer $\{(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}][\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]\}_n$;⁴⁵ c) 2D mreža spoja $[(\text{TM-BEDT-TTF})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{KFe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ (TM-BEDT-TTF = tetrametil-bis(etilenditio) tetratiafulvalen) s 3D supramolekulskim uređenjem.⁴⁶

Do danas je pripremljeno i istraženo tek nekoliko heteropolinuklearnih kloranilatnih spojeva s 2D uređenjem priređenih iz građevnog bloka kroma(III), i to uglavnom $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}]$ koordinacijskih polimera koji imaju strukturu u obliku saća i pokazuju dugosežno ferimagnetsko uređenje; priređeni su metodom nadslojavanja u epruveti, odnosno sporom tekućinskom difuzijom, a neki od njih su: $\{[\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]\}_n$,¹¹ $\{[\text{Fe}(\text{4-OH-sal}_2\text{-trien})][\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ [sal₂-trien = *N,N*-disalicilidenetrietilen-tetra(amin),⁴⁴ $\{(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}][\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]\}_n$,⁴⁵ $\{[\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})] \cdot \text{C}_6\text{H}_6\}_n$,⁴⁷ te $[\text{Fe}(\text{acac}_2\text{-trien})][\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$ (acac = acetilaceton).⁴⁸

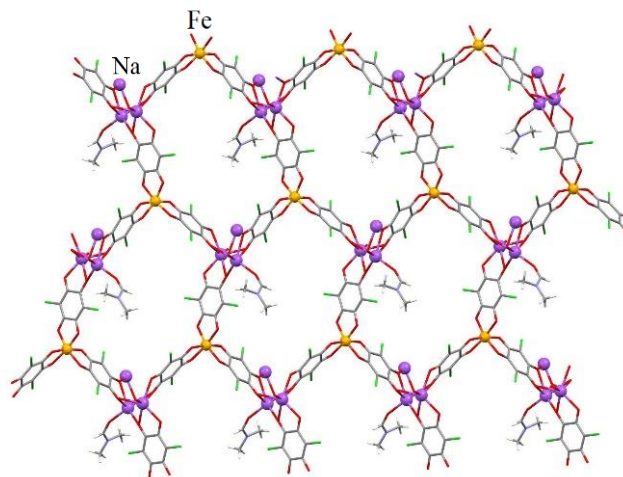
Korištenjem građevnog bloka željeza(III) priređen je i okarakteriziran jedan od rijetkih primjera heteropolinuklearnih spojeva ovog prekursora, $\{[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{KFe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3](\text{DMF})_2]\}_n$.⁴⁹ U ovom su spoju ioni kalija i željeza

premošteni kloranilatnim skupinama, a nastao je hlapljenjem reakcijske smjese u čaši; ima 2D strukturu u obliku saća, a magnetski nije mogao biti istražen zbog premale količine sintetiziranog uzorka. Također su poznata svega tri homopolinuklearna spoja u kojima je željezo u različitim oksidacijskim stanjima, kao što je $[(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_2\text{O})(\text{phz})_3][\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,⁵⁰ koji je pripravljen metodom nadslojavanja i ima poznatu 2D strukturu, te pokazuje fero- i ferimagnetsko uređenje, kao i dodatno svojstvo električne vodljivosti zbog prisutnog kationa. Heterometalni spoj $(\text{Cp}_2\text{Co})_{1,43}(\text{Me}_2\text{NH}_2)_{1,57}[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 4,9\text{DMF}$ ⁵¹ [Cp_2Co = kobaltocen, $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$] sadrži homometalnu anionsku 2D mrežu i pokazuje svojstva ferimagneta.

Do sada su u literaturi pronađena dva rada koja opisuju heteropolinuklearne kloranilatne 3D mreže željeza(III), od kojih je jedna 3D supramolekulska spoja $\{[\text{TM-BEDT-TTF}]_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{KFe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ ⁴⁶ (slika 17c), koji je pripremljen metodom elektrokristalizacije. Kristalnu strukturu čine ponavljajući dvostruki heterodimetalni kloranilatni slojevi u obliku saća i slojevi radikal-kationa TM-BEDT-TTF. U anionskom su sloju, u obliku saća, kalijevi(I) i željezovi(II) ioni naizmjenično povezani kloranilatnim ligandima. U strukturi su prisutne intermolekulske $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ interakcije između atoma klora na ligandima koje supramolekulski povezuju dva susjedna sloja, dok π -interakcije između kloranilatnih liganada i fenilnih prstenova kationa $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)^+$, koji su prisutni između slojeva kao kompenzirajući naboji, ili između fenilnih prstenova susjednih kationa $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)^+$, također povezuju slojeve na supramolekulski način. Ovaj spoj pokazuje svojstva poluvodiča, što je u skladu s teorijskim izračunima. Mjerenja magnetske susceptibilnosti ukazuju na postojanje visokospinskih iona Fe^{3+} uz neznatni doprinos kiralnog radikal-kationa TM-BEDT-TTF. Kod ovakvih novih materijala koji sadrže kiralne radikalne katione očekuje se kombinacija svojstava kao što je prijenos naboja, magnetizam i kiralnost. Povezanost i odnos strukture i svojstava je od fundamentalne važnosti za racionalni dizajn kiralnih vodiča koji bi pokazivali električni magneto-kiralni anizotropni efekt⁵² (*engl.* electrical magnetochiral anisotropy, eMChA) kao sinergiju kiralnosti i vodljivosti.⁴⁶

3D heterodimetalna mreža $\{[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}(\text{CH}_3)][\text{Na}(\text{DMF})][\text{NaFe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]\}_n$ priređena je uz manju preinaku metode dobivanja iz građevnih blokova. Ova je struktura jedinstvena jer se sastoji od dviju 2D mreža koje su međusobno isprepletene u 3D mrežu, tj. slojevi u obliku saća su u trećem kristalografskom smjeru povezani putem Na^+ kationa koji se nalaze između anionskih slojeva (slika 18). U ovom je spoju pokazano da se kloranilatni anion može

istovremeno koordinirati didentatno-monodentatno, bis(didentatno) ili čak didentatno-bis(monodentatno). Budući da je natrij dijamagnetičan, cijeli spoj je paramagnetičan, zbog doprinosa izoliranih $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]^{3-}$ jedinica.⁴⁹



Slika 18. 3D mreža koordinacijskog polimera $\{(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}(\text{CH}_3)[\text{Na}(\text{DMF})][\text{NaFe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]\}_n$.⁴⁹

Budući da je do danas pripravljen vrlo mali broj 2D i 3D heterometalnih sustava s istraženim magnetskim svojstvima, u kojima su metalni ioni premošteni kloranilatnom, korištenjem tris(kloranilato)metalatnog građevnog bloka $[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]^{3-}$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe}$ i Cr), izazov je prirediti nove višedimenzijske sustave u kojima će različiti ioni prijelaznih metala biti premošteni kloranilatnim ligandom.^{48,49} Do danas nije sintetiziran niti jedan heterodinuklearni ili heterotrinuklearni spoj u kojem bi metalni centri različite vrste bili premošteni kloranilatnom skupinom.

Da bi se govorilo o magnetskim materijalima, treba doći do interakcije spinova prijelaznih metalnih iona na odgovarajući način, uz nezaobilaznu ulogu prikladnih organskih premosnih liganada koji posreduju u tom međudjelovanju. U pravilu se proces samoudruživanja spinova, tj. magnetskog uređenja pojavljuje pri niskim temperaturama, zbog prilično velikih udaljenosti između lokalnih spinova što rezultira njihovom slabom izmjenom. Nova je ideja da se umjesto dijamagnetskog liganda, koji bi povezivao paramagnetske metalne centre, u sustav uvedu paramagnetski radikalni ligandi, kako bi se ostvarila jača interakcija izmjene između spinova metalnih centara preko takvih liganada.⁵³ U konačnici temperatura pri kojoj bi se ostvarilo magnetsko uređenje bila bi viša, npr. sobna, zbog čega se danas naveliko istražuju ovakvi sustavi. Po prvi put spoju $\{[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{MnCr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]\}_n$ se uspjelo promijeniti magnetsko uređenje, i to reverzibilnom promjenom od paramagnetskog do

ferimagnetskog uređenja. Ovaj je spoj ubačen kao katodni materijal u sustav litij-ionskih baterija koji ima cikluse pražnjenja i punjenja, pri čemu se litijevi kationi u procesu pražnjenja (redukcije) umeću u pore kristala, dok sama mreža spoja ostaje netaknuta. Na taj se način ostvarilo magnetsko uređenje pri nešto višoj temperaturi poboljšanim interakcijama izmjene zahvaljujući dodatnim spinovima uslijed nastanka radikala $C_6O_4Cl_2^{3-\bullet}$ u sustavu. U stanju pražnjenja izmjereno magnetsko ponašanje materijala je ferimagnetsko, a u stanju ciklusa punjenja je paramagnetsko. Postsintetski postupci poput ovog također bi mogli biti dobra metoda koja ide prema dizajnu umjetnih molekulskih magneta pri višoj temperaturi, stoga ima smisla nastaviti istraživanja u ovome smjeru.⁵³

2.5. Koordinacijski spojevi koji sadrže radikale

Jedan od najzanimljivijih smjerova istraživanja na području znanosti o materijalima je dobivanje novih molekulskih materijala ciljanih fizičkih svojstava. Pored moguće primjene, zanimljivo je i gledajući s fundamentalnog aspekta. U razvoju tzv. organske elektronike, organski radikali kao nosači spinova omogućavaju raznolikost električnih i magnetskih svojstava te primjenu kao molekulskih magneta, organskih metala, optoelektroničkih materijala itd. Među najčešće korištenim radikalima nalaze se derivati tetratiafulvalena (TTF) i supstituiranih (semi)kinona (X_4Q). U takvim je spojevima ključna komponenta konjugirani π -elektronski sustav; interakcije između π -sustava radikala igraju značajnu ulogu u određivanju magnetskih i električnih svojstava. Pokušaj prilagođavanja π -interakcija radikala je novitet u kristalnom inženjerstvu.⁵⁴

Prijenos naboja (*engl.* charge transfer) u kompleksima s TTF-om i njegovim derivatima omogućava pripravljanje velikog broja vodljivih i supravodljivih materijala te će sigurno još neko vrijeme biti u centru istraživanja kada su u pitanju molekulski vodiči. Osnovna strategija za dizajn vodljivih kompleksnih materijala su postojanje nosača naboja, odnosno nesparenih elektrona, i vodljivih puteva u sustavu, za koje u strukturi trebaju postojati učinkovita međumolekulska preklapanja π - ili d -orbitala. Sintetizirani su i sistematično istraženi uzroci elektronskih efekata u sustavima TTF-imidazol.⁵⁵

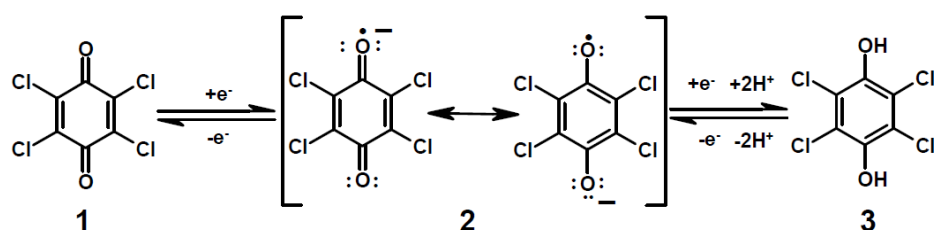
Semikinoni s četiri elektronegativna supstituenta su naročito stabilni radikali⁵⁶ i neki se od njih mogu dobiti i u kristalnom obliku. U sustavu TTF- X_4Q , kao i onima sličnima, obično je prisutan djelomičan prijenos naboja, međutim, ponekad se pri određenim uvjetima može stabilizirati i ionska forma, koja uključuje radikal-kation $TTF^{+\bullet}$ i radikal-anion $X_4Q^{\bullet-}$.⁵⁴

2.5.1. Semikinonski radikal (*p*-bezosemikinon)

Kinoni (cikloheksandioni) su velika skupina organskih spojeva čiji je osnovni kostur cikloheksandionski (kinoidni) prsten. Reducirani oblik kinona je dihidrokinon (kraće: hidrokinon), aromatski spoj s benzenoidnim prstenom. Međusobna pretvorba ovih dvaju oblika je prilično lagana i može se odvijati pri vrlo blagim uvjetima. Izrazito naglašena dinamika elektrona ovakvih sustava omogućuje širok raspon redukcijskih reakcija i prijenosa naboja na većim i manjim udaljenostima, a mnogi su ovakvi radikali bitni u prirodnim procesima živog svijeta.⁵⁷ Prijenos elektrona, odnosno oksidaciju ili redukciju, u ovim reakcijama prati prijenos protona: molekula hidrokinona mora u reakciji biti deprotonirana (u obliku hidrokinonatnog dianiona).⁵⁸ Kao kratkoživući, ali ipak razmjerno stabilan međuprodukt, javlja se semikinonski radikal (slika 19) čiji je nespareni elektron zbog rezonancije delokaliziran po cijelom prstenu. Zbog toga je semikinonski šesteročlani prsten između kinoidnog i aromatskog.

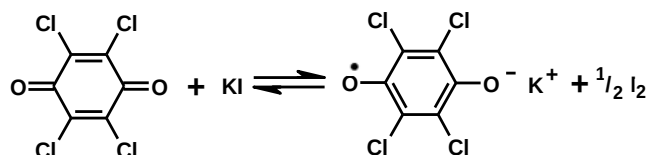
Stabilnost semikinonskog radikala jako ovisi o supstituentima; što su elektronegativniji, radikal je stabilniji. Neki su toliko stabilni da se mogu i kristalizirati, poput kalijeve i natrijeve soli tetraklorsemikinonskog radikala. Elektronegativni supstituenti, poput halogenih elemenata ili nitrilne skupine, podižu oksidacijski potencijal, dok ga elektron-donorske skupine, poput hidroksilne ili metilne, snižavaju. Kinoni sa četiri elektronegativna supstituenta se lako reduciraju i tvore stabilne radikale. Upravo su ove jedinstvene elektronske karakteristike kinona od velike važnosti za kemijsku sintezu, dizajn materijala, uključujući organske baterije, te za život važne procese.⁵⁷

Tri najčešća planarna konjugirana prstena prikazana su na slici 19: kinoidni prsten (1) ima jednostruke i dvostruke veze, dok aromatski prsten hidrokinona (3) ima potpuno delokalizirani π -elektronski sustav. Za semikinon (2), za koji je rečeno da se pojavljuje kao intermedijer u redukciji kinona i oksidaciji hidrokinona, očekuje se ponašanje između ovih dvaju stanja. Nespareni elektron i negativni naboj delokalizirani su kroz prsten. Halogenirane i cijano-supstituirane semikinonske kristale lako je dobiti i često su stabilni na zraku i pri sobnoj temperaturi, i intenzivno se koriste u dizajnu i sintezi organskih molekulskih magneta i poluvodiča. Moguće je podesiti njihova magnetska svojstva i vodljivost kristalnim inženjerstvom pri čemu je ključna komponenta konjugirani π -sustav; interakcije između π -sustava radikala imaju ključnu ulogu u određivanju magnetskih i električnih svojstava.⁵⁷



Slika 19. Tri odabrana tipa planarnih konjugiranih prstenova: kinoidni (tetraklorokinon, 1), semikinonski (tetraklorsemikinon, 2) i aromatski (tetraklorhidrokinon, 3).⁵⁷

Semikinonski radikal u čvrstom se stanju može prirediti tako da se otopini tetraklorokinona (Cl_4Q ; ili trivijalno kloranilu) u acetonu doda suvišak krutoga natrijevog ili kalijevog jodida, pri čemu se jodidni ion oksidira u elementarni jod, a oksidans Cl_4Q se reducira u tetraklorsemikinonski radikal-anion, čiji se naboj onda stabilizira alkalijskim kationom (slika 20).



Slika 20. Shematski prikaz reakcije tetraklorokinona i kalijevog jodida.

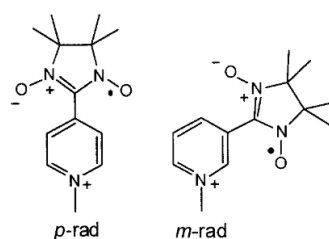
2.5.2. Višedimenzijски oksalatni i kloranilatni sustavi s radikalima

Već je rečeno da je uporaba tris(oksalato)metalatnih aniona, $[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ru}, \text{V}$), vrlo učinkovita metoda za pripremu heterometalnih, oksalatom premoštenih, 2D i 3D mreža. Oksalatne mreže opće formule $[\text{M}_a^{\text{II/III}}\text{M}_b^{\text{I/II}}(\text{C}_2\text{O}_4)]_n^{2n/n-}$ su vrlo zanimljive jer se u anionsku mrežu, osnovu za magnetizam, mogu ugraditi različiti funkcionalni kationi, te se tako na racionalan način mogu pripravljati magnetski polifunkcionalni materijali. Na primjer, elektronska je vodljivost opažena u takvim mrežama kada se između anionskih slojeva ugrade kationski radikali TTF-a budući da tako nastaje molekulski feromagnetski vodič.^{55,59}

Sintetizirana je i okarakterizirana nova porodica 2D oksalatnih spojeva korištenjem redoks-aktivnih vrsta dekametilmetalocenskog tipa ili organskih donora, poput BEDT-TTF [2,2-bis(5,6-dihidro-1,3-ditiolo)](4,5-b)(1,4)ditiina. Ovo je prvi primjer pojave feromagnetizma i ponašanja sličnog metalu u molekularnoj krutini. Također je istraživana sinteza dimetalnih oksalatnih kompleksa tipa $\{(\text{rad})[\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\}_n$ ($\text{rad} = \text{rad}^+ = 2-(1\text{-metilpiridinij-4-il})-4,4,5,5\text{-tetrametilimid-azolin-1-oksil-3-oksil}$) koji se mogu dobiti reakcijom $(\text{rad})_3[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ s odgovarajućom divalentnom metalnom soli. Kod spoja

$\{(\text{rad})[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ kationski nitronil-nitroksidni radikal ($\text{rad}^{+\cdot}$) se ponaša kao templatirajući agent u nastanku heterometalnih 3D oksalatnih mreža.⁶⁰

Još jedan literaturni primjer su spojevi $\{(p\text{-rad})[\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot m\text{H}_2\text{O}\}_n$ [$\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$]; i $\{(m\text{-rad})[\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot m\text{H}_2\text{O}\}_n$ [$\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Co}$], gdje rad = 1-metilpiridinijevi derivati na *para* ili *meta* položaju piridinskog prstena (slika 21), koji su nastali dodatkom kationskih slobodnih radikala u otopinu koja sadrži ione $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ i M^{2+} , i kod kojih se između 2D oksalatnih mreža ugrađuju kompleksni radikali.⁶¹



Slika 21. Primjer kompleksnijih kationskih radikala koji su uvedeni u oksalatne sustave.⁶¹

Priredene su i okarakterizirane nove radikalne soli koje sadrže halobenzene kao molekule gosta u seriji izostrukturalnih spojeva $\text{ET}_4[\text{AFe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{G}$ (ET = bis(etilenditio)tetratiafulvalen, A/G = $\text{H}_3\text{O}^+/\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$, $\text{H}_3\text{O}^+/\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{H}_3\text{O}^+/\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ ili $\text{K}^+/\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$), od kojih su se neki pokazali paramagnetskim supravodičima, a neki paramagnetskim metalima.⁶²

Određeni broj mononuklearnih i dinuklearnih molekulskih kompleksa koji sadrže radikalni ligand i derivate 2,5-dihidroksi-1,4-benzokinona pokazao je postojanje izrazito jakih magnetskih interakcija. Međutim, u literaturi se može naći vrlo malo primjera takvih višedimenzijjskih spojeva. Štoviše, prvi strukturno okarakteriziran 2D kompleksni spoj, koji se ponaša kao mikroporozni magnet i koji sadrži semikinonski radikalni ligand, pripremljen je tek 2015. godine,⁶³ gdje su ioni željeza(II) premošteni kloranilatnom skupinom koja sadrži nespareni elektron stvarajući 2D uređenje. Dvije godine kasnije ovom su spoju istražena električna svojstva: spoj se ponaša kao električni vodič. Upravo je ovaj spoj dokazao mogućnost postojanja metal-kinoidnog 2D koordinacijskog polimera koji istovremeno pokazuje visoko magnetsko uređenje i veliku električnu vodljivost.⁵¹

2.6. Mješoviti metalni oksidi

Mješoviti metalni oksidi (MMO) predstavljaju važnu klasu naprednih materijala zbog svoje kemijske stabilnosti, niske cijene, relativno slabe toksičnosti, širokog raspona foto-fizičkih svojstava, raznolikih elektronskih i ionskih pojava, a samim time i velike tehnološke primjene. Njihova fizičko-kemijska svojstva se mogu podešavati promjenom parametara, poput sastava, temperature, tlaka, deformacije, vanjskog polja, defekata, morfologije i veličine nanočestica. Mješoviti oksidi prijelaznih metala mogu pokazivati zanimljiva svojstva i ponašanja, kao što su feromagnetska, feroelektrična, fotoluminescentna, poluvodička, itd. Energijski procjepi i elektronska struktura ovih oksida mogu se kontrolirati njihovom mikrostrukturom, što ih čini primjenjivim u različitim tehnologijama, primjerice u mikroelektronici, skladištenju energije, senzorima i biomedicini. Široku primjenu kao katalizatori ovakvi nanostrukturirani oksidi su pronašli zahvaljujući svojoj velikoj površini i brojnim reaktivnim mjestima, te se koriste u različitim organskim sintezama.⁶⁴

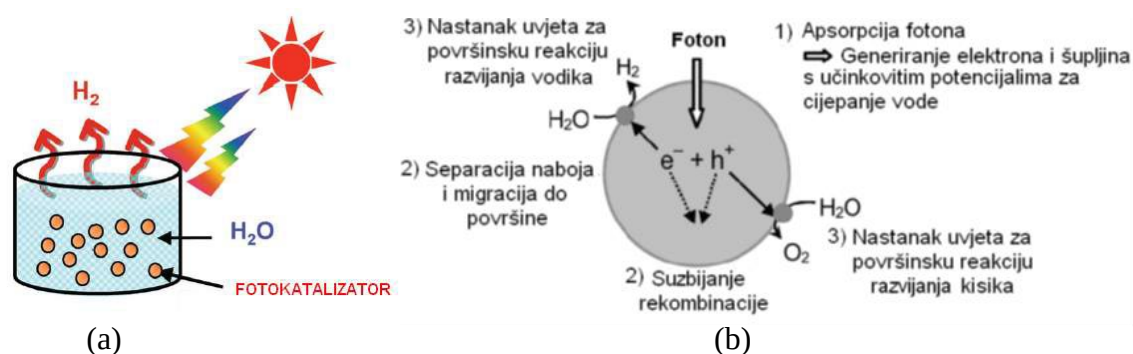
2.6.1. Fotokatalitičko cijepanje vode

Jedan od najvećih problema 21. stoljeća je pouzdana opskrba energijom iz čistih izvora. Iako će tehnologije koje se temelje na sagorijevanju goriva i dalje imati vodeću ulogu u ispunjavanju naših energetske potrebe u bliskoj budućnosti, njihova će cijena postati izrazito visoka, a doći će i do velikog povećanja emisije stakleničkih plinova i dugotrajnog zagađenja okoliša. Dugoročni nedostatak fosilnih goriva i rast ekoloških problema motiviraju znanstvenike i inženjere da koriste održive, čiste i visokoučinkovite tehnologije za opskrbu i pohranu energije.⁶⁵

MMO su svakako jedna od najznačajnijih skupina funkcionalnih materijala budućnosti. Fotokatalitičko cijepanje vode na vodik i kisik uz korištenje sunčeve energije predstavlja velik potencijal za dobivanje vodika na čist način iz obnovljivih izvora energije. Od otkrića cijepanja vode pod utjecajem UV-zračenja pomoću elektroda titanijevog dioksida (TiO_2) opsežno je istraživao potencijal fotoelektroda i praškastih fotokatalizatora za pretvaranje energije fotona u energiju vodika.

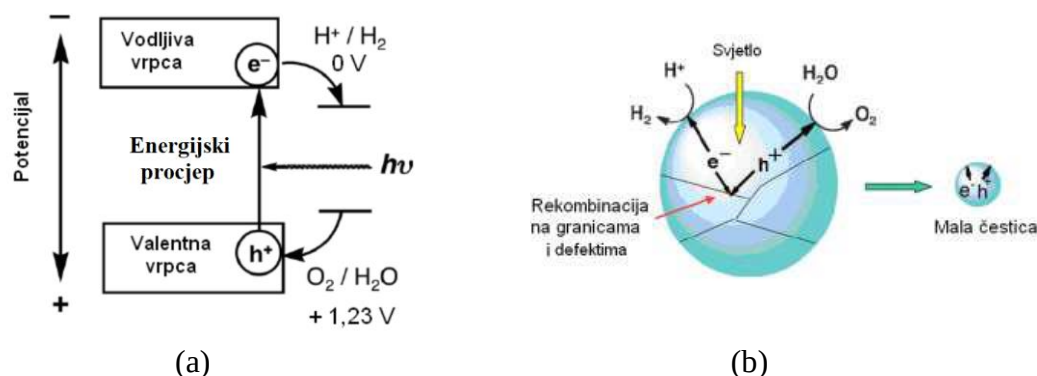
Zbog svoje jednostavnosti cijepanje vode pomoću oksidnih fotokatalizatora trenutno je predmetom velikog interesa znanstvenika (slika 22a). Do sada se pokazalo da velik broj oksidnih fotokatalizatora djelotvorno cijepa vodu; međutim, većina tih materijala funkcionira

samo kao fotokatalizator pod UV-zračenjem, budući da imaju široke ($> 3,2$ eV) energijske procjepe (*engl.* band gap) zbog velike razlike u elektronegativnosti između atoma kisika i prijelaznih metala. Udio UV-zračenja je manji od 5 % ukupnog upadnog sunčevog zračenja na Zemlji, stoga je izazov prirediti fotokatalitičke materijale koji mogu koristiti vidljivo svjetlo, budući da ih je do sada istražen tek mali broj. Dakle, da bi materijal bio aktivan u vidljivom području ($420 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$), mora imati energiju procjeka u rasponu od $\sim 2,7$ do $1,5$ eV.^{66,67}



Slika 22. Shematski prikaz: (a) Dobivanja vodika pomoću sunčeve energije uz korištenje oksidnog fotokatalizatora; (b) Osnovni procesi koji se odvijaju tijekom fotokatalitičkog cijepanja vode.⁶⁷

Slika 22b prikazuje glavne procese fotokatalitičkog cijepanja vode pomoću oksidnih materijala. Fotokatalitičke se reakcije odvijaju u poluvodičkim materijalima, kako je shematski prikazano na slici 23a. Prvi korak je apsorpcija fotona kako bi se formirali parovi elektron-šupljina. Fotogenerirani elektroni i šupljine uzrokuju redoks-reakcije slične reakcijama elektrolize. Molekule vode se reduciraju pomoću elektrona i nastaje vodik, a oksidiraju se šupljinama i nastaje kisik, i to se naziva cijepanjem vode. Faktori koji određuju je li nešto vodič ili nije jesu širina energijskog procjeka te položaji valentne i vodljive vrpce. Donji položaj vodljive vrpce treba biti negativniji od oksidoredukcijskog potencijala H^+/H_2 (0 V), dok gornji položaj valentne vrpce treba biti pozitivniji od oksidoredukcijskog potencijala $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1,23 V). Dakle, teorijski minimalni energijski procjep za cijepanje vode je 1,23 eV, što odgovara svjetlosti valne duljine 1100 nm.⁶⁷



Slika 23. (a) Valentna i vodljiva vrpca fotokatalizatora; (b) Utjecaj veličine čestica i granica zrna na fotokatalitičku aktivnost.⁶⁷

Nakon zadovoljavanja općeg zahtjeva za stvaranjem parova elektron-šupljina, tj. kada je energija procjepa manja od energije upadne svjetlosti, nositelji naboja (elektroni i šupljine) moraju migrirati na površinu fotokatalizatora ili elektroda. Kristalna struktura, kristaliničnost i veličina čestica znatno utječu na ovaj korak, kako je prikazano na slici 23b. Što je veća kvaliteta kristala, manja je količina defekata. Defekti su zamke i centri na kojima se događa rekombinacija između fotogeneriranih elektrona i šupljina, što rezultira smanjenjem fotokatalitičke aktivnosti. Smanjenjem veličine čestica smanjuje se udaljenost koju fotogenerirani elektroni i šupljine trebaju prijeći do površine, čime se smanjuje vjerojatnost rekombinacije. Iz tih je razloga cilj prirediti nanomaterijale malih dimenzija i velike površine kako bi se skratila migracijska udaljenost i time povećala mogućnost da elektroni i šupljine dosegnu površinu.

Konačni treći korak fotokatalitičkog cijepanja (slika 23b) se odnosi na kemijske reakcije s površine. Važni čimbenici ovog koraka su svojstvo same površine (aktivna mjesta) i veličina površine. Unatoč tome što fotogenerirani elektroni i šupljine posjeduju termodinamički učinkovite potencijale za cijepanje vode, oni će se morati međusobno rekombinirati ako aktivna područja za redoks-reakcije ne postoje na površini. Kokatalizatori, kao što su Pt, NiO i RuO_2 , obično se dodaju kako bi se u sustav uvela aktivna mjesta za razvijanje vodika, budući da položaj vodljive vrpce nije dovoljno visok za redukciju vode za proizvodnju vodika bez katalitičke pomoći.⁶⁷

2.6.2. *Heterometalni koordinacijski spojevi kao molekularni prekursori za dobivanje mješovitih metalnih oksida*

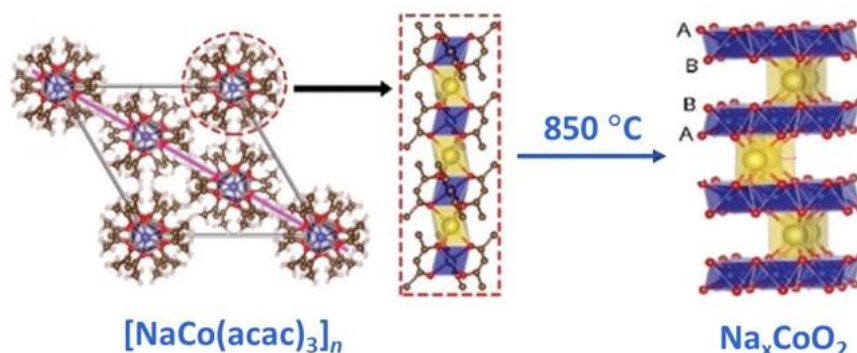
Uobičajena metoda pripreme oksidnih materijala temelji se na reakcijama u čvrstom stanju i zahtijeva obradu pri visokim temperaturama, uz ponavljanje postupaka miješanja, usitnjavanja i žarenja. Nedostaci ove metode su dugotrajno vrijeme grijanja pri visokim temperaturama, neujednačen rast kristalnih zrna te razdvajanje metala, što narušava stehiometriju u konačnom produktu. Također, ovim postupkom se često dobivaju produkti niske čistoće i višefaznog sastava, u kojima su prisutni i tragovi reaktanata. Sol-gel metodom mogu se dobiti mješoviti metalni oksidi pri nižim temperaturama, no nedostaci su korištenje skupih reaktanata, kao što su metalni alkoksidi koji su izrazito osjetljivi na vlagu. Uz to, javlja se problem kontrole brzine hidrolize, pa je oksidni materijal vrlo osjetljiv na uvjete pripreme. Postoje i metode pripreme oksida poput pulsne desorpcije laserom ili metal-organskog kemijskog naparavanja, ali one zahtijevaju tehnički složene, a često i skupe uređaje.

U novije se vrijeme heterometalni koordinacijski sustavi sve više koriste kao molekularni prekursori za dobivanje mješovitih metalnih oksida njihovom termičkom razgradnjom. Općenito, metoda dobivanja oksidnih materijala iz molekularnih prekursora u odnosu na standardne metode ima značajne prednosti: (i) dobiveni materijal je homogeniji budući da se metali miješaju na molekularnoj razini; (ii) kristalni oksidi nastaju pri znatno blažim uvjetima od onih npr. postupcima reakcija u čvrstom stanju, zbog čega dobiveni materijali imaju relativno veliku specifičnu površinu (od važnosti za katalitičku aktivnost); (iii) postojanje premošćujućih ili kelatirajućih liganada u prekursorima sprječava odvajanje metala tijekom nastajanja oksida; (iv) bolja je kontrola stehiometrije metala u konačnom oksidu.⁶⁸

Učinkovita pretvorba iz molekularnog prekursora u materijal zahtijeva razuman izbor liganada. Priroda upotrijebljenog liganda mora omogućiti prekursoru čistu, niskotemperaturnu termolizu koja dovodi do jednofaznog ciljanog materijala. Tako su do danas već istraženi metalni oksidi pripremljeni termičkom razgradnjom različitih molekularnih prekursora.

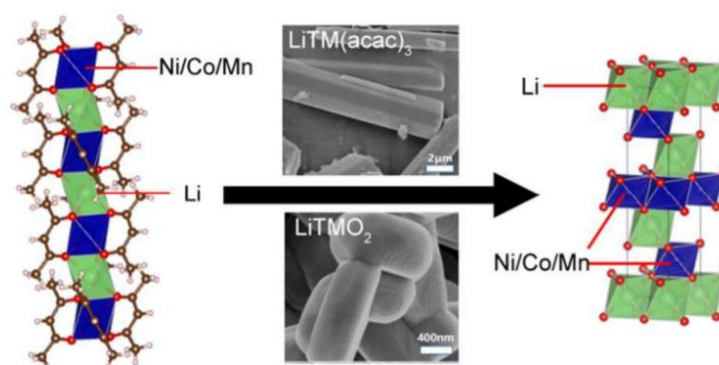
Primjerice, pokazano je da se iz molekularnog prekursora $[\text{NaCo}(\text{acac})_3]_n$ (acac = pentan-2,4-dionatni ion, tj. acetilacetatni ion; $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2^-$) koji je izgrađen od 1D lanaca, a u kojem su metalni ioni premošteni acetilacetatnim ligandima, može dobiti oksid Na_xCoO_2 (slika 24). Priređeni oksid je istraživao kao katodni materijal u natrij-ionskim baterijama te je pokazao bolja svojstva, kao što su poboljšani elektrokemijski učinak, posebno u smislu izrazito boljeg specifičnog kapaciteta, i to upravo zahvaljujući jednolikoj raspodjeli elemenata na nano-

razini. Spojevi su karakterizirani skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) i transmisijским elektronskim mikroskopom (TEM), te rendgenskom difrakcijom u polikristalnom uzorku (PXRD). Ova metoda dobivanja oksida dokazano otvara nova područja za pripravu katoda od slojevitih metalnih oksida za upotrebu u natrij-ionskim baterijama.⁶⁹



Slika 24. Kristalna struktura slojevitog oksida Na_xCoO_2 pripremljenog termičkom razgradnjom molekulskog prekursora $[\text{NaCo}(\text{acac})_3]_n$ izgrađenog od 1D lanaca pri $850\text{ }^\circ\text{C}$.⁶⁹

U drugom istraživanju priređena je serija katodnih materijala LiTMO_2 ($\text{TM} = \text{Ni}^{2+}/\text{Mn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$) slojevite strukture (slika 25) pri temperaturama nižim od $1000\text{ }^\circ\text{C}$ termičkom razgradnjom heterometalnih molekulskih prekursora, $[\text{LiTM}(\text{acac})_3]_n$, u kojima su metalni ioni također premošteni preko karbonilne skupine acetilacetona, stvarajući 1D lance. Iz molekulskog prekursora pripremljeni su materijali puno većeg specifičnog kapaciteta u odnosu na ove okside dobivene tradicionalnim visokotemperaturnim postupcima.



Slika 25. Kristalna struktura slojevitog oksida LiTMO_2 ($\text{TM} = \text{Ni}^{2+}/\text{Mn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$) pripremljenog termičkom razgradnjom 1D prekursora $[\text{LiTM}(\text{acac})_3]_n$, te odgovarajuće SEM-slike.⁷⁰

Ovi oksidi pokazuju dobra elektrokemijska svojstva u litij-ionskim baterijama zahvaljujući svojoj jedinstvenoj morfologiji i uniformnoj raspodjeli elemenata, što je postignuto upravo korištenjem navedene metode. LiCoO_2 je prvi komercijalizirani katodni materijal i jako je

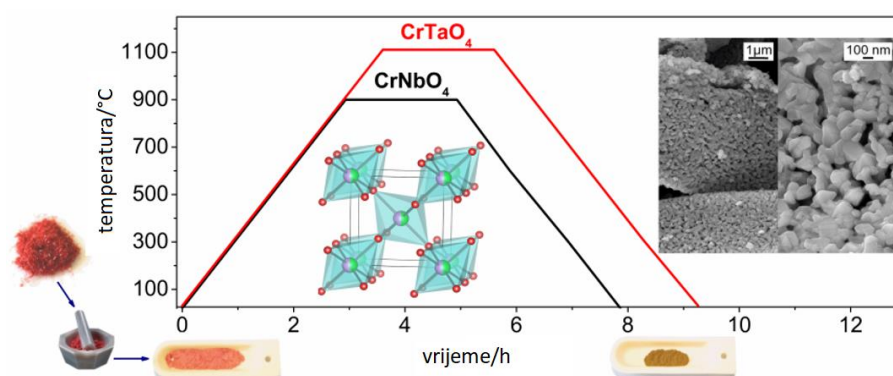
tražen, međutim zbog svog relativno niskog kapaciteta i visoke cijene te kobaltove toksičnosti danas se radi na dobivanju novih materijala metodama dopiranja ili zamjene kobalta drugim metalima. Od posebnog su interesa ternarni sustavi Ni/Co/Mn s različitim omjerima metala, gdje ioni nikla na jeftiniji način poboljšavaju svojstva specifičnog kapaciteta, a ioni mangana daju strukturnu stabilnost slojevitog oksida. Morfologija priređenih oksida proučavana je SEM-om, a strukture su istraživane PXRD-om.⁷⁰

Preduvjet za primjenu oksidnih materijala u fotokatalizi jest prije svega potpuna kontrola dimenzije i morfologije čestica jer se velikom površinom potiče adsorpcija supstrata na površini i povećava broj aktivnih mjesta. Upravo se korištenjem ove metode mogu dobiti nanomaterijali ovakvih svojstava.

2.6.2.1. Oksalatni spojevi kao prekursori

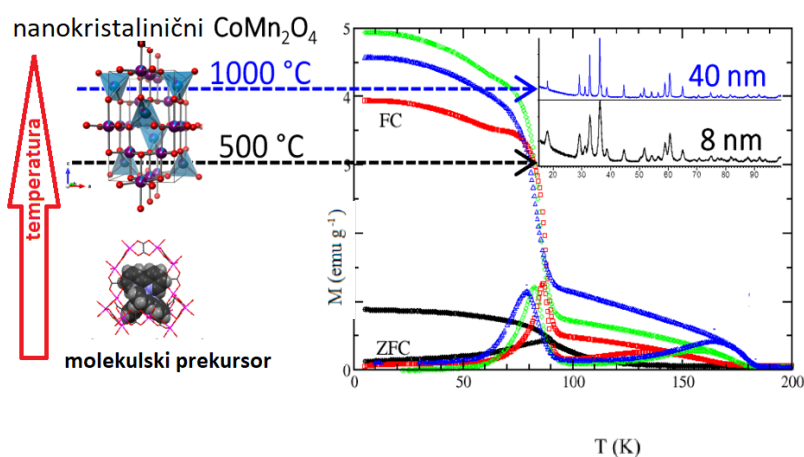
Učinkovita pretvorba molekulskih prekursora u materijale termičkom razgradnjom zahtijeva razuman izbor liganda. Jedan od prikladnih liganada za sintezu molekulskih prekursora za pripravu metalnih oksida termičkom pretvorbom je oksalatna skupina koja se lako razlaže na hlapljive faze CO₂ i CO pri relativno niskim temperaturama.⁷¹ Druga prednost ovog liganda je njegova niska cijena. Heterometalni oksalatni kompleksi već se uspješno koriste za pripravu mješovitih metalnih oksida, te su istražena strukturna, magnetska, optička i fotokatalitička svojstva ovako pripremljenih materijala.

Na primjer, oksidi kromovog niobata (CrNbO₄) i tantalata (CrTaO₄) dobiveni su pirolizom heterometalnih oksalatnih kompleksa [Cr₂(bpy)₄(μ-O)₄Nb₂(C₂O₄)₄]·3H₂O i [Cr(bpy)₂(H₂O)(μ-O)Ta(C₂O₄)₃]₂·3,5H₂O (slika 26). U usporedbi s tradicionalnom sintezom u čvrstom stanju, ovi oksidi su pripremljeni pri nižim temperaturama u jednom koraku bez ponavljanja postupaka mljevenja. Istražena je fotokatalitička aktivnost ovako pripremljenih CrNbO₄ i CrTaO₄ u razgradnji bojila, s obzirom na to da su dobivene vrijednosti energijskih procjepa iznosile 2,39 eV, odnosno 2,82 eV. Osim toga, mjerenja magnetizacije ovih oksida pokazala su staklasti prijelaz, ispod 9,3 K za CrNbO₄ i 3,5 K za CrTaO₄.⁶⁸



Slika 26. Dobivanje oksida CrNbO_4 i CrTaO_4 pirolizom molekulskih oksalatnih prekursora $[\text{Cr}_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-O})_4\text{Nb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Cr}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-O})\text{Ta}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2\cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$.⁶⁸

Također je pokazano da strukturna svojstva spinela CoMn_2O_4 , koji je dobiven termičkom razgradnjom molekulskog prekursora $\{[\text{Co}(\text{bpy})_3][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, ovise o temperaturi razgradnje (500–1000 °C).⁷² Opaženo je da uslijed redistribucije kationa između tetraedarskih i oktaedarskih položaja u spinelnoj strukturi, kao posljedica promjene temperature pirolize, dolazi do izražene ekspanzije parametara jediničnih ćelija. Osim utjecaja na strukturne značajke unutar kristalne rešetke, promjene u temperaturama raspada imale su snažan utjecaj i na mikrostrukturalna svojstva pripremljenih uzoraka. Veličina nanočestica CoMn_2O_4 se može lako podesiti, od 8 do 40 nm, ovisno o temperaturi raspada prekursora. Štoviše, magnetsko ponašanje CoMn_2O_4 također se može uspješno mijenjati s promjenom temperature raspada heterometalnog oksalatnog prekursora (slika 27).⁷²



Slika 27. Prikaz dobivanja oksida CoMn_2O_4 termičkom razgradnjom molekulskog prekursora $\{[\text{Co}(\text{bpy})_3][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ pri različitim temperaturama, te strukturne i magnetske karakterizacije priređenih oksida.⁷²

Termičkom razgradnjom heterometalnog oksalatnog spoja $\{\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{O})_5[\text{TaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{HC}_2\text{O}_4\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ dobiven je 6H-perovskitni polimorf oksida $\text{Ba}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\gamma\text{-Ba}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$. Zanimljivo je da heksagonska γ -faza do tada nije bila izolirana pri sobnoj temperaturi, nego *in situ* pri temperaturama iznad 627 °C. Budući da mnogi tantalati struktura sličnih perovskitnom oksidu $\gamma\text{-Ba}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ pokazuju vrlo dobru fotokatalitičku aktivnost za reakciju cijepanja vode, provedena su mjerenja koja su istraživala ova svojstva oksida $\gamma\text{-Ba}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ priređenog pirolizom.⁷³

Također, termičkom razgradnjom prekursora $\{\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{O})_5[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{HC}_2\text{O}_4\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ pripremljeni su oksidi $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ i $\text{Ba}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, koji nastaju pri različitim temperaturama, i čija su električna svojstva istražena. Izolirane su tri polimorfne faze $\text{Ba}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$: do tada nepoznata δ , i ranije poznate α i γ .⁷⁴

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Svi novodobiveni spojevi u ovom istraživanju pripremljeni su metodom nadslojavanja,⁷⁵ tj. sporom tekućinskom difuzijom u epruveti, osim spojeva **24^ao**, **24^bo**, **26^ao** i **26^bo** koji su dobiveni hidrotermalnom sintezom.⁷⁶ Sve korištene kemikalije su nabavljene iz komercijalnih izvora i koristile su se bez daljnjeg pročišćavanja. Instrumenti i njihovi proizvođači su popisani u 3.9. *Metodama karakterizacije priređenih spojeva*.

Kemikalije korištene za pripravu kompleksnih spojeva

$\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, srebrov tris(oksalato)kromat(III)

AgNO_3 , srebrov nitrat

$\text{Ba}_2\text{C}_2\text{O}_4$, barijev oksalat

$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, kromov(III) klorid heksahidrat

$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Br}$, tetrabutilamonijev bromid

$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Cl}$, tetrabutilamonijev klorid

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, željezov(III) klorid heksahidrat

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, željezov(III) sulfat

$\text{H}_2\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_4$, kloranilna kiselina

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, oksalna kiselina dihidrat

$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, kalijev oksalat monohidrat

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, kalijev dikromat

NaOH , natrijev hidroksid

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, amonijev oksalat monohidrat

$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, amonijev dikromat

3.1. Priprava oksalatnih i kloranilatnih građevnih blokova kroma(III) i željeza(III)

Polazni oksalatni spojevi opće formule $\text{A}_3[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{K}^+, \text{NH}_4^+, [(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$; $\text{M} = \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$) pripremljeni su prema uputama iz literature⁷⁷ i njihovom modifikacijom. Polazni kloranilatni spojevi opće formule $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{M}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$ ($\text{M} = \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$) također su priređeni prema uputama iz literature.^{42,44}

3.1.1. Priprava kalijevog tris(oksalato)kromata(III), $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$

U vodenu otopinu (25 mL) spoja $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (2,70 g; 21,42 mmol) kapalicom se doda vodena otopina (10 mL) spoja $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ (1,20 g; 6,51 mmol) uz neprekidno miješanje i zagrijavanje, a zatim se dokapa vodena otopina (15 mL) spoja $K_2Cr_2O_7$ (1,20 g; 4,08 mmol), pri čemu otopina poprima tamnosmeđu boju i pjeni se, tj. oslobađa se CO_2 . Kada je reakcija dovršena (mjehurići više ne nastaju), otopina se uparava do trećine početnog volumena. Nakon nekoliko dana nastali tamnosmeđi kristali prekursora $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ s plavim odsjajem se izoliraju, isperu vodom i osuše na zraku (iskorištenje 85 %).⁷⁷

3.1.2. Priprava amonijevog tris(oksalato)kromata(III), $(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$

Sinteza $(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ je izvedena modifikacijom priprave kalijevog prekursora,⁷⁷ tj. zamjenom kalijevih reaktanata amonijevim homologima. U vodenu otopinu (25 mL) $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (2,70 g; 21,42 mmol) se dokapa vodena otopina (10 mL) $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ (0,93 g; 6,51 mmol) uz neprekidno miješanje i zagrijavanje. Potom se dodaje vodena otopina (15 mL) $(NH_4)_2Cr_2O_7$ (1,03 g; 4,08 mmol) pri čemu nastaje tamnosmeđa otopina uz oslobađanje CO_2 . Nakon nekoliko dana nastaju tamnosmeđi kristali željenog spoja $(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ koji se izdvoje iz reakcijske smjese, isperu vodom i osuše na zraku (iskorištenje 65 %).

3.1.3. Priprava otopine (tetra-*n*-butilamonijevog) tris(oksalato)kromata(III), $[(C_4H_9)_4N]_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$

Vodena otopina (1,5 mL) spoja $[(C_4H_9)_4N]Cl$ (0,08 g; 0,07 mmol) se dokapa u vodenu otopinu (3 mL) priređenog spoja $Ag_3[Cr(C_2O_4)_3]$ (0,06 g; 0,10 mmol). Odmah dolazi do nastajanja srebrovog taloga, $AgCl$, koji se odijeli filtriranjem, dok u otopini zaostaju ioni $[(C_4H_9)_4N]^+$ i $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$. Spoj $Ag_3[Cr(C_2O_4)_3]$ se pripravlja tako da se u vodenu otopinu (3 mL) soli $AgNO_3$ (0,51 g; 3,00 mmol) dokapa vodena otopina (3 mL) priređenog prekursora $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (0,15 g; 0,30 mmol).⁷⁸

3.1.4. Priprava kalijevog tris(oksalato)ferata(III), $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$

Reakcijom spojeva $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ (0,91 g; 4,94 mmol), $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ (0,83 g; 2,08 mmol) i BaC_2O_4 (1,67 g; 7,39 mmol) u 200 mL H_2O nastaje intenzivno zelenožuta otopina i bijeli talog spoja $BaSO_4$. Nakon uklanjanja taloga filtriranjem, otopina se uparava do trećine

početnog volumena. Nekoliko dana kasnije iz bistre otopine nastaju svjetlozeleni kristali spoja $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ koji se izoliraju, isperu vodom i osuše na zraku (iskorištenje 75 %).

3.1.5. Priprava amonijevog tris(oksalato)ferata(III), $(NH_4)_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$

Sinteza $(NH_4)_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ je izvedena preinakom pripreve kalijevog prekursora, zamjenom kalijevih reaktanata onim amonijevim. Miješanjem i zagrijavanjem vodene otopine (100 mL) u kojoj su otopljene soli $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ (0,70 g; 4,94 mmol), $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ (0,83 g; 2,08 mmol) i BaC_2O_4 (1,67 g; 7,45 mmol) nastaje intenzivno zelenožuta otopina i bijeli talog $BaSO_4$ koji se odvoji filtriranjem. Bistra zelenožuta otopina se uparava do trećine početnog volumena te nakon nekoliko dana nastaju žutozeleni kristali spoja $(NH_4)_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ koji se odijele od matičnice, isperu vodom i osuše na zraku (iskorištenje 70 %).

3.1.6. Priprava (tetra-*n*-butilamonijevog) tris(kloranilato)kromata(III), $[(C_4H_9)_4N]_3[Cr(C_6O_4Cl_2)_3]$

Vodena otopina (10 mL) spoja $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ (0,21 g; 0,79 mmol) se doda kapalicom u vodenu otopinu (30 mL) koja sadrži kloranilnu kiselinu $C_6H_2Cl_2O_4$ (0,50 g; 2,39 mmol), NaOH (0,20 g; 5,00 mmol) i $[(C_4H_9)_4N]Br$ (0,80 g; 2,48 mmol) uz miješanje, nakon čega se reakcijska smjesa stavi pola sata u termostatiranu vodenu kupelj (70 °C) i hladi do sobne temperature. Dobivena se otopina ekstrahira diklormetanom i suši pod natrijevim sulfatom, nakon čega se on odijeli filtriranjem. Filtrat se uparava na rotacijskom uparivaču pri čemu zaostaje tamnoljubičasta viskozna kapljevina. Prekristalizacija se provodi iz *N,N*-dimetilformamida (12 mL), a nakon mjesec dana nastaje crveni igličasti produkt prekursora $[(C_4H_9)_4N]_3[Cr(C_6O_4Cl_2)_3]$ koji se izolira i osuši na zraku (iskorištenje 75 %).

3.1.7. Priprava (tetra-*n*-butilamonijevog) tris(kloranilato)ferata(III), $[(C_4H_9)_4N]_3[Fe(C_6O_4Cl_2)_3]$

Vodenoj otopini (30 mL) spojeva $H_2C_6Cl_2O_4$ (0,50 g; 2,39 mmol), NaOH (0,20 g; 5,00 mmol) i $[(C_4H_9)_4N]Br$ (0,80 g; 2,48 mmol) se dokapa vodena otopina (10 mL) spoja $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (0,13 g, 0,48 mmol) uz neprestano miješanje. Priređena reakcijska smjesa se uparava pola sata u termostatiranoj vodenoj kupelji (70 °C). Ohlađena otopina se ekstrahira diklormetanom i suši pod natrijevim sulfatom nakon čega se on odijeli filtriranjem. Dobiveni filtrat se uparava na rotacijskom uparivaču. Prekristalizacija se provodi u smjesi diklormetana (10 mL) i

metanola (10 mL), te nakon mjesec dana stajanja na tamnom mjestu nastaje crni praškasti produkt spoja $[(C_4H_9)_4N]_3[Fe(C_6O_4Cl_2)_3]$ koji se izolira i osuši na zraku (iskorištenje 65 %).

3.2. Priprava monokristalnih spojeva u reakcijama $A_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$ $\{A = K^+, NH_4^+, [(C_4H_9)_4N]^+\}$, soli bakra(II) i *N*-donorskih liganada

3.2.1. Priprava spojeva s $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ i 2,2'-bipiridinom

3.2.1.1. $\{K[Cu_2Cr(bpy)_2(C_2O_4)_4] \cdot H_2O\}_n$ (**1o**)

Primjenom tehnike nadslojavanja pripravljen je spoj $\{K[Cu_2Cr(bpy)_2(C_2O_4)_4] \cdot H_2O\}_n$ (**1o**) tako što se vodena otopina (3 mL) prekursora $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (0,049 g; 0,100 mmol) prekrije smjesom metanolnih otopina spojeva $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,017 g; 0,100 mmol; 4 mL) i 2,2'-bipiridina (0,016 g; 0,100 mmol; 4mL). U zatvorenoj epruveti nakon tjedan dana nastaju plavozeleni kristali spoja **1o**. Štapičasti kristali se izdvoje iz reakcijske smjese, isperu vodom i kratko suše na zraku (iskorištenje 58 %). Kristalografski podaci za spoj **1o** nalaze se u tablici D1.

Kada je omjer reaktanata $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ i bpy 1:1:2, umjesto 1:1:1; prilikom evaporacije sadržaja u otvorenoj epruveti nakon nekoliko tjedana nastaju tamnoplavi kristali nepravilnog oblika koji se izoliraju, isperu vodom i osuše na zraku. Kvaliteta ovih kristala nije dovoljno dobra za određivanje strukture rendgenskom analizom, ali je infracrvenom spektroskopijom potvrđeno postojanje nepremošćujuće oksalatne skupine i koordiniranog bipiridina u strukturi.

3.2.1.2. $\{[CrCu_3(bpy)_3(CH_3OH)(H_2O)(C_2O_4)_4][Cu(bpy)Cr(C_2O_4)_3] \cdot CH_2Cl_2 \cdot CH_3OH \cdot H_2O\}_n$ (**2o**)

Smjesa (8 mL) diklormetana i metanola (1:1), koja sadrži spojeve $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,017 g; 0,100 mmol) i 2,2'-bipiridin (0,016 g; 0,100 mmol), nadsloji se vodenom otopinom (3 mL) građevnog bloka $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (0,049 g; 0,100 mmol). Nakon tjedan dana nastaju kristali spoja $\{[Cu(bpy)(C_2O_4)] \cdot 2,5H_2O\}_n$, čija je struktura poznata iz literature,⁷⁹ koji se nakon nekoliko dana raspadaju, a počinju nastajati prizmatski zeleni kristali spoja $\{[CrCu_3(bpy)_3(CH_3OH)(H_2O)(C_2O_4)_4][Cu(bpy)Cr(C_2O_4)_3] \cdot CH_2Cl_2 \cdot CH_3OH \cdot H_2O\}_n$ (**2o**). Nakon ukupno desetak dana kristali se izoliraju, isperu malom količinom vode i kratko osuše na zraku (iskorištenje 31 %). Kristalografski podaci za spoj **2o** nalaze se u tablici D1.

3.2.2. Priprava spojeva s $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ i 1,10-fenantrolinom

3.2.2.1. $[Cu_2(phen)_2(C_2O_4)(Cr_2O_7)]_n$ (**3o**)

Vodena otopina (4 mL) prekursora $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (0,026 g; 0,050 mmol) i $K_2Cr_2O_7$ (0,016 g; 0,050 mmol) se nadsloji metanolnom otopinom (8 mL) koja sadrži $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,018 g; 0,100 mmol) i 1,10-fenantrolin (0,021 g; 0,100 mmol), te ostavi stajati u zatvorenoj epruveti. Nakon nekoliko dana nastaju žuti prizmatiski kristali spoja $[Cu_2(phen)_2(C_2O_4)(Cr_2O_7)]_n$ (**3o**) koji se izoliraju, isperu malom količinom vode i osuše na zraku (iskorištenje 21 %). Kristalografski podaci za spoj **3o** nalaze se u tablici D2.

3.2.2.2. $[Cu(phen)_2Cl][CrCu(phen)_2(C_2O_4)_3] \cdot 7H_2O$ (**4o**), $[CrCu_2(phen)_4(C_2O_4)_3][CrCu(phen)_2(C_2O_4)_3] \cdot 12H_2O$ (**5o**), $[CrCu_2(phen)_4(C_2O_4)_3][CrCu(phen)_2(C_2O_4)_3] \cdot 11H_2O$ (**6o**) i $\{[KCu(phen)Cr(C_2O_4)] \cdot H_2O\}_n$ (**7o**)

Vodena otopina (4 mL) koja sadrži $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (0,049 g; 0,100 mmol) se nadsloji etanolnom otopinom (4 mL) spoja 1,10-fenantrolina (0,020 g; 0,100 mmol), a zatim se ova dva sloja prekriju etanolnom otopinom $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,017 g; 0,100 mmol) u epruveti. Plavozeleni kristali spoja $[Cu(phen)_2Cl][CrCu(phen)_2(C_2O_4)_3] \cdot 7H_2O$ (**4o**) u obliku štapića kristaliziraju nakon pet dana, odvoje se i isperu vodom te osuše na zraku (iskorištenje 35 %).

Ako se plavkasti kristali spoja **4o** ostave u matičnici, podliježu procesu polagane rekristalizacije u tamnozeleno prizme spoja $[CrCu_2(phen)_4(C_2O_4)_3][CrCu(phen)_2(C_2O_4)_3] \cdot 12H_2O$ (**5o**). Ova se rekristalizacija vizualno prati nestajanjem kristala spoja **4o** i nastajanjem kristala **5o**, i obično je završena za dva tjedna. Kristali spoja **5o** se odijele iz matičnice kojom se lagano isperu i osuše na zraku (iskorištenje 26 %).

Zanimljivo, stajanjem na zraku kristali spoja **5o** gube jednu molekulu kristalne vode i te zaostaju kristali spoja $[CrCu_2(phen)_6(C_2O_4)_3][CrCu(phen)_2(C_2O_4)_3] \cdot 11H_2O$ (**6o**).

Daljnijim stajanjem matičnice nakon izolacije spoja **5o** u epruveti nakon nekog vremena nastaje nekoliko kristala spoja $\{[KCu(phen)Cr(C_2O_4)] \cdot H_2O\}_n$ (**7o**) koji se izoliraju, isperu vodom i osuše na zraku (iskorištenje 12 %).

Kristalografski podaci za spojeve **4o–7o** nalaze se u tablicama D2–D4.

3.2.2.3. $\{[Cu(phen)_2Cl][CrCu(phen)_2(C_2O_4)_3]\}_2 \cdot 5H_2O \cdot 6CH_3OH$ (**8o**)

Primjenom tehnike nadslojavanja u epruveti pripremljen je spoj $\{[Cu(phen)_2Cl][CrCu(phen)_2(C_2O_4)_3]\}_2 \cdot 5H_2O \cdot 6CH_3OH$ (**8o**), tako što se vodena otopina (4 mL) prekursora $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (0,049 g; 0,100 mmol) nadsloji metanolnom otopinom (4 mL) 1,10-fenantrolina (0,019 g; 0,100 mmol), a zatim se ovim slojevima lagano dokapa metanolna otopina (4 mL) soli $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,018 g; 0,100 mmol). Nakon dva dana nastanu plavozeleni metastabilni štipčasti kristali spoja **8o**, koji se izoliraju, isperu matičnicom i osuše na zraku (iskorištenje 34 %). Ako se kristali spoja **8o** ostave u matičnici, podliježu procesu rekristalizacije, i nakon tri dana nastaju kristali spoja **4o**. Kristalografski podaci za spoj **8o** nalaze se u tablici D4.

3.2.2.4. $[CrCu(phen)(C_2O_4)_3][CrCu_3(H_2O)(phen)_3(C_2O_4)_4] \cdot 2CH_3CN \cdot 3H_2O$ (**9o**)

Tamnozeleni kristali spoja $[CrCu(phen)(C_2O_4)_3][CrCu_3(H_2O)(phen)_3(C_2O_4)_4] \cdot 2CH_3CN \cdot 3H_2O$ (**9o**) u obliku prizmi nastaju kada se u epruveti vodena otopina (4 mL) prekursora $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (0,050 g; 0,100 mmol) nadsloji acetonitrilnom otopinom (4 mL) soli $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (0,024 g; 0,100 mmol), te se potom lagano dokapa acetonitrilna otopina 1,10-fenantrolina (0,019 g; 0,100 mmol). Nakon tjedan dana nastaje spoj **9o**, čiji se kristali izoliraju, isperu vodom i osuše na zraku (iskorištenje 29 %). Kristalografski podaci za spoj **9o** nalaze se u tablici D5.

Isti se spoj može pripremiti, ali s manjim iskorištenjem, kada se vodena otopina (4 mL) prekursora $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (0,050 g; 0,100 mmol) nadsloji acetonitrilnom otopinom (4 mL) liganda 1,10-fenantrolina (0,019 g; 0,100 mmol), a potom acetonitrilnom otopinom soli $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,018 g; 0,100 mmol).

3.2.2.5. $\{[CaCr_2Cu_2(phen)_4(C_2O_4)_6] \cdot 4CH_3CN \cdot 2H_2O\}_n$ (**10o**)

Vodena otopina (4 mL) prekursora $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (0,049 g; 0,100 mmol) se u epruveti nadsloji acetonitrilnom otopinom (4 mL) liganda 1,10-fenantrolina (0,021 g; 0,100 mmol), a potom se na priređene slojeve lagano dokapa acetonitrilna otopina (5 mL) koja sadrži reaktante $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (0,025 g; 0,100 mmol) i $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0,007 g; 0,030 mmol). Nakon tri dana nastaju prizmatiski tamnozeleni kristali spoja $\{[CaCr_2Cu_2(phen)_4(C_2O_4)_6] \cdot 4CH_3CN \cdot 2H_2O\}_n$ (**10o**) koji se izoliraju, isperu matičnicom i

kratko osuše na zraku (iskorištenje 63 %). Kristalografski podaci za spoj **10o** nalaze se u tablici D5.

3.2.2.6. $[P(C_6H_5)_4][Cr_2(C_2O_4)_5] \cdot 2H_2O$ (**11o**)

Vodena otopina priređena miješanjem otopina $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (0,049 g; 0,100 mmol; 3 mL) i $(C_6H_5)_4PCl$ (0,038 g; 0,100 mmol; 3 mL) se nadsloji smjesom metanolnih otopina reaktanata $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,019 g; 0,100 mmol; 5 mL) i 1,10-fenantrolina (0,020 g; 0,100 mmol; 5 mL) u epruveti. Epruveta se nakon nekog vremena otvori i evaporacijom otapala nakon desetak dana nastaju svjetloljubičasti kristali spoja $[P(C_6H_5)_4][Cr_2(C_2O_4)_5] \cdot 2H_2O$ (**11o**) koji se izoliraju, isperu vodom i osuše na zraku (iskorištenje 18 %). Kristalografski podaci za spoj **11o** nalaze se u tablici D6.

3.2.2.7. $[Cu(H_2O)(phen)_2][Cu(phen)_2Cl][Cr(C_2O_4)_3] \cdot 5H_2O$ (**12o**) i $[Cu(phen)_3]_2[CrCu(phen)_2(C_2O_4)_3]_2[Cr(phen)(C_2O_4)_2] \cdot 31H_2O$ (**13o**)

U epruvetu koja sadrži vodeni sloj (4 mL) spoja $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (0,049 g; 0,100 mmol) lagano se dokapa acetonitrilna otopina (4 mL) liganda 1,10-fenantrolina (0,020 g; 0,100 mmol), a zatim i acetonitrilne otopine (4 mL) soli $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,018 g; 0,100 mmol). Nakon pet dana nastaju tamnozeleni prizmatski kristali spoja $[Cu(H_2O)(phen)_2][Cu(phen)_2Cl][Cr(C_2O_4)_3] \cdot 5H_2O$ (**12o**), zajedno s plavim kristalima spoja $[Cu(C_2O_4)(H_2O)(phen)] \cdot H_2O$ koji su poznati iz literature,⁸⁰ izoliraju se i mehanički razdvoje. Kristali spoja **12o** se isperu vodom te osuše na zraku (iskorištenje 40 %).

Kada se u istoj sintezi umjesto stehiometrijskog omjera 1:1:1 reaktanata $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$: $CuCl_2 \cdot 2H_2O$: phen koristi omjer 2:1:2, u zatvorenoj epruveti nakon pet dana prvo nastaju plavi kristali poznatog spoja $[Cu(C_2O_4)(H_2O)(phen)] \cdot H_2O$,⁸⁰ no daljnjim stajanjem kristaliziraju i sive tanke iglice spoja $[Cu(phen)_3]_2[CrCu(phen)_2(C_2O_4)_3]_2[Cr(phen)(C_2O_4)_2] \cdot 31H_2O$ (**13o**), izoliraju se, isperu vodom i osuše na zraku (iskorištenje 36 %).

Kristalografski podaci za spojeve **12o** i **13o** nalaze se u tablicama D6 i D7.

3.2.2.8. $[Cu(H_2O)(phen)_2][Cu(phen)_2Cl][Cr(C_2O_4)_3] \cdot 8H_2O$ (**14o**)

Spoj $[Cu(H_2O)(phen)_2][Cu(phen)_2Cl][Cr(C_2O_4)_3] \cdot 8H_2O$ (**14o**) se može pripremiti na dva različita načina. Prvi se odnosi na sintezu u čaši, kada se metanolne otopine spojeva $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,035 g; 0,200 mmol; 8 mL) i 1,10-fenantrolina (0,040 g; 0,200 mmol; 8 mL)

polagano dodaju kapalicom vodenoj otopini (10 mL) prekursora $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (0,098 g; 0,200 mmol). Čaša s reakcijskom smjesom se prekrije parafilmom i napravi nekoliko rupica. Nakon nekoliko tjedana polaganog hlapljenja pri sobnoj temperaturi uz kristale spoja $[Cu(C_2O_4)(H_2O)(phen)] \cdot H_2O$ poznatog iz literature⁸⁰ nastaju i zelenoplavi štipićasti kristali spoja **14o**, koji je solvat spoja **12o**. Kristali se mehanički odvoje, isperu vodom i osuše na zraku (iskorištenje 20 %). Kristalografski podaci za spoj **14o** nalaze se u tablici D7.

Također, isti spoj nastaje u nešto manjem iskorištenju tekućinskom difuzijom u otvorenoj epruveti smjese metanolnih otopina reaktanata $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,017 g; 0,100 mmol; 4 mL) i 1,10-fenantrolina (0,020 g; 0,100 mmol; 4 mL) i vodene otopine prekursora $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (0,049 g; 0,100 mmol; 4 mL).

3.2.3. Priprava spojeva s $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ i 2,2':6',2''-terpiridinom

3.2.3.1. $[Cu_4(terpy)_4Cl_5][Cr(C_2O_4)_3] \cdot 9H_2O$ (**15o**)

Spoj $[Cu_4(terpy)_4Cl_5][Cr(C_2O_4)_3] \cdot 9H_2O$ (**15o**) nastaje u obliku tamnozelenih prizmi kada se vodena otopina (4 mL) građevnog bloka $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (0,049 g; 0,100 mmol) u epruveti nadsloji metanolnom otopinom (8 mL) koja sadrži sol $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,018 g; 0,100 mmol) i ligand 2,2':6',2''-terpiridin (0,023 g; 0,100 mmol). Kristali se izoliraju, isperu vodom i osuše na zraku (iskorištenje 31 %). Kristalografski podaci za spoj **15o** nalaze se u tablici D8.

3.2.3.2. $[Cu(H_2O)_3(terpy)][CrCu(H_2O)(terpy)(C_2O_4)_3]_2 \cdot 9H_2O$ (**16o**), $[Cr_2Cu_4(H_2O)_4(terpy)_4(C_2O_4)_6][Cr_2Cu_2(terpy)_2(C_2O_4)_6] \cdot 10H_2O$ (**17o**) i $[Cu(H_2O)(terpy)(NO_3)][CrCu(H_2O)(terpy)(C_2O_4)_3] \cdot 6H_2O$ (**18o**)

Vodena otopina (4 mL) $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (0,049 g; 0,100 mmol) se u epruveti nadsloji metanolnom otopinom koja je dobivena miješanjem otopina soli $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (0,024 g; 0,100 mmol; 4 mL) i liganda 2,2':6',2''-terpiridina (0,016 g; 0,068 mmol; 4 mL). Nakon tjedan dana nastaju zelenoplavi kristali spoja $[Cu(H_2O)_3(terpy)][CrCu(H_2O)(terpy)(C_2O_4)_3]_2 \cdot 9H_2O$ (**16o**) u obliku štipića, koji se izoliraju, isperu vodom i osuše na zraku (iskorištenje 52 %).

Kada se zatvorena epruveta s identičnim reakcijskim slojevima stavi u hladnjak (4 °C), u njoj iskristalizira spoj $[Cr_2Cu_4(H_2O)_4(terpy)_4(C_2O_4)_6][Cr_2Cu_2(terpy)_2(C_2O_4)_6] \cdot 10H_2O$ (**17o**) koji se izolira, ispere vodom i osuši na zraku (iskorištenje 52 %).

Zanimljivo je da uslijed hlapljenja istog reakcijskog sadržaja iz otvorene epruvete pri sobnoj temperaturi nastaje zelenoplavi prizmatski spoj identificiran kao $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{NO}_3)][\text{CrCu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**18o**). Kristali se izoliraju, isperu vodom i osuše na zraku (iskorištenje 48 %).

Kristalografski podaci za spojeve **16o**, **17o** i **18o** nalaze se u tablicama D8 i D9.

3.2.3.3. $\{[\text{Cr}_2\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_7] \cdot 10\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**19o**)

Spoj formule $\{[\text{Cr}_2\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_7] \cdot 10\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**19o**) je pripremljen metodom tekućinske difuzije tako da se vodena otopina (4 mL) spoja $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,049 g; 0,100 mmol) u epruveti nadsloji smjesom metanolnih otopina reaktanata $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,024 g; 0,100 mmol; 4 mL) i 2,2':6',2"-terpiridina (0,023 g; 0,100 mmol; 4 mL). Nakon nekoliko tjedana nastaju tamnoplavi štapićasti kristali koji se izoliraju, isperu vodom i osuše na zraku (iskorištenje 64 %). Kristalografski podaci za spoj **19o** nalaze se u tablici D10.

3.2.4. Priprava spoja $\{(\text{NH}_4)[\text{Cu}_2\text{Cr}(\text{bpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**20o**) u reakciji s $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i 2,2'-bipiridinom

Metanolna otopina (8 mL) koja sadrži reaktante $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,018 g; 0,100 mmol) i 2,2'-bipiridin (0,016 g; 0,100 mmol) lagano se dokapa na vodenu otopinu (3 mL) prekursora $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,043 g; 0,100 mmol). Epruveta s priređenim slojevima se zatvori. Nakon tjedan dana nastaju plavozeleni štapićasti kristali spoja $\{(\text{NH}_4)[\text{Cu}_2\text{Cr}(\text{bpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**20o**), koji se izoliraju, isperu malom količinom vode i osuše na zraku (iskorištenje 52 %). Kristalografski podaci za spoj **20o** nalaze se u tablici D10.

3.2.5. Priprava spoja $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**21o**) u reakciji s $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot (\text{aq})$ i 2,2'-bipiridinom

Na vodenu otopinu (3 mL) koja sadrži ione $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ (0,300 mmol) i $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ (0,100 mmol) u epruvetu se lagano dokapa metanolna otopina (6 mL) liganda 2,2'-bipiridina (0,016 g; 0,100 mmol) i soli $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,018 g; 0,100 mmol) u epruveti. Nakon četrnaest dana nastali plavi kristali spoja $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**21o**) se izoliraju, isperu vodom i osuše na zraku (iskorištenje 57 %). Kristalografski podaci za spoj **21o** se nalaze u tablici D11.

3.3. Priprava monokristalnih spojeva u reakcijama $A_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$ { $A = K^+, NH_4^+$ }, soli bakra(II) i N-donorskih liganada

3.3.1. Priprava spojeva s $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ i 2,2'-bipiridinom

3.3.1.1. $\{[Cu(bpy)(C_2O_4)] \cdot 8H_2O\}_n$ (**22o**)

Vodena otopina (3 mL) građevnog bloka $(NH_4)_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (0,043 g; 0,100 mmol) se nadsloji smjesom metanolnih otopina spojeva $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,017 g; 0,100 mmol; 4 mL) i 2,2'-bipiridina (0,016 g; 0,100 mmol; 4 mL) u epruveti koja se ostavi otvorena, pri dnevnom svjetlu. Nakon nekoliko tjedana prilikom hlapljenja otapala nastaju tamnozeleni kristali spoja $\{[Cu(bpy)(C_2O_4)] \cdot 8H_2O\}_n$ (**22o**). Kristali se izoliraju, isperu vodom i osuše na zraku (iskorištenje 16 %). Kristalografski podaci za spoj **22o** nalaze se u tablici D11.

3.3.1.2. $\{K[Cu_2Fe(bpy)_2(C_2O_4)_4] \cdot H_2O\}_n$ (**23o**)

Spoj $\{K[Cu_2Fe(bpy)_2(C_2O_4)_4] \cdot H_2O\}_n$ (**23o**) je također pripremljen metodom tekućinske difuzije. Vodena otopina (4 mL) prekursora $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (0,049 g; 0,100 mmol) se lagano prekrije metanolnom otopinom (4 mL) 2,2'-bipiridina (0,016 g; 0,100 mmol), a potom se lagano doda metanolna otopina soli $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,018 g; 0,100 mmol). Epruveta se zatvori i ostavi stajati na tamnom mjestu. Nakon četiri tjedna dobiveni su zelenoplavi štapićasti kristali spoja **23o** (iskorištenje 62 %) koji se izoliraju, isperu vodom i kratko osuše na zraku. Kristalografski podaci za spoj **23o** nalaze se u tablici D12.

3.3.1.3. $\{[Cu(bpy)_3][Fe_2(C_2O_4)_3] \cdot H_2O\}_n$ (**24^ao**) i $\{[Cu(bpy)_3][Fe_2(C_2O_4)_3]\}_n$ (**24^bo**)

Vodena otopina (4 mL) početne soli $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (0,049 g; 0,100 mmol) se nadsloji metanolnom otopinom (4 mL) 2,2'-bipiridina (0,016 g; 0,100 mmol). Na slojeve se lagano dokapa metanolna otopina spoja $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,018 g; 0,100 mmol). Epruveta se izloži dnevnoj svjetlosti. Nakon tri dana nastaju crveni štapićasti kristali spoja $\{[Cu(bpy)_3][Fe_2(C_2O_4)_3] \cdot H_2O\}_n$ (**24^ao**). Izolirani kristali se isperu vodom i kratko posuše na zraku (iskorištenje 32 %). Kada se umjesto prekursora $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ koristi $(NH_4)_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (0,043 g; 0,100 mmol), također dolazi do kristalizacije spoja **24^ao**.

Zanimljivo, uslijed promjene metode i uvjeta sinteze, tj. korištenjem hidrotermalnih uvjeta nastaje smjesa crvenih štapićastih kristala spoja **24^ao** i crvenih prizmatskih kristala spoja $\{[Cu(bpy)_3][Fe_2(C_2O_4)_3]\}_n$ (**24^bo**).

Smjesa reaktanata $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (0,295 g; 0,600 mmol), 2,2'-bipiridina (0,094 g; 0,600 mmol), $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,102 g; 0,600 mmol) i H_2O (20 mL) se grije 48 sati pri 180 °C, u 30 mL-skoj teflonskoj posudi s faktorom punjenja od 60 %, u autoklavu od nehrđajućeg čelika, nakon čega se ostavi hladiti do sobne temperature. Dobiveni kristali se isperu vodom i osuše na zraku. Dvije vrste crvenih kristala se međusobno mehanički odvoje [iskorištenje 53 % (**24^ao**) i 19 % (**24^bo**)]. Ukoliko se autoklav grije 30 sati pri 150 °C, spoj **24^bo** se priredi u puno većem iskorištenju u odnosu na spoj **24^ao**.

Kristalografski podaci za spojeve **24^ao** i **24^bo** nalaze se u tablicama D12 i D13.

3.3.2. Priprava spoja $\{[CuFe_2(phen)_2(C_2O_4)_3]_2 \cdot 2CH_2Cl_2 \cdot 3H_2O\}_n$ (**25o**) u reakciji s $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ i 1,10-fenantrolinom

Smjesa (4 mL) diklormetana i metanola (1:1) koja sadrži spoj $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,017 g; 0,100 mmol) se nadsloji smjesom diklormetana i metanola (4 mL, 1:1) koja sadrži 1,10-fenantrolin (0,020 g; 0,100 mmol). Na priređene slojeve se lagano dokapa vodena otopina (4 mL) prekursora $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (0,050 g; 0,100 mmol). Zatvorena epruveta se ostavi na tamnom mjestu. Nakon nekoliko tjedana izoliraju se tamnozeleni kristali spoja $\{[CuFe_2(phen)_2(C_2O_4)_3]_2 \cdot 2CH_2Cl_2 \cdot 3H_2O\}_n$ (**25o**) koji se isperu matičnicom i osuše na zraku (iskorištenje 22 %). Kristalografski podaci za spoj **25o** nalaze se u tablici D13.

3.3.3. Priprava spojeva s $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ i 2,2':6',2''-terpiridinom

3.3.3.1. $[CuFe_2(H_2O)(terpy)(C_2O_4)_3]_n$ (**26^ao** i **26^bo**)

Spoj $[CuFe_2(H_2O)(terpy)(C_2O_4)_3]_n$ (**26^ao**) je priređen u hidrotermalnim uvjetima pod autogenim tlakom u 30 mL-skoj teflonskoj posudi s faktorom punjenja od 60 %, u autoklavu od nehrđajućeg čelika. Smjesa reaktanata $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (0,295 g; 0,600 mmol), 2,2':6',2''-terpiridina (0,140 g; 0,600 mmol), $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,102 g; 0,600 mmol) i H_2O (20 mL) se grije 30 sati na 150 °C, nakon čega se ostavi hladiti do sobne temperature. Nepravilni poliedarski crni kristali se izoliraju, isperu vodom i ostave sušiti na zraku (iskorištenje 68 %).

Neobično, kada se u istoj sintezi umjesto $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ koristi $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (0,145 g; 0,6 mmol), nastaje drugi polimorf, **26^bo**, čiji se nepravilni poliedarski crni kristali izdvoje, isperu vodom i suše na zraku (iskorištenje 65 %).

U autoklavu u oba slučaja nastaju i crni tanki štapićasti kristali čija kvaliteta nije dovoljno dobra za određivanje strukture rendgenskom difrakcijskom analizom. Kristalografski podaci za spojeve **26^a** i **26^b** nalaze se u tablici D14.

3.3.3.2. $[Cu_2(H_2O)_2(terpy)_2(C_2O_4)][CuFe(CH_3OH)(terpy)(C_2O_4)_3]_2$ (**27o**) i $\{[Cu_4Fe_2(H_2O)_2(terpy)_4(C_2O_4)_7] \cdot 12H_2O\}_n$ (**28o**)

Građevni blok $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (0,050 g; 0,100 mmol) se otopi u vodi (4 mL), te se bistra otopina u epruveti prekrije smjesom metanolnih otopina spojeva $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (0,024 g; 0,100 mmol; 4 mL) i 2,2':6',2''-terpiridina (0,024 g; 0,100 mmol; 4 mL), te se ostavi u tami. Nakon nekoliko dana nastaju prizmatski zelenoplavi kristali spoja $[Cu_2(H_2O)_2(terpy)_2(C_2O_4)][CuFe(CH_3OH)(terpy)(C_2O_4)_3]_2$ (**27o**), mehanički se odvoje, isperu vodom i osuše na zraku (iskorištenje 68 %). Uz ovaj spoj, u epruveti nastaje i nekoliko tirkiznih jediničnih kristala spoja $\{[Cu_4Fe_2(H_2O)_2(terpy)_4(C_2O_4)_7] \cdot 12H_2O\}_n$ (**28o**), koji se izoliraju, isperu vodom i osuše na zraku. Njihovo iskorištenje je zanemarivo. Kristalografski podaci za spojeve **27o** i **28o** dani su u tablici D15.

3.3.4. Priprava spojeva s $(NH_4)_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ i 2,2':6',2''- terpiridinom

3.3.4.1. $[Cu_4(terpy)_4Cl_5][Fe(C_2O_4)_3] \cdot 10H_2O$ (**29o**)

Primjenom tehnike nadslojavanja pripravljen je spoj $[Cu_4(terpy)_4Cl_5][Fe(C_2O_4)_3] \cdot 10H_2O$ (**29o**) tako da se vodena otopina (4 mL) prekursora $(NH_4)_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (0,045 g; 0,100 mmol) prekrije metanolnom otopinom $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,018 g; 0,100 mmol; 4 mL) i 2,2':6',2''-terpiridina (0,023 g; 0,100 mmol; 4 mL). U otvorenoj epruveti, koja se ostavi stajati na dnevnom svjetlu, nakon dva dana nastaju svjetlozeleni kristali $[Cu(terpy)Cl_2] \cdot 3H_2O$ koji su poznati iz literature.⁸² Nakon tri tjedna hlapljenja otapala iz sadržaja epruvete dobiveni su i tamnozeleni prizmatski kristali spoja **29o** (iskorištenje 26 %), zajedno sa ljubičastim neidentificiranim kristaliničnim specijama. Treba napomenuti da kristali spoja **29o** nastaju i kada se kao građevni blok koristi $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, ili kada se primjeni dvoslojno nadslojavanje, ali sve u znatno slabijem iskorištenju. Kristalografski podaci za spoj **29o** nalaze se u tablici D16.

3.3.4.2. $\{(NH_4)[Cu_2Fe(bpy)_2(C_2O_4)_4] \cdot H_2O\}_n$ (**30o**)

Vodena otopina (4 mL) $(NH_4)_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (0,043 g; 0,100 mmol) se nadsloji metanolnom otopinom (4 mL) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,018 g; 0,100 mmol), a potom se kao treći sloj u

epruvetu doda metanolna otopina 2,2'-bipiridina (0,016 g; 0,100 mmol). Nakon nekoliko dana nastaju zelenoplavi kristali spoja $\{(\text{NH}_4)[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**30o**) koji se izoliraju, isperu vodom i osuše na zraku (iskorištenje 62 %). Kristalografski podaci za spoj **30o** nalaze se u tablici D16.

3.3.4.3. $[\text{Cu}_3(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NO}_3)]$ (**31o**), $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**32o**), $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]_2(\text{NO}_3)_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**33o**)

Reakcijama vodene otopine (4 mL) $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,0436 g; 0,100 mmol) nadslojene smjesom metanolnih otopina (8 mL) spojeva $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,024 g; 0,100 mmol) i 2,2':6',2''-terpiridina (0,023 g; 0,100 mmol) u otvorenoj epruveti, koja je ostavljena na dnevnom svjetlu mjesec dana, nastaju tri različita produkta. U najvećem iskorištenju nastaju plavi prizmatski kristali spoja $[\text{Cu}_3(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NO}_3)]$ (**31o**) (iskorištenje 31 %), zatim zeleni prizmatski kristali spoja $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**32o**) (iskorištenje 23 %), te u vrlo malom iskorištenju (11 %) nastaju crni kristali kompleksne soli $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]_2(\text{NO}_3)_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**33o**). Svi priređeni spojevi su mehanički odvojeni, isprani malom količinom vode i osušeni na zraku. Kristalografski podaci za spojeve **31o**, **32o** i **33o** nalaze se u tablicama D17 i D18.

3.4. Priprava monokristalnih spojeva u reakcijama $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$, $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i N-donorskih liganada

3.4.1. Priprava spoja $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{Cr}_2\text{Cu}(\text{im})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_6]$ (**1k**) u reakciji s imidazolom

Vodena otopina (4 mL) koja sadrži imidazol (0,003 g; 0,050 mmol) i $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,009 g; 0,050 mmol) se nadsloji acetonitrilnom otopinom (6 mL) prekursora $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$ (0,068 g; 0,050 mmol) u epruveti, koja se nakon nekoliko tjedana otvori. Nakon nekog vremena nastaju crni kristali spoja $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{Cr}_2\text{Cu}(\text{im})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_6]$ (**1k**). Kristali se izoliraju i isperu matičnicom te se kratko suše na zraku (iskorištenje 43,7 %). Kristalografski podaci za spoj **1k** nalaze se u tablici D18.

3.4.2. Priprava spojeva $\{[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{CrCu}(\text{bpy})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]\}_n$ (**2k**), $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$ (**3k**) i $\{[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_6$ (**4k**) u reakciji s 2,2'-bipiridinom

Reakcijom vodene otopine (4 mL), koja sadrži 2,2'-bipiridin (0,008 g; 0,050 mmol) i $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,009 g; 0,050 mmol), i nadslojene acetonitrilne otopine (6 mL) građevnog bloka $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$ (0,068 g; 0,05 mmol) u epruveti nakon desetak dana nastaju

crni kristali spoja $[(C_4H_9)_4N][CrCu(bpy)(C_6O_4Cl_2)_3]\}_n$ (**2k**) koji su (iskorištenje 26 %). Uz ove kristale, u istoj sintezi nastaju i tanki crveni pločasti kristali početnog prekursora $[(C_4H_9)_4N]_3[CrCu(Cl_2An)_3]$ (**3k**), čija kristalna struktura nije poznata. Otvaranjem epruvete nakon nekoliko dana počnu kristalizirati tamni produkti spoja $\{[Cu(bpy)(C_6O_4Cl_2)] \cdot H_2O\}_6$ (**4k**), u malom iskorištenju. Svi su kristali mehanički odvojeni, isprani vodom i osušeni na zraku. Kristalografski podaci za spojeve **2k–4k** mogu se naći u tablicama D19 i D20.

3.4.3. Priprava spoja $[(C_4H_9)_4N]_4[CrCu(H_2O)_2(phen)(C_6O_4Cl_2)_3] \cdot 2CH_3CN \cdot 7H_2O$ (**5k**) u reakciji s 1,10-fenantrolinom

Primjenom tehnike nadslojavanja pripravljen je spoj $[(C_4H_9)_4N][CrCu(H_2O)_2(phen)(C_6O_4Cl_2)_3] \cdot 2CH_3CN \cdot 7H_2O$ (**5k**), tako što se smjesa vodenih otopina 1,10-fenantrolina (0,012 g; 0,050 mmol; 2 mL) i $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,009 g; 0,050 mmol; 2 mL) nadsloji acetonitrilnom otopinom (6 mL) spoja $[(C_4H_9)_4N]_3[Cr(C_6O_4Cl_2)_3]$ (0,068 g; 0,05 mmol) u epruveti. Nakon mjesec dana hlapljenja reakcijske smjese nastaju crni kristali spoja **5k** koji se izoliraju, isperu vodom i osuše na zraku (iskorištenje 32 %). Kristalografski podaci za spoj **5k** nalaze se u tablici D20.

3.4.4. Priprava spoja $[(C_4H_9)_4N]_4[Cu(H_2O)(terpy)Cl]_2[Cr(C_6O_4Cl_2)_3]_2$ (**6k**) u reakciji s 2,2':6',2''-terpiridinom

Vodena otopina (2 mL) koja sadrži sol $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,009 g; 0,050 mmol) se u epruveti nadsloji metanolnom otopinom (2 mL) liganda 2,2':6',2''-terpiridina (0,012 g; 0,050 mmol), nakon čega se na ta dva sloja pažljivo dokapa i acetonitrilna otopina (6 mL) prekursora $[(C_4H_9)_4N]_3[Cr(C_6O_4Cl_2)_3]$ (0,067 g; 0,050 mmol). Crni prizmatski kristali spoja $[(C_4H_9)_4N]_4[Cu(H_2O)(terpy)Cl]_2[Cr(C_6O_4Cl_2)_3]_2$ (**6k**) nastaju nakon dva tjedna. Kristali se izoliraju i isperu vodom, te se kratko suše na zraku (iskorištenje 14,6 %). Kristalografski podaci za spoj **6k** nalaze se u tablici D21.

3.5. Priprava monokristalnih spojeva u reakcijama $[(C_4H_9)_4N]_3[Fe(C_6O_4Cl_2)_3]$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ i *N*-donorskih liganada

3.5.1. Priprava spoja $[(C_4H_9)_4N][Fe(H_2O)_2(C_6O_4Cl_2)_2] \cdot 2H_2O$ (**7k**) u reakciji s pirazinom

Smjesa vodenih otopina (2 mL) pirazina (0,004 g; 0,050 mmol) i $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,009 g; 0,050 mmol) se nadsloji acetonitrilnom otopinom (6 mL) $[(C_4H_9)_4N]_3[Fe(C_6O_4Cl_2)_3]$ (0,070 g; 0,050 mmol) u epruveti. U zatvorenoj epruveti nastaju crni štapićasti kristali spoja

$[(C_4H_9)_4N][Fe(H_2O)_2(C_6O_4Cl_2)_2] \cdot 2H_2O$ (**7k**) (iskorištenje 28 %) koji se izoliraju, isperu vodom i osuše na zraku. Kristalografski podaci za spoj **7k** nalaze se u tablici D21.

Isti spoj u manjem iskorištenju nastaje i tekućinskom difuzijom acetonitrilne otopine (6 mL) građevnog bloka $[(C_4H_9)_4N]_3[Fe(C_6O_4Cl_2)_3]$ (0,070 g; 0,050 mmol) i vodene otopine priređene miješanjem otopine (2 mL) 1,10-fenantrolina (0,010 g; 0,050 mmol) i otopine (2 mL) spoja $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,009 g; 0,050 mmol), nakon nekoliko tjedana u zatvorenoj epruveti.

3.5.2. *Priprava spojeva $[Cu(bpy)(C_6O_4Cl_2)] \cdot H_2O$ (**8k**) i $\{[(C_4H_9)_4N][FeCu(bpy)(C_6O_4Cl_2)_3] \cdot 3H_2O\}_n$ (**9k**) u reakciji s 2,2'-bipiridinom*

Vodenoj otopini (2 mL) liganda 2,2'-bipiridina (0,008 g; 0,050 mmol), priređenoj zagrijavanjem, polako se dokapa vodena otopina (2 mL) soli $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,009 g; 0,050 mmol). Priređena otopina se prekrije acetonitrilnom otopinom (6 mL) prekursora $[(C_4H_9)_4N]_3[Fe(C_6O_4Cl_2)_3]$ (0,070 g; 0,050 mmol) u epruveti i ostavi stajati na tamnom mjestu. Nakon mjesec dana hlapljenjem nastaju crni prizmatički kristali spoja $[Cu(bpy)(C_6O_4Cl_2)] \cdot H_2O$ (**8k**) (iskorištenje 31 %) uz nekoliko crnih kristala nepravilnog oblika spoja $\{[(C_4H_9)_4N][FeCu(bpy)(C_6O_4Cl_2)_3] \cdot 3H_2O\}_n$ (**9k**) u neznatnom iskorištenju; obje vrste kristala se mehanički odvoje, isperu vodom i osuše na zraku. Kristalografski podaci za spojeve **8k** i **9k** nalaze se u tablicama D22 i D23.

3.5.3. *Priprava $\{[Cu_2(H_2O)(terpy)_2Cl_2][Cu(H_2O)(terpy)Cl][Fe(C_6O_4Cl_2)_3]\}_2 \cdot 4CH_3CN \cdot CH_3OH \cdot 4H_2O$ (**10k**) i $[Cu(H_2O)(terpy)Cl][Cu_2Fe(H_2O)(terpy)_2(C_6O_4Cl_2)_4] \cdot 3CH_3CN$ (**11k**) u reakciji s 2,2':6',2''-terpiridinom*

U epruveti vodena otopina (2 mL) soli $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,009 g; 0,050 mmol) se lagano prekrije metanolnom otopinom (2 mL) 2,2':6',2''-terpiridina (0,012 g; 0,050 mmol). Zatim se ova dva sloja pažljivo nadsloje acetonitrilnom otopinom (6 mL) spoja $[(C_4H_9)_4N]_3[Fe(C_6O_4Cl_2)_3]$ (0,070 g; 0,050 mmol). U zatvorenoj epruveti u tami nastaju crni pločasti kristali spoja $\{[Cu_2(H_2O)(terpy)_2Cl_2][Cu(H_2O)(terpy)Cl][Fe(C_6O_4Cl_2)_3]\}_2 \cdot 4CH_3CN \cdot CH_3OH \cdot 4H_2O$ (**10k**) (iskorištenje 31 %) uz nekoliko kristala u obliku prizmi spoja $[Cu(H_2O)(terpy)Cl][Cu_2Fe(H_2O)(terpy)_2(C_6O_4Cl_2)_4] \cdot 3CH_3CN$ (**11k**) (iskorištenje 18 %). Izolirani kristali se isperu vodom, osuše na zraku i mehanički razdvoje. Kristalografski podaci za spojeve **10k** i **11k** nalaze se u tablicama D23 i D24.

3.6. Priprava monokristalnog spoja $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{I}_2]$ (**1t**) u reakcijama $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_4$, KI i 1,10-fenantrolina

Vodena otopina (7 mL) spojeva $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,017 g; 0,100 mmol), $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,050 g; 0,100 mmol) i 1,10-fenantrolina (0,020 g; 0,100 mmol) se pažljivo nadsloji acetonitrilnom otopinom (6 mL) koja sadrži tetraklorkinon, $\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_4$ (0,010 g; 0,0408 mmol) i KI (0,020 g; 0,012 mmol). U zatvorenoj epruveti nakon nekog vremena nastaju plavi štapićasti kristali $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ poznatog iz literature⁸⁰ te sitni žuti kristali tetraklorkinona, $\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_4$. Daljnjim stajanjem reakcijske smjese na sobnoj temperaturi nastaju crni kristali spoja $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{I}_2]$ (**1t**) koji se mehanički odvoje, isperu vodom i kratko osuše na zraku (iskorištenje 24 %). Kristalografski podaci za spoj **1t** nalaze se u tablici D24.

3.7. Priprava monokristalnih spojeva $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{ICl}][\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_4]$ (**2t**) i $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{I}_2]$ (**3t**) u reakcijama $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_4$, KI i 2,2':6',2''-terpiridina

Primjenom tehnike nadslojavanja pripremljeni su crni štapićasti kristali spoja $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{ICl}][\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_4]$ (**2t**) tako što se vodena otopina (3 mL) prekursora $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,049 g; 0,100 mmol) prekrije metanolnom otopinom (4 mL) koja sadrži $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,018 g; 0,100 mmol) i 2,2':6',2''-terpiridin (0,024 g; 0,100 mmol). Na slojeve se pažljivo doda acetonitrilna otopina (6 mL) tetraklorkinona, $\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_4$, (0,010 g; 0,0408 mmol) i KI (0,020 g; 0,012 mmol). U zatvorenoj epruveti nakon nekoliko dana nastaju crni štapićasti kristali spoja **2t** (iskorištenje 37 %) koji se izoliraju, isperu vodom i osuše na zraku.

Daljnjim stajanjem reakcijske smjese također kristaliziraju žuti kristali spoja $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{I}_2]$ (**3t**) koji se isto tako izoliraju, isperu vodom i osuše na zraku.

Kristalografski podaci za spojeve **2t** i **3t** nalaze se u tablicama D25.

3.8. Priprava monokristalnog spoja $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4t**) u reakciji $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_4$, KI i 2,2'-bipiridina

Izoliran je produkt reakcije vodene otopine (4 mL) spojeva $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,009 g; 0,050 mmol) i 2,2'-bipiridina (0,008 g; 0,050 mmol) koja je nadslojena acetonitrilnom

otopinom, koja sadrži (6 mL) tetraklorkinona, $\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_4$ (0,010 g; 0,0408 mmol) i KI (0,020 g; 0,012 mmol). Na priređene se slojeve lagano doda treći sloj, acetonitrilna otopina (5 mL) prekursora $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$ (0,067 g; 0,100 mmol). Nakon nekoliko dana u zatvorenoj epruveti nastaju crni kristali u obliku štapića spoja $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4t**) koji se izoliraju, isperu vodom i osuše na zraku (iskorištenje 25 %). Kristalografski podaci za spoj **4t** nalaze se u tablici D26.

3.9. Metode karakterizacije priređenih spojeva

3.9.1. Infracrvena spektroskopija

Svaki je priređeni spoj okarakteriziran ovom metodom, a infracrveni spektri su snimljeni pomoću spektrofotometra Bruker Alpha-T (u području od 4000 do 350 cm^{-1}) ili ABB Bomem FT model MB 102 (u području od 4000–200 cm^{-1}) tehnikom KBr-pastile. Usitnjeni uzorak se pomiješa s KBr u ahatnom tarioniku, nakon čega se oblikuju pastile promjera 12 mm u hidrauličnoj preši, pod tlakom od 10000 kg cm^{-2} .

3.9.2. Rendgenska strukturna analiza

3.9.2.1. Difrakcija rendgenskih zraka u monokristalnom uzorku

Kristalografski podaci za spojeve **1o–17o**, **20o–25o**, **26^bo**, **28o**, **29o**, **31o**, **33o**, **1k**, **2k**, **7^bk**, **8k–11k**, **1t–3t** su prikupljeni na difraktometru Oxford Diffraction XcaliburNova R (dr. sc. K. Molčanov, Laboratorij za kemijsku i biološku kristalografiju, IRB), korištenjem zračenja $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$) pri sobnoj temperaturi [293(2)K] ili pri 100(2) K. Kristalografska mjerenja za spojeve **18o**, **19o**, **26^ao**, **27o**, **30o**, **32o**, **5k**, **6k** i **4t** su provedena na difraktometru Enraf-Nonius CAD4, IRB (dr. sc. K. Molčanov, Laboratorij za kemijsku i biološku kristalografiju, IRB) uz primjenu zračenja $\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) pri sobnoj temperaturi [293(2)K]. Spojevi **3k**, **4k** i **7^ak** su snimljeni na difraktometru Bruker D8 Venture ($\text{Mo-K}\alpha$) pri 100(2) K Sveučilišta u Lorraineu (dr. sc. Emmanuel Wenger, Laboratorij za kristalografiju, magnetsku rezonancu i modeliranje).

Za obradu izmjerenih intenziteta i numeričkih korekcija apsorpcije korišteni su programski paketi CrysAlis PRO,⁸³ XCAD4⁸⁴ unutar softerskog paketa WinGX (CAD4) i SAINT (D8 Venture).⁸⁵ Za rješavanje i utočnjavanje kristalnih struktura korišten je skup programa WinGX⁸⁶ te Olex.⁸⁷ Strukture su riješene direktnim metodama programa SIR92,⁸⁸ a utočnjene prema metodi najmanjih kvadrata s vrijednostima F^2 korištenjem programa

SHELXL-2017/1.⁸⁹ Program Platon⁹⁰ koristio se za izračun molekulskih geometrija i geometrija intermolekulskih kontakata, a pomoću programa CCDC-Mercury⁹¹ su izrađene slike molekulskih struktura i kristalnog slaganja.

3.9.2.2. Difrakcija rendgenskih zraka u polikristalnom uzorku

Strukturne značajke (čistoća faze, kristaliničnost, identifikacija faza) polaznih spojeva i novopripređenih sustava, kao i kristalnih produkata dobivenih termičkom razgradnjom molekulskih oksalatnih spojeva proučavane su rendgenskom difrakcijom u polikristalnom uzorku pri sobnoj temperaturi, na difraktometru Philips MPD 1880, uz monokromatsko zračenje Cu-K α (dr. sc. Ž. Skoko i doktorand T. Klaser, Zavod za eksperimentalnu fiziku, Fizički odsjek, PMF). Po potrebi, strukture su utočnjene Rietveldovom metodom, pomoću programa X'Pert HighScore Plus (Panalytical).⁹²

Raspodjela veličine čestica i izgled zrna za jednofazni sustav CuCrO₂ dobiven termičkom razgradnjom spoja [Cu₂(phen)₂(C₂O₄)(Cr₂O₇)]_n (**3o**) pri 1200 °C provjereni su skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM; dr. sc. L. Androš Dubraja, Laboratorij za sintezu novih materijala, IRB).

3.9.3. Termička analiza

Termogravimetrijska (TG) i diferencijalna termogravimetrijska analiza (DTA) određenih sustava provedena je u analizatoru Shimadzu DTG-60H. Brzina grijanja bila je 10 °C min⁻¹. Uzorci su zagrijavani u platinskim lončićima, najviše do 1200 °C, u atmosferi sintetskog zraka [uglavnom spojevi koji sadrže željezo(II/III)] ili dušika [spojevi kroma(III)] uz brzinu protoka plina od 50 mL min⁻¹.

Tijekom istraživanja spoja [Cu(H₂O)(phen)₂][Cu(phen)₂Cl][Cr(C₂O₄)₃·5H₂O] (**12o**) korišten je optički mikroskop opremljen grijaćom pločom (*engl.* hot stage microscopy; dr. sc. Ž. Skoko i doktorand T. Klaser, Zavod za eksperimentalnu fiziku, Fizički odsjek, PMF).

3.9.4. Magnetska mjerenja

Magnetska mjerenja za odabrane spojeve (**1o**, **3o**, **10o**, **15o**, **20o**, **23o**, **24^ao**, **24^bo**, **26^ao**, **26^bo**, **27o**, **29o**, **30o**) načinjena su na SQUID-magnetometru (Superconducting Quantum Interference Device) MPMS-5 (Quantum Design) (dr. sc. D. Pajić, dr. sc. F. Torić i P. Šenjug,

Laboratorij za magnetska mjerenja, Fizički odsjek, PMF) u temperaturnom području 2–300 K, u magnetskom polju od 0,1 T, 1 T ili 5 T.

3.9.5. Impendancijska spektroskopija

Električna svojstva odabranih spojeva (**2o**, **10o**, **20o**, **26^ao**, **26^bo**, **27o**, **29o**) istraživana su impedancijskom spektroskopijom (Novocontrol Alpha-N) u širokom frekvencijskom (0,01 Hz–3 MHz) i temperaturnom rasponu (–100 °C do 250 °C) (dr. sc. Ana Šantić i dr. sc. Luka Pavić, Laboratorij za funkcionalne materijale, IRB). Uz pomoć aparature SC7620 Sputter Coater, Quorum Technologies, zlatne elektrode (promjera 5 mm) nanese su na obje strane tabletiranog uzorka.

3.9.6. Mjerenja fotokatalitičke aktivnosti

Fotokatalitička aktivnost oksida CuCrO_2 (3 mg) u reakciji cijepanja vode mjerena je u stacionarnom fotoreaktoru sa zatvorenom komorom (Luzchem LZC-4V) koji je sadržavao 12 LED lampi, s vidljivim zračenjem i zračenjem valne duljine 352 nm (8 W, Hitachi) u reakciji razgradnje bojila. Uzorak je dispergirao u 3 mL vodene otopine rodamina B (RhB), metil-oranža (MO) ili metilen plavog (MB) koncentracije 10 ppm. Dobivena disperzija je držana na ultrazvučnoj kupelji 10 min, nakon čega je miješana 1 sat u tami, s ciljem uspostavljanja ravnoteže između adsorpcije i desorpcije bojila i potencijalnog fotokatalizatora prije izlaganja određenom zračenju. Tijekom istraživanja aktivnosti sadržaj u reakcijskoj posudi se neprestano miješao u fotoreaktoru kako bi se zadržala homogenost. U određenim vremenskim intervalima 2 mL alikvota je centrifugirano 8 minuta pri 7000 rpm da bi se uklonio fotokatalizator. Mjerenjem apsorpcije filtrata UV/Vis-spektrometrom (Varian Cary 50) istraživao je proces degradacije bojila. Slijepe probe radile su se bez dodavanja fotokatalizatora u bojila.⁹³

Spektri difuzne refleksije uzorka oksida CuCrO_2 priređenog usitnjavanjem i miješanjem s BaSO_4 kao standardom dobiveni su pomoću UV/Vis-spektrofotometra za krute uzorke [Shimadzu UV/Vis-NIR spektrometar (model UV-3600); dr. sc. L. Androš Dubraja, Laboratorij za sintezu novih materijala, IRB]. Apsorpcijski su spektri izračunati iz refleksijskih spektara Kubelka-Munkovom transformacijom. Vrijednosti energije procjepa (E_g ; *engl.* band gap) procijenjeni su linearnom ekstrapolacijom $[F(R) \cdot hv]^2$ i $[F(R) \cdot hv]^{1/2}$ vs. hv za izravne i neizravne energetske procjepe, iz dobivenih spektara.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Homometalni oksalatni spojevi

Tijekom ovih istraživanja priređeno je šest novih homometalnih oksalatnih spojeva različite nuklearnosti i dimenzionalnosti, i to: mononuklearni $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**33o**), tri dinuklearna, $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**11o**), $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**21o**) i $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**32o**), trinuklearni $[\text{Cu}_3(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NO}_3)]$ (**31o**), te 1D koordinacijski polimer $\{[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)]_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**22o**). Sintetizirani su tehnikom nadslojavanja na način da se vodena otopina građevnog bloka $\text{A}_3[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ $\{\text{A} = \text{K}^+, \text{NH}_4^+, [(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+; \text{M}^{\text{III}} = \text{Cr} \text{ ili } \text{Fe}\}$ nadsloji smjesom metanolnih otopina reaktanata $\text{CuX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$) i *N*-liganda (bpy, phen ili terpy), u molarnom omjeru 1:1:1, kako je već opisano u *Eksperimentalnom dijelu*. U slučaju pripreme spoja **11o**, vodeni sloj je sadržavao i reaktant $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Cl}$.

U ispitivanju svojstava priređenih spojeva korištena je IR spektroskopija te difrakcija rendgenskih zraka na mononkristalu.

4.1.1. Mononuklearni spoj

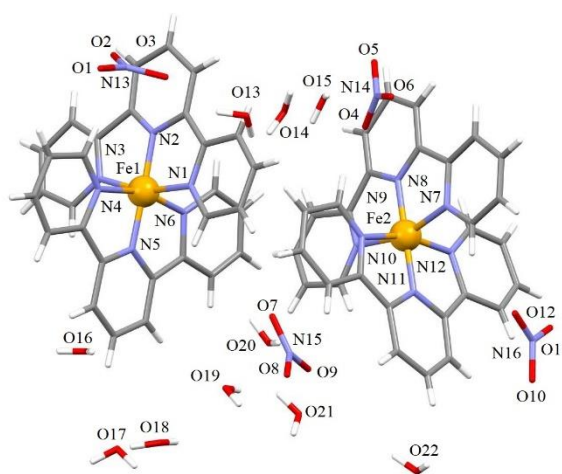
Crni igličasti kristali spoja $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**33o**) su nastali nadslojavanjem građevnog bloka $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ smjesom metanolnih otopina reaktanata $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i terpiridina u otvorenoj epruveti, koja je ostavljena stajati na dnevnom svjetlu. Pretraživanjem kristalografske baze podataka pronađeno je svega desetak mononuklearnih spojeva u kojemu su molekule terpiridina koordinirane na željezov(II/III) metalni centar.⁹

Karakterizacija infracrvenom spektroskopijom

U Infracrvenom spektru spoja **33o** koji je prikazan na slici D20, može se uočiti jaka vrpca ionske nitratne skupine pri 1382 cm^{-1} $\nu(\text{NO})$ ⁹⁴ te apsorpcijske vrpce karakteristične za vibracije koordiniranih molekula terpiridina.

Molekulska i kristalna struktura

Tijekom sinteze ovog spoja je došlo do potpunog raspada građevnog bloka tris(oksalato)ferata(III); jedna oslobođena oksalatna skupina iz koordinacijske sfere željeza(III) premostila je dva iona bakra(II) u reakcijskoj smjesi, pri čemu nastaje homodinuklearni spoj $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**32o**), dok su preostale dvije oksalatne skupine iz koordinacijske sfere željeza(III) premostile tri atoma bakra(II), formirajući homotrinuklearni spoj $[\text{Cu}_3(\text{terpy})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_2(\text{NO}_3)]$ (**31o**). Na slobodni ion željeza su se koordinirale molekule tridentatnog terpiridina dajući crne kristale spoja **33o**, a budući da je reakcijska smjesa ostavljena na danjem svjetlu, tijekom ovih reakcijskih procesa je došlo do redukcije željeza(III) u željezo(II). Asimetrična jedinica spoja $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**33o**) je prikazana na slici 28; sadrži dvije mononuklearne jedinice $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$, četiri nitratna iona kojima su kompenzirani pozitivni naboji te deset molekula kristalne vode. Da se uistinu radi o metalnim centrima željeza(II), a ne na primjer onih bakra(II), može se zaključiti iz tamne boje kristala; kristali spoja koji bi sadržavao ione bakra(II) bili bi plavo-zelene boje.

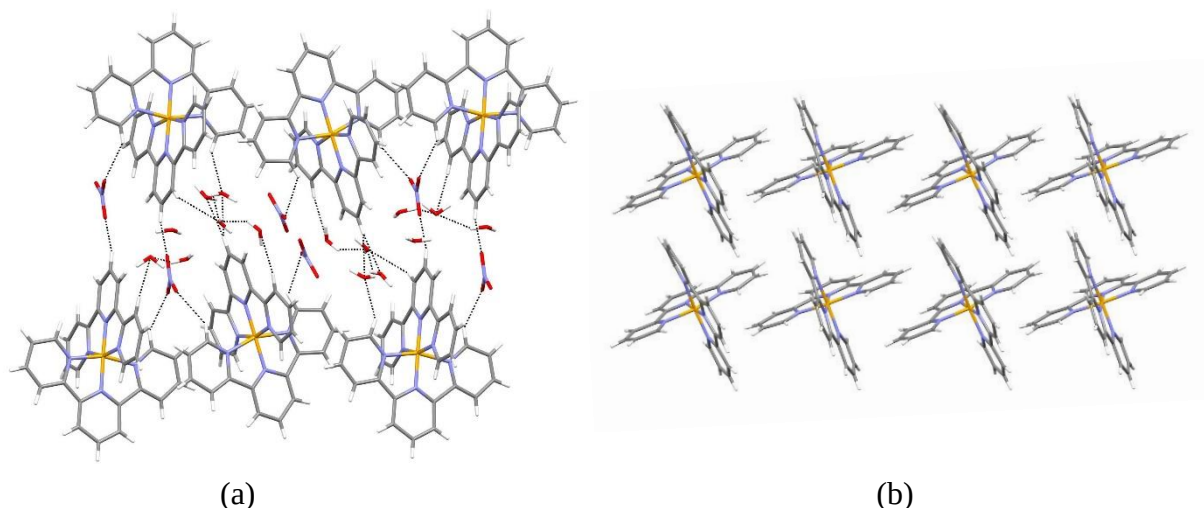


Slika 28. Molekulska struktura mononuklearnog spoja $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**33o**).

Oktaedarsku geometriju oko oba iona željeza čini šest atoma dušika iz dviju koordiniranih molekula terpiridina. U ekvatorijalnoj ravnini oktaedra srednja vrijednost duljina veza Fe1–N iznosi 1,905 Å, odnosno 1,921 Å za Fe2–N, dok je srednja vrijednost duljina veza za apikalne položaje 1,960 Å (Fe1–N) tj. 1,978 Å (Fe2–N). U strukturi su prisutne vodikove veze između kristalnih molekula vode, slobodnih nitratnih iona i vodikovih atoma piridinskih prstenova terpiridina u ravnini *ac*, te π -interakcije između aromatskih prstenova terpiridina u *ab* ravnini

(slika 29b), formirajući 2D supramolekulsko uređenje. Na slici 29a prikazane su vodikove veze ovog spoja u smjeru osi *c*.

Kristalografski podaci za spoj **33o** se nalaze u tablici D18.



Slika 29. Prikaz vodikovih veza (isprekidane crte) u smjeru osi *c*, (b) prikaz π -interakcija između aromatskih prstenova terpiridina u ravnini *ab* spoja $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**33o**).

4.1.2. Homometalni spojevi s dinuklearnim jedinkama

Poznato je oko 230 struktura homometalnih dinuklearnih spojeva s oksalatnim mostom kroma(III), bakra(II) ili željeza(II/III),⁹ a ovaj se broj uvelike smanjuje kada govorimo o strukturama s dodatno koordiniranim molekulama *N*-liganda na metalni centar.

Evaporacijom sadržaja epruvete s vodenom otopinom $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Cl}$ nadslojenom smjesom metanolnih otopina reaktanata $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i 1,10-fenantrolina nastaju svijetlo ljubičasti kristali spoja $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_4[\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**11o**). U ovoj je sintezi dodana sol $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Cl}$ kako bi se istražio sterički utjecaj reaktanata na tijek reakcije, odnosno konačne produkte. Budući da nije priređen heterometalni spoj, ovaj se reaktant u daljnjim sintezama nije često koristio. Od gore spomenutih 230 spojeva samo 7 je homodinuklearnih u kojima su kromovi(III) atomi premošteni oksalatnom skupinom, što je slučaj i za spoj **11o**.

Plavi kristali spoja $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**21o**) su neočekivano nastali kada se vodenoj otopini građevnog bloka $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ u epruveti lagano dokapa metanolna otopina koja sadrži 2,2'-bipiridin i $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Iz literature je poznat i spoj koji u kristalnoj strukturi sadrži molekulu kristalne vode,^{95,96} te spoj koji kristalizira bez molekula otapala.⁹⁷

Zeleni kristali spoja $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**32o**) nastaju u istoj sintezi s ranije opisanim spojem $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**33o**). U literaturi je poznat samo jedan

dinuklearni spoj u kojemu su ioni bakra(II) premošteni oksalatnom skupinom i na koje su koordinirane molekule terpiridina, i to spoj $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\}\{[\text{Cu}(\text{terpy})]_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\}(\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.⁹⁸

Karakterizacija infracrvenom spektroskopijom

U infracrvenom spektru spoja **11o** prisutne su apsorpcijske vrpce koje se mogu pripisati vibracijama didentatno vezane oksalatne skupine. Vrlo jake apsorpcijske vrpce s maksimumima pri 1658 i 1630 cm^{-1} mogu se pripisati vibracijama antisimetričnog istezanja veze CO iz bis(didentatne), premosne oksalatne skupine. Ovaj pomak apsorpcijskog maksimuma prema nižim valnim brojevima u odnosu na didentatno vezanu oksalatnu skupinu je posljedica produljenja veze između atoma ugljika i kisika, što se događa pri premošćavajućem načinu koordiniranja oksalatne skupine.^{16,99,100} Vrpce pri 2974, 2924 te 2852 cm^{-1} se mogu pripisati vibracijama veza u protuionima $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$, što se najbolje vidi iz slike D8, gdje je uspoređen spektar spoja **11o** s početnim reaktantom $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Cl}$. Ostali apsorpcijski maksimumi karakteristični za didentatno i bis(didentatno) vezane oksalatne skupine navedeni su u tablici 1.

Infracrveni spektar spoja **21o** pokazuje karakteristične apsorpcijske vrpce za bis(didentatno) koordiniranu oksalatnu skupinu i koordinirani 2,2'-bipiridin (slika D14). Apsorpcijske vrpce karakteristične za vibracije bis(didentatno) vezane oksalatne skupine dane su u tablici 1.^{99,100} Vrpca s maksimumom pri 326 cm^{-1} može se pripisati vibraciji rastezanja veze Cu–Cl,⁹⁷ koja se mogla uočiti budući da je spektar ovog spoja snimljen instrumentom u širem valnom području (do 200 cm^{-1}).

U infracrvenom spektru spoja **32o** (slika D19) također se vide apsorpcijske vrpce karakteristične za vibracije bis(didentatno)^{99,100} vezane oksalatne skupine (tablica 1). Vrpca s maksimumom pri 1383 cm^{-1} se može pripisati isteznoj vibraciji nekoordiniranog nitratnog iona, $\nu(\text{NO})$.⁹⁴ Ostale apsorpcijske vrpce potječu od različitih vibracija koordiniranih molekula terpiridina.

Tablica 1. Položaji najznačajnijih apsorpcijskih vrpca ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) didentatno i bis(didentatno) koordinirane oksalatne skupine u spektrima spojeva $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_4[\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**11o**), $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**21o**) i $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**32o**).

Spoj	didentatna oksalatna skupina			bis(didentatna) oksalatna skupina		
	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{CO})$	$\delta(\text{OCO})$	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{CO})$	$\delta(\text{OCO})$
11o	1709 s, 1678 vs	1395 s, 1256 w	815 m	1658 vs, 1630 vs	1339 w	803 m
21o	—	—	—	1661 vs	1356 m	782 s
32o	—	—	—	1652 sh	1383 s	777 m

Oznake intenziteta apsorpcijskih vrpca: vs (very strong), vrlo jaka; m (medium), srednja; sh (shoulder), rame; w (weak), slaba.

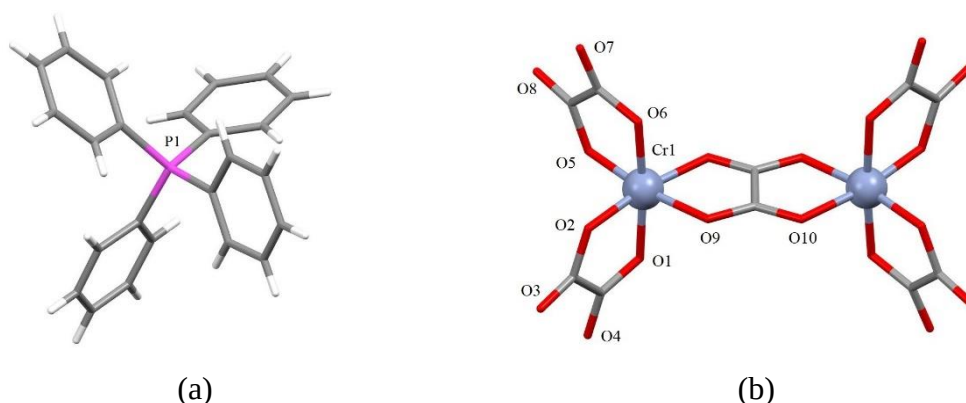
ν_{as} – vibracija antisimetričnog istezanja

ν_{s} – vibracija simetričnog istezanja

Molekulska i kristalna struktura

Formulsku jedinku spoja **11o** čine četiri kationa $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$ (slika 30a), anion $[(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cr}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{4-}$ (slika 30b) te četiri molekule kristalne vode. Pretpostavka je da se jedna oksalatna skupina iz jednog građevnog bloka uspjela koordinirati na drugi ion kroma(III) i na taj način ih premostiti, dok su druge dvije oksalatne skupine ostale terminalne. Drugi se građevni blok djelomično raspao tako da su mu ostale dvije koordinirane oksalatne skupine, tj. oslobodila su se dva koordinacijska mjesta u sferi metalnog iona pa se na njega mogla koordinirati premošćavajuća skupina. Kristalografski centar inverzije se nalazi u središtu oksalatnog mosta aniona, što znači da je polovica aniona simetrijski neovisna, kao i dva kationa te dvije kristalne vode.

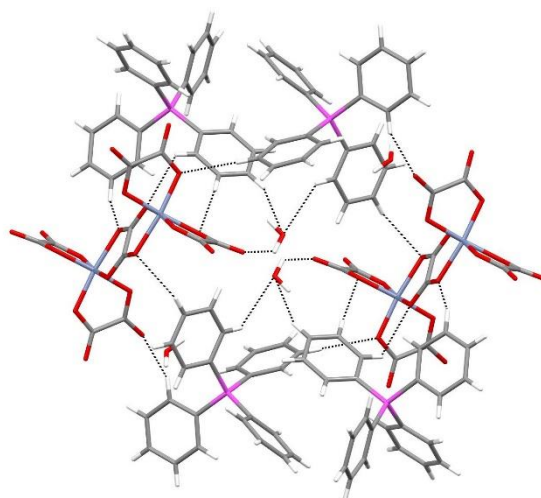
Spoj $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5] \cdot 2\text{CHCl}_3$ poznat iz literature najslićniji je spoju **11o**; u strukturi ovog spoja udaljenost između atoma kroma(III) iznosi 5,32 Å, dok je ista udaljenost u spoju **11o** 5,3454(9) Å.¹² Također su usporedive duljine veze Cr–O između iona kroma i atoma kisika premošćujuće oksalatne skupine; srednja vrijednost u spoju **11o** iznosi 2,0455 Å, a u spoju poznatom iz literature 2,0345 Å.¹² Magnetska interakcija između atoma kroma(III) u spoju $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5] \cdot 2\text{CHCl}_3$ je antiferomagnetska, što se očekuje i za spoj **11o**, međutim zbog nedovoljne količine uzorka magnetska svojstva nisu mogla biti određena.



Slika 30. Molekulska struktura (a) kationa $[P(C_6H_5)_4]^+$ i (b) homodinuklearnog aniona $[Cr_2(C_2O_4)_5]^{4-}$ spoja $[P(C_6H_5)_4]_4[Cr_2(C_2O_4)_5] \cdot 2H_2O$ (**11o**).

Jedinke kationa i aniona te molekule kristalne vode međusobno su povezane vodikovim vezama, i to tako da su molekule vode donori, a karbonilni kisikovi atomi oksalatnih skupina akceptori. Vodikovim vezama se povezuju i karbonilni kisikovi atomi oksalatnih skupina i vodikovi atomi fenilnog prstena (slika 31), stabilizirajući tako cijelu strukturu.

Kristalografski podaci za spoj **11o** se nalaze u tablici D6.

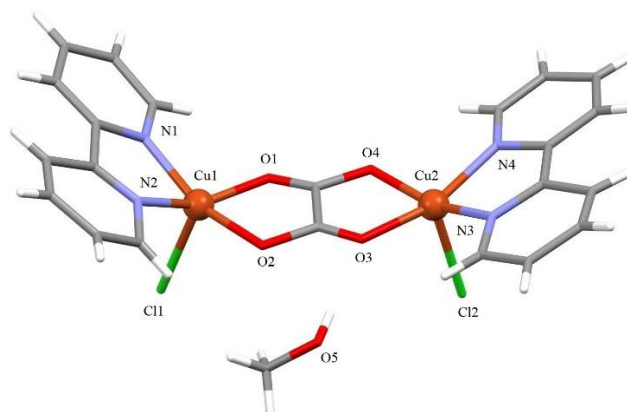


Slika 31. Prikaz vodikovih veza (isprekidane crte) između kationa $[P(C_6H_5)_4]^+$, aniona $[Cr_2(C_2O_4)_5]^{4-}$ i kristalnih molekula vode spoja $[P(C_6H_5)_4]_4[Cr_2(C_2O_4)_5] \cdot 2H_2O$ (**11o**).

Prilikom kristalizacije spoja $[Cu_2(bpy)_2Cl_2(C_2O_4)] \cdot CH_3OH$ (**21o**) došlo je do raspada prekursora $[(C_4H_9)_4N]_3[Cr(C_2O_4)_3]$. Iz koordinacijske sfere kroma(III) došlo je do otpuštanja jedne oksalatne skupine koja je premostila ione bakra(II) prisutne u reakcijskoj smjesi. Koordinacija bakrovih(II) iona je nadopunjena vezanjem molekula bipiridina i kloridnih iona. Čini se da je veliki kation ovog prekursora sterički omeo nastanak željenih heterometalnih

vrsta, zbog čega se prekursor $[(C_4H_9)_4N]_3[Cr(C_2O_4)_3]$ tijekom izrade disertacije rjeđe koristio kao građevni blok za pripravu heteropolinuklearnih vrsta.

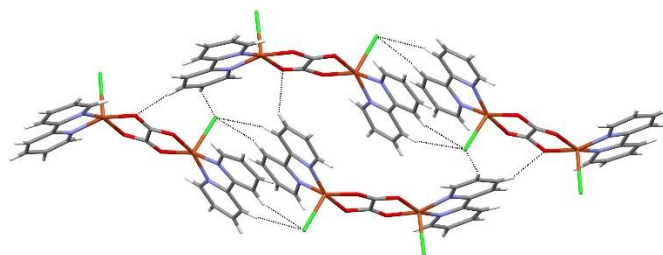
Asimetrična jedinica spoja **21o** je prikazana na slici 32. U neutralnoj dinuklearnoj jedinki, $[(bpy)ClCu(\mu-C_2O_4)CuCl(bpy)]$, atomi bakra(II) posjeduju geometriju kvadratne piramide, koju čine dva atoma dušika iz molekule bipiridina (srednja vrijednost $Cu-N = 1,992 \text{ \AA}$) i dva atoma kisika iz oksalatnog mosta (srednja vrijednost $Cu-O = 1,997 \text{ \AA}$) u ekvatorijalnoj ravnini te kloridni ion [$Cu1-Cl1 = 2,467(3) \text{ \AA}$ i $Cu2-Cl2 = 2,449(2) \text{ \AA}$] u apikalnom položaju. Duljine veza između atoma bakra i klora su nešto veće u odnosu na ranije spomenute iz literature poznate spojeve u kojima ova udaljenost iznosi $2,448(3) \text{ \AA}$,⁹⁵ odnosno $2,446(1) \text{ \AA}$.⁹⁶ U spoju **21o** atomi klora se nalaze u *cis*-položaju, za razliku od bezvodnog spoja $[Cu_2(bpy)_2Cl_2(C_2O_4)]$ poznatog iz literature čiji se kloridni atomi nalaze u *trans*-položajima, a duljine veza $Cu-Cl$ su još kraće i iznose $2,3869(10) \text{ \AA}$.⁹⁷ Udaljenost između atoma bakra(II) u spoju **21o** je nešto kraća [$5,189(9) \text{ \AA}$] u odnosu na iste udaljenosti kod literaturno poznatih spojeva [$5,194 \text{ \AA}$,⁹⁵ $5,1846(5) \text{ \AA}$,⁹⁶ $5,227(2) \text{ \AA}$].⁹⁷ Magnetska interakcija između bakrovih(II) centara u literaturnim spojevima je antiferomagnetska, što se može očekivati i za spoj **21o**.



Slika 32. Asimetrična jedinica spoja $[Cu_2(bpy)_2Cl_2(C_2O_4)] \cdot CH_3OH$ (**21o**).

Dinuklearne jedinice su povezane vodikovim vezama $C-H \cdots Cl$ i $C-H \cdots O$ (slika 33) tako da je svaka dinuklearna jedinica povezana sa šest susjednih u 3D mrežu. U ovom spoju postoje i π -interakcije između aromatskih prstenova bipiridinskog liganda koje ih povezuju u dimere (slika 33).

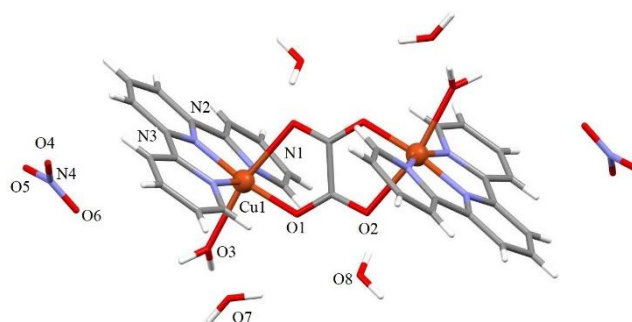
Kristalografski podaci za spoj **21o** se nalaze u tablici D11.



Slika 33. Prikaz vodikovih veza (isprekidane crte) i π -interakcija u spoju $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**21o**).

Spoj $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**32o**) je nastao prilikom raspada prekursora $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ u vodenom sloju, kako je već opisano. Jedna od otpuštenih oksalatnih skupina iz koordinacijske sfere kroma(III) je uspjela premostiti bakrove(II) metalne centre na koje su se još dodatno koordinirale molekule terpiridina i vode prisutne u reakcijskoj smjesi u epruveti. Ovaj se spoj sastoji od kompleksnog dinuklearnog kationa $[(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]^{2+}$, dvaju nekoordiniranih nitratnih iona NO_3^- i četiriju molekula vode. Budući da se na polovici veze C–C oksalatnog mosta nalazi centar inverzije, asimetrična jedinica uključuje jedan atom bakra(II), molekulu terpiridina, jednu koordiniranu i dvije molekule kristalne vode, nitrani anion te polovicu oksalatne skupine (slika 34). Geometriju izduženog oktaedra oko bakrovih atoma čine tri dušikova atoma iz terpiridina (srednja vrijednost $\text{Cu1-N} = 2,008 \text{ \AA}$) i jedan oksalatni kisik (O1) u ekvatorijalnoj ravnini [$\text{Cu1-O1} = 1,945(2)$], dok drugi oksalatni kisik [$\text{Cu1-O2}^i = 2,3926(19) \text{ \AA}$; simetrijski operator (i): $1 - x, 1 - y, 1 - z$] i kisik (O3) iz koordinirane molekule vode [$\text{Cu1-O3} = 2,326(3) \text{ \AA}$] zauzimaju apikalne položaje. Udaljenost između atoma bakra(II) iznosi $5,6025(13) \text{ \AA}$, što je nešto duže u odnosu na iste udaljenosti spomenutog literaturnog spoja koje iznose $5,469(2) \text{ \AA}$ i $5,528(2) \text{ \AA}$.⁹⁸

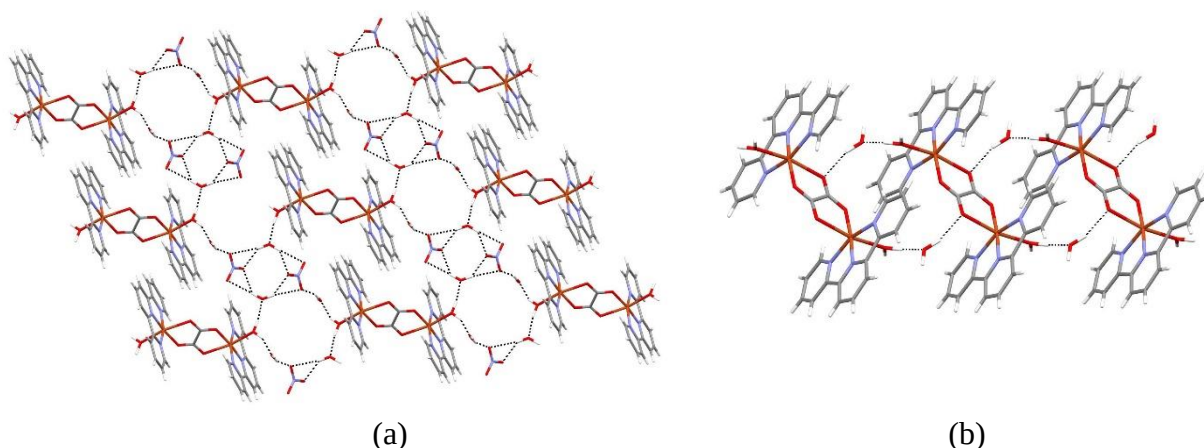
Pretpostavlja se da bi magnetska interakcija između iona bakra(II) preko oksalatnog mosta u spoju **32o** bila feromagnetska kao posljedica paralelne orijentacije magnetskih orbitala na svakom atomu bakra(II), a koje su okomite na ravninu premosne oksalatne skupine. U tetragonski izduženoj koordinaciji orbitala $d_{x^2-y^2}$ je ona orbitala koja je nositelj jednoga nesparenog elektrona i koja predstavlja najveći dio magnetske orbitale. Režnjevi orbitale $d_{x^2-y^2}$ orijentirani su prema četirima najbližim atomima u koordinaciji atoma bakra(II). Dakle, u kompleksnom kationu, magnetske su orbitale međusobno paralelne i okomite na ravninu premosne oksalatne skupine.



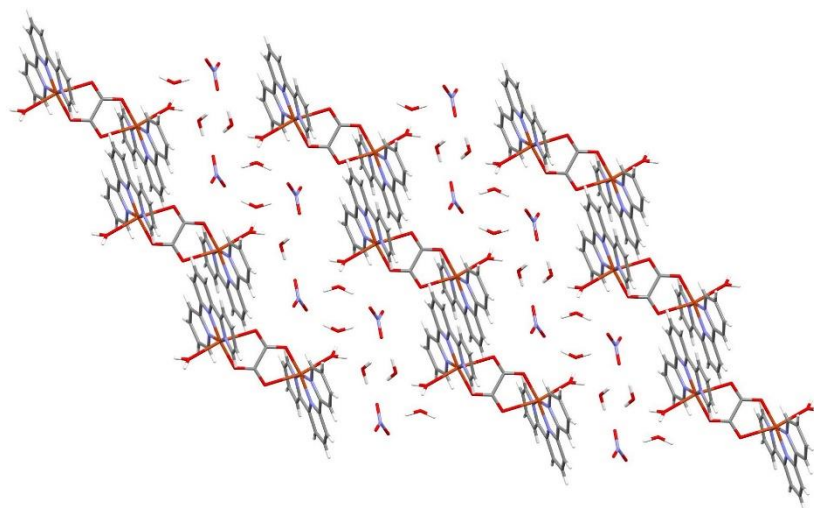
Slika 34. Formulska jedinka s označenom asimetričnom jedinicom spoja $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**32o**).

Kristalna struktura je stabilizirana vodikovim vezama u ravnini *bc* između koordiniranih i nekoordiniranih molekula vode te između nitratnog iona i kisikovog atoma oksalatne skupine (slika 35a) čime se stvara 2D supramolekulsko uređenje, no u konačnici i 3D uređenje budući da u smjeru osi *a* postoje vodikove veze između koordiniranih i kristalnih molekula vode (slika 35b). U sustavu su prisutne π -interakcije između piridinskih prstenova bipiridina susjednih kationskih jedinki (slika 36) u smjeru osi *b*.

Kristalografski podaci za spoj **32o** se nalaze u tablici D11.



Slika 35. Prikaz vodikovih veza (isprekidane crte) (a) u ravnini *bc* i (b) u smjeru osi *a* u kristalnoj strukturi spoja $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**32o**).



Slika 36. Prikaz π -interakcija u spoju $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**32o**).

4.1.3. Homotrinuklearni spoj

Zajedno s kristalima ranije opisanih spojeva $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**32o**) i $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**33o**) u istoj epruveti nastaju i plavi kristali homotrinuklearnog oksalatnog spoja $[\text{Cu}_3(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NO}_3)]$ (**31o**). Pretragom literature i kristalografske baze podataka nije pronađen niti jedan homometalni trinuklearni spoj koji bi sadržavao bakrove metalne centre premoštene oksalatnom skupinom, s koordiniranim molekulama terpiridina kao što je slučaj sa spojem **31o**.⁹ Pronađen je jedino heterometalni trinuklearni spoj $\{[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{phen})(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Co}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{bpy}) \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}]_2\}$, gdje je Me_2bpy = 6,6-dimetil-2,2-bipiridin, s kojim se spoj **31o** može uspoređivati.¹⁰¹

Karakterizacija infracrvenom spektroskopijom

Infracrveni spektar spoja **31o** prikazan je na slici D18. Vrpca s maksimumom pri 1383 cm^{-1} je karakteristična za isteznu vibraciju nitratne skupine.⁹⁴ ApSORPCIJSKE vrpce karakteristične za vibracije bis(didentatno) vezane oksalatne skupine dane su u tablici 2.^{99,100} Ostale apSORPCIJSKE vrpce potječu od različitih vibracija koordiniranih molekula terpiridina.

Tablica 2. Položaji najznačajnijih apsorpcijskih vrpca ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) bis(didetatno) koordinirane oksalatne skupine u spektru spoja $[\text{Cu}_3(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NO}_3)]$ (**31o**).

SPOJ	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{CO})$	$\delta(\text{OCO})$
31o	1648 m, 1620 m	1339 m	791 m

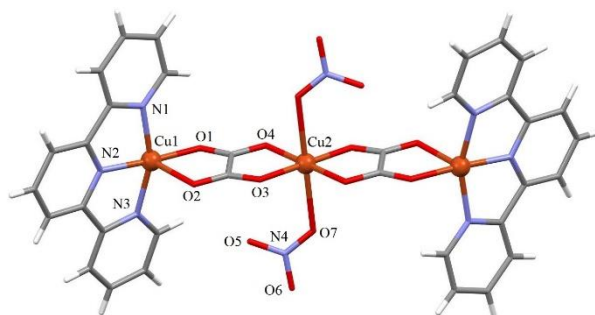
Oznake intenziteta apsorpcijskih vrpca: vs (very strong), vrlo jaka; m (medium), srednja; sh (shoulder), rame; w (weak), slaba.

ν_{as} – vibracija antisimetričnog istezanja

ν_{s} – vibracija simetričnog istezanja

Molekulska i kristalna struktura

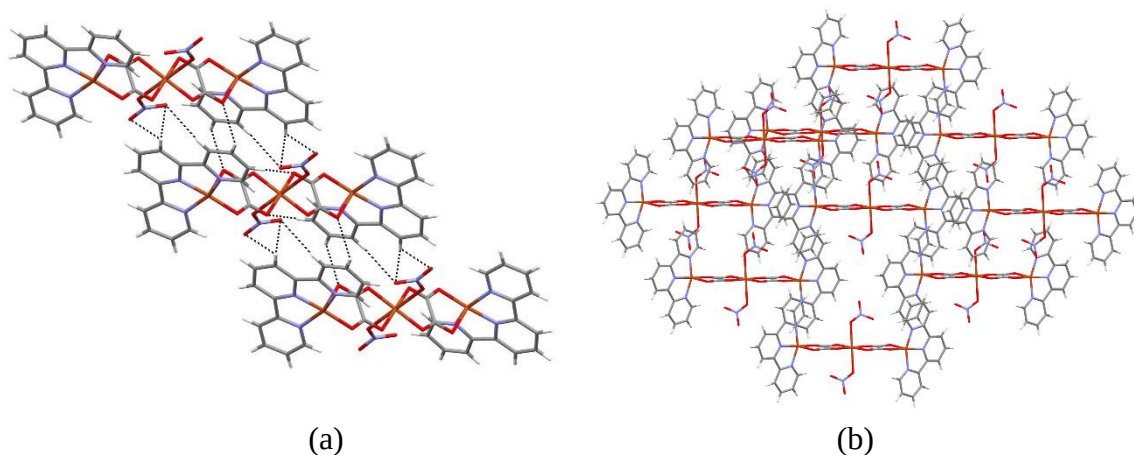
Spoj **31o** također je nastao kao posljedica raspada građevnog bloka $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ u vodenom sloju, kada su otpuštene oksalatne skupine iz koordinacijske sfere kroma(III) uspjele premostiti tri bakrova(II) metalna centra stvarajući homotrinuklearnu neutralnu jedinku $[\text{Cu}_3(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NO}_3)_2]$ spoja **31o**. Na krajnje atome bakra(II) su dodatno koordinirane molekule terpiridina, dok su na središnji metalni centar koordinirane dvije nitratne skupine. S obzirom da je bakar ($\text{Cu}2$) na specijalnom položaju u centru inverzije, asimetričnu jedinicu čine jedan ($\text{Cu}1$) i pol ($\text{Cu}2$) bakrov atom, molekula terpiridina, oksalatna i nitratna skupina (slika 37). Geometriju kvadratne piramide oko krajnjih bakrovih atoma [$\text{Cu}1$ i $\text{Cu}1^i$; simetrijski operator (i): $1 - x, 1 - y, -z$] čine tri dušikova atoma iz terpiridina (srednja vrijednost $\text{Cu}1-\text{N} = 1,988 \text{ \AA}$) i jedan oksalatni kisik u ekvatorijalnoj ravnini [$\text{Cu}1-\text{O}1 = 1,944(2) \text{ \AA}$], dok drugi oksalatni kisik zauzima apikalni položaj [$\text{Cu}1-\text{O}2 = 2,218(2) \text{ \AA}$]. Središnji bakrov atom ($\text{Cu}2$) trinuklearne jedinice posjeduje geometriju izduženog oktaedra koju čine četiri kisika iz dviju premošćujućih oksalatnih skupina u ekvatorijalnoj ravnini (srednja vrijednost $\text{Cu}2-\text{O} = 1,965 \text{ \AA}$) i dva atoma kisika iz nitratnih skupina [$\text{Cu}2-\text{O}7 = 2,483(2) \text{ \AA}$] u apikalnom položaju. Udaljenost bakrovih(II) metalnih centara iznosi $5,2387(16) \text{ \AA}$.



Slika 37. Asimetrična jedinica spoja $[\text{Cu}_3(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NO}_3)]$ (**31o**).

Svaka je trinuklearna jedinka povezana s četiri susjedne vodikovim vezama $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ između vodikova atoma piridinskog prstena terpiridina i kisikova atoma nitratne skupine, odnosno oksalatnog kisika u ravnini $[11\bar{1}]$ (slika 38a). U sustavu također postoje π -interakcije između susjednih piridinskih prstenova terpiridina gledajući duž smjera $[10\bar{1}]$ (slika 38b).

Kristalografski podaci za spoj **31o** se nalaze u tablici D17.



Slika 38. (a) Prikaz vodikovih veza (isprekidane crte) u ravnini $[11\bar{1}]$ i (b) prikaz π -interakcija gledane duž smjera $[10\bar{1}]$ prisutne u spoju $[\text{Cu}_3(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NO}_3)]$ (**31o**).

4.1.4. Homometalni jednodimenzijski koordinacijski polimer

Kada se vodena otopina građevnog bloka $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nadsloji smjesom metanolnih otopina reaktanata $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i 2,2'-bipiridina, u otvorenoj epruveti nastaju plavi kristali spoja $\{[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)]_4\cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**22o**). Od sličnih spojeva u literaturi postoji bezvodni spoj, $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$ ⁸¹ te solvati $\{[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ ¹⁰³ i $\{[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ ¹⁰⁴

Karakterizacija infracrvenom spektroskopijom

Infracrveni spektar polimera **22o** prikazan je na slici D15. Intenzivne apsorpcijske vrpce s maksimumima pri 1658 i 1630 cm^{-1} mogu se pripisati vibraciji antisimetričnog istezanja veze CO iz bis(didentatno) koordinirane oksalatne skupine. Vrijednosti ostalih značajnijih apsorpcijskih maksimuma karakterističnih za vibracije oksalatne skupine su navedene u tablici 3. Druge vrpce prisutne u spektru se mogu objasniti isteznim i deformacijskim vibracijama odgovarajućih veza koordiniranih molekula 2,2'-bipiridina i molekula vode.¹⁰²

Tablica 3. Položaji najznačajnijih apsorpcijskih vrpca ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) bis(didentatno) koordinirane oksalatne skupine u spektru spoja $\{[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)]_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**22o**).

SPOJ	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{CO})$	$\delta(\text{OCO})$
22o	1658 vs, 1630 vs	1320 m	794 m

Oznake intenziteta apsorpcijskih vrpca: vs (*very strong*), vrlo jaka; m (*medium*), srednja; sh (*shoulder*), rame; w (*weak*), slaba.

ν_{as} – vibracija antisimetričnog istezanja

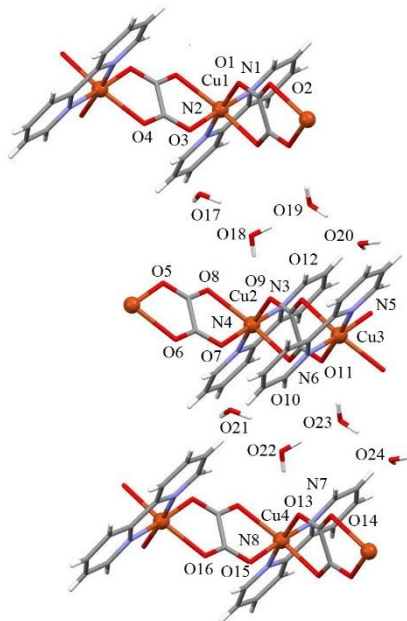
ν_{s} – vibracija simetričnog istezanja

Molekulska i kristalna struktura

Spoj $\{[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)]_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**22o**) nastao je uslijed raspada prekursora $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, otpuštanjem oksalatnih skupina iz koordinacijske sfere željeza(III) i njihovom koordinacijom na bakrove(II) centre te njihovim premoštavanjem. Zanimljivo, asimetričnu jedinicu ovog spoja čine dvije specije $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)]$ koje izgrađuju dva paralelna 1D cik-cak lanca, te jedna $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)]_2$ koja tvori treći neovisni 1D lanac, svi u smjeru kristalografske osi *a*, kako je prikazano na slici 39.

U strukturi postoje četiri kristalografska centra inverzije koja se nalaze na polovicama C–C veza četiriju oksalatnih mostova (u gornjem i donjem lancu; slika 39). Geometriju izduženog oktaedra oko bakrovih centara čine dva atoma dušika iz bipiridina (srednja vrijednost Cu–N = 2,003 Å) i dva atoma kisika iz dviju premošćujućih oksalatnih skupina (srednja vrijednost Cu–O = 1,988 Å) u ekvatorijalnoj ravnini te druga dva oksalatna kisika istih premošćujućih skupina (srednja vrijednost Cu–O = 2,309 Å) u apikalnom položaju. Srednje vrijednosti duljina navedenih veza su bliske onima iz literature. Prosječna udaljenost između bakrovih centara preko oksalatnog mosta u spoju **22o** iznosi 5,553 Å, što je nešto

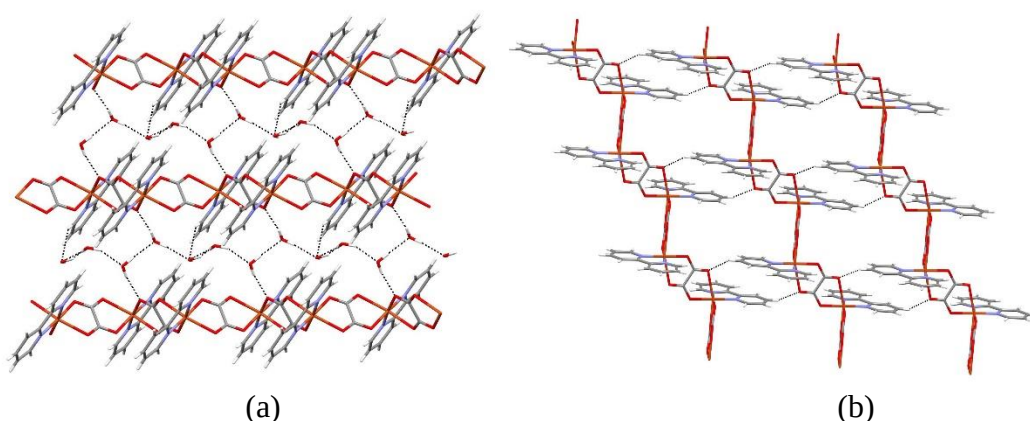
duže u odnosu na literaturne prosječne vrijednosti od 5,507 Å⁸¹ i 5,552 Å,¹⁰³ odnosno kraće od 5,563 Å.¹⁰⁴ Očekuje se da spoj **22o** ima feromagnetsko ponašanje, kao što su podaci magnetske susceptibilnosti pokazali za literaturni spoj {[Cu(bpy)(C₂O₄)]·2H₂O}_n.¹⁰³



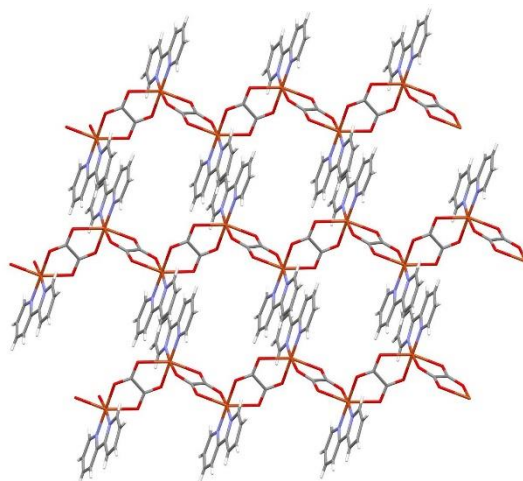
Slika 39. Asimetrična jedinica spoja {[Cu(bpy)(C₂O₄)]·8H₂O}_n (**22o**).

1D lanci se međusobno povezuju u supramolekulsko 2D uređenje preko vodikovih veza između molekula kristalne vode, koje se nalaze između lanaca polimera, i oksalatnih kisikovih atoma i vodikovih atoma iz molekula bipiridina u ravnini *ab* (slika 40a). U kristalnoj strukturi su pronađene i vodikove veze u smjeru osi *c* između vodikovih atoma molekula bipiridina i oksalatnih kisikovih atoma susjednog lanca (slika 40b). Također, na cjelokupno uređenje utječu i π -interakcije u smjeru osi *c*, kako je prikazano na slici 41. Sve navedene međumolekulske interakcije dovode do kompleksnog 3D supramolekulskog uređenja cijele strukture.

Kristallografski podaci za spoj **22o** se nalaze u tablici D11.



Slika 40. Prikaz vodikovih veza (ispekidane crte) u (a) *ab* ravnini, (b) u smjeru osi *c* spoja $\{[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)]_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**22o**).



Slika 41. Prikaz π -interakcija u smjeru osi *c* u kristalnoj strukturi spoja $\{[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**22o**).

4.2. Heterometalni oksalatni spojevi

Tijekom izrade ove disertacije priređeno je dvadeset devet novih heterometalnih oksalatnih spojeva različite nuklearnosti i dimenzionalnosti, koji su u ovom poglavlju razvrstani prema jedinkama s najvećim brojem premoštenih metalnih centara, kako heterometalnih, tako i homometalnih. Heterometalni spojevi koji sadrže mononuklearne jedinke su $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2][\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**12o**) i $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2][\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**14o**), dok njih šest sadrži heterodinuklearne anione, i to $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{CrCu}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**4o**), $\{[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{CrCu}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ (**8o**), $[\text{Cu}(\text{phen})_3]_2[\text{CrCu}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2[\text{Cr}(\text{phen})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ (**13o**),

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{terpy})][\text{CrCu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (16o),
 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{NO}_3)][\text{CrCu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (18o),
 $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)][\text{CuFe}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2$ (27o). Dva spoja sadrže heterotrinuklearne jedinice (kao i heterodinuklearne),
 $[\text{CrCu}_2(\text{phen})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3][\text{CrCu}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (5o) i
 $[\text{CrCu}_2(\text{phen})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3][\text{CrCu}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (6o), a dva heterometalna spoja sadrže tetranuklearne jedinice, i to $[\text{Cu}_4(\text{terpy})_4\text{Cl}_5][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (15o) i $[\text{Cu}_4(\text{terpy})_4\text{Cl}_5][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (29o). Jedan je od novopriredjenih spojeva heksanuklearni, $[\text{Cr}_2\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{terpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_6][\text{Cr}_2\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (17o), dok ih deset spada u 1D koordinacijske polimere, a to su: $\{\text{K}[\text{Cu}_2\text{Cr}(\text{bpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (1o), $\{(\text{NH}_4)[\text{Cu}_2\text{Cr}(\text{bpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (20o), $\{\text{K}[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (23o), $\{(\text{NH}_4)[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (30o), $\{[\text{CrCu}_3(\text{bpy})_3(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_4][\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (2o), $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{Cr}_2\text{O}_7)]_n$ (3o), $\{[\text{CuFe}_2(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (25o), $[\text{CrCu}(\text{phen})(\text{C}_2\text{O}_4)_3][\text{CrCu}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_3(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (9o), $\{[\text{Cr}_2\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_7] \cdot 10\text{H}_2\text{O}\}_n$ (19o) i $\{[\text{Cu}_4\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_7] \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$ (28o). Priredjeno je pet 3D koordinacijskih polimera, i to $\{[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (24^ao) i $\{[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\}_n$ (24^bo), $\{[\text{CaCr}_2\text{Cu}_2(\text{phen})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_6] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (10o), $\{[\text{KCu}(\text{phen})\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (7o) te $[\text{CuFe}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n$ (26^ao i 26^bo).

Kristalografski se podaci za navedene spojeve nalaze u tablicama D1–D10 te D12–D16.

Spojevi 24^ao, 24^bo, 26^ao i 26^bo su dobiveni hidrotermalnom sintezom, dok su ostali sintetizirani tehnikom nadslojavanja. U postupku nadslojavanja je najčešće vodena otopina građevnog bloka $\text{A}_3[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ ($\text{A} = \text{K}^+$, NH_4^+ ; $\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr}$ ili Fe) nadslojena smjesom, uglavnom metanolnih, etanolnih ili acetonitrilnih otopina reaktanata $\text{CuX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, NO_3^-) i *N*-liganda (bpy, phen ili terpy), kako je već opisano u *Eksperimentalnom dijelu*.

U ispitivanju svojstava ovih priredjenih spojeva korištena je IR spektroskopija, difrakcija rendgenskih zraka u monokristalu, termogravimetrijska analiza (za spojeve 1o, 3o, 9o, 10o, 15o, 19o, 20o, 23o, 24^ao, 26^ao, 27o, 29o i 30o), te difrakcija rendgenskih zraka u polikristalnom uzorku (za ostatke dobivene pirolizom spojeva 3o, 9o, 15o, 24^ao i 26^ao). Također su odabranim spojevima istražena magnetska (1o, 2o, 3o, 10o, 15o, 20o, 23o, 24^ao, 24^bo, 26^ao, 26^bo, 27o, 29o i 30), odnosno električna svojstva (2o, 10o, 20o, 26^ao, 26^bo, 27o i 30).

29o), a spoju **3o** je ispitana fotokatalitička aktivnost, te mu je određena vrijednost energijskog procjepa.

4.2.1. Heterometalni spojevi s mononuklearnim jedinkama

Tamnozeleni prizmatiski kristali spoja $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2][\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**12o**) nastaju u epruveti, u kojoj je vodenom sloju prekursora $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dokapana acetonitrilna otopina liganda 1,10-fenantrolina, a zatim i acetonitrilne otopine soli $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Drugi solvat ovog spoja je $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2][\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**14o**), čiji se zelenoplavi štapićasti kristali priređuju hlapljenjem smjese metanolnih otopina $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i 1,10-fenantrolina i vodene otopine prekursora $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ u čaši.

Pretraživanjem kristalografske baze podataka pronađen je samo jedan sličan spoj, i to $[\text{Cu}(\text{dmpn})_2\text{Cl}][\text{Cu}(\text{dmpn})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{AgI}(\text{CN})_2]\text{Cl}_2$ (dmpn = 2,2-dimetil-1,3-diaminopropan, $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2$).¹⁰⁵

Karakterizacija infracrvenom spektroskopijom

Vrlo slični infracrveni spektri solvata **12o** i **14o** su prikazani na slici D9. Spektri pokazuju vrpce karakteristične za istezne i deformacijske vibracije odgovarajućih veza koordiniranih molekula 1,10-fenantrolina i molekula vode,¹⁰² te za vibracije didentatne oksalatne skupine koordinirane na ione kroma(III) (tablica 4). Zahvaljujući IR spektrometru šireg intervala snimanja (do 200 cm^{-1}), opažena vrpca pri 325 cm^{-1} u oba se spektra može pripisati vibracijama veze Cu–Cl.⁹⁷

Tablica 4. Položaji najznačajnijih apsorpcijskih vrpca ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) didentatno koordinirane oksalatne skupine u spektrima spojeva $[[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2][\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [$n = 5$ (**12o**); $n = 8$ (**14o**)].

SPOJ	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{CO})$	$\delta(\text{OCO})$
12o	1681 sh, 1658 vs	1630 sh, 1376 m	808 m
14o	1706 s, 1679 vs, 1661 vs	1644 vs, 1385 vs	808 m

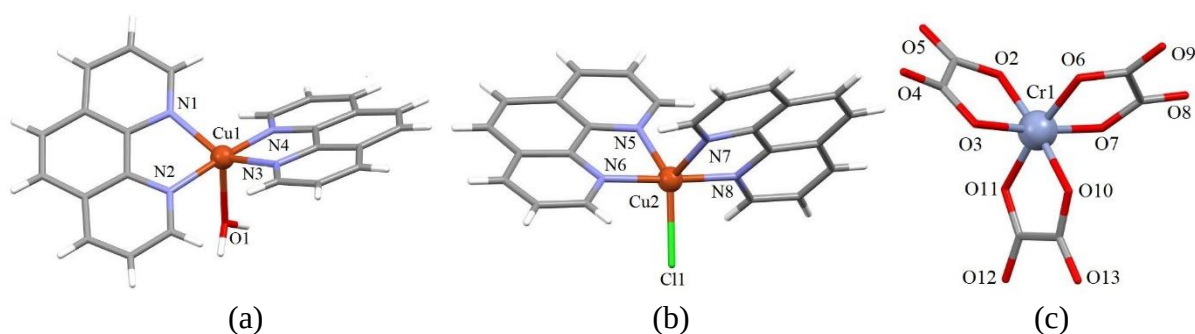
Oznake intenziteta apsorpcijskih vrpca: vs (very strong), vrlo jaka; m (medium), srednja; sh (shoulder), rame; w (weak), slaba.

ν_{as} – vibracija antisimetričnog istezanja

ν_{s} – vibracija simetričnog istezanja

Molekulske i kristalne strukture

Spojevi **12o** i **14o** sadrže iste strukturne jedinice: dva simetrijski neovisna mononuklearna kationa bakra(II), $[\text{CuCl}(\text{phen})_2]^+$ i $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2]^{2+}$, te jedan mononuklearni anion, $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ (slika 42), zajedno s pet (**12o**), odnosno osam (**14o**) molekula kristalne vode. Zbog različitog broja molekula vode možemo govoriti o dva solvata istog spoja s identičnom stehiometrijom, ali različitim kristalnim strukturama. Strukture kationa i aniona se u ova dva spoja značajno ne razlikuju. Kod oba spoja bakrovi(II) centri kationa su koordinirani sa četiri dušikova atoma iz dviju molekula fenantrolina i molekulom vode (atom Cu1) ili kloridnim ionom (atom Cu2), kako je prikazano na slici 42.



Slika 42. Mononuklearni (a) kation $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, (b) kation $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]^+$, (c) anion $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ spojeva $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2][\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [$n = 5$ (**12o**); $n = 8$ (**14o**)].

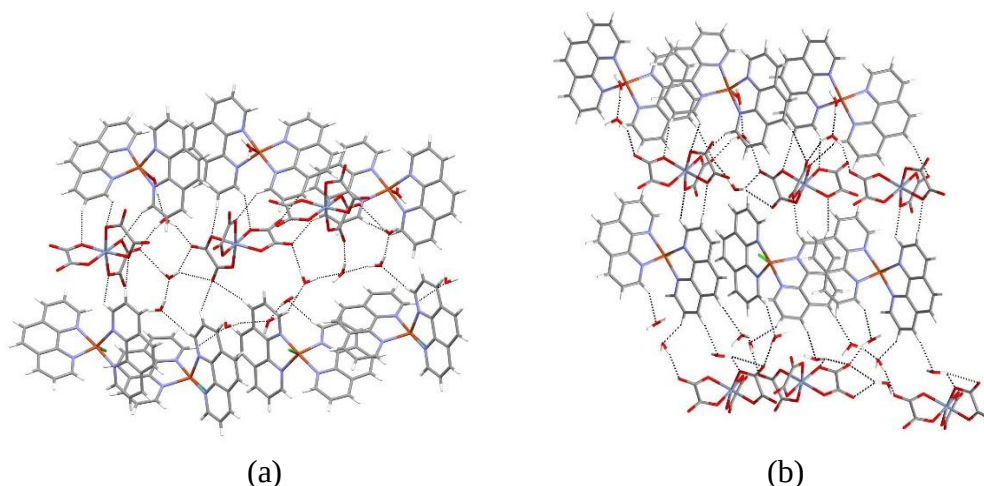
U primjerima u kojima je koordinacijski broj metalnog centra pet, geometrija je obično deformirana i često je između trigonske bipiramide i kvadratne piramide. Pomoću izraza $\tau = (\beta - \alpha)/60$, može se izračunati jednostavan parametar stupnja trigonalnosti (ili bilo kojeg potencijalnog izobličenja), tau (τ).¹⁰⁶ Kada dva najveća kuta (α i β) u ekvatorijalnoj ravnini kompleksa iznose 180° , τ je nula za kvadratnu piramidu, međutim, kada jedan od kuteva (α) iznosi 120° , $\tau = 1$, što odgovara pravilnoj trigonsko-bipiramidalnoj geometriji. Geometrija oko metalnog centra se kod većine struktura nalazi između ovih dviju navedenih, odnosno τ ima vrijednost između 0 i 1.¹⁰⁷ Dobivene vrijednosti τ za spojeve **12o** i **14o** prikazane su u tablici 5. Geometrija oko atoma Cu1 kationa spoja **12o** je 48 %, odnosno spoja **14o** 62 % na putu prijelaza od kvadratno-piramidalne prema trigonsko-bipiramidalnoj (atomi N2 i N4 su u apikalnim položajima), dok atomi Cu2 obaju spojeva imaju geometriju trigonske bipiramide (atomi N6 i N8 su u apikalnim položajima) (slike 42a i 42b). Za razliku od ovih spojeva, kod spoja $[\text{Cu}(\text{dmpn})_2\text{Cl}][\text{Cu}(\text{dmpn})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{AgI}(\text{CN})_2]\text{Cl}_2$ poznatog iz literature koordinacija iona bakra(II) je deformirana kvadratno-piramidalna.¹⁰⁵ U kompleksnom anionu krom(III) ima

oktaedarsku koordinaciju koja se potiče sa šest kisikovih atoma iz triju didentatnih oksalatnih skupina.

Tablica 5. Vrijednosti parametra τ za bakrove(II) atome spojeva $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2][\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [$n = 5$ (**12o**); $n = 8$ (**14o**)].

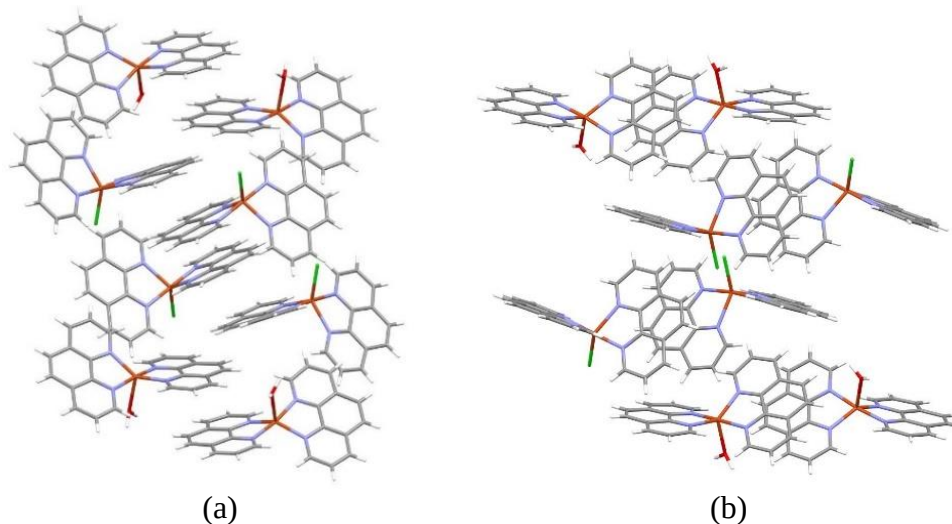
Spoj	12o		14o	
	Cu1	Cu2	Cu1	Cu2
τ	0,48	1,12	0,62	1,14

Različit broj molekula kristalne vode u ova dva spoja rezultirao je različitom mrežom vodikovih veza (slika 43). Koordinirane molekule vode kationa $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2]^+$, oksalatni atomi kisika iz aniona te molekule kristalne vode sudjeluju u stvaranju vodikovih veza formirajući 2D supramolekulsko uređenje u ravnini *ac* obaju spojeva (slika 43).



Slika 43. Prikaz vodikovih veza (isprekidane crte) u ravnini *ac* kristalnih struktura spojeva
(a) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2][\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**12o**) i
(b) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2][\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**14o**).

U ovim su spojevima prisutne i π -interakcije između aromatskih prstenova susjednih molekula fenantrolina iz kompleksnih kationa, i to u smjeru osi *b* spoja **12o**, odnosno u smjeru osi *c* spoja **14o** (slika 44).



Slika 44. π -interakcije između aromatskih prstenova fenantrolina susjednih kationa $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2]^{2+}$ i $[\text{CuCl}(\text{phen})_2]^+$ u smjeru

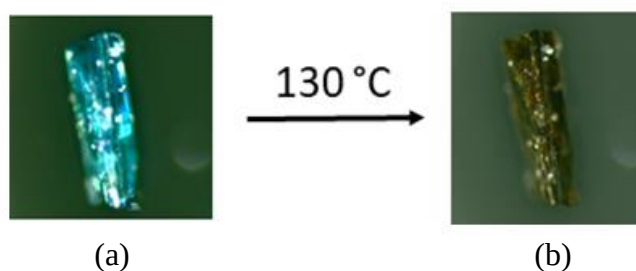
(a) osi b spoja $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2][\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**12o**) i

(b) osi c spoja $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2][\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**14o**).

Termokromizam

Termokromizam je reverzibilna pojava promjene boje materijala uslijed zagrijavanja i/ili hlađenja. Kod anorganskih spojeva termokromizam je najčešće posljedica faznog prijelaza, promjene geometrije centralnog metalnog iona ili promjene broja molekula otapala u koordinacijskoj sferi centralnog metalnog iona.¹⁰⁸

Pojava termokromizma je primijećena kod spoja $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2][\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**12o**). Zagrijavanjem plavozelenih jediničnih kristala do $130\text{ }^\circ\text{C}$ pomoću optičkog mikroskopa opremljenog grijaćom pločom, dolazi do promjene njihove boje u žutozelenu (slika 45). Na žalost, kvaliteta žutozelenih kristala nije bila dovoljno dobra da im se odredi struktura rendgenskom difrakcijom u monokristalu, te nije bilo moguće potvrditi pretpostavku da je došlo do promjene koordinacijske sfere oko centralnog metalnog iona. Hlađenjem je došlo do raspada ispitivanih kristala. Uočenu pojavu poželjno je detaljnije ispitati. Zbog slabog iskorištenja termokromizam nije bio istražen na kristalima spoja **14o**.



Slika 45. Jedinični kristal spoja $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2][\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**12o**) snimljen pomoću optičkog mikroskopa s grijaćom pločom (a) pri sobnoj temperaturi i (b) pri 130 °C.

4.2.2. Heterometalni spojevi s dinuklearnim jedinkama

Šest novih oksalatnih spojeva s heterodinuklearnim jedinkama priređeno je dvoslojnom ili troslojnom tehnikom nadslojavanja u epruveti. Tri pripravljena spoja sadrže koordinirane molekule 1,10-fenantrolina, a tri 2,2':6',2"-terpiridina kao bočne ligande. Kada se vodena otopina prekursora $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nadsloji etanolnom otopinom 1,10-fenantrolina, a zatim etanolnom otopinom soli $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kristaliziraju plavozeleni štapići kompleksne soli $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{CrCu}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**4o**). Korištenjem metanola kao otapala dobivaju se plavozeleni štapićasti kristali spoja $\{[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{CrCu}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ (**8o**). Zanimljivo, kada je u istoj sintezi korišten acetonitril umjesto alkohola, nastaje već opisani heterometalni spoj **12o** s mononuklearnim jedinkama. Ova pojava nastajanja spojeva različitih struktura korištenjem istih reaktanata, a različitih otapala, poznata je kao supramolekulska izomerija.^{109,110} Ostali kontrolirajući parametri koji dovode do nastanka supramolekulskih izomera, pored korištenja različitih otapala, mogu biti temperatura, templati prisutni u sustavu, molekule gostiju, pH, molarni omjer i koncentracija. Od svih navedenih parametara utjecaj otapala je najviše razjašnjen. Veza između polimorfizma i supramolekulske izomerije u organskim i metal–organskim mrežama nije odmah vidljiva. Budući da se polimorfi mogu razlikovati na temelju supramolekulskih interakcija, polimorfija se može smatrati vrstom supramolekulske izomerije. Iako se svi polimorfi mogu smatrati supramolekulskim izomerima, obratno to ne mora biti slučaj. Među ostalim, postoje strukturni, konformacijski i optički supramolekulski izomeri.^{109,110}

Zanimljiva se pojava događa s kristalima spoja $\{[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{CrCu}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ (**8o**) koji gube molekule kristalnog metanola ukoliko se ostave u matičnici, tj. nakon tri dana nastaju kristali spoja

$[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{CrCu}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**4o**), što je potvrđeno određivanjem jedinične ćelije. Ova se pojava može opisati kao transformacija posredovana otopinom (*engl.* the solution-mediated transformation) i uključuje proces prijenosa tvari u otopini, tj. događa se kada je koncentracija otopljene tvari između zasićenja i za stabilnu i za metastabilnu fazu; postojana faza se taloži otapanjem manje stabilne faze. U ovu su transformaciju uključena dva procesa: rast superkritičnih jezgara (i većih kristala) stabilne faze i otapanje manje stabilne faze.¹¹¹

Kada se omjer reaktanata $\{\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i phen} korištenih za pripremu kristala spoja **12o** (vidi 3.2.2.7.) promjeni iz 1:1:1 u 2:1:2, hlapljenjem sadržaja otvorene epruvete kristaliziraju sive tanke iglice spoja $[\text{Cu}(\text{phen})_3]_2[\text{CrCu}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2[\text{Cr}(\text{phen})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ (**13o**), te se opet može govoriti o pojavi supramolekulske izomerije.^{109,110}

Ako se vodena otopina $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nadsloji metanolnom otopinom soli $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i liganda terpiridina, u zatvorenoj epruveti nastaju zelenoplavi kristali u obliku štapića spoja $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{terpy})][\text{CrCu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**16o**). Zelenoplavi prizmatički kristali spoja $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{NO}_3)][\text{CrCu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**18o**) nastaju hlapljenjem istog reakcijskog sadržaja iz otvorene epruvete pri sobnoj temperaturi, pri čemu ne nastaju kristali spoja **16o**. Korištenjem prekursora željeza(III) umjesto onog kroma(III), u tami kristaliziraju zelenoplave prizme spoja $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)][\text{CuFe}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2$ (**27o**).

Od većeg broja poznatih heterodinuklearnih spojeva⁹ za usporedbu je odabran spoj $[(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cr}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{Hfsaaep})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ { $\text{H}_2\text{fsaaep} = 3\text{-[N-2-(piridilet)]formimidoil}$ salicilicna kiselina}, u kojem su ioni kroma(III) i bakra(II) premošteni oksalatnom skupinom.¹¹²

Karakterizacija infracrvenom spektroskopijom

Infracrveni spektri spojeva **4o**, **8o**, **13o**, **16o**, **18o** i **27o** su prikazani na slikama D4 i D11. Apsorpcijske vrpce karakteristične za vibracije (bis)didentatne i didentatne oksalatne skupine koordinirane na Cr^{3+} , odnosno na Fe^{3+} u slučaju **27o**, mogu se vidjeti u tablici 6.^{16,99,100} Druge vrpce prisutne u spektru mogu se objasniti isteznim i deformacijskim vibracijama odgovarajućih veza koordiniranih molekula *N*-donorskog liganda (1,10-fenantrolina ili 2,2':6',2''-terpiridina) te molekula vode, odnosno metanola.¹⁰²

Tablica 6. Položaji najznačajnijih apsorpcijskih vrpca ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) didentatno i bis(didentatno) koordinirane oksalatne skupine u spektrima spojeva:

[Cu(phen)₂Cl][CrCu(phen)₂(C₂O₄)₃]·7H₂O (**4o**),
 {[Cu(phen)₂Cl][CrCu(phen)₂(C₂O₄)₃]}₂·5H₂O·6CH₃OH (**8o**),
 [Cu(phen)₃]₂[CrCu(phen)₂(C₂O₄)₃]₂[Cr(phen)(C₂O₄)₂]·31H₂O (**13o**),
 [Cu(H₂O)₃(terpy)][CrCu(H₂O)(terpy)(C₂O₄)₃]₂·9H₂O (**16o**),
 [Cu(H₂O)(terpy)(NO₃)]₂[CrCu(H₂O)(terpy)(C₂O₄)₃]₂·6H₂O (**18o**) i
 [Cu₂(H₂O)₂(terpy)₂(C₂O₄)]₂[CuFe(CH₃OH)(terpy)(C₂O₄)₃]₂ (**27o**).

Spoj	didentatna oksalatna skupina			bis(didentatna) oksalatna skupina		
	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{CO})$	$\delta(\text{OCO})$	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{CO})$	$\delta(\text{OCO})$
4o	1707 m, 1679 sh	1384 m, 1252 w	805 m	1661 vs, 1641 sh	1342 m	779 sh
8o	1706 m, 1679 sh	1395 m, 1251 w	809 m	1656 vs 1627 sh	1340 w	793 m
13o	1707 m, 1679 vs	1396 s, 1262 m	805 m	1662 vs, 1643 vs	1342 m	775 m
16o	1713 s, 1687 vs	1387 s, 1258 m	814 m	1661 sh, 1645 s	1347 sh	804 sh
18o	1712 s, 1687 vs	1385 vs, 1257 m	815 m	1662 sh, 1645 s	1345 sh	805 sh
27o	1705 m, 1672 vs, 1654m	1375 m	796 m	1638 sh, 1619 s	1360 m	796 s

Oznake intenziteta apsorpcijskih vrpca: vs (very strong), vrlo jaka; m (medium), srednja; sh (shoulder), rame; w (weak), slaba.

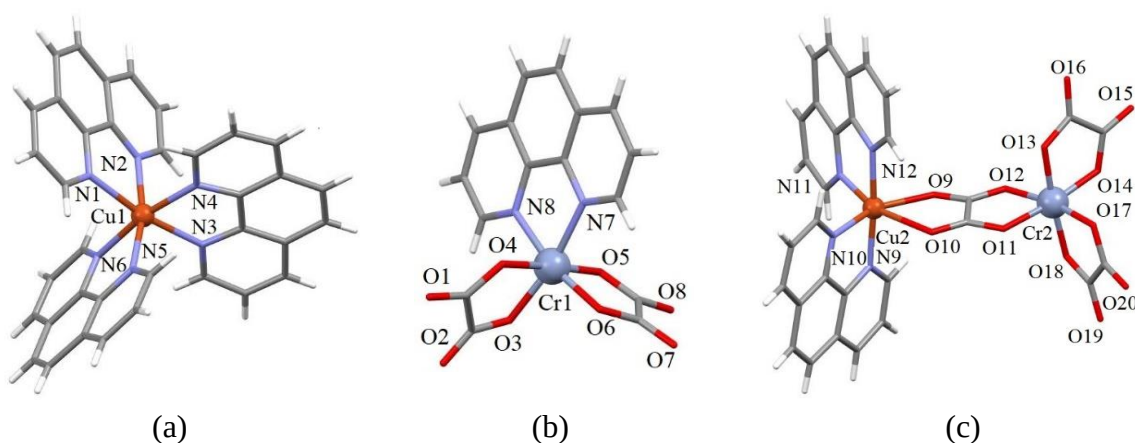
ν_{as} – vibracija antisimetričnog istezanja

ν_{s} – vibracija simetričnog istezanja

Molekulske i kristalne strukture

Spojevi [Cu(phen)₂Cl][CrCu(phen)₂(C₂O₄)₃]·7H₂O (**4o**) i {[Cu(phen)₂Cl][CrCu(phen)₂(C₂O₄)₃]}₂·5H₂O·6CH₃OH (**8o**) imaju isti kompleksni mononuklearni kation, [Cu(phen)₂Cl]⁺. Geometrija i duljine veza usporedive su s već opisanim spojevima **12o** i **14o** (slika 42). Za razliku od ovih spojeva, kompleksni kation spoja [Cu(phen)₃]₂[CrCu(phen)₂(C₂O₄)₃]₂[Cr(phen)(C₂O₄)₂]·31H₂O (**13o**) ne sadrži koordinirani klor, već dodatno koordiniranu molekulu fenantrolina, [Cu(phen)₃]²⁺ (slika 46a), i dva su takva simetrijski neovisna kationa prisutna u strukturi. Dinuklearni anion je u sva tri spoja također isti, [CrCu(phen)₂(C₂O₄)₃]⁻ (slika 46c). Spoj **13o** sadrži samo jedan takav anion, dok se u kristalnim strukturama spojeva **8o** i **4o** mogu pronaći dva ovakva simetrijski neovisna aniona. Spoj **13o** sadrži još jedan mononuklearni anion, [Cr(phen)(C₂O₄)₂]³⁻ (slika 46b).

Strukturno gledajući, spoj **8o** se može smatrati polovicom spoja **4o**, osim što ima dodatne molekule kristalnog metanola. Točnije, spoj **8o** ima dvije formulske jedinice u asimetričnoj jedinki ($Z' = 2$), a **4o** samo jednu ($Z' = 1$).



Slika 46. Strukturne jedinice spoja

$[\text{Cu}(\text{phen})_3]_2[\text{CrCu}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2[\text{Cr}(\text{phen})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ (**13o**):

- (a) mononuklearni $[\text{Cu}(\text{phen})_3]^{2+}$ kation, (b) mononuklearni $[\text{Cr}(\text{phen})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$ anion te
(c) dinuklearni $[\text{CrCu}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^-$ anion

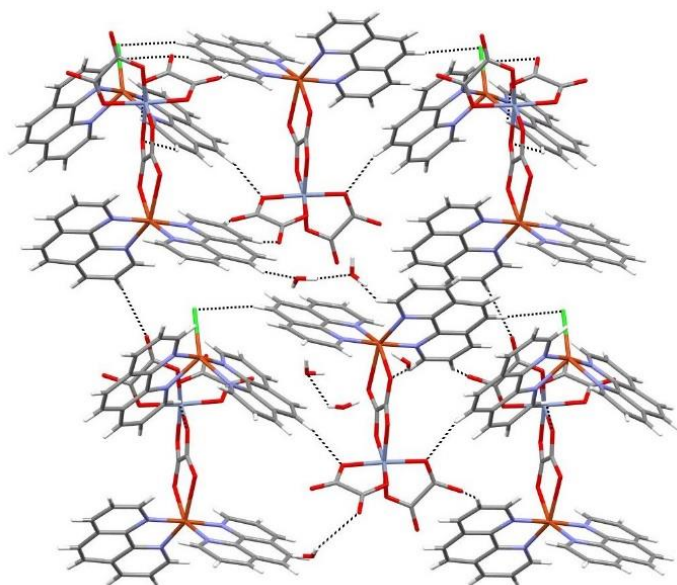
Kod kationa spoja **13o** bakrovi(II) centri su koordinirani sa šest dušikovih atoma iz triju molekula fenantrolina. Oktaedarsko okruženje bakrovih metalnih centara poprima trigonsku deformaciju zbog krutosti didentatnih molekula fenantrolina. Ovi ligandi sprežu šest atoma dušika u tri para, pomičući ih na taj način iz idealnih oktaedarskih položaja. Trigonska deformacija se može opaziti preko kuteva N–M–N u kojima dva atoma dušika dolaze iz iste molekule liganda; njihove su vrijednosti u rasponu od 75,45(2) do 80,05(5)°. Kromovi(III) centri u mononuklearnim anionima spoja **13o** su koordinirani s dva dušika iz molekule fenantrolina (srednja vrijednost Cr1–N = 2,074 Å; Cr3–N = 2,071 Å) koja se mogla koordinirati na krom uslijed otpuštanja jedne oksalatne skupine iz početnog prekursora, tj. njegovog djelomičnog raspada,²¹ te s četiri atoma kisika iz dviju didentatnih oksalatnih skupina (srednja vrijednost Cr1–O = 1,955 Å; Cr3–O = 1,958 Å).

U heterodinuklearnom anionu $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ sva tri spoja, jedna oksalatna skupina građevnog bloka kroma(III) se koordinirala na ione bakra(II) te ih premostila. U spoju **8o** dva su metalna centra premoštena oksalatnom skupinom i udaljena 5,5820(5) Å, u spoju **4o** 5,581(4) Å i 5,5640(3) Å, odnosno 5,508(3) Å i 5,566(3) Å u spoju **13o**. Oktaedarsku koordinaciju bakra(II) u ekvatorijalnoj ravnini čine tri atoma dušika iz dviju molekula fenantrolina (srednja vrijednost Cu2–N = 2,014 Å; Cu4–N = 2,024 Å) i jedan

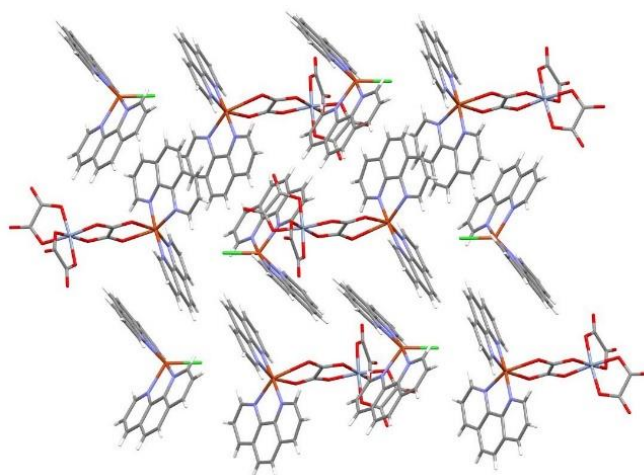
oksalatni kisikov atom [$\text{Cu2-O9} = 2,149(4) \text{ \AA}$, $\text{Cu4-O17} = 2,175(4) \text{ \AA}$], dok se u apikalnim položajima nalazi drugi oksalatni kisikov atom [$\text{Cu2-O10} = 2,458(5) \text{ \AA}$; $\text{Cu4-O18} = 2,358(5) \text{ \AA}$] te preostali atom dušika iz fenantrolina [$\text{Cu2-N11} = 2,178(7) \text{ \AA}$, $\text{Cu4-N17} = 2,165(5) \text{ \AA}$]. Krom je i ovdje koordiniran sa šest atoma kisika iz tri oksalatne skupine; prosječna vrijednost duljina veza Cr-O , u kojima je kisik iz premošćujuće oksalatne skupine, iznosi $2,002 \text{ \AA}$, dok ona koja sadrži kisik iz nepremošćujuće skupine iznosi $1,956 \text{ \AA}$ u spoju **13o**.

Sva tri spoja zbog velikog broja molekula kristalne vode i interakcija $\text{C-H}\cdots\text{O}$ u strukturi pokazuju kompleksnu mrežu vodikovih veza koje povezuju katione i anione u sva tri kristalografska smjera. Najjednostavnije supramolekulsko uređenje ima spoj **4o** čiji je jedan motiv vodikovih veza prikazan na slici 47. Također je u ovim kristalnim strukturama prisutan značajan broj π -interakcija između aromatskih sustava velikog broja molekula fenantrolina, a primjer jedne takve spoja **8o** prikazan je na slici 48.

Kod spoja $[(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cr}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{Hfsaaep})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ poznatog iz literature ioni kroma(III) i bakra(II) su također premošteni oksalatnom skupinom bis(didentano), s međusobnom udaljenošću od $5,506 \text{ \AA}$. Spoj pokazuje feromagnetsko ponašanje, pa se ovakva magnetska interakcija može očekivati i između iona kroma(III) i bakra(II) u opisanim sustavima.¹¹²

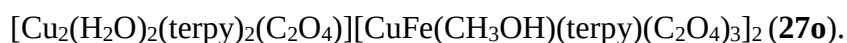
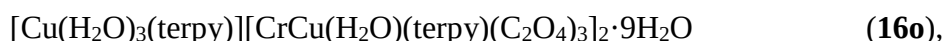


Slika 47. Prikaz dijela mreže vodikovih veza između kationa, aniona i molekula kristalne vode u strukturi spoja $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{CrCu}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**4o**).



Slika 48. Prikaz π -interakcija u ravnini ab strukture spoja $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{CrCu}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ (**80**).

Pripravljena su i istražena još tri heterometalna spoja s terpiridinom koja sadrže dinuklearne jedinice:

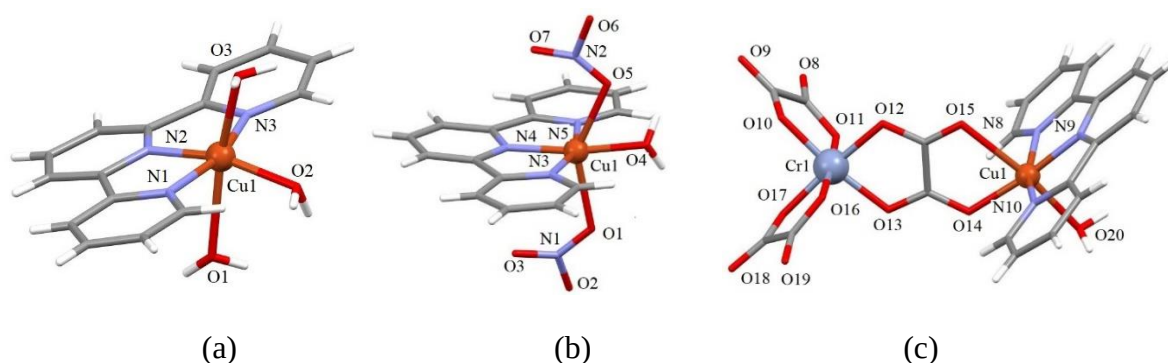


Dva spoja sadrže u kristalnoj strukturi premoštene ione bakra(II) i kroma(III) (**16o** i **18o**), a jedan ione bakra(II) i željeza(III) (**27o**).

U mononuklearnom kationu spoja **16o** (slika 49a), $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{terpy})]^{2+}$, bakrov(II) centar ima geometriju izduženog oktaedra gdje ekvatorijalne položaje zauzimaju tri atoma dušika iz koordiniranog terpiridina (srednja vrijednost $\text{Cu1-N} = 1,987 \text{ \AA}$) i jedna koordinirana molekula vode [$\text{Cu1-O2} = 1,976(4) \text{ \AA}$], dok apikalne pozicije zauzimaju dvije koordinirane molekule vode (srednja vrijednost $\text{Cu1-O} = 2,363 \text{ \AA}$). Atom bakra u mononuklearnom kationu spoja **18o**, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{NO}_3)]^+$ (slika 49b), također posjeduje geometriju izduženog oktaedra, no ovdje se u apikalnim položajima nalaze kisikovi atomi iz nitratnih skupina (srednja vrijednost $\text{Cu1-O} = 2,241 \text{ \AA}$), dok ekvatorijalne pozicije opet zauzimaju tri dušikova atoma iz terpiridina (srednja vrijednost $\text{Cu1-N} = 1,992 \text{ \AA}$) te kisik iz koordinirane molekule vode [$\text{Cu1-O4} = 1,939(11) \text{ \AA}$]. Zanimljivo je da ove nitratne skupine imaju zaposjednutost položaja 50 %, odnosno zajedno čine jednu cijelu nitratnu skupinu, i k tome su preslikane preko centra inverzije.

Spojevi **16o** i **18o** su izgrađeni od aniona $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ koji je nastao koordiniranjem oksalatne skupine građevnog bloka na ione bakra(II); spoj **16o** sadrži dva simetrijski neovisna aniona u asimetričnoj jedinki, a spoj **18o** jedan (slika 49c).

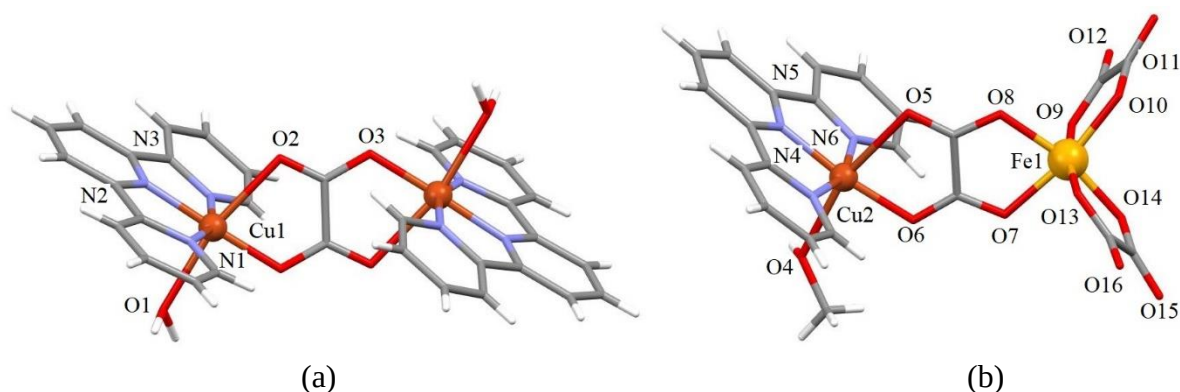
Koordinacija oko kroma je oktaedarska, a čini ju šest atoma kisika iz triju oksalatnih skupina (srednja vrijednost Cr1–O = 1,970 Å), dok geometriju izduženog oktaedra oko atoma bakra u ekvatorijalnoj ravnini čine tri atoma dušika iz terpiridina (srednja vrijednost Cu2–N = 2,001 Å) i atom kisika iz oksalatnog mosta [Cu2–O14 = 1,988(7) Å], dok se u apikalnim položajima nalazi drugi kisik premošćujuće oksalatne skupine [Cu2–O15 = 2,415(5) Å] i kisik iz koordinirane molekule vode [Cu2–O20 = 2,266(6) Å]. Udaljenost između metalnih centara atoma bakra(II) i kroma(III) preko oksalatnog mosta iznosi 5,445(12) Å.



Slika 49. (a) Mononuklearni $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{terpy})]^{2+}$ kation spoja $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{terpy})][\text{CrCu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**16o**), (b) mononuklearni $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{NO}_3)]^+$ kation spoja $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{NO}_3)][\text{CrCu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**18o**) i (c) heterodinuklearni $[\text{CrCu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^-$ anion spoja **18o**.

Molekulska struktura s označenom asimetričnom jedinicom spoja **27o** je prikazana na slici 50. Strukturu čine homodinuklearni kation $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}^i(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]^{2+}$ [simetrijski operator: (i) 1–x, 1–y, 2–z] i dva heterodinuklearna aniona $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{terpy})(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$. Pretpostavka je da je kation ovog spoja nastao kada se jedna oksalatna skupina otpustila iz koordinacijske sfere željeza(III) i koordinirala bis(didentatno) na bakrove(II) ione iz reakcijske smjese i tako ih premostila. Ovakva je razgradnja građevnih blokova već uočena tijekom izrade ove disertacije, kako kod kroma(III), tako i kod željeza(III), čemu očigledno pogoduje tehnika nadslojavanja.¹¹³ Na sredini veze C–C oksalatnog mosta kationa nalazi se kristalografski centar inverzije, što znači da su jedna polovina kationa i jedan anion simetrijski nezavisni. Geometriju izduženog oktaedra oko atoma bakra u ekvatorijalnim položajima čine tri atoma dušika iz koordiniranog terpiridina (srednja vrijednost Cu1–N = 2,018 Å) i jedan oksalatni kisik [Cu1–O2ⁱ = 1,928(3) Å], dok apikalne pozicije zauzima drugi oksalatni kisik iz premošćujuće skupine [Cu1–O2 = 2,356(3) Å] i atom kisika iz koordinirane molekule vode [Cu1–O1 = 2,375(4) Å]. Udaljenost između

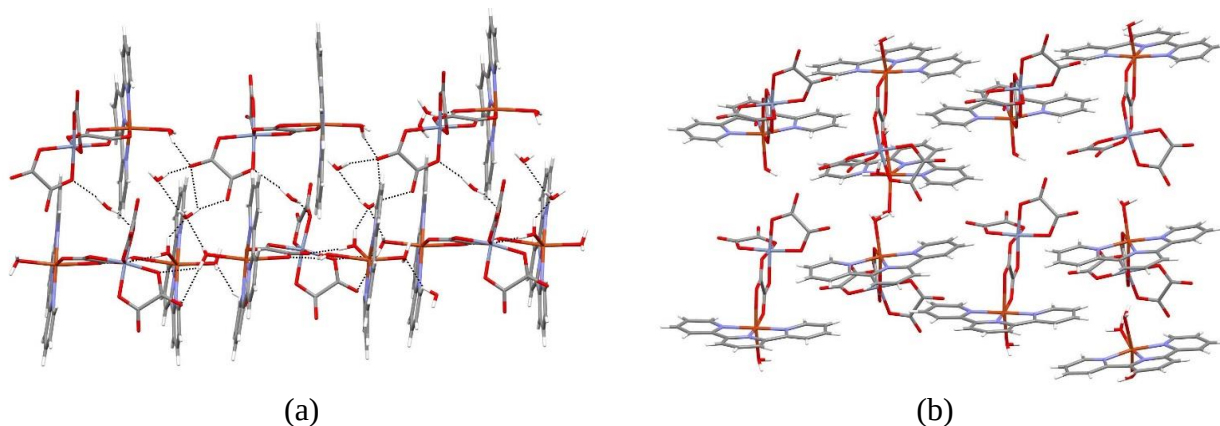
dvaju atoma bakra preko oksalatnog mosta iznosi 5,4997(12) Å. Koordiniranjem oksalatne skupine prekursora željeza(III) na slobodna mjesta u koordinacijskoj sferi bakra došlo je do stvaranja anionske specije, koja jako podsjeća na one opisane za spojeve **16o** i **18o**, kod kojih je na ionu bakra(II) koordinirana molekula vode, a ne ona metanola (slika 49). Oktaedarsku geometriju oko atoma željeza(III) čini šest atoma kisika iz triju oksalatnih skupina (srednja vrijednost Fe1–O = 2,009 Å), dok geometriju izduženog oktaedra oko atoma bakra u ekvatorijalnoj ravnini čine tri atoma dušika iz molekule fenantrolina (srednja vrijednost Cu2–N = 1,993 Å) i jedan atom kisika oksalatne skupine [Cu2–O6 = 1,974(3) Å], dok apikalne pozicije zauzima drugi atom kisika iz premošćujuće oksalatne skupine [Cu2–O5 = 2,423(4) Å] i atom kisika iz koordinirane molekule metanola [Cu2–O4 = 2,346(4) Å]. Udaljenost između metalnih centara bakra(II) i željeza(III) preko oksalatnog mosta iznosi 5,5016(9) Å. Pretraživanjem kristalografske baze podataka nije pronađen ni jedan spoj koji sadrži ione bakra(II) i željeza(III) međusobno premoštene oksalatnom skupinom.⁹ Spoj **27o** je prvi strukturno i magnetski okarakteriziran spoj u kojem su ovi ioni povezani oksalatnim mostom.



Slika 50. Molekulska struktura spoja **27o**: (a) homodinuklearni kation $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)][\text{CuFe}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2+}$ [simetrijski operator: (i) $1 - x, 1 - y, 2 - z$] i (b) heterodinuklearni anion $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{terpy})(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$.

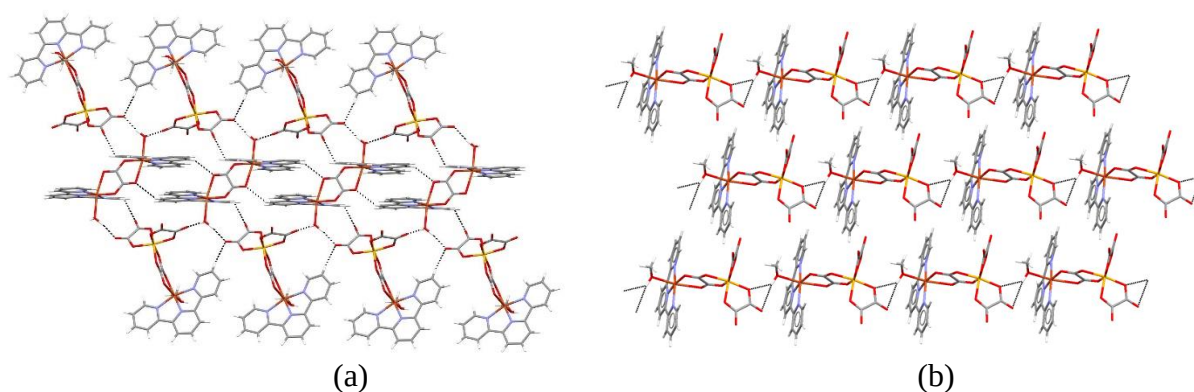
Kristalne strukture ovih triju spojeva su dodatno stabilizirane vodikovim vezama i π -interakcijama. U spoju **16o** vodikove su veze prisutne između atoma kisika oksalatnog mosta iz aniona, koordiniranih molekula vode iz kationa i aniona, kao i između molekula kristalne vode u sva tri kristalografska smjera. Na slici 51a može se vidjeti mreža vodikovih veza ovog spoja u ravnini *ac*. Također, u strukturama su prisutne i π -interakcije; na primjer u

16o između susjednih aromatskih prstenova terpiridina iz kationa i aniona (slika 51b) tvoreći tako sendvič-parove u smjeru osi *c*.

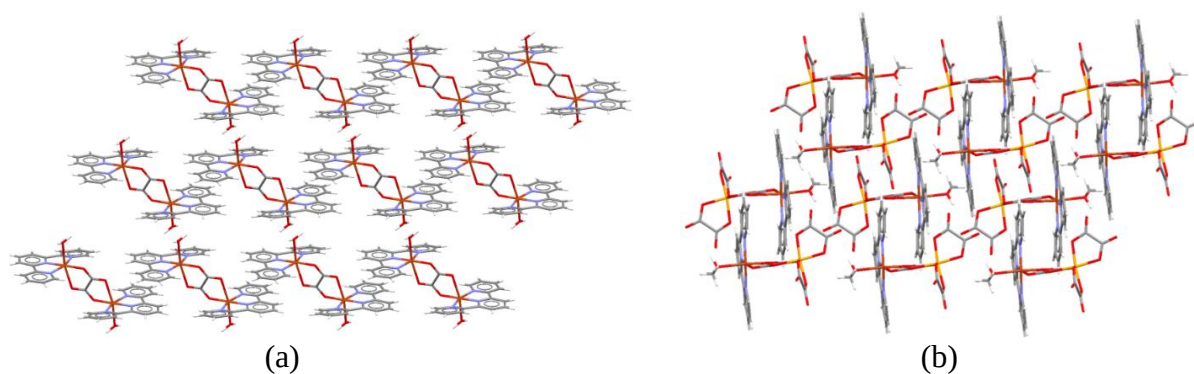


U spoju **27o** vodikove veze nastaju između koordiniranih molekula vode iz kationa i nekoordiniranih kisikovih atoma oksalatnih skupina dviju simetrijski različitih susjednih anionskih jedinica stvarajući motiv ljestvi duž osi *a* (slika 52a). Nadalje, hidroksilna skupina koordinirane molekule metanola i atomi kisika (jedan koordinirani i drugi nekoordinirani) iz oksalatnih skupina dvaju susjednih aniona sudjeluju u stvaranju vodikovih veza, pri čemu nastaje 1D uređenje u smjeru osi *b* (slika 52b); ovako je cijela struktura zapravo 2D supramolekulskog uređenja.

Dodatnoj stabilizaciji strukture doprinose π -interakcije između aromatskih prstenova terpiridina koji su prisutni u kationu duž smjera $[010]$ stvarajući naizmjenične parove sendvič-motiva (slika 53a), i onih u anionu koji tvore 1D motiv duž smjera $[\bar{1}10]$ (slika 53b).



Slika 52. Prikaz 1D motiva vodikovih veza u strukturi spoja $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)][\text{CuFe}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2$ (**27o**): (a) u obliku ljestvi duž osi a i (b) uzduž b osi.



Slika 53. Prikaz π -interakcija između aromatskih prstenova terpiridina (a) u strukturi homodinuklearnih kationa $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})\}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)]^{2+}$ u smjeru $[010]$ i (b) u strukturi heterodinuklearnih aniona $\text{Cu}(\text{terpy})(\text{CH}_3\text{OH})(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^-$ u smjeru $[\bar{1}10]$, u spoju $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)][\text{CuFe}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2$ (**27o**).

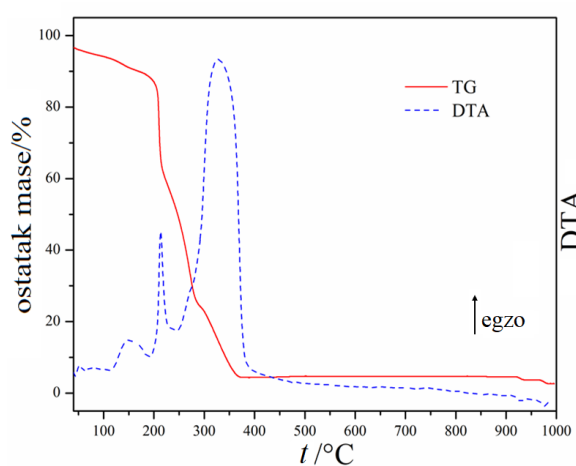
Termička analiza spoja 27o

Ispitana je termička stabilnost spoja $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)][\text{CuFe}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2$ (**27o**) u struji dušika i sintetskog zraka, radi istraživanja utjecaja atmosfere na razgradnju i konačne produkte pirolize (slika 54). Budući da je omjer metala u istraživanom spoju 3 : 1 (Cu : Fe), nije se očekivao nastanak jedne faze mješovitog metalnog oksida termičkom razgradnjom ovog spoja. Naime, pretraživanjem baze anorganskih kristalnih struktura (Inorganic Crystal Structure Database – ICSD) nije pronađen niti jedan oksid ovih metala s nevedenim omjerom.¹¹⁴ Raspad započinje gotovo odmah s povišenjem temperature i odvija se u četiri slabo razlučiva koraka, u obje atmosfere. U temperaturnom području 34–250 °C dolazi do gubitka mase od 40,55 % u atmosferi dušika, odnosno 39,73 % u atmosferi zraka (35–256 °C), što odgovara gubitku dviju

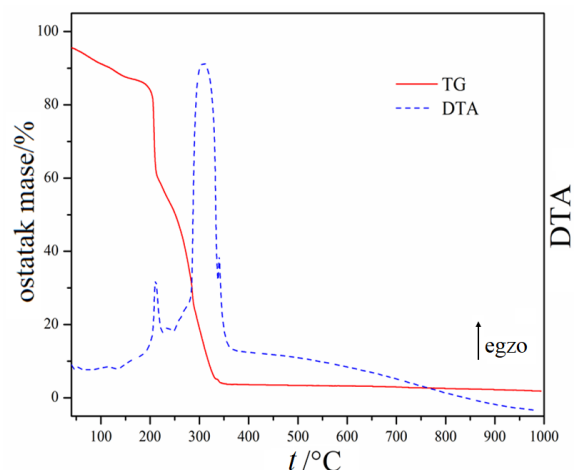
molekula vode, dviju molekula metanola i trima molekulama terpiridina (računano 39,68 %). U drugom koraku između 250 i 935 °C u atmosferi dušika, odnosno između 256 i 738 °C u zraku dolazi do gubitka mase od 36,74 %, odnosno 37,09 %, što je posljedica uklanjanja i razgradnje preostalih molekula terpiridina i oksalatnih (CO + CO₂) skupina (računano 36,53 %). Rezultati TGA/DTA analize u atmosferama dušika i zraka za spoj **27o** navedeni su u tablici 7. Sve kemijske promjene do kojih dolazi u pojedinim koracima termičkog raspada su egzotermne. Pretpostavlja se da na temperaturi završetka raspada spoja zaostaje tamni prah smjese metalnih oksida, 4CuO i Fe₂O₃.

Tablica 7. Rezultati TGA/DTA analize za spoj [Cu₂(H₂O)₂(terpy)₂(C₂O₄)] [CuFe(CH₃OH)(terpy)(C₂O₄)₃]₂ (**27o**) u atmosferama dušika i zraka

Spoj	Atm.	Δt / °C	w / %		Gubitak u masi	$t(\text{DTA}_{\text{maks}})$ / °C
			eksp.	rač.		
27o	N ₂	34–250	40,55	39,68 36,53	2H ₂ O, 2CH ₃ OH, 3 terpy terpy, 7(CO + CO ₂)	53, 150, 213 egzo 271, 327 egzo
		250–935	36,74			
	zrak	35–256	39,73		2H ₂ O, 2CH ₃ OH, 3 terpy terpy, 7(CO + CO ₂)	211, 235 egzo 308, 340 egzo
		256–738	37,09			



(a)



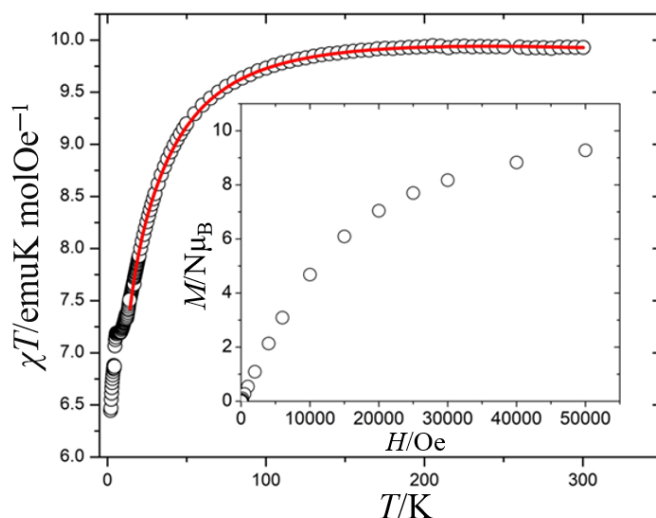
(b)

Slika 54. TGA/DTA krivulje spoja [Cu₂(H₂O)₂(terpy)₂(C₂O₄)] [CuFe(CH₃OH)(terpy)(C₂O₄)₃]₂ (**27o**): (a) u atmosferi dušika i (b) u atmosferi kisika.

Kao što se može vidjeti na slici 54, TGA-krivulje spoja **27o** grijanog u različitim atmosferama izgledaju vrlo slično; TGA-krivulja u atmosferi dušika pokazuje jedan egzotermni maksimum više u odnosu na onu uzorka snimanog u zraku.

Magnetska svojstva spoja **27o**

Istražena su magnetska svojstva spoja $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)][\text{CuFe}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2$ (**27o**). Na slici 55 se vidi da s povišenjem temperature dolazi do snižavanja vrijednosti umnoška χT u cijelom intervalu. Interakcija između oksalatom premoštenih iona bakra(II) u kationu $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2+}$ je jaka antiferomagnetska ($J_1 = -72,50 \text{ cm}^{-1}$); ona između iona bakra(II) i željeza(III) u anionima $[\text{CuFe}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^-$ također je antiferomagnetska, ali je znatno slabija ($J_2 = -4,62 \text{ cm}^{-1}$). Kako je već napomenuto, ovo je prvi magnetski okarakteriziran spoj u kojemu su bakrovi(II) i željezovi(III) metalni centri premošteni oksalatnom skupinom.

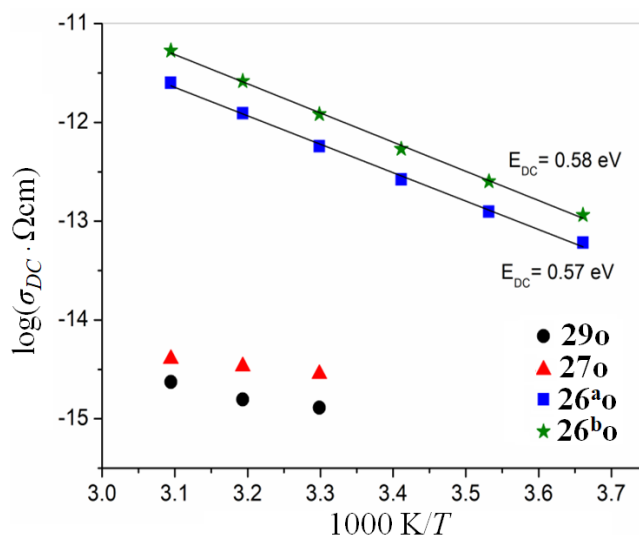


Slika 55. Temperaturna ovisnost umnoška χT za spoj $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)][\text{CuFe}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2$ (**27o**). Crvena crta predstavlja najbolju prilagodbu eksperimentalnih podataka modelu.

Električna svojstva spoja **27o**

Električna svojstva nekog sustava direktno su u odnosu s njegovom strukturom. Protonska se vodljivost javlja kada u strukturi postoje nosači protona, poput H_3O^+ , NH_4^+ ili H^+ iz kiseline ili mreže vodikovih veza. Najjednostavniji način za dobivanje vodljivih materijala (*engl.*

proton-conducting materials) je uvođenje protuiona, tj. nosača protona, direktno u polimere.²¹ Stoga su spoju $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)][\text{CuFe}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2$ (**27o**) istražena električna svojstva. Električna provodnost mu je niska [$\approx 10^{-15} (\Omega \text{ cm})^{-1}$], odnosno pokazuje svojstva izolatora između 30 i 50 °C (slika 56).



Slika 56. Električna vodljivost kao funkcija recipročne temperature za spojeve: $[\text{CuFe}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n$ (**26^ao** i **26^bo**), $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)][\text{CuFe}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2$ (**27o**) i $[\text{Cu}_4(\text{terpy})_4\text{Cl}_5][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**29o**)

4.2.3. Heterometalni spojevi s trinuklearnim jedinkama

Tamnozeleno prizme spoja $[\text{CrCu}_2(\text{phen})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3][\text{CrCu}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**5o**) nastaju procesom polagane rekristalizacije već opisanih plavkastih prizmatičkih kristala spoja $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{CrCu}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**4o**) u matičnici. Ova se rekristalizacija u otopini može vizualno pratiti nestajanjem kristala spoja **4o** i nastajanjem kristala **5o**, i obično je završena za dva tjedna. Uslijed reorganizacije kationskih i anionskih specija metastabilnog spoja **4o** u otopini nastaju novi termodinamički stabilniji kristali spoja **5o**.¹¹⁵

Zanimljivo, ako se kristali spoja **5o** ostave stajati na zraku van matičnice, polako se transformiraju u tamnozeleno kristale u obliku poliedara sastava $[\text{CrCu}_2(\text{phen})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3][\text{CrCu}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (**6o**), odnosno gube jednu molekulu kristalne vode prilikom transformacije u čvrstom stanju (*engl.* solid to solid transformation).¹¹¹ Nastali kristali spoja **6o** su bili zadovoljavajuće kvalitete za rendgensku strukturnu analizu.

Pretraživanjem kristalografske baze podataka pronađeno je jedanaest heterotrinuklearnih spojeva u kojima su metalni centri premošteni oksalatnom skupinom, a od njih svega četiri imaju neki dodatno koordinirani *N*-ligand.⁹ Spojevi **5o** i **6o** bi se najbolje mogli usporediti s već spomenutim literaturnim spojem $[\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\}_2\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$.¹⁶

Kristalografski podaci za navedene spojeve su prikazani u tablicama D2 i D3.

Karakterizacija infracrvenom spektroskopijom

Infracrveni spektri spojeva **5o** i **6o** prikazuju vrpce karakteristične za vibracije didentatne i bis(didentatne) oksalatne skupine (tablica 8), te za istezne i deformacijske vibracije odgovarajućih veza koordiniranih molekula 1,10-fenantrolina i molekula vode.¹⁰² Infracrveni spektri spojeva **5o** i **6o** prikazani su na slici D5.

Tablica 8. Položaji najznačajnijih apsorpcijskih vrpca ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) oksalatnih skupina u spektrima spojeva $[\text{CrCu}_2(\text{phen})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3][\text{CrCu}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot n\text{H}_2\text{O}$
[$n = 12$ (**5o**); $n = 11$ (**6o**)]

	didentatna oksalatna skupina			bis(didentatna) oksalatna skupina		
Spoj	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{CO})$	$\delta(\text{OCO})$	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{CO})$	$\delta(\text{OCO})$
5o	1706 m, 1678 sh	1382 m, 1250 w	804 m	1659 vs	1342 m	797 sh
6o	1706 m, 1679 vs	1380 m, 1254 w	808 m	1657 vs	1341 m	798 m

Oznake intenziteta apsorpcijskih vrpca: vs (very strong), vrlo jaka; m (medium), srednja; sh (shoulder), rame; w (weak), slaba.

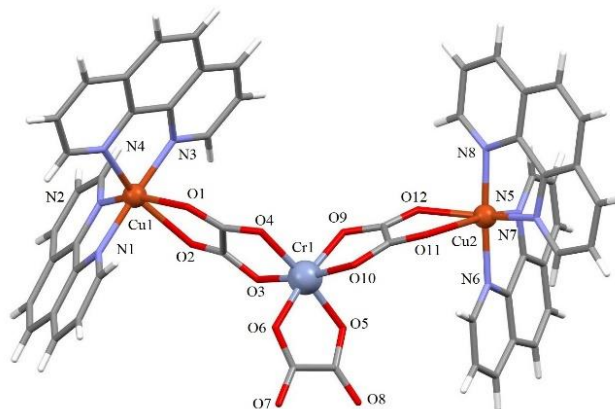
ν_{as} – vibracija antisimetričnog istezanja

ν_{s} – vibracija simetričnog istezanja

Molekulske i kristalne strukture

Spojevi **5o** i **6o** se sastoje od istih strukturnih jedinica: simetrijski nezavisnog heterotrinuklearnog kationa, $\{[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cr}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\}^+$ (slika 57), i simetrijski nezavisnog heterodinuklearnog aniona $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cr}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$, uključujući dvanaest (**5o**), odnosno jedanaest (**6o**) molekula kristalne vode. Ovdje možemo govoriti o solvatima, kao što je bio slučaj i u spojevima **12o** i **14o**. Strukture kationa i aniona ovih kompleksnih soli su prilično slične; u oba spoja kationi su nastali tako da su se dvije oksalatne skupine iz kromovog(III) prekursora koordinirale na dva bakrova(II) atoma; dodatno su se na svaki bakar koordinirale dvije molekule fenantrolina. Anioni su u obje strukture nastali tako što se

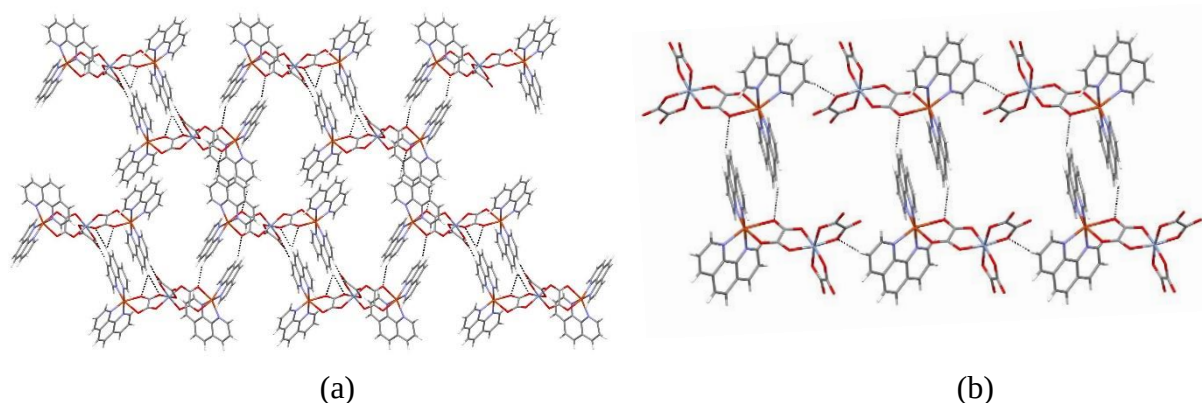
jedna oksalatna skupina iz prekursora koordinirala na ion bakra(II), pored dviju koordiniranih molekula fenantrolina. Spojevi $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{CrCu}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**4o**), $\{[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{CrCu}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ (**8o**) i $[\text{Cu}(\text{phen})_3]_2[\text{CrCu}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2[\text{Cr}(\text{phen})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ (**13o**) sadrže isti anion, koji je prikazan na slici 46c.



Slika 57. Heterotrinuklearni kation $[\text{CrCu}_2(\text{phen})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^+$ spojeva $[\text{CrCu}_2(\text{phen})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3][\text{CrCu}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [$n = 12$ (**5o**); 11 (**6o**)].

U kationu ovih spojeva deformirana oktaedarska geometrija atoma bakra Cu1 i Cu2 postiže se vezanjem četiri atoma dušika iz dvaju koordiniranih fenantrolina [srednja vrijednost Cu1–N = 2,034 Å i Cu2–N = 2,061 Å (**5o**); Cu1–N = 2,049 Å i Cu2–N = 2,059 Å (**6o**)] te dva atoma kisika iz premošćujuće oksalatne skupine [srednja vrijednost Cu1–O = 2,315 Å i Cu2–O = 2,270 Å (**5o**); Cu1–O = 2,303 Å i Cu2–O = 2,315 Å (**6o**)]. Srednje duljine veza Cr1–O, u kojima atom kisika dolazi iz oksalatnog mosta, iznose 1,984 Å (**5o**) i 1,986 Å (**6o**), dok su srednje duljine veza iz didentatne oksalatne skupine 1,954 Å (**5o**) i 1,945 Å (**6o**). Srednja udaljenost između metalnih centara atoma bakra i kroma preko oksalatnih mostova je 5,481 Å u kationu, odnosno 5,5277(16) Å u anionu spoja **5o**, što je usporedivo s istom udaljenošću u kationu od 5,486 Å, odnosno 5,5339(8) Å u anionu spoja **6o**. Ostale duljine veza aniona ovih spojeva su usporedive s već opisanim duljinama veza istih aniona u spojevima **4o**, **8o** i **13o**. Udaljenost između iona bakra(II) i kroma(III) literarnog spoja $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]_2\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\}\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ¹⁶ iznosi 5,4605(5) Å, što je neznatno kraće u odnosu na odgovarajuće udaljenosti u **5o** i **6o**. Ostale duljine veza su također usporedive onima literarnog spoja. Magnetska interakcija između kroma(III) i bakra(II) u literarnom spoju je feromagnetska pa se ovakvo ponašanje očekuje i kod **5o** i **6o**.

Ove su kristalne strukture dodatno stabilizirane brojnim vodikovim vezama tipa $C-H\cdots O$ i π -interakcijama. Vodikove veze kod oba spoja postoje između oksalatnih atoma kisika i vodikovih atoma aromatskih prstenova dvaju susjednih kationa u smjeru osi b (slika 58a), a isto takve veze se mogu naći i kod aniona u ravnini ac (slika 58b). Kompleksnoj mreži vodikovih veza doprinose i molekule kristalne vode koje međusobno stvaraju vodikove veze s kationima i anionima u strukturi, a također su vodikovim vezama dodatno povezani kationi i anioni međusobno. U kristalnim strukturama spojeva prisutne su i π -interakcije, i to između susjednih aromatskih prstenova molekula fenantrolina kationa i aniona te između susjednih kationa (slika 58a), tvoreći tako sendvič-parove prilikom čega nastaje 2D uređenje u ravnini bc . Isti sendvič-parovi nastaju ovim interakcijama između aromatskih prstenova fenantrolina dvaju susjednih aniona spoja **6o** (slika 58b).



Slika 58. Prikaz vodikovih veza (isprekidane crte) i π -interakcija spoja $[CrCu_2(phen)_4(C_2O_4)_3][CrCu(phen)_2(C_2O_4)_3] \cdot 11H_2O$ (**6o**) između dvaju (a) heterotrinnuklearnih kationa $[CrCu_2(phen)_4(C_2O_4)_3]^+$ u ravnini bc , te (b) heterodinuklearnih aniona $[CrCu(phen)_2(C_2O_4)_3]^-$ u ravnini ac .

4.2.4. Heterometalni spojevi s tetranuklearnim jedinkama

Kada se vodena otopina građevnog bloka $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ u epruveti nadsloji metanolnom otopinom koja sadrži sol $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ i ligand terpiridin, nastaju tamnozelenе prizme heterometalnog $[Cu^{II}Cr^{III}]$ spoja koji sadrži tetranuklearni kation bakra(II), $[Cu_4(terpy)_4Cl_5][Cr(C_2O_4)_3] \cdot 9H_2O$ (**15o**). Ako se kromov(III) prekursor zamijeni onim željeza(III), u otvorenoj epruveti (u prisutnosti ili bez danjeg svjetla) nastaju tamnozeleni kristali izostrukturnog $[Cu^{II}Fe^{III}]$ spoja $[Cu_4(terpy)_4Cl_5][Fe(C_2O_4)_3] \cdot 10H_2O$ (**29o**).

Pretraživanjem kristalografske baze podataka nisu pronađeni heterometalni spojevi koji sadrže slične tetranuklearne jedinice, u kojima su metalni centri premošteni kloridnim mostovima, posebno uz dodatni koordinirani *N*-donorski ligand i prisutnu oksalatnu skupinu.⁹

Karakterizacija infracrvenom spektroskopijom

Infracrveni spektri izostrukturalnih spojeva **15o** i **29o** su prikazani na slici D10. Spektri pokazuju vrpce karakteristične za vibracije didentatne oksalatne skupine (tablica 9), molekule kristalne vode, koordinirane *N*-donorske ligande te vezu metal–klor.⁹⁷ Vrpce pri 325 cm⁻¹ i 308 cm⁻¹ u oba spektra se mogu pripisati vibracijama terminalnih, odnosno premošćujućih veza Cu–Cl.¹⁰²

Tablica 9. Položaji najznačajnijih apsorpcijskih vrpca ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) didentatno koordinirane oksalatne skupine u spektrima spojeva $[\text{Cu}_4(\text{terpy})_4\text{Cl}_5][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**15o**) i $[\text{Cu}_4(\text{terpy})_4\text{Cl}_5][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**29o**)

SPOJ	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{CO})$	$\delta(\text{OCO})$
15o	1710 m, 1685 vs, 1642 sh	1392 m	776 m
29o	1712 m, 1677 vs, 1655 sh	1397 m	778 m

Oznake intenziteta apsorpcijskih vrpca: vs (*very strong*), vrlo jaka; m (*medium*), srednja; sh (*shoulder*), rame; w (*weak*), slaba.

ν_{as} – vibracija antisimetričnog istezanja

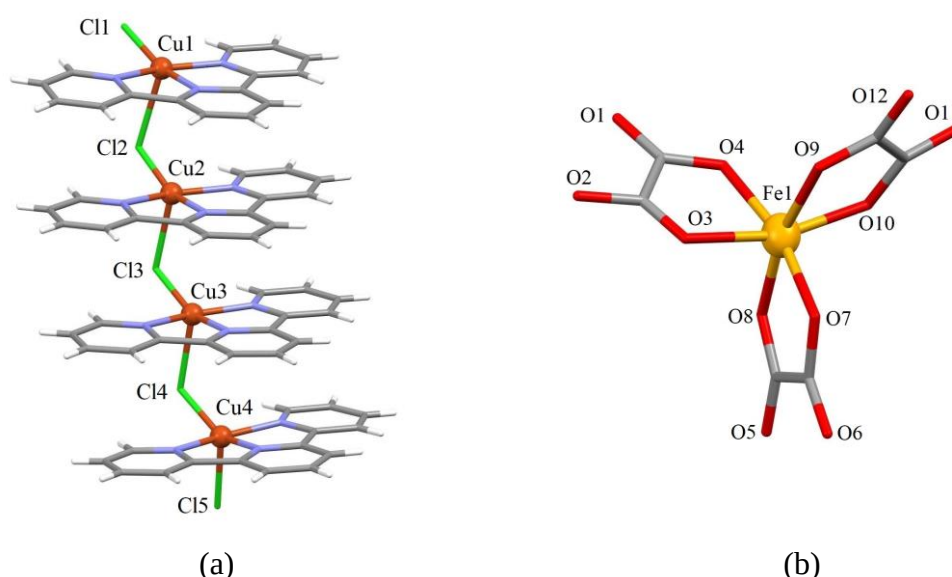
ν_{s} – vibracija simetričnog istezanja

Molekulske i kristalne strukture

Spoj **29o** je nastao istim sintetskim postupkom kao i spoj $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)][\text{CuFe}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2$ (**27o**), s razlikom što je umjesto nitratne soli tijekom ove sinteze korišten bakrov(II) klorid. Kloridni ioni su u ovoj reakciji pokazali prioritet u koordiniranju nad većim oksalatnim ionima i premostili bakrove metalne centre, za razliku od spoja **27o** gdje su koordinirane oksalatne skupine. Pretpostavka je da je ugradnja manjih kloridnih iona kinetički uvjetovana te su lakše sudjelovali u reakciji, dok je oksalatni građevni blok ostao neizreagiran, jednako kao i u spoju **15o**.

Kristalne se strukture spojeva **15o** i **29o** sastoje od homotetranuklearnog kationa bakra(II) koji sadrži jednostruke kloridne mostove, $[\text{Cu}_4(\text{terpy})_4(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_2]^{3+}$, i od mononuklearnog oksalatnog aniona kroma(III), $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ (**15o**), odnosno željeza(III), $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ (**29o**) (slika 59). Spoj **15o** sadrži i devet molekula kristalne vode, a spoj **29o** deset. Kompleksi

bakra(II) koji sadrže jednostruke kloridne mostove vrlo se rijetko mogu naći u literaturi i gotovo svi imaju jednodimenzijsko linearno uređenje, s kloridnim mostom smještenim u ekvatorijalnom položaju u lancu.⁹ Neobični cik-cak asimetrični kation $[\text{Cu}_4(\text{terpy})_4(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_2]^{3+}$ sadrži četiri bakrova(II) centra koja su premoštena jednostrukim kloridnim mostovima, i svaki ima kvadratno-piramidalnu geometriju (CuN_3Cl_2). Ioni bakra(II) imaju koordinirane i molekule terpiridina; atomi Cu1 i Cu4, uz premošćujuće, imaju još koordinirane terminalne kloridne ione (slika 59). U slučaju nepremošćujućih klorida udaljenost Cu1–Cl1 iznosi 2,1991(9) Å te 2,4541(10) Å za vezu Cu4–Cl5 u spoju **15o**, odnosno 2,1995(14) Å i 2,4591(15) Å u spoju **29o**; atom Cl5 zauzima apikalni položaj u koordinacijskoj sferi Cu4, stoga je ova udaljenost očekivano duža.¹¹⁶ Premošćujući kloridi Cu–Cl [2,7395(10), 2,6151(9), 2,5695(8) Å u spoju **15o**, tj. 2,7428(16), 2,6195(15) i 2,5779(15) Å u spoju **29o**] zauzimaju apikalne položaje kvadratno-piramidalnog okruženja (Cu1–Cl2, Cu2–Cl3 i Cu3–Cl4), i veze su duže u odnosu na one u kojima su premošćujući kloridni ioni smješteni u ekvatorijalnoj ravnini [duljine veza Cu2–Cl2, Cu3–Cl3 i Cu4–Cl4 iznose 2,2247(10), 2,2445(9) i 2,2812(9) Å u spoju **15o**, odnosno 2,2274(14), 2,2452(13) i 2,2800(13) Å u spoju **29o**], što je usporedivo s literaturnim podacima. Duljine veza Cu–N [srednje vrijednosti 2,007 Å (**15o**), tj. 2,001 Å (**29o**)] su također usporedive s literaturnim podacima. Udaljenosti Cu···Cu preko kloridnih mostova u spoju **15o** iznose 3,8553(6) Å (Cu1···Cu2), 3,7563(6) Å (Cu2···Cu3) i 3,8548(6) Å (Cu3···Cu4), te 3,8586(13) Å (Cu1···Cu2), 3,7607(12) Å (Cu2···Cu3) i 3,8532(13) Å (Cu3···Cu4) u spoju **29o**, što je nešto kraće u odnosu na slične spojeve s jednostrukim kloridnim mostovima koji sadrže i koordinirane tridentatne molekule.^{117,118} Krom(III), odnosno željezo(III) imaju oktaedarsku geometriju koju čini šest atoma kisika iz triju didentatnih oksalatnih skupina. Srednja udaljenost Cr–O iznosi 1,977 Å, a Fe–O 2,009 Å.

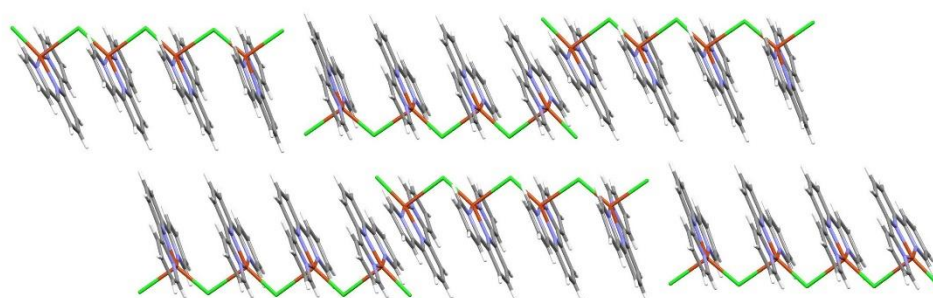


Slika 59. Kristalna struktura spoja $[\text{Cu}_4(\text{terpy})_4\text{Cl}_5][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**29o**):

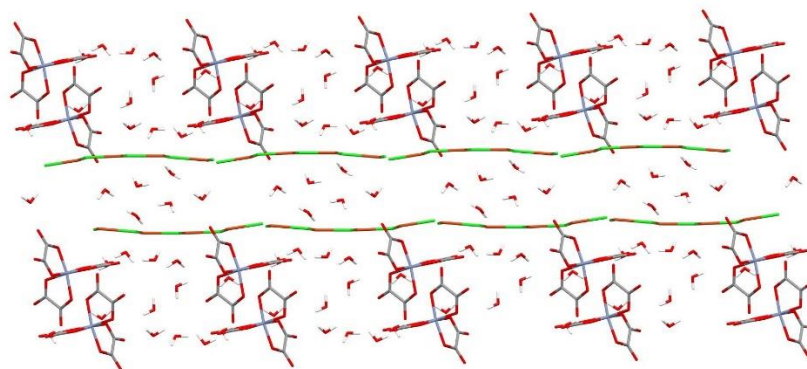
(a) homotetranuklearni kation, $[\text{Cu}_4(\text{terpy})_4(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_2]^{3+}$,

(b) mononuklearni oksalatni anion željeza(III), $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$.

Strukture kationa ovih spojeva su stabilizirane interakcijama između aromatskih prstenova koordiniranih molekula terpiridina. Također, ove interakcije postoje i između susjednih tetramernih kationa pri čemu nastaju 1D cik-cak lanci u smjeru $[\bar{1}01]$ (slika 60). U strukturama postoji čitav niz međukationskih interakcija $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ koje dodatno stabiliziraju $[\text{Cu}_4(\text{terpy})_4\text{Cl}_5]^{3+}$ jedinice u ravnini (110). Kationi i anioni povezani su vodikovim vezama s molekulama kristalne vode. Na slici 61 je prikazano slaganje kationa, aniona i molekula vode spoja **15o** duž osi *c*.



Slika 60. Prikaz 1D cik-cak lanaca tetramernih kationa nastali π -interakcijama između susjednih $[\text{Cu}_4(\text{terpy})_4\text{Cl}_5]^{3+}$ jedinica u smjeru $[\bar{1}01]$ spoja $[\text{Cu}_4(\text{terpy})_4\text{Cl}_5][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**15o**).



Slika 61. Prikaz slaganja kationa, aniona i molekula kristalne vode duž osi *c* spoja $[\text{Cu}_4(\text{terpy})_4\text{Cl}_5][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**15o**). Molekule terpiridina su izostavljene radi jasnoće.

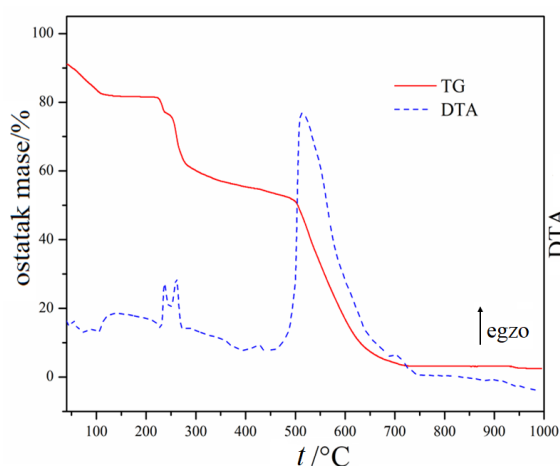
Termička analiza spojeva 15o i 29o

TGA/DTA krivulje spojeva $[\text{Cu}_4(\text{terpy})_4\text{Cl}_5][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**15o**) i $[\text{Cu}_4(\text{terpy})_4\text{Cl}_5][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**29o**) su prikazane na slici 62. Termička analiza spoja **15o** provedena je u atmosferi dušika da bi se izbjegla oksidacija kroma(III) u krom(VI),¹¹⁹ a termička analiza spoja **29o** u atmosferi sintetskog zraka.

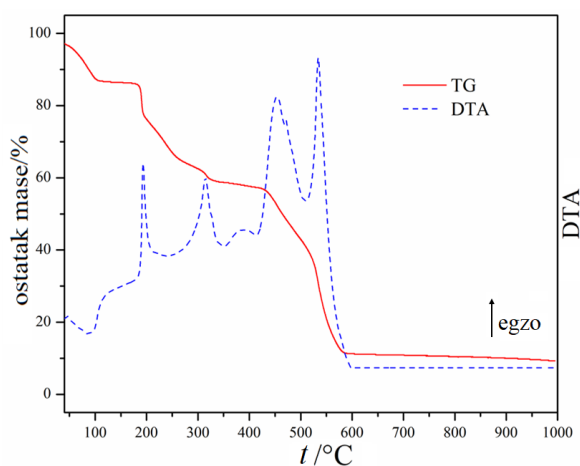
Raspad ovih sličnih spojeva započinje gotovo odmah s povišenjem temperature i odvija se u tri glavna stupnja. U temperaturnom području 33–164 °C dolazi do gubitka mase od 9,50 % (računano 8,80 %), što odgovara gubitku devet molekula kristalne vode u spoju **15o**, odnosno 9,91 % (računano 9,66 %) u području 28–99 °C kada dolazi do gubitka deset molekula kristalne vode u spoju **29o**. U drugom koraku raspada spoja **15o**, između 164 i 321 °C, izlaze kloridni ioni i molekula terpiridina (eksperimentalno 23,01 %, računano 22,28 %), dok se on u spoju **29o** odvija pri nešto nižim temperaturama, i to između 99 i 258 °C (eksperimentalno 21,93 %, računano 22,02 %), što je popraćeno egzotermnim promjenama koje se na DTA krivuljama mogu uočiti kao signali slabijeg intenziteta. Preostale koordinirane molekule terpiridina i oksalatne skupine (u obliku CO i CO₂) spoja **15o** izlaze u sljedećem koraku koji završava pri 752 °C (eksperimentalno 50,64 %, računano 49,71 %) te pri 607 °C za spoj **29o** (eksperimentalno 50,04 %, računano 49,12 %). Na DTA krivulji se mogu za ovaj korak uočiti egzotermni signali jakog intenziteta. Ostatak nakon ove termičke razgradnje je sivi prah čiji se sastav istražio pomoću PXRD, što je prikazano u nastavku.

Tablica 10. Rezultati TGA/DTA analize za spojeve $[\text{Cu}_4(\text{terpy})_4\text{Cl}_5][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**15o**) i $[\text{Cu}_4(\text{terpy})_4\text{Cl}_5][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**29o**)

Spoj	Atm.	$\Delta t / ^\circ\text{C}$	$w / \%$		Gubitak u masi	$t(\text{DTA}_{\text{maks}}) / ^\circ\text{C}$
			eksp.	rač.		
15o	N_2	33–164	9,50	8,80	$9\text{H}_2\text{O}$	45 endo
		164–321	23,01	22,28	5Cl^- , terpy	228 endo, 237, 260 egzo,
		321–752	50,64	49,71	3terpy, $3(\text{CO} + \text{CO}_2)$	273 endo 427, 512, 703 egzo
29o	zrak	28–99	9,91	9,66	$10\text{H}_2\text{O}$	39 endo
		99–258	21,93	22,02	5Cl^- , terpy	193 egzo
		258–607	50,04	49,12	3terpy, $3(\text{CO} + \text{CO}_2)$	315, 385, 455, 470, 533 egzo



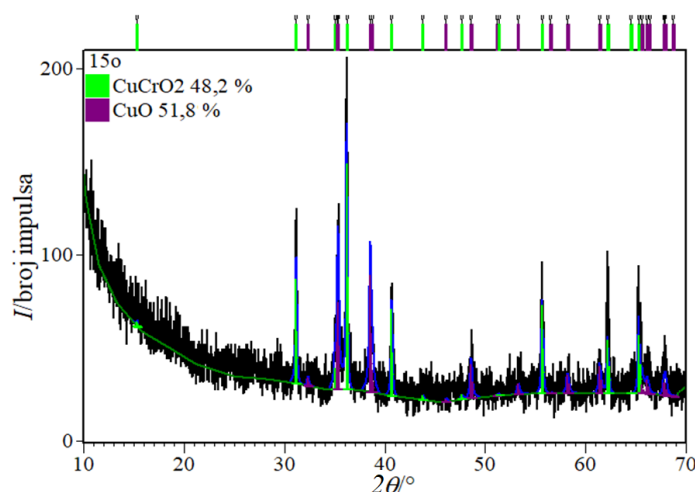
(a)



(b)

Slika 62. Krivulje termičke analize spojeva: (a) $\text{Cu}_4(\text{terpy})_4\text{Cl}_5][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**15o**) i (b) $[\text{Cu}_4(\text{terpy})_4\text{Cl}_5][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**29o**).**Strukturna karakterizacija polikristalnog uzorka priređenog pirolizom spoja 15o**

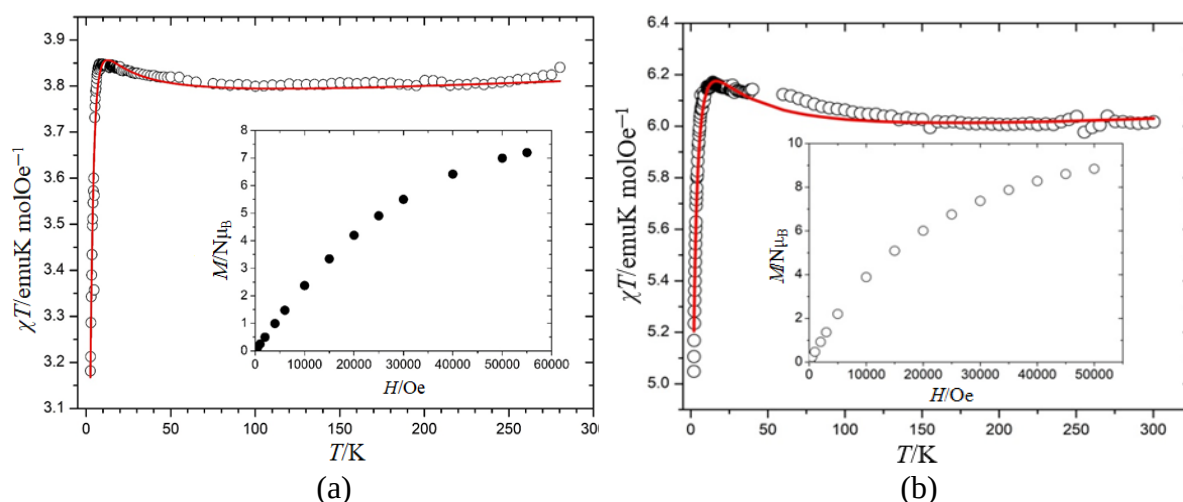
Difrakcijom rendgenskih zraka u polikristalnom uzorku ispitan je sastav sivog praškastog ostatka dobivenog pirolizom spoja $[\text{Cu}_4(\text{terpy})_4\text{Cl}_5][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**15o**) pri 1000°C . Kvantitativna fazna analiza uzorka učinjena je Rietveldovom metodom (slika 63), pomoću programa X'Pert HighScore Plus (Panalytical).⁹² Zaostali produkt je smjesa dvaju oksida, CuCrO_2 (48,2 %) i CuO (51,8 %). Budući da je omjer metala u molekulskom prekursoru 4 : 1, njegovom pirolizom se nije niti očekivao nastanak jednofaznog produkta, te nisu napravljene termičke razgradnje spoja **15** pri drugim temperaturama.



Slika 63. Grafički prikaz Rietveldovog utočnjavanja uzorka priređenog termičkom razgradnjom spoja $[\text{Cu}_4(\text{terpy})_4\text{Cl}_5][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**15o**) pri 1000 °C.

Magnetska svojstva spojeva **15o** i **29o**

Na slici 64 su prikazani rezultati istraživanja magnetskih svojstava spojeva $[\text{Cu}_4(\text{terpy})_4\text{Cl}_5][\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [$\text{M} = \text{Cr}^{3+}$ i $n = 9$ (**15o**); $\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, $n = 10$ (**29o**)]. Eksperimentalni se podaci u oba slučaja dobro slažu s teorijskim modelom. S povišenjem temperature od 2 K, produkt χT naglo raste do svoje maksimalne vrijednosti koju postiže pri oko 14 K, nakon čega malo pada prije nego što postane konstantan pri višim temperaturama. Strukturna značajka koja određuje vrstu i jačinu magnetske interakcije kod spojeva s jednostrukim premošćujućim kloridnim ionom je kut $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Cl}-\text{Cu}^{\text{II}}$ mosta, a također je važna duljina duže veze $\text{Cu}-\text{Cl}$. Rezultati su pokazali da postoji fero- i antiferomagnetska interakcija između bakrovih(II) iona putem kloridnih mostova u oba spoja. Doprinosi Cr^{3+} , odnosno Fe^{3+} iona magnetskoj interakciji su zanemarivi. Kod spoja **15o** vrijednosti parametara interakcije iznose $J_1 = 7,23 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{Cu1} \cdots \text{Cu2}$), $J_2 = 5,11 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{Cu2} \cdots \text{Cu3}$) i $J_3 = -5,12 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{Cu3} \cdots \text{Cu4}$), ukazujući na postojanje i antiferomagnetske i feromagnetske interakcije između bakrovih(II) iona u tetrameru. Slične su interakcije pronađene i između iona bakra(II) u spoju **29o** ($J_1 = 23,98 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = 16,43 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = -5,01 \text{ cm}^{-1}$). Vrijednosti parametara J_1 i J_2 obaju spojeva pokazuju do sada najjaču feromagnetsku intrakciju u spojevima u kojima su bakrovi(II) atomi premošteni kloridnim mostovima.



Slika 64. Temperaturna ovisnost produkta χT za spojeve: (a) $[\text{Cu}_4(\text{terpy})_4\text{Cl}_5][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**15o**) i (b) $[\text{Cu}_4(\text{terpy})_4\text{Cl}_5][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**29o**). Umetnuti graf prikazuje ovisnost magnetizacije o magnetskom polju. Crvena linija predstavlja najbolju prilagodbu modela eksperimentalnim podacima.

Električna svojstva spoja 29o

Spoju $[\text{Cu}_4(\text{terpy})_4\text{Cl}_5][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**29o**) su također istražena i električna svojstva. Pokazano je da ima nisku električnu provodnost [$\approx 10^{-15} (\Omega \text{ cm})^{-1}$], odnosno da je izolator između 30 i 50 °C (slika 56).

4.2.5. Heterometalni spoj s heksanuklearnom jedinkom

Zelenoplavi kristali spoja $[\text{Cr}_2\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{terpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_6][\text{Cr}_2\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**17o**) kristaliziraju kada se vodena otopina $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nadsloji metanolnom otopinom koja je dobivena miješanjem otopina soli $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i liganda 2,2':6',2''-terpiridina u epruveti koja se ostavi stajati u hladnjaku (4 °C).

Karakterizacija infracrvenom spektroskopijom

Infracrveni spektar spoja $[\text{Cr}_2\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{terpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_6][\text{Cr}_2\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**17o**) pokazuje apsorpcijske vrpe koje se mogu pripisati prisutnosti različito koordiniranim oksalatnim skupinama, terpiridinskim ligandima i molekulama vode (slika D12).¹⁰² Apsorpcijske vrpce karakteristične za vibracije bis(didentatne) i didentatne, odnosno didentatno-monodentatne oksalatne skupine navedene su u tablici 11.^{99,100}

Tablica 11. Položaji najznačajnijih apsorpcijskih vrpce ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) bis(didentatne) i didentatne, odnosno didentatno-monodentatne oksalatne skupine u spektru spoja $[\text{Cr}_2\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{terpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_6][\text{Cr}_2\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**17o**)

Spoj	didentatna i didentatno-monodentatna oksalatna skupina			bis(didentatna) oksalatna skupina		
	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{CO})$	$\delta(\text{OCO})$	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{CO})$	$\delta(\text{OCO})$
17o	1706 m	1385 m, 1254 w	808 m	1667 vs	1330 m	778 m

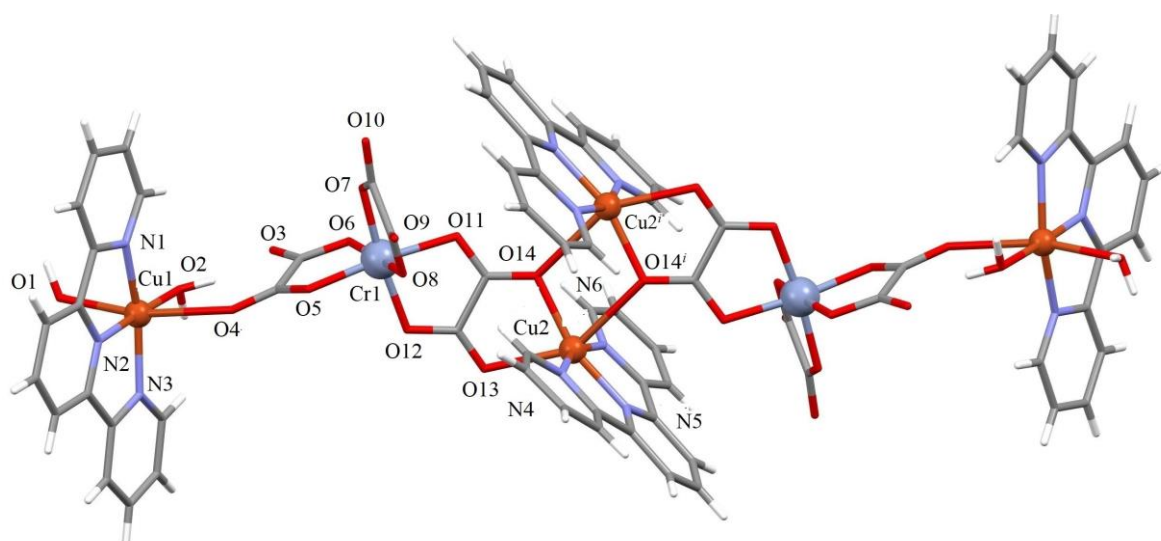
Oznake intenziteta apsorpcijskih vrpce: vs (very strong), vrlo jaka; m (medium), srednja; sh (shoulder), rame; w (weak), slaba.

ν_{as} – vibracija antisimetričnog istezanja

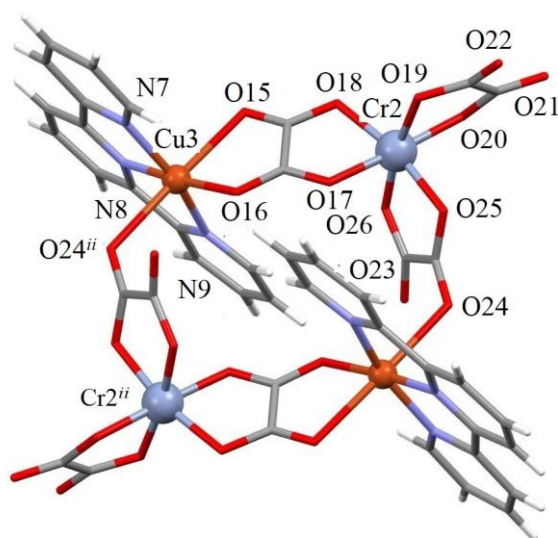
ν_{s} – vibracija simetričnog istezanja

Molekulska i kristalna struktura

Spoj $[\text{Cr}_2\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{terpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_6][\text{Cr}_2\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**17o**) se sastoji od heteroheksanuklearnog kationa i heterotetranuklearnog aniona, u kojima su ioni bakra(II) i kroma(III) premošteni oksalatnim skupinama. Kation $[\text{Cr}_2\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{terpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_6]^{2+}$ je nastao kada se jedna oksalatna skupina iz građevnog bloka kroma(III) koordinirala na atom bakra(II) terminalnim atomom kisika i premostila ih didentatno-monodentatno $[\mu-1,2,3]$; druga se oksalatna skupina istog kromatnog građevnog bloka koordinirala na drugi atom bakra didentatno, ostvarujući $[\mu-1,2,3,4]$ premošćivanje. Heksanuklearni kation spoja **17o** je centrosimetričan pa se u asimetričnoj jedinici nalazi polovica kationa (slika 65a). Heterometalni tetranuklearni anion, $[\text{Cr}_2\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6]^{2-}$, nastaje didentatnim koordiniranjem jedne oksalatne skupine iz tris(oksalato)kromata(III) na bakar(II). Druga oksalatna skupina istog građevnog bloka koordinirana je monodentatno na drugi atom bakra(II) u različitom smjeru od onoga u kationu. Asimetrična je jedinica preslikana preko centra inverzije pri čemu nastaje centrosimetrični ciklički tetranuklearni anion (slika 65b).



(a)



(b)

Slika 65. Prikaz (a) kationa $[\text{Cr}_2\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{terpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_6]^{2+}$ [simetrijski operator (i): $2 - x$, $2 - y$, $2 - z$] i (b) aniona $[\text{Cr}_2\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6]^{2-}$ [(simetrijski operator (ii): $-x$, $-y$, $1 - z$)] spoja $[\text{Cr}_2\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{terpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_6][\text{Cr}_2\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**17o**)

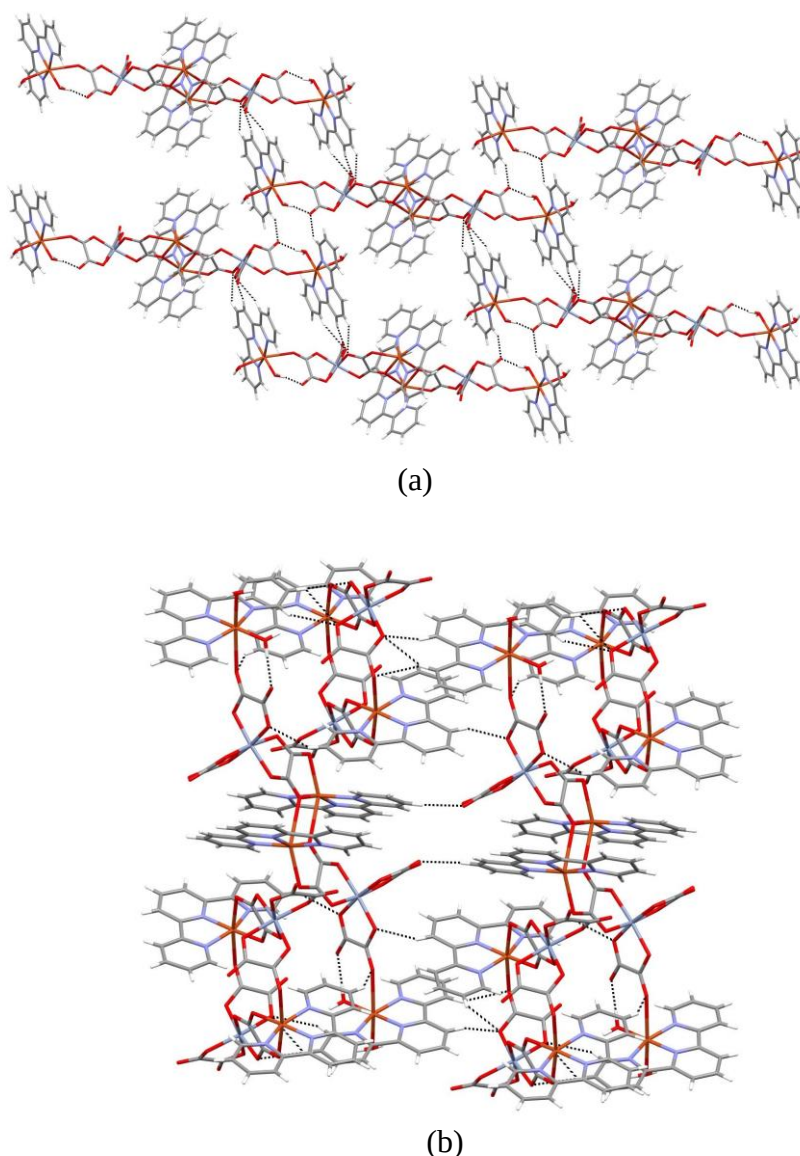
Geometriju izduženog oktaedra oko atoma Cu1 u kationu čine tri atoma dušika iz terpiridina (srednja vrijednost $\text{Cu1-N} = 1,997 \text{ \AA}$) i atom kisika iz koordinirane molekule vode [$\text{Cu1-O2} = 1,9226(19) \text{ \AA}$] u ekvatorijalnoj ravnini, dok se u apikalnim položajima nalazi atom kisika iz druge koordinirane molekule vode [$\text{Cu1-O1} = 2,358(2) \text{ \AA}$], te terminalni atom kisika oksalatne skupine građevnog bloka kroma(III) [$\text{Cu1-O4} = 2,635(2) \text{ \AA}$] (slika 65a). Duljina ove veze je očekivano znatno veća u odnosu na analognu duljinu veze kod spoja $\{[\text{Cu}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{bpy})_2]_2\}\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ poznatog iz literature [$2,117(3) \text{ \AA}$] u kojem nije

prisutno monodentatno koordiniranje.¹⁶ Oktaedarsku geometriju oko atoma Cr1 čini šest kisika triju koordiniranih oksalatnih skupina (srednja vrijednost Cr1–O = 1,974 Å). Geometriju izduženog oktaedra oko atoma Cu2 u ekvatorijalnoj ravnini čine tri atoma dušika koordinirane molekule terpidiridna (srednja vrijednost Cu2–N = 1,997 Å) te atom kisika iz oksalatnog mosta [Cu2–O14 = 2,0372(19) Å]. Drugi atom kisika istog oksalatnog mosta [Cu2–O13 = 2,2964(19) Å] zauzima jedan apikalni položaj, dok drugi apikalni položaj zauzima atom kisika iz druge asimetrične jedinice koje su međusobno povezane preko centra inverzije [Cu2–O14ⁱ = 2,635(2) Å; simetrijski operator (*i*): 2 – *x*, 2 – *y*, 2 – *z*].

U tetranuklearnom anionu ovog spoja (slika 65b) oktaedarsko okruženje oko atoma bakra Cu3 čine tri atoma dušika iz molekule terpiridina (srednja vrijednost Cu3–O = 2,008 Å) i atom kisika oksalatnog mosta [Cu3–O16 = 1,9616(17) Å] u ekvatorijalnoj ravnini, te drugi oksalatni kisik istog mosta [Cu3–O15 = 2,367(2) Å] i atom kisika oksalatne skupine prekursora kroma(III) iz simetrijski ekvivalentne jedinice [Cu(terpy)Cr(C₂O₄)₃][–] [Cu3–O24ⁱⁱ = 2,467(2) Å; simetrijski operator (*ii*): –*x*, –*y*, 1 – *z*)] u apikalnim položajima.

Udaljenosti između metalnih centara preko oksalatnih mostova su 5,3329(6) Å [Cu1⋯Cr1], 6,4547(6) Å [Cu2⋯Cr1], 5,2774(5) Å [Cu3⋯Cr2] te 5,5736(6) Å [Cu3⋯Cr2ⁱⁱ] (slika 66). U spomenutom literaturnom trinuklearnom spoju Cu^{II}Cr^{III}Cu^{III}6 udaljenost između metalnih centara iznosi 5,4605(5) Å preko oksalatnog mosta, te je pronađena feromagnetska interakcija između kromovog i bakrovog iona. Ova se vrsta interakcije može očekivati i u spoju **17o**, između atoma bakra(II) i kroma(III) koji su premošteni bis(didentatno). Iako metalni centri Cu2⋯Cu2ⁱ nisu premošteni preko oksalatnog mosta, dovoljno su blizu [3,7912(9) Å] da se može pretpostaviti da između njih postoji određena magnetska interakcija.

U ovoj su strukturi prisutne i vodikove veze C–H⋯O između oksalatnih kisikovih atoma i vodikovih atoma iz molekula terpiridina susjednih kationa, te intramolekulska vodikova veza između koordinirane vode i oksalatnog kisika istog kationa dajući tako 2D supramolekulsko uređenje u ravnini *ab* (slika 66a). U ravnini *bc* vodikove su veze prisutne između oksalatnih kisika aniona i vodika terpiridina kationa te između oksalatnih kisika kationa i vodika terpiridina aniona. π -interakcije postoje između piridinskih prstenova terpiridina kationa i aniona stvarajući sendvič-parove.



Slika 66. Prikaz vodikovih veza (isprekidane crte) između: (a) susjednih kationa u ravnini *ac* i (b) susjednih kationa i aniona u ravnini *bc* s π -interakcijama između aromatskih prstenova terpiridina u kristalnoj strukturi spoja $[\text{Cr}_2\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{terpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_6][\text{Cr}_2\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**17o**)

4.2.6. Heterometalni jednodimenzijski koordinacijski polimeri

Tijekom istraživanja u sklopu ove disertacije priređeno je deset novih heterometalnih 1D koordinacijskih polimera koji su detaljno okarakterizirani i čija su svojstva opisana u nastavku. Šest spojeva su $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}]$ polimeri, a četiri $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}]$, i svi sadrže koordinirane molekule *N*-liganda (bpy, phen ili terpy).

Primjenom tehnike nadslojavanja pripravljeni su štapičasti kristali izostrukturalnih spojeva $\{\text{K}[\text{Cu}_2\text{Cr}(\text{bpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1o**), $\{\text{K}[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**23o**),

$\{(\text{NH}_4)[\text{Cu}_2\text{Cr}(\text{bpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**20o**) i $\{(\text{NH}_4)[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**30o**). Vodene otopine određenih građevnih blokova $\text{A}_3[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{K}^+, \text{NH}_4^+$; $\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr}, \text{Fe}$) su nadslojene smjesom metanolnih otopina spojeva $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i 2,2'-bipiridina, nakon čega je došlo do pojave plavozelenih kristala navedenih spojeva. Zanimljivo je da ovi spojevi pokazuju tri načina premošćivanja metalnih centara oksalatnom skupinom (slika 67b). Do sada su u bazi CSD pronađeni samo heterometalni oksalatni sustavi prijelaznih metala u kojima oksalatni anion ima dva različita načina premošćivanja, i to uglavnom bis(didentatno) $[\mu\text{-}1,2,3,4]$ i didentatno-monodentatno preko terminalnog kisikovog atoma $[\mu\text{-}1,2,3]$.⁹

Tamnozeleni prizmatski kristali spoja $\{[\text{CrCu}_3(\text{bpy})_3(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_4][\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2\cdot\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2o**) nastaju kada se smjesa diklormetana i metanola (1:1), koja sadrži spojeve $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i 2,2'-bipiridin nadsloji vodenom otopinom građevnog bloka $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

U reakcijama s fenantrolinom kao dodatnim *N*-donorskim ligandom iskristalizirali su spojevi $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{Cr}_2\text{O}_7)]_n$ (**3o**), $[\text{CrCu}(\text{phen})(\text{C}_2\text{O}_4)_3][\text{CrCu}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_3(\text{C}_2\text{O}_4)_4]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**9o**) te $\{[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_{3,5}]_2\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**25o**). Žuti prizmatski kristali spoja **3o** nastaju kada se vodena otopina prekursora $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ u epruveti nadsloji metanolnom otopinom koja sadrži $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i 1,10-fenantrolin. Ovaj spoj je zanimljiv po tome što je uz premošćujući oksalatni ligand prisutan i onaj dikromatni. Tamnozeleni kristali spoja **9o** u obliku prizmi nastaju kada se vodena otopina prekursora $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nadsloji acetonitrilnom otopinom soli $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ te se potom lagano dokapa acetonitrilna otopina 1,10-fenantrolina. Tamnozeleni kristali spoja **25o** nastaju kada se smjesi diklormetana i metanola (1:1), koja sadrži spoj $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, polako doda fenantrolin otopljen u smjesi diklormetana i metanola (1:1), a potom i vodena otopina prekursora $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Koristeći terpiridin kao pomoćni ligand iskristalizirala su dva spoja, i to $\{[\text{Cr}_2\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_7]\cdot 10\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**19o**) i $\{[\text{Cu}_4\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_7]\cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**28o**). Tamnoplavi štapićasti kristali spoja **19o** su pripremljeni metodom tekućinske difuzije tako da se vodena otopina spoja $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ u epruveti nadsloji smjesom metanolnih otopina reaktanata $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i terpiridina. Nekoliko tirkiznih kristala spoja **28o** nastalo je tijekom priprave već opisanog spoja $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)][\text{CuFe}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2$ (**27o**) (vidi 3.3.3.2.)

Karakterizacija infracrvenom spektroskopijom

Infracrveni spektri spojeva $\{K[Cu_2Cr(bpy)_2(C_2O_4)_4] \cdot H_2O\}_n$ (**1o**), $\{(NH_4)[Cu_2Cr(bpy)_2(C_2O_4)_4] \cdot H_2O\}_n$ (**20o**), $\{K[Cu_2Fe(bpy)_2(C_2O_4)_4] \cdot H_2O\}_n$ (**23o**) i $\{(NH_4)[Cu_2Fe(bpy)_2(C_2O_4)_4] \cdot H_2O\}_n$ (**30o**) prikazuju vrpce karakteristične za koordinirane [bis(didentatnih) i didentatno-bis(monodentatnih)] i nekoordiniranih (didentatno-monodentatnih) CO skupine oksalatnih liganada (tablica 12) te vrpce molekule koordiniranog bipiridina.^{21,99,100,102} Spektri su prikazani na slici D1. U IR spektru spoja $[Cu_2(phen)_2(C_2O_4)(Cr_2O_7)]_n$ (**3o**) (slika D3) mogu se naći vrpce karakteristične samo za bis(didentatne) oksalatne skupine (tablica 12). Vrpce s maksimumima pri 944 i 921 cm^{-1} pripisuju se vibracijama veze Cr–O iz dikromata. Ostale značajnije vrpce u spektrima odgovaraju vibracijama koordiniranih molekula fenantrolina¹⁰²

Tablica 12. Položaji najznačajnijih apsorpcijskih vrpca ($\tilde{\nu}/cm^{-1}$) oksalatnih skupina u spektrima spojeva $\{A[Cu_2M(bpy)_2(C_2O_4)_4] \cdot H_2O\}_n$ [$A = K^+$, $M = Cr^{3+}$ (**1o**) i Fe^{3+} (**23o**); $A = NH_4^+$, $M = Cr^{3+}$ (**20o**) i Fe^{3+} (**30o**)] i $[Cu_2(phen)_2(C_2O_4)(Cr_2O_7)]_n$ (**3o**)

Spoj	didentatno-monodentatna oksalatna skupina			bis(didentatna)/didentatno bis(monodentatna) oksalatna skupina		
	$\nu_{as}(CO)$	$\nu_s(CO)$	$\delta(OCO)$	$\nu_{as}(CO)$	$\nu_s(CO)$	$\delta(OCO)$
1o	1709 vs, 1680 vs	1385 m	806 m	1648 vs	1356 w	781 m
20o	1706 vs, 1675 vs	1383 m	809 m	1648 sh	1358 w	797 sh
23o	1706 s, 1667 vs	1383 s	794 m	1645 sh	1358 m	783 sh
30o	1709 s, 1671 vs	1385 s	794 s	1647 sh	1356 m	781 m
3o	–	–	–	1642 vs	1348 m	804 m

Oznake intenziteta apsorpcijskih vrpca: vs (very strong), vrlo jaka; m (medium), srednja; sh (shoulder), rame; w (weak), slaba.

ν_{as} – vibracija antisimetričnog istezanja

ν_s – vibracija simetričnog istezanja

Na slici D2 je prikazan infracrveni spektar spoja $\{[CrCu_3(bpy)_3(CH_3OH)(H_2O)(C_2O_4)_4][Cu(bpy)Cr(C_2O_4)_3] \cdot CH_2Cl_2 \cdot CH_3OH \cdot H_2O\}_n$ (**2o**), na slici D7 oni spojeva $\{[CrCu_3(H_2O)(phen)_3(C_2O_4)_4][CrCu(phen)(C_2O_4)_3] \cdot 2CH_3CN \cdot 3H_2O\}_n$

(**9o**) i $\{[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_{3,5}]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**25o**), a na slici D13 spektri spojeva $\{[\text{Cr}_2\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_7] \cdot 10\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**19o**) i $\{[\text{Cu}_4\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_7] \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**28o**). Prisutne vrpce se mogu pripisati vibracijama karakterističnim za oksalatne skupine, koordinirani bipiridin (**2o**), fenantrolin (**9o** i **25o**), terpiridin (**19o** i **28o**) te molekule vode, metanola i diklormetana.¹⁰² Oksalatne su skupine koordinirane bis(didentatno), didentatno te didentatno-monodentatno, te su vibracije istih navedene u tablici 13.

Tablica 13. Položaji najznačajnijih apsorpcijskih vrpca ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) oksalatnih skupina u spektru spoja $\{[\text{CrCu}_3(\text{bpy})_3(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_4][\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2o**), $\{[\text{CrCu}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_3(\text{C}_2\text{O}_4)_4][\text{CrCu}(\text{phen})(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**9o**), $\{[\text{Cr}_2\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_7] \cdot 10\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**19o**), $\{[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_{3,5}]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**25o**) i $\{[\text{Cu}_4\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_7] \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**28o**).

Spoj	didentatno-monodentatna/ didentatna oksalatna skupina			bis(didentatna) oksalatna skupina		
	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{CO})$	$\delta(\text{OCO})$	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{CO})$	$\delta(\text{OCO})$
2o	1702 s, 1679 vs, 1634 vs	1389 m, 1252 w	814 m	1664 vs	1293 m	773 m
9o	1703 sh, 1685 vs	1377 m	814 m	1658 vs, 1634 vs	1342 m	803 m
19o	1710 s, 1686 vs	1392 m	814 m	1659 vs, 1640 sh	1331 m	801 m
25o	1702 sh, 1683 vs	1392 m	804 m	1661 vs, 1621 vs	1344 m	787 m
28o	1712 s, 1678 vs	1386 m	777 m	1640 sh	1329 m	800 m

Oznake intenziteta apsorpcijskih vrpca: vs (very strong), vrlo jaka; m (medium), srednja; sh (shoulder), rame; w (weak), slaba.

ν_{as} – vibracija antisimetričnog istezanja

ν_{s} – vibracija simetričnog istezanja

Molekulska i kristalna struktura

Kristalne se strukture spojeva **1o**, **20o**, **23o** i **30o** sastoje od oksalatom premoštenih homodinuklearnih jedinica, $[\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{bpy})]^{2+}$, koje su međusobno povezane oksalatnim skupinama iz građevnog bloka $[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, formirajući na taj način 1D $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}]$ (**1o**, **20o**), odnosno $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}]$ (**23o**, **30o**) lance u obliku ljestvi uzduž kristalografske osi *a* (slika 67a). Tijekom kristalizacije ovih spojeva došlo je do djelomične razgradnje tris(oksalato)metalatnog građevnog bloka, te do otpuštanja oksalatnog liganda iz

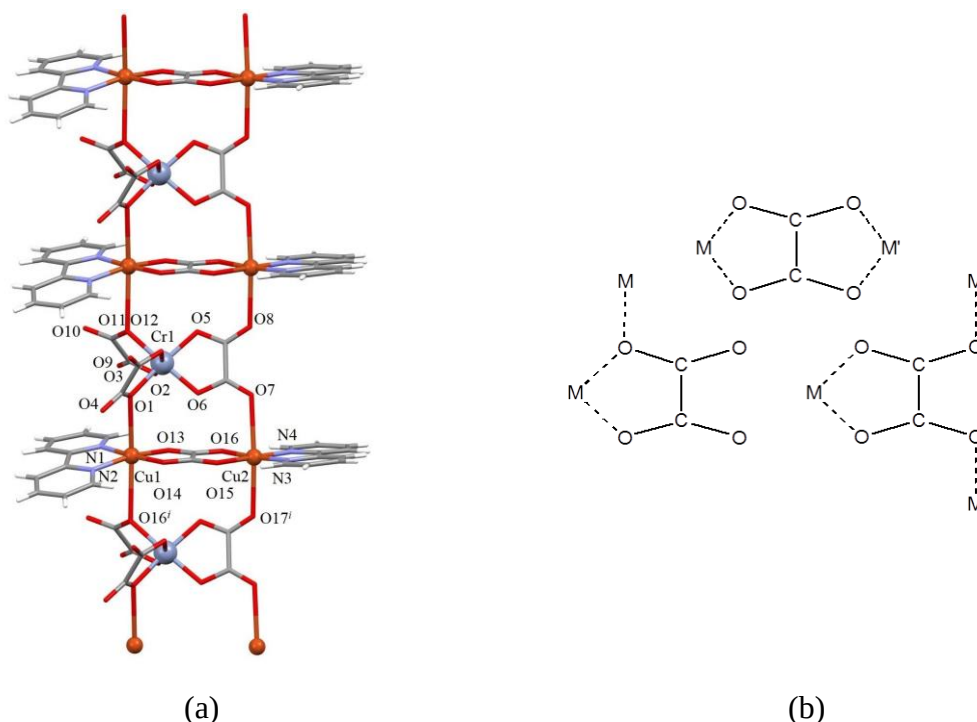
koordinacijske sfere metalnog iona, pri čemu se on posljedično koordinirao na bakrove(II) ione prisutne u reakcijskoj smjesi. Ova pojava nije ranije uočena kod tris(oksalato)kromatnih(III) i feratnih(III) prekursora. Tijekom sinteze navedenih spojeva korišteni su blagi reakcijski uvjeti, kao što su blago kisele pH-vrijednosti otopina i sobna temperatura. Također, kod ovih je spojeva neobično i to što su se jednostavni protuioni iz prekursora, K^+ i NH_4^+ , pojavili kao templatirajući kationi u strukturi, iako oni obično samo potpomažu otapanje tris(oksalato)metalatnih(III) soli, tj. radije zaostaju u otopini nego što se ugrađuju u strukture kao templati.

Bakrovi(II) atomi iz asimetrične jedinice kompleksnog kationa $[Cu_2(bpy)_2(\mu-C_2O_4)]^{2+}$ imaju geometriju izduženog oktaedra kod sva četiri spoja, a uključuju dva dušikova atoma iz molekule bpiridina (srednja vrijednost $Cu-N = 1,9782 \text{ \AA}$) i dva atoma kisika iz premošćujuće bis(didentatne) oksalatne skupine u ekvatorijalnoj ravnini (srednja vrijednost $Cu1-O = 1,976 \text{ \AA}$), zajedno s kisikovim atomima oksalatnih skupina građevnog bloka kroma(III), odnosno željeza(III) u apikalnim položajima [srednje vrijednosti svih spojeva: $Cu1-O1 = 2,721 \text{ \AA}$; $Cu1-O16^i = 2,619 \text{ \AA}$; $Cu2-O7 = 2,475 \text{ \AA}$ i $Cu2-O17^i = 2,614 \text{ \AA}$; simetrijski operator: (i) $1 + x, y, z$], tvoreći tako $\mu-1,1,2$ i $\mu_3-1,2,3,4$ koordinacijski način premošćivanja oksalatne skupine (slika 67b).²¹ Ove su srednje udaljenosti $Cu-O$ u aksijalnim položajima značajno duže u odnosu na prosječne $Cu-O$ veze ($1,98 \text{ \AA}$), međutim značajno su kraće od sume van der Waalsovog radijusa ($2,92 \text{ \AA}$).¹²⁰

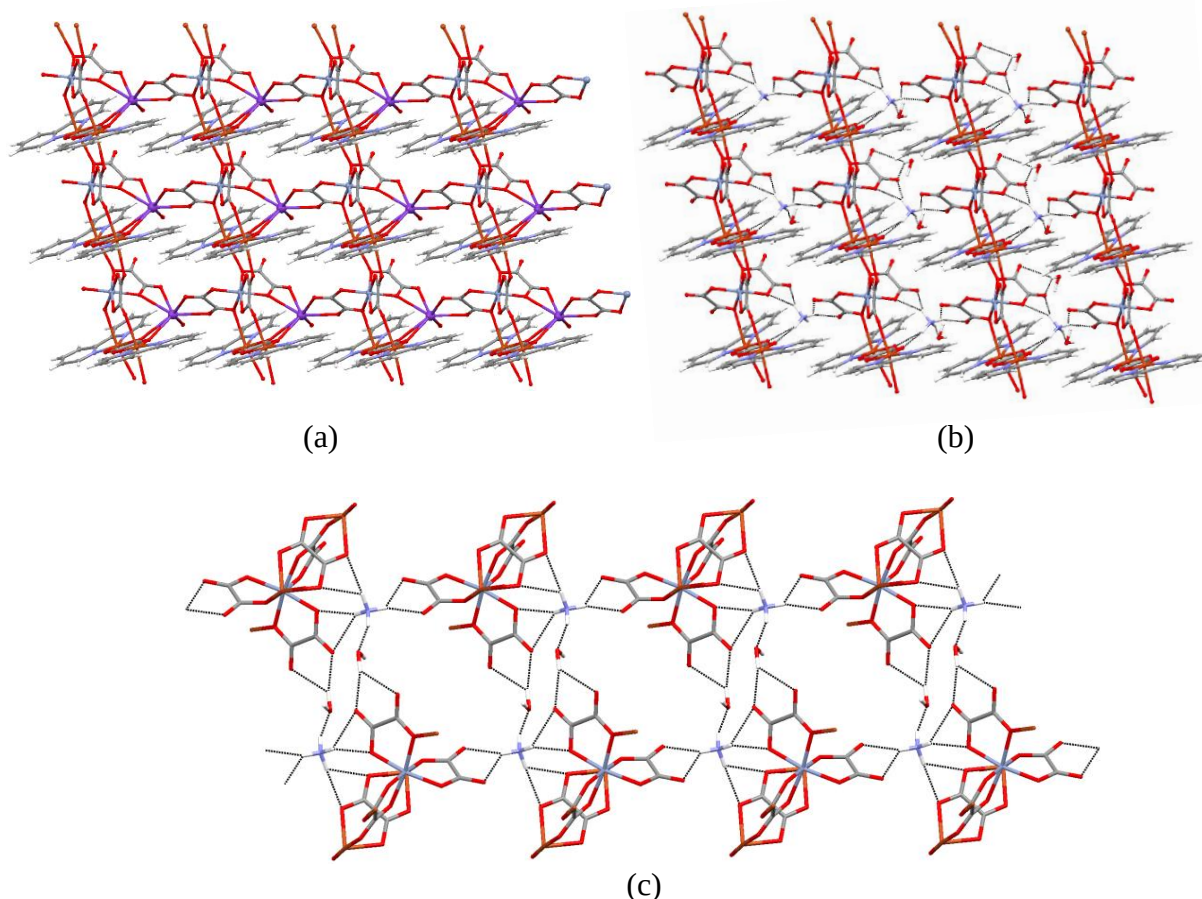
Udaljenosti $Cu1 \cdots Cu2$ duž oksalatnog mosta za sva četiri spoja iznose $5,1392(14) \text{ \AA}$ (**1o**), $5,1350(6) \text{ \AA}$ (**2o**), $5,140(2) \text{ \AA}$ (**23o**) te $5,140(2) \text{ \AA}$ (**30o**); intramolekulske udaljenosti $Cr1 \cdots Cu1$ preko kisikovog atoma μ -oksalatne skupine su $4,733(5) \text{ \AA}$ (**1o**) i $4,2242(6) \text{ \AA}$ (**2o**); $Fe1 \cdots Cu1$ $4,698(3) \text{ \AA}$ (**23o**) i $4,251(3) \text{ \AA}$ (**30o**), dok su udaljenosti $Cr1 \cdots Cu2$ $5,399(2) \text{ \AA}$ (**1o**) i $5,4098(6) \text{ \AA}$ (**2o**); $Fe1 \cdots Cu2$ $5,449(9) \text{ \AA}$ (**23o**) i $5,443(3) \text{ \AA}$ (**30o**), kroz dio μ_3 -oksalatnog liganda. Kromovi(III), odnosno željezovi(III) ioni iz građevnog bloka imaju oktaedarsku geometriju koju čini šest atoma kisika iz triju didentatnih oksalatnih skupina. Vrijednosti $Cr-O$ i $Fe-O$ duljina veza su u skladu s literaturnim podacima.⁹

Do sada je u literaturi poznato svega nekoliko heterometalnih di- i trinuklearnih spojeva koji su dobiveni korištenjem građevnog bloka $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$, te svega dva heterodimetalna spoja u kojima su lanci nastali korištenjem građevnog bloka, a u kojima su oksalatne skupine koordinirane didentatno, ali i monodentatno.⁹

U spojevima **1o** i **23o** su lanci u obliku ljestvi povezani duž osi *b* preko K^+ iona, kako je prikazano na slici 68a (koordinacijska sfera oko kalijevog atoma uključuje sedam kisikovih atoma, i to šest iz triju različitih oksalatnih skupina i jedan iz molekule kristalne vode), odnosno preko vodikovih veza između oksalatnih skupina i kationa NH_4^+ u spojevima **20o** i **30o** (slika 68b), stvarajući tako 2D strukturno uređenje. Nadalje, dodatne vodikove veze s molekulama vode u smjeru osi *c* sve ove strukture podižu na 3D supramolekulska razinu (slika 68c).



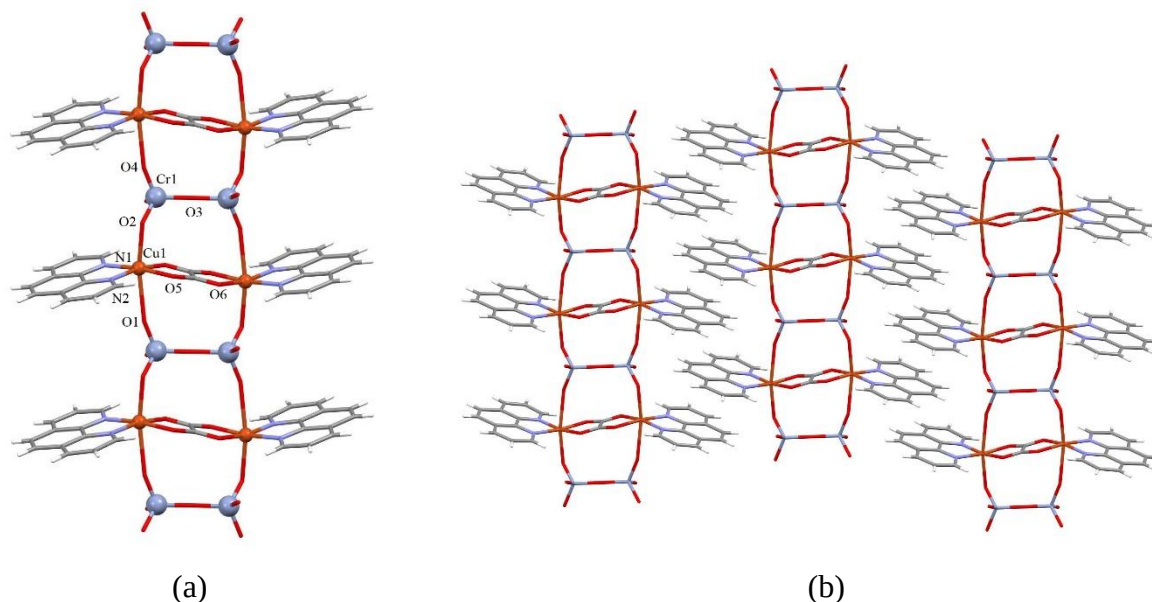
Slika 67. (a) Prikaz 1D lanaca u obliku ljestvi načinjen od $[Cu_2Cr(bpy)_2(C_2O_4)_4]^-$ jedinica spoja $\{(NH_4)[Cu_2Cr(bpy)_2(C_2O_4)_4] \cdot H_2O\}_n$ (**20o**) u smjeru osi *a* s označenom asimetričnom jedinicom; (b) prikaz tri različita načina premošćivanja oksalatne skupine u spojevima $\{K[Cu_2Cr(bpy)_2(C_2O_4)_4] \cdot H_2O\}_n$ (**1o**), $\{(NH_4)[Cu_2Cr(bpy)_2(C_2O_4)_4] \cdot H_2O\}_n$ (**20o**), $\{K[Cu_2Fe(bpy)_2(C_2O_4)_4] \cdot H_2O\}_n$ (**23o**) i $\{(NH_4)[Cu_2Fe(bpy)_2(C_2O_4)_4] \cdot H_2O\}_n$ (**30o**): bis(didentatni) $[\mu-1,2,3,4]$, didentatno-mondentatni $[\mu-1,1,2]$ i didentatno-bis(monodentatni) $[\mu_3-1,2,3,4]$.



Slika 68. Prikaz 1D lanaca u smjeru osi *b* povezanih preko: (a) K⁺ iona (ljubičasto) u spoju {K[Cu₂Cr(bpy)₂(C₂O₄)₄·H₂O]}_n (**1o**), (b) vodikovih veza (isprekidane crte) u spoju {(NH₄)[Cu₂Cr(bpy)₂(C₂O₄)₄·H₂O]}_n (**20o**), te (c) prikaz motiva vodikovih veza duž osi *b* u spoju **20o** (molekule bipiridina su izostavljene radi jasnijeg prikaza).

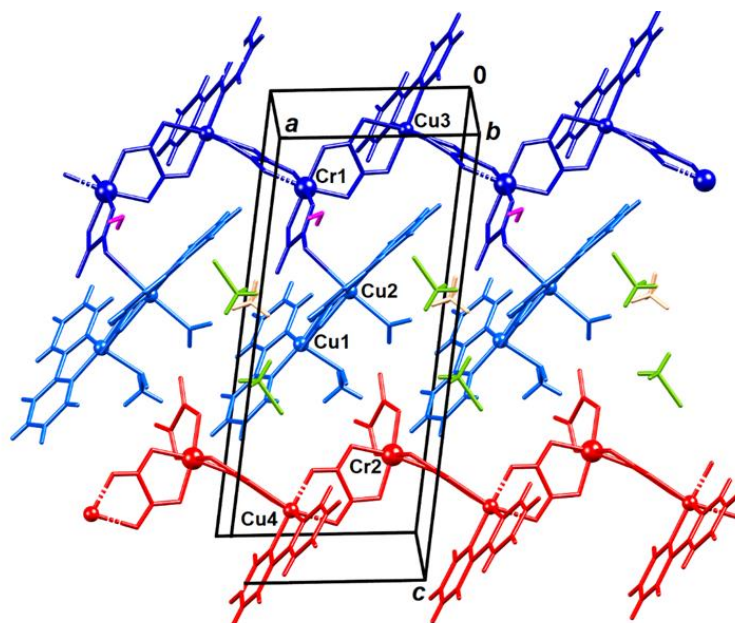
Kada se umjesto bipiridina u reakciji (dobivanja spoja **1o**) koristi fenantrolin, te uz dodatak K₂Cr₂O₇, nastaju žuti kristali spoja [Cu₂(phen)₂(C₂O₄)(Cr₂O₇)]_n (**3o**), tj. 1D [Cr^{VI}Cu^{II}] lanci u obliku ljestvi, u kojem su ioni bakra(II) susjednih kationskih jedinica [Cu(phen)(μ-C₂O₄)Cu(phen)]²⁺ premošteni atomima kisika iz Cr₂O₇²⁻ aniona duž *a* osi (slika 69a). Jednako kao i kod spojeva **1o**, **20o**, **23o** i **30o**, neke su se oksalatne skupine otpustile iz početnog građevnog bloka kroma(III), i tako omogućile nastanak kationskog dijela spoja. Ovaj spoj je prvi primjer u kojem dikromatni dianion premošćuje na μ₄-tetra(monodentatni) način; naime, Cr₂O₇²⁻ premošćuje četiri atoma Cu²⁺ dviju susjednih [Cu₂(phen)₂(μ-C₂O₄)]²⁺ jedinica pomoću četiri terminalna kisika stvarajući tako strukturu lanca koja je slična ljestvama (slika 69a). Atom je bakra(II), uz kisikove atome iz dikromata u apikalnom položaju (srednja vrijednost Cu1–O = 2,4075 Å), koordiniran dvama atomima dušika molekule fenantrolina (srednja vrijednost Cu1–N = 1,994 Å) i dvama kisikovim atomima iz premošćujuće bis(didentatne) oksalatne skupine (srednja vrijednost Cu1–O = 1,980 Å).

Udaljenost metalnih centara $\text{Cu1}\cdots\text{Cu1}^i$ [simetrijski operator: $(i) -x, -y, 1 - z$] preko oksalatne skupine iznosi 5,1315(14) Å. Aromatski sustavi susjednih $[(\text{Cr}_2\text{O}_7)\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{phen})_2]$ lanaca su povezani π -interakcijama duž osi a (slika 69b).

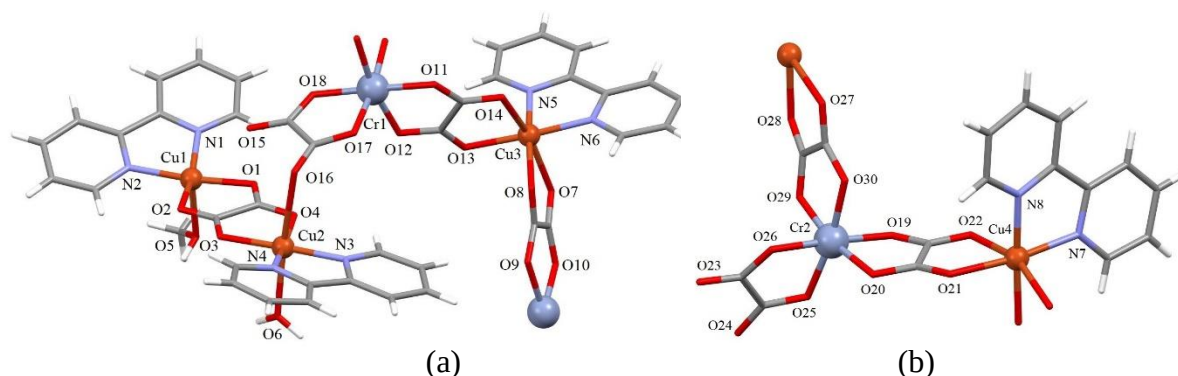


Slika 69. (a) Prikaz 1D lanca u obliku ljestvi, (b) prikaz π -interakcija aromatskih sustava fenantrolina susjednih lanaca u kristalnoj strukturi spoja $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{Cr}_2\text{O}_7)]_n$ (**3o**) u smjeru osi a

Kristalna se struktura spoja $\{[\text{CrCu}_3(\text{bpy})_3(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_4][\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2o**) sastoji od međusobno paralelnih 1D cik-cak kationskih i anionskih lanaca. Anionski lanac, $[\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{n-}$ (**Cr2–Cu4**), u smjeru $[100]$ sadrži ponavljajuće $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ i $[\text{Cu}(\text{bpy})]^{2+}$ jedinice koje su međusobno premoštene oksalatnom skupinom (slika 70). Drugi lanac (**Cr1–Cu3**), koji je vrlo sličan onom anionskom, ima dodatno koordiniranu homodinuklearnu jedinicu, $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{bpy})(\text{CH}_3\text{OH})]^{2+}$, kao privjesak, preko terminalnog oksalatnog kisika (slika 70). Uz navedeno, asimetrična jedinica (slika 71) sadrži nekoordiniranu molekulu diklormetana, vode i metanola.



Slika 70. (a) Kristalna struktura spoja $\{[\text{CrCu}_3(\text{bpy})_3(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_4][\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2o**). Simetrijski nezavisne molekule prikazane su različitim bojama: lanac **Cr1–Cu3** tamnoplavom s pripadajućim svjetloplavim **Cu1–Cu2** dimerom, lanac **Cr2–Cu4** crvenom, nekoordinirana molekula vode ružičastom, metanol zelenom i acetonitril narančastom.



Slika 71. Asimetrična jedinica spoja $\{[\text{CrCu}_3(\text{bpy})_3(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_4][\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2o**): (a) kation i (b) anion.

Atom Cu1 iz homodinuklearne privjesne jedinice kationskog lanca, $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{bpy})(\text{CH}_3\text{OH})]^{2+}$, posjeduje geometriju deformirane kvadratne piramide, koja uključuje dva atoma dušika iz molekule bipiridina (srednja vrijednost $\text{Cu1-N} = 1,9755 \text{ \AA}$) i dva atoma kisika iz premošćujuće bis(didentatne) oksalatne skupine u ekvatorijalnoj ravnini (srednja vrijednost $\text{Cu1-O} = 1,984 \text{ \AA}$), zajedno s atomom kisika koordinirane molekule metanola u apikalnom položaju [$\text{Cu1-O5} = 2,2084(19) \text{ \AA}$]. Geometriju izduženog oktaedra oko atoma Cu2 čine dva atoma dušika iz molekule bipiridina (srednja vrijednost $\text{Cu2-N} =$

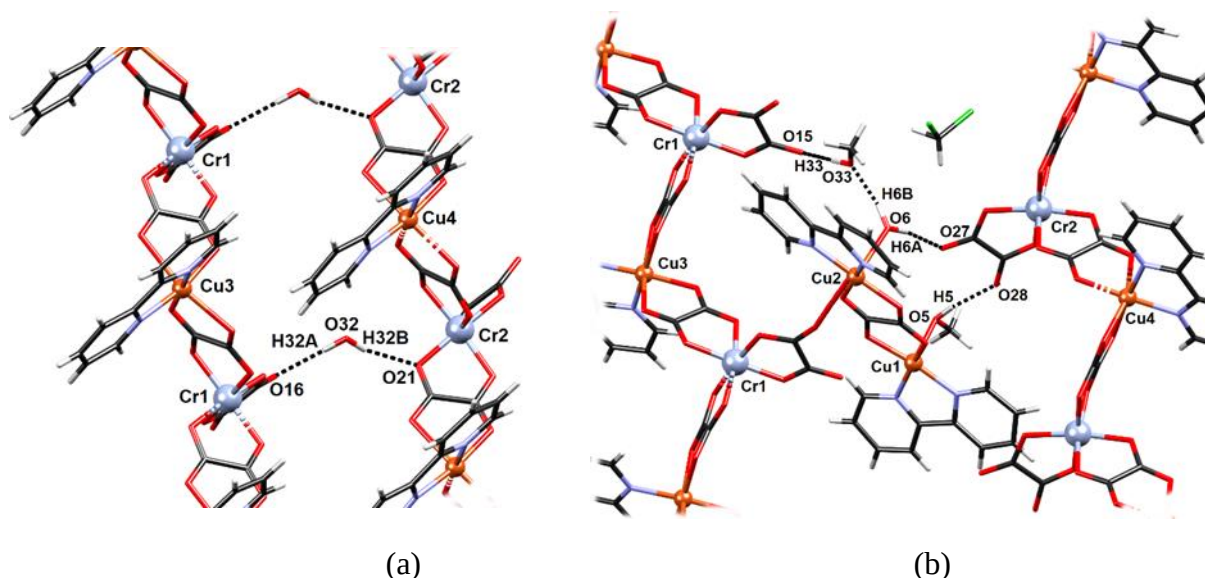
1,9705 Å) i dva atoma kisika iz premošćujuće bis(didentatne) oksalatne skupine u ekvatorijalnoj ravnini (srednja vrijednost Cu2–O = 1,984 Å); apikalne položaje upotpunjavaju atomi kisika iz koordinirane molekule vode [Cu2–O6 = 2,2843(19) Å], odnosno kisik iz oksalatne skupine koja je koordinirana na krom [Cu2–O16 = 2,712(2) Å] (slika 71). Atom Cu3 također ima geometriju izduženog oktaedra gdje se u ekvatorijalnoj ravnini nalaze dva dušikova atoma iz molekule bpiridina (srednja vrijednost Cu3–N = 1,9935 Å) i dva atoma kisika iz dviju različitih oksalatnih skupina (srednja vrijednost Cu3–O = 2,0175 Å), a apikalne položaje zauzimaju druga dva kisika iz različitih oksalatnih skupina (srednja vrijednost Cu3–O = 2,306 Å). Oktaedarsku geometriju oko Cr1 u kationskom lancu čini šest atoma kisika triju oksalatnih skupina (srednja vrijednost Cr1–O = 1,9773 Å).

Bakrovi(II) i kromovi(III) atomi u anionskom lancu, [Cu(bpy)(μ-C₂O₄)Cr(C₂O₄)₂]_nⁿ⁻, imaju oktaedarsku koordinaciju: svaki je Cr³⁺ koordiniran s tri oksalata, od kojih dva imaju bis(didentatni) način premošćivanja, a jedan didentatni, dok su atomi Cu²⁺ koordinirani s četiri atoma kisika iz dvaju oksalatnih mostova i dva atoma dušika iz bpiridina. Geometriju izduženog oktaedra oko atoma Cu4 čine dva dušika iz molekule bpiridina (srednja vrijednost Cu4–N = 1,9895 Å) i dva atoma kisika iz dviju različitih oksalatnih skupina (srednja vrijednost Cu4–O = 2,004 Å), dok apikalne položaje zauzimaju dva kisika iz dviju različitih oksalatnih skupina (srednja vrijednost Cu4–O = 2,3345 Å); oktaedarsku geometriju oko atoma Cr2 čini šest atoma kisika iz triju oksalatnih skupina (srednja vrijednost Cr2–O = 1,9755 Å).

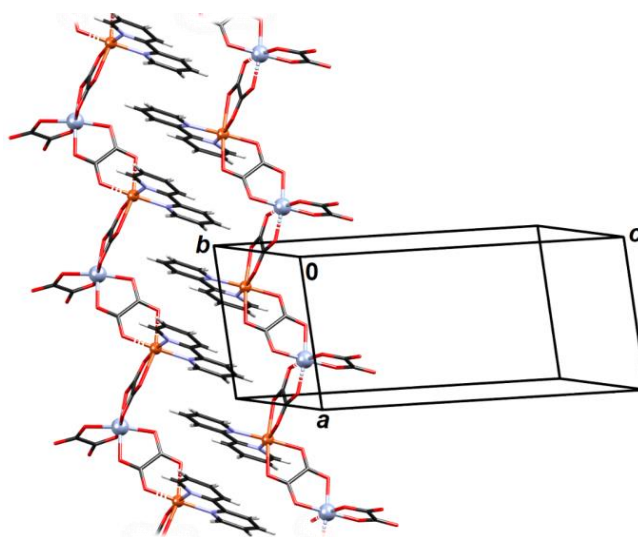
Udaljenosti između metalnih centara Cu1 i Cu2 iznose 5,1504(5) Å, Cr1 i Cu2 5,5428(6) Å, Cr1 i Cu3 5,3236(5) Å te između Cr2 i Cu4 5,3552(5) Å. Literaturno poznati heterometalni 1D koordinacijski polimer {[Co^{II}(terpy)₂][Mn^{II}(H₂O)ClCr^{III}(C₂O₄)₃]·H₂O·0,5CH₃OH}_n, koji se sastoji od anionskog lanca u kojemu su manganovi(II) i kromovi(III) metalni centri međusobno udaljeni prosječno 5,491 Å, sprežu se na feromagnetski način.¹⁹ Spoj **2o** je prvi strukturno okarakteriziran 1D spoj u kojemu su bakrovi(II) i kromovi(III) atomi bis(didentatno) premošteni oksalatnom skupinom; u bazi CSD pronađeno je nekoliko dinuklearnih, trinuklearnih i tetranuklearnih oksalatnih spojeva s ovim metalima, od kojih je samo jedan dobiven korištenjem građevnih blokova.⁹

Dva su polimerna lanca povezana vodikovim vezama: nekoordinirana molekula vode O32 se ponaša kao donor protona dvama oksalatnim kisicima (O16 i O21) iz dvaju susjednih simetrijski neekvivalentnih lanaca (slika 72a). Koordinirana se molekula vode ponaša kao

donor protona prema jednom oksalatnom kisiku (O27 u **Cr2–Cu4** lancu) i prema nekoordiniranom metanolu, koji se zauzvrat ponaša kao donor protona prema O15 u lancu **Cr1–Cu3** (slika 72b). Aromatski se sustavi bipiridina iz susjednih simetrijskih neekvivalentnih lanaca slažu π -interakcijama u obliku patentnog zatvarača, tvoreći slojeve paralelne ravnini (011) (slika 73).

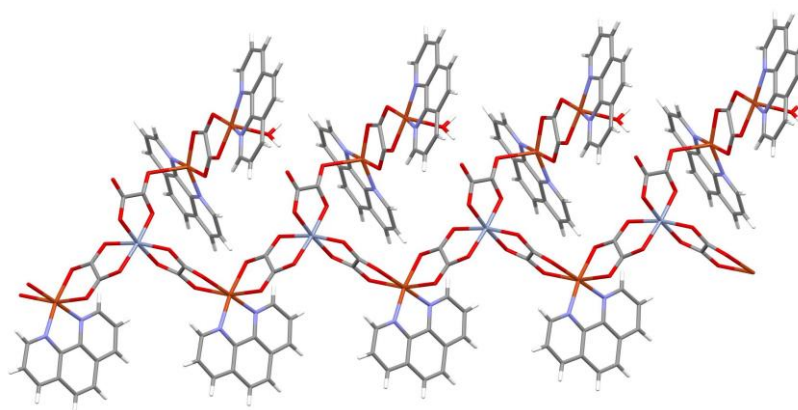


Slika 72. Prikaz vodikovih veze (isprekidane crte) u spoju $\{[\text{CrCu}_3(\text{bpy})_3(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_4][\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2o**): (a) dimerne jedinice **Cu1–Cu2** i nekoordinirane molekule metanola povezuju dva polimerna lanca i (b) nekoordinirane molekule vode povezuju lance **Cr1–Cu3** i **Cr2–Cu4**

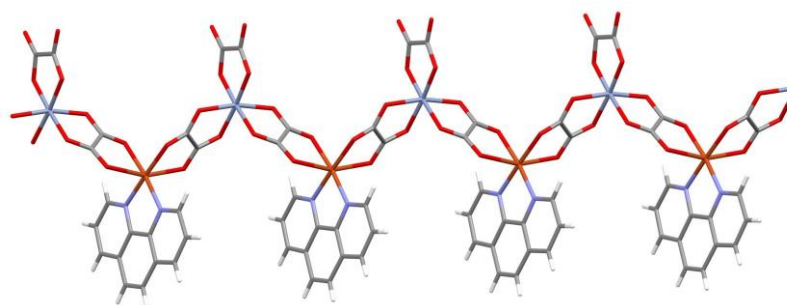


Slika 73. Prikaz slaganja aromatskih sustava bipiridina susjednih anionskih lanaca spoja $\{[\text{CrCu}_3(\text{bpy})_3(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_4][\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2o**) u obliku patentnog zatvarača. Lanac **Cr1–Cu3** je desno, a **Cr2–Cu4** lijevo.

Kristalna se struktura spoja $\{[\text{CrCu}_3(\text{phen})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_4][\text{Cu}(\text{phen})\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**9o**) sastoji od međusobno paralelnih 1D cik-cak kationskih i anionskih lanaca u smjeru osi *a* (slika 74). Anionski lanac, $[\text{Cu}(\text{phen})\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{n-}$, sadrži ponavljajuće $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ i $[\text{Cu}(\text{phen})]^{2+}$ jedinice koje su međusobno premoštene oksalatnom skupinom. Kationski lanac dodatno uključuje i homodinuklearnu jedinicu, $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{phen})(\text{CH}_3\text{OH})]^{2+}$, koordiniranu kao privjesnu skupinu na terminalni oksalatni kisik. Asimetrična jedinica kationskog lanca je prikazana na slici 75a, a anionskog dijela lanca na slici 75b. Ova struktura jako podsjeća na već opisani spoj $\{[\text{CrCu}_3(\text{bpy})_3(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_4][\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2o**), gdje također postoje dva međusobno slična kationska i anionska lanca; na bakrove(II) ione koordinirane su molekule bipiridina, a homodinuklearna jedinka kationskog lanca sadrži koordiniranu molekulu metanola, a umjesto kristalnih molekula acetonitrila, postoje diklormetan i metanol.

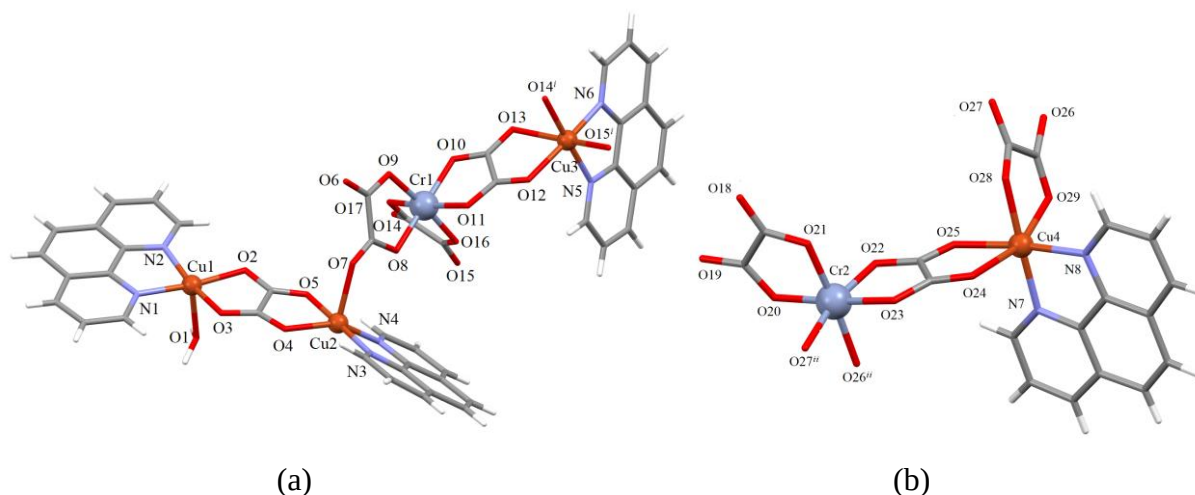


(a)



(b)

Slika 74. Kristalna struktura spoja $\{[\text{CrCu}_3(\text{phen})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_4][\text{Cu}(\text{phen})\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**9o**):
(a) kationski i (b) anionski lanac



(a)

(b)

Slika 75. Asimetrična jedinica spoja

$\{[\text{CrCu}_3(\text{phen})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_4][\text{Cu}(\text{phen})\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**90**): (a) kationski lanac [simetrijski operator (i): $1 + x, y, z$] i (b) anionski lanac [simetrijski operator (ii): $-1 + x, y, z$].

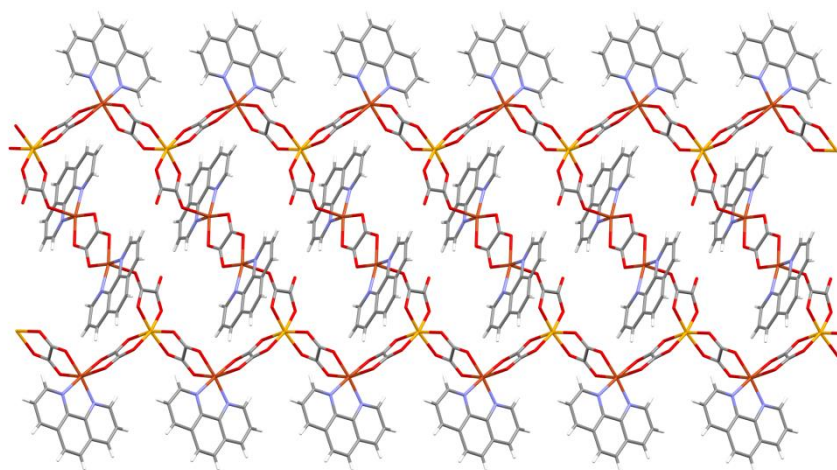
Bakrovi(II) i kromovi(III) atomi u anionskom lancu, $[\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_n^{n-}$, imaju oktaedarsku koordinaciju: svaki je Cr^{3+} koordiniran s tri oksalata, od kojih dva imaju bis(didentatni) način premošćivanja, a jedan didentatni, dok su atomi Cu^{2+} koordinirani s četiri atoma kisika iz dvaju oksalatnih mostova i dva dušikova atoma iz fenantrolina. Atom Cu1 iz homodinuklearne privjesne jedinice kationskog lanca, $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{phen})]^{2+}$, posjeduje geometriju deformirane kvadratne piramide, koja uključuje dva atoma dušika iz molekule fenantrolina (srednja vrijednost $\text{Cu1-N} = 1,9885 \text{ \AA}$) i dva atoma kisika iz premošćujuće bis(didentatne) oksalatne skupine u ekvatorijalnoj ravnini (srednja vrijednost $\text{Cu1-O} = 1,9835 \text{ \AA}$), zajedno s kisikovim atomom koordinirane molekule vode u apikalnom položaju [$\text{Cu1-O5} = 2,1938(18) \text{ \AA}$]. Geometriju kvadratne piramide oko atoma Cu2 čine dva atoma dušika iz molekule fenantrolina (srednja vrijednost $\text{Cu2-N} = 1,9875 \text{ \AA}$) i dva atoma kisika iz premošćujuće bis(didentatne) oksalatne skupine u ekvatorijalnoj ravnini (srednja vrijednost $\text{Cu2-O} = 1,9915 \text{ \AA}$), dok se u apikalnom položaju nalazi kisik iz oksalatne skupine koja je koordinirana na krom [$\text{Cu1-O7} = 2,2174(17) \text{ \AA}$]. Izduženu oktaedarsku koordinacijsku sferu bakra Cu3 čine četiri kisikova i dva dušikova atoma: dva atoma dušika iz molekule fenantrolina (srednja vrijednost $\text{Cu3-N} = 2,001 \text{ \AA}$) i dva atoma kisika iz dviju različitih oksalatnih skupina (srednja vrijednost $\text{Cu3-O} = 2,027 \text{ \AA}$) čine ekvatorijalnu ravninu, dok se u apikalnim položajima nalaze druga dva kisika iz različitih premošćujućih oksalatnih skupina (srednja vrijednost $\text{Cu3-O} = 2,281 \text{ \AA}$). Oktaedarsku geometriju oko Cr1 u kationskom lancu čini šest atoma kisika iz triju različitih oksalatnih skupina {srednja

vrijednost veze Cr1–O [bis(didentatna) oksalatna skupina] iznosi 1,9743 Å odnosno 1,9615 Å (didentatno-monodentatna oksalatna skupina)}.

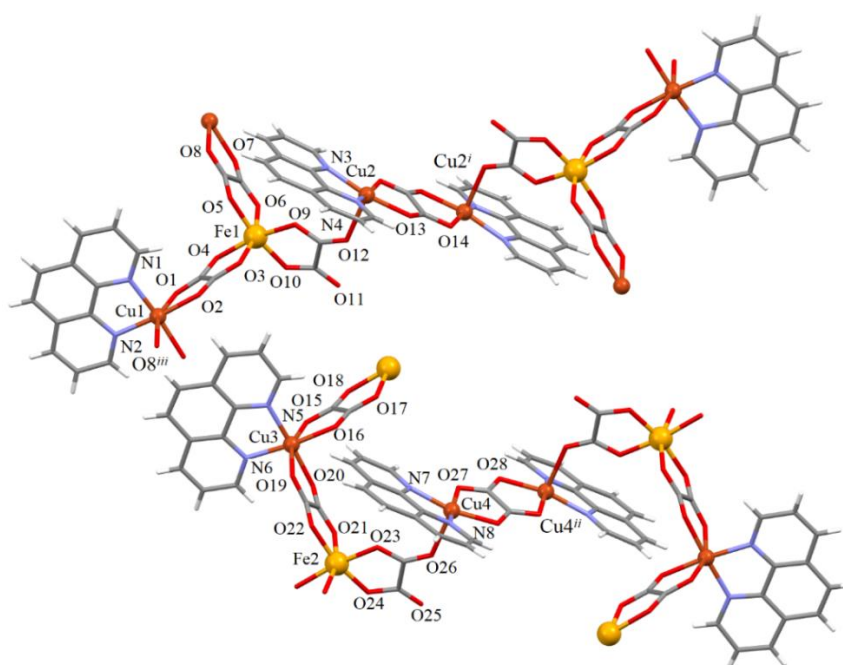
Slično kationskom lancu, geometriju izduženog oktaedra oko atoma Cu4 anionskog lanca čine dva atoma dušika iz molekule fenantrolina (srednja vrijednost Cu4–N = 2,001 Å) i dva atoma kisika iz dviju različitih oksalatnih skupina (srednja vrijednost Cu4–O = 2,007 Å) u ekvatorijalnoj ravnini, dok apikalne položaje zauzimaju druga dva kisika iz dviju različitih oksalatnih skupina (srednja vrijednost Cu4–O = 2,3035 Å); oktaedarsku geometriju oko atoma Cr2 čini šest atoma kisika iz triju oksalatnih skupina [srednja vrijednost Cr2–O = 1,9935 Å za bis(didentatne) oksalatne skupine te Cr2–O = 1,941 Å za didentatnu oksalatnu skupinu]. Udaljenosti između metalnih centara iznose 5,1486(4) Å (Cu1⋯Cu2), 5,1596(5) Å (Cr1⋯Cu2), 5,3406(5) Å (Cr1⋯Cu3), te 5,3755(5) Å (Cr2⋯Cu4). Sve se navedene udaljenosti i duljine veza mogu usporediti s onima u već opisanom spoju $\{[\text{CrCu}_3(\text{bpy})_3(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_4][\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2o**), te je jedan od rijetkih strukturno okarakteriziranih 1D koordinacijskih polimera u kojemu su bakrovi(II) i kromovi(III) atomi bis(didentatno) premošteni oksalatnom skupinom.

Vodikove veze i π -interakcije dodatno stabiliziraju kristalnu strukturu spoja **9o** slično kako je već opisano i prikazano za spoj $\{[\text{CrCu}_3(\text{bpy})_3(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_4][\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2o**) (slika 72).

Kada se u sintezi koristi željezov(III) prekursor, nastaje sličan spoj, $\{[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_{3,5}]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**25o**), čija se struktura sastoji od paralelnih heterometalnih 1D cik-cak lanaca $[\text{Cu}(\text{phen})(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_2\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)]_n^{n-}$ u smjeru osi *a*, koji su preko atoma kisika terminalnih oksalatnih skupina međusobno premošteni homodinuklearnim jedinkama, $[\text{Cu}(\text{phen})(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{phen})]^{2+}$ (slika 76). Paralelni se lanci ranije opisanih spojeva **2o** (s bipiridinom) i **9o** (s fenantrolinom) koji sadrže krom nisu uspjeli ovako premostiti. Zanimljivo, asimetričnu jedinicu ovog spoja čine dvije specije $[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_{3,5}]$ dvaju lanca (slika 77). Na polovicama oksalatnih mostova kationskih jedinki $[\text{Cu}(\text{phen})(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{phen})]^{2+}$ nalaze se kristalografski centri inverzije [simetrijski operator (i): $2 - x, 1 - y, -z$; simetrijski operator (ii): $-x, 1 - y, -z$].



Slika 76. Prikaz 1D lanca u obliku ljestvi u smjeru osi *a* spoja $\{[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_{3,5}]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**25o**).

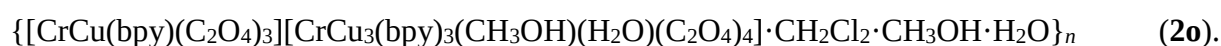


Slika 77. Asimetrična jedinica spoja $\{[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_{3,5}]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**25o**).

Geometriju izduženog oktaedra oko atoma Cu1 čine dva dušika iz molekule fenantrolina (srednja vrijednost $\text{Cu1-N} = 1,9995 \text{ \AA}$) i dva atoma kisika iz dviju različitih premošćujućih oksalatnih skupina (srednja vrijednost $\text{Cu1-O} = 2,006 \text{ \AA}$) u ekvatorijalnoj ravnini, dok apikalne položaje zauzimaju druga dva atoma kisika iz različitih oksalatnih skupina [$\text{Cu1-O1} = 2,306(7) \text{ \AA}$, $\text{Cu1-O8}^{iii} = 2,345(7) \text{ \AA}$; simetrijski operator (*iii*): $1 + x, y, z$]. Kvadratno-piramidalnu koordinacijsku sferu atoma Cu2 iz homodinuklearne jedinice čine dva atoma dušika iz molekule fenantrolina (srednja vrijednost $\text{Cu2-N} = 1,9535 \text{ \AA}$) i dva atoma kisika iz

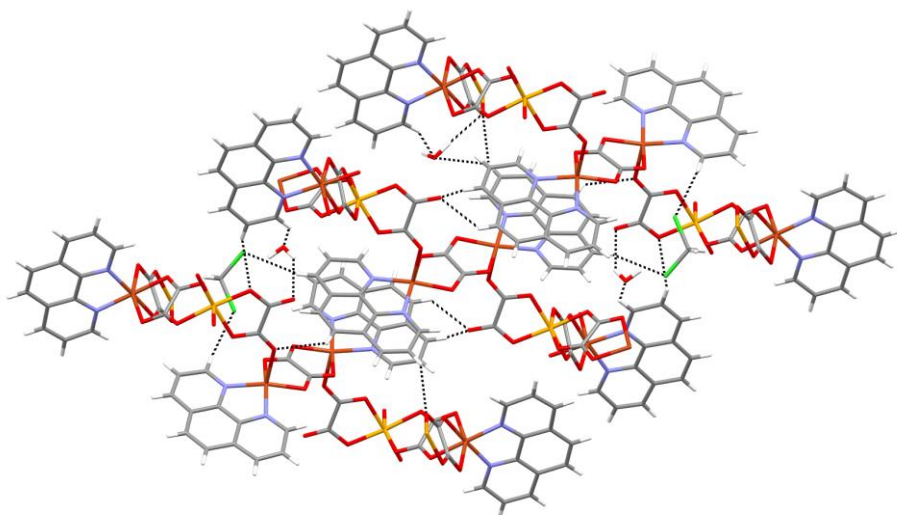
premošćujuće oksalatne skupine (srednja vrijednost Cu2–O = 1,970 Å), dok se u apikalnom položaju nalazi terminalni atom kisika oksalatne skupine koordinirane na ion željeza(III) [Cu2–O12 2,226(6) Å], premošćujući navedene metalne centre na didentatno-monodentatni način. Oktaedarsku geometriju atoma željeza Fe1 čini šest atoma kisika iz triju oksalatnih skupina, od čega su dvije bis(didentatne) (srednja vrijednost Fe1–O = 2,0263 Å), a jedna didentatno-monodentatna (srednja vrijednost Fe1–O = 1,9785 Å). Atom Cu3 također posjeduje geometriju izduženog oktaedra sličnu onoj atoma Cu1; u ekvatorijalnoj se ravnini nalaze dva atoma dušika iz molekule fenantrolina (srednja vrijednost Cu3–N = 2,005 Å) i dva atoma kisika iz dviju različitih premošćujućih oksalatnih skupina (srednja vrijednost Cu3–O = 2,006 Å), dok apikalne položaje upotpunjavaju dva atoma kisika iz različitih oksalatnih skupina [Cu3–O15 = 2,341(2) Å, Cu3–O19 = 2,332(2) Å]. Geometriju kvadratne piramide atoma Cu4 čine dva atoma dušika iz molekule fenantrolina (srednja vrijednost Cu4–N = 1,994 Å) i dva atoma kisika iz premošćujuće oksalatne skupine (srednja vrijednost Cu4–O = 1,9715 Å), dok se u apikalnom položaju nalazi atom kisika iz didentatno-monodentatne oksalatne skupine [Cu4–O26 = 2,234(6) Å] (slika 78). Oktaedarsku geometriju atoma željeza Fe2 čini šest atoma kisika iz triju oksalatnih skupina, i to iz dviju bis(didentatnih) (srednja vrijednost Fe2–O = 2,0363 Å) te iz didentatno-monodentatne skupine (srednja vrijednost Fe2–O = 1,9725 Å).

Udaljenosti između metalnih centara iznose 5,4282(17) Å (Cu1⋯Fe1), 5,3831(16) Å (Fe1⋯Cu2), 5,1432(12) Å (Cu2⋯Cu2ⁱ), zatim 5,4640(19) Å (Cu3⋯Fe2), 5,5240(16) Å (Fe2⋯Cu4) te 5,1776(12) Å (Cu4⋯Cu4ⁱⁱ). Sve su ove udaljenosti usporedive s odgovarajućima spoja

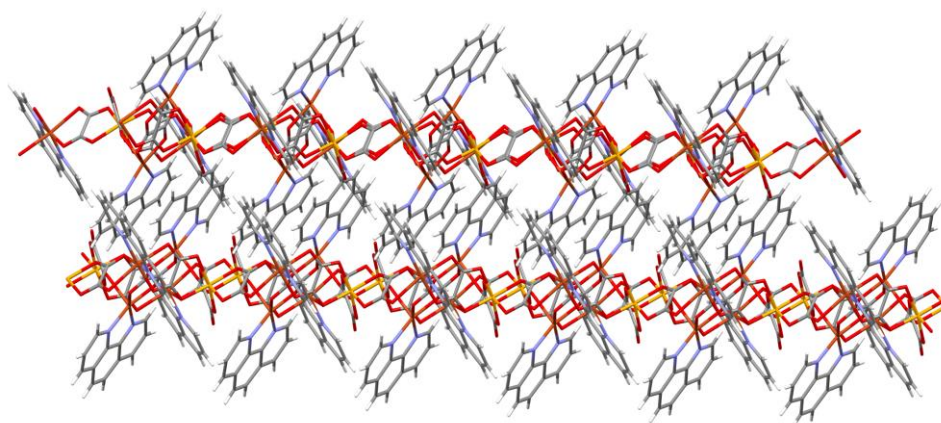


Jedini do sada poznati spoj koji sadrži ione bakra(II) i željeza(II/III) premoštene oksalatnom skupinom je $\{[(\text{bpyph})\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ [bpyph = 1,4-bis(4'-piridil-1'-piridinio)ftalazin];¹²¹ udaljenost metalnih centara preko oksalatnog mosta je oko 5,515 Å, a magnetska interakcija je antiferomagnetska. Budući da je u spoju **25o** prisutno željezo(III), magnetska bi se svojstva trebala uspoređivati s onima spoja **2o**.

Vodikove veze i π -interakcije dodatno stabiliziraju kristalnu strukturu spoja **25o** stvarajući tako 3D supramolekulsko uređenje. 1D lanci su međusobno povezani vodikovim vezama preko molekula kristalne vode i diklormetana u ravnini *bc* (slika 78). Na slici 79 prikazane su π -interakcije piridinskih prstenova fenantrolina između dvaju susjednih lanaca u ravnini *bc*.

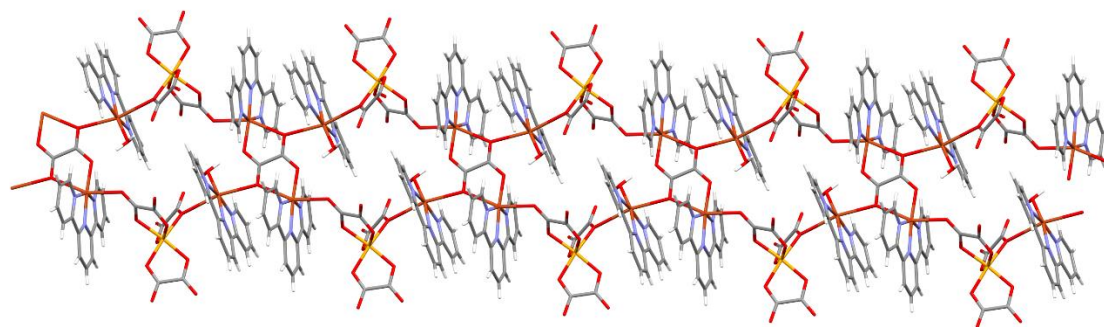


Slika 78. Prikaz vodikovih veza (isprekidane crte) u ravnini *bc* između lanaca spoja $\{[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_{3,5}]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**25o**) preko molekula kristalne vode i diklormetana.



Slika 79. Prikaz π -interakcija piridinskih prstenova fenantrolina između dvaju susjednih lanaca u ravnini *bc* spoja $\{[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_{3,5}]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**25o**).

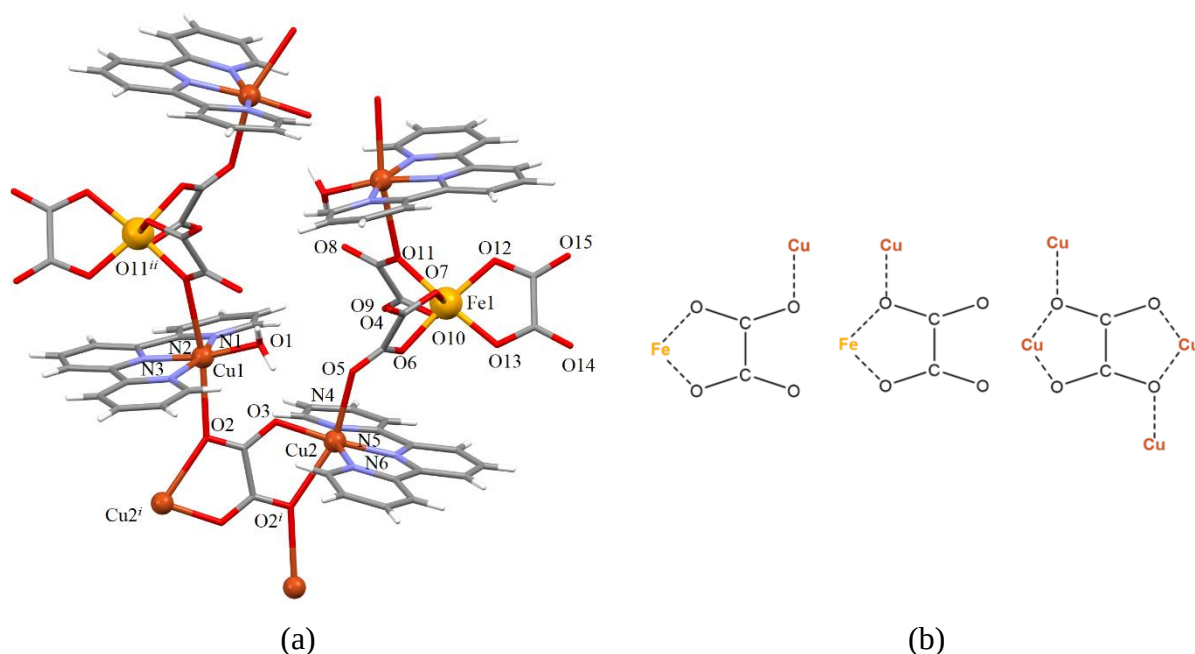
Spojevi $\{[\text{Cr}_2\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_7] \cdot 10\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**19o**) i $\{[\text{Cu}_4\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_7] \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**28o**) sadrže tridentatni *N*-donorski ligand terpiridin koordiniran na bakrove metalne centre i strukturno su vrlo zanimljivi i slični, međutim nisu izostrukturalni (tablice D10 i D15). Na slici 80 je prikazan 1D motiv lanca u obliku ljestvi spoja **28o**.



Slika 80. Prikaz 1D motiva lanca u obliku ljestvi spoja
 $\{[\text{Cu}_4\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_7] \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$ **28o**
 u smjeru osi *a*.

Kristalne strukture spojeva **19o** i **28o** su nastale kada se kisik iz jedne oksalatne skupine aniona $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, odnosno $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ koordinirao na bakrov(II) metalni centar mononuklearne jedinice $[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, dok se oksalatni kisik druge oksalatne skupine koordinirao na drugi atom bakra kationske jedinice $[\text{Cu}(\text{terpy})(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}^i(\text{terpy})]^{2+}$ [simetrijski operator (*i*): $2 - x, 1 - y, 1 - z$]; na sredini oksalatnog mosta ovog kationa postoji kristalografski centar inverzije. Atomi kisika ovoga mosta su koordinirani na atome bakra(II) iz $[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, tvoreći tako 1D $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}]$, odnosno $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}]$ lance u obliku ljestvi duž osi *a* (slika 80).

U ovim spojevima postoje čak tri različita načina koordiniranja oksalatne skupine, a to su: didentatno-monodentatni $[\mu\text{-}1,2,3]$ i didentatno-monodentatni, $[\mu\text{-}1,1,2]$ između iona bakra(II) i kroma(III), odnosno željeza(III), te bis(didentatno)-bis(monodentatni) $[\mu_4\text{-}1,1,2,3,3,4]$ između četiri atoma bakra(II) (slika 81b).

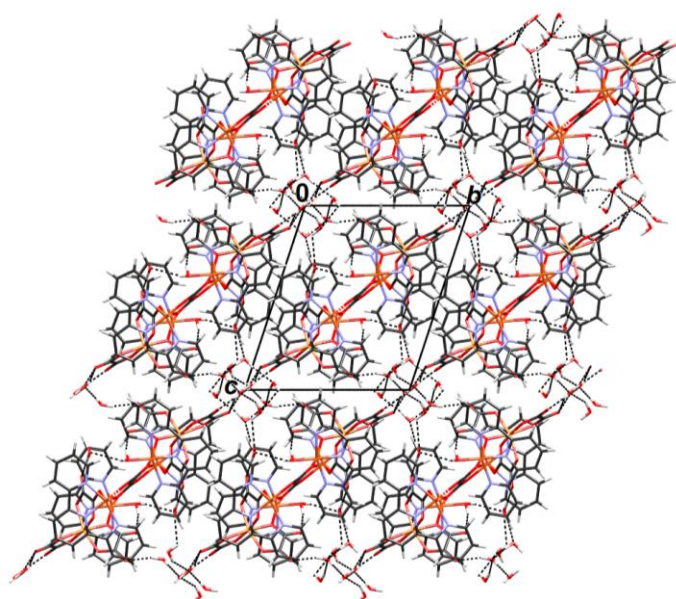


Slika 81. (a) Asimetrična jedinica spoja $\{[\text{Cu}_4\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_7] \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**28o**); (b) Načini premošćivanja oksalatne skupine u spoju **28o**: didentatno-monodentatni $[\mu-1,2,3]$, didentatno-monodentatni, $[\mu-1,1,2]$ te bis(didentatno)-bis(monodentatni) $[\mu_4-1,1,2,3,3,4]$.

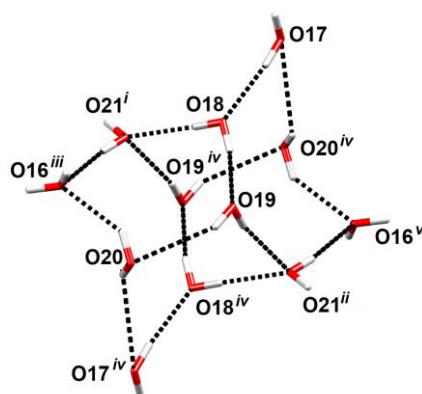
Atom Cu1, uz dva atoma kisika iz oksalatnih skupina kompleksnih iona $[\text{Cu}(\text{terpy})(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}^i(\text{terpy})]^{2+}$ i $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, tj. $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ [**19o**: $\text{Cu1-O2} = 2,573(2) \text{ \AA}$ i $\text{Cu1-O6}^{ii} = 2,651(12) \text{ \AA}$; **28o**: $\text{Cu1-O2} = 2,522(2) \text{ \AA}$ i $\text{Cu1-O11}^{ii} = 2,7260(18) \text{ \AA}$; simetrijski operator (ii): $1 - x, 1 - y, 1 - z$] u apikalnim položajima, koordiniran je trima atomima dušika iz terpiridina [srednja vrijednost $\text{Cu1-N} = 2,181 \text{ \AA}$ (**19o**) te $1,996 \text{ \AA}$ (**28o**)] i atomom kisika iz molekule vode [$\text{Cu1-O1} = 1,953(6) \text{ \AA}$ (**19o**) te $1,928(2) \text{ \AA}$ (**28o**)] (slika 81a). Duljine veza Cu1–O u apikalnim položajima su značajno duže od tipičnih Cu–O kovalentnih veza ($1,98 \text{ \AA}$),⁹ ali su i značajno kraće od sume van der Waalsovih radijusa ($2,92 \text{ \AA}$).¹²⁰ Kao što je već bio slučaj s prethodno opisanim spojevima, pri nastajanju i ovih dvaju spojeva došlo je do otpuštanja oksalatne skupine iz koordinacijske sfere početnog prekursora koja se onda koordinirala na bakrove atome tvoreći tako centrosimetrični kation $[\text{Cu}(\text{terpy})(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}^i(\text{terpy})]^{2+}$. Izduženu oktaedarsku koordinacijsku sferu Cu2 atoma čine tri atoma dušika iz molekule terpiridina [srednja vrijednost $\text{Cu2-N} = 1,979 \text{ \AA}$ kod **19o** te $2,002 \text{ \AA}$ kod **28o**] i jedan kisik iz premošćujuće bis(didentatne) oksalatne skupine [$\text{Cu2-O3} = 1,940(6) \text{ \AA}$ u **19o**, te $1,9326(18) \text{ \AA}$ u **28o**] u ekvatorijalnoj ravnini, zajedno s kisikovim atomom iz istog

oksalatnog mosta [$\text{Cu}_2\text{--O}_2^i = 2,395(5) \text{ \AA}$ (**19o**) i $2,4229(19) \text{ \AA}$ (**28o**)] te kisikom iz terminalne oksalatne skupine građevnog bloka [$\text{Cu}_2\text{--O}_5 = 2,696(2) \text{ \AA}$ u **19o** te $2,398(2) \text{ \AA}$ u **28o**] u apikalnim položajima. Krom(III), odnosno željezo(III) iz građevnog bloka imaju oktaedarsku geometriju koja uključuje šest atoma kisika iz triju oksalatnih skupina [srednje vrijednosti veza $\text{Cr}_1\text{--O}$ (**19o**) i $\text{Fe}_1\text{--O}$ (**28o**) iznose $1,9775 \text{ \AA}$ i $2,0085 \text{ \AA}$], što odgovara literaturnim vrijednostima. Metalni centri su u spoju **19o** međusobno udaljeni: $4,569(3) \text{ \AA}$ ($\text{Cu}_1 \cdots \text{Cu}_2^i$), $5,595(2) \text{ \AA}$ ($\text{Cu}_2 \cdots \text{Cu}_2^i$) te $4,215(3) \text{ \AA}$ ($\text{Cu}_2 \cdots \text{Cr}_1$), odnosno $4,696(2) \text{ \AA}$ ($\text{Cu}_1 \cdots \text{Cu}_2^i$), $5,606(3) \text{ \AA}$ ($\text{Cu}_2^i \cdots \text{Cu}_2$) te $5,4711(6) \text{ \AA}$ ($\text{Cu}_2 \cdots \text{Fe}_1$) u spoju **28o**. Ovi su spojevi strukturno možda najsličniji već opisanim polimerima $\{\text{K}[\text{Cu}_2\text{Cr}(\text{bpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1o**) i $\{(\text{NH}_4)[\text{Cu}_2\text{Cr}(\text{bpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**20o**), kod kojih je pronađena jaka antiiferomagnetska interakcija između iona Cu^{2+} premoštenih oksalatnom skupinom, pa se takvo sprežanje očekuje i kod spojeva **19o** i **28o**.

Nekoordinirani kisikovi atomi oksalatnih skupina, te koordinirane i nekoordinirane molekule vode tvore vrlo zanimljivu mrežu vodikovih veza, kako je prikazano na slici 82 za spoj **28o** u smjeru osi *a*. 1D koordinacijski polimeri se protežu u smjeru osi *a* pomoću šest simetrijski nezavisnih nekoordiniranih molekula vode koje su uređene kao diskretni centrosimetrični klasteri $(\text{H}_2\text{O})_{12}$ (slika 82b). Svaki od ovih klastera tvori vodikove veze sa šest susjednih 1D koordinacijskih polimera dajući tako 3D supramolekulsko uređenje.



(a)



(b)

Slika 82. (a) Prikaz mreže vodikovih veza (isprekidane crte) spoja $\{[\text{Cu}_4\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_7] \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$ **28o** u smjeru osi a ; (b) diskretni centrosimetrični klaster $(\text{H}_2\text{O})_{12}$ u kristalnom pakiranju spoja **28o** [simetrijski operatori (i): $1 - x, 1 - y, 1 - z$; (ii): $1 + x, 1 + y, 1 + z$; (iii): $x, y, 1 + z$; (iv): $2 - x, 2 - y, 2 - z$; (v): $1 - x, y, 1 + z$].

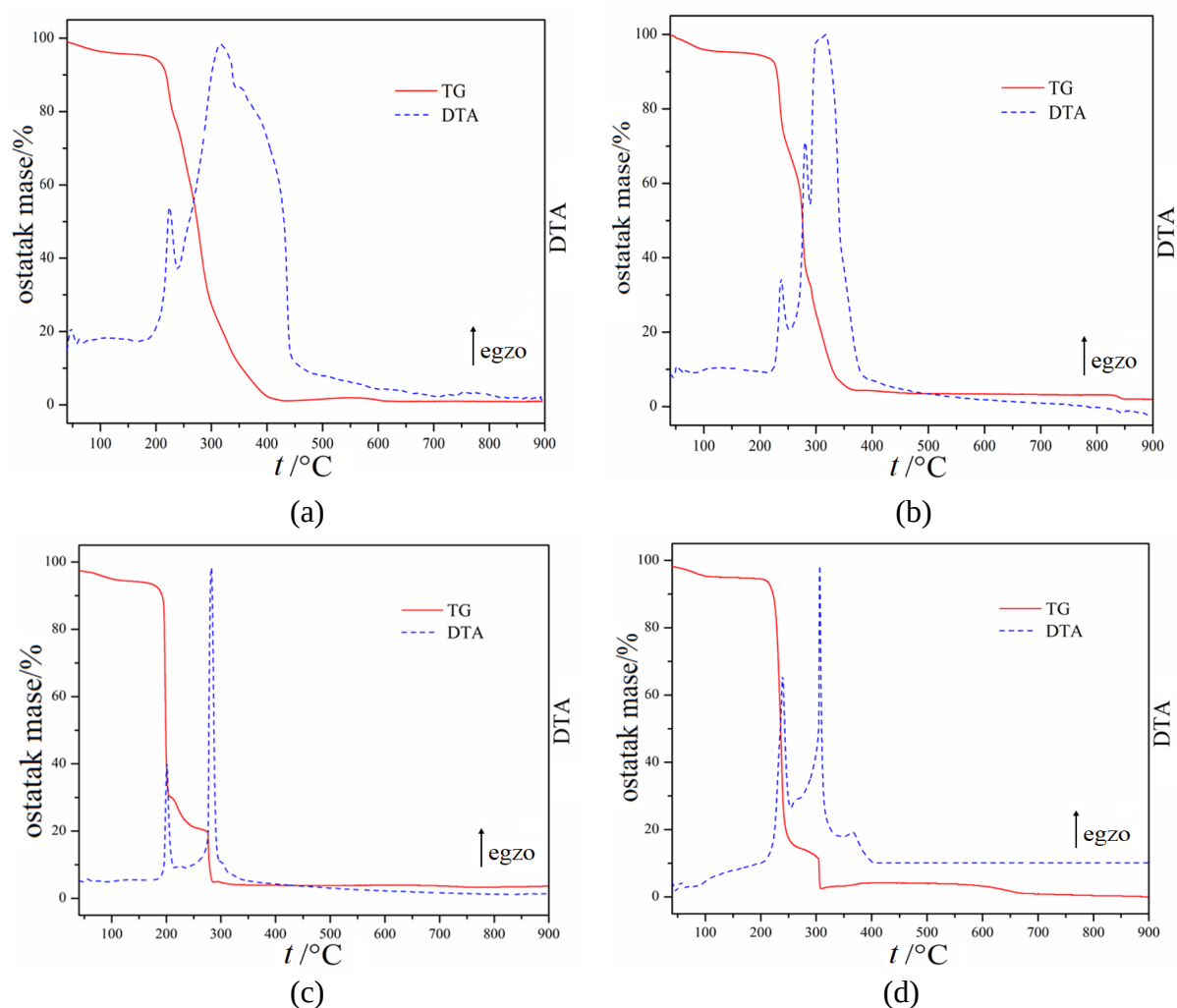
Termička analiza spojeva 1o, 9o, 19o, 20o, 23o i 30o

Termička analiza do $900\text{ }^\circ\text{C}$ je za spojeve $\{\text{K}[\text{Cu}_2\text{Cr}(\text{bpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1o**) i $\{(\text{NH}_4)[\text{Cu}_2\text{Cr}(\text{bpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**20o**) provedena u atmosferi dušika, a za spojeve $\{\text{K}[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**23o**) i $\{(\text{NH}_4)[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**30o**) u atmosferi sintetskog zraka. Budući da je omjer metala $[\text{M} (\text{Cr ili Fe}) : \text{Cu}]$ u ovim spojevima 1 : 2, njihovom pirolizom se ne očekuje nastanak čistog mješovitog metalnog oksida. U bazi anorganskih kristalnih struktura ICSD nije pronađen niti jedan oksid ovih metala s navedenim omjerom.¹¹⁴

Ovi strukturno analogni spojevi pokazuju vrlo slične krivulje termičkog raspada (slika 83). Raspad započinje gotovo odmah s povišenjem temperature i odvija se u dva koraka za spojeve **1o** i **23o**, odnosno u tri, teže razlučiva koraka, za spojeve **20o** i **30o**. U prvom stupnju izlazi molekula kristalne vode, u temperaturnom području 32–133 °C za spoj **1o**, odnosno 37–147 °C za spoj **23o**, kada dolazi do gubitka mase od 2,41 % (**1o**; računano 2,01 %;), tj. 2,00 % (**23o**; računano 2,32 %). U ovom prvom stupnju razgradnje spojeva **20o** (33–197 °C) i **30o** (32–175 °C) uz kristalnu molekulu vode izlaze i amonijevi kationi, uz gubitak mase od 4,06 % (računano 3,98 %), odnosno 3,96 % (računano 3,34 %). U drugom koraku između 133 i 648 °C (**1o**), tj. 197 i 507 °C (**20o**), odnosno 147 i 788 °C (spoj **23o**) te 175 i 446 °C (**30o**) izlaze molekule bipiridina i oksalatne skupine (kao CO i CO₂) u postocima koji su navedeni u tablici 14. Raspadi ovih spojeva su uglavnom egzotermni (tablica 14). Pretpostavka je da na temperaturi završetka eksperimenta zaostaje tamnosivi prah smjese metalnih oksida, 2CuO i 1/2Cr₂O₃ odnosno 1/2Fe₂O₃.

Tablica 14. Rezultati TGA/DTA analize za spojeve {K[Cu₂Cr(bpy)₂(C₂O₄)₄·H₂O]}_n (**1o**), {(NH₄)[Cu₂Cr(bpy)₂(C₂O₄)₄·H₂O]}_n (**20o**), {K[Cu₂Fe(bpy)₂(C₂O₄)₄·H₂O]}_n (**23o**) i {(NH₄)[Cu₂Fe(bpy)₂(C₂O₄)₄·H₂O]}_n (**30o**)

Spoj	Atm.	Δt / °C	w / %		Gubitak u masi	t(DTA _{maks}) / °C
			eksp.	rač.		
1o	N ₂	32–133	2,41	2,01	H ₂ O	38 endo, 38 egzo, 56 endo,
		133–648	65,90	66,63	2bpy, 4(CO + CO ₂)	225, 318 egzo
20o	N ₂	33–197	4,06	3,98	H ₂ O, NH ₄ ⁺	45 endo, 54 egzo,
		197–507	68,96	68,27	2bpy, 4(CO + CO ₂)	238, 280, 313 egzo
23o	zrak	37–147	2,00	2,32	H ₂ O	48 endo, 54 endo,
		147–788	68,31	68,53	2bpy, 4(CO + CO ₂)	238, 306, 365 egzo
30o	zrak	32–175	3,96	3,34	H ₂ O, NH ₄ ⁺	43 endo, 58 egzo,
		175–446	69,07	70,89	2bpy, 4(CO + CO ₂)	199, 225, 282 egzo

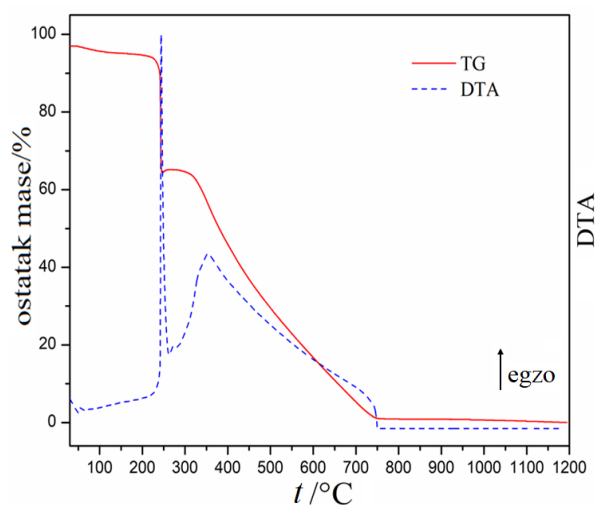


Slika 83. TGA/DTA krivulje spojeva: (a) $\{K[Cu_2Cr(bpy)_2(C_2O_4)_4] \cdot H_2O\}_n$ (**1o**), (b) $\{(NH_4)[Cu_2Cr(bpy)_2(C_2O_4)_4] \cdot H_2O\}_n$ (**2o**), (c) $\{K[Cu_2Fe(bpy)_2(C_2O_4)_4] \cdot H_2O\}_n$ (**23o**), (d) $\{(NH_4)[Cu_2Fe(bpy)_2(C_2O_4)_4] \cdot H_2O\}_n$ (**30o**)

Ispitana su i termička svojstva spoja $[Cu_2(phen)_2(C_2O_4)(Cr_2O_7)]_n$ (**3o**) u atmosferi dušika, do 1200 °C. Krivulje termičkog raspada su prikazane na slici 84, a rezultati TGA/DTA analize prikazani su u tablici 15. Očekuje se da nakon pirolize zaostane jedna faza oksida s omjerom metala (Cu i Cr) 1:1.

U prvom temperaturnom intervalu 36–305 °C dolazi do gubitka mase od 24,84 % (računano 24,05 %) uslijed izlaženja molekule fenantrolina. Raspad mase u drugom koraku (305–527 °C) se može pripisati gubitku preostale molekule fenantrolina i raspadu oksalatne skupine na CO i CO₂ (eksperimentalno 35,21 %, računano 34,10 %), što je popraćeno intenzivnim egzotermnim signalima na DTA krivulji. Masa je konstantna do 760 °C kada započinje uklanjanje atoma kisika i gubi se još 2,67 % mase (računano 2,02 %). Ovaj proces završava pri 974 °C. Pretpostavka je da tamnosivi ostatak odgovara mješovitom metalnom

oksidu CuCrO_2 (eksperimentalno 37,28 %, računano 39,83 %), što je i potvrđeno PXRD-om i opisano u nastavku.



Slika 84. TGA/DTA krivulje spoja $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{Cr}_2\text{O}_7)]_n$ (**30**)

Tablica 15. Rezultati TGA/DTA analize za spoj $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{Cr}_2\text{O}_7)]_n$ (**30**)

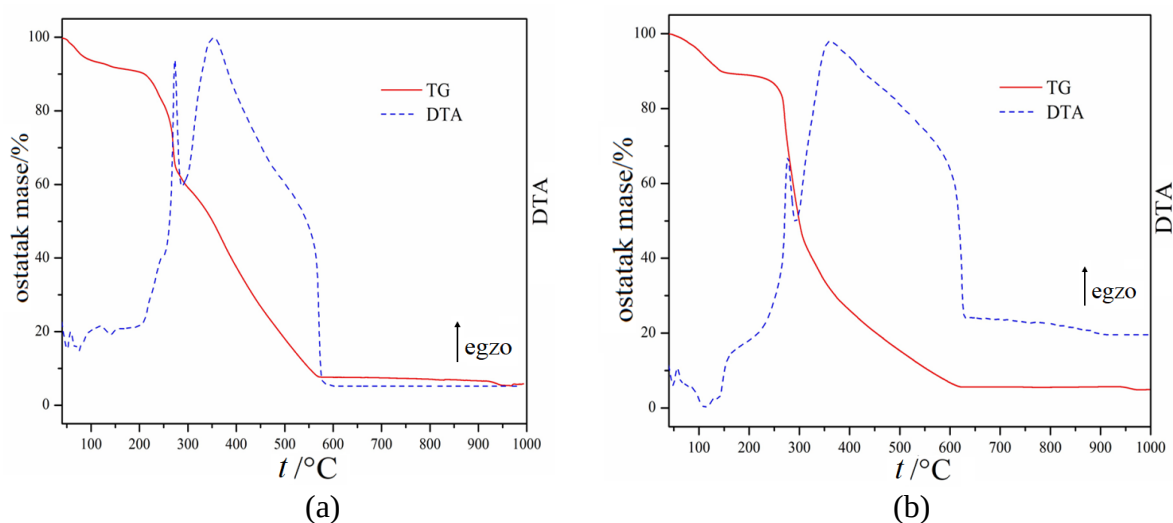
Spoj	Atm.	$\Delta t / ^\circ\text{C}$	w / %		Gubitak u masi	$t(\text{DTA}_{\text{maks}}) / ^\circ\text{C}$
			eksp.	rač.		
30	N_2	36–305	24,84	24,05	phen	242 egzo
		305–527	35,21	34,10	phen, $(\text{CO} + \text{CO}_2)$	268, 295, 335 egzo
		760–974	2,67	2,02	$\frac{1}{2} \text{O}_2$	1006 endo

Termička stabilnost spojeva $\{[\text{CrCu}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_3(\text{C}_2\text{O}_4)_4][\text{CrCu}(\text{phen})(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**9o**) i $\{[\text{Cr}_2\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_7] \cdot 10\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**19o**) također je ispitana TGA/DTA analizom. Omjer metala u ovim spojevima je 2:1 (Cu : Cr) pa se njihovom pirolizom ne očekuje nastanak čistog oksida, kao što je CuCrO_2 ili CuCr_2O_4 .¹¹⁴ Termička je analiza provedena u struji dušika za oba spoja, a TGA/DTA krivulje su prikazane na slici 85. Krivulje ova dva spoja su prilično sličnog izgleda, čiji raspad započinje gotovo odmah s povišenjem temperature i odvija se u tri stupnja. U temperaturnom području 42–205 °C (**9o**) dolazi do gubitka mase od 7,96 %, što odgovara gubitku četiriju molekula vode i dviju molekula acetonitrila (računano 8,33 %), odnosno do gubitka mase od 10,16 % (računano 10,17 %) što uključuje izlazak dvanaest molekula vode spoja **19o** (36–202 °C). U drugom koraku raspada **9o**, između 205 i 283 °C, gubi se 22,14 % početne mase (računano 21,44 %), odnosno 22,05 % mase (računano 21,97 %) između 202 i 283 °C spoja **19o**, što je posljedica izlaženja dviju molekula fenantrolina, odnosno terpiridina. U trećem koraku razgradnje **9o**, između 283

i 582 °C, dolazi do gubitka 47,07 % mase, što se može pripisati izlasku preostalih molekula fenantrolina iz strukture te razgradnji oksalatnih (CO + CO₂) skupina (računano 48,70 %). Između 283 i 502 °C dolazi do oslobađanja dviju molekula terpiridina spoja **19o**, pri čemu se gubi 46,12 % mase (računano 45,71 %) spoja. Pripadajući egzotermni maksimumi se mogu očitati u tablici 16 u kojoj su prikazani i termogravimetrijski podaci za opisane spojeve. Tijekom raspada oksalatnih skupina dolazi do unutarnje redoks-reakcije koja uzrokuje djelomičnu oksidaciju Cr^{III} u Cr^{VI} (gubitak mase pri 953 °C u spoju **9o**, odnosno pri 965 °C u spoju **19o**; slika 85).¹¹⁹ Nakon potpune termičke razgradnje spoja **9o** zaostaje crni prah koji je karakteriziran PXRD-om.

Tablica 16. Rezultati TGA/DTA analize za spojeve i
 $\{[\text{CrCu}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_3(\text{C}_2\text{O}_4)_4][\text{CrCu}(\text{phen})(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**9o**)
 $\{[\text{Cr}_2\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_7] \cdot 10\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**19o**)

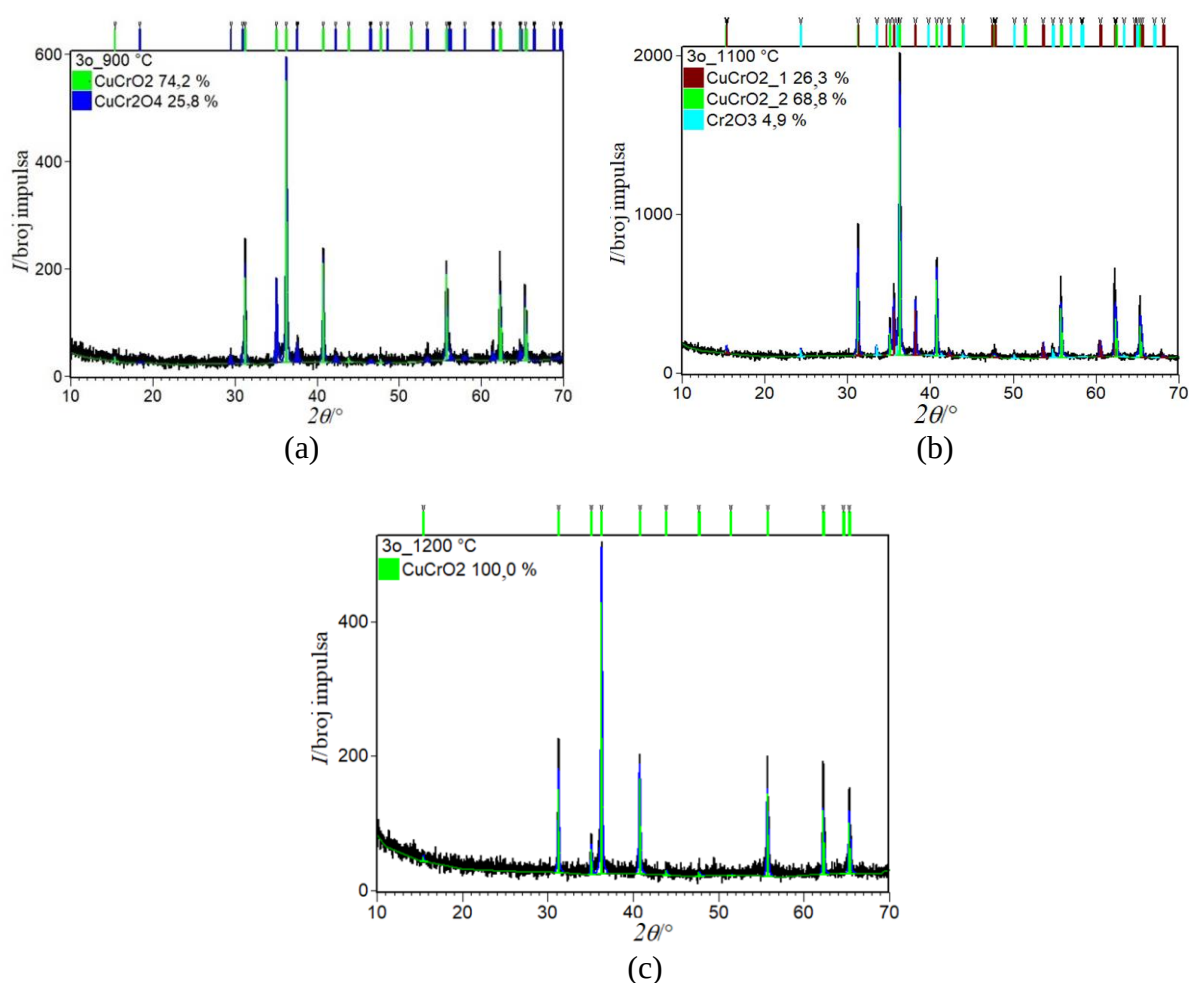
Spoj	Atm.	Δt / °C	w / %		Gubitak u masi	$t(\text{DTA}_{\text{maks}})$ / °C
			eksp.	rač.		
9o	N ₂	42–205	7,96	8,33	4H ₂ O, 2CH ₃ CN	49 egzo
		205–283	22,14	21,44	2phen	268 egzo
		283–582	47,07	48,70	2phen, 7(CO + CO ₂)	348 egzo
19o	N ₂	36–202	10,16	10,17	12H ₂ O	56 egzo
		202–283	22,05	21,97	2terpy	277 egzo
		283–502	46,12	45,71	2terpy, 7(CO + CO ₂)	357 egzo



Slika 85. TGA/DTA krivulje spojeva:
 (a) $\{[\text{CrCu}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_3(\text{C}_2\text{O}_4)_4][\text{CrCu}(\text{phen})(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**9o**) i
 (b) $\{[\text{Cr}_2\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_7] \cdot 10\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**19o**) u atmosferi dušika

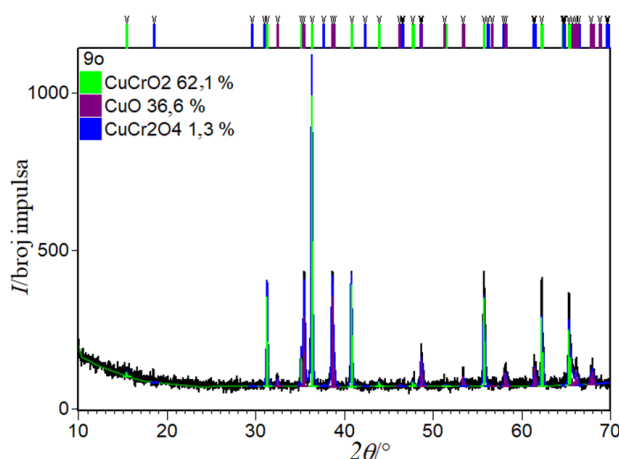
Strukturna karakterizacija polikristalnih uzoraka priređenih pirolizom spojeva 3o i 9o

Difrakcijom rendgenskih zraka u polikristalnom uzorku provjeren je sastav tamnosivog praškastog ostatka dobivenog pirolizom spoja $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{Cr}_2\text{O}_7)]_n$ (**3o**), i to pri različitim temperaturama: 900, 1100 i 1200 °C (slika 86). Dobiveni podaci su utočnjeni Rietveldovom metodom pomoću programa X'Pert HighScore Plus (Panalytical).⁹² Pri temperaturi 900 °C dobiven je dvofazni sustav – 74,2 % CuCrO_2 (trigonski) te 25,8 % CuCr_2O_4 . Pri 1100 °C su prisutne dvije različite kristalne faze spoja CuCrO_2 u postocima od 68,8 (trigonska) i 26,3 (heksagonska) te Cr_2O_3 od 4,9 %. Jednofazni sustav mješovitog metalnog oksida CuCrO_2 (trigonski) dobiven je pri 1200 °C. Ovaj oksid ima struktru delafosita (*engl.* delafossite-type structure) i do sada se najčešće priređivao skupljim i dugotrajnijim reakcijama u čvrstom stanju pri različitim uvjetima^{122,123} ili sol-gel metodom.¹²⁴ Ovako priređenom oksidu, temperaturnom razgradnjom molekulskog prekursora, procjenjen je energijski procjep te su mu ispitana fotokatalitička svojstva.



Slika 86. Grafički prikaz Rietveldovog utočnjavanja uzoraka priređenih termičkom razgradnjom spoja $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{Cr}_2\text{O}_7)]_n$ (**3o**) pri različitim temperaturama: (a) 900 °C, (b) 1100 °C i (c) 1200 °C.

Sastav crnog praškastog ostatka dobivenog nakon pirolize spoja $\{[\text{CrCu}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_3(\text{C}_2\text{O}_4)_4][\text{CrCu}(\text{phen})(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**9o**) pri 1000 °C je provjeren difrakcijom rendgenskih zraka u polikristalnom uzorku. Difraktogram spoja **9o** (slika 87) pokazuje da je produkt zaostao nakon žarenja smjesa triju oksida: CuCrO_2 (62,1 %), CuO (36,6 %) i CuCr_2O_4 (1,3 %).



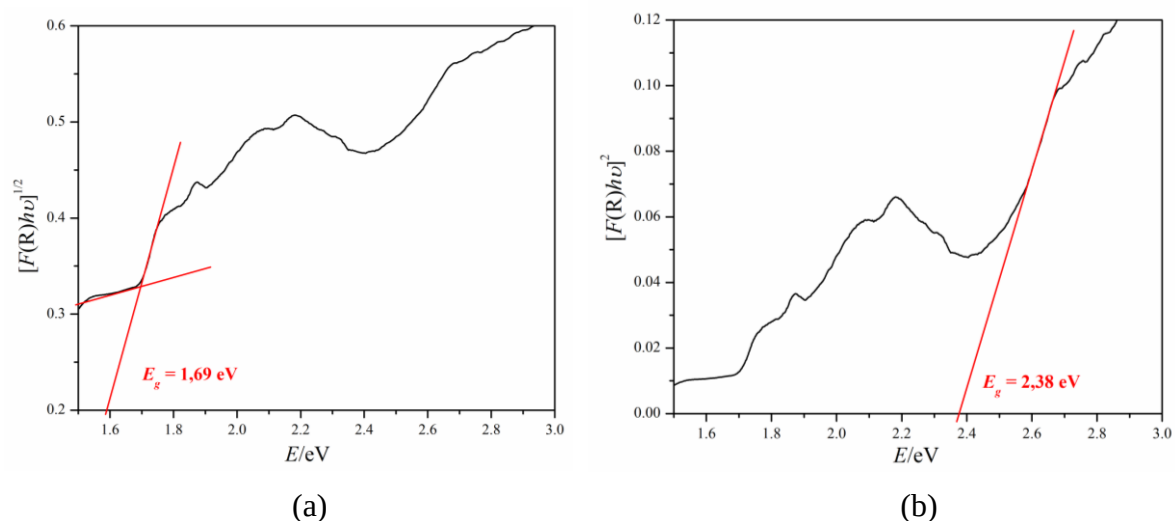
Slika 87. Grafički prikaz Rietveldovog utočnjavanja uzorka priređenog termičkom razgradnjom spoja $\{[\text{CrCu}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_3(\text{C}_2\text{O}_4)_4][\text{CrCu}(\text{phen})(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**90**) pri 1000 °C.

Energijski procjepi i fotokatalitička karakterizacija oksida CuCrO_2

Mješovitom metalnom oksidu CuCrO_2 , koji je priređen kao čista faza pirolizom spoja $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{Cr}_2\text{O}_7)]_n$ (**30**) pri 1200 °C, određena je vrijednost energijskog procjepa te su mu ispitana fotokatalitička svojstva. Fotokataliza se provodila u fotoreaktoru s UV-, odnosno Vis-lampama. Praškasti tamnosivi prah CuCrO_2 je dispergirao u otopinama bojila metilen plavog (MB), rodamina B (RhB), odnosno metil-oranža (MO), koje su se u određenim vremenskim intervalima izlagale UV- ili Vis-zračenju. Proces degradacije bojila uz prisutnost oksida istraživao se mjerenjem apsorpcije (filtrata) UV/Vis-spektrofotometrom.

Oksidnom materijalu CuCrO_2 određena je vrijednost energije procjepa pomoću UV/Vis-spektrofotometra u čvrstom stanju (slika 88). Vrijednosti su procjenjene linearnom ekstrapolacijom $[F(R) \cdot h\nu]^2$ i $[F(R) \cdot h\nu]^{1/2}$ vs. $h\nu$ za izravne i neizravne energijske procjepe pomoću teorije Kubelka-Munk¹²⁵ i pomoću spektra difuzne refleksije. Energija neizravnog procjepa iznosi 1,59 eV, što je nešto viša vrijednost u odnosu na literaturno dobivene podatke (1,28 i 1,45 eV). Vrijednost izravnog energijskog procjepa je 2,38 eV, dok su literaturni podaci za CuCrO_2 nešto viši i iznose oko 3 eV.^{122,123,126,127}

Poznato je da CuCrO_2 može apsorbirati vidljivo svjetlo čime pokazuje potencijal korištenja u fotokatalitičkim reakcijama cijepanja vode na vodik i kisik.¹²⁸ Iako su u literaturi većinom korištene Vis-lampe, s obzirom na dostupnost lampi i radi usporedbe napravljena su istraživanja i pod UV-zračenjem.

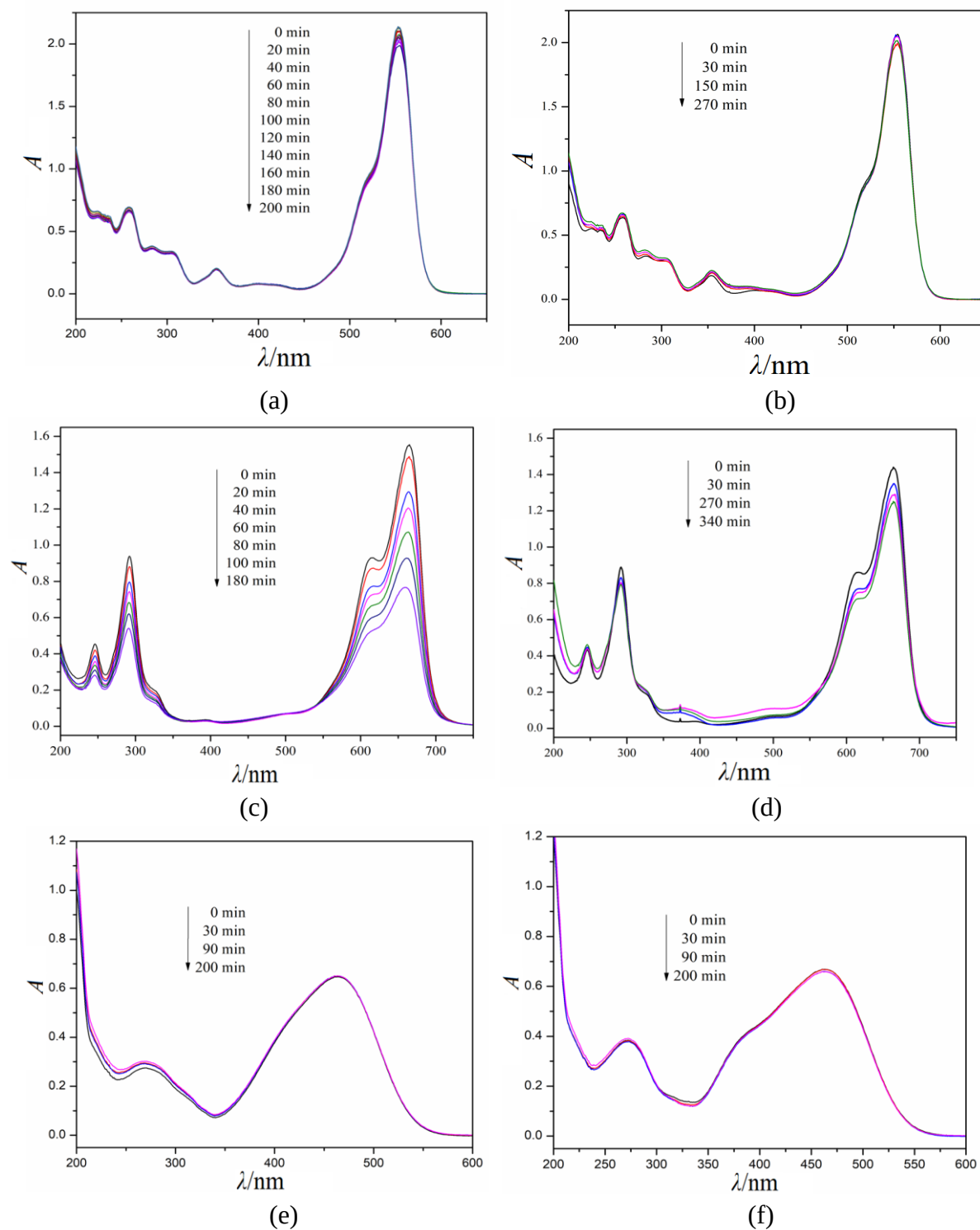


Slika 88. Vrijednosti energijskog procjepa za uzorak CuCrO_2 dobivenog pirolizom spoja $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{Cr}_2\text{O}_7)]_n$ (**30**) pri 1200 °C: (a) neizravni E_g i (b) izravni E_g .

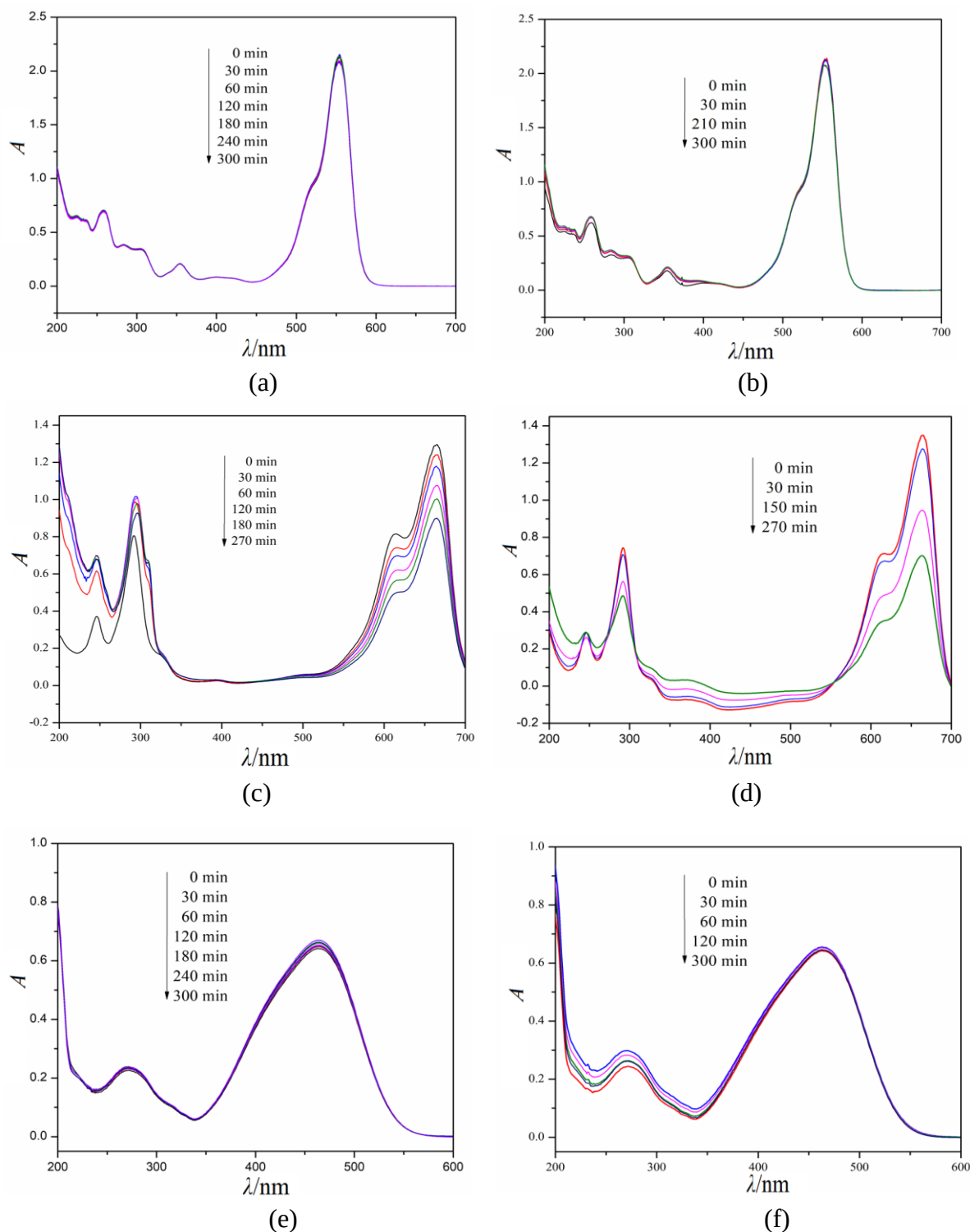
U tablici 17 su navedeni postoci raspada bojila uz prisutnost potencijalnog katalizatora i slijepe probe uz vremenske intervale i konstante brzina raspada, k (koje se mogu izračunati u programu OriginPro 8,5). Na slici 89 su prikazani UV/Vis-spektri slijepih proba (SP) te rezultati fotokatalitičkih mjerenja uz prisutnost CuCrO_2 u navedenim bojilima pod UV-svjetlom, odnosno Vis-om (slika 90). Iz dobivenih se rezultata može zaključiti da CuCrO_2 nije fotokatalitički aktivan i ne ubrzava raspad rodamina B i metil-oranža ako su izloženi UV-, odnosno Vis-zračenju. Nešto su bolji rezultati dobiveni korištenjem metilen plavog – pod vidljivom svjetlošću raspad bojila se ubrzao za 20 % u odnosu na raspad bez prisutnosti oksidnog uzorka (slika 90d). Pod UV-zračenjem CuCrO_2 je djelovao kao inhibitor raspada ovog bojila,¹²⁹ i to za 37 % (slika 89d).

Tablica 17. Postoci raspada uz pripadajuće vrijeme i konstante brzine raspada vodene otopine rodamina B (RhB), metil-oranža (MO) i metilen plavog (MB) pod vidljivom (Vis) ili ultraljubičastom (UV) svjetlošću uz pripadajuće slijepe probe (SP)

svjetlo	RhB		MO		MB	
	% raspada	k	% raspada	k	% raspada	k
SP, Vis	3 za 300 min	$7,109 \times 10^{-5}$	4 za 300 min	$-1,477 \times 10^{-4}$	30 za 270 min	$1,37 \times 10^{-3}$
SP, UV	7 za 200 min	$-6,301 \times 10^{-5}$	0,7 za 200 min	$-1,731 \times 10^{-5}$	50,7 za 180 min	$4,38 \times 10^{-3}$
CuCrO_2 , Vis	3 za 300 min	$1,257 \times 10^{-4}$	2 za 300 min	$-3,724 \times 10^{-5}$	53,2 za 270min	$2,41 \times 10^{-3}$
CuCrO_2 , UV	4 za 270 min	$-9,588 \times 10^{-5}$	1,5 za 200 min	$5,174 \times 10^{-5}$	13,1 za 270 min	$4,243 \times 10^{-4}$



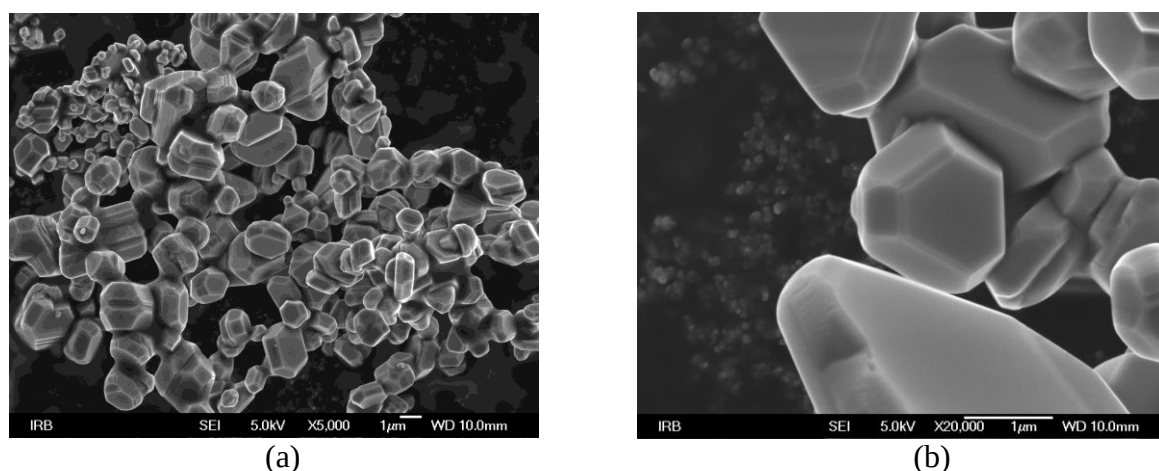
Slika 89. Elektronski spektri vodenih otopina bojila nakon izlaganja UV-svjetlu (352 nm) u fotoreaktoru u različitim vremenskim intervalima: (a) slijepa proba RhB, (b) CuCrO₂ u RhB, (c) slijepa proba MB, (d) CuCrO₂ u MB (e) slijepa proba MO i (f) CuCrO₂ u MO



Slika 90. Elektronski spektri vodenih otopina bojila nakon izlaganja Vis-zračenju u fotoreaktoru u različitim vremenskim intervalima: (a) slijepa proba RhB, (b) CuCrO₂ u RhB, (c) slijepa proba MB, (d) CuCrO₂ u MB (e) slijepa proba MO i (f) CuCrO₂ u MO.

Skenirajućim elektronskim mikroskopom je utvrđeno da su kristalna zrna oksida CuCrO₂ lijepo definiranih ploha, međutim raspodjela veličine čestica je velika, između 0,2 i 2 μm

(slika 91), što je vjerojatno razlog njegove niske fotokatalitičke aktivnosti. Ona bi vjerojatno bila bolja da su zrna priređenog oksida nanometarske veličine, što bi se moglo postići razgradnjom prekursora pri nižim temperaturama; na žalost, pirolizom spoja **3o** pri nižim temperaturama nije priređeni čisti CuCrO_2 . Literaturni podaci pokazuju da nanometarski CuCrO_2 pokazuje dobru fotokatalitičku aktivnost.¹²³



Slika 91. SEM slike oksida CuCrO_2 priređenih iz molekulskog prekursora **3o** pri 1200 °C pri različitim povećanjima: (a) 5000 puta, (b) 20 000 puta.

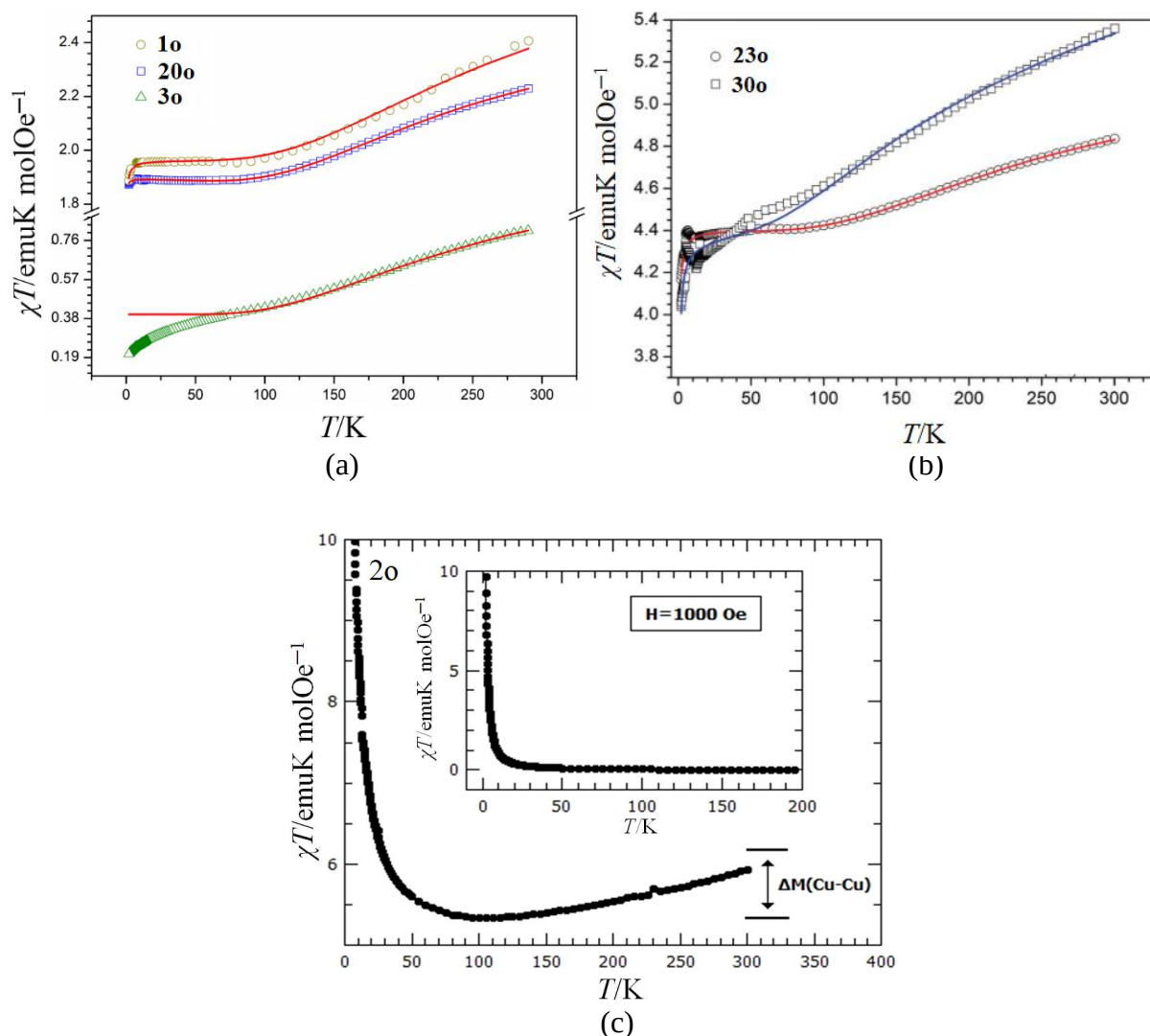
Magnetska svojstva spojeva **1o**, **2o**, **3o**, **20o**, **23o** i **30o**

Temperaturne ovisnosti magnetske susceptibilnosti za spojeve $\{A[\text{Cu}_2\text{M}(\text{bpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ [$A = \text{K}^+$, $M = \text{Cr}^{3+}$ (**1o**) i Fe^{3+} (**23o**); $A = \text{NH}_4^+$, $M = \text{Cr}^{3+}$ (**20o**) i Fe^{3+} (**30o**)] i $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{Cr}_2\text{O}_7)]_n$ (**3o**) te $\{[\text{CrCu}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3][\text{CrCu}_3(\text{bpy})_3(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2o**) su prikazane na slici 92. Ova ovisnost je vrlo slična za spojeve **1o** i **20o**. Budući da ona nije ravna linija pri visokim temperaturama, može se govoriti o jakoj antiiferomagnetskoj interakciji između iona Cu^{2+} premoštenih oksalatnom skupinom u strukturnoj jedinici $[\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{bpy})]^{2+}$, dok paramagnetski metalni centar Cr^{3+} ne doprinosi magnetskoj interakciji. Dobivene vrijednosti parametara magnetske interakcije J su -371 cm^{-1} (**1o**) i -343 cm^{-1} (**20o**). Doprinos magnetskoj interakciji između iona Cu^{2+} i Cr^{3+} duž ljestvi (slika 67a) je zanemariv u odnosu na doprinos magnetske interakcije između atoma bakra(II) premoštenih oksalatnim mostom. Nagib krivulje iznad 100 K za spoj **3o** sličan je onima krivuljama **1o** i **20o**, a izračunati J iznosi -340 cm^{-1} , što ukazuje na jaku antiiferomagnetsku inerakciju između

bakrovih(II) centara i u ovome spoju. Krom(VI) iz dikromata ne doprinosi magnetskoj interakciji zbog svoje dijamagnetičnosti.

Također, spojevi **23o** i **30o** imaju slično magnetsko ponašanje što je vidljivo iz krivulja temperaturne ovisnosti magnetske susceptibilnosti (slika 92b). I u ovim spojevima bakrovi(II) ioni iz kationa $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{bpy})]^{2+}$ su antiferomagnetski spregnuti preko oksalatnog mosta, te se može zanemariti interakcija između iona Cu^{2+} i Fe^{3+} duž ljestvi (slika 67a). Dobivene vrijednosti za parametar J su -227 cm^{-1} (**23o**), odnosno -342 cm^{-1} (**30o**).

Temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti za spoj **2o** pokazuje minimum pri 100K gdje se, nakon početnog brzog pada s porastom temperature susceptibilnost počinje polako povećavati. Objašnjenje ovakvog magnetskog ponašanja leži u kristalnoj strukturi (slika 70). Naime, homodinuklearna jedinica kationskog lanca, $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{bpy})(\text{CH}_3\text{OH})]^{2+}$, tj. **Cu1–Cu2** može se smatrati magnetski neovisnom od dvaju lanaca, **Cr1–Cu3** i **Cr2–Cu4** te posjeduje jaku antiferomagnetsku interakciju. Ovo se povećanje može objasniti kao početak radvajanja dimera s vrlo jakom antiferomagnetskom interakcijom izmjene (slika 92c). Lanci **Cr–Cu** sprežu se na feromagnetski način.



Slika 92. Temperaturna ovisnost produkta χT za spojeve: (a) $\{K[Cu_2Cr(bpy)_2(C_2O_4)_4] \cdot H_2O\}_n$ (**1o**), $\{(NH_4)[Cu_2Cr(bpy)_2(C_2O_4)_4] \cdot H_2O\}_n$ (**20o**) i $[Cu_2(phen)_2(C_2O_4)(Cr_2O_7)]_n$ (**3o**), (b) $\{K[Cu_2Fe(bpy)_2(C_2O_4)_4] \cdot H_2O\}_n$ (**23o**) i $\{(NH_4)[Cu_2Fe(bpy)_2(C_2O_4)_4] \cdot H_2O\}_n$ (**30o**); crvena crta predstavlja najbolju prilagodbu eksperimentalnih podataka teorijskom modelu;^{21,113} (c) $\{[CrCu(bpy)(C_2O_4)_3][CrCu_3(bpy)_3(CH_3OH)(H_2O)(C_2O_4)_4] \cdot CH_2Cl_2 \cdot CH_3OH \cdot H_2O\}_n$ (**2o**)

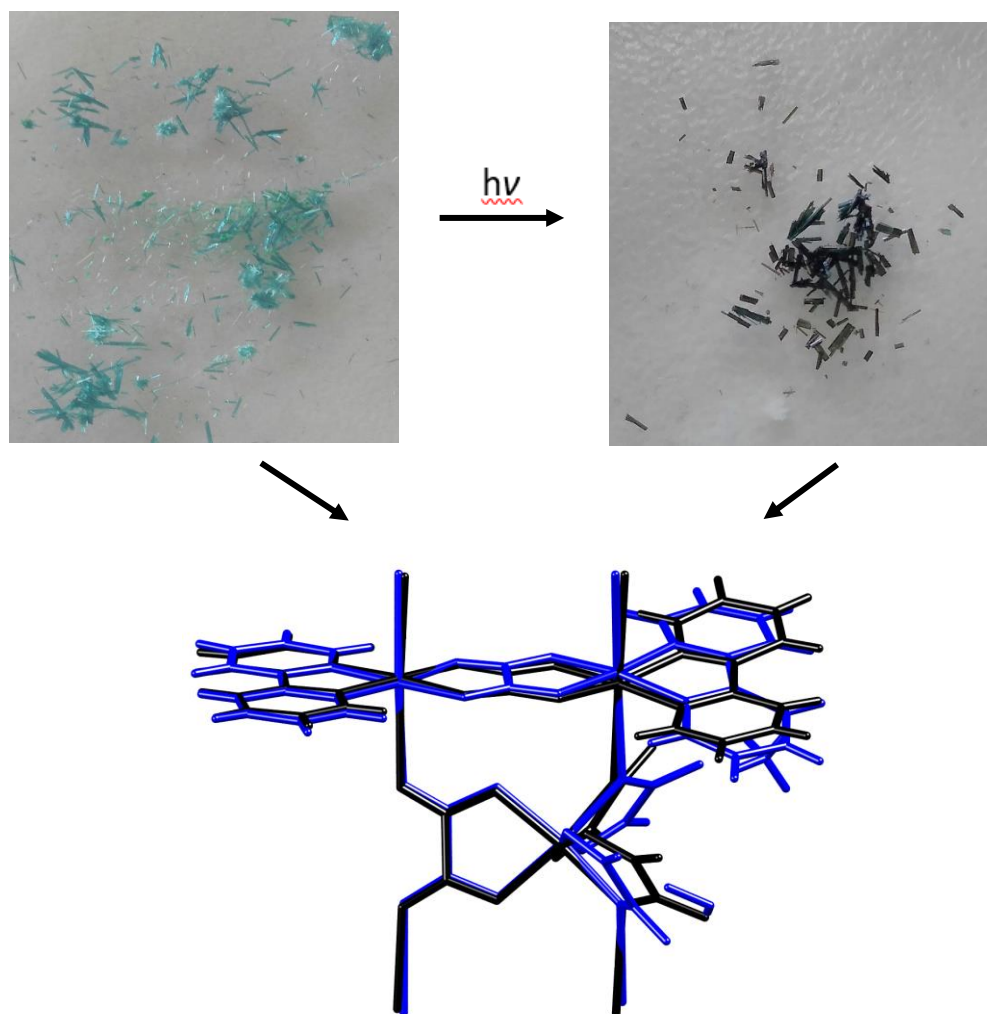
Električna svojstva spojeva 2o i 20o

Zbog svojih strukturnih obilježja spojevima $\{[CrCu(bpy)(C_2O_4)_3][CrCu_3(bpy)_3(CH_3OH)(H_2O)(C_2O_4)_4] \cdot CH_2Cl_2 \cdot CH_3OH \cdot H_2O\}_n$ (**2o**) i $\{(NH_4)[Cu_2Cr(bpy)_2(C_2O_4)_4] \cdot H_2O\}_n$ (**20o**) su ispitana električna svojstva impedancijskom spektroskopijom; pokazuju nisku električnu provodnost $[1,33 \times 10^{-11} (\Omega cm)^{-1}$ (**2o**) i $1,1 \cdot 10^{-14} (\Omega cm)^{-1}$ (**20o**)] pri sobnoj temperaturi.

Fotokromizam spojeva 23o i 30o

Kod kristala spojeva $\{K[Cu_2Fe(bpy)_2(C_2O_4)_4] \cdot H_2O\}_n$ (**23o**) i $\{(NH_4)[Cu_2Fe(bpy)_2(C_2O_4)_4] \cdot H_2O\}_n$ (**30o**), koji nastaju držanjem reakcijske epruvete u tami, uočen je fotokromizam. Fotokromizam se definira kao reverzibilna transformacija kemijske vrste potaknuta apsorpcijom elektromagnetskog zračenja u jednom ili oba smjera između dva oblika, A i B, koji imaju različite apsorpcijske spektre.¹³⁰ Kada se plavozeleni kristali spoja **30o** izvade iz matičnice, osuše te ostave stajati na danjem svjetlu, počnu lagano tamniti (**30o_c**). Nakon 72h u potpunosti pocrne, ali su i dalje sjajni (slika 93). Ova se promjena boje kristala može ubrzati ako se kristali osvijetle Vis-zračenjem u fotoreaktoru u trajanju od 30 min, a blagi crveni odsjaj dobiju kada se stave pod UV-lampe, također na 30 minuta. Promjena boje je reverzibilna: kada se crni kristali stave u tamu, ponovno počinju zelenjeti, te nakon nekoliko dana potpuno izgube crnu boju.

Na ovaj način priređeni crni kristali su zadovoljavajuće kvalitete, te im je uspješno određena kristalna struktura. Sastav i strukturno uređenje crnih kristala su ostali isti, međutim preklapanjem 1D strukturnog motiva spoja **30o_c** s onim ishodnog spoja (**30o**) uočeno je zakretanje dijela molekule (slika 93), što se može objasniti promjenom geometrije oko metalnih centara uslijed izloženosti odgovarajućem zračenju. Ova se uočena pojava treba još detaljnije istražiti i objasniti. Istražena su i magnetska svojstva crnih kristala pri čemu nisu uočene neke veće promjene u odnosu na plavozelene kristale, što ukazuje na to da se prisutni ioni Fe^{3+} nisu reducirali u Fe^{2+} , odnosno nije se dogodio prijelaz iz niskospinskog u visokospinsko stanje.



Slika 93. Promjena boje kristala spoja $\{(NH_4)[Cu_2Fe(bpy)_2(C_2O_4)_4] \cdot H_2O\}_n$ (**30o**) kao posljedice fotokromizma [struktura plavozelenih kristala u tami (plavo), struktura crnih kristala na svjetlu (crno)]

4.2.7. Heterometalni troodimenzijski koordinacijski polimeri

Tijekom ovih istraživanja pripravljeno je pet 3D koordinacijskih polimera, i to: $\{[Cu(bpy)_3][Fe_2(C_2O_4)_3] \cdot H_2O\}_n$ (**24^ao**), $\{[Cu(bpy)_3][Fe_2(C_2O_4)_3]\}_n$ (**24^bo**), $\{[CaCr_2Cu_2(phen)_4(C_2O_4)_6] \cdot 4CH_3CN \cdot 2H_2O\}_n$ (**10o**), $\{[Cu(phen)_3][KCr(C_2O_4)_3] \cdot H_2O\}_n$ (**7o**) te $[CuFe_2(H_2O)(terpy)C_2O_4)_3]_n$ (**26^ao** i **26^bo**). Spojevi **24^ao**, **24^bo**, **26^ao** i **26^bo** su dobiveni hidrotermalnom sintezom, s time da se spoj **24^ao** može pripremiti i sporom tekućinskom difuzijom kada se epruveta s reakcijskom smjesom ostavi na danjem svjetlu. Tamnozelene prizme spoja **10o** su sintetizirane tehnikom nadslojavanja tako da se vodena otopina građevnog bloka $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$ nadsloji acetonitrilnom otopinom liganda 1,10-fenantrolina, a potom acetonitrilnom otopinom koja sadrži reaktante $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ i $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$.

Nekoliko tamnozelenih kristala spoja **7o** je nastalo hlapljenjem reakcijske smjese, zajedno s tamnozelenim prizmama spoja $[\text{CrCu}_2(\text{phen})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3][\text{CrCu}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 17\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (**5o**), kada se vodena otopina koja sadrži $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nadsloji etanolnom otopinom 1,10-fenantrolina, a slojevi zatim prekriju etanolnom otopinom $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Kristalografski podaci za ove spojeve se nalaze u tablicama D4, D5, D12–14.

Karakterizacija infracrvenom spektroskopijom

Na slici D16 su prikazani infracrveni spektri spojeva $\{[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**24^ao**) i $\{[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\}_n$ (**24^bo**), na slici D6 infracrveni spektri spojeva $\{[\text{CaCr}_2\text{Cu}_2(\text{phen})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_6] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**10o**) i $\{[\text{Cu}(\text{phen})_3][\text{KCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**7o**), a na slici D17 spektri spojeva $[\text{CuFe}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n$ (**26^ao** i **26^bo**). Prisutne vrpce se mogu pripisati vibracijama bis(didentatno) koordiniranih oksalatnih skupina (tablica 18), koordiniranog bipyridina (**24^ao** i **24^bo**), fenantrolina (**7o** i **10o**), terpiridina (**26^ao** i **26^bo**), te molekula kristalne vode i acetonitrila.¹⁰²

Tablica 18. Položaji najznačajnijih apsorpcijskih vrpce ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) oksalatnih skupina u spektrima $\{[\text{Cu}(\text{phen})_3][\text{KCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**7o**), $\{[\text{CaCr}_2\text{Cu}_2(\text{phen})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_6] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**10o**), spojeva $\{[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**24^ao**), $\{[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\}_n$ (**24^bo**), $[\text{CuFe}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n$ (**26^ao** i **26^bo**).

bis(didentatna) oksalatna skupina			
Spoj	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{CO})$	$\delta(\text{OCO})$
7o	1664 vs, 1654 vs	1334 w	810 m
10o	1664 vs	1282 m	781 m
24^ao	1637 vs	1356 m	800 m
24^bo	1658 s, 1635 vs	1358 m	800 m
26^ao	1620 vs	1355 m	793 m
26^bo	1621 vs	1355 m	793 m

Oznake intenziteta apsorpcijskih vrpce: vs (very strong), vrlo jaka; m (medium), srednja; sh (shoulder), rame; w (weak), slaba.

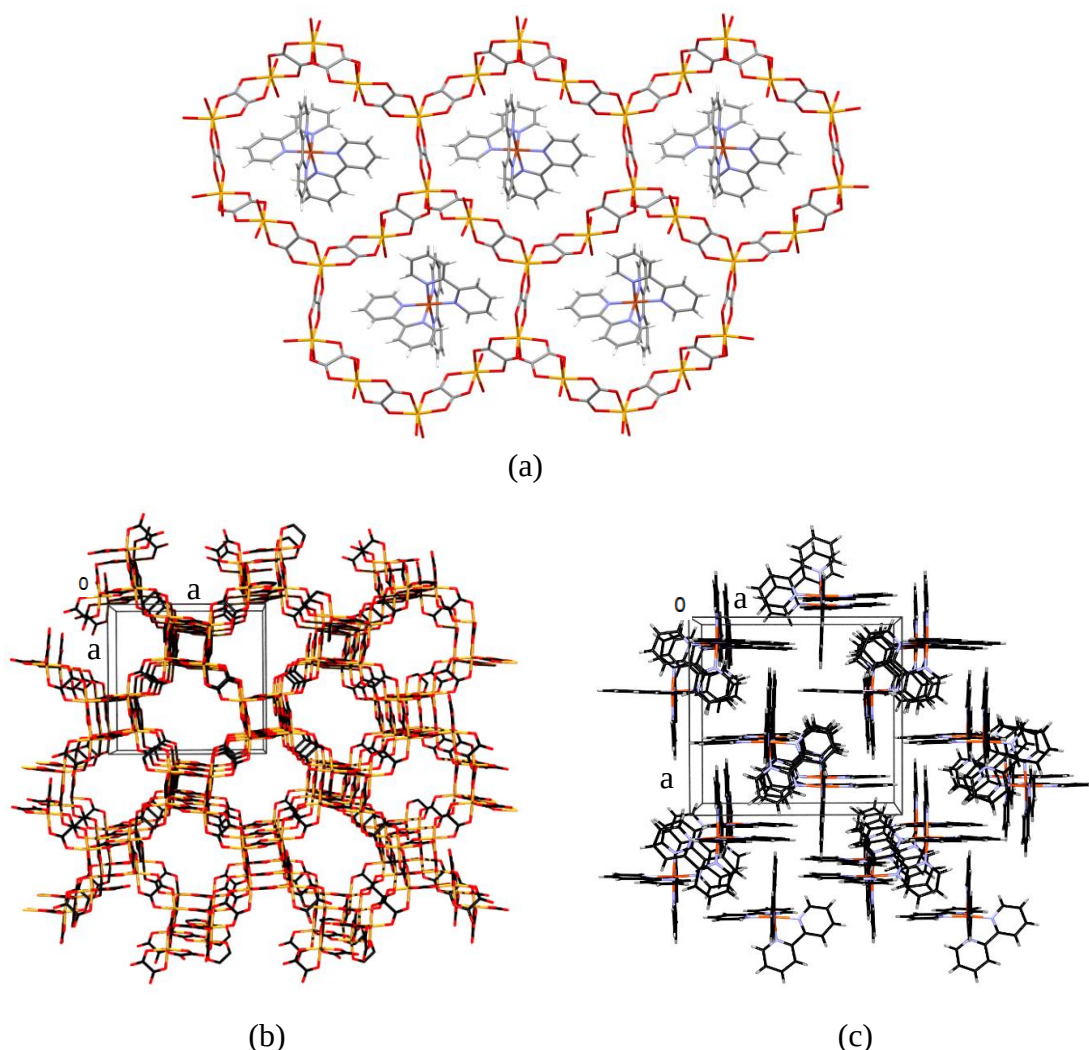
ν_{as} – vibracija antisimetričnog istezanja

ν_{s} – vibracija simetričnog istezanja

Molekulska i kristalna struktura

Spojevi $\{[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**24^ao**) i $\{[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\}_n$ (**24^bo**) spadaju u familiju oksalatom premoštenih kiralnih 3D mreža. Crveni kristali spoja **24^ao** nastaju tehnikom nadslojavanja pri dnevnom svjetlu, dok korištenjem hidrotermalnih uvjeta nastaje smjesa kristala spojeva **24^ao** i **24^bo**. Molekulska im se struktura sastoji od poznate 3D anionske mreže, $[\text{Fe}_2^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n^{2n-}$, i tris(kelatirajućih) kationa $[\text{Cu}(\text{bpy})_3]^{2+}$ koji ispunjavaju šupljine mreže (slika 94). U obje strukture željezovi(II) atomi su koordinirani s tri premošćujuća oksalatna liganda, dok su bakrovi(II) atomi koordinirani bipiridinskim ligandima, te imaju oktaedarsku geometriju. Bis(didentatni) oksalatni ligandi premošćuju Fe^{2+} ione u sve tri dimenzije stvarajući polimernu mrežu. Udaljenosti Fe–O i Cu–N se dobro slažu s literaturnim podacima [srednja vrijednost veze Fe–O iznosi 2,114 Å (**24^ao**) i 2,119 Å (**24^bo**), a veze Cu–N 1,972 Å (**24^ao**) i 1,974 Å (**24^bo**)]. Za razliku od **24^bo**, polimer **24^ao** sadrži molekulu kristalne vode koja je smještena na osi trećeg reda koja je okružena trima $[\text{Cu}(\text{bpy})_3]^{2+}$ jedinicama.

U kristalografskoj bazi podataka pronađene su svega 54 kubične strukture koje imaju poznate 3D anionske mreže $[\text{M}_2^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n^{2n-}$, $[\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n^{2n-}$ i $[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n^{n-}$, od kojih na paramagnetske mreže otpada manje od polovice ovog broja. Poznate su samo dvije 3D te jedna 2D strukturna mreža željeza(II), $[\text{Fe}_2^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n^{2n-}$, dok tri 2D spoja i jedan 3D sadrže heterodimetalne $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n^{n-}$ mreže.⁹ Udaljenosti između atoma željeza(II) premoštenih oksalatnim skupinama iznose 5,478(1) Å (**24^ao**) i 5,481(2) Å (**24^bo**) i može se očekivati jaka magnetska interakcija izmjene među njima, što je i istraženo.



Slika 94. Molekulska struktura spoja $\{[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**24a**): (a) anionska mreža $[\text{Fe}_2^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n^{2n-}$ i kompleksni kationi $[\text{Cu}(\text{bpy})_3]^{2+}$ smješteni u šupljinama, (b) 3D anionska oksalatna mreža, (c) kompleksni kationi smješteni u šupljinama mreže.¹¹³

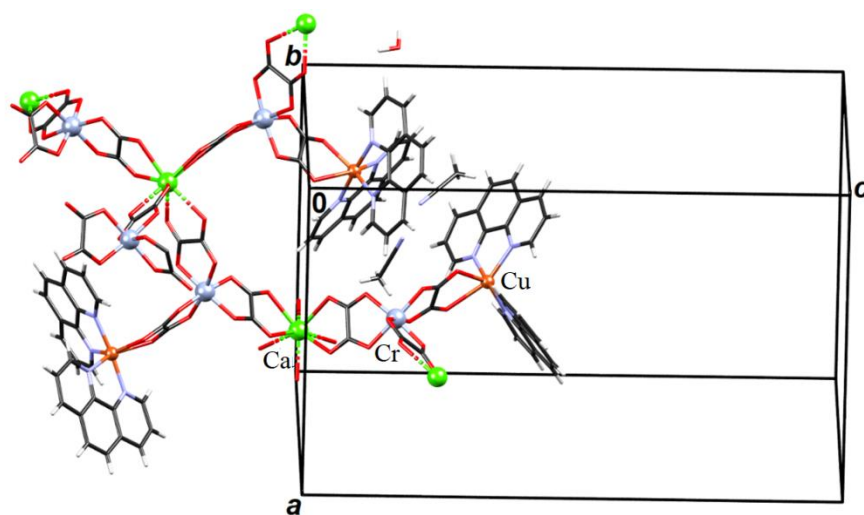
Spoj $\{[\text{CaCr}_2\text{Cu}_2(\text{phen})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_6] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**10o**) je 3D koordinacijski polimer u kojemu su tri različita metala, Ca^{2+} , Cr^{3+} i Cu^{2+} , premoštena oksalatnim skupinama (slika 95). Kromovi(III) metalni centri su oktaedarski koordinirani s tri premošćujuće oksalatne skupine; kalcijevi(II) centri se nalaze na osi drugog reda i koordinirani su s osam kisika iz četiriju oksalatnih skupina te imaju koordinaciju dodekaedara, dok su atomi bakra(II) koordinirani s četiri dušika iz dviju molekula fenantrolina i dvama atomima kisika iz premošćujućeg oksalata. Apsolutne konfiguracije kroma i bakra su Λ . Čvorove 3D mreže predstavljaju kalcijevi atomi koji su povezani s četiri atoma kroma preko oksalatnih premošćujućih liganada; svaka se $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ jedinica povezuje s dva atoma kalcija i jednom kationskom jedinkom $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^{2+}$ (slike 95b i 96). Mreža formirana na taj način se može svesti na

strukturu dijamanta (**dia**) s kalcijevim atomima u čvorištima i $\text{C}_2\text{O}_4\text{--Cr--C}_2\text{O}_4$ jedinicama kao poveznicama.

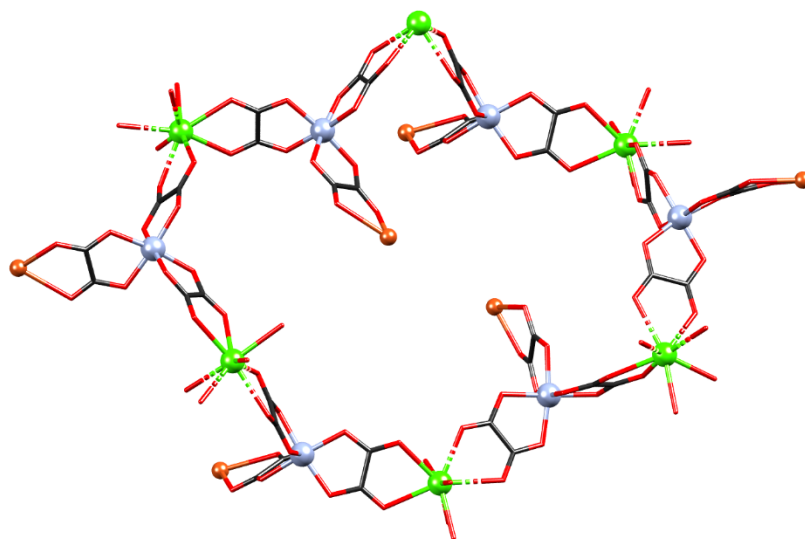
Udaljenost između oksalatom premoštenih iona Cu^{2+} i Cr^{3+} iznosi 5,5049(8) Å, dok udaljenosti $\text{Ca}^{2+}\cdots\text{Cr}^{3+}$ preko oksalatnih mostova iznose 5,7043(7) i 5,7973(9) Å.

U asimetričnoj jedinici prisutna je jedna nekoordinirana molekula vode (koja se ponaša kao donor protona prema oksalatnom kisiku) i dvije molekule acetonitrila. U strukturi su prisutne i π -interakcije između aromatskih prstenova fenantrolina. Na slici 96 se može vidjeti 3D koordinacijski polimer **10o** u ravnini *ab* (a), odnosno u ravnini *ac* (b).

Zanimljivo, pretragom CSD-a nije pronađen niti jedan spoj koji sadrži ovu kombinaciju metala koji bi bili premošteni oksalatnim skupinama, ili koji bi sadržavali oksalatnu skupinu.

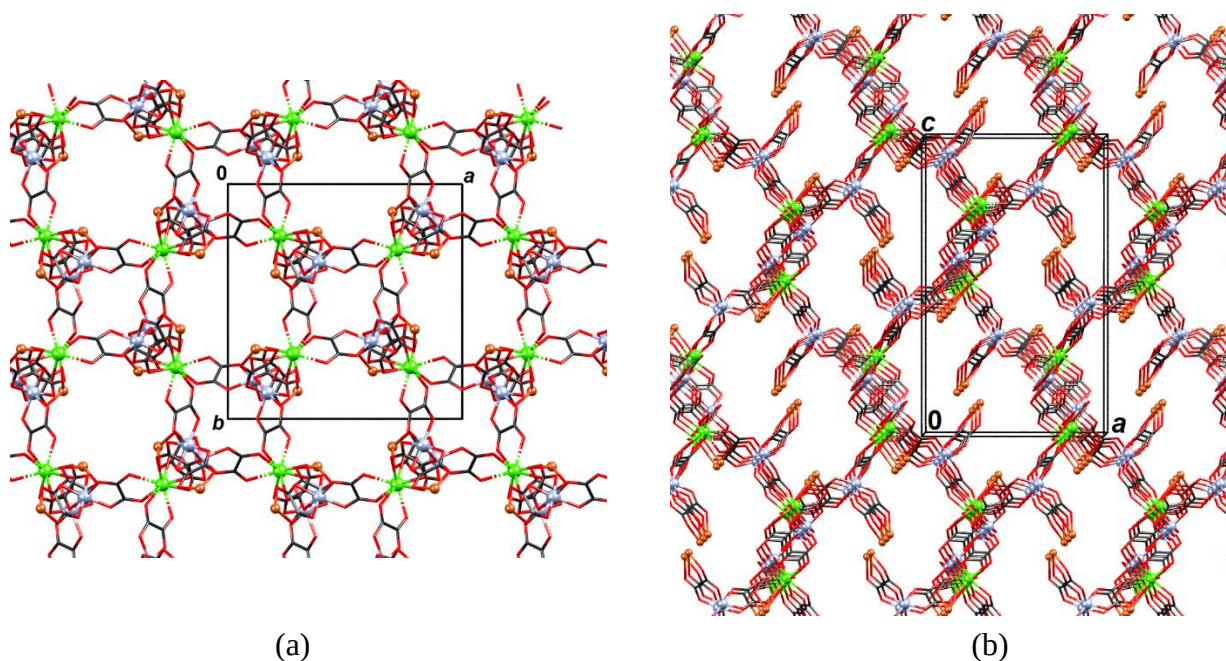


(a)



(b)

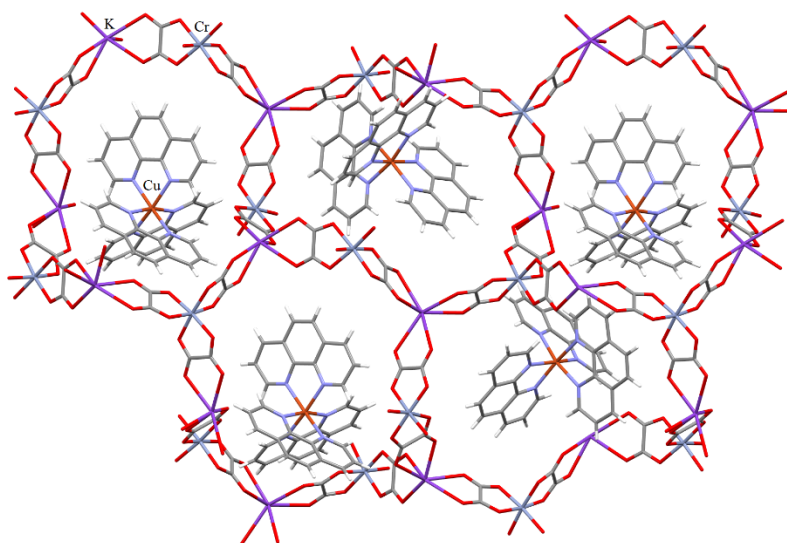
Slika 95. (a) Dio 3D koordinacijskog polimera $\{[\text{CaCr}_2\text{Cu}_2(\text{phen})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_6] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**10o**); (b) Šesteročlani prsten (dio dijamantne strukture) mreže spoja **10o**.



Slika 96. 3D koordinacijski polimer $\{[\text{CaCr}_2\text{Cu}_2(\text{phen})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_6] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**10o**): (a) u ravnini ab i (b) u ravnini ac . Molekule fenantrolina i nekoordinirana molekula vode su izostavljeni radi jasnoće.

Spoj $\{[\text{Cu}(\text{phen})_3][\text{KCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**7o**) se može usporediti sa spojem $\{[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**24a**). Razlika je u tome što je u spoju **7o** anionska oksalatna mreža, $[\text{KCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n^{2n-}$, heterometalna i čine ju naizmjenično premošteni ioni kroma(III) i kalija(I), dok se kompleksne kationske vrste, $[\text{Cu}(\text{phen})_3]^{2+}$, nalaze u šupljinama ove mreže (slika 97). Kalijevi i kromovi metalni centri imaju oktaedarsku geometriju (slika 97), tj. koordinirani su sa šest atoma kisika iz triju oksalatnih skupina u sva tri kristalografska smjera (srednja vrijednost $\text{Cr}-\text{O} = 1,968 \text{ \AA}$; $\text{K}-\text{O} = 2,713 \text{ \AA}$). Koordinacijsku sferu bakra(II) čini šest dušikovih atoma iz triju molekula fenantrolina u oktaedarskoj geometriji (srednja vrijednost $\text{Cu}-\text{N} = 2,1255 \text{ \AA}$). Udaljenost između atoma kroma(III) i kalija(I) preko oksalatnog mosta iznose $5,987(2) \text{ \AA}$.

Pretraživanjem kristalografske baze podataka pronađeno je deset spojeva u kojemu su kalijevi(I) i kromovi(III) metalni centri premošteni oksalatnom skupinom, međutim spoju **7o** je strukturno sličniji spoj s natrijem, $\{[\text{Cu}(\text{tren})(\text{H}_2\text{O})][\text{NaCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ [tren = tris(2-aminoetil)amin], u kojem su kompleksni kationi bakra(II) smješteni između 2D oksalatnih anionskih slojeva, $[\text{NaCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n^{2n-}$. Magnetska mjerenja pokazuju slabu feromagnetsku interakciju između iona kroma(III) ovog poznatog spoja, udaljenih najmanje $9,389(5) \text{ \AA}$ u 2D slojevima između kojih su umetnuti paramagnetski metalni kompleksni kationi.¹³¹

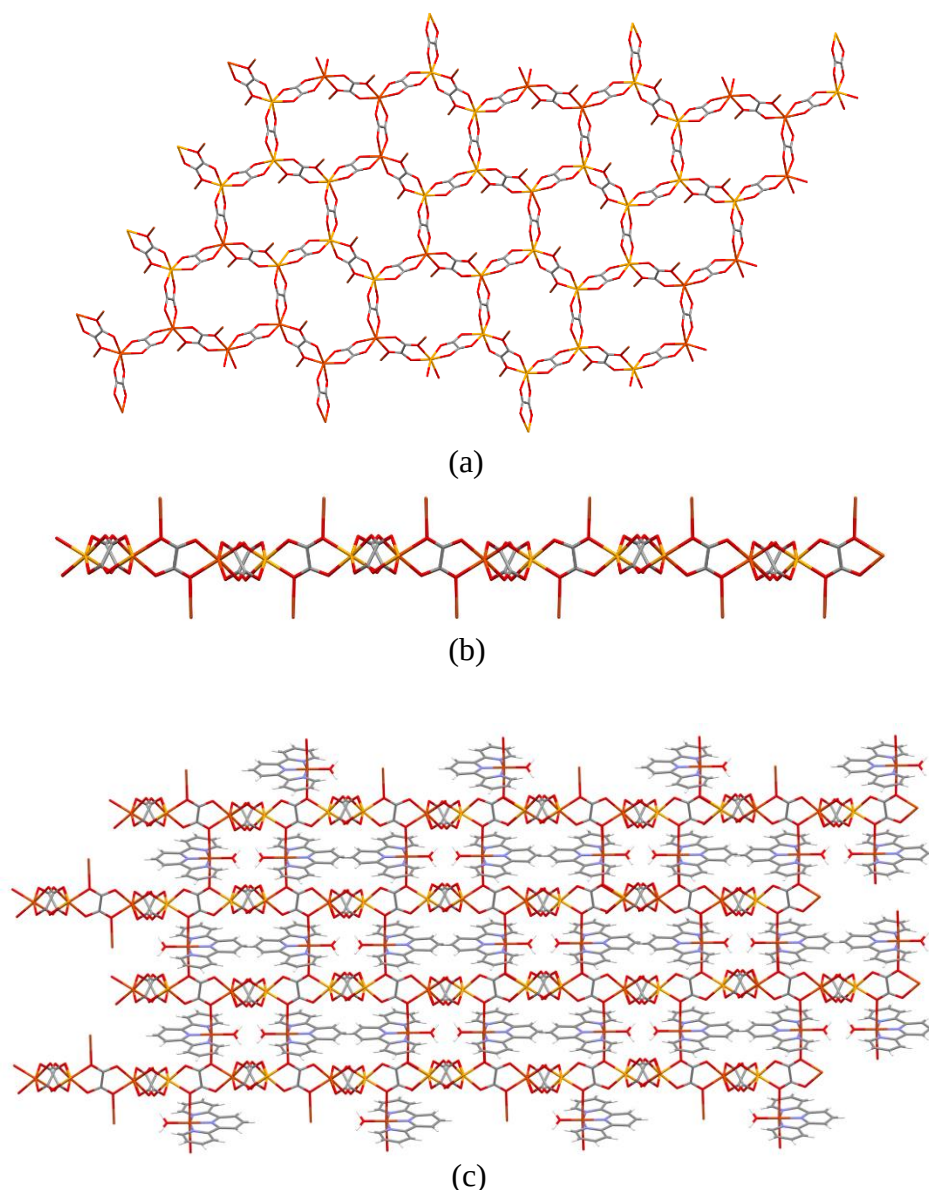


Slika 97. Kristalna struktura spoja $\{[\text{Cu}(\text{phen})_3][\text{KCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**70**): kompleksni kationi $[\text{Cu}(\text{phen})_3]^{2+}$ popunjavaju šupljine anionske $[\text{KCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2n-}$ mreže.

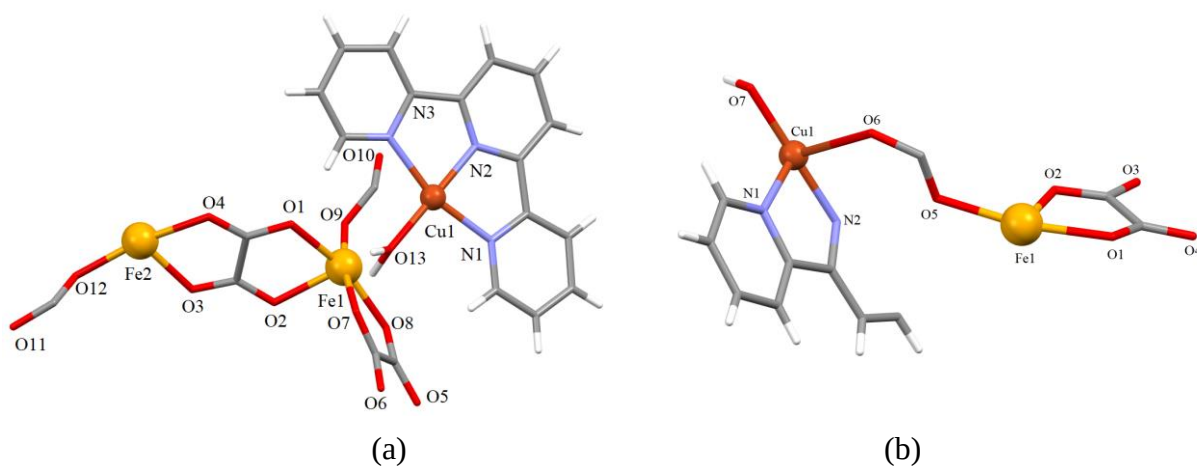
Dva polimorfa 3D koordinacijskog polimera $\{\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3\}_n$, od kojih jedan kristalizira u triklinskoj (**26^ao**), a drugi u monoklinskoj (**26^bo**) prostornoj grupi, nastala su hidrotermalnom sintezom, ovisno o polaznoj bakrovoj soli $[\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (**26^ao**) ili $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**26^bo**) koja je dodana u vodu, uz $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i terpiridin. Pod hidrotermalnim uvjetima željezo(III) se iz prekursora reduciralo u željezo(II), stvarajući tako 2D slojeve $\{[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\}^{2n-}$ koji su međusobno premošteni kompleksnim kationom, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]^{2+}$ (slika 98c). Spoj **26^ao** sadrži jedan simetrijski neovisni $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]^{2+}$ kation i $[\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$ anion, dok su u spoju **26^bo** svega jedna polovina kationske i anionske jedinice simetrijski nezavisne (slika 98).

Atomi željeza(II) su u oba polimorfa koordinirana sa šest atoma kisika triju premošćujućih oksalatnih skupina te imaju oktaedarsku geometriju (srednja vrijednost Fe–O iznosi 2,132 Å za **26^ao**, te 2,134 Å za **26^bo**). Udaljenosti Fe–O se mogu usporediti s onima pronađenim u jedinom poznatom 2D spoju željeza(II) koji ima strukturu u obliku pčelinjeg saća, te sadrži 5-okso-1,4,7-triazabicyklo[4.3.0]non-6-en-7-il amonijeve ione kao templatirajuće katione.²⁷ Bis(didentatni) oksalatni ligandi naizmjenično premošćuju željezove(II) ione u sve tri dimenzije, što u konačnici rezultira polimernom mrežom paralelnom s ravninom (011) u **26^ao**, odnosno s (100) u **26^bo**. Svako saće anionskog sloja $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2n-}$ u ovim spojevima sadrži šest oksalatnih mostova; dva dijagonalna kisika iz

svakog mosta (u smjeru [100] za **26^ao** i u smjeru [101] za **26^bo**) su koordinirana na dva bakrova(II) iona (slika 98). Asimetrične jedinice su prikazane na slici 99.

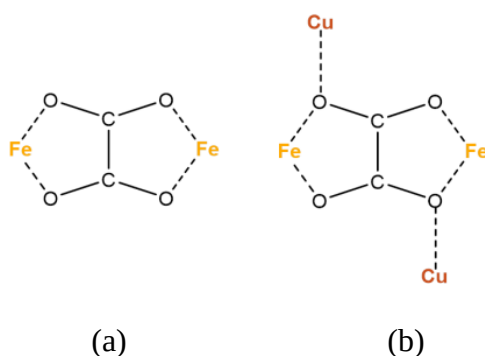


Slika 98. Prikaz 2D anionske mreže $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n^{2n-}$ spoja $\{\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3\}_n$ (**26^ao**) povezana ionima bakra(II): (a) u ravnini (011) i (b) u smjeru [011]. Molekule vode i terpiridina su izostavljene radi jasnoće. (c) Atomi kisika iz oksalatnih mostova mreže $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n^{2n-}$ koordinirani su na atome bakra(II) kationa $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]^{2+}$ u smjeru [100].



Slika 99. Asimetrična jedinica spojeva (a) $\{\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3\}_n$ (**26^ao**) i (b) $\{\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3\}_n$ (**26^bo**).

U ovim spojevima postoje dva načina premošćivanja oksalatne skupine: bis(didentatni), $[\mu\text{-}1,2,3,4]$, između dva iona željeza(II) i bis(didentatno)-bis(monodentatni), $[\mu_4\text{-}1,1,2,3,3,4]$, između centara bakra(II) i željeza(II) (slika 100).



Slika 100. Dva načina premošćivanja oksalatne skupine u spojevima **26^ao** i **26^bo**: (a) bis(didentatni), $[\mu\text{-}1,2,3,4]$ i (b) bis(didentatno)-bis(monodentatni), $[\mu_4\text{-}1,1,2,3,3,4]$.

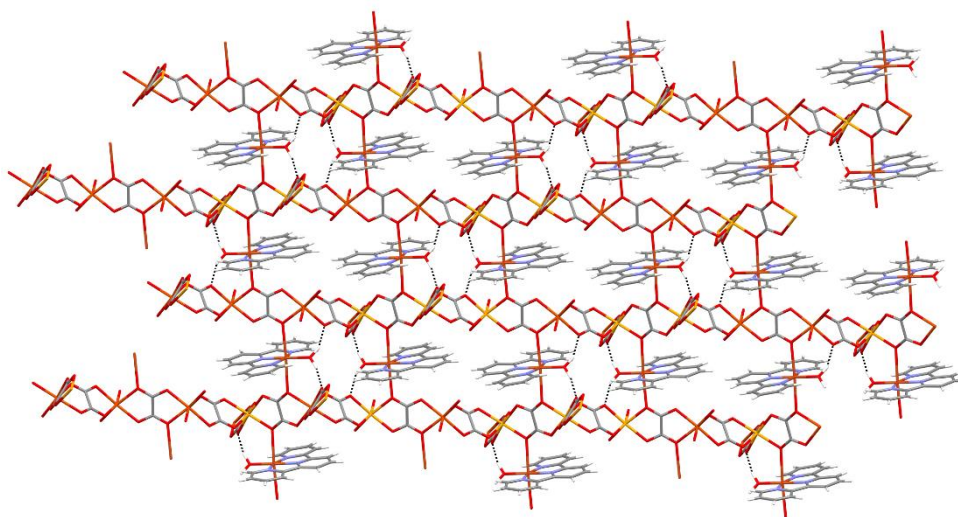
Atomi bakra(II) iz kompleksnog kationa imaju geometriju izduženog oktaedra, koja uključuje tri atoma dušika iz molekule terpiridina (srednja vrijednost Cu–N = 1,986 Å za **26^ao**, 1,978 Å za **26^bo**) te atom kisika iz koordinirane molekule vode [1,936(6) za **26^ao**, 1,931(3) Å za **26^bo**] u ekvatorijalnoj ravnini, zajedno s kisikovim atomima iz premošćujuće oksalatne skupine susjednih slojeva $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2n-}$ u apikalnim položajima (slika 99). Aksijalne udaljenosti Cu–O [2,615(7) Å i 2,617(7) Å (**26^ao**) i 2,6233(16) Å (**26^bo**)] su nešto dulje u odnosu na uobičajne kovalentne veze Cu–O (~2,32–2,80 Å).⁹

U dosadašnjim strukturno okarakteriziranim spojevima $\{(A)_2[M^{\text{II}}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\}_n$ ili $\{A[M^{\text{II}}M^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\}_n$ templatirajući kationi su samo umetnuti između 2D slojeva u obliku saća,⁹ izuzev u spojevima $\{[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\}_n$, $\{[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Co}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ i

$\{[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{en})_2][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (en = etilenediamin; Me_2en = *N,N*-dimetiletilendiamin), u kojima kationske jedinice premošćuju slojeve.^{132,133}

Prosječne udaljenosti $\text{Fe} \cdots \text{Fe}$ preko oksalatnog mosta iznose 5,534 (**26^ao**) i 5,5486 Å (**26^bo**). Udaljenost između iona Cu^{2+} i Fe^{2+} premoštenih oksalatnim atomima kisika jesu 4,172(3) Å i 4,173(4) Å u polimorfu **26^ao** i 4,1823(4) u polimorfu **26^bo**. Udaljenost između dva anionska sloja iznosi 7,544 Å (**26^ao**), odnosno 7,553 Å (**26^bo**), što je značajno kraće u odnosu na udaljenosti slojeva u tri slična spoja.^{132,133}

Na slici 101 je prikazan 2D motiv vodikovih veza između vodika molekula vode koordinirane na ione bakra(II) jedinice $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]^{2+}$ i oksalatnih kisika iz dvaju susjednih slojeva $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n^{2n-}$. Vodikove su veze paralelne s ravninom (1 $\bar{1}$ 0) kada se gleda okomito na tu ravninu.



Slika 101. 2D motiv vodikovih veza (isprekidane crte) spoja $\{\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3\}_n$ (**26^ao**) koje su paralelne s ravninom (1 $\bar{1}$ 0) gledajući okomito na nju

Termička analiza spojeva 10o, 24^ao i 26^ao

Spojevima $\{[\text{CaCr}_2\text{Cu}_2(\text{phen})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_6] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**10o**), $\{[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**24^ao**) i $[\text{CuFe}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n$ (**26^ao**) je ispitana termička stabilnost TGA/DTA analizom. Za očekivati je da bi se termičkom obradom, tj. pirolizom spojeva **24^ao** i **26^ao** mogao prirediti jednofazni spinelni oksid CuFe_2O_4 , budući da je omjer metala (Cu : Fe) u njemu 1:2. U spoju **10o** omjer metala je 1:2:2 (Ca : Cr : Cu) pa se u ovom slučaju ne očekuje nastanak poznatog mješovitog oksida.¹¹⁴

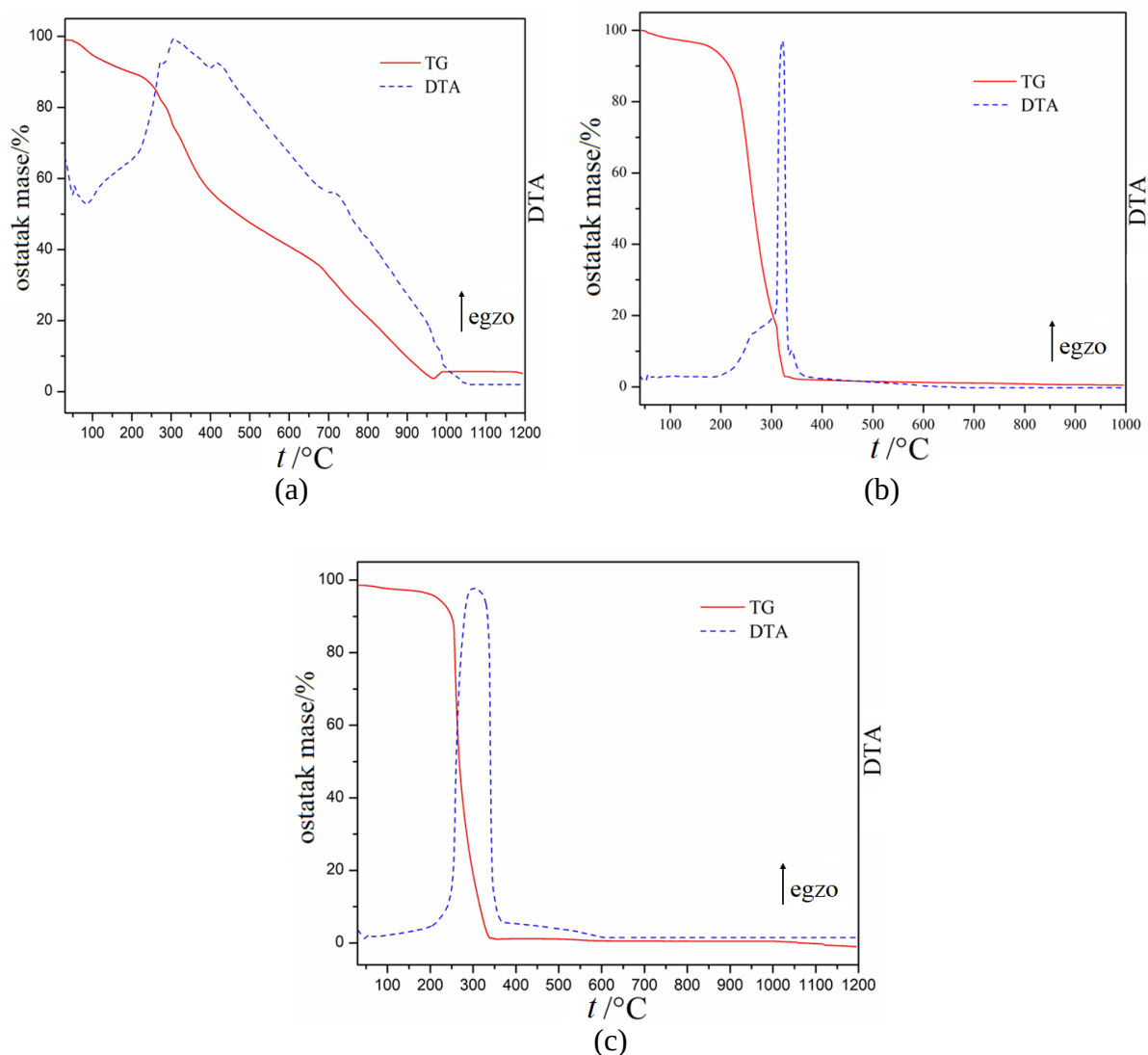
Termička je analiza za spoj **10o** provedena u struji dušika do 1000 °C, odnosno u sintetskom zraku za spojeve **24^{ao}** i **26^{ao}** do 1200 °C (slika 102a). Kod spoja **10o**, raspad se odvija u tri slabo razlučiva stupnja. Prvi korak je opažen između 48 i 250 °C, kada dolazi do gubitka mase od 10,39 % (računano 10,59 %) koji se može pripisati izlaženju molekule vode i četiriju molekula acetonitrila. Do drugog koraka razgradnje dolazi u temperaturnom intervalu između 250 i 711 °C. Za ovaj korak opažen je gubitak mase od 46,37 % (računano 46,09 %), što se može pripisati oslobađanju četiriju molekule fenantrolina. Gubitak mase u trećem kraku (711–992 °C) odgovara razgradnji oksalatnih skupina (nađeno 24,51 %; računano 25,12 %).

Krivulje termičke analize su prilično sličnog izgleda za spojeve sa željezom **24^{ao}** i **26^{ao}**, čiji se raspad odvija u dva, odnosno u jednom koraku. U temperaturnom području 47–128 °C dolazi do gubitka mase od 2,16 %, (računano 1,95 %) za spoj **24^{ao}**, što odgovara gubitku molekule vode. U drugom koraku spoja **24^{ao}**, između 128 i 932 °C gubi se 72,48 % mase (računano 73,10 %), što je posljedica uklanjanja molekula bipyridina i razgradnje oksalatnih skupina (CO + CO₂). Kod spoja **26^{ao}** termički raspad započinje pri 35 °C, a završava pri 650 °C pri čemu izlaze molekule vode, terpiridina te oksalatna skupina u obliku CO i CO₂. Nakon potpune termičke razgradnje spojeva **24^{ao}** i **26^{ao}** zaostaje crveni prah koji je istraživao PXRD-om.

Pripadajući egzotermni maksimumi se mogu očitati u tablici 19, u kojoj su prikazani i termogravimetrijski podaci za spojeve **24^{ao}**, **10o** i **26^{ao}**.

Tablica 19. Rezultati TGA/DTA analize za spojeve {[CaCr₂Cu₂(phen)₄(C₂O₄)₆]·4CH₃CN·2H₂O}_n (**10o**), {[Cu(bpy)₃][Fe₂(C₂O₄)₃]·H₂O}_n (**24^{ao}**) i [CuFe₂(H₂O)(terpy)C₂O₄]₃ (**26^{ao}**)

Spoj	Atm.	Δt / °C	w / %		Gubitak u masi	$t(\text{DTA}_{\text{maks}})$ / °C
			eksp.	rač.		
10o	N ₂	48–250	10,39	10,59	H ₂ O, 4CH ₃ CN	49 egzo
		250–711	46,37	46,09	4phen	272, 305, 415 egzo
		711–992	24,51	25,12	6(CO + CO ₂)	980 egzo
24^{ao}	zrak	47–128	2,16	1,95	H ₂ O	57 egzo
		128–932	72,48	73,10	3bpy, 3(CO + CO ₂)	321, 340 egzo
26^{ao}	zrak	35–650	66,58	67,86	H ₂ O, terpy, 3(CO + CO ₂)	306 egzo

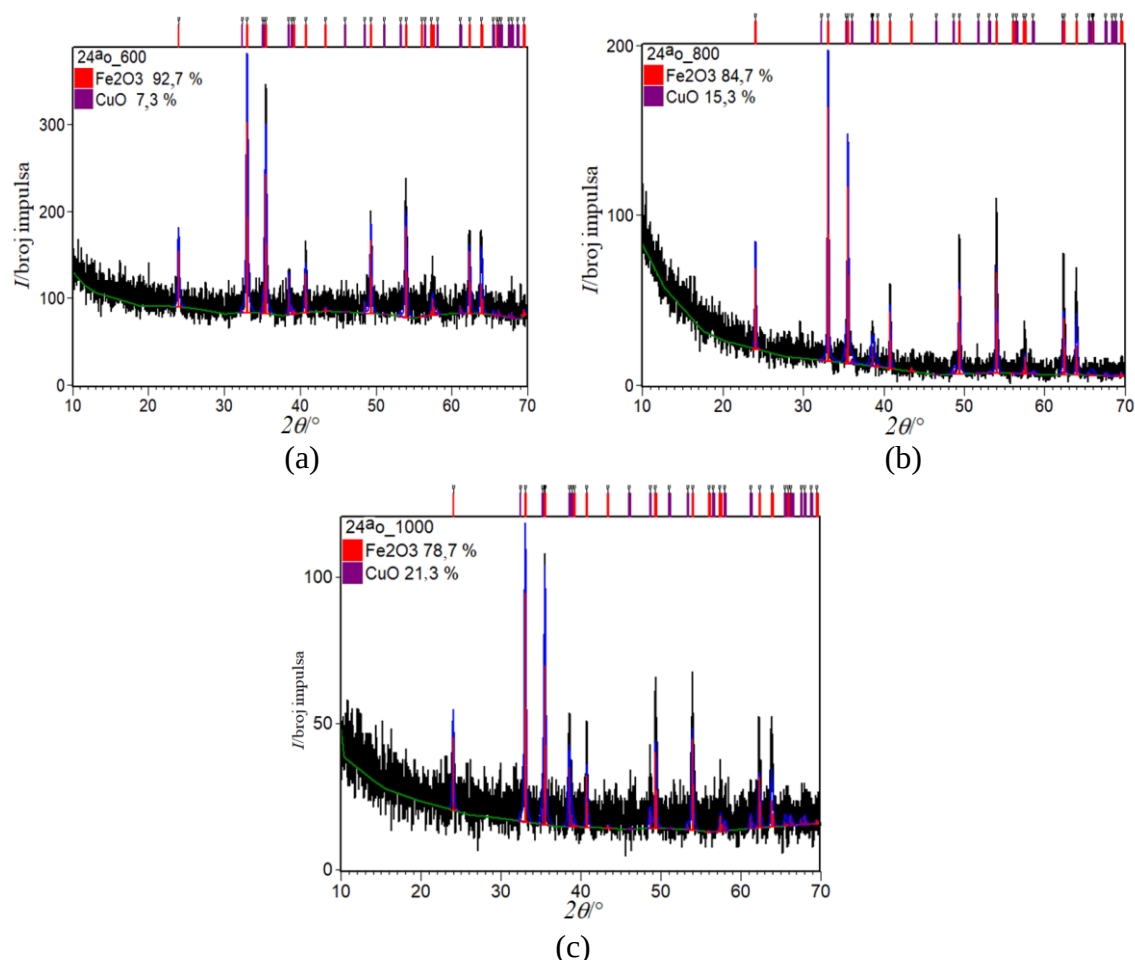


Slika 102. TGA/DTA krivulje za spojeve
 (a) $\{[\text{CaCr}_2\text{Cu}_2(\text{phen})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_6] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**10o**),
 (b) $\{[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**24a**) i
 (c) $[\text{CuFe}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n$ (**26a**)

Strukturna karakterizacija polikristalnih uzoraka priređenih pirolizom spojeva **24a** i **26a**

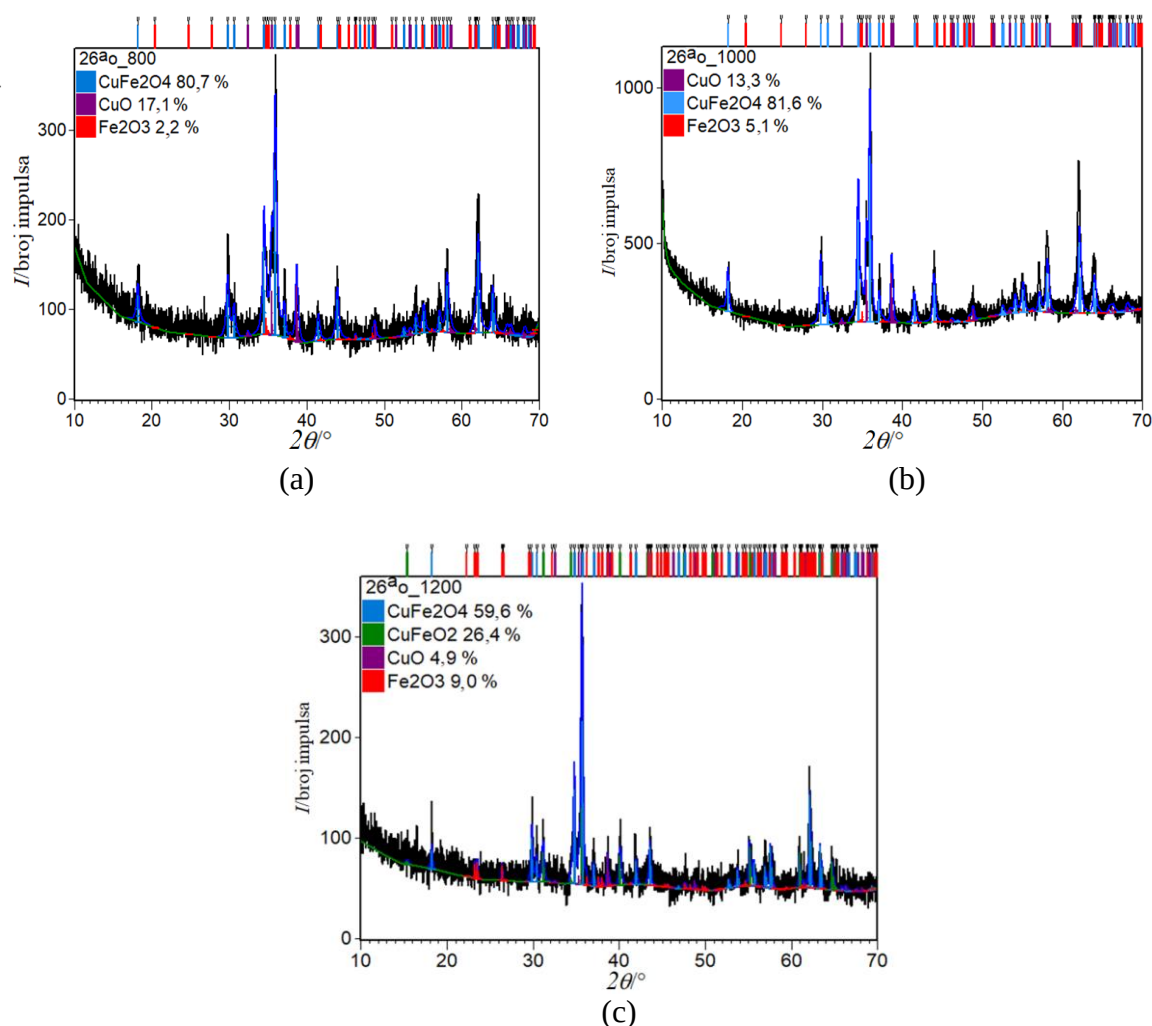
Sastav crvenog praha zaostalog nakon termičke razgradnje spoja $\{[\text{CuFe}_2(\text{bpy})_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**24a**) pri 600 °C, 800 °C i 1000 °C istražen je difrakcijom rendgenskih zraka u polikristalnom uzorku. Difraktogrami prahova dobivenih termičkom obradom spoja **24a** pri različitim temperaturama pokazuju smjesu oksida Fe_2O_3 i CuO (slika 103), čiji se udjeli faza s porastom temperature značajno ne mijenjaju. Pirolizom ovog spoja nije pripravljen željeni spinelni oksid CuFe_2O_4 unatoč povoljnom omjeru metala u polaznom

spoju. Ovaj se spinel do sada njačešće priređivao sol-gel metodom, sutaloženjem i reakcijama u čvrstom stanju (do 800 °C).¹¹³



Slika 103. Grafički prikaz Rietveldovog utočnjavanja uzorka priređenog termičkom razgradnjom spoja $\{[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**24^ao**) do (a) 600 °C, (b) 800 °C i (c) 1000 °C.

Također je provjeren i sastav smečkastog praškastog ostatka dobivenog nakon pirolize spoja $[\text{CuFe}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n$ (**26^ao**) pri 800 °C, 1000 °C i 1200 °C. Kvantitativna fazna analiza ostataka učinjena Rietveldovom metodom pokazuje da žarenjem pri 800 °C i 1000 °C nastaju tri faze, CuFe₂O₄, CuO i Fe₂O₃ (slika 104), dok se pri 1200 °C pojavljuje dodatna faza, mješoviti metalni oksid, CuFeO₂. Kao i kod spoja **24^ao**, pirolizom se nije mogao prirediti jednofazni mješoviti metalni oksid unatoč povoljnom omjeru bakra i željeza u polaznom spoju.

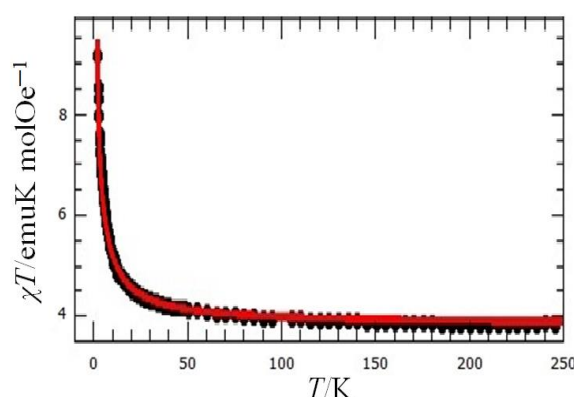


Slika 104. Grafički prikaz Rietveldovog utočnjavanja uzorka priređenog termičkom razgradnjom spoja $[\text{CuFe}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n$ (**26^ao**) do (a) 800 °C, (b) 1000 °C i (c) 1200 °C.

Magnetska svojstva spojeva **10o**, **24o** i **26o**

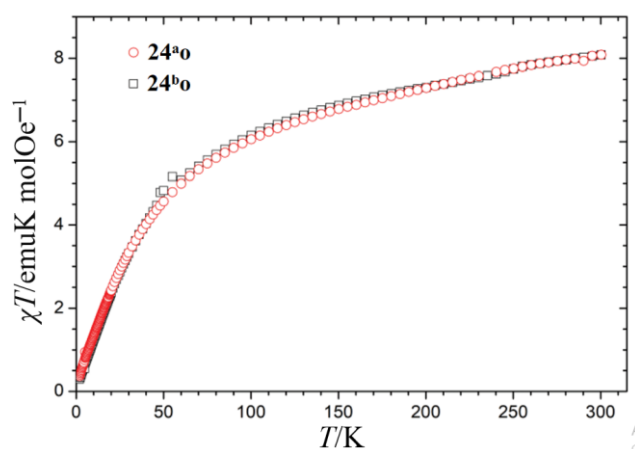
Istražena su magnetska svojstva spojevima $\{[\text{CaCr}_2\text{Cu}_2(\text{phen})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_6] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**10o**), $\{[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**24^ao**), $\{[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\}_n$ (**24^bo**) te $[\text{CuFe}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n$ (**26^ao** i **26^bo**).

Gledajući iz perspektive magnetskih svojstava, kristalna struktura spoja **10o** (slika 95) se može smatrati dimerima u kojima su Cu^{2+} i Cr^{3+} ioni povezani oksalatnim mostovima, s obzirom da je Ca^{2+} dijamagnetičan i ne doprinosi magnetskoj interakciji izmjene, tj. zaustavlja prijenos magnetske interakcije. Na slici 105 može se vidjeti temperaturna ovisnost produkta χT za ovaj spoj koja ukazuje na postojanje feromagnetske interakcije [$J = (7,1 \pm 0,1)$ K].



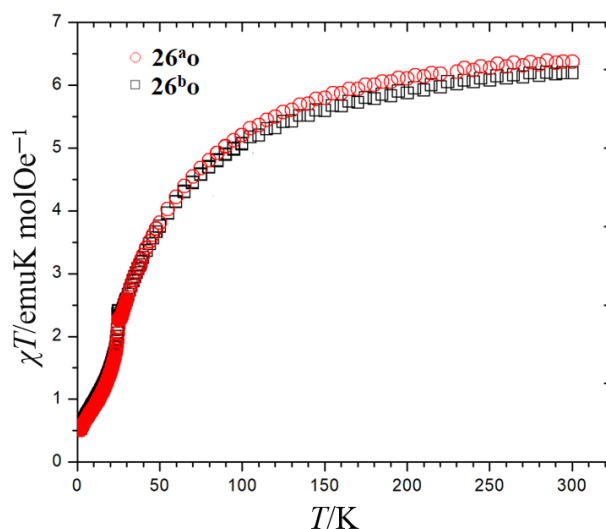
Slika 105. Temperaturna ovisnost produkta χT za spoj $\{[\text{CaCr}_2\text{Cu}_2(\text{phen})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_6] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**10o**) izmjerena pri 1000 Oe.

Krivulje susceptibilnosti za spojeve **24^ao** i **24^bo** su gotovo identične, što znači da jedna molekula kristalne vode (prisutna u spoju **24^ao**) ne utječe na magnetsko ponašanje (slika 106). Umnožak magnetske susceptibilnosti i temperature se smanjuje s hlađenjem u cijelom temperaturnom intervalu. Iznad sobne temperature umnožak $\chi T(T)$ se i dalje povećava i vrijednost je viša od vrijednosti ($6,4 \text{ emu K mol}^{-1}$) za magnetske centre koji ne ostvaruju interakciju (dva Fe^{2+} iona i jedan Cu^{2+} ion) (slika 94). Povećavanje vrijednosti umnoška $\chi T(T)$ iznad sobne temperature govori da su interakcije između metalnih centara prisutne čak i pri sobnoj temperaturi i da je magnetsko ponašanje određeno ionima Fe^{2+} koji su premošteni oksalatnim skupinama u 3D mreži $[\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n^{2n-}$. Prilagodbom Curie-Weissovog zakona eksperimentalnim podacim $\chi(T)$ dobivene su vrijednosti za Curieove konstante [$C = 8,6 \text{ emu K mol}^{-1}$ (**24^ao**) i $8,7 \text{ emu K mol}^{-1}$ (**24^bo**)] i Weissove parametre [$\theta = -46,8 \text{ K}$ (**24^ao**) i $-46,5 \text{ K}$ (**24^bo**)], što ukazuje na postojanje dalekosežne antiiferomagnetske interakcije.¹¹³



Slika 106. Temperaturna ovisnost produkta χT za spojeve $\{[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**24^ao**) i $\{[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\}_n$ (**24^bo**) izmjerena pri 1000 Oe.¹¹³

U polimerima $[\text{CuFe}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n$ (**26^ao** i **26^bo**) magnetske se interakcije prenose mrežom i imaju karakter dugog doseg. Rezultati magnetskih mjerenja ovisnosti $\chi T(T)$ za oba spoja (slika 107) pokazuju antiferomagnetski fazni prijelaz pri 25 K: slojevi $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n^{2n-}$ su antiferomagnetski uređeni, a slabu interakciju između slojeva posreduju kationske jedinice, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]^{2+}$, putem $\text{O}_{\text{ox}}-\text{Cu}-\text{O}_{\text{ox}}$ mostova.



Slika 107. Temperaturna ovisnost produkta χT za spojeve $[\text{CuFe}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n$ (**26^ao** i **26^bo**).

Električna svojstva spojeva **10o**, **26^ao** i **26^bo**

Električna su svojstva istražena spojevima $\{[\text{CaCr}_2\text{Cu}_2(\text{phen})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_6] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**10o**) i $[\text{CuFe}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n$ (**26^ao** i **26^bo**).

Električna provodnost spojeva **26^ao** i **26^bo** iznosi $2,6 \cdot 10^{-13}$, odnosno $5,4 \cdot 10^{-13} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ pri 20 °C (slika 56), što je za jedan red veličine manje u odnosu na spoj **10o** [$\approx 2 \cdot 10^{-12} (\Omega \text{ cm})^{-1}$].

Spojevi **26^ao** i **26^bo** pokazuju protonsku vodljivost vjerojatno zbog svog strukturnog uređenja, odnosno prisutnih vodikovih veza (slika 98) između atoma vodika molekula vode (izvora protona) koordinirane na atome bakra(II) kationskih jedinki $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]^{2+}$ i oksalatnih atoma kisika dvaju susjednih slojeva $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n^{2n-}$.

4.3. Mononuklearni kloranilatni spojevi

Tijekom izrade ove disertacije priređena su i istražena četiri mononuklearna kloranilatna spoja, i to $[(C_4H_9)_4N]_3[Cr(C_6O_4Cl_2)_3]$ (**3k**), $\{[Cu(bpy)(H_2O)(C_6O_4Cl_2)] \cdot H_2O\}_6$ (**4k**), $[(C_4H_9)_4N][Fe(H_2O)_2(C_6O_4Cl_2)_2] \cdot 2H_2O$ (**7k**, uočene dvije temperaturne faze **7^ak** i **7^bk**) i $[Cu(bpy)(C_6O_4Cl_2)] \cdot 0,5H_2O$ (**8k**). Kako je već opisano u *Eksperimentalnom dijelu*, sintetizirani su tehnikom nadslojavanja, korištenjem acetonitrilne otopine građevnog bloka $[(C_4H_9)_4N]_3[M^{III}(C_6O_4Cl_2)_3]$ ($M^{III} = Cr$ ili Fe), te vodenih otopina $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ i *N*-liganda (2,2'-bipiridina ili 1,10-fenantrolina), u molarnom omjeru 1:1:1. Tijekom pripreve spojeva iz željezovog(III) prekursora također je istraživao utjecaj svjetlosti na reakcijsku smjesu; spojevi **7k** i **8k** iskristalizirali su u epruvetama koje su držane u tami. Zanimljivo je da do izrade ovog rada struktura korištenog polaznog spoja $[(C_4H_9)_4N]_3[Cr(C_6O_4Cl_2)_3]$ nije bila poznata. Pretraživanjem kristalografske baze podataka pronađeno je četrdesetak mononuklearnih spojeva kroma(III), željeza(II/III) ili bakra(II) koji sadrže najmanje jednu koordiniranu kloranilatnu skupinu.⁹

U ispitivanju svojstava priređenih spojeva korištena je IR spektroskopija i difrakcija rendgenskih zraka na monokristalu.

Karakterizacija infracrvenom spektroskopijom

Infracrveni spektri četiriju istraživanih mononuklearnih kloranilatnih spojeva prikazani su na slikama D23, D24, D27 i D28. Intenzivne apsorpcijske vrpce u spektrima svih priređenih spojeva potječu od isteznih vibracija jednostrukih i dvostrukih veza CO, kao i veze C–Cl. IR spektri ukazuju na postojanje didentatno koordinirane kloranilatne skupine (tablica 20, slika 14).³⁷ U spektrima novopriređenih spojeva **4k** i **8k** prisutne su apsorpcijske vrpce koje potječu od različitih vibracija koordiniranih molekula 2,2'-bipiridina.¹⁰² Također, spojevi **3k** i **7k** u području $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ imaju tri vrpce koje se mogu pripisati vibracijama istezanja veze C–H iz postojećih kationa $[(C_4H_9)_4N]^+$, budući da slične apsorpcijske vrpce pokazuju spektri korištenih građevnih blokova, ali i polazni reaktant $(C_4H_9)_4NBr$ (slika D22c).⁴²

Tablica 20. Položaji najznačajnijih apsorpcijskih vrpca ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) kloranilatne skupine u spektrima spojeva $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$ (**3k**), $\{[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_6$ (**4k**), $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**7k**) i $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (**8k**).

SPOJ	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{Cl})$	njihanje C-Cl
3k	1644 vs, 1630 m, 1533 vs	1353 s, 1306 m	841 m	573 w
4k	1650 m, 1542 vs	1352 s, 1321 m	847 m	576 m
7k	1647 s, 1538 vs	1350 vs, 1321 s	848 s	576 m
8k	1648 m, 1539 vs	1350 s, 1320 m	846 m	576 m

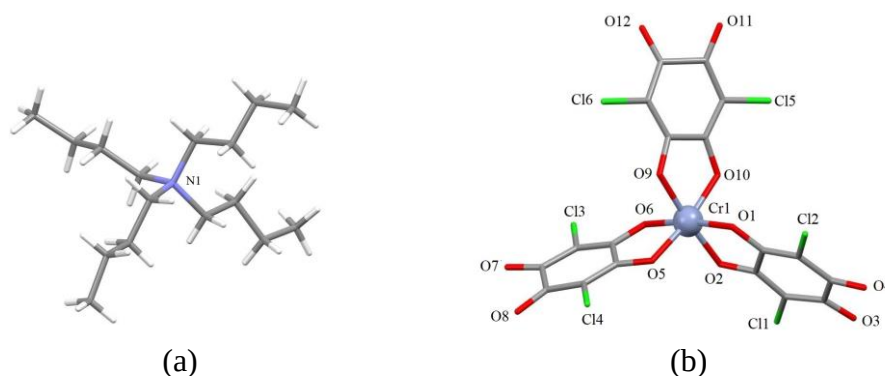
Oznake intenziteta apsorpcijskih vrpca: vs (*very strong*), vrlo jaka; m (*medium*), srednja; sh (*shoulder*), rame; w (*weak*), slaba.

Molekulske i kristalne strukture

Tijekom sinteze željenih spojeva neočekivano je došlo do djelomičnog raspada tris(kloranilato)ferata(III), $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Fe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$, tako što se kloranilatna skupina otpustila iz koordinacijske sfere željeza(III), što ranije nije opaženo u literaturi, te nastajanja smeđih kristala spoja $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**7k**) u obliku prizmi. Također, oslobođena se kloranilatna skupina koordinirala na ione bakra(II) prisutne u reakcijskoj smjesi u epruveti, formirajući tamnocrvene prizme spoja $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (**8k**). Sličan raspad je uočen kada se kao građevni blok koristio onaj kroma(III), kao i koordiniranje oslobođene kloranilatne skupine na bakrove ione pri čemu kristaliziraju tamnocrveni poliedri spoja $\{[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_6$ (**4k**). Kako je već spomenuto, tehnikom spore tekućinske difuzije uspješno su izolirani jedinični kristali prekursora kroma(III) $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$ (**3k**) u obliku tamnocrvenih pločica.

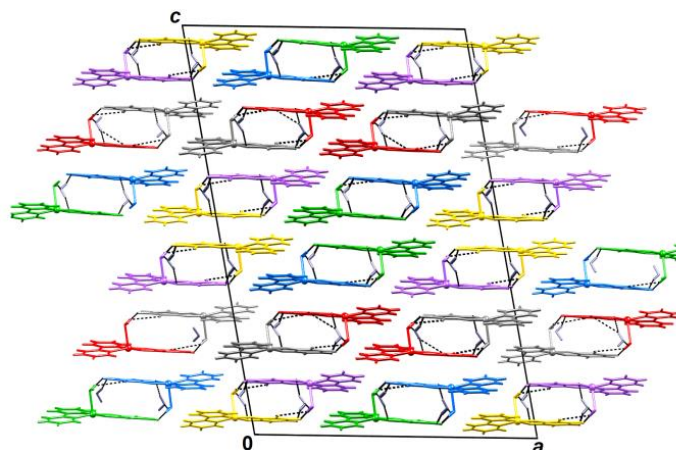
Kristalografski podaci za spojeve **3k**, **4k**, **7k** i **8k** nalaze se u tablicama D19–D22.

Asimetrična jedinica kristaliziranog građevnog bloka **3k** je građena od triju kationa $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ i mononuklearnog aniona $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]^{3-}$ (slika 108). Kako u strukturi nedostaju snažni donori protona, u njoj dominiraju vodikove veze tipa $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ i $\text{C}-\text{H} \cdots \text{Cl}$, a prisutna je i slaba interakcija halogen $\cdots$ halogen između atoma Cl3 i Cl2ⁱ [simetrijski operator (i): $-1 + x, y, z$], s međusobnom udaljenošću od 3,376(3) Å.



Slika 108. Molekulska struktura (a) kationa $[(C_4H_9)_4N]^+$ i (b) mononuklearnog aniona $[Cr(C_6O_4Cl_2)_3]^{3-}$ spoja $[(C_4H_9)_4N]_3[Cr(C_6O_4Cl_2)_3]$ (**3k**).

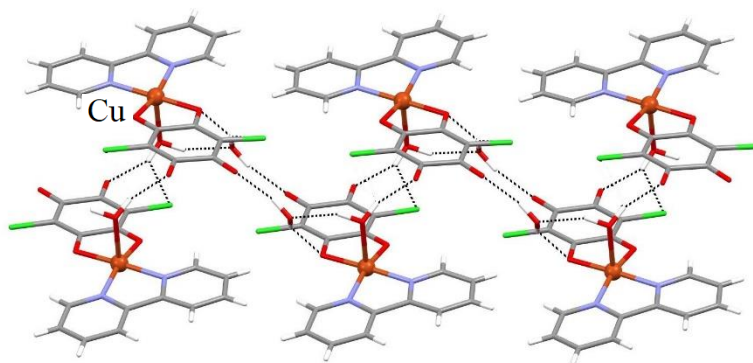
Spoj $\{[Cu(bpy)(H_2O)(C_6O_4Cl_2)] \cdot H_2O\}_6$ (**4k**) predstavlja zanimljiv slučaj hipersimetrije sa $Z' = 6$.¹³⁴ Njegova se asimetrična jedinica sastoji od šest istih kompleksnih jedinki $[Cu(bpy)(H_2O)(C_6O_4Cl_2)]$ i šest molekula kristalne vode. Ove su specije međusobno povezane pomoću pet nekristalografskih (tj. lokalnih) centara inverzije (slika 109).



Slika 109. Prikaz kristalnog pakiranja spoja $\{[Cu(bpy)(H_2O)(C_6O_4Cl_2)] \cdot H_2O\}_6$ (**4k**) u smjeru $[010]$ (duž lanaca povezanih vodikovim vezama); šest molekula $[Cu(bpy)(H_2O)(C_6O_4Cl_2)]$ označeno je različitim bojama, nekoordinirane molekule vode označene su plavo-sivom bojom; vodikove veze su prikazane crnim isprekidanim crtama.¹³⁵

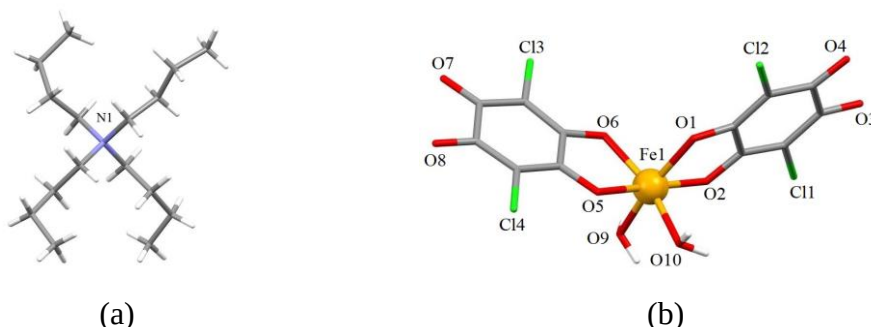
Atomi bakra(II) imaju kvadratno-piramidalnu geometriju koju čini molekula vode u apikalnom položaju, te dva dušika iz molekule bipiridina i dva kisika iz koordinirane kloranilatne skupine u ekvatorijalnoj ravnini. U literaturi postoji sličan spoj koji je solvat metanola sa $Z' = 1$. Zbog prisutnosti različitih molekula otapala, kristalno pakiranje ovih dvaju spojeva se značajno razlikuje. U spoju **4k**, u smjeru $[010]$ smješteni su lanci načinjeni od parova mononuklearnih jedinki, $[Cu(bpy)(H_2O)(C_6O_4Cl_2)]$, koje su simetrijski povezane lokalnim centrom inverzije i vodikovim vezama. Vodikove veze postoje između koordiniranih

molekula voda, koje se ponašaju kao donori, i karbonilnih kisika, koji se ponašaju kao akceptori vodikovih veza (slika 110). Nekoordinirane molekule se vode istovremeno ponašaju i kao donori i kao akceptori navedenih veza. Lanci se međusobno slažu u slojeve preko π -interakcija kloranilatne skupine i aromatskih prstenova bipiridina, dok je 3D uređenje postignuto slabim π -interakcijama koje uključuju molekule bipiridina iz različitih slojeva.¹³⁵

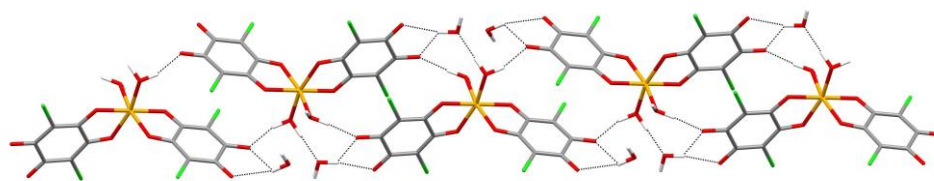


Slika 110. Prikaz cik-cak lanaca kompleksnih jedinaka $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)]$ spoja $\{[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_6$ (**4k**) međusobno povezanih vodikovim vezama (isprekidane crte).¹³⁵

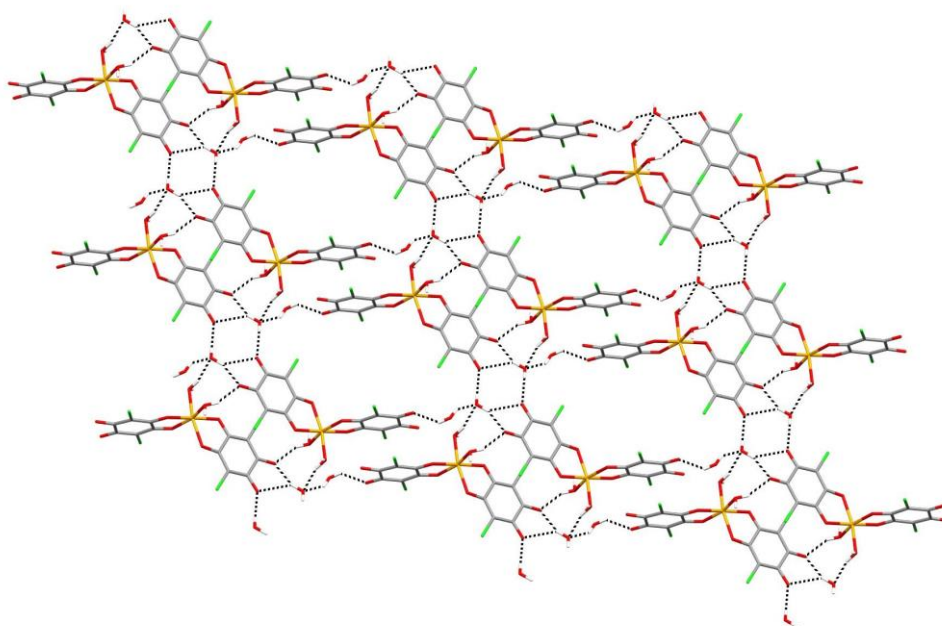
Kompleksna sol $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**7k**) se sastoji od kationa i aniona prikazanih na slici 111 i dviju molekula kristalne vode. Kod spoja **7k** utvrđene su dvije faze, i to niskotemperaturna, **7^ak** (100 K), i ona pri sobnoj temperaturi, **7^bk**. Parametri jedinične ćelije su im slični, no os *c* faze **7^ak** [16,6390(17) Å] je nešto dulja u odnosu na os *c* visokotemperaturne faze **7^bk** [16,3692(11) Å; tablica D22]. Različiti položaji i orijentacije molekula voda rezultiraju potpuno drugačijim uređenjem vodikovih veza (slika 112). Također, u fazi **7^ak** postoje dodatne π -interakcije između dviju kloranilatnih skupina.



(a)
(b)
Slika 111. Molekulska struktura (a) kationa $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ i (b) mononuklearnog aniona $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_2]^-$ spoja $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**7k**).



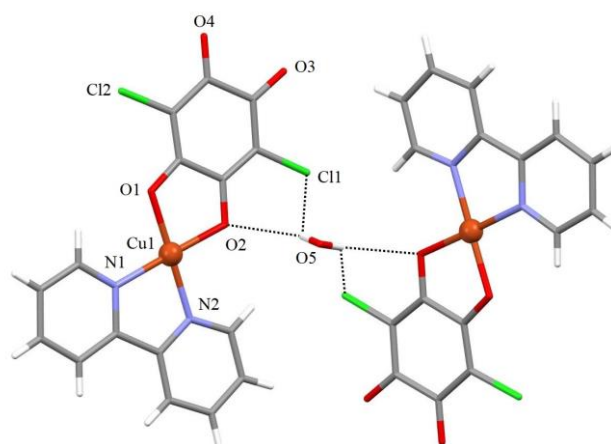
(a)



(b)

Slika 112. (a) Prikaz 1D motiva vodikovih veza u visokotemperaturnoj fazi **7^{bk}**; (b) Prikaz 2D motiva vodikovih veza u niskotemperaturnoj fazi **7^{ak}** spoja $[(C_4H_9)_4N][Fe(H_2O)_2(C_6O_4Cl_2)_2] \cdot 2H_2O$ (**7k**).¹³⁵

Asimetrična se jedinica spoja $[Cu(bpy)(C_6O_4Cl_2)] \cdot 0,5H_2O$ (**8k**) sastoji od neutralne molekule $[Cu(bpy)(C_6O_4Cl_2)]$ i polovice molekule kristalne vode koja se nalazi na osi drugog reda (slika 113). Koordinacija oko atoma bakra(II) se može opisati kao kvadratna, koju čine dva atoma kisika kelatirajuće kloranilatne skupine i dva atoma dušika molekule 2,2'-bipiridina (slika 113), i može se usporediti s onom iz literaturno poznatog kompleksa koji kristalizira bez molekule vode. Kristalna pakiranja ovih dvaju spojeva su drugačija zbog prisutne molekule vode u strukturi spoja **8k**, kod kojeg se voda ponaša kao dvostruki donor protona stvarajući vodikove veze prema dvjema susjednim molekulama $[Cu(bpy)(C_6O_4Cl_2)]$. Na ovaj način se formiraju diskretni motivi dimera (slika 113). Molekule su također povezane π -interkacijama u smjeru [010] s kratkim udaljenostima $bpy \cdots$ kloranilatni ligand, kloranilatni ligand $\cdots$ kelatirajući prsten te kelatirajući prsten $\cdots$ kelatirajući prsten.¹³⁵



Slika 113. Jedinke $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)]$ spoja $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (**8k**) međusobno povezane u dimere vodikovim vezama (isprekidane crte) preko molekule vode.

4.4. Heterometalni kloranilatni spojevi

U kristalografskoj bazi podataka je pohranjeno relativno malo struktura heterometalnih kloranilatnih spojeva različite dimenzionalnosti: svega dva heterometalna spoja s mononuklearnim jedinkama, šezdesetak ih je homodinuklearnih, dok heterodinuklearni spojevi do sada nisu bili poznati. Nije priređen niti jedan homo- ili heterometalni trinuklearni spoj; pronađeno je oko sto četrdeset homometalnih, te svega šesnaest heterometalnih koordinacijskih polimera, i to najčešće onih mangana(II) i kroma(III), kako je već naglašeno u *Literaturnom pregledu*.⁹

U ovom istraživanju pripravljeno je sedam novih heterometalnih kloranilatnih spojeva metodom spore tekućinske difuzije iz acetonitrilne otopine polaznog prekursora $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$, odnosno $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Fe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$, vodene otopine bakrove(II) soli i vodene ili metanolne otopine *N*-donorskog liganda (im, bpy, phen ili terpy). To su spojevi: $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{Cr}_2\text{Cu}(\text{im})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_6]$ (**1k**), $\{[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{CrCu}(\text{bpy})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]\}_n$ (**2k**), $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{CrCu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**5k**), $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})\text{Cl}]_2[\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]_2$ (**6k**), $\{[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{FeCu}(\text{bpy})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**9k**), $\{[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})_2\text{Cl}_2][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})\text{Cl}][\text{Fe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]\}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**10k**), $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})\text{Cl}][\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_4] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ (**11k**), koji će ovdje biti opisani sa spektroskopskog i strukturnog stajališta, dok su spojevima **1k** i **11k** ispitana i termička svojstva.

4.4.1. Heterometalni spoj s mononuklearnim jedinkama

Tamni kristali spoja $[(C_4H_9)_4N]_4[Cu(H_2O)(terpy)Cl]_2[Cr(C_6O_4Cl_2)_3]_2$ (**6k**) priređeni su iz prekursora kroma(III) kao jedini heterometalni kloranilatni spoj s mononuklearnim kationskim i anionskim jedinkama pripravljen tijekom izrade ove disertacije. Tridentatni terpiridin se uspio koordinirati na atom bakra(II), međutim, vjerojatno je iz steričkih razloga onemogućeno nastajanje spoja sa strukturom veće nuklearnosti i dimenzionalnosti; građevni blok je ostao neizreagiran, odnosno kloranilatne skupine nisu uspjele premostiti metalne centre.

Karakterizacija infracrvenom spektroskopijom

U infracrvenom spektru spoja **6k** (slika D26; tablica 21) prisutne su apsorpcijske vrpce koje odgovaraju različitim vibracijama didentatno koordinirane kloranilatne skupine, molekuli liganda terpiridina, butilamonijevog kationa i molekula vode.

Vrpce pri 2962, 2934 i 2873 cm^{-1} se mogu pripisati vibracijama istezanja veze $\nu(C-H)$ u kationu $[(C_4H_9)_4N]^+$, što se jasno vidi ako se spektar spoja **6k** usporedi sa spektrima građevnog bloka $[(C_4H_9)_4N]_3[Cr(C_6O_4Cl_2)_3]$ i polaznog reaktanta $(C_4H_9)_4NBr$ (tablica 21, slika D26).⁴² Intenzivne apsorpcijske vrpce s maksimumima pri 1643, 1631 i 1531 cm^{-1} potječu od vibracija rastezanja veze $C=O$, i karakteristične su za didentatno koordinirane kloranilatne skupine u tris(kloranilato)kromatom(III) anionu.³⁷ Ostali apsorpcijski maksimumi karakteristični za didentatno koordiniranu kloranilatnu skupinu pronađeni u spektru spoja **6k** navedeni su u tablici 21.

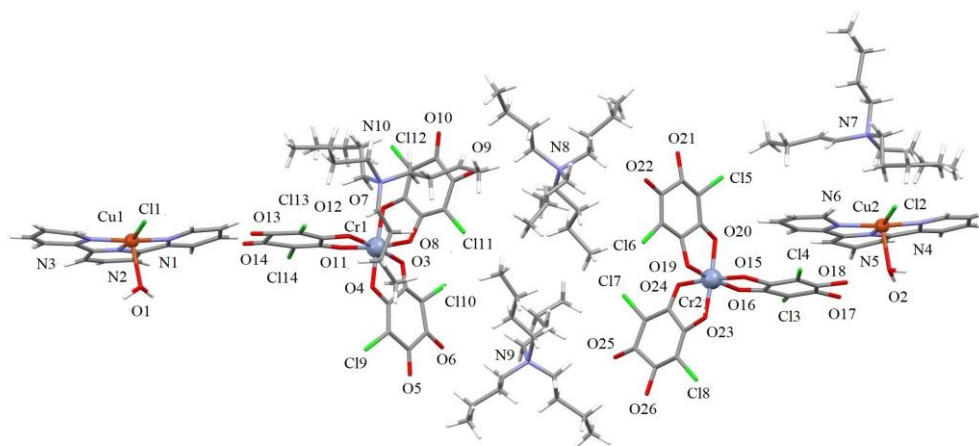
Tablica 21. Položaji najznačajnijih apsorpcijskih vrpce ($\tilde{\nu}/cm^{-1}$) u spektrima spoja $[(C_4H_9)_4N]_4[Cu(H_2O)(terpy)Cl]_2[Cr(C_6O_4Cl_2)_3]_2$ (**6k**), građevnog bloka $[(C_4H_9)_4N]_3[Cr(C_6O_4Cl_2)_3]$ i polaznog reaktanta $(C_4H_9)_4NBr$.

SPOJ	$\nu(C=O)$	$\nu(C-O)$	$\nu(C-Cl)$	njihanje C-Cl	$\nu(C-H)$
6k	1631 m, 1531 vs	1362 vs	858 m	576 m	2962 w, 2934 w, 2873 w
$[(C_4H_9)_4N]_3$ $[Cr(C_6O_4Cl_2)_3]$	1650 m, 1630 m, 1525 vs	1355 vs	845 m	573 w	2964 w, 2933 w, 2875 w
$(C_4H_9)_4NBr$	—	—	—	—	2989 m, 2958 m, 2945 sh, 2919 sh, 2873 m

Oznake intenziteta apsorpcijskih vrpce: vs (very strong), vrlo jaka; m (medium), srednja; sh (shoulder), rame; w (weak), slaba.

Molekulska i kristalna struktura

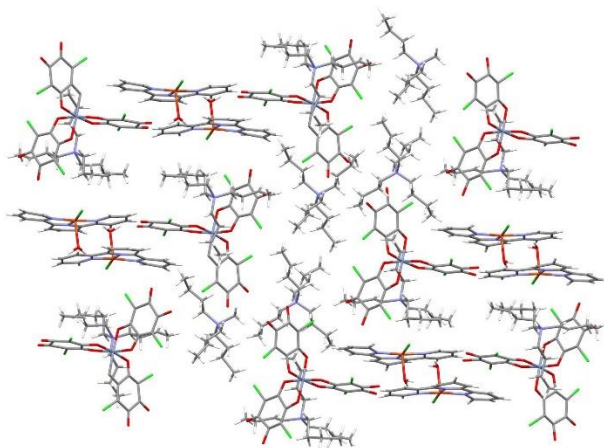
Asimetričnu jedinicu spoja **6k** čine četiri organska kationa $[(C_4H_9)_4N]^+$, dva mononuklearna kationa bakra(II), $[Cu(H_2O)(terpy)Cl]^+$ i dva mononuklearna aniona kroma(III), $[Cr(C_6O_4Cl_2)_3]^{3-}$ (slika 114). U mononuklearnim kationima koordinacija oko atoma bakra je pet, a čine ju tri atoma dušika iz molekule terpiridina (srednja vrijednost $Cu1-N = 1,990 \text{ \AA}$ i $Cu2-N = 2,029 \text{ \AA}$) i atom klora u ekvatorijalnoj ravnini [$Cu1-Cl1 = 2,213(8) \text{ \AA}$ i $Cu2-Cl2 = 2,249(8) \text{ \AA}$] te kisik iz molekule vode u apikalnom položaju [$Cu1-O1 = 2,341(18) \text{ \AA}$ i $Cu2-O2 = 2,217(17) \text{ \AA}$] tvoreći tako geometriju kvadratne piramide. Svaki je atom kroma(III) u anionu koordiniran sa šest atoma kisika iz triju kloranilatnih skupina (srednja vrijednost $Cr1-O = 1,942 \text{ \AA}$ i $Cr1-O = 1,980 \text{ \AA}$) u oktaedarskom okruženju.



Slika 114. Asimetrična jedinica spoja $[(C_4H_9)_4N]_4[Cu(H_2O)(terpy)Cl]_2[Cr(C_6O_4Cl_2)_3]_2$ (**6k**).

U spoju **6k** postoje π -interakcije između kloranilatne skupine mononuklearnog aniona i piridinskih prstenova terpiridina iz mononuklearnog kationa stvarajući na taj način dimere kationa i aniona (slika 115).

Kristalografski podaci za spoj **6k** nalaze se u tablici D21.



Slika 115. π -interakcije u spoju **6k** između kloranilatnih skupina mononuklearnih aniona $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]^{3-}$ i piridinskih prstenova terpiridina iz mononuklearnih kationa $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})\text{Cl}]^+$.

4.4.2. Heterometalni spojevi s dinuklearnim jedinkama

U literaturi se do sada nije mogao pronaći niti jedan dinuklearni heterometalni kloranilatni spoj kroma(III), željeza(III) ili bakra(II); poznati su samo homometalni dinuklearni spojevi u kojima su bakrovi(II) centri premošteni kloranilatnom skupinom, zatim dva u kojima su ioni kroma(III) premošteni ovom skupinom i jedan s kloranilatnim mostom između iona željeza(II/III).⁹

Heterometalni kloranilatni spoj $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}_4][\text{CrCu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**5k**) je prvi dinuklearni predstavnik ove skupine spojeva u kojemu su ioni kroma(III) i bakra(II) premošteni kloranilatnom skupinom. Spoj $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})_2\text{Cl}_2][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})\text{Cl}][\text{Fe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**10k**) je zanimljiv primjer heterometalnog spoja koji se sastoji od jedne homodinuklearne i dviju mononuklearnih jedinki. Zanimljivo, ioni bakra(II) su u ovom homodinuklearnom kationu premošteni kloridnim mostom, što je vjerojatno posljedica korištenja većeg, tridentatnog terpiridina.

Crne prizme spoja **5k** su priređene dvoslojnom tekućinskom difuzijom, iz acetonitrilne otopine građevnog bloka $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]^{3-}$ i vodene otopine koja sadrži ione Cu^{2+} i ligand fenatrolin; troslojnim nadslojavanjem nisu se uspjeli prirediti jedinični kristali novih spojeva. Međutim, korištenjem triju slojeva dobiveni su kristali spoja **10k**: građevni blok $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]^{3-}$ je bio otopljen u acetonitrilu, bakrova sol u vodi, a terpiridin u metanolu.

Karakterizacija infracrvenom spektroskopijom

U tablici 22 su izdvojene apsorpcijske vrpce karakteristične za vibracije didentatno vezane kloranilatne skupine prisutne kod oba spoja, odnosno za one bis(didentatno) karakteristične za spoj **5k**. Kod terminalnog vezanja kloranilatne skupine u IR spektru mogu se razlikovati vrpce koje odgovaraju rastezanju jednostrukih i dvostrukih CO veza; ove vibracije su slične onima karakterističnim za neutralnu kloranilatnu kiselinu.³⁷ Kada spoj sadrži premošćujući kloranilatni ligand, čija je struktura slična onoj slobodnog dianiona, u spektrima se može uočiti vrpca istezanja veze $C\cdots O$ duljine oko 1,26 Å, koja je nešto između jednostruke i dvostruke veze. Dakle, kod spoja **5k** koji sadrži (bis)didentatnu i didentatne kloranilatne skupine prisutne su vibracije $\nu(C\cdots O)$, $\nu(C=O)$ i $\nu(C-O)$, dok su kod spoja **10k**, koji ima samo didentatno vezane kloranilatne skupine, prisutne vibracije istezanja $\nu(C=O)$ i $\nu(C-O)$ (slika 14). Ostale vrpce značajnijeg intenziteta mogu se pripisati različitim vibracijama koordiniranih molekula fenantrolina u spoju **5k**, odnosno molekula terpiridina u spoju **10k**.¹⁰²

U spektru spoja **5k** vrpce u području 3000–2800 cm^{-1} potječu od vibracija istezanja $\nu(C-H)$ iz kationa.⁴² Slabe vrpce pri 1029 cm^{-1} u spektru spoja **5k**, odnosno pri 1022 cm^{-1} spoja **10k**, potječu od $\nu(C\equiv N)$ vibracije molekule acetonitrila.¹³⁶

Infracrveni spektri ovih dvaju heterometalnih spojeva s dinuklearnim jedinkama su prikazani na slikama D25 i D30. Budući da prilikom ovih istraživanja nije bio dostupan spektrometar u području od 4000 do 350 cm^{-1} , apsorpcijsku vrpcu koja bi odgovarala rastezanju veze Cu–Cl (oko 325 cm^{-1}) nije bilo moguće asignirati.⁹⁷

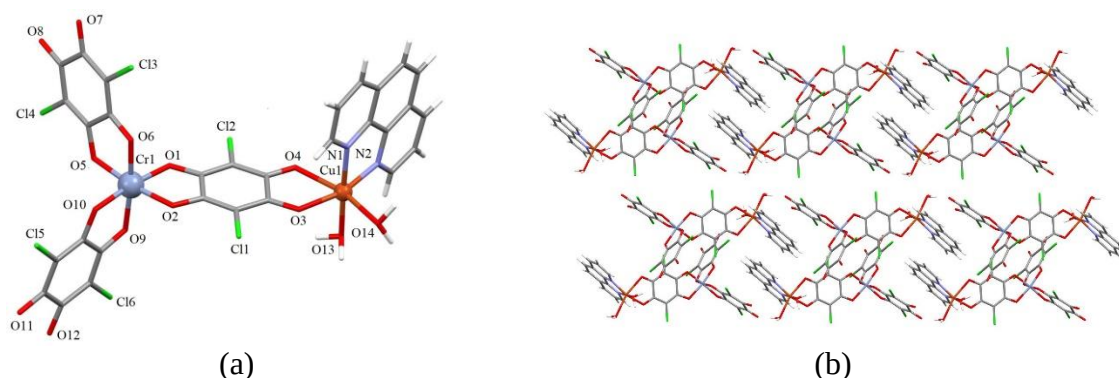
Tablica 22. Položaji najznačajnijih apsorpcijskih vrpca ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) didentatno i (bis)didentatno koordinirane kloranilatne skupine u spektrima spojeva $[(C_4H_9)_4N_4][CrCu(H_2O)_2(phen)(C_6O_4Cl_2)_3] \cdot 2CH_3CN \cdot 7H_2O$ (**5k**) i $\{[Cu_2(H_2O)(terpy)_2Cl_2][Cu(H_2O)(terpy)Cl][Fe(C_6O_4Cl_2)_3]\}_2 \cdot 4CH_3CN \cdot CH_3OH \cdot 4H_2O$ (**10k**).

SPOJ	$\nu(C\cdots O)$	$\nu(C=O)$	$\nu(C-O)$	$\nu(C-Cl)$	njihanje C–Cl
5k	1528 vs	1647 m, 1630 m	1353 vs	845 m	573 w
10k	—	1645 m, 1603 m	1349 s	842 s	576 m

Oznake intenziteta apsorpcijskih vrpca: vs (very strong), vrlo jaka; m (medium), srednja; sh (shoulder), rame; w (weak), slaba.

Molekulske i kristalne strukture

Asimetrična jedinica spoja **5k** se sastoji od kationa $[(C_4H_9)_4N]_4^+$ i kompleksnog aniona $[Cu(H_2O)_2(phen)(\mu-C_6O_4Cl_2)Cr(C_6O_4Cl_2)_2]^-$ (slika 116a), te dviju molekula kristalnog acetonitrila i sedam molekula nekoordinirane vode. Ovo je prvi poznati dinuklearni spoj u kojemu su dva različita metalna centra, i to krom(III) i bakar(II), premoštena kloranilatnom skupinom. Oktaedarsku koordinaciju oko kroma čini šest atoma kisika, dva atoma kisika su iz premošćujuće kloranilatne skupine (srednja vrijednost $Cr-O = 1,981 \text{ \AA}$), a četiri iz dvije terminalne (srednja vrijednost $Cr-O = 1,965 \text{ \AA}$). Izduženu oktaedarsku koordinacijsku sferu bakra čine četiri kisikova i dva dušikova atoma: dva atoma dušika iz molekule fenantrolina (srednja vrijednost $Cu1-N = 2,012 \text{ \AA}$) te atom kisika iz premošćujuće kloranilatne skupine [$Cu1-O3 = 2,033(3) \text{ \AA}$] i atom kisika iz koordinirane molekule vode [$Cu1-O13 = 1,955(3) \text{ \AA}$] čine ekvatorijalnu ravninu, dok se u apikalnim položajima nalaze kisik iz premošćujuće skupine [$Cu1-O4 = 2,319(3) \text{ \AA}$] i atom kisika iz koordinirane molekule vode [$Cu1-O14 = 2,339(3) \text{ \AA}$].



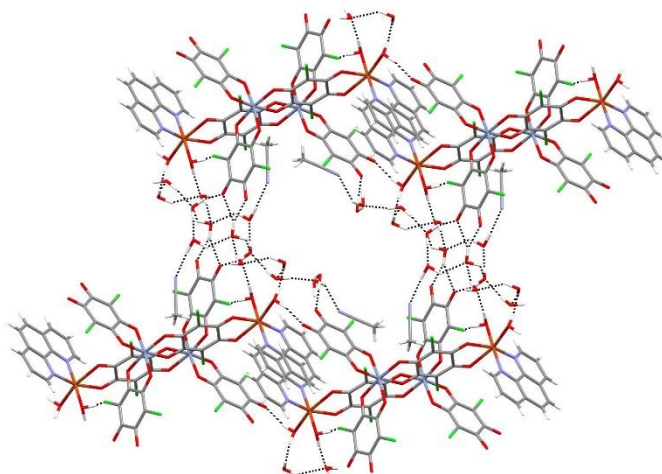
Slika 116. (a) Kompleksni anion $[CrCu(H_2O)_2(phen)(C_6O_4Cl_2)_3]^-$ spoja $[(C_4H_9)_4N][CrCu(H_2O)_2(phen)(C_6O_4Cl_2)_3] \cdot 2CH_3CN \cdot 7H_2O$ (**5k**); (b) π -interakcije kloranilatne skupine i piridinskog prstena molekule fenantrolina, te dvaju piridinskih prstenova istog liganda spoja **5k**.

Na slikama 116b i 117 vidi se da je ovaj heterodinuklearni kloranilatni kompleks stabiliziran π -interakcijama između kloranilatne skupine i aromatskih prstenova molekula fenantrolina, kao i između piridinskih prstenova dvaju fenantrolina, pri čemu nastaju spramolekulski 1D lanci u smjeru osi *b*. Vjerojatno je kombinacija velikog kloranilatnog bloka i velike molekule fenantrolina spriječila nastanak strukture u obliku lanca.

Spoj **5k** sadrži kompleksni sustav vodikovih veza prikazanih na slici 117. Dvije su heterodinuklearne jedinice povezane vodikovim vezama između molekula vode koordiniranih

na ion bakra(II) jedne jedinice s kloridnim atomom susjedne kloranilante skupine druge dinuklearne jedinice, tvoreći supramolekulske tetramere stabilizirane π -interakcijama. Nadalje, ovi su tetrameri povezani vodikovim vezama između molekula kristalne vode, koordiniranih molekula vode i kisika iz kloranilatnih skupina tvoreći spiralne lance koji se protežu u smjeru osi *c*.

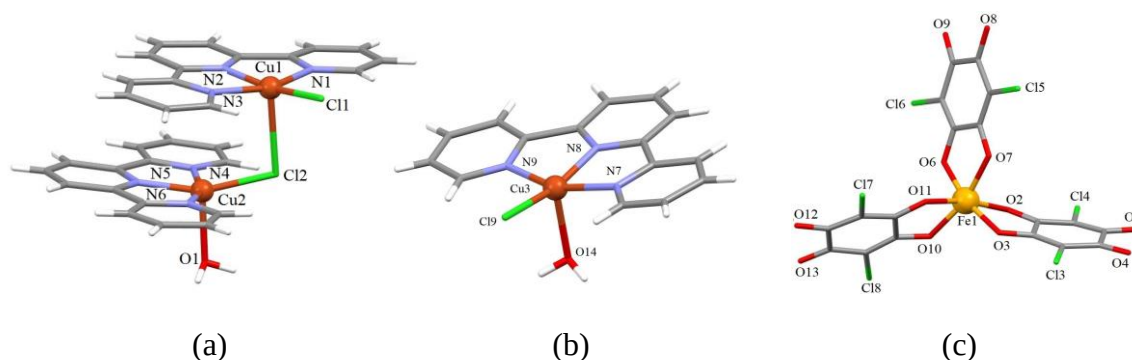
Kristalografski podaci za spoj **5k** nalaze se u tablici D20.



Slika 117. Prikaz mreže vodikovih veza (isprekidane crte) heterodinuklearnog spoja $[(C_4H_9)_4N_4][CrCu(H_2O)_2(phen)(C_6O_4Cl_2)_3] \cdot 2CH_3CN \cdot 7H_2O$ (**5k**) između tetramera nastalih π -interakcijama

Spoj **10k** se sastoji od dvaju dinuklearnih asimetričnih kationa, $[Cu(H_2O)(terpy)(\mu-Cl)Cu(terpy)Cl]^+$, u kojima su ioni bakra(II) premošteni kloridnim ionom, zatim od dvaju mononuklearnih kationa, $[Cu(H_2O)(terpy)Cl]^+$, i dvaju aniona, odnosno neizreagiranih građevnih blokova $[Fe(C_6O_4Cl_2)_3]^{3-}$ (slika 118), a prisutne su i četiri molekule kristalnog acetonitrila, molekula metanola te četiri molekule kristalne vode. Ovaj spoj pomalo podsjeća na već opisani spoj **6k** (vidi poglavlje 4.4.1.) budući da sadrže iste mononuklearne katione bakra(II), $[Cu(H_2O)(terpy)Cl]^+$, te anion kloranilatnog građevnog bloka. Kationi bakra(II) imaju kvadratno-piramidalnu geometriju koju čine tri atoma dušika iz molekule terpiridina (srednja vrijednost $Cu-N = 2,005 \text{ \AA}$) te atom klora u ekvatorijalnoj ravnini (srednja vrijednost $Cu-Cl$ iznosi $2,219 \text{ \AA}$, a uključuje atome Cu1, Cu3, Cu4 i Cu6); kod atoma Cu2 i Cu5 riječ je ujedno o premošćujućem kloru [$Cu2-Cl2 = 2,19(2) \text{ \AA}$; $Cu5-Cl10 = 2,236(18) \text{ \AA}$]. U apikalnom položaju atoma Cu2, Cu3, Cu5 i Cu6 nalazi se kisik iz koordinirane molekule vode (srednja vrijednost $Cu-O = 2,247 \text{ \AA}$), a kod atoma Cu1 i Cu4 premošćujući atom klora [$Cu1-Cl2 = 2,679(6)$; $Cu4-Cl10 = 2,764(5)$].

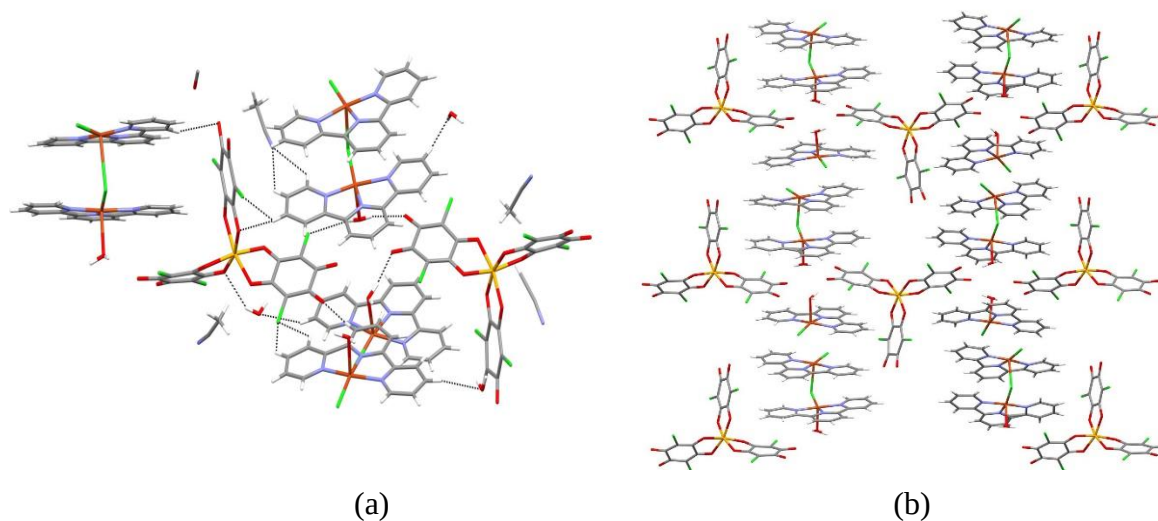
U dinuklearnim kationima udaljenosti između atoma bakra(II) preko kloridnih mostova iznose $\text{Cu1}\cdots\text{Cu2} = 3,870(4) \text{ \AA}$ i $\text{Cu5}\cdots\text{Cu6} = 4,175(4) \text{ \AA}$, što je značajno kraće u odnosu na istu udaljenost u npr. literaturno poznatom dinuklearnom spoju $[\text{Cu}_2(\text{L})_2\text{Cl}_3]\text{Cl}$ $\{4,349(6) \text{ \AA}$; $\text{L} = N\text{-benzil-}N'\text{-[2-(benzilamino)etil]etan-1,2-diamin} = \text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{N}_3\}$ ¹³⁷ ili u spoju $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{L})\text{Cl}](\text{PF}_6)\}_n$ ¹³⁸ ($\text{L} = N\text{-(2-piridilet)piridin-2-carbaldimin} = \text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3$) gdje ona iznosi $4,766(5)$, odnosno $4,730(4) \text{ \AA}$. U dvama mononuklearnim anionima atomi željeza(III) imaju oktaedarsku koordinaciju koju čini šest atoma kisika iz triju koordiniranih kloranilatnih skupina (srednja vrijednost $\text{Fe-O} = 2,011 \text{ \AA}$).



Slika 118. Kompleksni kationi: (a) dinuklearni $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})_2\text{Cl}_2]^+$, (b) mononuklearni $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})\text{Cl}]^+$ te kompleksni anion (c) $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]^{3-}$ spoja $\{[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})_2\text{Cl}_2][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})\text{Cl}][\text{Fe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]\}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**10k**).

Spoj **10k** stabiliziraju vodikove veze; koordinirana molekula vode dinuklearnog kationa stvara vodikovu vezu sa susjednim kisikom jedne kloranilatne skupine te atomom klora druge kloranilatne skupine, dok koordinirana molekula vode mononuklearnog kationa tvori vodikovu vezu s kisikom susjedne kloranilatne skupine (slika 119a). Također, postoji i sustav π -interakcija između kloranilatnih i aromatskih prstenova duž osi *c* formirajući tako 1D uređenje, kako je prikazano na slici 119b.

Kristalografski podaci za spoj **10k** nalaze se u tablici D23.



Slika 119. (a) Prikaz sustava vodikovih veza (isprekidane crte) i (b) prikaz π -interakcije između kloranilatnih i aromatskih prstenova terpiridina u smjeru osi c u strukturi spoja $\{[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})_2\text{Cl}_2][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})\text{Cl}][\text{Fe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]\}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**10k**)

4.4.3. Heterometalni spojevi s trinuklearnim jedinkama

Spojevi $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{Cr}_2\text{Cu}(\text{im})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_6]$ (**1k**) i $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})\text{Cl}][\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_4] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ (**11k**) su prvi strukturno okarakterizirani heterotrinuklearni kloranilatni spojevi. Tamnocrvene prizme spoja **1k** su priređene tehnikom nadslojavanja vodene otopine bakrove(II) soli i imidazola acetonitrilnom otopinom građevnog bloka kroma(III), a crni kristali u obliku prizmi spoja **11k** nadslojavanjem vodene otopine iona bakra(II) metanolnom otopinom terpiridina, da bi se potom ovi slojevi prekrili acetonitrilnom otopinom prekursora željeza(III), a epruveta ostavila stajati u tami.

Karakterizacija infracrvenom spektroskopijom

Za spojeve **1k** i **11k** očekuju se slični IR spektri budući da oba spoja imaju i terminalne (didentatne) i premošćujuće [bis(didentatne)] kloranilatne skupine. U spektru spoja **1k** vrpce pri 2961, 2933 i 2873 cm^{-1} se mogu pripisati vibracijama $\nu(\text{C}-\text{H})$ iz kationa $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$, što potvrđuje usporedba sa spektrima prekursora i početnog reaktanta.⁴² Apsorpcijske vrpce karakteristične za vibracije didentatno i bis(didentatno) vezane kloranilatne skupine prisutne kod oba spoja mogu se vidjeti u tablici 23.^{36,37} Spoj **11k** pokazuje također i mono-didentatno koordiniranje kloranilatne skupine (slika 14);¹³⁹ kod ovog načina premošćivanja prisutne su $\nu(\text{C} \cdots \text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{O})$ i $\nu(\text{C}-\text{O})$ vibracije, budući da samo jedna karbonilna skupina ostaje

nekoordinirana na metalni centar. Ostale vrpce značajnijeg intenziteta mogu se pripisati različitim vibracijama koordiniranih molekula imidazola u spoju **1k**, odnosno molekula terpiridina u spoju **11k**. Infracrveni spektri ovih dvaju trinuklearnih spojeva su prikazani na slikama D18 i D23.

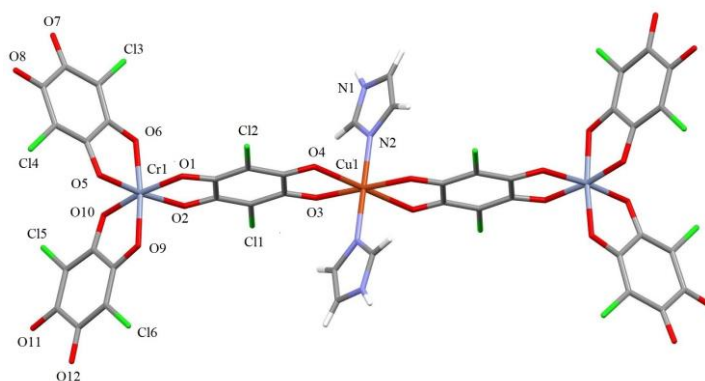
Tablica 23. Položaji najznačajnijih apsorpcijskih vrpca ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) didentatno i bis(didentatno) koordinirane kloranilatne skupine u spektrima spojeva $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{Cr}_2\text{Cu}(\text{im})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_6]$ (**1k**) i $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})\text{Cl}][\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_4] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ (**11k**).

SPOJ	$\nu(\text{C}\cdots\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{Cl})$	njihanje C–Cl
1k	1536 vs, 1492 vs	1651 m, 1631 m	1351 vs	844 m	573 m
11k	1522 vs	1641 m, 1603 m	1358 s	844 m	573 m

Oznake intenziteta apsorpcijskih vrpca: vs (*very strong*), vrlo jaka; m (*medium*), srednja; sh (*shoulder*), rame; w (*weak*), slaba.

Molekulske i kristalne strukture

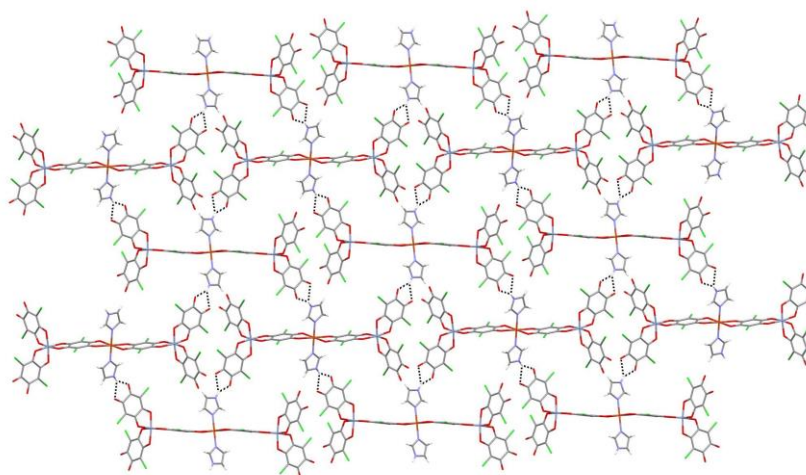
Spoj **1k** se sastoji od četiriju kationa $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4^+$ i heterotrinuklearnog kompleksnog aniona $[\text{Cr}_2\text{Cu}(\text{im})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_6]^{4-}$ (slika 120), u kojem su dva građevna bloka $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]^{3-}$, svaki s jednom svojom kloranilatnom skupinom, didentatno koordinirana na ion bakra(II) $[\text{Cu1}-\text{O3} = 2,0669(19) \text{ \AA}$ i $\text{Cu1}-\text{O4} = 2,280(2) \text{ \AA}]$, koji još u apikalnim položajima ima koordinirane molekule imidazola $[\text{Cu1}-\text{N2} = 1,989(3) \text{ \AA}]$. Budući da bakar leži na kristalografskom centru inverzije, asimetričnu jedinicu čine dva tetrabutilamonijeva kationa, jedan građevni blok i jedan N-ligand. Oktaedarsku koordinaciju oko atoma kroma čini šest atoma kisika – četiri su iz dviju terminalnih kloranilatnih skupina (srednja vrijednost $\text{Cr1}-\text{O} = 1,959 \text{ \AA}$), a dva iz premošćujuće skupine (srednja vrijednost $\text{Cr1}-\text{O} = 1,995 \text{ \AA}$). Udaljenost između metalnih centara $\text{Cr}\cdots\text{Cu}$ iznosi $7,8956(2) \text{ \AA}$. S obzirom da u kristalografskoj bazi podataka nema sličnih kloranilatnih spojeva, ovaj bi se spoj možda mogao usporediti s jedinim sličnim oksalatnim spojem, $[\text{CuCr}_2(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$,¹⁴⁰ u kojemu je udaljenost između kroma(III) i bakra(II) očekivano znatno kraća i iznosi $5,288 \text{ \AA}$. Ovaj literaturni spoj pokazuje antiiferomagnetsku interakciju između kroma(III) i bakra(II), što se može očekivati i u spoju **1k**; zbog većeg kloranilatnog mosta između metalnih centara predviđa se da bi interakcija bila slabija.



Slika 120. Heterotrineruklearni anion $[\text{Cr}_2\text{Cu}(\text{im})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_6]^{4-}$ spoja $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{Cr}_2\text{Cu}(\text{im})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_6]$ (**1k**).

Heterotrineruklearna jedinica spoja **1k** je vodikovim vezama $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ između imidazolskih prstenova i kisikovih atoma kloranilatnih skupina povezana s četiri susjedne jedinice, kako je prikazano na slici 121. Pri tome nastaju supramolekulski lanci koji se slažu u dva smjera, tj. u ravnini *bc* (slika 121).

Kristalografski podaci za spoj **1k** nalaze se u tablici D18.



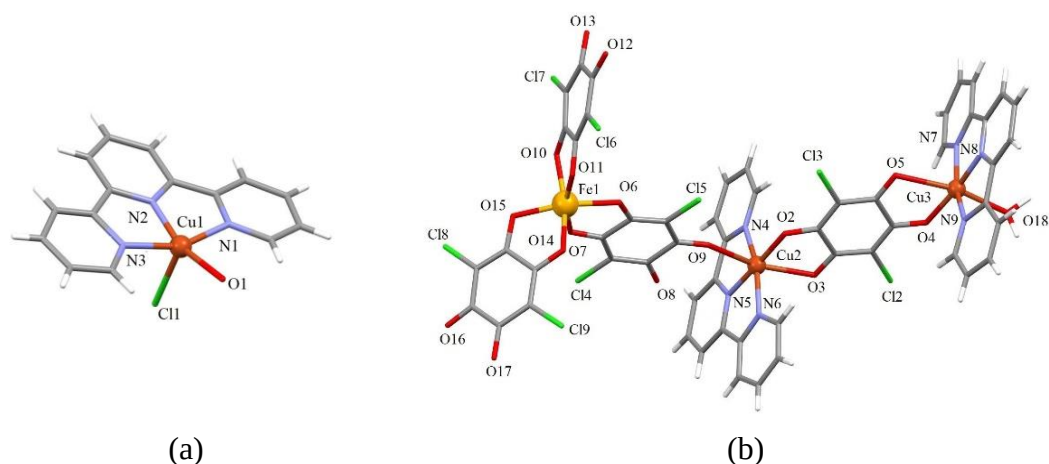
Slika 121. 2D uređenje trineruklearnih jedinica $[\text{Cr}_2\text{Cu}(\text{im})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_6]^{4-}$ spoja $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{Cr}_2\text{Cu}(\text{im})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_6]$ (**1k**) vodikovim vezama (isprekidane crte) u ravnini *bc*.

Novopriređenom kompleksu **11k** difrakcijom rendgenskih zraka na monokristalu određena je struktura koju čine mononuklearni kation $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})\text{Cl}]^+$, heterotrineruklearni anion $[\text{Cu}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_4]^-$ i tri molekule kristalnog acetonitrila. U mononuklearnom kationu atom Cu1 je koordiniran s tri atoma dušika iz molekule terpiridina (srednja vrijednost $\text{Cu1}-\text{N} = 1,981 \text{ \AA}$), te kisikom iz molekule vode $[\text{Cu1}-\text{O1} = 2,162(9) \text{ \AA}]$ i klorom $[\text{Cu1}-\text{Cl1} = 2,449(9) \text{ \AA}]$, tvoreći geometriju kvadratne piramide s klorom u apikalnom položaju. Ovaj

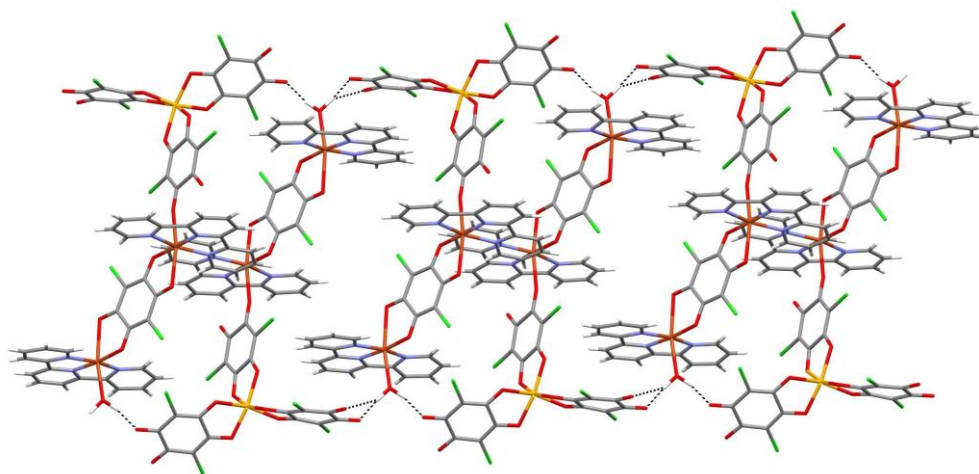
mononuklearni kation podsjeća na već opisane katione u spojevima **6k** i **10k**, s razlikom što u njima kisik vode zauzima apikalni položaj, a klor se nalazi u ekvatorijalnoj ravnini; međutim, duljine veza su usporedive u sva tri spoja. Ovaj je mononuklearni kation u neredu oko centra inverzije, tako da ima dva položaja (sa zauzetošću 0,5) koji se djelomično preklapaju. U kompleksnom heterotrinuklearnom anionu $[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_4]^-$ dva atoma bakra(II), Cu2 i Cu3, premoštena su kloranilatnom skupinom tvoreći tako speciju $[\text{Cu}(\text{terpy})(\mu\text{-C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]^{2+}$. Kloranilatna skupina iz aniona $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]^{3-}$ je monodentatno koordinirana na atom Cu2 kationske specije, formirajući heterotrinuklearnu jedinku spoja **11k**, kako se vidi na slici 122. Kod sinteze ovog spoja također je došlo do raspada početnog kloranilatnog prekursora uslijed čega je jedna oslobođena kloranilatna skupina premostila bakrove(II) centre.

Koordinacija metalnih centara u anionu je oktaedarska; atom Fe1 je okružen sa šest atoma kisika iz triju kloranilatnih skupina (srednja vrijednost Fe1–O = 2,012 Å). Ioni bakra(II) pokazuju geometriju deformiranih, tj. izduženih oktaedara. Atomi Cu2 i Cu3 u ekvatorijalnoj ravnini imaju koordinirana tri atoma dušika iz molekule terpiridina (srednja vrijednost Cu–N = 2,006 Å) i jedan atom kisika iz kloranilatne skupine [Cu2–O3 = 1,962(4) Å i Cu3–O5 = 1,943(4) Å]; jedan apikalni položaj ovih centara zauzima drugi atom kisika iz kloranilatnog mosta [Cu2–O2 = 2,297(3) i Cu3–O4 = 2,439(4)], a drugi apikalni položaj atoma Cu2 kisik iz aniona $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]^{3-}$ [Cu2–O9 = 2,418(4) Å], odnosno kisik iz koordinirane molekule vode u slučaju atoma Cu3 [Cu3–O18 = 2,293(4) Å].

Kristalografski podaci za spoj **11k** nalaze se u tablici D23.

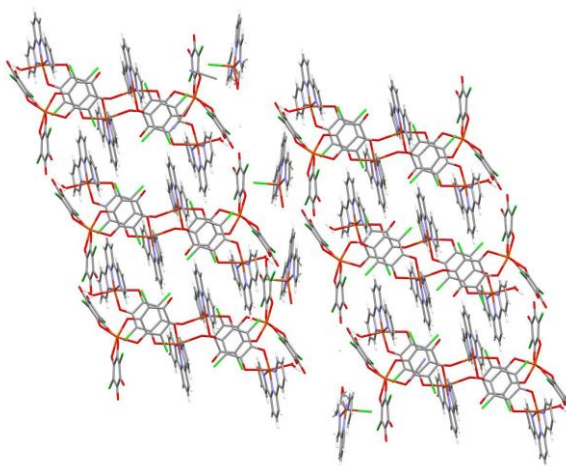


U spoju **11k** heterotrinerne jedinice su povezane vodikovim vezama između vodika koordinirane molekule vode jedne trinerne jedinice s kloranilatnim kisicima druge iste takve jedinice stvarajući tako supramolekulske lance u obliku ljestvi u smjeru osi *b* (slika 123).



Slika 123. Prikaz vodikovih veza (isprekidane crte) u strukturi spoja $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})\text{Cl}][\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_4] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ (**11k**) kojima su heterotrinerne anioni $[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_4]^-$ međusobno povezani u supramolekulske lance u smjeru osi *b*.

U spoju **11k** je prisutan sustav π -interakcija između piridinskih prstenova molekula terpiridina kationa $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})\text{Cl}]^+$ i susjednog aniona, $[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_4]^-$, a također između molekula terpiridina susjednih aniona (slika 124). Isto tako π -interakcije postoje između piridinskih prstenova molekula terpiridina kationa i kloranilatnog prstena susjednog aniona, odnosno između molekula terpiridina aniona i kloranilatnog prstena susjednog aniona (slika 124). Ove interakcije u smjeru osi *c* doprinose 2D supramolekulskom uređenju ovog spoja, uz vodikove veze.



Slika 124. Prikaz π -interakcija između piridinskih prstenova molekula terpiridina kationa $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})\text{Cl}]^+$ ili aniona $[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_4]^-$ i susjednog aniona, te između piridinskih prstenova molekula terpiridina kationa ili aniona i kloranilatnog prstena susjednog aniona u smjeru osi c u strukturi spoja $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})\text{Cl}][\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_4] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ (**11k**).

Termička analiza spojeva 1k i 11k

Spojevima **1k** i **11k** su istražena termička svojstva zagrijavanjem do 1000 °C (slika 125). Spoj **1k** je zagrijavan u atmosferi dušika kako se krom (III) ne bi oksidirao u krom(VI),¹¹⁹ a spoj **11k** u atmosferi sintetskog zraka. Termičko ponašanje upravo ovih spojeva se istraživalo budući da su priređeni u najvećem iskorištenju. U tablici 24 su prikazani rezultati TGA/DTA analize za ove spojeve.

Termogravimetrijske (TG) krivulje pokazuju da je spoj **1k** termički stabilniji u odnosu na **11k**; stabilan je čak do 184 °C, vjerojatno zbog drugačijeg (jačeg) supramolekulskog uređenja (prisutna je 2D vodikova mreža), kada mu započinje raspad koji se odvija u nekoliko manjih, slabo razlučivih koraka. Prateće krivulje diferencijske termičke analize (DTA) prikazane na istim slikama, pokazuju da razgradnja dvaju spojeva uključuje različite termodinamičke procese, uglavnom egzotermne.

U spoju **1k** u temperaturnom području 184–337 °C dolazi do gubitka mase od 43,7 % (računano 44,0 %), što odgovara otpuštanju i razgradnji četiriju kationa $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ i dviju molekula imidazola.^{141–144} U drugom koraku, koji završava oko 932 °C, dolazi do uklanjanja i razgradnje šest kloranilatnih skupina (gubitak mase 48,85 %; računano 48,01 %).

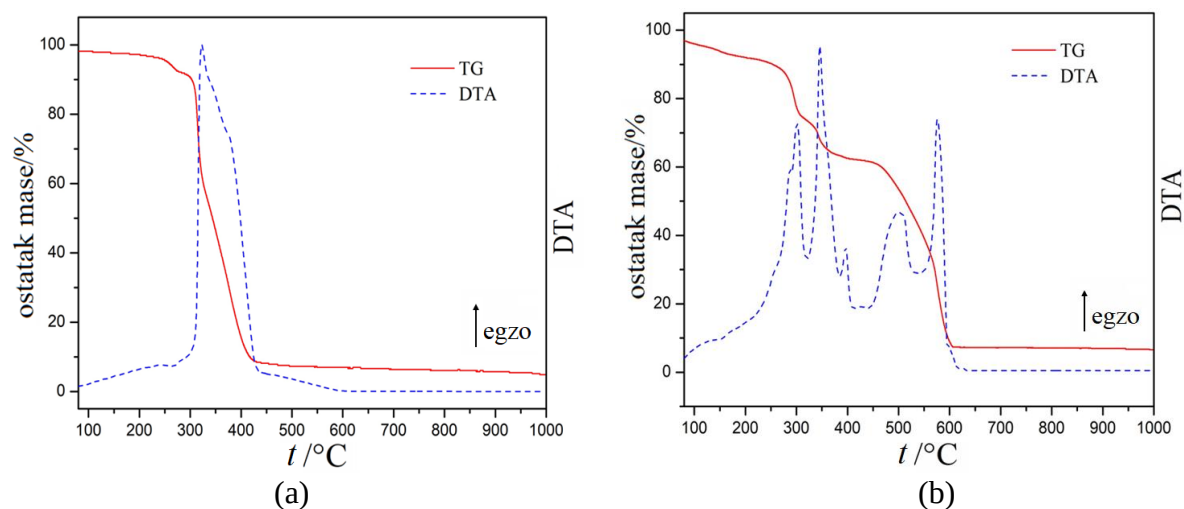
Heterometalni, polinuklearni spoj bakra(II) i željeza(III), **11k**, termički je nestabilan, i njegov raspad započinje gotovo odmah s povišenjem temperature, i odvija se u dva glavna koraka.^{143,144} Prvi stupanj razgradnje spoja **11k** u području 40–227 °C odgovara gubitku triju

molekula acetonitrila,¹³⁶ i dviju molekula vode (nađeno 8,28 %, računano 8,08 %). Između 227 i 612 °C dolazi do glavnog gubitka mase od 82,01 %, i može se pripisati uklanjanju i razgradnji klorida, terpiridina i četiriju kloranilatnih skupina (računano 81,41 %).

Nakon termičke razgradnje spoja **1k** konstantna masa odgovara sivoj smjesi bakrovog(II) i kromovog(III) oksida $\text{CuO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ (ostatak 7,45 %; računano 7,93 %), odnosno tamnoj smjesi $3\text{CuO} + 1/2\text{Fe}_2\text{O}_3$ u slučaju spoja **11k** (ostatak 7,71 %; računano 7,51 %). Budući da je u spoju **1k** omjer $\text{Cu} : \text{Cr} = 1 : 2$, za očekivati je da će nakon prirolize nastati jednofazni spinelni oksid CuCr_2O_4 . Na žalost, zbog male količine uzorka koji je zaostao nakon žarenja nije bilo moguće provesti detaljnu strukturnu analizu difrakcijom rendgenskih zraka u polikristalu. Termičkom razgradnjom spoja **11k** nije se očekivalo nastajanje jednofaznog sustava budući da je $\text{Cu} : \text{Fe} = 3 : 1$.

Tablica 24. Rezultati TGA/DTA analize za spojeve $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{Cr}_2\text{Cu}(\text{im})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_6]$ (**1k**) i $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})\text{Cl}][\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_4] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ (**11k**)

Spoj	Atmosfera	$\Delta t / ^\circ\text{C}$	w / %		Gubitak u masi	$t(\text{DTA}_{\text{maks}}) / ^\circ\text{C}$
			eksp.	rač.		
1k	N_2	184–337	43,70	44,00	2im, $4[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ $6(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)$	274 endo, 322 egzo 349, 370, 526 egzo
		337–932	48,85	48,01		
11k	zrak	40–227	8,28	8,08	$3\text{CH}_3\text{CN}$, $2\text{H}_2\text{O}$, Cl^- , 3 terpy, $4(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)$	57, 254 egzo 288, 301, 346, 396, 500, 576 egzo
		227–612	82,01	81,41		



Slika 125. TGA/DTA krivulje spojeva: (a) $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{Cr}_2\text{Cu}(\text{im})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_6]$ (**1k**); (b) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})\text{Cl}][\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_4] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ (**11k**).

U spoju **1k** prilikom zagrijavanja vjerojatno dolazi do djelomične oksidacije kroma(III) u krom(VI) unutarnjim redoks-mehanizmom uslijed razgradnje kloranilatne skupine, što je praćeno blagim povećanjem mase i slabim egzotermnim maksimumom pri 628 °C.¹¹⁹

Značajno različit izgled TGA i DTA krivulja ovih dvaju spojeva može se objasniti, pored naravno njihovog različitog strukturnog uređanja, različitom prirodom prisutnih metalnih centara, kao i drugačijom atmosferom korištenom prilikom pirolize ovih dvaju spojeva.

4.4.4. Heterometalni jednodimenzijski koordinacijski polimeri

Tamni kristali spojeva $\{[(C_4H_9)_4N]_4[CrCu(bpy)(C_6O_4Cl_2)_3]\}_n$ (**2k**) i $\{[(C_4H_9)_4N]_4[FeCu(bpy)(C_6O_4Cl_2)_3] \cdot 3H_2O\}_n$ (**9k**) jedni su od rijetkih primjera heterometalnih 1D koordinacijskih polimera s premošćujućom kloranilatnom skupinom (vidi *Literaturni pregled*). Iako se nisu priredili jedinični kristali dovoljno kvalitetni da bi se rendgenskom difrakcijskom analizom u ovim strukturama jasno mogli razlučiti kationi $[(C_4H_9)_4N]^+$, njihova prisutnost je potvrđena IR spektroskopijom. Anionski koordinacijski polimeri mogli su se dobro utočniti. Spojevi su priređeni tehnikom nadslojavanja tako da je vodena otopina bakrove(II) soli i bipiridina nadslojena acetronitrilnom otopinom prekursora kroma(III) (**2k**), odnosno prekursora željeza(III) (**9k**) i držana u tami.

Karakterizacija infracrvenom spektroskopijom

Priređeni polimeri **2k** i **9k** imaju vrlo slične IR spektre (slike D22 i D29), što se može i očekivati s obzirom na slične strukture. U spektru spoja **2k** vrpce pri 2958, 2927 i 2872 cm^{-1} , odnosno pri 2962, 2928 i 2875 cm^{-1} u spoju **9k**, mogu se pripisati vibracijama $\nu(C-H)$ iz kationa $[(C_4H_9)_4N]^+$ dokazujući njegovu prisutnost u navedenim strukturama.⁴² To se najbolje može vidjeti uspoređujući spektre navedenih polimera s onima korištenih građevnih blokova i početnog reaktanta. Jake apsorpcijske vrpce s maksimumima pri 1498 cm^{-1} (**2k**) i 1499 cm^{-1} (**9k**) se mogu pripisati vibracijama rastezanja veze CO iz bis(didentatne), premosne kloranilatne skupine.¹¹⁹ Ostali apsorpcijski maksimumi karakteristični za didentatno vezane kloranilatne skupine navedeni su u tablici 25, dok se vrpce značajnijeg intenziteta mogu pripisati različitim vibracijama koordiniranih molekula bipiridina u oba spoja.

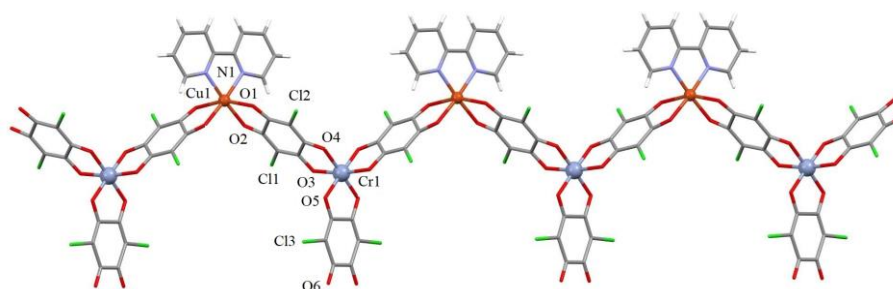
Tablica 25. Položaji najznačajnijih apsorpcijskih vrpca ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) didentatno i bis(didentatno) koordiniranih kloranilatnih skupina u spektrima spojeva $\{[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{CrCu}(\text{bpy})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]\}_n$ (**2k**) i $\{[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{FeCu}(\text{bpy})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**9k**).

SPOJ	$\nu(\text{C}\cdots\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{Cl})$	njihanje C-Cl
2k	1498 s	1648 m, 1634 m, 1604 m	1358 vs	844 m	575 w
9k	1499 s	1650 m, 1634 m, 1604 m	1359 s	844 m	575 w

Oznake intenziteta apsorpcijskih vrpca: vs (very strong), vrlo jaka; m (medium), srednja; sh (shoulder), rame; w (weak), slaba.

Molekulske i kristalne strukture

Spojevi **2k** i **9k** sadrže slične anionske 1D cik-cak lance $[\text{MCu}(\text{bpy})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]^-$ u kojima su ioni bakra(II) i kroma(III) u spoju **2k**, odnosno ioni bakra(II) i željeza(III) u **9k**, naizmjenično premošteni kloranilatnom skupinom (slika 126). Spojevi kristaliziraju u različitim prostornim grupama, polimer **2k** u $C2/c$, a **9k** u $P\bar{1}$; **9k** sadrži tri molekule kristalne vode u strukturi, posljedica čega je različito kristalno pakiranje ovih spojeva. Od tri potencijalno premošćujuće kloranilatne skupine građevnog bloka dvije su se koordinirale na druge prijelazne metale, odnosno dva atoma bakra(II). Koordinacije oko iona bakra(II) mogu se opisati deformiranim oktaedrom, koji čine četiri atoma kisika dviju premošćujućih kloranilatnih skupina (iz dva građevna bloka) i dva atoma dušika iz molekule 2,2'-bipiridina. Udaljenost između metalnih centara kroma i bakra u spoju **2k** iznosi 7,823(5) Å, dok u spoju **9k** možemo govoriti o srednjoj udaljenosti između željeza(III) i bakra(II) zbog dviju kloranilanih skupina prisutnih u asimetričnoj jedinici i ona iznosi 7,919 Å. Ovi bi se spojevi mogli usporediti s jednim od rijetkih 1D heterometalnih koordinacijskih polimera $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tren}(\text{imid})_3)]_2[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]\text{Cl}\cdot\text{CH}_3\text{OH}\cdot(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_3\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_{0,5}\}_n$ (slika 17a), u kojem srednja vrijednost udaljenosti između iona kroma i mangana iznosi 7,966 Å, i koji pokazuje ferimagnetsko uređenje.⁴⁴ Takvo bi se magnetsko ponašanje moglo očekivati i kod spojeva **2k** i **9k**.

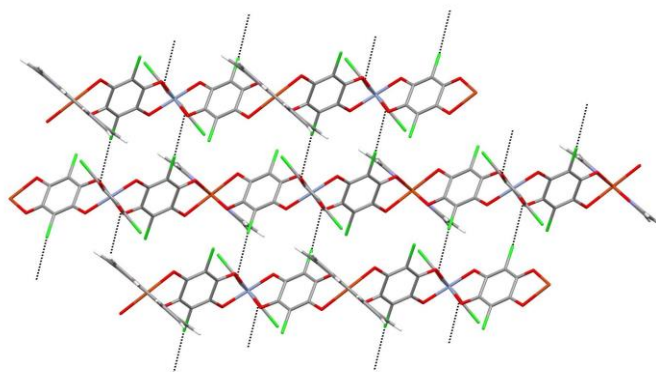


Slika 126. Prikaz 1D cik-cak anionski lanac $[\text{CrCu}(\text{bpy})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]^-$ u strukturi spoja $\{[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{CrCu}(\text{bpy})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]\}_n$ (**2k**) proteže se u smjeru osi *a*.

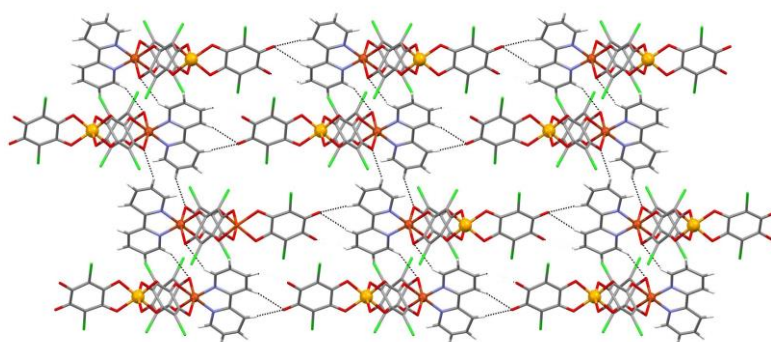
Zbog velikih parametara jediničnih ćelija priređenih spojeva i slabe rezolucije prilikom snimanja na difraktometru, tijekom rješavanja i utočnjavanja strukture nisu se uspjeli dobiti razlučeni kationi, $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$, već samo njihove razmazane elektronske gustoće. Međutim, kao što je već naglašeno, IR spektroskopijom je potvrđeno postojanje ovih kationa u navedenim strukturama, što je i očekivano s obzirom na korišteni prekursor i potrebu za neutraliziranjem naboja struktura.

Zahvaljujući halogenskim vezama (tipa $\text{C}-\text{Cl}\cdots\text{O}$) između atoma klora kloranilatne skupine jednog lanca i atoma kisika kloranilatne skupine iz susjednog polimernog lanca, spoj **2k** ima 2D supramolekulsko uređenje (slika 127). Kod spoja **9k** su pronađene vodikove veze tipa $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$, i to između kisikovih atoma kloranilatnog liganda i bipyridinskih prstenova, povezujući koordinacijske lance u slojeve, u ravnini *ac* (slika 128).

Kristalografski podaci za spojeve **2k** i **9k** se nalaze u tablicama D19 i D23.



Slika 127. Prikaz slaganja polimernih lanaca $[\text{CrCu}(\text{bpy})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]^-$ spoja $\{[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{CrCu}(\text{bpy})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]\}_n$ (**2k**) halogenskim vezama (isprekidane crte) u smjeru osi *b*.



Slika 128. Prikaz slaganje polimernih lanaca $[\text{CuFe}(\text{bpy})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]^-$ spoja $\{[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{FeCu}(\text{bpy})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]\}_n$ (**9k**) vodikovim vezama (isprekidane crte) u ravnini *ac*.

4.5. Homometalni spojevi pripremljeni u reakciji s tetraklorkinonom

Tijekom izrade ove disertacije u istraživane oksalatne i kloranilatne sustave pokušalo se uvesti semikinonske radikale, koji se intenzivno istražuju u našoj grupi, prije svega kako bi se poboljšala električna svojstva novopripređenih materijala. Ovakva su istraživanja rezultirala pripravom četiriju spojeva, i to triju mononuklearnih, $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{ICl}][\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_4]$ (**2t**), $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{I}_2]$ (**3t**) i $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4t**), te jednim dinuklearnim spojem, $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{I}_2]$ (**1t**), u koje se radikali, na žalost, ipak nisu uspjeli ugraditi. Sva su četiri spoja dobivena tehnikom nadslojavanja. Kada se vodena otopina prekursora $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ prekrije metanolnom otopinom koja sadrži $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i 2,2':6',2''-terpiridin te potom acetonitrilnom otopinom tetraklorkinona ($\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_4$) i KI, nastaju crni štipićasti kristali spoja $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{ICl}][\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_4]$ (**2t**) i žuti kristali spoja $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{I}_2]$ (**3t**); kada se vodena otopina spojeva $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i 2,2'-bipiridina nadsloji acetonitrilnom otopinom tetraklorkinona, $\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_4$, i KI, a zatim acetonitrilnom otopinom prekursora $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$, počinju kristalizirati crni kristali u obliku štipića spoja $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4t**). Crni kristali spoja $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{I}_2]$ (**1t**) nastaju hlapljenjem otapala iz reakcijske smjese kada se vodena otopina spojeva $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i liganda 1,10-fenantrolina pažljivo nadsloji acetonitrilnom otopinom koja sadrži $\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_4$ i KI. Uz ove su kristale također nastali i poznati plavi kristali $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁸⁰ te žuti kristali $\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_4$.¹⁴⁵

U ovim su istraživanjima ispitane različite kombinacije omjera polaznih reaktanata, korištenih otapala, brojeva i rasporeda slojeva u epruveti itd., međutim uspješno su izolirani samo monokristali gore navedenih spojeva.

U ispitivanju svojstava priređenih spojeva korištena je IR spektroskopija i difrakcija rendgenskih zraka u monokristalu. Kristalografski podaci za ove spojeve se nalaze u tablicama D4 i D5.

Karakterizacija infracrvenom spektroskopijom

Na slici D33 su prikazani infracrveni spektri spojeva $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{ICl}][\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_4]$ (**2t**) i $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{I}_2]$ (**3t**), a na slici D32 infracrveni spektri spojeva $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{I}_2]$ (**1t**) i $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4t**). Prisutne vrpce se mogu pripisati vibracijama veza koordiniranog *N*-donorskog liganda (bpy, phen ili terpy) te simetričnim i antisimetričnim vibracijama bis(didentatno) koordinirane oksalatne skupine kod spoja **1t**, tetraklorkinona (1683_{vs} , 1570_{vs} , 1253_{m} , 1232_{w} , 1107_{s} , 712_{m})¹⁴⁶ kod spoja **2t**, odnosno didentatno koordinirane kloranilatne skupine kod spoja **4t**. Intenzivne apsorpcijske vrpce u spektru spoja **4t** potječu od vibracija istezanja jednostrukih i dvostrukih veza CO, kao i veze C–Cl, i ukazuju na postojanje didentatno koordinirane kloranilatne skupine (tablica 26).³⁷

Tablica 26. Položaji najznačajnijih apsorpcijskih vrpce ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) oksalatne skupine u spektru spoja $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{I}_2]$ (**1t**), odnosno kloranilatne skupine u spoju $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4t**)

Spoj	bis(didentatna) oksalatna skupina			didentatna kloranilatna skupina			
	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{CO})$	$\delta(\text{OCO})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{Cl})$	njihanje C–Cl
1t	1638 vs	1342 m	800 m	–	–	–	–
4t	–	–	–	1648 vs, 1611 m, 1539 vs	1351 s, 1300 m	845 m	576 m

Oznake intenziteta apsorpcijskih vrpce: vs (very strong), vrlo jaka; m (medium), srednja; sh (shoulder), rame; w (weak), slaba.

ν_{as} – vibracija antisimetričnog istezanja

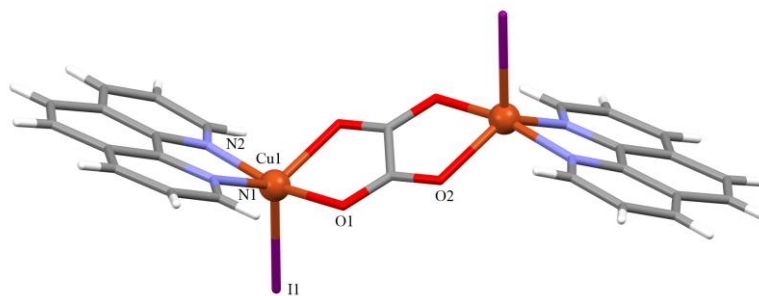
ν_{s} – vibracija simetričnog istezanja

Molekulska i kristalna struktura

Prilikom kristalizacije spoja $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{I}_2]$ (**1t**) je došlo do raspada polaznog prekursora $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$; naime, jedna se oksalatna skupina otpustila iz koordinacijske sfere kroma(III) te je uspjela premostiti ione bakra(II) prisutne u reakcijskoj smjesi, na koje su se također koordinirale molekule fenantrolina i jodidni ioni u *trans*-položaju. U CSD-u je

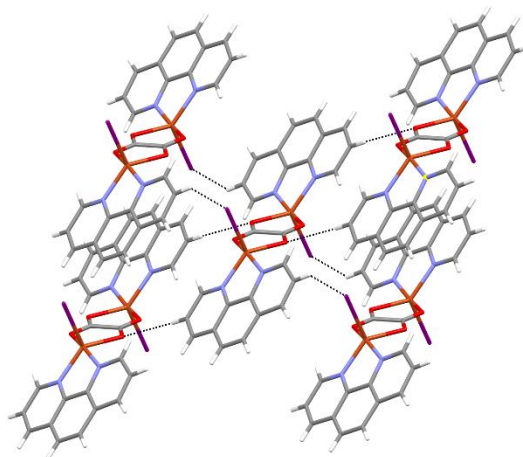
pronađeno petnaest spojeva na bazi oksalata u kojima su jodidni anioni koordinirani na metalne centre bakra(I/II).⁹ Sličan spoj s kloridnim ionima opisan je u poglavlju 4.1.2., $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**21o**), gdje su na atome bakra(II) koordinirane molekule bipiridina i kloridni ioni u *cis*-položaju. Kristalografski centar inverzije se nalazi na polovici C–C veze oksalatnog mosta u spoju **1t**.

Kristalna struktura s označenom asimetričnom jedinicom spoja **1t** je prikazana na slici 129. U neutralnoj dinuklearnoj jedinki, $[(\text{phen})\text{ICu}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{CuI}(\text{phen})]$, atomi bakra(II) posjeduju geometriju koja se nalazi između kvadratne piramide i trigonske bipiramide budući da parametar τ iznosi 0,55 (vidi poglavlje 4.2.1.).¹⁰⁶ Ako govorimo o kvadratnoj piramidi, koordinacijsku sferu bakra čine dva atoma dušika iz molekule fenantrolina (srednja vrijednost Cu–N = 2,008 Å) i dva atoma kisika iz oksalatnog mosta (srednja vrijednost Cu–O = 2,033 Å) u ekvatorijalnoj ravnini, dok se jodidni ion [Cu–I = 2,6541(12) Å] nalazi u apikalnom položaju. Duljine veza između atoma bakra i joda su nešto duže u odnosu na duljinu veza između bakra i klora u spoju **21o** [2,467(3) Å i 2,449(2) Å]. Udaljenost između atoma bakra(II) premoštenih oksalatnim mostom iznosi 5,279(2) Å u spoju **1t**, što je nešto duže u odnosu na istu udaljenost kod spoja **21o** [5,189(9) Å]. Kod spoja **21o** očekivana magnetska interakcija između bakrovih(II) centara je antiferomagnetska, što se može očekivati i za spoj **1t**.



Slika 129. Molekulska struktura homodinuklearnog spoja $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{I}_2]$ (**1t**).

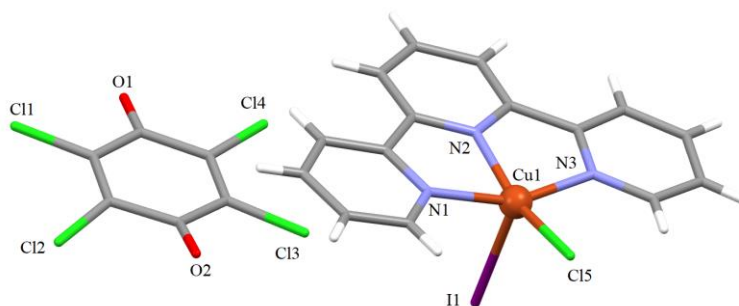
Dinuklearne jedinice su povezane vodikovim vezama C–H $\cdots$ I i C–H $\cdots$ O (slika 130) tako da je svaka dinuklearna jedinka povezana s četiri susjedne u 3D mrežu. U ovom spoju postoje i π -interakcije između aromatskih prstenova fenantrolina koje ih povezuju u dimere (slika 130).



Slika 130. Prikaz vodikovih veza (isprekidane crte) i π -interakcija prisutnih u strukturi spoja $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{I}_2]$ (**1t**).

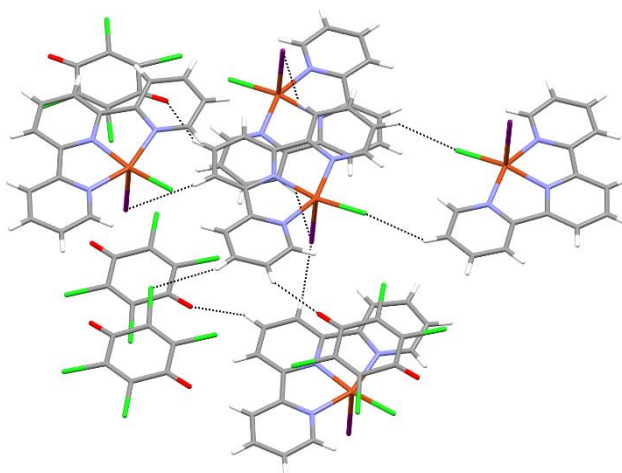
Spoj $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{ICl}][\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_4]$ (**2t**) je vrlo zanimljiv i neobičan budući da sadrži dvije neutralne jedinice u kristalnoj strukturi (slika 131). Ovaj je spoj nastao kada se molekula terpiridina koordinirala na bakrove(II) ione zajedno s jodidnim (iz KI) i kloridnim ionima (iz CuCl_2) prisutnim u reakcijskoj smjesi, tvoreći kvadratno-piramidalno okruženje oko bakrovog metalnog centra. Ekvatorijalnu ravninu čine tri atoma dušika iz molekule terpiridina (srednja vrijednost $\text{Cu}-\text{N} = 2,017 \text{ \AA}$) i kloridni ion [$\text{Cu1}-\text{Cl1} = 2,2406(14) \text{ \AA}$], dok apikalni položaj zauzima jodidni ion [$\text{Cu1}-\text{I1} = 2,8386(10) \text{ \AA}$]. Ova je apikalna udaljenost još duža u odnosu na onu pronađenu u spoju **1t**. U ovu se strukturu uspio ugraditi tetraklorkinon ili kloranil u svojoj neutralnoj formi, $\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_4$ (srednja duljina veza $\text{C}=\text{O}$ iznosi $1,2095 \text{ \AA}$ te $\text{C}-\text{Cl}$ $1,7393 \text{ \AA}$).

Pretraživanjem kristalografske baze podataka pronađeno je šesnaest spojeva u kojemu su atomi joda i klora koordinirani na isti bakrov metalni centar.⁹ Možda bi se kao najbližnji mogao izdvojiti spoj $[\text{Cu}_4\text{Cl}_2\text{I}_4(\text{tpt})_2]$, gdje je tpt = 2,4,6-tri(2-piridil)-1,3,5-triazin, u kojemu su duljine veza $\text{Cu}-\text{Cl}$ ($2,187 \text{ \AA}$) te $\text{Cu}-\text{I}$ [$2,5537(6) \text{ \AA}$] kraće u odnosu na one pronađene u spoju **1t**.¹⁴⁷



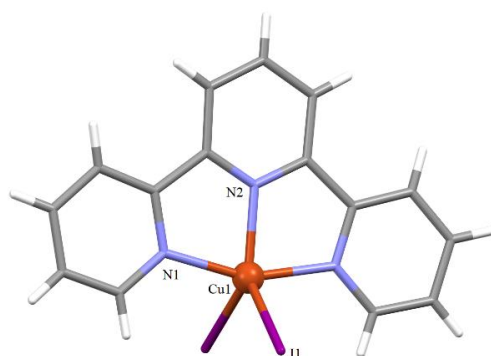
Slika 131. Molekulska struktura spoja $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{ICl}][\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_4]$ (**2t**).

Ova je struktura dodatno stabilizirana vodikovim vezama $\text{C}-\text{H}\cdots\text{I}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ i $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ između dviju neutralnih jedinki te π -interakcijama između aromatskih prstenova terpiridina i tetraklorkinona (slika 132).

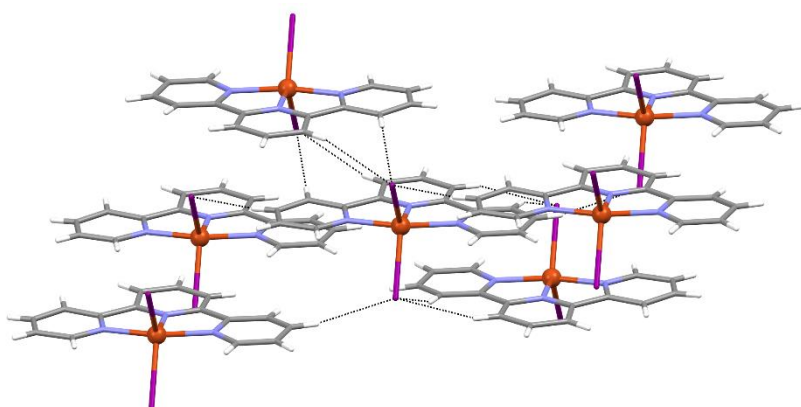


Slika 132. Vodikove veze (isprekidane crte) i π -interakcije prisutne u spoju $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{ICl}][\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_4]$ (**2t**).

Spoj $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{I}_2]$ (**3t**) je nastao kada se tridentatni terpiridin koordinirao na ion bakra(II) (srednja vrijednost $\text{Cu}-\text{N} = 2,011 \text{ \AA}$), kao i dva jodidna iona (srednja vrijednost $\text{Cu}-\text{I} = 2,668 \text{ \AA}$). Polimorf ovog spoja je literaturno poznat,¹⁴⁸ a duljine veza i kutevi su bliskih vrijednosti s **3t**. Koordinacijska sfera oko bakrovog centra bolje odgovara trigonskoj bipiramidi ($\tau = 0,82$),¹⁰⁷ a čine ju jedan dušikov atom iz terpiridina i dva atoma joda u ekvatorijalnoj ravnini te preostala dva dušikova atoma iz terpiridina u apikalnim položajima. Atom bakra leži na osi drugog reda. Na slici 133 je prikazana molekulska struktura ovog spoja.

Slika 133. Molekulska struktura spoja $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{I}_2]$ (**3t**).

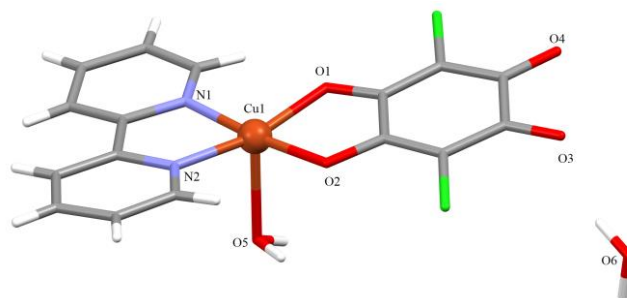
I u ovom su spoju pronađene vodikove veze tipa $\text{C}-\text{H}\cdots\text{I}$ i π -interakcije između piridinskih prstenova terpiridina koje dodatno stabiliziraju cijeli sustav (slika 134).

Slika 134. Prikaz vodikovih veza (isprekidane crte) i π -interakcija prisutnih u strukturi spoja $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{I}_2]$ (**3t**).

Spoj $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**4t**) podsjeća na već opisani spoj $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (**8k**) u poglavlju 4.3., s tom razlikom što spoj **4t** ima dodatno koordiniranu molekulu vode na bakrov(II) atom. I ovaj je spoj nastao kao posljedica djelomičnog raspada prekursora tris(kloranilato)kromata(III), $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$, tako što se kloranilatna skupina otpuštena iz koordinacijske sfere kroma(III) koordinirala na ione bakra(II) formirajući crne štapićaste kristale spoja **4t**. Iz literature je poznat solvat ovog spoja gdje se umjesto molekule kristalne vode u strukturu ugradila molekula kristalnog metanola, $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$.¹⁴⁹

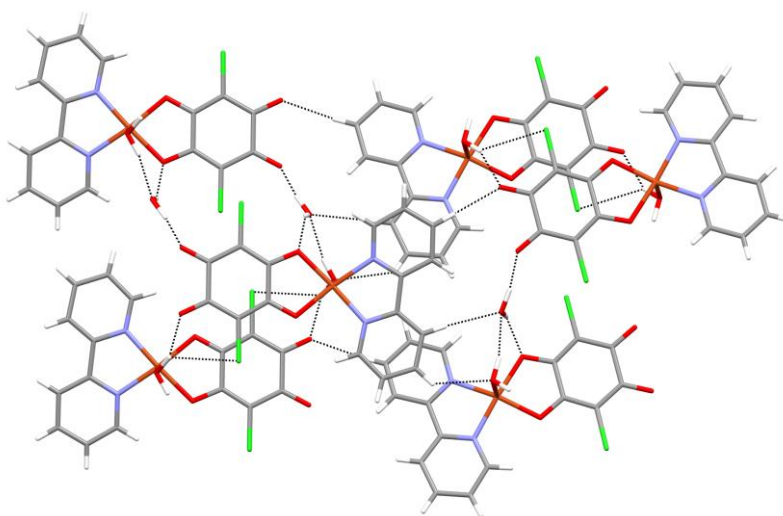
Asimetrična se jedinica sastoji od neutralne molekule $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)]$ i molekule kristalne vode (slika 135). Koordinacija oko atoma bakra(II) se može opisati kao kvadratno-piramidalna, a čine ju dva atoma kisika kelatirajuće kloranilatne skupine (srednja vrijednost $\text{Cu1}-\text{O} = 1,950 \text{ \AA}$) i dva atoma dušika molekule 2,2'-bipiridina (srednja vrijednost

Cu1–N = 1,978 Å) u ekvatorijalnoj ravnini, dok apikalni položaj upotpunjava atom kisika koordinirane molekule vode [Cu1–O5 = 2,325(7) Å]. Duljine veza u ekvatorijalnim položajima su približno jednake u oba solvata, dok je ona u apikalnom nešto duža kod spoja **4t**.



Slika 135. Molekulska struktura spoja $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4t**).

U spoju **4t** su prisutne vodikove veze od kojih većina uključuje koordinirane i kristalne molekule vode preko kojih su neutralne jedinice povezane u 2D mrežu. Stukturu dodatno stabiliziraju i π -interakcije između aromatskih prstenova bipiridina te kloranilatnih prstenova (slika 136).



Slika 136. Prikaz vodikovih veza (isprekidane crte) i π -interakcija prisutnih u strukturi spoja $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4t**).

§ 5. ZAKLJUČAK

Ova disertacija predstavlja rezultate istraživanja kompleksnih spojeva priređenih u reakcijama građevnog bloka $A_3[ML_3] \cdot nH_2O$ $\{A = K^+, NH_4^+$ ili $[(C_4H_9)_4N]^+$; $M = Cr^{3+}$ ili Fe^{3+} ; $L = C_2O_4^{2-}$ ili $C_6O_4Cl_2^{2-}\}$, bakrove(II) soli i *N*-donorskog liganda (bpy, phen, im ili terpy), ili uz dodatak tetraklorkinona i KI u nekim reakcijama. Svi su spojevi pripremljeni metodom nadslojavanja, tj. sporom tekućinskom difuzijom u epruveti, osim četiriju 2D i 3D heterometalnih oksalatnih koordinacijskih polimera koji su dobiveni hidrotermalnom sintezom.

U ovim istraživanjima izoliran je pedeset jedan novi spoj. Trideset pet je oksalatnih, od čega je dvadeset devet heterometalnih (devetnaest $[Cu^{II}Cr^{III}]$ i deset $[Cu^{II}Fe^{II/III}]$), i dvanaest kloranilatnih, od čega je sedam heterometalnih (četiri $[Cu^{II}Cr^{III}]$ i tri $[Cu^{II}Fe^{III}]$). Priređena su četiri homometalna spoja u pripravi s dodatnim reaktantima $C_6O_2Cl_4$ i KI.

Istraženo je šest novih homometalnih oksalatnih spojeva različite nuklearnosti i dimenzionalnosti:

- jedan mononuklearni željeza(II) (**33o**)
- jedan dinuklearni kroma(III) (**11o**) i dva bakra(II) (**21o**, **32o**)
- jedan trinuklearni bakra(II) (**31o**)
- jedan 1D koordinacijski polimer bakra(II) (**22o**).

Također je priređeno i okarakterizirano dvadeset devet heterometalnih oksalatnih spojeva različitog strukturnog uređenja:

- dva heterometalna $[Cu^{II}Cr^{III}]$ spoja s mononuklearnim jedinkama (**12o**, **14o**)
- pet $[Cu^{II}Cr^{III}]$ (**4o**, **8o**, **13o**, **16o**, **18o**) i jedan $[Cu^{II}Fe^{III}]$ spoj (**27o**) koji sadrže heterodinuklearne jedinke
- dva $[Cu^{II}Cr^{III}]$ spoja s heterotrinuklearnim jedinkama (**5o**, **6o**)
- jedan $[Cu^{II}Cr^{III}]$ i jedan $[Cu^{II}Fe^{III}]$ s tetranuklearnim jedinkama (**15o**, **29o**)
- jedan $[Cu^{II}Cr^{III}]$ spoj ima heksanuklearnu jedinku (**17o**)
- deset ih spada u 1D koordinacijske polimere (**1o**, **2o**, **3o**, **9o**, **19o**, **20o**, **23o**, **25o**, **28o**, **30o**)
- šest je 3D koordinacijskih polimera (**7o**, **10o**, **24^ao**, **24^bo**, **26^ao**, **26^bo**).

U ovim je istraživanjima opisano i dvanaest novih kloranilatnih spojeva:

- pet mononuklearnih spojeva bakra(II) (**8k**), kroma(III) (**3k**, **4k**) i željeza(III) (**7^ak**, **7^bk**)
- jedan heterometalni $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}]$ s mononuklearnim jedinkama (**6k**)
- dva heterometalna s dinuklearnim jedinkama: $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}]$ (**5k**) i $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}]$ (**10k**)
- dva heterometalna trinuklearna spoja: $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}]$ (**1k**) i $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}]$ (**11k**)
- jedan $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}]$ (**2k**) i jedan $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}]$ heterometalni 1D koordinacijski polimer (**9k**).

Priređena su četiri homometalna spoja u pripravi s dodatnim reaktantima $\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_4$ i KI:

- tri mononuklearna bakra(II) (**2t**, **3t**, **4t**)
- jedan dinuklearni bakra(II) (**1t**).

Na strukturnu raznolikost priređenih spojeva utjecali su različiti uvjeti i načini sinteze, kao što su:

- broj (dvoslojno, troslojno) i raspored slojeva u epruveti
- korištena otapala (H_2O , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3CN , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$)
- kation iz prekursora {npr. $\text{A}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{A} = \text{K}^+$, NH_4^+ , $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ }
- anion jednostavne soli, $\text{CuX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [$\text{X} = \text{Cl}^-$ ili NO_3^-]
- uvjeti svjetla ili tame na reakcijsku smjesu koja sadrži željezo(III)
- stehiometrijski omjer polaznih reaktanata.

Prilikom kristalizacije spoja **21o** došlo je do raspada polaznog prekursora $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. Pretpostavka je da je veliki kation ovog polaznog spoja sterički omeo nastanak željenih heterometalnih vrsta, zbog čega se ovaj prekursor tijekom izrade disertacije rjeđe koristio kao građevni blok za pripravu heteropolinuklearnih vrsta. Također je tijekom kristalizacije većine novopriređenih spojeva došlo do potpunog ili djelomičnog raspada i drugih korištenih oksalatnih i kloranilatnih građevnih blokova, što je jedan od glavnih razloga pripreme velikog broja novih spojeva tijekom ovih istraživanja. Tehnika nadslojavanja se pokazala izvrsnim odabirom za pripravu monokristala, a očito je pogodovala i raspadu prekursora čije su se oslobođene oksalatne ili kloranilatne skupine na različite načine mogle koordinirati na metalne centre prisutne u reakcijskoj smjesi te su mogli nastati strukturno različiti spojevi.

Svi priređeni spojevi stabilni su pod atmosferskim tlakom i ostaju nepromijenjeni ako se izvade iz matičnice, uz izuzetak gubitka određenog dijela molekula kristalizacijske vode ili

alkohola u strukturi pojedinih spojeva. Pojava nastajanja spojeva različitog strukturnog uređenja korištenjem istih reaktanata, a različitih otapala poznata je kao supramolekulska izomerija i primjećena je kod spojeva **4o**, **8o** i **12o**. Kada se omjer reaktanata korištenih za pripravu kristala spoja **12o** promjeni iz 1:1:1 u 2:1:2, evaporacijom sadržaja otvorene epruvete kristalizira spoj **13o**, što se opet može smatrati pojavom supramolekulske izomerije. Pretvorbom u matičnici podložni su kristali spoja **8o**, koji gubitkom molekula kristalnog metanola prelaze u kristale spoja **4o**. Ova se pojava može opisati kao transformacija posredovana otopinom, odnosno dolazi do kristalizacije postojanije faze otapanjem manje stabilne faze.

U istraživanje oksalatne i kloranilatne sustave pokušao se uvesti semikinonski radikal kako bi se poboljšala električna svojstva novopriređenih materijala, međutim tehnika nadslojavanja se nije pokazala uspješnom u pripravi ovakvih spojeva.

Infracrveni spektri snimljeni su za sve priređene spojeve, budući da je ova metoda izvrsna preliminarna metoda identifikacije. Moguće je razlikovati apsorpcijske maksimume koji potječu od vibracija nesimetričnog i simetričnog istezanja koordinirane, odnosno nekoordinirane CO skupine oksalatnog liganda, ukazujući na didentatno/didentatno-monodentatno ili bis(didentatno)/tetra(monodentatno) premošćivanje metalnih centara. Apsorpcijske vrpce kloranilatnih spojeva potječu od vibracija rastezanja jednostrukih i dvostrukih CO veza, kao i veze CCl, i ukazuju na postojanje didentatno, bis(didentatno) ili mono-didentatno koordinirane kloranilatne skupine.

Kristalne strukture određene su svim kompleksnim spojevima. Rendgenska difrakcija u polikristalnom uzorku učinjena je za odabrane spojeve, kako polazne tako i novopriređene, kao i za produkte dobivene termičkom razgradnjom molekulskih oksalatnih spojeva (**9o**, **15o**, **24^ao**, **26^ao**), kojima su se trebale odrediti strukturne značajke kao što su čistoća faze, kristaliničnost ili identificirati fazu. Kod nekih spojeva kvaliteta priređenih monokristala za rendgensku analizu nije bila dovoljno dobra da utočnjavanje kristalnih struktura konvergira, stoga bi za spojeve **5o**, **8o**, **13o**, **33o**, **2k**, **6k**, **9k**, **10k**, **1t**, **2t** i **3t** u budućnosti trebalo prirediti monokristale bolje kvalitete. U gotovo svim spojevima koji sadrže koordinirane *N*-ligande postoje π -interakcije između aromatskih prstenova, a uz to su strukture najčešće dodatno stabilizirane vodikovim vezama što im često daje višedimenzijski supramolekulski karakter. Veći broj novopriređenih oksalatnih spojeva u odnosu na kloranilatne spojeve govori u prilog tomu da se manja oksalatna skupina puno lakše koordinira na metalne centre u reakcijskoj

smjesi i da s razlogom postoji manji broj priređenih i istraženih kloranilatnih kompleksnih spojeva.

Kod 1D koordinacijskih polimera **1o**, **2o**, **3o** i **30o** pronađena su čak tri različita načina premošćivanja oksalatne skupine: bis(didentatni) [μ -1,2,3,4], didentatno-mondentatni [μ -1,1,2] i didentatno-bis(monodentatni) [μ_3 -1,2,3,4].

Simultanom termogravimetrijskom analizom i diferencijalnom termičkom analizom istražena je termička stabilnost i svojstva razgradnje metalnih kompleksa tijekom grijanja (**1o**, **3o**, **9o**, **10o**, **15o**, **19o**, **20o**, **23o**, **24^{ao}**, **26^{ao}**, **27o**, **29o**, **30o**; **1k**, **11k**). Ustanovljeno je da je većina pripremljenih spojeva relativno nestabilna, s obzirom da termički raspad započinje vrlo brzo nakon početka grijanja (oko 50 °C), što se može pripisati velikom broju molekula kristalne vode. Nakon toga se najčešće raspadaju aromatski ligandi i u zadnjem koraku, koji završava između 450 i 850 °C, razlažu se oksalatne skupine na CO₂ i CO egzotermnim procesom.

Spojevima **1o**, **2o**, **3o**, **10o**, **15o**, **20o**, **23o**, **24^{ao}**, **24^{bo}**, **26^{ao}**, **26^{bo}**, **27o**, **29o** i **30o** su ispitana magnetska svojstva. U spoju **27o** je pronađena antiferomagnetska interakcija između oksalatom premoštenih iona bakra(II), te između iona bakra(II) i željeza(III) također preko oksalatnog mosta. Antiferomagnetsku izmjenu između iona bakra(II) pokazuju i spojevi **1o**, **2o**, **3o**, **20o**, **23o** i **30o**. Također je antiferomagnetska interakcija pronađena u Fe²⁺-oksalatnoj mreži spojeva **24^{ao}** i **24^{bo}**, dok je u spojevima **26^{ao}** i **26^{bo}** pronađen antiferomagnetski prijelaz oko 25 K, odnosno magnetska interakcija između željezovih(II) metalnih centara je slaba antiferomagnetska. U spojevima **2o** i **10o** feromagnetska je interakcija pronađena između iona bakra(II) i kroma(III) premoštenih oksalatnim skupinama, odnosno u spojevima **15o** i **29o** između iona bakra(II) premoštenih jednostrukim kloridnim mostovima.

Električna svojstva odabranih spojeva istraživana su impedancijskom spektroskopijom (**2o**, **10o**, **20o**, **26^{ao}**, **26^{bo}**, **27o**, **29o**). Spojevi **2o** (1D), **10o** (3D), **20o** (1D), **27o** (tetranuklearni) i **29o** (tetranuklearni) pokazuju malu električnu provodnost, a 3D spojevi **26^{ao}** i **26^{bo}** protonsku vodljivost.

Pomoću optičkog mikroskopa s grijaćom pločom primjećena je pojava termokromizma kod heterometalnog spoja bakra(II) i kroma(III) (**12o**); boja kristala se mijenja iz plavozelene u žutozelenu. Fotokromizam je pak uočen kod plavozelenih kristala 1D koordinacijskih [Cu^{II}Fe^{III}] polimera **23o** i **30o** nastalih u tami – dolazi do promjene boje u crnu na danjem svjetlu, i obrnuto.

Termičkom razgradnjom 1D koordinacijskog $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}]$ polimera **3o** kao molekulskog prekursora dobiven je čisti mješoviti metalni oksid CuCrO_2 , pri nižim temperaturama i uz kraće vrijeme grijanja u odnosu na standardne postupke pripreme, što predstavlja nov i isplativiji način pripreme ovog oksida. Pokazalo se da oksid CuCrO_2 pripremljen na ovaj način pokazuje nisku fotokatalitičku aktivnost, vjerojatno zbog neuniformne raspodjele i veličine čestica (0,2–2 μm) u uzorku.

Zanimljivi i opsežni rezultati dobiveni tijekom izrade ove disertacije doveli su do novih spoznaja iz sinteze i svojstava novih homo- i heterometalnih spojeva različite dimenzionalnosti, koji sadrže (premošćujuću) oksalatnu ili kloranilatnu skupinu, te do boljeg razumijevanja ovisnosti magnetskih i/ili električnih svojstava o strukturnim značajkama. Također, ovi rezultati svakako upućuju na potrebu nastavka istraživanja u ovom smjeru koja bi mogla upotpuniti dosadašnje spoznaje iz ovog područja materijala.

§ 6. LITERATURNI IZVORI

1. S. R. Batten, N. R. Champness, X. M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. P. Suh i J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.* **85** (2013) 1715–1724.
2. R. J. Kuppler, D. J. Timmons, Q. R. Fang, J. R. Li, T. A. Makal, M. D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang i H. C. Zhou, *Coord. Chem. Rev.* **253** (2009) 3042–3066.
3. A. Świtlicka-Olszewska, B. Machura, J. Mroziński, B. Kalińska, R. Kruszynski i M. Penkala, *New J. Chem.* **38** (2014) 1611–1626.
4. K. S. Pedersen, J. Bendix i R. Clérac, *Chem. Commun.* **50** (2014) 4396–4415.
5. F. D. Rochon, R. Melanson i M. Andruh, *Inorg. Chem.* **35** (1996) 6086–6092.
6. L. Androš Dubraja, M. Jurić, F. Torić i D. Pajić, *Dalton Trans.* **46** (2017) 11748–11756.
7. M. Hernández-Molina, P. A. Lorenzo-Luis i C. Ruiz-Pérez, *CrystEngComm* **3** (2001) 60–63.
8. G. Marinescu, M. Andruh, F. Lloret i M. Julve, *Coord. Chem. Rev.* **255** (2011) 161–185.
9. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot i S. C. Ward, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **72** (2016) 171–179.
10. M. Jurić, L. Androš Dubraja, D. Pajić, F. Torić, A. Zorko, A. Ozarowski, V. Despoja, W. Lafargue-Dit-Hauret i X. Rocquefelte, *Inorg. Chem.* **56** (2017) 6879–6889.
11. M. Atzori, S. Benmansour, G. Mínguez Espallargas, M. Clemente-León, A. Abhervé, P. Gómez-Claramunt, E. Coronado, F. Artizzu, E. Sessini, P. Deplano, A. Serpe, M. L. Mercuri i C. J. Gómez García, *Inorg. Chem.* **52** (2013) 10031–10040.
12. V. M. Masters, C. A. Sharrad, P. V Bernhardt, L. R. Gahan, B. Moubaraki i K. S. Murray, *Dalton Trans.* **2** (1998) 413–416.
13. D. Armentano, G. De Munno, J. Faus, F. Lloret i M. Julve, *Inorg. Chem.* **40** (2001) 655–660.
14. C. Maxim, E. Pardo, M. W. Hosseini, S. Ferlay i C. Train, *Dalton Trans.* **42** (2013) 4704–4713.

15. C. Maxim, S. Ferlay i C. Train, *New J. Chem.* **35** (2011) 1254–1259.
16. M. Jurić, P. Planinić, N. Brničević, D. Milić, D. Matković-Čalogović, D. Pajić i K. Zadro, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2006) 2701–2710.
17. T. M. Muzioł, N. Tereba, R. Podgajny, D. Kędziera i G. Wrzeszcz, *Dalton Trans.* **48** (2019) 11536–11546.
18. T. Wu, D. Luo, C. Duan, Z. Shi, Y. Chen i Z. Lin, *Inorg. Chem. Commun.* **41** (2014) 54–57.
19. H. Z. Kou i O. Sato, *Inorg. Chem.* **46** (2007) 9513–9515.
20. M. J. Prakash, A. G. Oliver i S. C. Sevov, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 2684–2690.
21. L. Kanižaj, K. Molčanov, F. Torić, D. Pajić, I. Lončarić, A. Šantić i M. Jurić, *Dalton Trans.* **48** (2019) 7891–7898.
22. J. Habjanič, M. Jurić, J. Popović, K. Molčanov i D. Pajić, *Inorg. Chem.* **53** (2014) 9633–9643.
23. M. Clemente-León, E. Coronado, M. López-Jordà, G. M. Espallargas, A. Soriano-Portillo i J. C. Waerenborgh, *Chem. Eur. J.* **16** (2010) 2207–2219.
24. M. Clemente-León, E. Coronado, M. C. Giménez-López, A. Soriano-Portillo, J. C. Waerenborgh, F. S. Delgado i C. Ruiz-Pérez, *Inorg. Chem.* **47** (2008) 9111–9120.
25. M. Clemente-León, E. Coronado, M. López-Jordà, C. Desplanches, S. Asthana, H. Wang i J. F. Létard, *Chem. Sci.* **2** (2011) 1121–1127.
26. E. Coronado, J. R. Galán Mascarós, M. C. Giménez-López, M. Almeida i J. C. Waerenborgh, *Polyhedron* **26** (2007) 1838–1844.
27. Z. Duan, Y. Zhang, B. Zhang i F. L. Pratt, *Inorg. Chem.* **48** (2009) 2140–2146.
28. M. Clemente-León, E. Coronado, M. López-Jordà, J. C. Waerenborgh, C. Desplanches, H. Wang, J. F. Létard, A. Hauser i A. Tissot, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 8655–8667.
29. R. Herber i L. M. Casson, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 847–852.
30. R. Pellaux, H. W. Schmalke, R. Huber, P. Fischer, T. Hauss, B. Ouladdiaf i S. Decurtins, *Inorg. Chem.* **36** (1997) 2301–2308.

-
31. R. Clément, S. Decurtins, M. Gruselle i C. Train, *Monatshefte Fur Chemie* **134** (2003) 117–135.
32. C. R. Li, S. Li i X. M. Zhang, *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) 1702–1707.
33. P. Z. Li, X. M. Lu, B. Liu, S. Wang i X. J. Wang, *Inorg. Chem.* **46** (2007) 5823–5825.
34. M. Clemente-Leon, E. Coronado i C. J. Gomez-Garcia, *Inorg. Chem.* **45** (2006) 5653–5660.
35. M. L. Mercuri, F. Congiu, G. Concas i S. A. Sahadevan, *Magnetochemistry* **3** (2017) 17.
36. L. Androš Dubraja, K. Molčanov, D. Žilić, B. Kojić-Prodić i E. Wenger, *New J. Chem.* **41** (2017) 6785–6794.
37. M. Jurić, K. Molčanov, D. Žilić i B. Kojić-Prodić, *RSC Adv.* **6** (2016) 62785–62796.
38. B. F. Abrahams, K. D. Lu, B. Moubaraki, K. S. Murray i R. Robson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 1793–1797.
39. S. Kawata, S. Kitagawa, H. Kumagai, T. Ishiyama, K. Honda, H. Tobita, I. Keiichi Adachi i M. Katada, *Chem. Mater.* **10** (1998) 3902–3912.
40. L. Liu, L. Li, J. A. Degayner, P. H. Winegar, Y. Fang i T. D. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **140** (2018) 11444–11453.
41. T. T. Luo, Y. H. Liu, H. L. Tsai, C. C. Su, C. H. Ueng i K. L. Lu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2** (2004) 4253–4258.
42. M. Atzori, F. Artizzu, E. Sessini, L. Marchiò, D. Loche, A. Serpe, P. Deplano, G. Concas, F. Pop, N. Avarvari i M. L. Mercuri, *Dalton Trans.* **43** (2014) 7006–7019.
43. S. Benmansour, P. Gómez-Claramunt, C. Vallés-García, G. Mínguez Espallargas i C. J. Gómez García, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 518–526.
44. A. Abhervé, M. Clemente-León, E. Coronado, C. J. Gómez-García i M. Verneret, *Inorg. Chem.* **53** (2014) 12014–12026.
45. M. Palacios-Corella, A. Fernández-Espejo, M. Bazaga-García, E. R. Losilla, A. Cabeza, M. Clemente-León i E. Coronado, *Inorg. Chem.* **56** (2017) 13865–13877.
46. M. Atzori, F. Pop, P. Auban-Senzier, R. Clérac, E. Canadell, M. L. Mercuri i N. Avarvari, *Inorg. Chem.* **54** (2015) 3643–3653.

-
47. C. Martínez-Hernández, S. Benmansour i C. J. Gómez García, *Polyhedron* **170** (2019) 122–131.
48. A. Abhervé, S. Mañas-Valero, M. Clemente-León i E. Coronado, *Chem. Sci.* **6** (2015) 4665–4673.
49. S. Benmansour, C. Vallés-García, P. Gómez-Claramunt, G. Mínguez Espallargas i C. J. Gómez-García, *Inorg. Chem.* **54** (2015) 5410–5418.
50. S. Benmansour, A. Abhervé, P. Gómez-Claramunt, C. Vallés-García i C. J. Gómez-García, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** (2017) 26210–26218.
51. J. A. DeGayner, I. R. Jeon, L. Sun, M. Dincă i T. D. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **139** (2017) 4175–4184.
52. G. L. J. A. Rikken, J. Fölling i P. Wyder, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 236602-1-236602–4.
53. K. Taniguchi, J. Chen, Y. Sekine i H. Miyasaka, *Chem. Mater.* **29** (2017) 10053–10059.
54. K. Molčanov, V. Stilinović, A. Šantić, N. Maltar-Strmečki, D. Pajić i B. Kojić-Prodić, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 4777–4782.
55. T. Murata, Y. Morita, Y. Yakiyama, K. Fukui, H. Yamochi, G. Saito i K. Nakasuji, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 10837–10846.
56. S. Hünig, *Pure Appl. Chem.* **62** (1990) 395–406.
57. K. Molčanov, C. Jelsch, B. Landeros, J. Hernández-Trujillo, E. Wenger, V. Stilinović, B. Kojić-Prodić i E. C. Escudero-Adán, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 391–402.
58. K. Molčanov, B. Kojić-Prodić i M. Roboz, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **62** (2006) 1051–1060.
59. E. Pardo, C. Train, H. Liu, L. M. Chamoreau, B. Dkhil, K. Boubekeur, F. Lloret, K. Nakatani, H. Tokoro, S. I. Ohkoshi i M. Verdaguer, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **51** (2012) 8356–8360.
60. G. Ballester, E. Coronado, C. Giménez-Saiz i F. M. Romero, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **40** (2001) 792–795.
61. A. Alberola, E. Coronado, C. Giménez-Saiz, C. J. Gómez-García, F. M. Romero i A. Tarazón, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 389–400.
62. E. Coronado, S. Curreli, C. Giménez-Saiz i C. J. Gómez-García, *Inorg. Chem.* **51** (2012)

- 1111–1126.
63. I. R. Jeon, B. Negru, R. P. Van Duyne i T. D. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015) 15699–15702.
64. P. Guo, L. Cui, Y. Wang, M. Lv, B. Wang i X. S. Zhao, *Langmuir* **29** (2013) 8997–9003.
65. C. Yuan, H. Bin Wu, Y. Xie i X. W. Lou, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **53** (2014) 1488–1504.
66. Z. Zou, J. Ye, K. Sayama i H. Arakawa, *Nature* **704** (2001) 625–627.
67. A. Kudo i Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **38** (2009) 253–278.
68. L. Androš Dubraja, D. Pajić, M. Vrankić, J. Dragović, M. Valant, M. Benčina i M. Jurić, *J. Am. Ceram. Soc.* **102** (2019) 6697–6704.
69. M. Li, K. Yang, J. Liu, X. Hu, D. Kong, T. Liu, M. Zhang i F. Pan, *Chem. Commun.* **54** (2018) 10714–10717.
70. M. Li, J. Liu, T. Liu, M. Zhang i F. Pan, *Chem. Commun.* **54** (2018) 1331–1334.
71. D. Bayot, B. Tinant i M. Devillers, *Inorg. Chem.* **44** (2005) 1554–1562.
72. J. Popović, M. Jurić, D. Pajić, M. Vrankić, J. Zavašnik i J. Habjanič, *Inorg. Chem.* **56** (2017) 3983–3989.
73. L. Androš, M. Jurić, J. Popović, A. Šantić, P. Lazić, M. Benčina, M. Valant, N. Brničević i P. Planinić, *Inorg. Chem.* **52** (2013) 14299–14308.
74. M. Jurić, J. Popović, A. Šantić, K. Molčanov, N. Brničević i P. Planinić, *Inorg. Chem.* **52** (2013) 1832–1842.
75. B. Spingler, S. Schnidrig, T. Todorova i F. Wild, *CrystEngComm* **14** (2012) 751–757.
76. S. H. Feng i G. H. Li, *Mod. Inorg. Synth. Chem. Second Ed.*, Elsevier B.V, Changchun, 2017, str. 73–104.
77. L. F. Audrieth, C. F. Gibbs, W. C. Johnson i H. C. Perrin, *Inorg. Synth.* **1** (2007) 77–79.
78. P. A. W. Dean, D. Craig, I. Dance, V. Russell i M. Scudder, *Inorg. Chem.* **43** (2004) 443–449.

-
79. O. Castillo, A. Luque, S. Iglesias, C. Guzm i P. Rom, *Inorg. Chem. Commun.* **4** (2001) 640–642.
80. P. Fabretti, A.C., Franchini i G., Zannini, *Inorg. Chim. Acta* **105** (1985) 187–191.
81. J. Luo, M. Hong, Y. Liang i R. Cao, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **57** (2001) m361–m362.
82. W. Henke, S. Kremer i D. Reinen, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 2858–2863.
83. Agilent, *Technol. UK Ltd, Yarnton, Oxford, UK* **44** (2014) 1–53.
84. K. Harms i S. Wocadlo, *XCAD-4, Program for Processing CAD4 Diffractometer Data*, University of Marburg, Njemačka, 1995.
85. Bruker, SAINT V8,34A, Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2013
86. L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **45** (2012) 849–854.
87. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard i H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **42** (2009) 339–341.
88. A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori i M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **27** (1994) 435–435.
89. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **71** (2015) 3–8.
90. A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. D Biol. Crystallogr.* **65** (2009) 148–155.
91. C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler i J. van de Streek, *J. Appl. Crystallogr.* **39** (2006) 453–457.
92. T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König i G. Nénert, *Powder Diffr.* **29** (2014) S13–S18.
93. M. Huang, S. Weng, B. Wang, J. Hu, X. Fu i P. Liu, *J. Phys. Chem. C* **118** (2014) 25434–25440.
94. O. Castillo, I. Muga, A. Luque, J. M. Gutiérrez-Zorrilla, J. Sertucha, P. Vitoria i P. Román, *Polyhedron* **18** (1999) 1235–1245.
95. Y. Chattopadhyay, S. Seth i T. C. W. Mak, *J. Coord. Chem.* **55** (2002) 259–270.
96. M. Julve, A. Gleizes, L. M. Chamoreau, E. Ruiz i M. Verdager, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018** (2018) 509–516.

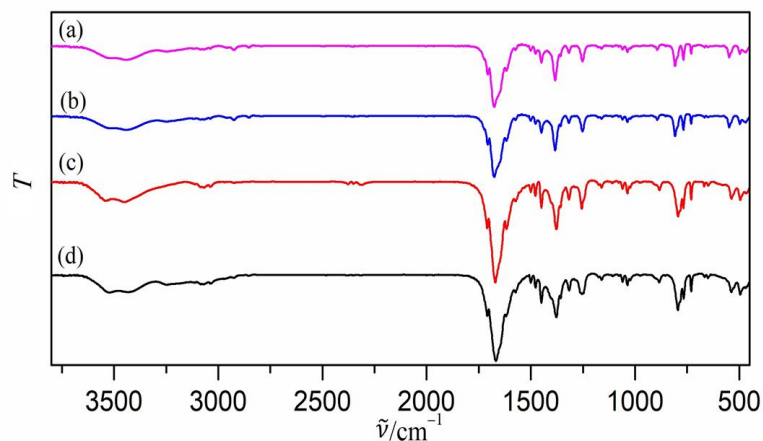
-
97. M. Jurić, D. Pajić, D. Žilić, B. Rakvin, D. Milić i P. Planinić, *Polyhedron* **98** (2015) 26–34.
98. I. Castro, J. Faus, M. Julve i A. Gleizes, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* (1991) 1937–1944.
99. A. Gleizes, M. Julve, M. Verdaguer, J. A. Real, J. Faus i X. Solons, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **22** (1992) 3209–3216.
100. E. N. Chygorin, V. G. Makhankova, V. N. Kokozay, V. V. Dyakonenko, O. V. Shishkin i J. Jezierska, *Inorg. Chem. Commun.* **13** (2010) 1509–1511.
101. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2006.
102. J. Vallejo, I. Castro, L. Cañadillas-Delgado, C. Ruiz-Pérez, J. Ferrando-Soria, R. Ruiz-García, J. Cano, F. Lloret i M. Julve, *Dalton Trans.* **39** (2010) 2350–2358.
103. J. Foley, N. Ray, D. Sheahan, S. Tyagi, B. Hathaway i M. Road, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **111** (1982) 1117–1121.
104. C. Lescop, L. Ventelon, P. C. Leverd, M. Nierlich i M. Ephritikhine, *Inorg. Chem. Commun.* **47** (2001) 3698–3703.
105. A. Biswas, A. Jana, S. Sarkar, H. A. Sparkes, J. A. K. Howard, N. Aliaga-Alcalde i S. Mohanta, *Polyhedron* **74** (2014) 57–66.
106. A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn i G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **7** (1984) 1349–1356.
107. D. C. Crans, M. L. Tarlton i C. C. McLauchlan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014** (2014) 4450–4468.
108. A. L. Cui, X. Chen, L. Sun, J. Z. Wei, J. Yang i H. Z. Kou, *J. Chem. Educ.* **88** (2011) 311–312.
109. E. Lee, H. Hongu, H. Temma, M. Toya, M. Ikeda, S. Kuwahara i Y. Habata, *Cryst. Growth Des.* **20** (2020) 3284–3292.
110. B. Moulton i M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.* **101** (2001) 1629–1658.
111. J. Breu, W. Seidl, D. Huttner i F. Kraus, *Chem. Eur. J.* **8** (2002) 4454–4460.
112. G. Marinescu, D. Visinescu, A. Cucos, M. Andruh, Y. Journaux, V. Kravtsov, Y. A. Simonov i J. Lipkowski, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 2914–2922.

113. L. Kanižaj, L. Androš Dubraja, F. Torić, D. Pajić, K. Molčanov, E. Wenger i M. Jurić, *Inorg. Chem. Front.* **6** (2019) 3327–3335.
114. G. Bergerhoff, R. Hundt, R. Sievers i I. D. Brown, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **23** (1983) 66–69.
115. L. A. Dubraja, D. Matković-Čalogović i P. Planinić, *CrystEngComm* **17** (2015) 2021–2029.
116. X. L. Li, B. L. Liu i Y. Song, *Inorg. Chem. Commun.* **11** (2008) 1100–1102.
117. I. Copper, J. L. Mesa, M. I. Arriortua, J. M. Savariault, J. Galy, G. Villeneuve i D. Beltrbn, *Inorg. Chem.* (1988) 3904–3911.
118. J. V Folgado, E. Coronado, D. Beltran-Porter, R. Burriel, A. Fuertes i C. Miravittles, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **12** (1988) 3041–3045.
119. L. Androš, M. Jurić, J. Popović, D. Pajić, K. Zadro, K. Molčanov, D. Žilić i P. Planinić, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014** (2014) 5703–5713.
120. B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán i S. Alvarez, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* (2008) 2832–2838.
121. Y. Q. Sun, J. Zhang i G. Y. Yang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **3** (2003) 3634–3638.
122. F. A. Benko i F. P. Koffyberg, *J. Mol. Struct.* **21** (1986) 753–757.
123. T. Ahmad, R. Phul, P. Alam, I. H. Lone, M. Shahazad, J. Ahmed, T. Ahamad i S. M. Alshehri, *RSC Adv.* **7** (2017) 27549–27557.
124. M. Asemi i M. Ghanaatshoar, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **70** (2014) 416–421.
125. A. Escobedo-Morales, I. I. Ruiz-López, M. de L. Ruiz-Peralta, L. Tepech-Carrillo, M. Sánchez-Cantú i J. E. Moreno-Orea, *Heliyon* **5** (2019) 1–19.
126. R. Gillen i J. Robertson, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **84** (2011) 1–7.
127. R. Nagarajan, A. D. Draeseke, A. W. Sleight i J. Tate, *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 8022–8025.
128. Z. Y. Liu, G. Y. Wang, X. P. Liu i Y. J. Wang, *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal Fuel Chem. Technol.* **41** (2013) 1473–1480.
129. W. Subramonian i T. Y. Wu, *Water. Air. Soil Pollut.* **225** (2014) 1922–1937.

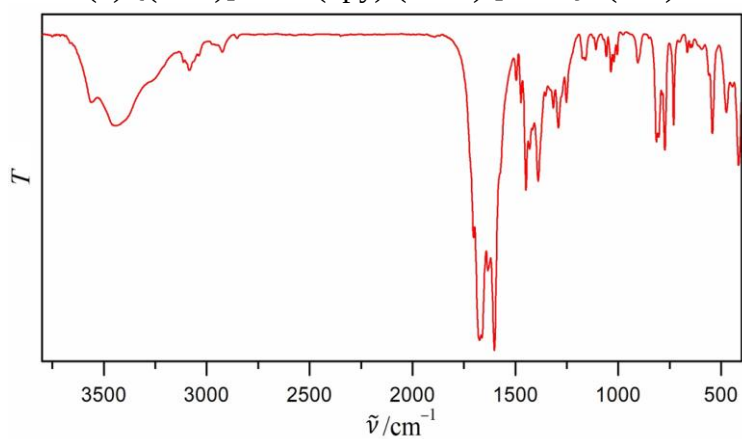
130. H. Nakai i K. Isobe, *Coord. Chem. Rev.* **254** (2010) 2652–2662.
131. M. P. Suh, J. W. Jeon, H. R. Moon, K. S. Min i H. J. Choi, *Comptes Rendus Chim.* **8** (2005) 1543–1551.
132. H. I. Buvailo, O. V. Desiatkina, V. G. Makhankova, V. N. Kokozay, K. V. Domasevitch, I. V. Omelchenko i V. V. Dyakonenko, *J. Solid State Chem.* **270** (2019) 563–568.
133. A. O. Beznischenko, V. G. Makhankova, V. N. Kokozay, R. I. Zubatyuk i O. V. Shishkin, *Inorg. Chem. Commun.* **10** (2007) 1325–1329.
134. P. M. Zorky, *J. Mol. Struct.* **374** (1996) 9–28.
135. L. Kanižaj, V. Vuković, E. Wenger, M. Jurić i K. Molčanov, *Polyhedron* **189** (2020) 114723.
136. R. M. Silverstein, F. X. Webster i D. J. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2005.
137. Y. F. Liu, H. T. Xia, D. Q. Wang i S. P. Yang, *Acta Crystallogr. Sect. E, Struct. Reports Online* **63** (2007) 2805–2806.
138. R. Cortés, L. Lezama, J. I. R. de Larramendi, G. Madariaga, J. Luis Mesa, F. Javier Zuñiga i T. Rojo, *Inorg. Chem.* **34** (1995) 778–786.
139. K. Molčanov, M. Jurić i B. Kojić-Prodić, *Dalton Trans.* **43** (2014) 7208–7218.
140. M. Andruh, R. Melanson, C. V Stager i F. D. Roehon, *Inorg. Chim. Acta* **251** (1996) 309–317.
141. J. Rajeswari, P. S. Kishore, B. Viswanathan i T. K. Varadarajan, *Electrochem. Commun.* **11** (2009) 572–575.
142. C. N. Kato, Y. Makino, W. Unno i H. Uno, *Dalt. Trans.* **42** (2013) 1129–1135.
143. C. N. Kato, N. Ukai, D. Miyamae, S. Arata, T. Kashiwagi, M. Nagami, T. Mori i Y. Kataoka, Y. Kitagawa i H. Uno, *Advanced Topics in Crystallization*, Vol. 14, InTech, Rijeka, 2015, str. 341.
144. H. Ai, Y. Wang, B. Li i L. Wu, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2014) 2766–2772.
145. S. S. C. Chu, G. A. Jeffrey i T. Sakurai, *Acta Crystallogr.* **15** (1962) 661–671.
146. Y. Iida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **43** (1970) 345–349.

-
147. X. Zhou, D. Li, S. Zheng, X. Zhang i T. Wu, *Inorg. Chem.* **45** (2006) 7119–7125.
148. A. Kutoglu, R. Allmann, J. V. Folgado, M. Atanasov i D. Reinen, *Zeitschrift Fur Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.* **46** (1991) 1193–1199.
149. K. Molčanov, M. Jurić i B. Kojić-Prodić, *Dalton Trans.* **42** (2013) 15756–15765.

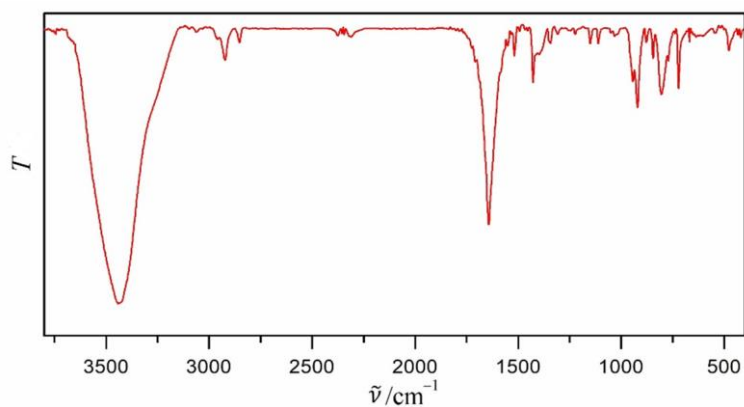
§ 7. DODATAK



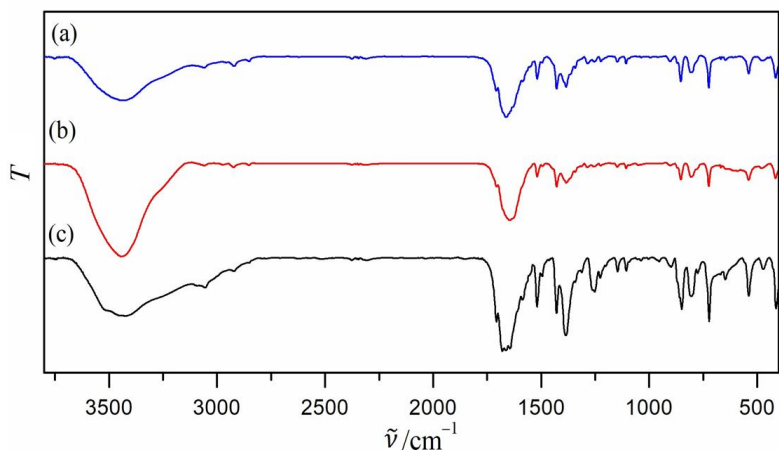
Slika D1. Infracrveni spektri spojeva (a) $\{K[Cu_2Cr(bpy)_2(C_2O_4)_4] \cdot H_2O\}_n$ (**1o**), (b) $\{(NH_4)[Cu_2Cr(bpy)_2(C_2O_4)_4] \cdot H_2O\}_n$ (**20o**), (c) $\{K[Cu_2Fe(bpy)_2(C_2O_4)_4] \cdot H_2O\}_n$ (**23o**), (d) $\{(NH_4)[Cu_2Fe(bpy)_2(C_2O_4)_4] \cdot H_2O\}_n$ (**30o**)



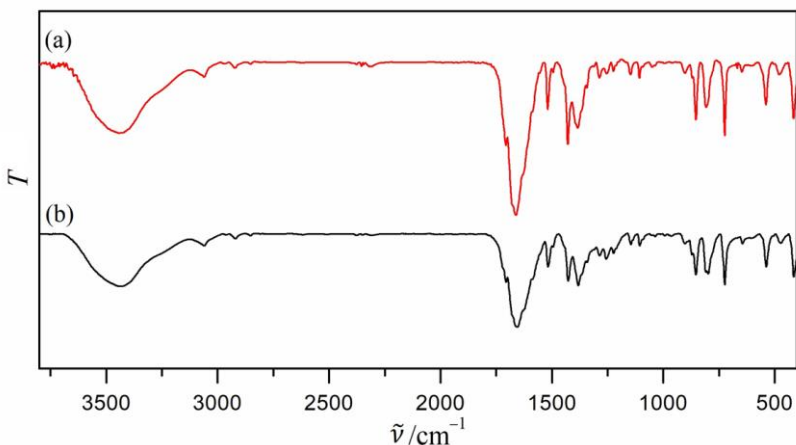
Slika D2. Infracrveni spektar spoja $\{[CrCu_3(bpy)_3(CH_3OH)(H_2O)(C_2O_4)_4][Cu(bpy)Cr(C_2O_4)_3] \cdot CH_2Cl_2 \cdot CH_3OH \cdot H_2O\}_n$ (**2o**)



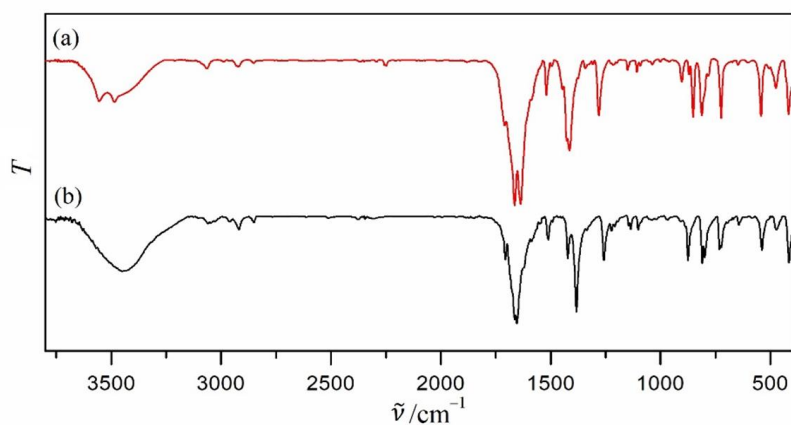
Slika D3. Infracrveni spektar spoja $[Cu_2(phen)_2(C_2O_4)(Cr_2O_7)]_n$ (**3o**)



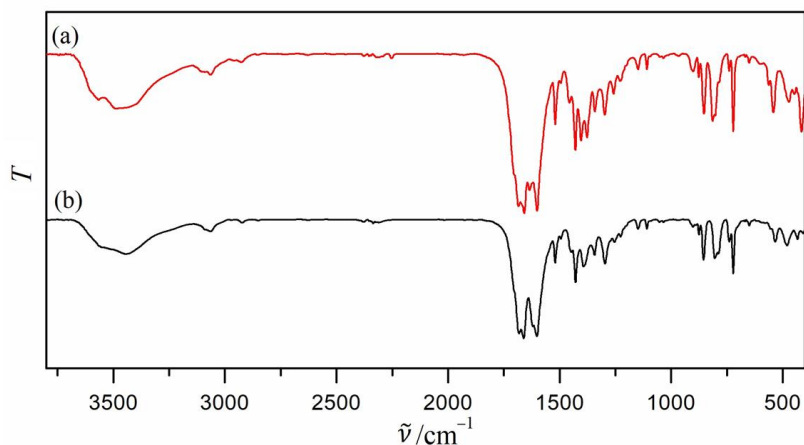
Slika D4. Infracrveni spektar spojeva (a) $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{CrCu}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**4o**), (b) $\{[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{CrCu}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 5\text{CH}_3\text{OH}$ (**8o**), (c) $[\text{Cu}(\text{phen})_3]_2[\text{CrCu}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2[\text{Cr}(\text{phen})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ (**13o**)



Slika D5. Infracrveni spektar spojeva (a) $[\text{CrCu}_2(\text{phen})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3][\text{CrCu}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**5o**) i (b) $[\text{CrCu}_2(\text{phen})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3][\text{CrCu}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (**6o**)

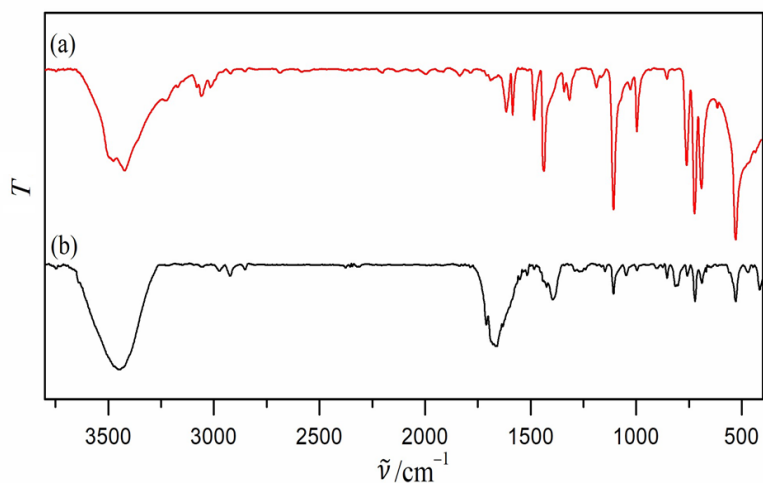
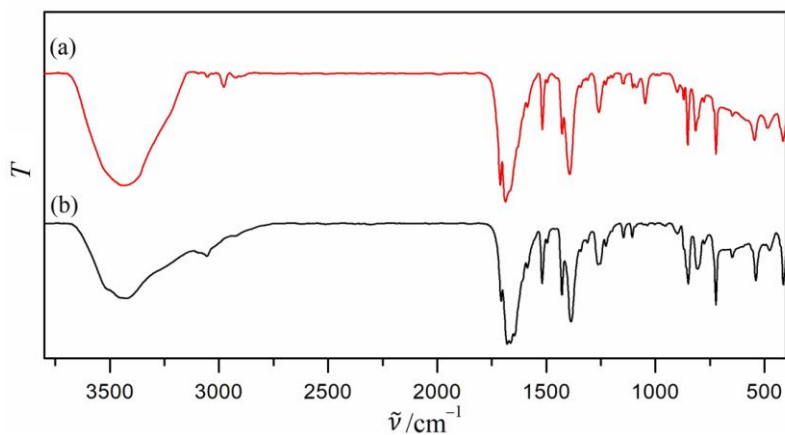


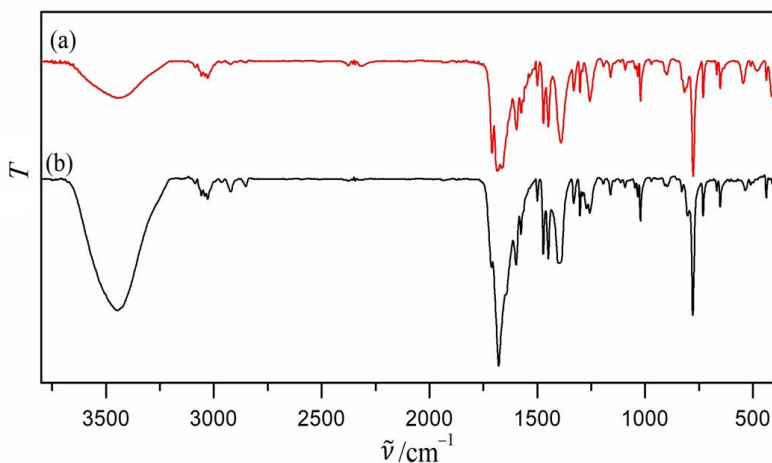
Slika D6. Infracrveni spektri spojeva (a) $\{[\text{CaCr}_2\text{Cu}_2(\text{phen})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_6] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**10o**), (b) $\{[\text{Cu}(\text{phen})_3][\text{KCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**7o**)



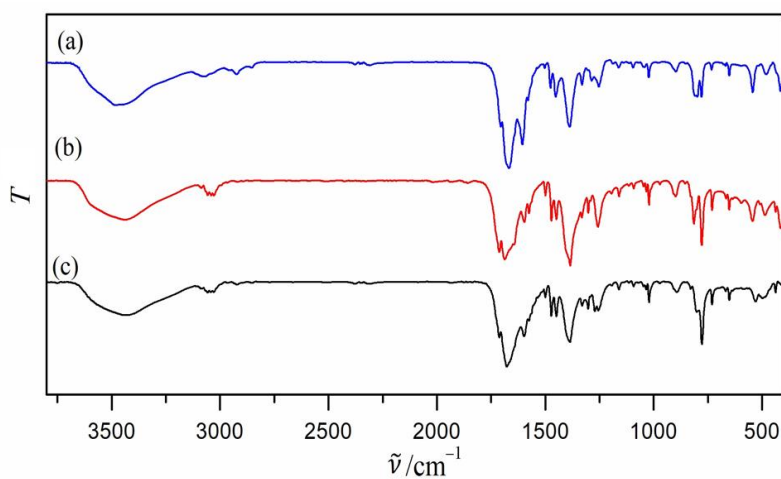
Slika D7. Infracrveni spektri spojeva

- (a) $\{[\text{CrCu}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_3(\text{C}_2\text{O}_4)_4][\text{CrCu}(\text{phen})(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**9o**),
 (b) $\{[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_{3,5}]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**25o**)

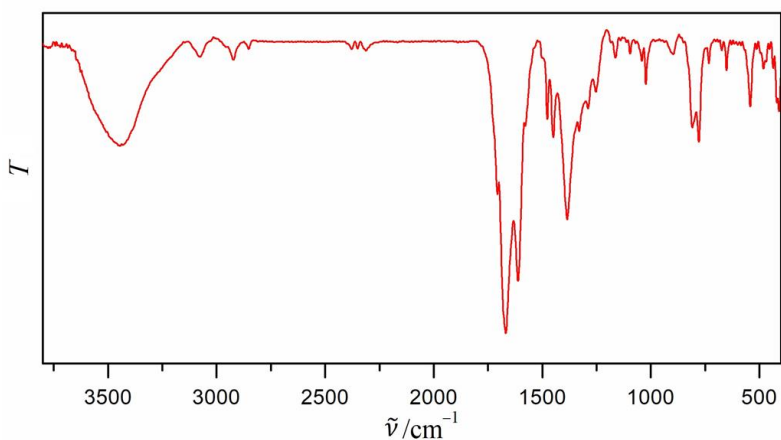
Slika D8. Infracrveni spektri spojeva: (a) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Cl}$, (b) $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**11o**)Slika D9. Infracrveni spektri spojeva (a) $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**12o**) i (b) $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**14o**)



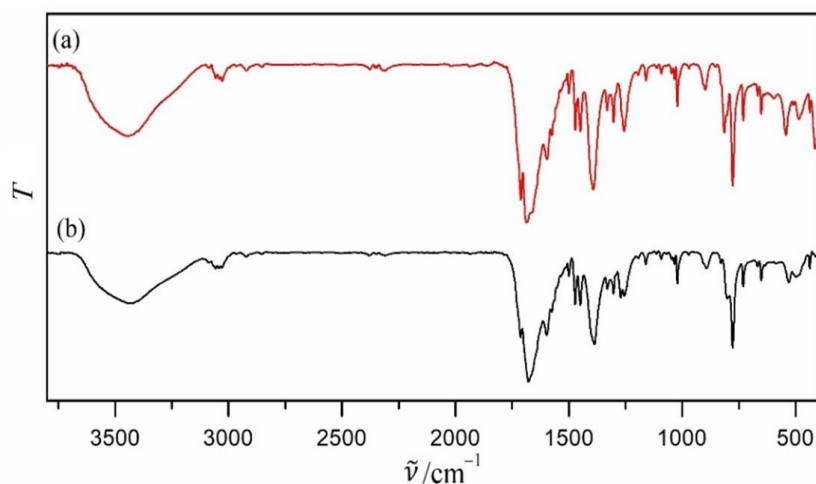
Slika D10. Infracrveni spektri spojeva (a) $[\text{Cu}_4(\text{terpy})_4\text{Cl}_5][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**15o**),
(b) $[\text{Cu}_4(\text{terpy})_4\text{Cl}_5][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**29o**)



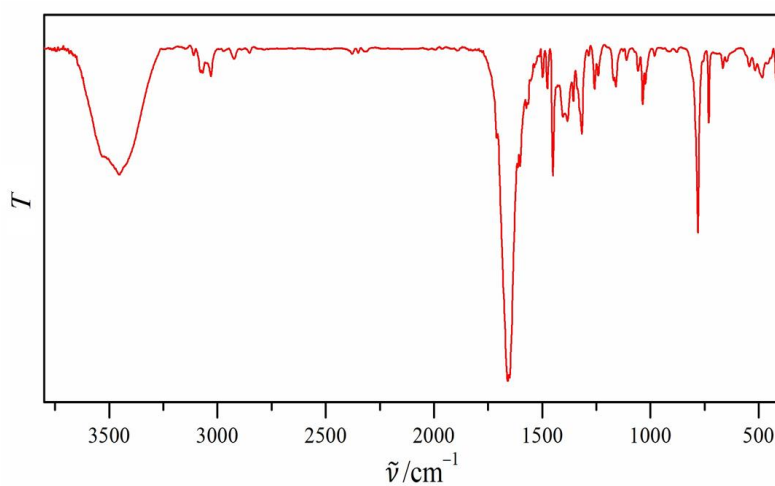
Slika D11. Infracrveni spektri spojeva: (a)
 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{terpy})][\text{CrCu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**16o**), (b)
 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{NO}_3)][\text{CrCu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**18o**),
(c) $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)][\text{CuFe}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2$ (**27o**)



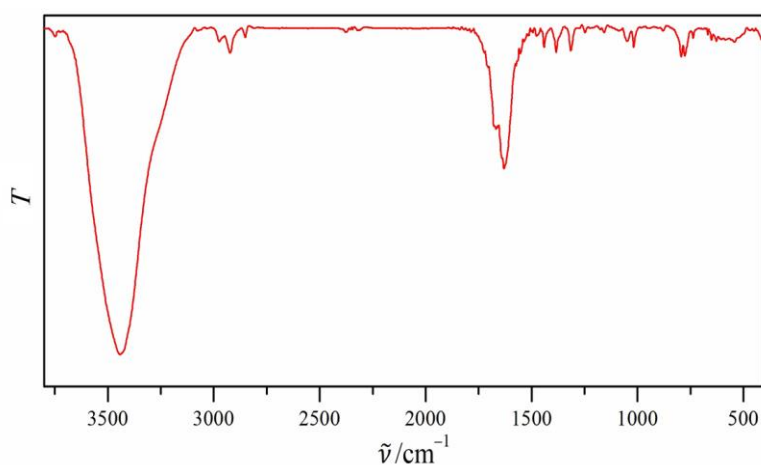
Slika D12. Infracrveni spektar spoja
 $[\text{Cr}_2\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{terpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_6][\text{Cr}_2\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**17o**)



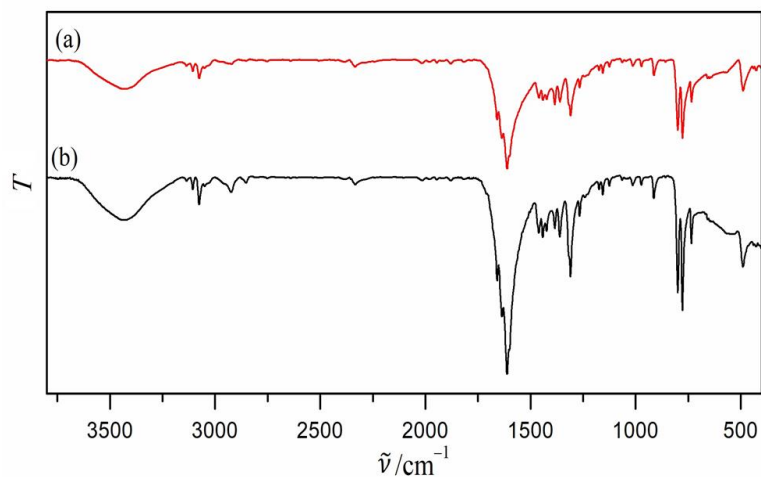
Slika D13. Infracrveni spektri spojeva (a) $\{[\text{Cr}_2\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_7] \cdot 10\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**19o**), (b) $\{[\text{Cu}_4\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_7] \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**28o**)



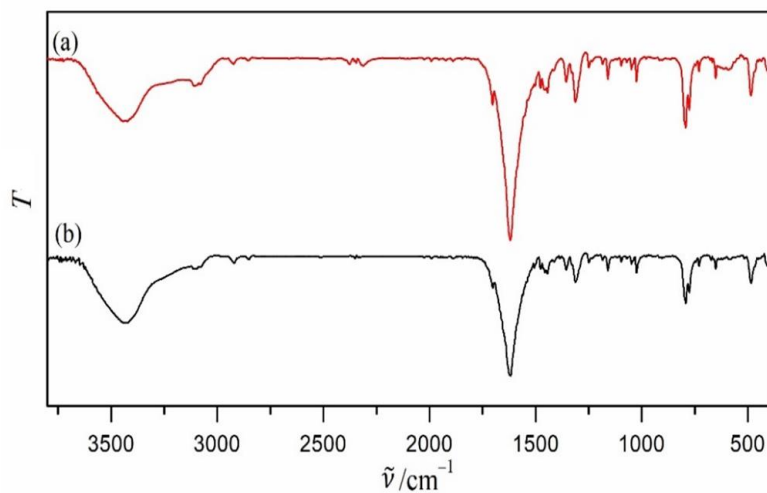
Slika D14. Infracrveni spekar spoja $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**21o**)



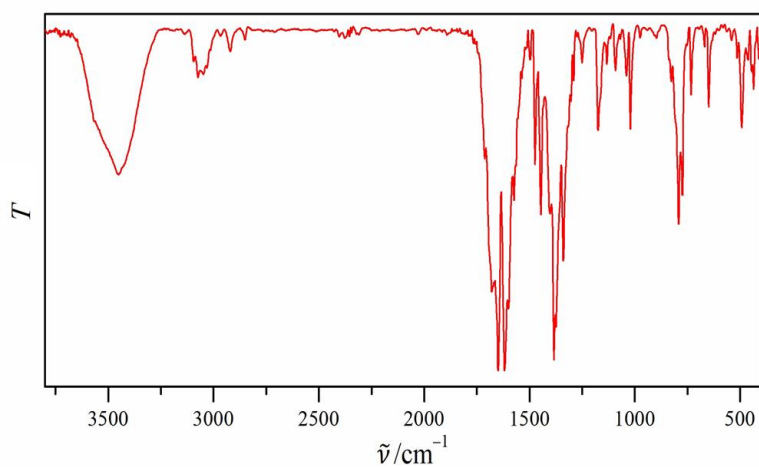
Slika D15. Infracrveni spekar spoja $\{[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**22o**)



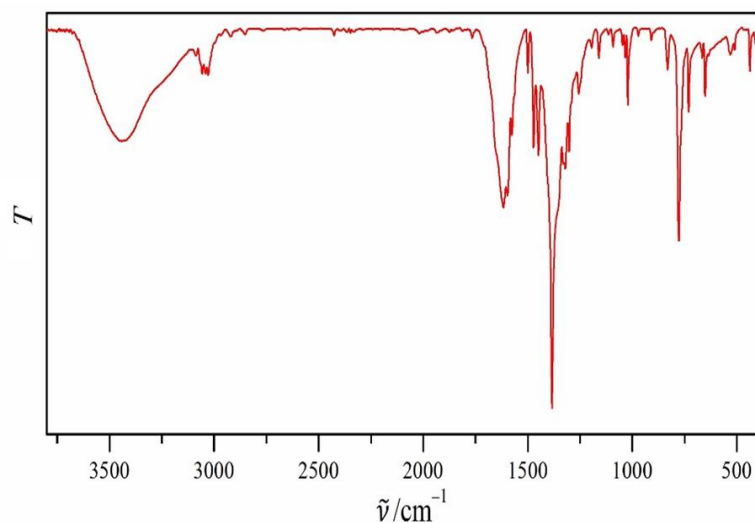
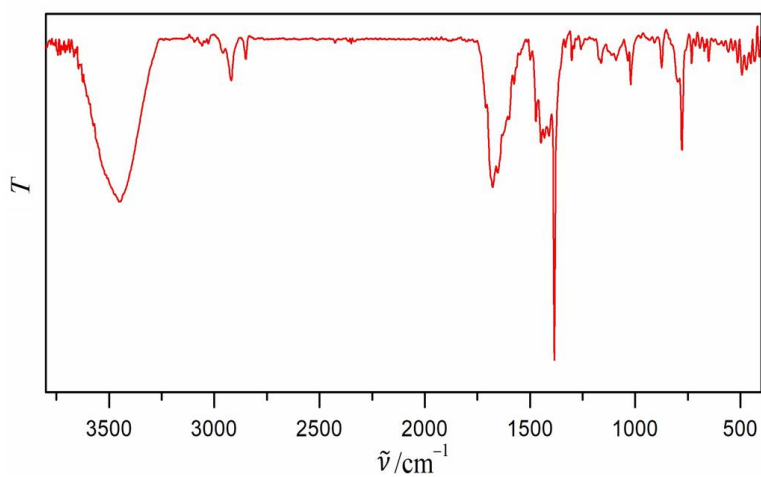
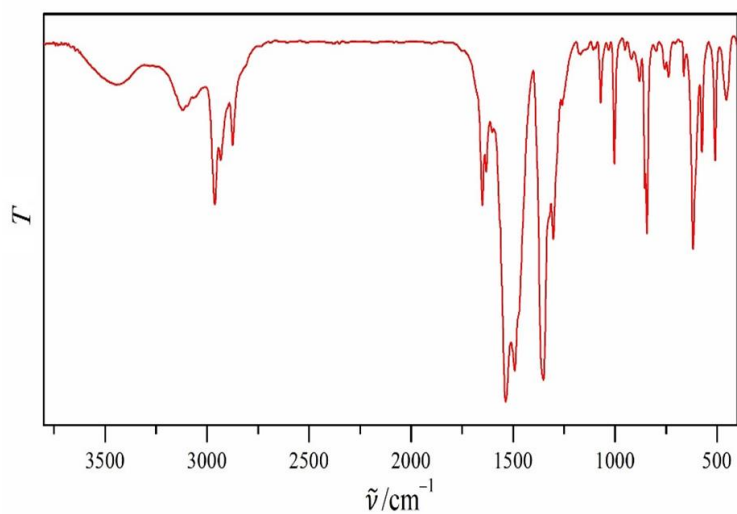
Slika D16. Infracrveni spektri spojeva (a) $\{[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**24^ao**),
(b) $\{[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\}_n$ (**24^bo**)

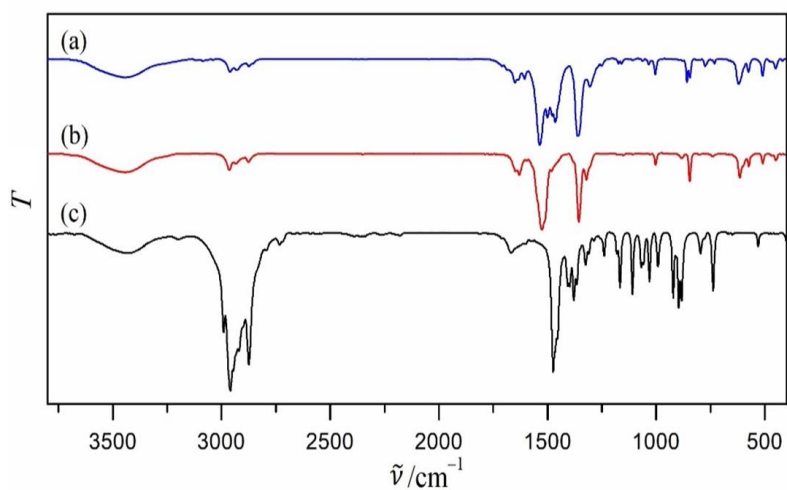


Slika D17. Infracrveni spektri spojeva (a) $[\text{CuFe}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n$ (**26^ao**),
(b) $[\text{CuFe}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n$ (**26^bo**)

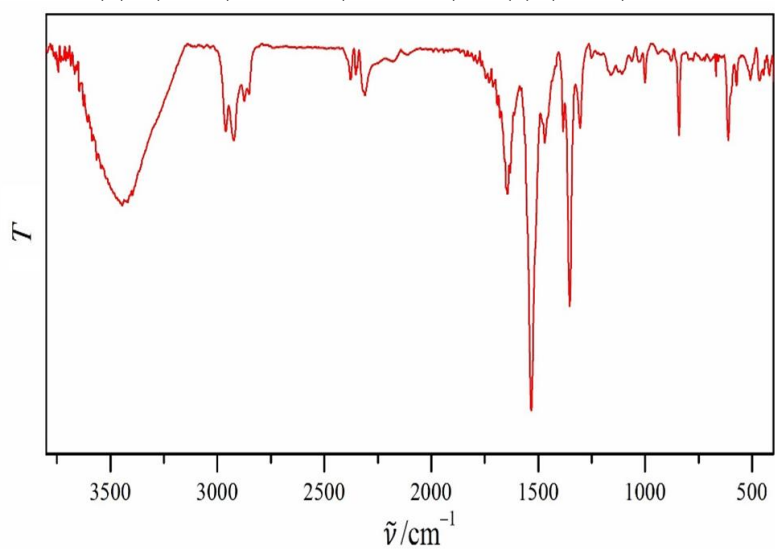


Slika D18. Infracrveni spektr spoja $[\text{Cu}_3(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NO}_3)]$ (**31o**)

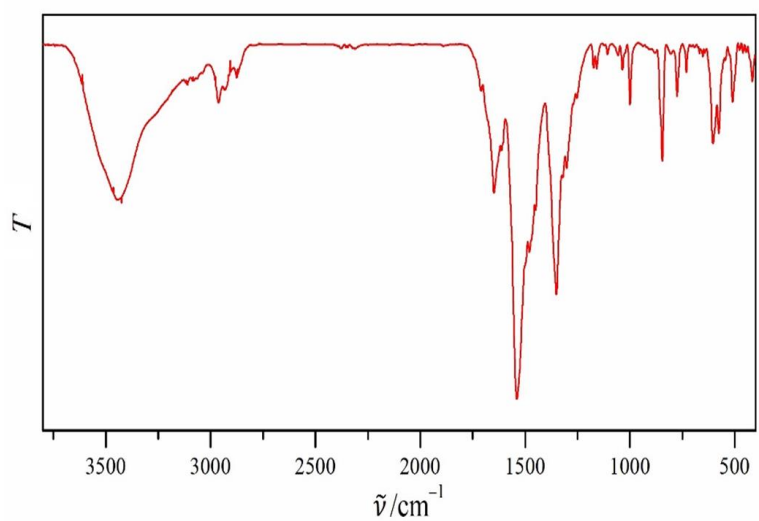
Slika D19. Infracrveni spekar spoja $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**32o**)Slika D20. Infracrveni spekar spoja $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**33o**)Slika D21. Infracrveni spektar spoja $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{Cr}_2\text{Cu}(\text{im})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_6]$ (**1k**).



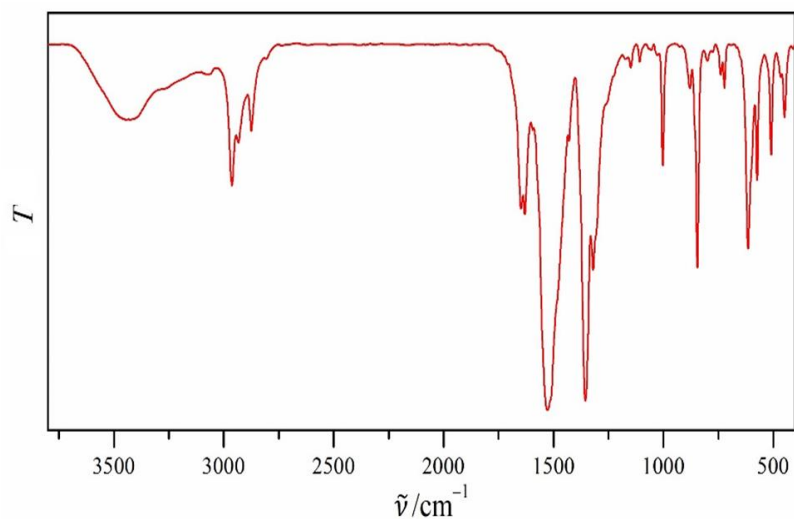
Slika D22. Infracrveni spektri spojeva: (a) $\{[\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{CrCu}(\text{bpy})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]\}_n$ (**2k**);
(b) $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$; (c) $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$



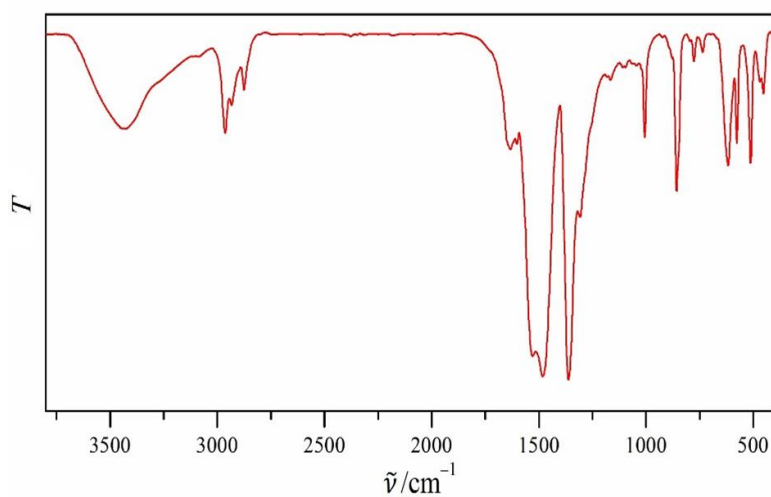
Slika D23. Infracrveni spektar spoja $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$ (**3k**).



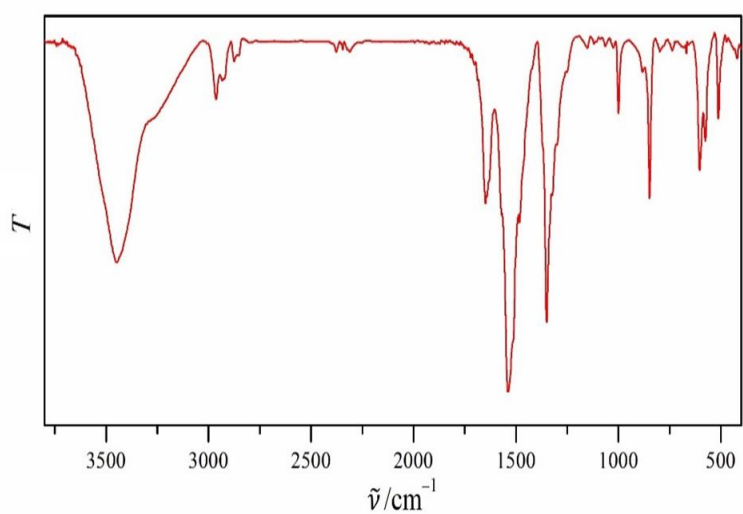
Slika D24. Infracrveni spektar spoja $\{[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_6$ (**4k**).



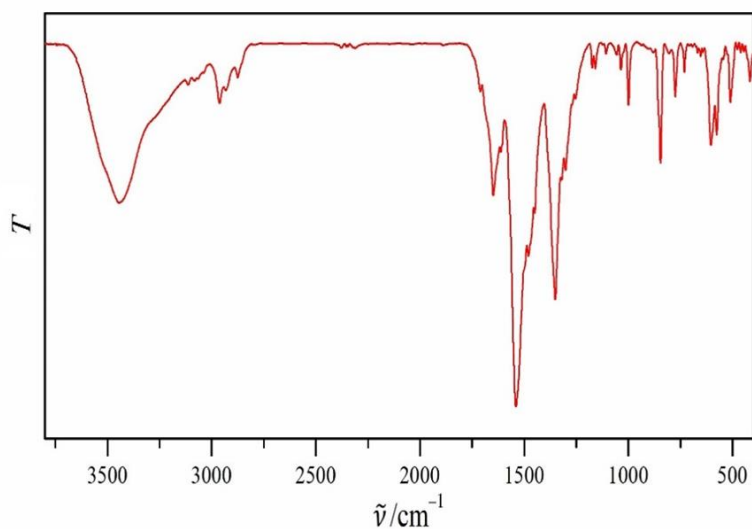
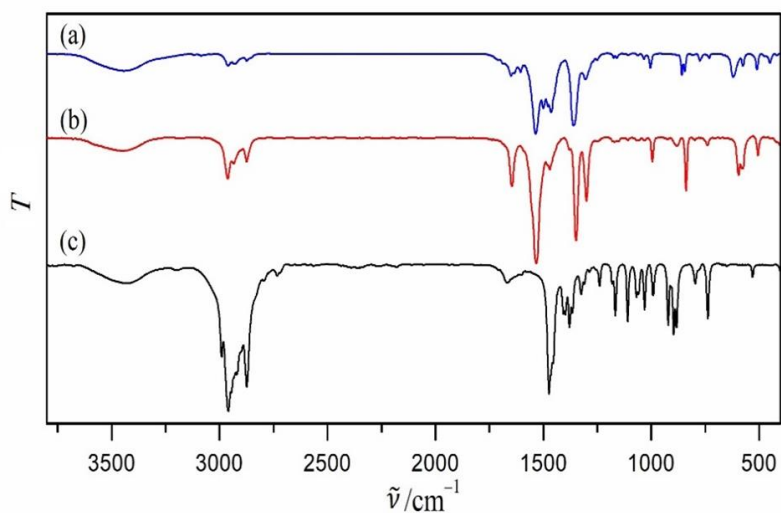
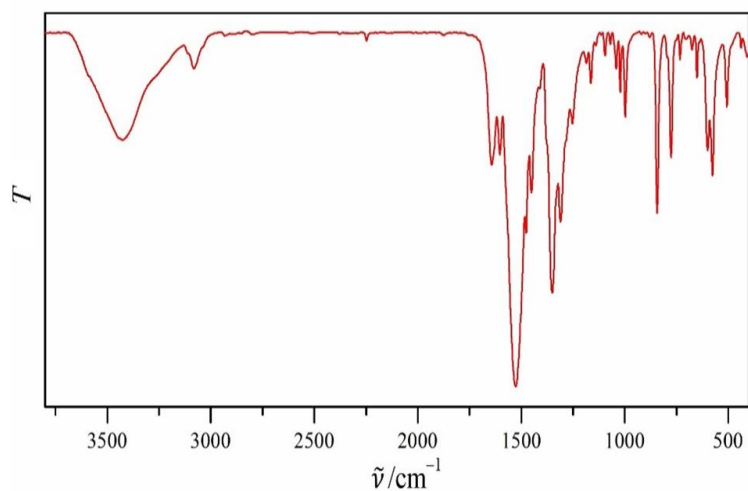
Slika D25. Infracrveni spektar spoja $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{CrCu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**5k**).

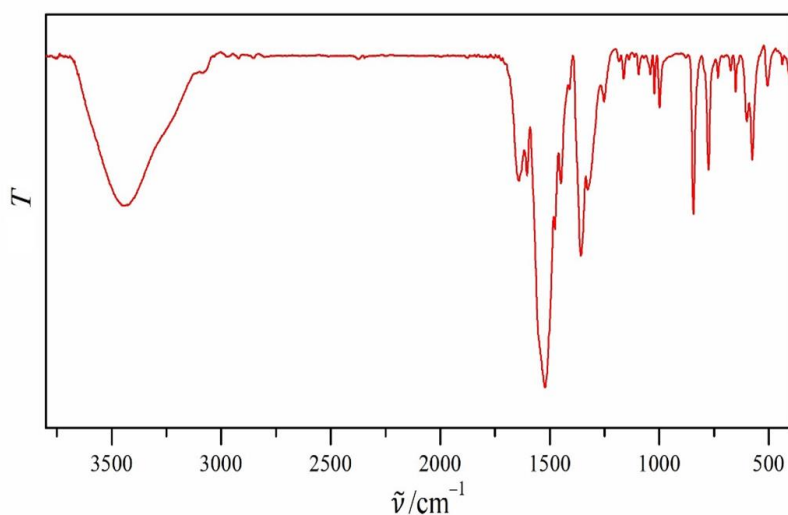


Slika D26. Infracrveni spektar spoja $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})\text{Cl}]_2[\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]_2$ (**6k**).

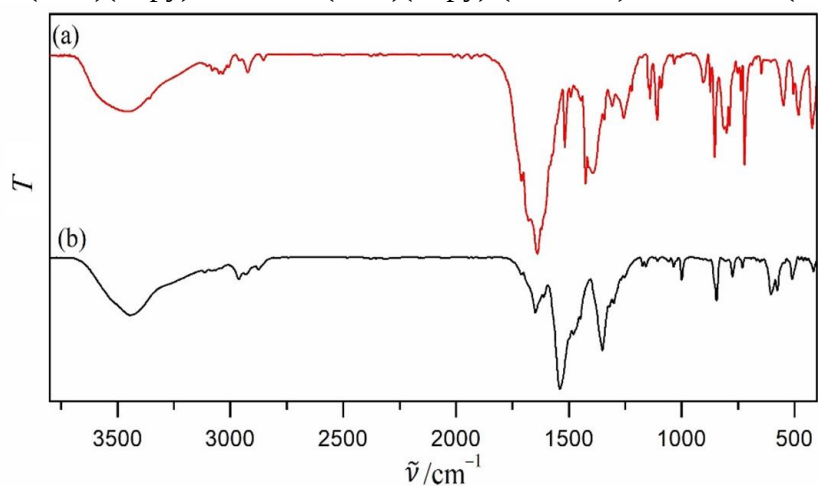


Slika D27. Infracrveni spektar spoja $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**7k**).

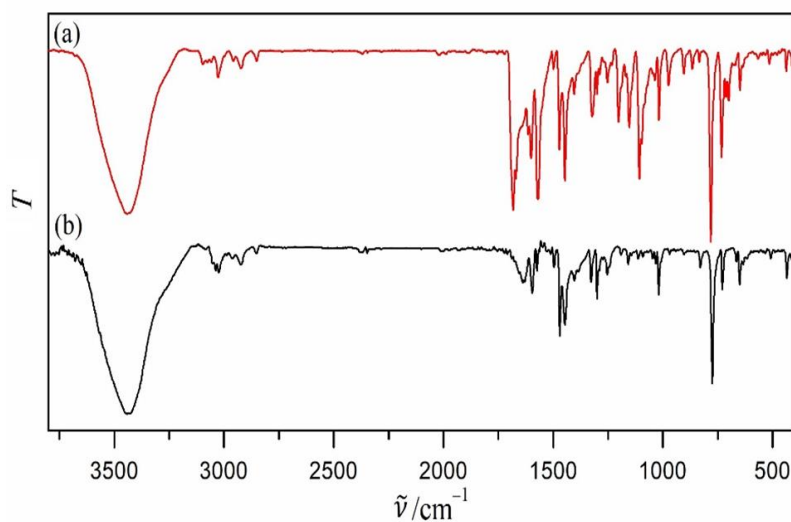
Slika D28. Infracrveni spektar spoja $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8k**).Slika D29. Infracrveni spektar spoja (a) $\{[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{FeCu}(\text{bpy})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**9k**); (b) $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Fe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]$; (c) $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ Slika D30. Infracrveni spektar spoja $\{[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})_2\text{Cl}_2][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})\text{Cl}][\text{Fe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3]\}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**10k**)



Slika D31. Infracrveni spektar spoja
 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})\text{Cl}][\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_4] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ (**11k**)



Slika D32. Infracrveni spektri spojeva (a) $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{I}_2]$ (**1t**),
(b) $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4t**)



Slika D33. Infracrveni spektri spojeva (a) $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{ICl}][\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_4]$ (**2t**), (b) $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{I}_2]$ (**3t**)

Tablica D1. Kristalografski podaci za spojeve $\{K[CrCu_2(bpy)_2(C_2O_4)_4] \cdot H_2O\}_n$ (**1o**) i $\{[CrCu_3(bpy)_3(CH_3OH)(H_2O)(C_2O_4)_4][Cu(bpy)Cr(C_2O_4)_3] \cdot CH_2Cl_2 \cdot CH_3OH \cdot H_2O\}_n$ (**2o**)

Spoj	1o	2o
Empirijska formula	$C_{28}H_{18}CrCu_2KN_4O_{17}$	$C_{57}H_{46}Cl_2Cr_2Cu_4N_8O_{32}$
Molekulska masa/g mol ⁻¹	900,64	1784,12
Boja i oblik kristala	plavozeleni štapići	tamnozelenе prizme
Dimenzije kristala/mm ³	0,3 x 0,07 x 0,03	0,40 x 0,20 x 0,05
Kristalni sustav	triklinski	triklinski
Prostorna grupa	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	7,802(5)	8,7537(2)
$b/\text{\AA}$	9,601(5)	18,5551(6)
$c/\text{\AA}$	21,566(5)	21,4099(7)
$\alpha/^\circ$	80,760(5)	72,907(3)
$\beta/^\circ$	88,103(5)	81,372(2)
$\gamma/^\circ$	82,201(5)	85,676(2)
$V/\text{\AA}^3$	1579,6(14)	3284,50(18)
Z	2	2
$\lambda/\text{\AA}$	1,54179 (CuK α)	1,54184 (CuK α)
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,894	1,804
μ/mm^{-1}	6,334	5,677
Θ -raspon/ $^\circ$	4,15–82,31	3,74–76,42
T/K	293(2)	100(2)
Prikupljeni refleksi	14 627	34 327
Nezavisni refleksi	6 459	12 642
Opaženi refleksi [$I > 2\sigma(I)$]	5 424	6 120
Broj parametara, ograničenja	481, 0	974, 21
R_{int}	0,0612	0,0326
$R(F)$	0,0616	0,0390
$wR(F^2)$	0,1741	0,1057
S^C	1,043	1,048
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}/\text{e \AA}^{-3}$	0,691; –0,916	1,249; –1,544

Tablica D2. Kristalografski podaci za spojeve $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{Cr}_2\text{O}_7)]_n$ (**3o**) i $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{CrCu}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**4o**)

Spoj	3o	4o
Empirijska formula	$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{CrCuN}_2\text{O}_{5,5}$	$\text{C}_{54}\text{H}_{46}\text{ClCrCu}_2\text{N}_8\text{O}_{19}$
Molekulska masa/ g mol^{-1}	395,75	1325,54
Boja i oblik kristala	žute prizme	plavo-zelene prizme
Dimenzije kristala/ mm^3	0,12 x 0,04 x 0,02	0,12 x 0,05 x 0,03
Kristalni sustav	triklinski	triklinski
Prostorna grupa	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	7,2322(6)	12,6819(12)
$b/\text{\AA}$	9,7882(8)	14,8443(16)
$c/\text{\AA}$	10,0034(6)	17,279(3)
$\alpha/^\circ$	91,630(6)	78,068(11)
$\beta/^\circ$	109,709(7)	85,628(11)
$\gamma/^\circ$	95,890(7)	65,999(8)
$V/\text{\AA}^3$	661,63(9)	2 907,2(7)
Z	2	2
$\lambda/\text{\AA}$	1,54184 (CuK α)	1,54184 (CuK α)
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,986	1,514
μ/mm^{-1}	9,057	1,035
Θ -raspon/ $^\circ$	4,55–76,09	1,21–24,967
T/K	108(2)	293(2)
Prikupljeni refleksi	4 683	10 873
Nezavisni refleksi	2 593	10 178
Opaženi refleksi [$I > 2\sigma(I)$]	2 144	2 273
Broj parametara, ograničenja	217, 14	709, 547
R_{int}	0,0597	0,0727
$R(F)$	0,0619	0,1413
$wR(F^2)$	0,1772	0,4661
S^C	1,059	0,943
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}/\text{e \AA}^{-3}$	1,225; –1,079	0,950; –0,565

Tablica D3. Kristalografski podaci za spojeve
 $[\text{CrCu}_2(\text{phen})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3][\text{CrCu}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**5o**) i
 $[\text{CrCu}_2(\text{phen})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3][\text{CrCu}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (**6o**)

Spoj	5o*	6o
Empirijska formula	$\text{C}_{84}\text{H}_{72}\text{Cr}_2\text{Cu}_3\text{N}_{12}\text{O}_{36}$	$\text{C}_{82,21}\text{H}_{68,21}\text{Cr}_2\text{Cu}_3\text{N}_{12}\text{O}_{35}$
Molekulska masa/ g mol^{-1}	2120,15	2078,83
Boja i oblik kristala	tamnozelenе prizme	plavo-zelene prizme
Dimenzije kristala/ mm^3	0,3 x 0,2 x 0,15	0,15 x 0,08 x 0,03
Kristalni sustav	triklinski	triklinski
Prostorna grupa	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	14,4325(4)	13,3176(4)
$b/\text{\AA}$	17,7749(4)	18,0587(6)
$c/\text{\AA}$	19,1199(5)	18,7890(5)
$\alpha/^\circ$	93,332(2)	90,618(2)
$\beta/^\circ$	104,018(2)	99,896(2)
$\gamma/^\circ$	96,506(2)	103,093(2)
$V/\text{\AA}^3$	4 709,6(2)	4 329,9(2)
Z	2	2
$\lambda/\text{\AA}$	1,54149 (CuK α)	1,54179 (CuK α)
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,495	1,594
μ/mm^{-1}	3,382	3,656
Θ -raspon/ $^\circ$	3,62–76,06	3,38–76,49
T/K	293(2)	293(2)
Prikupljeni refleksi	50 809	49 613
Nezavisni refleksi	19 307	7 951
Opaženi refleksi [$I > 2\sigma(I)$]	16 499	3 975
Broj parametara, ograničenja	1 271, 6	1219, 14
R_{int}	0,0439	0,0352
$R(F)$	0,1338	0,0690
$wR(F^2)$	0,4073	0,1916
S^C	1,788	1,018
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}/\text{e \AA}^{-3}$	5,725; –2,965	1,151; –0,551

*loši podaci

Tablica D4. Kristalografski podaci za spojeve $\{[\text{Cu}(\text{phen})_3][\text{KCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**7o**) i $\{[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{CrCu}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 5\text{CH}_3\text{OH}$ (**8o**)

Spoj	7o	8o*
Empirijska formula	$\text{C}_{42}\text{H}_{24}\text{CrCuKN}_6\text{O}_{13}$	$\text{C}_{112}\text{H}_{94}\text{Cl}_2\text{Cr}_2\text{Cu}_4\text{N}_{16}\text{O}_{35}$
Molekulska masa/ g mol^{-1}	975,16	2653,13
Boja i oblik kristala	tamnozelenе prizme	plavo-zeleni štapići
Dimenzije kristala/ mm^3	0,5 x 0,12 x 0,08	0,15 x 0,08 x 0,03
Kristalni sustav	kubični	triklinski
Prostorna grupa	$P4_12_12$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	16,35942(3)	14,5352(7)
$b/\text{\AA}$	16,35942(3)	17,2259(9)
$c/\text{\AA}$	16,35942(3)	23,4514(12)
$\alpha/^\circ$	90	87,859(4)
$\beta/^\circ$	90	79,836(4)
$\gamma/^\circ$	90	76,935(4)
$V/\text{\AA}^3$	4 378,28(2)	5 630,0(5)
Z	4	2
$\lambda/\text{\AA}$	1,54179 (CuK α)	1,54184 (CuK α)
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,479	1,565
μ/mm^{-1}	4,106	3,570
Θ -raspon/ $^\circ$	3,80–76,17	3,17–40,805
T/K	100(2)	293(2)
Prikupljeni refleksi	23 482	12 338
Nezavisni refleksi	3 049	6 961
Opaženi refleksi [$I > 2\sigma(I)$]	3 015	6 499
Broj parametara, ograničenja	199, 0	1 525, 1 281
R_{int}	0,023	0,0364
$R(F)$	0,0316	0,1010
$wR(F^2)$	0,0939	0,2715
S^C	0,594	1,102
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}/\text{e \AA}^{-3}$	0,466; –0,270	1,433; –0,522

*loši podaci

Tablica D5. Kristalografski podaci za spojeve $\{[\text{CaCr}_2\text{Cu}_2(\text{phen})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_6] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**10o**) i $\{[\text{CrCu}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_3(\text{C}_2\text{O}_4)_4][\text{CrCu}(\text{phen})(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**9o**).

Spoj	9o	10o
Empirijska formula	$\text{C}_{66}\text{H}_{46}\text{Cr}_2\text{Cu}_4\text{N}_{10}\text{O}_{32}$	$\text{C}_{136}\text{H}_{96}\text{Ca}_2\text{Cr}_4\text{Cu}_4\text{N}_{24}\text{O}_{52}$
Molekulska masa/g mol ⁻¹	1849,33	3440,73
Boja i oblik kristala	tamnozelene prizme	tamnozelene prizme
Dimenzije kristala/mm ³	0,2 x 0,1 x 0,02	0,3 x 0,2 x 0,04
Kristalni sustav	triklinski	tetragonski
Prostorna grupa	$P\bar{1}$	$P4_12_12$
$a/\text{\AA}$	8,6701(2)	16,19560(10)
$b/\text{\AA}$	18,9908(3)	16,19560(10)
$c/\text{\AA}$	21,6191(4)	26,5448(2)
$\alpha/^\circ$	80,413(1)	90
$\beta/^\circ$	88,006(2)	90
$\gamma/^\circ$	82,673(2)	90
$V/\text{\AA}^3$	3480,92(12)	6 962,63(8)
Z	2	2
$\lambda/\text{\AA}$	1,54184 (CuK α)	1,54179 (CuK α)
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,764	1,641
μ/mm^{-1}	4,706	4,651
θ -raspon/ $^\circ$	2,89–76,02	3,20–75,86
T/K	117	293(2)
Prikupljeni refleksi	36 290	22 854
Nezavisni refleksi	14 381	7 166
Opaženi refleksi [$I > 2\sigma(I)$]	13 359	6 859
Broj parametara, ograničenja	1 061, 12	501, 3
R_{int}	0,0340	0,0373
$R(F)$	0,0391	0,0355
$wR(F^2)$	0,1115	0,0971
S^C	1,032	1,035
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}/\text{e \AA}^{-3}$	0,808; –0,844	0,3167; –0,5429

Tablica D6. Kristalografski podaci za spojeve $[P(C_6H_5)_4][Cr_2(C_2O_4)_5] \cdot 2H_2O$ (**11o**) i $[Cu(phen)_2Cl][Cu(H_2O)(phen)_2][Cr(C_2O_4)_3] \cdot 5H_2O$ (**12o**)

Spoj	11o	12o
Empirijska formula	$C_{106}H_{88}Cr_2O_{24}P_4$	$C_{54}H_{44}ClCrCu_2N_8O_{18}$
Molekulska masa/g mol ⁻¹	1973,64	1307,50
Boja i oblik kristala	ljubičaste prizme	plavo-zelene prizme
Dimenzije kristala/mm ³	0,45 x 0,03 x 0,02	0,15 x 0,08 x 0,06
Kristalni sustav	triklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$P\bar{1}$	$P2_1/a$
$a/\text{\AA}$	13,1496(6)	16,7172(3)
$b/\text{\AA}$	13,2883(6)	14,1208(2)
$c/\text{\AA}$	15,7395(6)	22,8039(4)
$\alpha/^\circ$	86,078(3)	90
$\beta/^\circ$	86,658(3)	100,682(2)
$\gamma/^\circ$	62,552(5)	90
$V/\text{\AA}^3$	2 433,83(18)	5 289,81(16)
Z	1	4
$\lambda/\text{\AA}$	1,54184 (CuK α)	1,54184 (CuK α)
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,347	1,642
μ/mm^{-1}	3,082	3,797
Θ -raspon/ $^\circ$	3,74–74,52	3,70–51,670
T/K	293(2)	293(2)
Prikupljeni refleksi	31 815	12 182
Nezavisni refleksi	10 087	5 689
Opaženi refleksi [$I > 2\sigma(I)$]	6 562	5 079
Broj parametara, ograničenja	620, 0	806, 18
R_{int}	0,0735	0,0278
$R(F)$	0,0853	0,0383
$wR(F^2)$	0,2895	0,1115
S^C	1,042	1,022
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}/\text{e \AA}^{-3}$	1,101; –1,003	0,333; –0,300

Tablica D7. Kristalografski podaci za spojeve
 $[\text{Cu}(\text{phen})_3]_2[\text{CrCu}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2[\text{Cr}(\text{phen})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ (**13o**) i
 $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**14o**)

Spoj	13o*	14o
Empirijska formula	$\text{C}_{82}\text{H}_{48}\text{Cr}_2\text{Cu}_2\text{N}_{12}\text{O}_{28,78}$	$\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{ClCrCu}_2\text{N}_8\text{O}_{21}$
Molekulska masa/g mol ⁻¹	9 089(4)	1356,51
Boja i oblik kristala	sivi štapići	plavo-zelene prizme
Dimenzije kristala/mm ³	0,10 x 0,08 x 0,05	0,15 x 0,08 x 0,06
Kristalni sustav	triklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$P\bar{1}$	$P2_1/a$
$a/\text{\AA}$	13,562(5)	16,58900(10)
$b/\text{\AA}$	27,339(5)	13,99090(10)
$c/\text{\AA}$	28,556(5)	24,11910(10)
$\alpha/^\circ$	116,405(5)	90
$\beta/^\circ$	91,341(5)	92,2480(10)
$\gamma/^\circ$	104,138(5)	90
$V/\text{\AA}^3$	9 089(4)	5 593,62(6)
Z	4	4
$\lambda/\text{\AA}$	1,54184 (CuK α)	1,54184 (CuK α)
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,383	1,617
μ/mm^{-1}	3,159	3,657
Θ -raspon/ $^\circ$	3,11–77,153	3,65–75,945
T/K	293(2)	293(2)
Prikupljeni refleksi	23 072	23 072
Nezavisni refleksi	10 639	10 639
Opaženi refleksi [$I > 2\sigma(I)$]	9 511	9 511
Broj parametara, ograničenja	851, 30	851, 30
R_{int}	0,0537	0,0377
$R(F)$	0,1033	0,0507
$wR(F^2)$	0,3390	0,1910
S^C	1,131	1,026
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}/\text{e \AA}^{-3}$	1,254; –0,855	0,897; –1,302

*loši podaci

Tablica D8. Kristalografski podaci za spojeve $[\text{Cu}_4(\text{terpy})_4\text{Cl}_5][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**15o**) i $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{terpy})][\text{CrCu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**16o**)

Spoj	15o	16o
Empirijska formula	$\text{C}_{66}\text{H}_{64}\text{Cl}_5\text{CrCu}_4\text{N}_{12}\text{O}$	$\text{C}_{57}\text{H}_{59}\text{Cr}_2\text{Cu}_3\text{N}_9\text{O}_{38}$
Molekulska masa/ g mol^{-1}	1860,75	1772,78
Boja i oblik kristala	tamnozeleno prizme	plavo-zeleni štapići
Dimenzije kristala/ mm^3	0,3 x 0,2 x 0,08	0,15 x 0,05 x 0,01
Kristalni sustav	triklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	12,8164(3)	15,2116(3)
$b/\text{\AA}$	15,3085(4)	22,3842(5)
$c/\text{\AA}$	20,2075(4)	20,5541(4)
$\alpha/^\circ$	80,681(2)	90
$\beta/^\circ$	78,305(2)	95,685(2)
$\gamma/^\circ$	83,858(2)	90
$V/\text{\AA}^3$	3819,86(16)	6 964,2(2)
Z	2	4
$\lambda/\text{\AA}$	1,54179 (CuK α)	1,54184 (CuK α)
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,618	1,691
μ/mm^{-1}	4,666	4,439
Θ -raspon/ $^\circ$	2,93–76,39	2,92–76,483
T/K	293(2)	293(2)
Prikupljeni refleksi	43 230	10 873
Nezavisni refleksi	15 704	10 178
Opaženi refleksi [$I > 2\sigma(I)$]	13 539	2 273
Broj parametara, ograničenja	1 021, 0	1 004, 52
R_{int}	0,0582	0,0915
$R(F)$	0,0683	0,0912
$wR(F^2)$	0,2063	0,3047
S^C	1,051	1,113
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}/\text{e \AA}^{-3}$	1,5766; –0,7647	1,946; –1,632

Tablica D9. Kristalografski podaci za spojeve
 $[\text{Cr}_2\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{terpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_6][\text{Cr}_2\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**17o**) i
 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{NO}_3)][\text{CrCu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**18o**)

Spoj	17o	18o
Empirijska formula	$\text{C}_{114}\text{H}_{92,79}\text{Cr}_4\text{Cu}_6\text{N}_{18}\text{O}_6$	$\text{C}_{72}\text{H}_{76}\text{Cr}_2\text{Cu}_4\text{N}_{14}\text{O}_{47}$
Molekulska masa/ g mol^{-1}	3277,43	2247,67
Boja i oblik kristala	plavozelene prizme	plavo-zelene prizme
Dimenzije kristala/ mm^3	0,30 x 0,15 x 0,05	0,15 x 0,08 x 0,03
Kristalni sustav	triklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	13,8968(3)	12,0956(16)
$b/\text{\AA}$	14,6704(2)	29,969(4)
$c/\text{\AA}$	17,5201(3)	14,092(3)
$\alpha/^\circ$	102,093(2)	90
$\beta/^\circ$	102,941(2)	114,742(13)
$\gamma/^\circ$	107,378(2)	90
$V/\text{\AA}^3$	3172,17(11)	4 639,2(13)
Z	1	2
$\lambda/\text{\AA}$	1,54179 (CuK α)	0,71073 (MoK α)
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,716	1,609
μ/mm^{-1}	4,727	1,231
Θ -raspon/ $^\circ$	3,60–76,32	9,00–15,00
T/K	293(2)	293(2)
Prikupljeni refleksi	34 050	8 352
Nezavisni refleksi	13 123	7 951
Opaženi refleksi [$I > 2\sigma(I)$]	12 294	3 975
Broj parametara,	925, 0	653, 209
R_{int}	0,0242	0,0586
$R(F)$	0,0442	0,0690
$wR(F^2)$	0,1404	0,2098
S^C	1,055	1,020
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}/\text{e \AA}^{-3}$	1,945; –0,674	0,849; –0,478

Tablica D10. Kristalografski podaci za spojeve $\{[\text{Cr}_2\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_7] \cdot 10\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**19o**) i $\{(\text{NH}_4)[\text{CrCu}_2(\text{bpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**20o**)

Spoj	19o	20o
Empirijska formula	$\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{CrCu}_2\text{N}_6\text{O}_{20}$	$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{CrCu}_2\text{N}_5\text{O}_{17}$
Molekulska masa/ g mol^{-1}	1061,80	879,58
Boja i oblik kristala	plave prizme	plavozeleni štapići
Dimenzije kristala/ mm^3	0,2 x 0,12 x 0,03	0,40x 0,05 x 0,04
Kristalni sustav	triklinski	triklinski
Prostorna grupa	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	12,148(3)	7,8102(2)
$b/\text{\AA}$	13,597(19)	9,8600(4)
$c/\text{\AA}$	13,88(2)	21,4368(9)
$\alpha/^\circ$	75,06(12)	80,494(3)
$\beta/^\circ$	71,12(9)	88,882(3)
$\gamma/^\circ$	74,93(8)	81,638(3)
$V/\text{\AA}^3$	2057(5)	1610,82(10)
Z	2	2
$\lambda/\text{\AA}$	0,71073 (MoK α)	1,54179 (CuK α)
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,714	1,813
μ/mm^{-1}	1,376	5,066
Θ -raspon/ $^\circ$	9–15	4,18–76,00
T/K	293(2)	293(2)
Prikupljeni refleksi	7 867	13 929
Nezavisni refleksi	7 215	6 574
Opaženi refleksi [$I > 2\sigma(I)$]	5 318	6 120
Broj parametara, ograničenja	621, 22	502, 13
R_{int}	0,1481	0,0305
$R(F)$	0,0685	0,0430
$wR(F^2)$	0,2325	0,1205
S^C	1,051	1,079
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}/\text{e \AA}^{-3}$	2,383; –0,530	0,664; –0,578

Tablica D11. Kristalografski podaci za spojeve $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**21o**) i $\{[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**22o**)

Spoj	21o	22o
Empirijska formula	$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_5$	$\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{Cu}_4\text{N}_8\text{O}_{24}$
Molekulska masa/ g mol^{-1}	630,44	1375,14
Boja i oblik kristala	plave prizme	tirkizne prizme
Dimenzije kristala/ mm^3	0,23 x 0,14 x 0,09	0,10 x 0,10 x 0,10
Kristalni sustav	ortorompski	triklinski
Prostorna grupa	<i>Pnma</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> /Å	25,2196(3)	8,8501(2)
<i>b</i> /Å	13,87093(18)	15,4037(6)
<i>c</i> /Å	6,99873(11)	19,9367(7)
$\alpha/^\circ$	90	83,484(3)
$\beta/^\circ$	90	84,966(2)
$\gamma/^\circ$	90	85,859(3)
<i>V</i> /Å ³	2448,28(6)	2684,56(15)
<i>Z</i>	4	2
λ /Å	1,54184 (CuK α)	1,54184 (CuK α)
<i>D</i> _{calc} / g cm^{-3}	1,710	1,701
μ/mm^{-1}	4,528	2,601
Θ -raspon/ $^\circ$	3,98–72,0	2,89–77,217
<i>T</i> /K	293(2)	293(2)
Prikupljeni refleksi	23 128	27 133
Nezavisni refleksi	2 669	11 089
Opaženi refleksi [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	2 596	7 159
Broj parametara, ograničenja	173, 0	763, 8
<i>R</i> _{int}	0,0480	0,0567
<i>R</i> (<i>F</i>)	0,0842	0,9740
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,2450	0,2160
<i>S</i> ^C	1,033	1,141
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}/\text{e Å}^{-3}$	1,803; –1,043	0,710; –0,801

Tablica D12. Kristalografski podaci za spojeve
 $\{K[\{CuFe(bpy)\}_2(C_2O_4)_4] \cdot H_2O\}_n$ (**23o**) i $\{[CuFe_2(bpy)_3(C_2O_4)_3] \cdot H_2O\}_n$ (**24^{ao}**)

Spoj	23o	24^{ao}
Empirijska formula	C ₂₈ H ₁₆ Cu ₂ FeKN ₄ O ₁₇	C ₃₆ H ₂₄ CuFe ₂ N ₆ O ₁₃
Molekulska masa/g mol ⁻¹	902,48	923,85
Boja i oblik kristala	plavozeleni štapići	crveni štapići
Dimenzije kristala/mm ³	0,40 × 0,07 × 0,04	0,40 × 0,05 × 0,04
Kristalni sustav	triklinski	kubični
Prostorna grupa	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 4 ₁ 32
<i>a</i> /Å	7,870(1)	15,3810(3)
<i>b</i> /Å	9,680(1)	15,3810(3)
<i>c</i> /Å	21,396(1)	15,3810(3)
α /°	80,389(7)	90
β /°	88,275(11)	90
γ /°	81,506(13)	90
<i>V</i> /Å ³	1589,6(3)	3638,8(2)
<i>Z</i>	2	4
λ /Å	1,54179 (CuK α)	1,54184 (CuK α)
<i>D</i> _{calc} /g cm ⁻³	1,885	1,686
μ /mm ⁻¹	1,996	7,663
Θ -raspon/°	1,93–24,98	2,87–75,67
<i>T</i> /K	293(2)	293(2)
Prikupljeni refleksi	6 331	4 988
Nezavisni refleksi	5 594	1 184
Opaženi refleksi [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	4 755	1 267
Broj parametara, ograničenja	539, 145	91, 0
<i>R</i> _{int}	0,0344	0,0277
<i>R</i> (<i>F</i>)	0,0391	0,0467
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,1085	0,1405
<i>S</i> ^C	1,064	1,116
$\Delta\rho_{maks}$, $\Delta\rho_{min}$ /e Å ⁻³	0,869; –0,597	0,359; –0,529

Tablica D13. Kristalografski podaci za spojeve $\{[\text{CuFe}_2(\text{bpy})_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\}_n$ (**24^{bo}**) i $\{[\text{CuFe}_2(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**25o**)

Spoj	24^{bo}	25o
Empirijska formula	$\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{CuFe}_2\text{N}_6\text{O}_{12}$	$\text{C}_{64}\text{H}_{42}\text{Cl}_4\text{Cu}_4\text{Fe}_2\text{N}_8$
Molekulska masa/ g mol^{-1}	907,85	1926,76
Boja i oblik kristala	crveni štapići	tamnozelene
Dimenzije kristala/ mm^3	$0,15 \times 0,10 \times 0,07$	$0,3 \times 0,15 \times 0,05$
Kristalni sustav	kubični	triklinski
Prostorna grupa	$P4_132$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	15,379(5)	9,0235(3)
$b/\text{\AA}$	15,379(5)	18,6194(5)
$c/\text{\AA}$	15,379(5)	21,3966(6)
$\alpha/^\circ$	90	75,701(2)
$\beta/^\circ$	90	85,249(2)
$\gamma/^\circ$	90	89,876(2)
$V/\text{\AA}^3$	3637(4)	3470,93(18)
Z	4	2
$\lambda/\text{\AA}$	1,54179 (CuK α)	1,54179 (CuK α)
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,658	1,844
μ/mm^{-1}	7,633	6,882
Θ -raspon/ $^\circ$	2,87–75,67	3,60–76,12
T/K	293(2)	293
Prikupljeni refleksi	20 318	29 767
Nezavisni refleksi	1 285	14 071
Opaženi refleksi [$I > 2\sigma(I)$]	1 285	9 585
Broj parametara, ograničenja	105, 0	1042, 712
R_{int}	0,0597	0,1661
$R(F)$	0,0593	0,1211
$wR(F^2)$	0,1433	0,3986
S^{C}	1,141	1,398
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}/\text{e \AA}^{-3}$	0,444; –0,961	2,215; –2,316

Tablica D14. Kristalografski podaci za spojeve $[\text{CuFe}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})\text{C}_2\text{O}_4]_n$ (**26^ao** i **26^bo**)

Spoj	26^ao	26^bo
Empirijska formula	$\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{CuFe}_2\text{N}_3\text{O}_{13}$	$\text{C}_{8,4}\text{H}_{4,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{N}_{1,2}\text{O}_{5,2}$
Molekulska masa/ g mol^{-1}	688,57	275,43
Boja i oblik kristala	tamnozelene	tamnozelene prizme
Dimenzije kristala/ mm^3	$0,25 \times 0,25 \times 0,15$	$0,15 \times 0,06 \times 0,05$
Kristalni sustav	triklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$P\bar{1}$	$C2/c$
$a/\text{\AA}$	9,314(6)	15,4899(4)
$b/\text{\AA}$	11,438(4)	16,9114(3)
$c/\text{\AA}$	11,452(8)	9,3337(2)
$\alpha/^\circ$	94,91(5)	90
$\beta/^\circ$	98,60(6)	102,633(2)
$\gamma/^\circ$	98,56(4)	90
$V/\text{\AA}^3$	1185,7(13)	2385,83(9)
Z	2	10
$\lambda/\text{\AA}$	0,71073 (MoK α)	1,54179 (CuK α)
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,929	1,917
μ/mm^{-1}	2,174	11,373
Θ -raspon/ $^\circ$	1,81–24,98	5,86–76,30
T/K	293(2)	293(2)
Prikupljeni refleksi	4 752	11 765
Nezavisni refleksi	4 152	2 486
Opaženi refleksi [$I > 2\sigma(I)$]	2 753	2 358
Broj parametara, ograničenja	369, 3	183, 0
R_{int}	0,0757	0,0383
$R(F)$	0,0683	0,0376
$wR(F^2)$	0,1232	0,1033
S^C	1,103	1,116
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}/\text{e \AA}^{-3}$	1,059; –1,335	0,513; –0,462

Tablica D15. Kristalografski podaci za spojeve
 $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)][\text{CuFe}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{terpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2$ (**27o**) i
 $\{[\text{Cu}_4\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_7] \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**28o**)

Spoj	27o	28o
Empirijska formula	$\text{C}_{76}\text{H}_{56}\text{Fe}_2\text{Cu}_4\text{N}_{12}\text{O}$	$\text{C}_{37}\text{H}_{36}\text{Cu}_2\text{FeN}_6\text{O}_{21}$
Molekulska masa/ g mol^{-1}	2015,23	1083,65
Boja i oblik kristala	plave prizme	plavozelene
Dimenzije kristala/ mm^3	0,10 x 0,06 x 0,04	0,3 x 0,2 x 0,04
Kristalni sustav	triklinski	triklinski
Prostorna grupa	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	10,4286(10)	12,7168(5)
$b/\text{\AA}$	11,2488(7)	12,9004(3)
$c/\text{\AA}$	19,286(2)	15,4453(6)
$\alpha/^\circ$	81,370(8)	99,080(2)
$\beta/^\circ$	89,561(9)	111,581(4)
$\gamma/^\circ$	63,299(7)	108,571(3)
$V/\text{\AA}^3$	9 089(4)	2122,08(14)
Z	1	2
$\lambda/\text{\AA}$	0,71073 (MoK α)	1,54184 (CuK α)
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,679	1,696
μ/mm^{-1}	1,499	4,685
Θ -raspon/ $^\circ$	3,11–77,153	3,92–76,16
T/K	293(2)	293
Prikupljeni refleksi	7 532	36 290
Nezavisni refleksi	7 013	14 381
Opaženi refleksi [$I > 2\sigma(I)$]	5 323	13 359
Broj parametara, ograničenja	580, 3	593, 0
R_{int}	0,1317	0,0308
$R(F)$	0,0496	0,0430
$wR(F^2)$	0,1508	0,1264
S^C	1,048	1,044
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}/\text{e \AA}^{-3}$	1,052; –0,868	0,545; –0,632

Tablica D16. Kristalografski podaci za spojeve $[\text{Cu}_4(\text{terpy})_4\text{Cl}_5][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**29o**) i $\{(\text{NH}_4)[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**30o**)

Spoj	29o	30o
Empirijska formula	$\text{C}_{66}\text{H}_{44}\text{Cl}_5\text{Cu}_4\text{FeN}_{12}\text{O}$	$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{Cu}_2\text{FeN}_5\text{O}_{17}$
Molekulska masa/ g mol^{-1}	1844,39	883,43
Boja i oblik kristala	zelene prizme	plavozeleni štapići
Dimenzije kristala/ mm^3	0,32 x 0,26 x 0,20	0,30 x 0,06 x 0,03
Kristalni sustav	triklinski	triklinski
Prostorna grupa	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	12,857(5)	7,881(5)
$b/\text{\AA}$	15,330(5)	9,879(5)
$c/\text{\AA}$	20,204(5)	21,399(5)
$\alpha/^\circ$	80,305(5)	80,536(5)
$\beta/^\circ$	78,368(5)	88,690(5)
$\gamma/^\circ$	83,899(5)	81,763(5)
$V/\text{\AA}^3$	3834(2)	1626,4(14)
Z	2	2
$\lambda/\text{\AA}$	1,54179 (CuK α)	1,54179 (CuK α)
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,598	1,804
μ/mm^{-1}	4,998	5,842
Θ -raspon/ $^\circ$	3,81–76,83	4,19–76,38
T/K	293(2)	293(2)
Prikupljeni refleksi	41 554	15 164
Nezavisni refleksi	15 774	6 714
Opaženi refleksi [$I > 2\sigma(I)$]	11 718	5 344
Broj parametara, ograničenja	1 021, 0	496, 26
R_{int}	0,0356	0,0560
$R(F)$	0,0551	0,0669
$wR(F^2)$	0,1807	0,1997
S^C	0,957	1,035
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}/\text{e \AA}^{-3}$	0,879; –0,537	1,143; –0,585

Tablica D17. Kristalografski podaci za spojeve $[\text{Cu}_3(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NO}_3)]$ (**31o**) i $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{terpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**32o**)

Spoj	31o	32o
Empirijska formula	$\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{Cu}_3\text{N}_8\text{O}_{14}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_{16}$
Molekulska masa/ g mol^{-1}	852,9(8)	941,8(6)
Boja i oblik kristala	plave prizme	zelene prizme
Dimenzije kristala/ mm^3	0,30 x 0,20 x 0,08	0,30 x 0,25 x 0,06
Kristalni sustav	triklinski	triklinski
Prostorna grupa	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	9,070(5)	8,176(2)
$b/\text{\AA}$	9,147(5)	10,113(5)
$c/\text{\AA}$	10,290(5)	12,753(2)
$\alpha/^\circ$	89,885(5)	72,95(3)
$\beta/^\circ$	87,564(5)	80,85(2)
$\gamma/^\circ$	89,994(5)	69,39(3)
$V/\text{\AA}^3$	852,9(8)	941,8(6)
Z	1	1
$\lambda/\text{\AA}$	1,54184 (CuK α)	0,71073 (MoK α)
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,864	1,611
μ/mm^{-1}	2,945	1,213
Θ -raspon/ $^\circ$	4,30–76,16	1,67–24,97
T/K	293(2)	293(2)
Prikupljeni refleksi	9 108	3 843
Nezavisni refleksi	3 482	3 300
Opaženi refleksi [$I > 2\sigma(I)$]	3 307	2 946
Broj parametara, ograničenja	268, 0	282, 25
R_{int}	0,0239	0,0349
$R(F)$	0,0439	0,0357
$wR(F^2)$	0,1585	0,0997
S^C	1,057	1,061
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}/\text{e \AA}^{-3}$	0,904; –0,622	0,601; –0,322

Tablica D18. Kristalografski podaci za spojeve $\text{Fe(terpy)}_2]_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**33o**) i $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{Cr}_2\text{Cu(im)}_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_6]$ (**1k**)

Spoj	33o*	1k
Empirijska formula	$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{FeN}_8\text{O}_{11}$	$\text{C}_{106}\text{H}_{152}\text{Cl}_{12}\text{Cr}_2\text{CuN}_8\text{O}_{24}$
Molekulska masa/ g mol^{-1}	736,49	2515,31
Boja i oblik kristala	crni štapići	tamnocrvene prizme
Dimenzije kristala/ mm^3	0,10 x 0,05 x 0,02	0,45 x 0,30 x 0,20
Kristalni sustav	triklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
$a/\text{\AA}$	8,8169(6)	12,5326(2)
$b/\text{\AA}$	17,1672(11)	22,2104(5)
$c/\text{\AA}$	21,213(2)	24,5423(4)
$\alpha/^\circ$	89,827(6)	90
$\beta/^\circ$	84,943(7)	102,163(2)
$\gamma/^\circ$	89,525(5)	90
$V/\text{\AA}^3$	3 198,1(4)	6678,1(2)
Z	4	2
$\lambda/\text{\AA}$	1,54184 (CuK α)	1,54184 (CuK α)
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,530	1,251
μ/mm^{-1}	4,433	4,231
Θ -raspon/ $^\circ$	3,31–51,710	3,60–76,18
T/K	107,3(9)	298(2)
Prikupljeni refleksi	7 545	29 900
Nezavisni refleksi	5 052	12 543
Opaženi refleksi [$I > 2\sigma(I)$]	3 044	9371
Broj parametara, ograničenja	736, 521	981, 386
R_{int}	0,2046	0,0478
$R(F)$	0,1520	0,0543
$wR(F^2)$	0,4331	0,1576
S^C	1,567	1,019
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}/\text{e \AA}^{-3}$	1,102; –0,601	0,418; –0,468

*loši podaci

Tablica D19. Kristalografski podaci za spojeve $\{[(C_4H_9)_4N]_4[CrCu(bpy)(C_6O_4Cl_2)_3]\}_n$ (**2k**), $[(C_4H_9)_4N]_3[Cr(C_6O_4Cl_2)_3]$ (**3k**)

Spoj	2k*	3k
Empirijska formula	$C_{28}H_8Cl_6Cu_2N_2O_{12}$	$C_{66}H_{108}Cl_6CrN_3O_{12}$
Molekulska masa/g mol ⁻¹	233,12	1400,25
Boja i oblik kristala	tamnocrvene	tamnocrvene pločice
Dimenzije kristala/mm ³	0,25 x 0,10 x 0,06	0,23 x 0,14 x 0,09
Kristalni sustav	monoklinski	triklinski
Prostorna grupa	$C2/c$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	13,2279(13)	12,120(5)
$b/\text{\AA}$	34,529(2)	15,526(5)
$c/\text{\AA}$	13,4590(13)	21,105(5)
$\alpha/^\circ$	90	92,667(5)
$\beta/^\circ$	109,837(10)	103,786(5)
$\gamma/^\circ$	90	103,069(5)
$V/\text{\AA}^3$	5782,6(10)	3 736(2)
Z	4	2
$\lambda/\text{\AA}$	1,54184 (CuK α)	0,71073 (MoK α)
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	0,268	1,245
μ/mm^{-1}	2,973	0,424
Θ -raspon/ $^\circ$	3,776–77,233	1,595–23,254
T/K	293(2)	100(2)
Prikupljeni refleksi	14 847	39 263
Nezavisni refleksi	5 929	10 637
Opaženi refleksi [$I > 2\sigma(I)$]	3 923	6 063
Broj parametara, ograničenja	227, 74	806, 0
R_{int}	0,1306	0,1270
$R(F)$	0,2688	0,0903
$wR(F^2)$	0,6459	0,2878
S^C	2,441	1,043
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}/\text{e \AA}^{-3}$	2,065; –1,673	1,060; –0,829

*loši podaci

Tablica D20. Kristalografski podaci za spojeve $\{[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_6$ (**4k**) i $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{CrCu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**5k**)

Spoj	4k	5k
Empirijska formula	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{CuN}_2\text{O}_6$	$\text{C}_{50}\text{H}_{70}\text{Cl}_6\text{CrCuN}_5\text{O}_{22}$
Molekulska masa/ g mol^{-1}	462,72	1421,36
Boja i oblik kristala	tamnocrveni poliedri	crne prizme
Dimenzije kristala/ mm^3	0,16 x 0,14 x 0,10	0,22 x 0,18 x 0,10
Kristalni sustav	monoklinski	triklinski
Prostorna grupa	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	26,918(2)	14,3123(5)
$b/\text{\AA}$	9,6585(9)	15,7830(5)
$c/\text{\AA}$	39,554(4)	16,8216(5)
$\alpha/^\circ$	90	115,827(3)
$\beta/^\circ$	100,816(3)	99,200(3)
$\gamma/^\circ$	90	103,040(3)
$V/\text{\AA}^3$	10 100,9(16)	3 184,4(2)
Z	24	2
$\lambda/\text{\AA}$	0,71073 (MoK α)	0,71073 (MoK α)
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,826	1,482
μ/mm^{-1}	1,654	0,833
Θ -raspon/ $^\circ$	2,02 – 28,33	2,06 – 27,48
T/K	100(2)	293(2)
Prikupljeni refleksi	204 889	108 183
Nezavisni refleksi	25 132	14 609
Opaženi refleksi [$I > 2\sigma(I)$]	17 512	9 918
Broj parametara, ograničenja	1 531, 39	962, 198
R_{int}	0,0550	0,0951
$R(F)$	0,0380	0,0585
$wR(F^2)$	0,0910	0,1758
S^C	1,018	1,028
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}/\text{e \AA}^{-3}$	0,651; –0,794	0,947; –0,790

Tablica D21. Kristalografski podaci za spojeve
 $[(C_4H_9)_4N]_4[Cu(H_2O)(terpy)Cl]_2[Cr(C_6O_4Cl_2)_3]_2$ (**6k**) i
 $[(C_4H_9)_4N][Fe(H_2O)_2(C_6O_4Cl_2)_2] \cdot 2H_2O$ (**7^ak**)

Spoj	6k*	7^ak
Empirijska formula	$C_{65,5}H_{82,5}Cl_7CrCuN_5O_{12,5}$	$C_{28}H_{44}Cl_4FeNO_{12}$
Molekulska masa/g mol ⁻¹	1503,55	784,29
Boja i oblik kristala	tamnocrvene prizme	smeđe prizme
Dimenzije kristala/mm ³	0,20 x 0,15 x 0,03	0,21 x 0,12 x 0,07
Kristalni sustav	triklinski	triklinski
Prostorna grupa	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	9,6096(15)	10,4469(11)
$b/\text{\AA}$	13,343(2)	11,4073(12)
$c/\text{\AA}$	56,785(10)	16,6390(17)
$\alpha/^\circ$	85,782(5)	75,811(4)
$\beta/^\circ$	86,248(5)	80,356(4)
$\gamma/^\circ$	79,896(5)	67,620(4)
$V/\text{\AA}^3$	7 138(2)	1 771,5(3)
Z	4	2
$\lambda/\text{\AA}$	0,71073 (MoK α)	0,71073 (MoK α)
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,399	1,826
μ/mm^{-1}	0,774	0,786
Θ -raspon/ $^\circ$	1,753 – 20,816	1,27 – 28,00
T/K	100(2)	100(2)
Prikupljeni refleksi	121 151	18 665
Nezavisni refleksi	14 949	8 359
Opaženi refleksi [$I > 2\sigma(I)$]	7 228	4 383
Broj parametara, ograničenja	771, 0	427, 0
R_{int}	0,2013	0,0833
$R(F)$	0,1639	0,0977
$wR(F^2)$	0,4011	0,2871
S^C	1,214	1,056
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}/\text{e \AA}^{-3}$	1,107; –0,792	1,257; –0,977

*loši podaci

Tablica D22. Kristalografski podaci za spojeve $[(C_4H_9)_4N][Fe(H_2O)_2(C_6O_4Cl_2)_2] \cdot 2H_2O$ (**7^bk**) i $[Cu(bpy)(C_6O_4Cl_2)] \cdot H_2O$ (**8k**)

Spoj	7^bk	8k
Empirijska formula	$C_{28}H_{44}Cl_4FeNO_{12}$	$C_{16}H_{8.15}Cl_2CuN_2O_{4.13}$
Molekulska masa/g mol ⁻¹	784,29	429,00
Boja i oblik kristala	smeđe prizme pločice	tamnocrvene prizme
Dimenzije kristala/mm ³	0,20 x 0,18 x 0,08	0,25 x 0,20 x 0,12
Kristalni sustav	triklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$P\bar{1}$	$C2/c$
$a/\text{Å}$	10,6942(7)	24,9698(3)
$b/\text{Å}$	11,5080(7)	7,44910(10)
$c/\text{Å}$	16,3692(11)	16,8646(2)
$\alpha/^\circ$	76,833(6)	90
$\beta/^\circ$	76,894(6)	103,7940(10)
$\gamma/^\circ$	72,729(6)	90
$V/\text{Å}^3$	1 845,5(2)	3 046,39(7)
Z	2	8
$\lambda/\text{Å}$	1,54179 (CuK α)	1,54179 (CuK α)
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,245	1,871
μ/mm^{-1}	6,429	5,513
Θ -raspon/ $^\circ$	4,08 – 76,32	3,64 – 75,81
T/K	293(2)	293(2)
Prikupljeni refleksi	18 554	14 595
Nezavisni refleksi	7 612	3 155
Opaženi refleksi [$I > 2\sigma(I)$]	6 557	3 067
Broj parametara, ograničenja	442, 12	236, 1
R_{int}	0,0589	0,0234
$R(F)$	0,0840	0,0292
$wR(F^2)$	0,2890	0,0811
S^C	1,067	1,092
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}/\text{e Å}^{-3}$	1,072; –0,588	0,385; –0,571

Tablica D23. Kristalografski podaci za spojeve $\{[(C_4H_9)_4N][FeCu(bpy)(C_6O_4Cl_2)_3] \cdot 3H_2O\}_n$ (**9k**) i $\{[Cu_2(H_2O)(terpy)_2Cl_2][Cu(H_2O)(terpy)Cl][Fe(C_6O_4Cl_2)_3]\}_2 \cdot 4CH_3CN \cdot CH_3OH \cdot 4H_2O$ (**10k**)

Spoj	9k*	10k*
Empirijska formula	$C_{28}H_{14}Cl_6CuFeN_2O_{15}$	$C_{30}H_{30}Cl_3Cu_{1,5}Fe_{1,5}N_{4,5}O$
Molekulska masa/g mol ⁻¹	950,51	883,02
Boja i oblik kristala	crne prizme	crne prizme
Dimenzije kristala/mm ³	0,40 x 0,20 x 0,05	0,30 x 0,12 x 0,07
Kristalni sustav	triklinski	ortorompski
Prostorna grupa	$P\bar{1}$	$Pna2_1$
$a/\text{\AA}$	12,8869(12)	32,2865(2)
$b/\text{\AA}$	13,324(1)	16,28710(10)
$c/\text{\AA}$	18,5518(14)	28,7578(2)
$\alpha/^\circ$	68,970(7)	90
$\beta/^\circ$	70,743(8)	90
$\gamma/^\circ$	77,294(7)	90
$V/\text{\AA}^3$	2788,2(4)	15 122,39(17)
Z	2	16
$\lambda/\text{\AA}$	1,54184 (CuK α)	1,54184 (CuK α)
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,132	1,551
μ/mm^{-1}	5,620	7,952
Θ -raspon/ $^\circ$	3,58–40,88	3,118–76,687
T/K	293(2)	293(2)
Prikupljeni refleksi	6 212	38 461
Nezavisni refleksi	3 460	22 122
Opaženi refleksi [$I > 2\sigma(I)$]	2 751	17 891
Broj parametara, ograničenja	289, 111	1914, 267
R_{int}	0,0314	0,0453
$R(F)$	0,2456	0,1048
$wR(F^2)$	0,6137	0,2809
S^C	2,831	1,101
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}/\text{e \AA}^{-3}$	5,9170; –2,0795	5,012; –1,506

*loši podaci

Tablica D24. Kristalografski podaci za spojeve
 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})\text{Cl}][\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})_2(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_4] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ (**11k**)
i $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (**1t**)

Spoj	11k	1t*
Empirijska formula	$\text{C}_{135}\text{H}_{59}\text{Cl}_{18}\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{N}_{21}\text{O}_{34}$	$\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{Cu}_2\text{I}_2\text{N}_4\text{O}_4$
Molekulska masa/ g mol^{-1}	3 571,19	829,31
Boja i oblik kristala	crne prizme	crne prizme
Dimenzije kristala/ mm^3	0,35 x 0,25 x 0,13	0,25 × 0,25 × 0,15
Kristalni sustav	triklinski	triklinski
Prostorna grupa	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	11,4692(4)	8,5681(4)
$b/\text{\AA}$	14,9886(6)	9,1371(5)
$c/\text{\AA}$	23,8168(6)	9,6013(6)
$\alpha/^\circ$	76,625(3)	71,862(5)
$\beta/^\circ$	87,299(3)	69,158(5)
$\gamma/^\circ$	73,071(4)	66,322(5)
$V/\text{\AA}^3$	3809,7(2)	630,76(7)
Z	1	1
$\lambda/\text{\AA}$	1,54184 (CuK α)	1,54184 (CuK α)
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,557	2,183
μ/mm^{-1}	7,005	21,656
Θ -raspon/ $^\circ$	3,16–76,37	5,02–76,02
T/K	293(2)	293(2)
Prikupljeni refleksi	41 900	4 806
Nezavisni refleksi	15 793	2 517
Opaženi refleksi [$I > 2\sigma(I)$]	13 778	2 324
Broj parametara, ograničenja	1 035, 52	172, 0
R_{int}	0,0307	0,1133
$R(F)$	0,0776	0,0813
$wR(F^2)$	0,2377	0,2210
S^C	1,021	1,062
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}/\text{e \AA}^{-3}$	2,544; –1,011	2,391; –2,557

*loši podaci

Tablica D25. Kristalografski podaci za spojeve [Cu(terpy)ClI][C₆O₂Cl₄] (**2t**)
i [Cu(terpy)I₂] (**3t**)

Spoj	2t *	3t *
Empirijska formula	C ₂₁ H ₁₁ Cl ₅ CuIN ₃ O ₂	C ₁₅ H ₁₁ CuI ₂ N ₃
Molekulska masa/g mol ⁻¹	705,03	550,62
Boja i oblik kristala	tamnozelene prizme	žute prizme
Dimenzije kristala/mm ³	0,25 × 0,25 × 0,15	0,15 × 0,06 × 0,05
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>I</i> 2/ <i>a</i>
<i>a</i> /Å	9,8253(2)	13,9215(5)
<i>b</i> /Å	21,5048(4)	9,6244(4)
<i>c</i> /Å	11,6247(3)	11,6189(4)
α /°	90	90
β /°	108,092(2)	97,285(3)
γ /°	90	90
<i>V</i> /Å ³	2334,76(9)	1544,20(10)
<i>Z</i>	4	4
λ /Å	1,54184 (CuK α)	1,54184 (CuK α)
<i>D</i> _{calc} /g cm ⁻³	2,006	2,368
μ /mm ⁻¹	17,200	33,349
Θ -raspon/°	4,11–76,38	5,99–76,18
<i>T</i> /K	293(2)	293(2)
Prikupljeni refleksi	23 302	11 765
Nezavisni refleksi	4 870	1 582
Opaženi refleksi [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	4 781	1 442
Broj parametara, ograničenja	298, 0	97, 0
<i>R</i> _{int}	0,0421	0,0852
<i>R</i> (<i>F</i>)	0,0549	0,0868
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,1419	0,3016
<i>S</i> ^C	1,050	1,353
$\Delta\rho_{maks}, \Delta\rho_{min}/e \text{ Å}^{-3}$	2,633; –1,688	2,326; –3,123

*loši podaci

Tablica D26. Kristalografski podaci za spojeve $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4t**)

Spoj	4t
Empirijska formula	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{CuN}_2\text{O}_6$
Molekulska masa/ g mol^{-1}	462,73
Boja i oblik kristala	tamnozelene prizme
Dimenzije kristala/ mm^3	0,5 x 0,12 x 0,08
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	7,3741(13)
$b/\text{\AA}$	9,749(2)
$c/\text{\AA}$	24,238(6)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	96,333(16)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	1731,9(6)
Z	4
$\lambda/\text{\AA}$	0,71073 (MoK α)
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,775
μ/mm^{-1}	1,608
Θ -raspon/ $^\circ$	1,69–24,99
T/K	293(2)
Prikupljeni refleksi	3 577
Nezavisni refleksi	3 036
Opaženi refleksi [$I > 2\sigma(I)$]	1 734
Broj parametara, ograničenja	260, 6
R_{int}	0,2485
$R(F)$	0,0726
$wR(F^2)$	0,1944
S^C	1,108
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}/\text{e \AA}^{-3}$	0,680; –0,587

§ 8. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci

Ime i prezime **Lidija Kanižaj**

Datum i mjesto rođenja 20. veljače 1990., Virovitica, Hrvatska

E-mail Lidija.Kanizaj@irb.hr

Obrazovanje

2016.–danas Poslijediplomski studij na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, polje Kemija, smjer Anorganska i strukturna kemija

2012.–2014. Diplomski studij kemije Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, smjer Kemija i inženjerstvo materijala
Diplomski rad: «*Dopiranje hidroksiapatita kationima prijelaznih elemenata*», Zavod za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale, voditelj: prof.dr.sc. H. Ivanković

2009.–2012. Preddiplomski studij Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, smjer Kemija i inženjerstvo materijala
Završni rad: «*Priprava i svojstva polimernih nanokompozita*», Zavod za fizikalnu kemiju, voditelj: prof.dr.sc. M. Ivanković

2005.–2009. Gimnazija Petra Preradovića, Virovitica, Hrvatska

Radno iskustvo

2016.–danas **Asistent**, Zavod za kemiju materijala, Laboratorij za funkcionalne materijale, Institut Ruđer Bošković, Zagreb

2014.–2016. **Kemijski inženjer**, Odjel razvoja i primjene, CHROMOS d.d. – Tvornica grafičkih boja, Samobor, Hrvatska

2014. (3 mjeseca) **Studentski posao**, Stručni vanjski suradnik i ocjenjivač ispitnih knjižica na međunarodnom istraživanju TIMSS 2015, Nacionalni centar za vanjsko vrednovanje obrazovanja, Zagreb, Hrvatska

Znanstveni radovi u časopisima (CC)

- * **L. Kanižaj**, P. Šenjug, D. Pajić, L. Pavić, K. Molčanov and M. Jurić, Magnetic and Electrical Behaviors of the Homo- and Heterometallic 1D and 3D Coordination Polymers Based on the $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ Building Block, *Materials* – rad na recenziji
 - * **L. Kanižaj**, D. Barišić, F. Torić, D. Pajić, K. Molčanov, A. Šantić, I. Lončarić and M. Jurić, Structural, Electrical and Magnetic Versatility of the Oxalate-Based $[\text{CuFe}]$ Compounds Containing 2,2':6',2''-terpyridine: Anion Directed Synthesis, *Inorg. Chem.* – u postupku objavljivanja
 - * **L. Kanižaj**, D. Vuković, E. Wenger, M. Jurić and K. Molčanov, Analysis of supramolecular interactions directing crystal packing of novel mononuclear chloranilate-based complexes: Different types of hydrogen bonding and π -stacking, *Polyhedron*, 2020, **189**, 114723.
 - * **L. Kanižaj**, L. Androš Dubraja, F. Torić, D. Pajić, K. Molčanov, E. Wenger and M. Jurić: Dimensionality controlled by light exposure: 1D versus 3D oxalate-bridged $[\text{CuFe}]$ coordination polymers based on $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ metallotecton, *Inorg. Chem. Front.*, 2019, **6**, 3327–3335.
 - * **L. Kanižaj**, K. Molčanov, F. Torić, D. Pajić, I. Lončarić, A. Šantić and M. Jurić: Ladder-like $[\text{CrCu}]$ coordination polymers containing unique bridging modes of $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 7891–7898.
- M. R. Mlinaric, **L. Kanizaj**, D. Zuljevic, V. Katic, S. Spalj and H. O. Curkovic, Effect of oral antiseptics on the corrosion stability of nickel-titanium orthodontic alloys, *Mater. Corros.*, 2018, **69**, 510–518.

*radovi iz područja disertacije

Znanstveni projekti**Suradnik:**

- 2020.–2024. «*Topološka raznolikost oksalatnih spojeva: sinteza, svojstva i upotreba za okside*», Hrvatska zaklada za znanost, voditelj: dr. sc. M. Jurić
- 2020.–2023. «*Multicentrične kovalentne veze i π -interakcije određuju fizička svojstva kristala organskih radikala*», Hrvatska zaklada za znanost, voditelj: dr. sc. K. Molčanov
- 2020.–2023. «*Kontrolirana sinteza nanočestičnog ZnO usmjerena k poboljšanoj fotokatalitičkoj aktivnosti – primjena metoda rendgenske difrakcije i rendgenske apsorpcijske spektroskopije*», hrvatsko-njemačka bilateralna suradnja, voditelj: dr. sc. M. Vrankić

- 2016.–2020. «*Projekt razvoja karijera mladih istraživača - izobrazba novih doktora znanosti*», Hrvatska zaklada za znanost, potpora za zapošljavanje doktorskih studenata, voditelj: dr. sc. M. Jurić
- 2016.–2019. «*Novi metal–organski sustavi s oksalatnim i kinoidnim ligandima s podešenim svojstvima pogodnim za primjenu*», Hrvatska zaklada za znanost, voditelj: dr. sc. K. Molčanov
- 2018.–2019. «*Istraživanje feroelektrične polarizacije u monokristalima i tankim filmovima oksalatnih kompleksa*», hrvatsko-njemačka bilateralna suradnja, voditelj: dr. sc. L. Androš Dubraja
- 2017.–2018. «*High-pressure crystallographic study of organic and metal–organic systems*», hrvatsko-francuska bilateralna suradnja, voditelj: dr. sc. M. Jurić
- 2016.–2017. «*Lokalna struktura i uređenje određuju svojstva novih (multi)funkcionalnih materijala*», hrvatsko-slovenska bilateralna suradnja, voditelj: dr. sc. K. Molčanov

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. M. Jurić, L. Androš Dubraja, J. Popović, **L. Kanižaj**, *Single-step preparation of the mixed-metal oxides from the versatile oxalate precursors – characterization and properties*, Proceedings from the 14th multinational congress on microscopy, Beograd, Srbija, 2019. (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
2. L. Androš Dubraja, M. Jurić, J. Popović, M. Vrankić, **L. Kanižaj**, *Molecular precursor-to-material approach for complex perovskite-type oxides*, Sitges, Španjolska, 2019. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
3. **L. Kanižaj**, K. Molčanov, M. Jurić, *Different architectures of oxalate- and chloranilate-bridged heterometallic compounds with 1,10'-phenanthroline*, 6. Hrvatski sastanak kemičara i kemijskih inženjera (26HSKIKI), Zagreb, 2019. (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
4. M. Jurić, L. Androš Dubraja, J. Popović, **L. Kanižaj**, K. Molčanov, D. Pajić, *From 3D polymeric heterometallic oxalate-based complexes with magnetic ordering to the spinel oxides*, 6th International Conference on Multifunctional Hybrid and Nanomaterials, Sitges, Španjolska, 2019. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
5. K. Molčanov, V. Vuković, V. Milašinović, **L. Kanižaj**, M. Jurić, *A crystallographer's cabinet of curiosities: unusual π -hole interactions*, Twenty-seventh Slovenian-Croatian Crystallographic Meeting, Ljubljana, Slovenija, 2019. (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
6. **L. Kanižaj**, K. Molčanov, M. Jurić, *Structural variety of heterometallic [Cu^{II}Cr^{III}] oxalate- and chloranilate-bridged compounds containing different N-donor ligands*, Hot Topics in Contemporary Crystallography 3 (HTCC3), Bol, Hrvatska, 2018. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)

7. **L. Kanižaj**, K. Molčanov, M. Jurić, *Structural Diversity of Heterometallic Oxalate-Bridged Coordination Polymers Obtained Using the Same Building Block $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$* , Chemistry Conference for Young Scientists (ChemCYS 2018), Blankenberge, Belgija, 2018. (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
8. **L. Kanižaj**, K. Molčanov, M. Jurić, *Utjecaj otapala na strukturnu raznolikost heterometalnih $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}]$ kompleksnih spojeva*, Simpozij studenata doktorskih studija PMF-a, Zagreb, 2018. (poster, domaća recenzija, sažetak, znanstveni)
9. **L. Kanižaj**, K. Molčanov, M. Jurić, *Chloride- and oxalate-bridged heterometallic $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}]$ compounds with 2, 2':6', 2''-terpyridine – the influence of the starting copper(II)salt*, The Twenty-Sixth Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting, Poreč, Hrvatska, 2018. (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
10. M. Jurić, **L. Kanižaj**, J. Popović, L. Androš Dubraja, *Preparation of the $\text{Ba}_2\text{CrNbO}_6$ and NiNb_2O_6 Oxides by Thermal Decomposition of the Mixture of Oxalate Precursors*, The Twenty-Sixth Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting, Poreč, Hrvatska, 2018. (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, ostalo)
11. **L. Kanižaj**, K. Molčanov, M. Jurić, *Heteropolynuclear compounds containing $[\text{Cu}(\text{L})(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{L})]^{2+}$ units bridged by $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ or $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: a variety of unusual coordination modes*, 25. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Poreč, Hrvatska, 2017. (poster, domaća recenzija, sažetak, ostalo)
12. **L. Kanižaj**, K. Molčanov, M. Jurić, *Effect of N-donor Ancillary Ligands on the Structural Properties of the Heterometallic $[\text{CuCr}]$ Complexes*, 1st Solid-State Science & Research, 2017. (poster, domaća recenzija, sažetak, znanstveni)
13. **L. Kanižaj**, K. Molčanov, M. Jurić, *1D heterometallic $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}]$ oxalate- and chloranilate-bridged chains*, 25th Slovenian-Croatian Crystallographic Meeting 2017 (SCCM 2017), Ljubljana, Slovenija, 2017. (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)

Sudjelovanja na radionicama i školama

- lipanj, 2019. Kristalografska škola *The Zürich School of Crystallography*, Zürich, Švicarska
- rujan, 2018. Napredna radionica kristalografije «*Hot Topics in Contemporary Crystallography 3 – HTCC3*», Bol, Hrvatska
- kolovoz, 2018. The Italian Crystallographic Association (AIC) International Crystallography School (AICS2018): «*Powder Diffraction: Theory, Software and Applications*», Bari, Italija
- veljača, 2017. *NETZSCH Demo Workshop: DSC - Systematic Solution for Effective Characterization of Your Samples*, Zagreb, Hrvatska

- travanj, 2014. Regionalno natjecanje u rješavanju poslovnih slučajeva Case Study Competition «*Novi načini promocije lijekova prema ključnim kupcima*», Novartis (finale) i «*Casting Cream Gloss campaign 2014*» L'Oreal, Zagreb, Hrvatska
2012. (30 dana) Stručna praksa: Zavod za javno zdravstvo Sveti Rok, Zavod za zdravstvenu ekologiju, Virovitica, Hrvatska

Nagrade i stipendije

- svibanj, 2020. Stipendija L'Oréal-u ADRIA d.o.o. i Hrvatskog povjerenstva za UNESCO u okviru projekta "L'ORÉAL - UNESCO Za žene u znanosti"
- ožujak, 2019. Stipendija za pohađanje kristalografske škole *The Zürich School of Crystallography*, Zürich, Švicarska
- lipanj, 2018. The International Union of Crystallography (IUCr) Journals nagrada za najbolju kratku usmenu prezentaciju mladih znanstvenika na 26. hrvatskom skupu kemičara i kemijskih inženjera (26HSKIKI), Poreč, Hrvatska
- lipanj, 2018. Stipendija European Crystallographic Association (ECA) za pohađanje 26. Hrvatsko-slovenskog kristalografskog sastanka, Poreč, Hrvatska
- travanj, 2017. Stipendija Znanstvenog i organizacijskog vijeća za pohađanje 25. Hrvatskog skupa kemičara i kemijskih inženjera (25HSKIKI), Poreč, Hrvatska
- lipanj, 2014. Sveučilišna rektorova nagrada za znanstveni rad: «*Ispitivanje utjecaja antiseptika na kororzijsku stabilnost ortodontskih žica*», Zavod za elektrokemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije; voditelj: prof. Helena Otmačić Ćurković