

# Koordinacijski polimeri željeza(II) s odabranim derivatima nikotinske kiseline

---

Krstulović-Relija, Vedrana

Master's thesis / Diplomski rad

2021

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:891294>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-19**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**KOORDINACIJSKI POLIMERI ŽELJEZA(II) S ODABRANIM  
DERIVATIMA NIKOTINSKE KISELINE**

**DIPLOMSKI RAD**

**VEDRANA KRSTULOVIĆ-RELIJA**

**Matični broj: 102**

**Split, listopad 2020.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**DIPLOMSKI STUDIJ**  
**ORGANSKA KEMIJA I BIOKEMIJA**

**KOORDINACIJSKI POLIMERI ŽELJEZA(II) S ODABRANIM  
DERIVATIMA NIKOTINSKE KISELINE**

**DIPLOMSKI RAD**

**VEDRANA KRSTULOVIĆ-RELIJA**

**Matični broj: 102**

**Split, listopad 2020.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**GRADUATE STUDY IN CHEMISTRY**  
**ORGANIC CHEMISTRY AND BIOCHEMISTRY**

**COORDINATION POLYIMERS OF AN IRON(II) WITH THE  
SELECTED DERIVATES OF NICOTINIC ACID**

**MASTER THESIS**

**VEDRANA KRSTULOVIĆ-RELIJA**

**Parent number: 102**

**Split, October 2020**

# TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

## DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu  
Kemijско-tehnološki fakultet  
Diplomski studij kemije, smjer: Organska kemija i biokemija

**Znanstveno područje:** prirodne znanosti

**Znanstveno polje:** fizikalna kemija

**Tema rada** je prihvaćena na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijско-tehnološkog fakulteta održanoj 25. rujna 2020.

**Mentor:** doc. dr. sc. Boris-Marko Kukovec

### KOORDINACIJSKI POLIMERI ŽELJEZA(II) S ODABRANIM DERIVATIMA NIKOTINSKE KISELINE

Vedrana Krstulović-Relija, 102

**Sažetak:** Pripravljani su koordinacijski polimeri željeza(II) i odabranih derivata nikotinske kiseline (2-bromnikotinska, 5-bromnikotinska i 6-klornikotinska kiselina) te 4,4'-bipiridina i 1,2-bispiridiletana. Željezov(II) klorid tetrahidrat korišten je kao metalna sol u sintezama, a voda, etanol i *N,N'*-dimetilformamid (DMF) korišteni su kao otapala u sintezama. Dobiveni produkti karakterizirani su IR spektroskopijom, termogravimetrijski (TGA) te diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC), a maseni udio željeza(III) u produktima određen je UV/Vis spektrofotometrijski. Određene su molekulske formule četiriju koordinacijska polimera:  $[\text{Fe}(5\text{-Brnic})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ,  $[\text{Fe}(6\text{-Clnic})_2(4,4'\text{-bpy})]_n$ ,  $\{[\text{Fe}(6\text{-Clnic})_2(4,4'\text{-bpy})] \cdot 2(4,4'\text{-bpy})\}_n$  i  $\{[\text{Fe}(2\text{-Brnic})(4,4'\text{-bpy})] \cdot 2(4,4'\text{-bpy})\}_n$ . Pretpostavlja se da je željezov(II) ion oktaedarski koordiniran s dva *O*-monodentatno ili *O,O'*-bidentatno vezana karboksilatna liganda te s dvije molekule 4,4'-bipiridina u molekulskim strukturama dobivenih polimera, te da molekule 4,4'-bipiridina premošćuju željezove(II) ione pri čemu nastaju jednodimenzijski polimerni lanci.

Ključne riječi: koordinacijski polimeri, željezo(II), 2-bromnikotinska kiselina, 5-bromnikotinska kiselina, 6-klornikotinska kiselina, IR spektroskopija, termogravimetrijska analiza (TGA)

**Rad sadrži:** 70 stranica, 30 slika, 12 tablica, 14 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

1. Izv. prof. dr. sc. Vesna Sokol, predsjednik
2. Doc. dr. sc. Ivana Škugor Rončević, član
3. Doc. dr. sc. Boris-Marko Kukovec, mentor

**Datum obrane:** 30. listopada 2020.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen** u Knjižnici Kemijско-tehnološkog fakulteta Sveučilišta u Splitu, Ruđera Boškovića 35, Split.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

## MASTER THESIS

University of Split  
Faculty of Chemistry and Technology  
Graduated study in Chemistry, branch: Organic Chemistry and Biochemistry

**Scientific Area:** Natural Sciences

**Scientific Field:** Physical Chemistry

**Thesis subject** was approved by the 28<sup>th</sup> Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, held on 25<sup>th</sup> September 2020

**Advisor:** Assist. Prof. Boris-Marko Kukovec

### COORDINATION POLYMERS OF AN IRON(II) WITH THE SELECTED DERIVATES OF NICOTINIC ACID

Vedrana Krstulović-Relija, 102

**Abstract:** Coordination polymers of iron(II) and selected nicotinic acid derivatives (2-bromonicotinic, 5-bromonicotinic and 6-chloronicotinic acid) and 4,4'-bipyridine and 1,2-bis(pyridyl)ethane were prepared. Iron(II) chloride tetrahydrate was used as the metal salt, whilst water, ethanol, and *N, N'*-dimethylformamide (DMF) were used as solvents in the syntheses. The obtained products were characterized by IR spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The mass fraction of iron(III) in the prepared compounds was determined by UV/Vis spectrophotometry. The molecular formulae of four coordination polymers were determined as

$[\text{Fe}(5\text{-Brnic})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ,  $[\text{Fe}(6\text{-Clnic})_2(4,4'\text{-bpy})]_n$ ,  $\{[\text{Fe}(6\text{-Clnic})_2(4,4'\text{-bpy})] \cdot 2(4,4'\text{-bpy})\}_n$   
and  $\{[\text{Fe}(2\text{-Brnic})(4,4'\text{-bpy})] \cdot 2(4,4'\text{-bpy})\}_n$ . It is proposed that the iron(II) ion is octahedrally coordinated

with two *O*-monodentate or *O, O'*-bidentate carboxylate ligands and with two 4,4'-bipyridine molecules in the molecular structures of the obtained polymers. The 4,4'-bipyridine molecules bridge the iron(II) ions leading to the formation of one-dimensional polymeric chains.

**Keywords:** coordination polymers, iron(II), 2-bromonicotinic acid, 5-bromonicotinic acid, 6-chloronicotinic acid, IR spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA)

**Thesis contains:** 70 pages, 30 figures, 12 tables, 14 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

1. Assoc. Prof. Vesna Sokol, chair person
2. Assist. Prof. Ivana Škugor Rončević, member
3. Assist. Prof. Boris-Marko Kukovec, advisor

**Defence date:** 30<sup>th</sup> October 2020

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited** in the Library of Faculty of Chemistry and Technology, University of Split, Ruđera Boškovića 35, Split.





*Diplomski rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Borisa-Marka Kukovca, u razdoblju od svibnja do listopada 2020. godine.*

## ZAHVALA

*Zahvaljujem izv. prof. dr. sc. Anti Prkiću i Andrei Paut, mag. chem. na analizama željeza u pripremljenim uzorcima, Azri Đulović, mag. chem. na pomoći pri snimanju IR spektara spojeva, Mateji Pisičić, mag. chem. i izv. prof. dr. sc. Marijani Đaković s Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu na snimljenim TGA i DSC krivuljama.*

*Posebno zahvaljujem mentoru doc. dr. sc. Borisu-Marku Kukovcu na strpljenju i susretljivosti, te obitelji i prijateljima na pruženoj potpori tijekom studija i pisanja ovog rada.*

## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

Zadatak diplomskog rada je sintetizirati koordinacijske polimere željeza(II) i odabranih derivata nikotinske kiseline (2-bromnikotinskom kiselinom, 5-bromnikotinskom kiselinom i 6-klornikotinskom kiselinom) te 4,4'-bipiridina i 1,2-bispiridiletana. Maseni udio željeza u dobivenim spojevima potrebno je odrediti UV/Vis spektrofotometrijski, a nakon toga pripravljene spojeve karakterizirati IR spektroskopijom, termogravimetrijski (TGA) te diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC). Pomoću rezultata analiza navedenim metodama potrebno je pretpostaviti molekulsku strukturu pripremljenih koordinacijskih polimera.

## SAŽETAK

Pripravljene su koordinacijski polimeri željeza(II) i odabranih derivata nikotinske kiseline (2-bromnikotinska, 5-bromnikotinska i 6-klornikotinska kiselina) te 4,4'-bipiridina i 1,2-bispiridiletana. Željezov(II) klorid tetrahidrat korišten je kao metalna sol u sintezama, a voda, etanol i *N,N'*-dimetilformamid (DMF) korišteni su kao otapala u sintezama. Dobiveni produkti karakterizirani su IR spektroskopijom, termogravimetrijski (TGA) te diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC), a maseni udio željeza(III) u produktima određen je UV/Vis spektrofotometrijski. Određene su molekulske formule četiriju koordinacijska polimera:  $[\text{Fe}(\text{5-Brnic})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ,  $[\text{Fe}(\text{6-Clnic})_2(4,4'\text{-bpy})]_n$ ,  $\{[\text{Fe}(\text{6-Clnic})_2(4,4'\text{-bpy})] \cdot 2(4,4'\text{-bpy})\}_n$  i  $\{[\text{Fe}(\text{2-Brnic})(4,4'\text{-bpy})] \cdot 2(4,4'\text{-bpy})\}_n$ . Pretpostavlja se da je željezov(II) ion oktaedarski koordiniran s dva *O*-monodentatno ili *O,O'*-bidentatno vezana karboksilatna liganda te s dvije molekule 4,4'-bipiridina u molekulskim strukturama dobivenih polimera, te da molekule 4,4'-bipiridina premošćuju željezove(II) ione pri čemu nastaju jednodimenzijski polimerni lanci.

**Ključne riječi:** koordinacijski polimeri, željezo(II), 2-bromnikotinska kiselina, 5-bromnikotinska kiselina, 6-klornikotinska kiselina, IR spektroskopija, termogravimetrijska analiza (TGA)

## SUMMARY

Coordination polymers of iron(II) and selected nicotinic acid derivatives (2-bromonicotinic, 5-bromonicotinic and 6-chloronicotinic acid) and 4,4'-bipyridine and 1,2-bis(pyridyl)ethane were prepared. Iron(II) chloride tetrahydrate was used as the metal salt, whilst water, ethanol, and *N, N'*-dimethylformamide (DMF) were used as solvents in the syntheses. The obtained products were characterized by IR spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The mass fraction of iron(III) in the prepared compounds was determined by UV/Vis spectrophotometry. The molecular formulae of four coordination polymers were determined as  $[\text{Fe}(5\text{-Brnic})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ,  $[\text{Fe}(6\text{-Clnic})_2(4,4'\text{-bpy})]_n$ ,  $\{[\text{Fe}(6\text{-Clnic})_2(4,4'\text{-bpy})] \cdot 2(4,4'\text{-bpy})\}_n$  and  $\{[\text{Fe}(2\text{-Brnic})(4,4'\text{-bpy})] \cdot 2(4,4'\text{-bpy})\}_n$ . It is proposed that the iron(II) ion is octahedrally coordinated with two *O*-monodentate or *O, O'*-bidentate carboxylate ligands and with two 4,4'-bipyridine molecules in the molecular structures of the obtained polymers. The 4,4'-bipyridine molecules bridge the iron(II) ions leading to the formation of one-dimensional polymeric chains.

**Keywords:** coordination polymers, iron(II), 2-bromonicotinic acid, 5-bromonicotinic acid, 6-chloronicotinic acid, IR spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA)

# SADRŽAJ

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO .....	2
1.1. Željezo.....	2
1.2. Željezo(II) .....	5
1.2.1. Koordinacijski spojevi željeza(II) .....	7
1.2.2. Koordinacijski spojevi željeza(II) i derivata nikotinske kiseline .....	9
1.3. Željezo(III) .....	15
1.3.1. Koordinacijski spojevi željeza(III) .....	17
1.3.2. Koordinacijski spojevi željeza(III) s derivatima nikotinske kiseline .....	20
1.4. IR spektroskopija .....	24
1.4.1. UV/Vis spektroskopija.....	26
1.5. Termička analiza .....	27
1.5.1. Termogravimetrijska analiza (TGA) ili termogravimetrija (TG) .....	28
1.5.2. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) .....	28
2. EKSPERIMENTALNI DIO .....	30
2.1. Materijali i metode .....	30
2.2. Reakcije željeza(II) s 2-bromnikotinskom, 5-bromnikotinskom, 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola.....	32
2.2.1. Reakcija željeza(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola.....	32
2.2.2. Dobivanje koordinacijskog polimera željeza(II) s 5-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola, $[\text{Fe}(\text{5-Brnic})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (1).....	32
2.2.3. Dobivanje koordinacijskog polimera željeza(II) sa 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola, $[\text{Fe}(\text{6-Clnic})_2(4,4'\text{-bpy})]_n$ (2).....	33
2.3. Reakcije željeza(II) s 2-bromnikotinskom, 5-bromnikotinskom, 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u N,N'-dimetilformamidu (DMF) .....	34
2.3.1. Reakcija željeza(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u DMF-u.....	34
2.3.2. Reakcija željeza(II) s 5-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u DMF-u.....	34

2.3.3. Dobivanje koordinacijskog polimera željeza(II) s 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u DMF-u, $\{[\text{Fe}(\text{6-Clnic})_2(4,4'\text{-bpy})] \cdot 2(4,4'\text{-bpy})\}_n$ (3) .....	35
2.4. Reakcije željeza(II) s 2-bromnikotinskom, 5-bromnikotinskom, 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i etanola.....	35
2.4.1. Dobivanje koordinacijskog polimera željeza(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i etanola, $\{[\text{Fe}(\text{2-Brnic})(4,4'\text{-bpy})] \times 2(4,4'\text{-bpy})\}_n$ (4) .....	35
2.4.2. Reakcija željeza(II) s 5-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i etanola .....	36
2.4.3. Dobivanje koordinacijskog polimera željeza(II) s 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i etanola, $\{[\text{Fe}(\text{6-Clnic})_2(4,4'\text{-bpy})] \cdot 2(4,4'\text{-bpy})\}_n$ (3) .....	36
2.5. Reakcije željeza(II) s 2-bromnikotinskom, 5-bromnikotinskom, 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola ( $\text{pH}_{\text{konačni}} = 1$ ).....	37
2.5.1. Reakcija željeza(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola.....	37
2.5.2. Reakcija željeza(II) s 5-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola.....	37
2.5.3. Reakcija željeza(II) s 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola.....	38
2.6. Reakcije željeza(II) s 2-bromnikotinskom, 5-bromnikotinskom, 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i vode .....	38
2.6.1. Reakcija željeza(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i vode.....	38
2.6.2. Reakcija željeza(II) s 5-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i vode.....	38
2.6.3. Reakcija željeza(II) s 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i vode.....	39
2.7. Reakcije željeza(II) s 2-bromnikotinskom, 5-bromnikotinskom, 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i vode (1:2:2).....	40
2.7.1. Dobivanje koordinacijskog polimera željeza(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i vode (1:2:2) .....	40
2.7.2. Reakcija željeza(II) s 5-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i vode (1:2:2) .....	40
2.7.3. Reakcija željeza(II) s 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i vode (1:2:2) .....	40

2.8. Reakcije željeza(II) s 2-bromnikotinskom, 5-bromnikotinskom, 6-klornikotinskom kiselinom i 1,2-bispiridiletanom (1,2-bpe) u smjesi DMF-a i vode.....	41
2.8.1. Reakcija željeza(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom i 1,2-bpe u smjesi DMF-a i vode.....	41
2.8.2. Reakcija željeza(II) s 5-bromnikotinskom kiselinom i 1,2-bpe u smjesi DMF-a i vode.....	42
2.8.3. Reakcija željeza(II) s 6-klornikotinskom kiselinom i 1,2-bpe u smjesi DMF-a i vode.....	42
2.9. Reakcije željeza(II) s 2-bromnikotinskom, 5-bromnikotinskom, 6-klornikotinskom kiselinom i 1,2-bispiridiletanom (1,2-bpe) u smjesi DMF-a i vode (1:2:2).....	42
2.9.1. Reakcija željeza(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom i 1,2-bpe u smjesi DMF-a i vode.....	42
2.9.2. Reakcija željeza(II) s 5-bromnikotinskom kiselinom i 1,2-bpe u smjesi DMF-a i vode.....	43
2.9.3. Reakcija željeza(II) s 6-klornikotinskom kiselinom i 1,2-bpe u smjesi DMF-a i vode.....	43
3. REZULTATI I RASPRAVA.....	44
3.1. Priprava i karakterizacija koordinacijskog polimera $[\text{Fe}(5\text{-Brnic})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (1).....	45
3.2. Priprava i karakterizacija koordinacijskog polimera $[\text{Fe}(6\text{-Clnic})_2(4,4'\text{-bpy})]_n$ (2).....	47
3.3. Priprava i karakterizacija koordinacijskog polimera $\{[\text{Fe}(6\text{-Clnic})_2(4,4'\text{-bpy})] \cdot 2(4,4'\text{-bpy})\}_n$ (3).....	49
3.4. Priprava i karakterizacija koordinacijskog polimera $\{[\text{Fe}(2\text{-Brnic})(4,4'\text{-bpy})] \cdot 2(4,4'\text{-bpy})\}_n$ (4).....	51
4. ZAKLJUČAK.....	53
5. LITERATURA.....	54
6. PRILOZI.....	55
6.1. IR spektrometrija.....	55
6.2. TGA i DSC krivulje.....	63



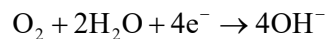
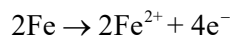
## UVOD

Supramolekulska kemija metalnih kompleksa posljednjih godina postala je uzbudljivo područje istraživanja zahvaljujući sintezi koordinacijskih polimera s različitim strukturnim topologijama, ali i primjeni novih materijala u području katalize, skladištenja plinova, metoda separacije, magnetizma, luminescencije i optičke aktivnosti [1]. Razlike u strukturi i funkciji koordinacijskih polimera bitno ovise o izboru organskih i anorganskih reaktanata koji grade kompleks, ali i načina na koji se reaktanti povezuju. Važnu ulogu u sintezi koordinacijskih polimera imaju reakcijski uvjeti kao što su pH, izbor otapala, aniona i dodatnih tvari [2]. Samopovezivanje supramolekulskih koordinacijskih polimera rezultat je kombinacije različitih sila, ne samo jakih interakcija kao što su metal-ligand koordinacijske veze već i onih slabijih kao što su vodikove veze i  $\pi$ - $\pi$  interakcije karakteristične za aromatske spojeve. Iako spadaju u slabe interakcije,  $\pi$ - $\pi$  interakcije imaju važnu ulogu u izgradnji supramolekulskih struktura. Također, halogenske interakcije poput halogen-halogen i halogen- $\pi$  intramolekulskih interakcija postale su također zanimljivo područje istraživanja [1]. U usporedbi s konvencionalnim mikroporoznim anorganskim materijalima kao što su zeoliti, metalno-organski koordinacijski polimeri pogodniji su za sintezu zbog mogućnosti odabira i dizajna odgovarajućih liganada [3]. Priroda metala uvelike utječe na magnetska svojstva koordinacijskih polimera. Veliki broj takvih materijala sintetiziran je upravo s *3d* prijelaznim metalima (npr. Mn, Co, Ni i Cu) i njihova se magnetska svojstva intenzivno proučavaju. U usporedbi s njima, metalno-organski koordinacijski polimeri sa željezom relativno su rijetki jer ih je teže sintetizirati, moguće zbog činjenice da se željezo(II) lako oksidira u željezo(III) koje se nakon toga hidrolizira u hidrotermalnim uvjetima, što rezultira stvaranjem željeznog oksida. Jedan od načina kojim se može izbjeći hidroliza je upotreba bezvodnih otapala kao što je *N,N'*-dimetilformamid (DMF). Unatoč nekim uspješnim metodama sinteze koordinacijskih polimera željeza ostaje potreba za učinkovitijim i prikladnijim metodama [4].

# 1. OPĆI DIO

## 1.1. Željezo

Željezo je četvrti najzastupljeniji element u Zemljinoj kori, i metal općenito, nakon aluminijska. Smatra se da je središte Zemlje uglavnom građeno od željeza i nikla, a činjenica da su brojni pronađeni meteoriti upravo željezni navodi na zaključak da je željezo vrlo rasprostranjeno u cijelom Sunčevom sustavu. Važne željezne rude su hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), limonit ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) i siderit ( $\text{FeCO}_3$ ) [5]. Željezo je prijelazni metal čiji se kemijski simbol Fe nalazi unutar osme skupine periodnog sustava elemenata. Elektronska konfiguracija atoma željeza je  $[\text{Ar}]4s^23d^6$ . Trend porasta relativne stabilnosti oksidacijskih stanja se nastavlja unutar osme periode i s ovim metalom. U većini kemijskih reakcija i spojeva željezo se pojavljuje kao željezo(II) i željezo(III), rjeđe kao željezo(IV) i željezo(VI), a vrlo rijetko kao željezo(V). Najviše do sada poznato oksidacijsko stanje željeza je šest, koje je rijetko i od male važnosti. Na vlažnom zraku željezo hrđa, stvarajući hidratizirani oksid  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Hrđanje je elektrokemijski proces koji se odvija isključivo u prisustvu  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  i elektrolita koji može biti voda. Proces je učinkovitiji ako je u vodi otopljen  $\text{SO}_2$  (industrijsko zagađenje) ili NaCl (u blizini mora) [6]. Difuzija iona formiranih u sljedećim reakcijama uzrokuje formiranje  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  koji dalje oksidira do hidratiziranog željezo(III) oksida prema sljedećim jednadžbama:



Željezo se otapa u razrijeđenim mineralnim kiselinama stvarajući soli željeza(II). Reakcijom željeza i halogenida pri 470-570 K nastaju  $\text{FeF}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$  i  $\text{FeI}_3$ . Međutim, koncentrirana  $\text{HNO}_3$  i druga snažna oksidacijska sredstva ovaj metal čine pasivnim (inertnim). Intenzivno reagira i s lužinama. Kad se željezo u prahu i sumpor zagrijavaju zajedno, stvara se FeS. Željezni karbidi i legure presudni su za industriju čelika.

Spojevi željeza često se proučavaju nuklearnom rezonancijskom spektroskopijom koja se temelji na Mössbauerovom efektu. Tehnika se temelji na postavljanju čvrstog uzorka u snop  $\gamma$ -zračenja koje dolazi iz radioaktivnog izvora koji sadrži Mössbauerov izotop te mjerenju propuštenog ili raspršenog zračenja pomoću odgovarajućeg detektora. Iako je ovaj efekt proučavan na otprilike jednoj trećini elemenata, samo za željezo i mali broj elemenata postao je važan istraživački alat za kemičare. Efekt za željezo se temelji na činjenici da se nuklid  $^{57}\text{Fe}$  pobuđuje iz osnovnog stanja u pobuđeno ( $t_{1/2} \sim 10^{-7}\text{s}$ ) apsorpcijom zračenja pri 14,4 keV, a što se očituje u vrlo oštrom apsorpcijskom piknu. Sva oksidacijska stanja i stehiometrija željeza prikazana su u Tablici 1 [5].

Tablica 1. Oksidacijska stanja i stehiometrija željeza.

Oksidacijsko stanje	Koordinacijski broj	Geometrija	Primjer
Fe(-II)	6	Tetraedar	$[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ , $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2]$
Fe(0)	5	Trigonska bipiramida	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ , $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Fe}(\text{CO})_3]$ , $[\text{Fe}(\text{PF}_3)_5]$
	6	Oktaedar	$[\text{Fe}(\text{CO})_5\text{H}]^+$ , $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PPh}_3\text{H}]^+$
Fe(I), $d^7$	6	Oktaedar	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+}$
Fe(II), $d^6$	4	Tetraedar	$[\text{FeCl}_4]^{2-}$ , $[\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$
	5	Trigonska bipiramida	$[\text{FeBr}(\text{Me}_6\text{tren})]\text{Br}^b$
	5	Kvadratna piramida	$[\text{Fe}(\text{ClO}_4)(\text{OAsMe}_3)_4]\text{ClO}_4$
	6 <sup>a</sup>	Oktaedar	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
	8	Dodekaedar	$[\text{Fe}(1,8\text{-nafthidrin})_4](\text{ClO}_4)_2$
Fe(III), $d^5$	3	Trokut	$\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3\}$
	4	Tetraedar	$[\text{FeCl}_4]^-$ , Fe(III) u $\text{Fe}_3\text{O}_4$
	5	Kvadratna piramida	$[\text{FeCl}(\text{dte})_2]^c$ , $[\text{Fe}(\text{acac})_2\text{Cl}]$

	5	Trigonska bipiramida	$[\text{Fe}(\text{N}_3)_5]^{2-}$
	6 <sup>a</sup>	Oktaedar	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ , $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ , $[\text{FeCl}_6]^{3-}$
	7	iskrivljena pentagonska bipiramida	$[\text{FeEDTA}(\text{H}_2\text{O})]^-$
	8	Dodekaedar	$[\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]^-$
Fe(IV), $d^4$	6	Oktaedar	$[\text{Fe}(\text{diars})_2\text{Cl}_2]^{2+ d}$
	7		$[\text{FeH}_4(\text{PR}_3)_3]$
Fe(VI), $d^2$	4	Tetraedar	$[\text{FeO}_4]^{2-}$

<sup>a</sup> Najčešća stanja

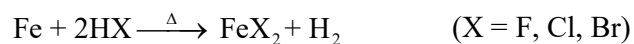
<sup>b</sup> Me<sub>6</sub>tren = tris[2-(dimetilamino)etil]amin

<sup>c</sup> dtc = ditiokarbamat

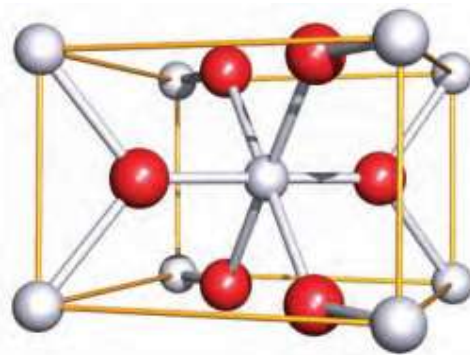
<sup>d</sup> diars = 1,2-bis(dimetilarsino)benzen

## 1.2. Željezo(II)

Željezo(II) taloži soli s gotovo svim stabilnim anionima, najčešće kao zelene, hidratizirane, kristalinične tvari izolirane isparavanjem vodenih otopina. Bezvodni  $\text{FeF}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$  i  $\text{FeBr}_2$  mogu se dobiti niže prikazanom reakcijom dok se  $\text{FeI}_2$  dobiva direktnom kombinacijom elemenata.

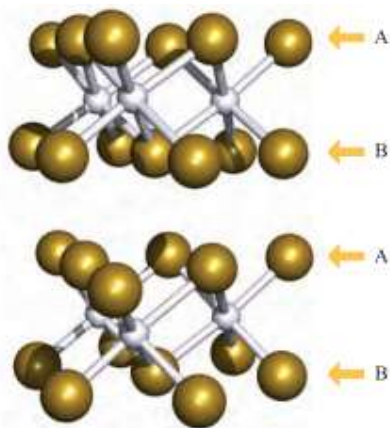


Željezov(II) fluorid je teško topljiva bijela krutina strukture rutila (slika 1), dok je u plinovitom stanju monomer.



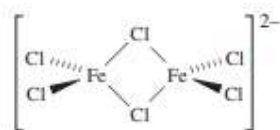
Slika 1. Struktura rutila (atomi metala prikazani su sivo, a nemetala crveno).

Željezov(II) klorid je bijeli, higroskopni i u vodi topljivi kristal koji poprima takozvanu slojevitú strukturu nalik strukturi  $\text{CdCl}_2$  (slika 2). U plinovitoj fazi  $\text{FeCl}_2$  pojavljuje se kao monomer i dimer.



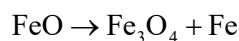
Slika 2. Dijelovi dvaju slojeva  $\text{CdI}_2$  (ponavljajući ABAB slojevi).

Blijedozeleni hidrat  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , prave formule  $[\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ , uobičajeni je prekursor u sintezama s Fe(II). Heksahidrat (koji lako gubi vodu) može se dobiti prekrizacijom  $\text{FeCl}_2$  iz vode ispod 285 K. Reakcija  $\text{FeCl}_2$  s  $\text{Et}_4\text{NCl}$  u acetonu daje  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Fe}_2\text{Cl}_6]$  koji je osjetljiv na zraku i sadrži anion prikazan na slici 3.



Slika 3. Anion  $[\text{Fe}_2\text{Cl}_6]^{2-}$

Željezo(II) bromid je žuta ili smeđa krutina koja ima strukturu  $\text{CdI}_2$ . Dobro je topljiv u vodi te tvori hidrate  $\text{FeBr}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  gdje je  $x = 4, 6$  ili  $9$  ovisno o uvjetima kristalizacije. Tamnoljubičasti  $\text{FeI}_3$  ima slojevitou strukturu, higroskopan je i fotosenzitivan, također tvori zelene tetrahidrate. Svi halogenidi ili njihovi hidrati su komercijalno dostupni kao i soli poput perklorata, sulfata i  $[\text{NH}_4]_2\text{Fe}[\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Željezov(II) sulfat je poznat izvor Fe(II) te je dostupan kao plavozeleni  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , ranije poznat i kao zelena galica. Kao i većina hidratiziranih Fe(II) soli u vodi se otapa dajući  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Mohrova sol,  $[\text{NH}_4]_2\text{Fe}[\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , bitan je izvor  $\text{Fe}^{2+}$  jer je u njoj  $\text{Fe}^{2+}$  otporniji na oksidaciju nego većina Fe(II) soli. Željezov(II) oksid je crna, netopljiva krutina sa slojevitou strukturuom tipa NaCl iznad njegove Curieve temperature (200 K), slojevi pate od defekata zbog nedostatka željeza. Ispod 200 K, FeO podliježe faznoj promjeni i postaje antiferomagnetičan. FeO se može dobiti u vakuumu termičkim raspadom željezovog(II) oksalata, ali se produkt mora naglo hladiti kako bi se izbjeglo disproportioniranje prema idućoj reakciji [6]:



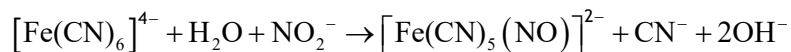
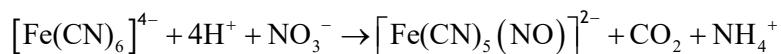
Bijeli  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  taloži se dodatkom lužine u otopinu Fe(II) soli te brzo veže kisik iz zraka pri čemu mijenja boju u tamnozelenou, a poslije u smeđu. Produkti su miješani željezovi(II) i željezovi(III) hidroksidi i  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Željezov(II) hidroksid otapa se u kiselinama, dok iz koncentriranih otopina NaOH može kristalizirati zeleni  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{OH})_6]$ . Zanimljiva razlika između željezovog(II) oksida i sulfida jest što

postoji analogija između FeO i FeS, ali nije poznat peroksidni analog koji bi odgovarao željezovom piritu FeS<sub>2</sub>.

### 1.2.1. Koordinacijski spojevi željeza(II)

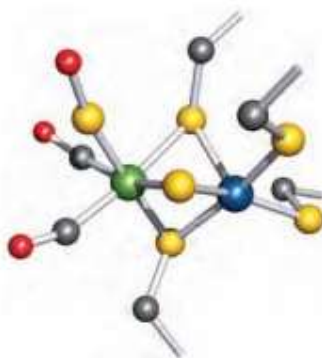
Koordinacijska kemija spojeva koji kao centralni atom sadrže željezo(II) dobro je razvijena. Željezo(II) tvori veliki broj kompleksa, a većina ih je oktaedarske strukture. Kompleksi željeza(II) uobičajeno oksidiraju u željezove(III) komplekse. Željezovi(II) halogenidi reagiraju s plinovitim amonijakom dajući sol  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  koja se u vodenom mediju raspada taložeći Fe(OH)<sub>2</sub>. U vodenim otopinama  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  je nestabilan i podliježe oksidaciji dok su dvosoli kao što je  $[\text{NH}_4]_2\text{Fe}[\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  više stabilne. Zamjena liganda u  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  dovodi do nastanka brojnih kompleksa. Željezo(II) podložno je stabilizaciji s organskim ligandima bpiridinom (bpy) i fenantrolinom (phen). Oksidacija crvenog  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  u plavi  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$  teže se odvija od oksidacije  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  u  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  zbog čega se  $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{SO}_4]$  koristi kao redoks indikator. Oba kompleksa,  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  i  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  imaju popunjene  $t_{2g}$  orbitale te su dijamagnetični.  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  također je niskospinski kompleks. Ranije navedeni spojevi redom imaju oktaedarsku strukturu, ali je Fe–C veza kraća kod kompleksa željeza(II) (192 pm) nego u kompleksima željeza(III). Uzevši u obzir tu činjenicu i činjenicu da se duljina veze C–N i frekvencija istežanja razlikuju vrlo malo između  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  i  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  utemeljeno se može zaključiti da je  $\pi$ -vezanje jače u kompleksima željeza s nižim oksidacijskim stanjem. Poznati su brojni monosupstituirani spojevi  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ .

Jedan od njih je i nitropentacianoferat(II) (natrijev nitroprusid),  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  čije dobivanje je prikazano sljedećim reakcijama:



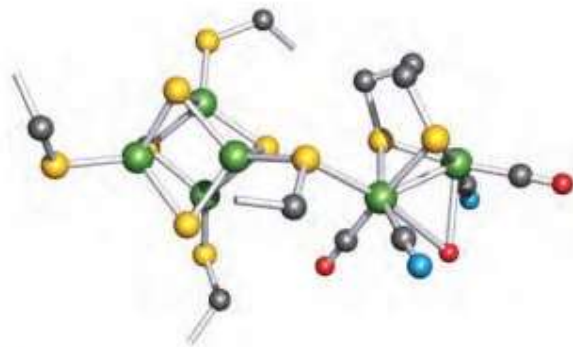
Natrijev nitroprusid koristi se kao antihipertenzijsko sredstvo (posjeduje snažno vazodilatacijsko djelovanje jer uzrokuje otpuštanje NO) te kao standardna referenca u  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerovoj spektroskopiji [6]. Dušikov monoksid je radikal, ali  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$  je dijamagnetičan. Duljina veze N–O u kristalu je kraća (113 pm), a valna duljina istezanja (valni broj) pri  $1947\text{ cm}^{-1}$  je veća nego kod slobodnog NO.

Dakle, kompleks sadrži  $\text{NO}^+$  ligand. Dodatkom  $\text{S}^{2-}$  otopini  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$  formira se crveni  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NOS})]^{4-}$  što je temelj osjetljivog testa za sulfide. Aktivna mjesta enzima NiFe (slika 4) i Fe hidrogenaze (slika 5) sadrže  $\text{Fe}(\text{CO})_x(\text{CN})_y$  koordinacijske jedinice stoga postoji izražen interes za proučavanje spojeva željeza(II) koji sadrže CO i  $\text{CN}^-$  ligande. Osim što je dobar  $\pi$ -akceptorski ligand,  $\text{CN}^-$  je snažan  $\sigma$ -donor te je sposoban stabilizirati karbonilne komplekse željeza(II).



Slika 4. Aktivno mjesto enzima NiFe hidrogenaze.





Slika 5. Struktura aktivnog mjesta enzima samo Fe hidrogenaze.

Reakcijom CO s  $\text{FeCl}_2$  suspendiranim u MeCN i  $[\text{Et}_4\text{N}][\text{CN}]$  kao produkt nastaju  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{CO})]^{3-}$ , *trans*- i *cis*- $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{CO})_2]^{2-}$ . Alternativno, *trans*- $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{CO})_2]^{2-}$  može se pripraviti i dodatkom  $\text{CN}^-$  vodenoj otopini  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  u atmosferi CO [6]. Iako željezo(II) pogoduje oktaedarskom rasporedu donorskih atoma, postoje i neki tetraedarski kompleksi (npr.  $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{FeBr}_4]^{2-}$ ,  $[\text{FeI}_4]^{2-}$  i  $[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^{2-}$ ) koji nastaju reakcijom:

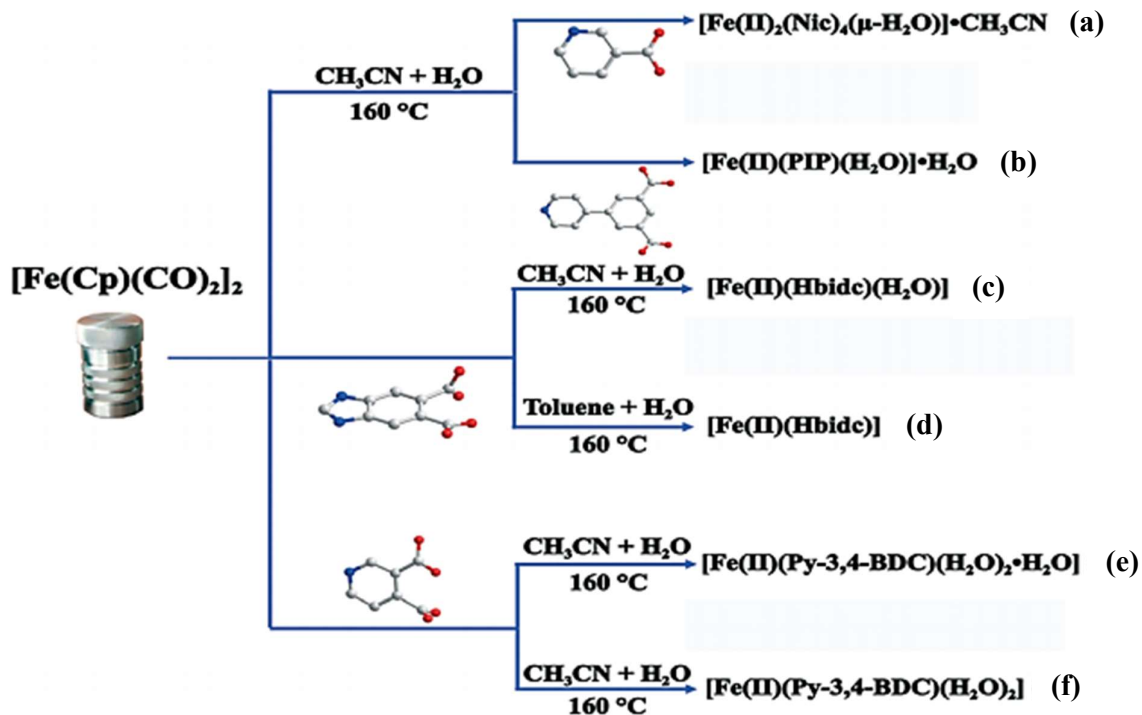


### 1.2.2. Koordinacijski spojevi željeza(II) i derivata nikotinske kiseline

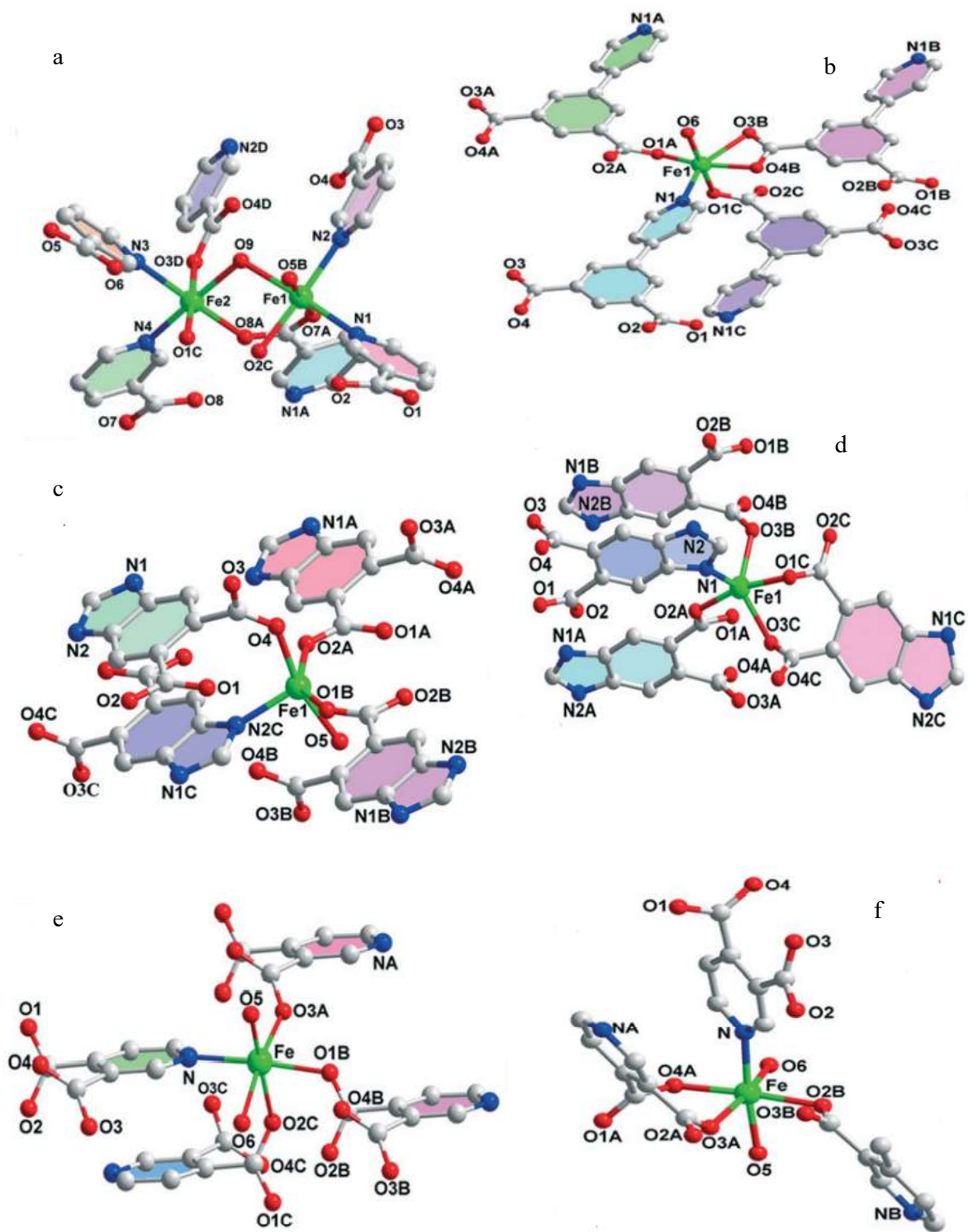
Aromatske karboksilne kiseline koje sadrže dušik u svojoj strukturi te mogu djelovati kao *N,O*-donorski ligandi vrlo su značajni i korisni ligandi u koordinacijskoj kemiji. Zahvaljujući svojim svestranim koordinacijskim sposobnostima uvriježeno se koriste u pripravi koordinacijskih polimera (metalo-organskih mreža), a posebno s *3d* metalima. Tako su sintetizirani brojni koordinacijski polimeri mangana, kobalta, bakra i nikla s organskim ligandima kao što su: nikotinska kiselina (nicH), 5-(piridin-4-il)izoftalna kiselina ( $\text{H}_2\text{PIP}$ ), benzimidazol-5,6-dikarboksilna kiselina ( $\text{H}_3\text{bide}$ ) i 3,4-piridindikarboksilna kiselina ( $\text{Py-3,4-H}_2\text{BDC}$ ). Međutim, trenutno je sintetizirano svega nekoliko koordinacijskih polimera koji u svojoj strukturi kao centralni atom imaju željezo(II), jedan s  $\text{Py-3,4-H}_2\text{BDC}$ , te ostali s derivatima nikotinske kiseline. Poznata je i

metoda sinteze koordinacijskih polimera željeza koristeći  $[\text{Fe}(\text{Cp})(\text{CO})_2]_2$  (Cp = ciklopentadien) kojom je uspješno dobiveno šest željezovih(II) koordinacijskih polimera:  $\{[\text{Fe}_2(\text{Nic})_4(\mu\text{-H}_2\text{O})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}\}_n$  (a),  $\{[\text{Fe}(\text{PIP})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (b),  $[\text{Fe}(\text{Hbidc})(\text{H}_2\text{O})]_n$  (c),  $[\text{Fe}(\text{Hbidc})]_n$  (d),  $\{[\text{Fe}_2(\text{Py-3,4-BDC})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (e) i  $[\text{Fe}_2(\text{Py-3,4-BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (f) [4].

Hidrotermalna/solvotermalna sinteza je često korištena tehnika u sintezi metal-karboksilatnih koordinacijskih polimera. Ova sintetska tehnika omogućava samopovezivanje metalnih iona s karboksilatnim ligandima. Podešavanje uvjeta tijekom sinteze može spriječiti hidrolizu  $\text{Fe}^{3+}$  iona. Reakcijski čimbenici poput temperature, otapala, pH vrijednosti otopine i protuiona mogu uvelike utjecati na strukturu konačnog produkta.

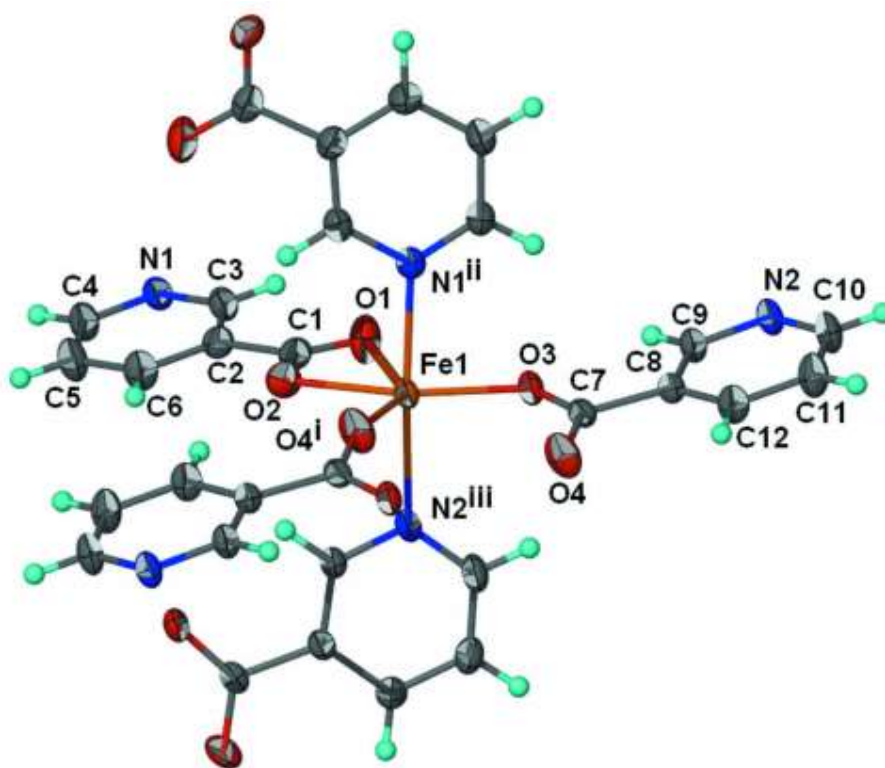


Slika 6. Shema sinteze šest željezovih(II) koordinacijskih spojeva.

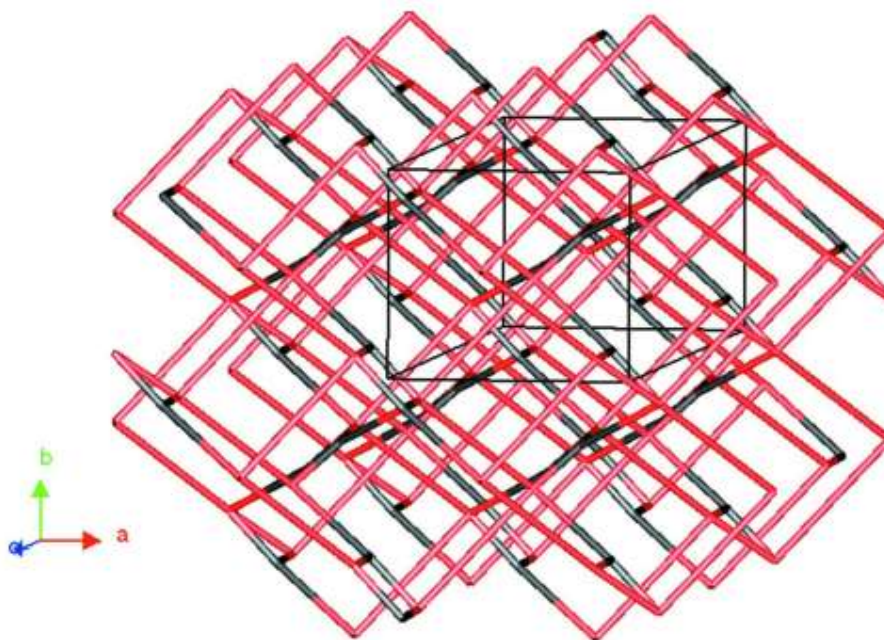


Slika 7. Koordinacijsko okruženje željeza(II) u spojevima a, b, c, d, e i f.

Poznate su i brojne strukture dvovalentnih metalnih dinikotinata koje sadrže vodu (npr. tetraakvadinikotinatoželjezo(II)), a u kojima se nikotinatni ion veže na metal preko aromatskog atoma dušika, a ne preko karboksilatne skupine. Tetraakvadinikotinatoželjezo(II) se sintetizira reakcijom metalne soli s nikotinskom kiselinom u vodenom mediju, dok sinteza u hidrotermalnim uvjetima za produkt daje bezvodni spoj. U slučaju željezovog(II) dinikotinata,  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2]$ , karboksilatna skupina veže se na dva načina: prva karboksilatna skupina se *O,O'*-kelatno veže na jedan atom Fe te se preko dušikovog atoma veže na drugi atom Fe, a druga karboksilatna skupina premošćuje tri atoma Fe preko jednog atoma dušika i dva atoma kisika. Opisanim načinom povezivanja željezovih(II) iona pomoću karboksilatnih skupina nastaje trodimenzijska polimerna struktura. Atom željeza ima oktaedarsku koordinacijsku geometriju, ali je jedna od Fe–O veza ponešto duža [7].

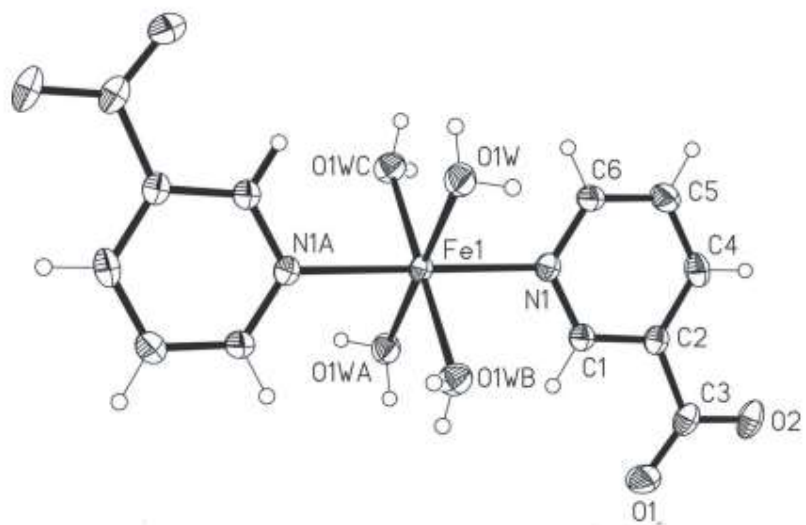


Slika 8. Oktaedarska geometrija željeza(II) u  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2]$ .

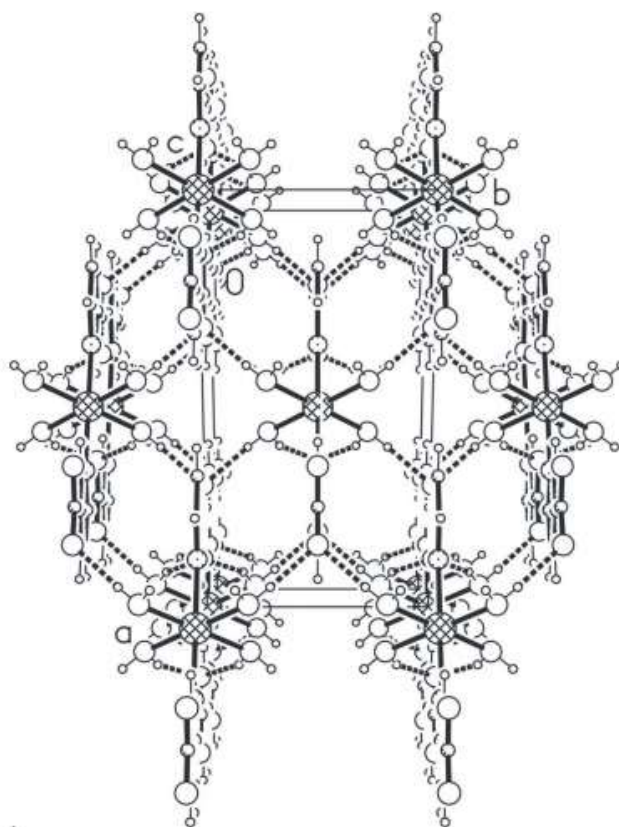


Slika 9. Prikaz trodimenzijske polimerne strukture  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2]_n$ .

Piridinkarboksilati i njihovi derivati korisni su ligandi u sintezi jednodimenzijskih, dvodimenzijskih i trodimenzijskih koordinacijskih polimera. Piridin-3-karboksilna kiselina (nicH) reagira s željezovim(II) kloridom tetrahidratom u smjesi metanola i vode pri čemu nastaje kompleks  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ . Atom željeza(II) ima blago iskrivljenu oktaedarsku koordinaciju te je koordiniran s četiri molekule vode i dva piridinska atoma dušika iz nikotinatnog liganda. Kristalna struktura stabilizirana je O–H⋯O vodikovim vezama koje uključuju sve vodikove atome vode i karboksilatne skupine [8].



Slika 10. Molekulska struktura kompleksa  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ .

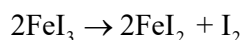


Slika 11. Kristalno pakiranje kompleksa  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ .

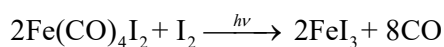
### 1.3. Željezo(III)

Željezo(III) nalazi se u solima s većinom aniona osim onih koji djeluju kao reducens. Soli željeza(III) su blijedoružičaste do bijele boje te kristaliziraju iz vodenih otopina. Halogenidi željeza(III) pripremaju se zagrijavanjem željeza s halogenom. Tako nastaje željezov(III) fluorid, klorid i bromid. Željezov(III) fluorid je bijela krutina izostrukturalna sa skandijevim(III) fluoridom. U čvrstom stanju, željezov(III) klorid ima slojevitom strukturu bizmutovog(III) jodida, a u plinovitom stanju (vrelište 588 K) sadrži diskretne molekule, dimere ispod 970 K i monomere iznad 1020 K. Anhidridni  $\text{FeCl}_3$  formira higroskopne tamnozeleno i crne kristale. Topljivi su u vodi i stvaraju izrazito kisele otopine iz kojih može kristalizirati narančastosmeđi hidrat  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (prave formule *trans*- $[\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Triklorid je koristan prekursor u sintezi spojeva željeza(III), a bezvodni  $\text{FeCl}_3$  i  $\text{FeBr}_3$  koriste se kao katalitičke Lewisove kiseline u organskoj sintezi. Bezvodni  $\text{FeBr}_3$  stvara u vodi topljive crvenosmeđe kristale te u čvrstom stanju poprima slojevitom strukturu tipa  $\text{BiI}_3$  dok su u plinovitoj fazi prisutni dimeri.

Željezo(III) jodid sklon je raspadanju prema jednadžbi:

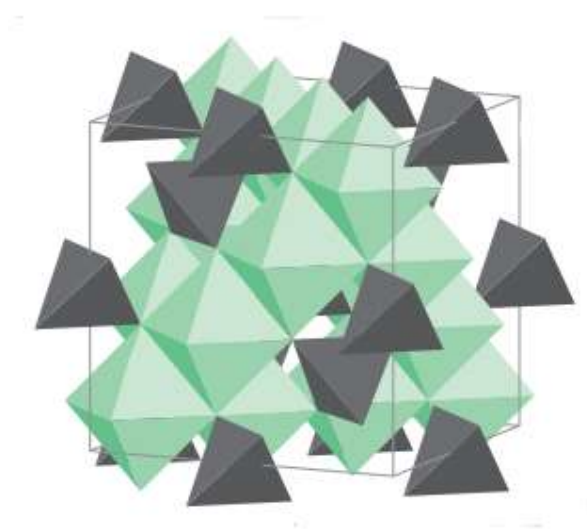


U inertnim uvjetima može se izolirati reakcijom:



Željezo(III) oksidi postoje u brojnim formama. Paramagnetični  $\alpha$ -oblik (crvenosmeđi ili sivocrni kristali) pojavljuju se kao mineral hematit i imaju strukturu korunda s oktaedarskim Fe(III) središtem.  $\beta$ -oblik proizvodi se hidrolizom  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ili kemijskim taloženjem para pri 570 K iz željezovog(III) trifluoroacetilacetonata. Žarenjem pri 770 K dolazi do fazne promjene iz  $\beta$  u  $\alpha$ .  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  je feromagnetičan i koristi se za izradu magnetskih vrpca za snimanje. Željezo(III) oksid netopljiv je u vodi, a teško je topljiv u kiselinama. Postoji nekoliko hidrata  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Otapanjem Fe(III) soli u lužinama, crvenosmeđi želatinozni talog koji nastaje je  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Nastali talog topljiv je u kiselinama pri čemu nastaje  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  i koncentriranim vodenim otopinama

lužine taložeći  $[\text{Fe}(\text{HO})_6]^{3-}$ . Mješoviti oksidi metala dobiveni iz  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  te metalni mješoviti oksidi opće formule  $\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$  i  $\text{M}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_2$  poznati su kao feriti unatoč odsutnosti diskretnih oksoaniona. Ovi spojevi od komercijalne su važnosti zbog njihovih magnetskih svojstava. Upotrebljavaju se kod elektromagnetskih uređaja za pohranu podataka dok se permanentni magneti dobivaju korištenjem  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Željezovi granati tipa  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (itrij-željezo granat, YIG) koristi se kao mikrovalni filter u radarskoj opremi. Kada se  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zagrije na 1670 K prelazi u crni  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  koji se također pojavljuje kao mineral magnetit strukture inverznog spinela (slika 12) [6].



Slika 12. Struktura inverznog spinela  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  koja prikazuje jediničnu ćeliju te tetraedarsko i oktaedarsko okruženje Fe atoma, vrh svakog oktaedra i tetraedra je zauzet atomom kisika.

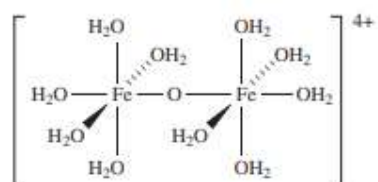
Feromagnetska svojstva  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  čine ga komercijalno važnim (primjenjuje se kao magnetski toner u fotokopirnim uređajima). Smjesa  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  i  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  koriste se u magnetskoj vrpici za snimanje zbog čega je tržišno konkurentna vrpčama koje sadrže  $\text{CrO}_2$ . Općenito, kemija Fe(III) spojeva dobro je istražena i među najkorištenijim početnim sirovinama koriste se kloridi, perklorati, sulfati i nitrati. Perklorati su potencijalno eksplozivni. Bezvodni  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  žuta je krutina, ali je komercijalno



dostupan kao hidrat  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  s promjenjivim udjelom vode: hidrat se pripravlja iz vodene otopine  $\text{HClO}_4$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , a ovisno o onečišćenju kloridom može biti blijedoljubičast ili žut.

### 1.3.1. Koordinacijski spojevi željeza(III)

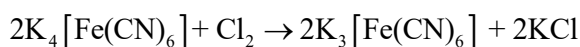
Ranije navedene soli željeza(III) sve su topljive u vodi, otapanjem daju smeđežute otopine zbog hidrolize  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Jedna od vrsti u otopini je  $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{FeOFe}(\text{H}_2\text{O})_5]^{4+}$  (slika 13) koja ima linearni Fe–O–Fe most. Takva struktura ukazuje na (d-p) $\pi$ -vezu između željezove *d* orbitale i kisikove *p* orbitale.



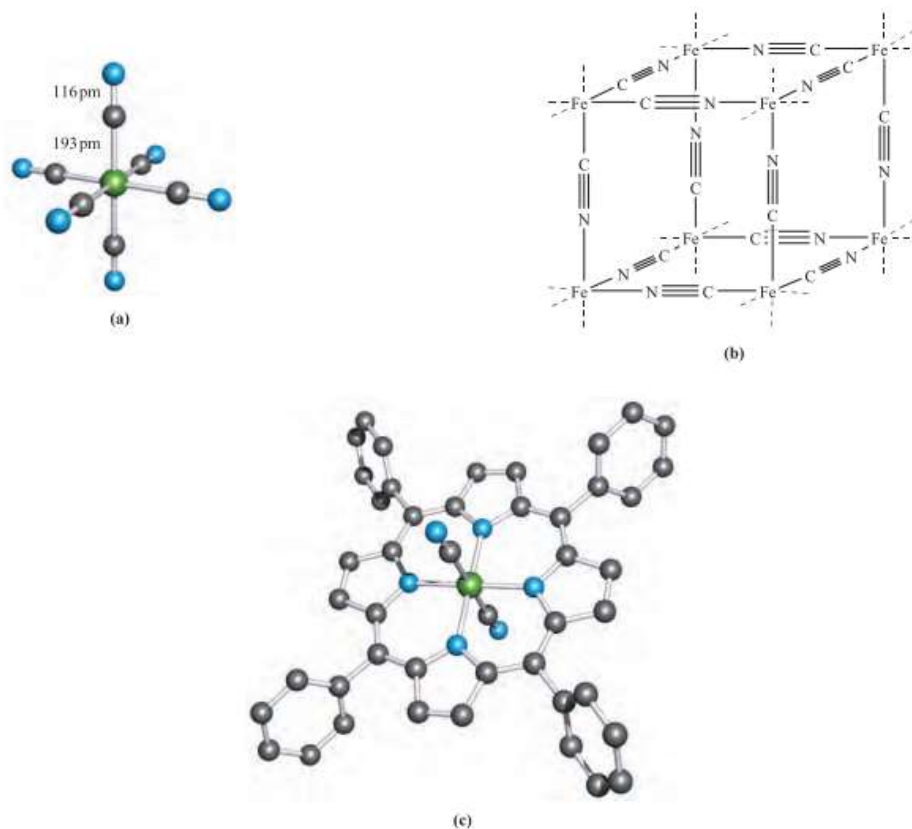
Slika 13. Struktura  $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{FeOFe}(\text{H}_2\text{O})_5]^{4+}$ .

Prosječna udaljenost između atoma željeza i atoma kisika unutar strukture mosta je 179 pm, dok je prosječna udaljenost između atoma željeza i atoma kisika iz molekule vode 209 pm. Magnetski moment za  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  iznosi  $5,82 \mu_B$  što odgovara očekivanoj vrijednosti za 5 nesparenih elektrona kod visokospinskih kompleksa Fe(III).  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  sadrži niskospinsko željezo(III) ( $\mu_{\text{eff}} = 2,25 \mu_B$ ), a dobiva se oksidacijom  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  ili elektrolitički. Cijano ligandi u  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  su manje stabilni od onih u  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  zbog čega je  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  toksičniji od  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ .

Sljedećom reakcijom prikazano je dobivanje purpurnocrvene soli  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (kalijev heksacijanoferat(III) ili fericijanid) koja je i komercijalno dostupna.

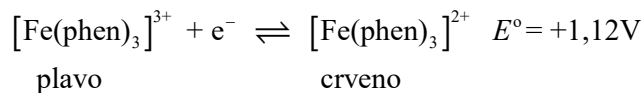
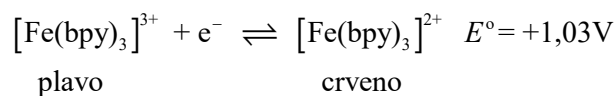


Koristi se kao oksidacijsko sredstvo iako je  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  slabije oksidacijsko sredstvo od  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3+}$ . Dodatak  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  u vodenu otopinu  $\text{Fe}^{3+}$  daje tamno plavi kompleks poznat kao Turnbullovo modrilo, a ova reakcija se koristi za dokazivanje  $\text{Fe}^{2+}$ . Obrnuto, ako se  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  doda vodenoj otopini  $\text{Fe}^{3+}$  nastaje tamnoplavi kompleks prusko modrilo.  $\text{CN}^-$  ima sposobnost djelovati kao premošćujući ligand. Brojni polimerni materijali koje sadrže željezo(II) i željezo(III) kao središnji atom (ili je neki drugi atom metala u funkciji centralnog atoma) strukturno se temelje na toj činjenici. Primjer takve strukture je  $[\text{Ni}(\text{en})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , čvrsta tvar čiji su glavni strukturni elementi međusobno povezani spiralnim lancima u kojima su oktaedarski centri  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  povezani  $\text{CN}^-$  ligandnim mostom. Most olakšava elektroničku komunikaciju između metalnih centara što rezultira feromagnetičnim svojstvima ovog materijala.



Slika 14. Primjeri željezo(III) cijano kompleksa: (a) struktura  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  u soli  $\text{Cs}[\text{NH}_4]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; (b) jedna osmina jedinične ćelije  $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ( $\text{K}^+$  ion zauzima praznine koje su izostavljene iz prikaza); (c) struktura  $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{TPP})]$  (gdje je  $\text{H}_2\text{TPP} = 5,10,15,20$ -tetrafenil-21H, 23H-porfirin).

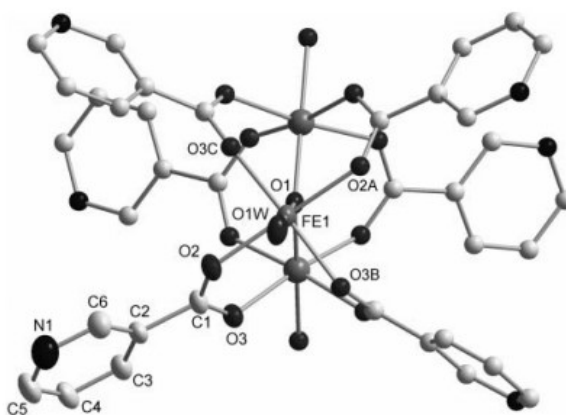
Poznat je velik broj kompleksa željeza(III) i to najčešće oktaedarske koordinacije. Primjeri jednostavnih kompleksa uključuju: visokospinske oktaedarske ( $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ ), niskospinske oktaedarske ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{3+}$  i heptakoordinirane spojeve npr.  $[\text{Fe}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$ . Oktaedarski kompleks  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  može se pripremiti u tekućem amonijaku, ali u vodenim otopinama ima nisku stabilnost, dolazi do dekompozicije i otpuštanja amonijaka. Bpy i phen bolje stabiliziraju željezo(II) nego željezo(III), a to se pripisuje postojanju relativno nisko smještenih  $\pi^*$  molekulskih orbitala liganda što im omogućava da se ponašaju kao  $\pi$ -akceptori. U vodenim otopinama  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$  i  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$  se lakše reduciraju od heksahidratnog iona prema jednadžbama [6]:



Dodatkom tiocijanata vodenim otopinama koje sadrže  $\text{Fe}^{3+}$  ion formira se krvavocrveni  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SCN}-N)]^{2+}$ . Potpunoj izmjeni liganda pogoduje bezvodni medij pri čemu se formira  $[\text{Fe}(\text{SCN}-N)_6]^{3-}$ . Željezo(III) favorizira O-donorske ligande i stabilne komplekse kao što su zeleni  $[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$  i crveni  $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ . Kompleksi željezovog(III) porfirinata su važni za formiranje hem proteina, a interesantne su i reakcije tih kompleksa s  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$  i  $[\text{CN}]^-$ . Donorski set od 4 atoma dušika iz porfirinato liganda nalazi se u istoj ravnini, a što prisiljava Fe(III) da bude u toj istoj ravnini. Ostali ligandi mogu onda ući na aksijalna mjesta ispod i iznad  $[\text{FeN}_4]^-$  ravnine pri čemu nastaje oktaedarski kompleks.

### 1.3.2. Koordinacijski spojevi željeza(III) s derivatima nikotinske kiseline

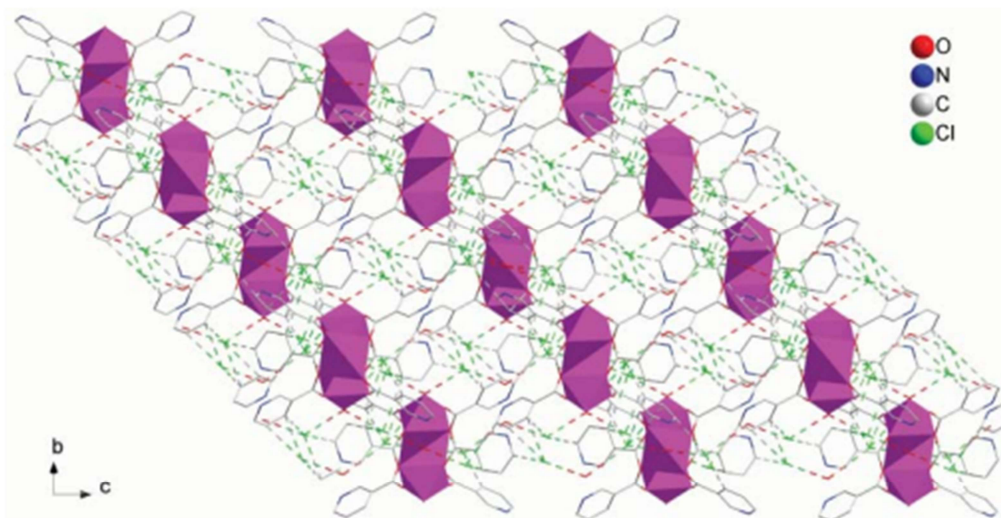
Reakcijom željezo(III) klorida i nikotinske kiseline hidrotermalnom metodom pripravlja se  $\text{Fe}_3(\text{O})(\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 7\text{Cl}$  koji ima strukturu trodimenzijske supramolekulske otvorene mreže (slika 15), Strukturu ovog spoja karakterizira kation  $[\text{Fe}_3(\text{O})(\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^{7+}$ , slojevi molekula vode i kloridnih iona (slika 16). Atomi Fe imaju blago iskrivljenu oktaedarsku geometriju i koordinirani su sa šest atoma kisika. Tri željezova atoma se nalaze u trokutastom rasporedu oko kisikova atoma, stvarajući  $\text{Fe}_3\text{O}$  ravninu (slika 17) [9].



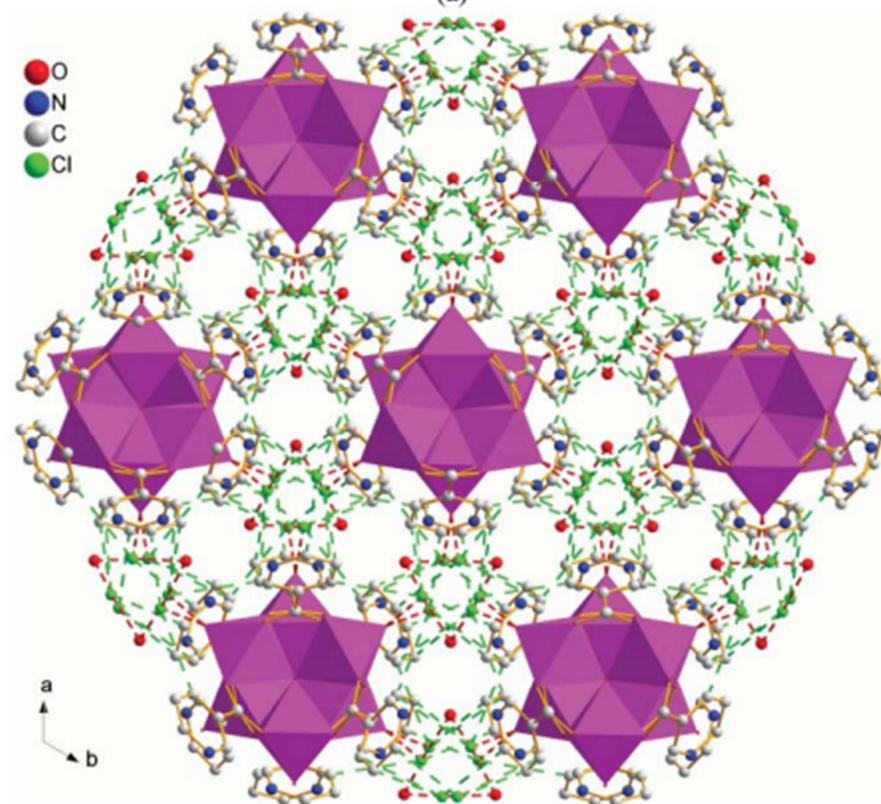
Slika 15. Struktura  $\text{Fe}_3(\text{O})(\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 7\text{Cl}$ .



Slika 16. Poliedri u strukturi  $\text{Fe}_3(\text{O})(\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 7\text{Cl}$  koja prikazuje trinuklearne klastere željeza.



(a)



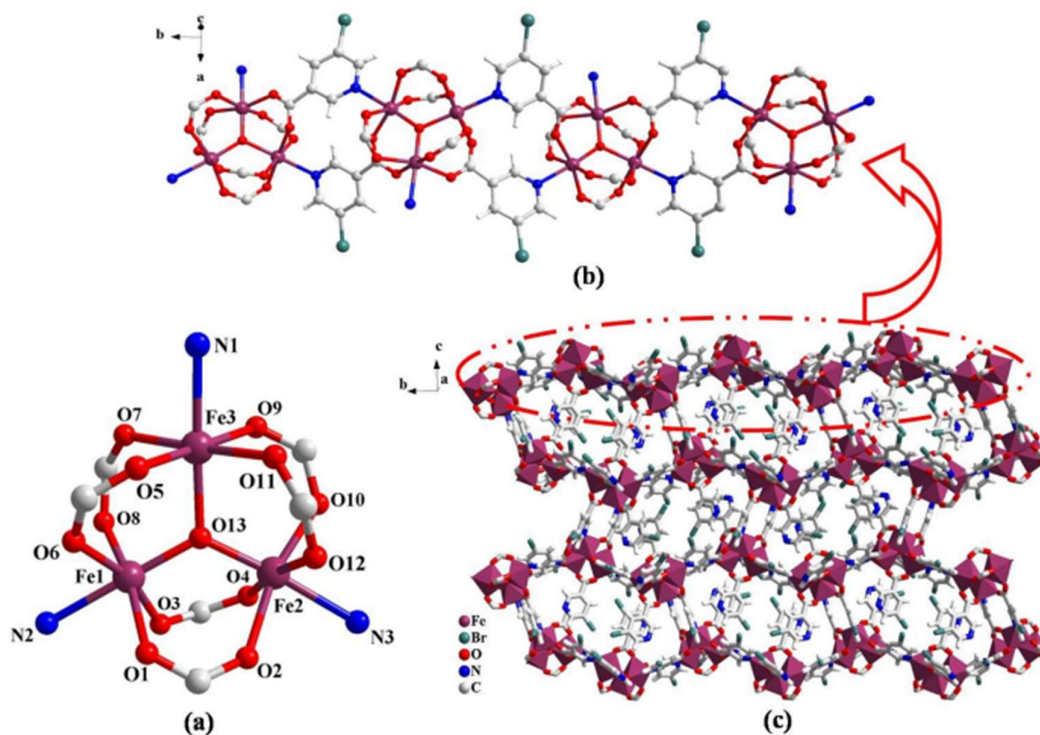
(b)

Slika 17. Prikaz kristalnog pakiranja  $\text{Fe}_3(\text{O})(\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 7\text{Cl}$ : (a) gledano duž kristalografske osi  $a$ ; (b) gledano duž kristalografske osi  $c$ .

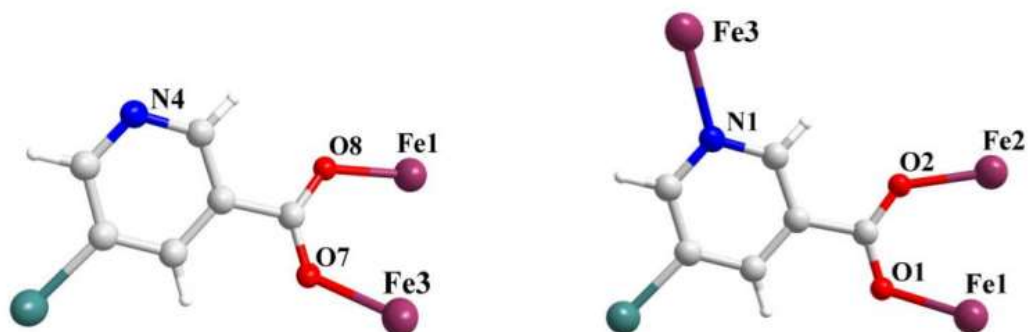
Koordinacijski polimeri izgrađeni od polinuklearnih klastera privukli su znatnu pažnju zbog svoje moguće primjene u više područja. Racionalan dizajn i priprema takvih koordinacijskih polimera, posebice kontrolirana ugradnja pojedinih klastera s određenim svojstvima u mrežu polimera predstavlja, poseban izazov. Okso-centrirani, karboksilatno premošćeni trinuklearni koordinacijski polimeri opće strukturne formule  $[M_3(\mu_3-O)(O_2CR)_6L_3]^{n+}$  (M = Fe, Mn) proučavani su dugi niz godina. Imaju potencijalnu primjenu u magnetokemiji, biološkim materijalima i homogenoj katalizi. Proučavani su i neki koordinacijski polimeri karboksilata s trinuklearnim željezom u mješovitom oksidacijskom stanju. Interes za strukture karboksilata željeza u mješovitom oksidacijskom stanju proizlaze iz pokušaja korelacije parametara delokalizacije elektrona na tri centra unutar molekule s dinamikom kristalne rešetke.

5-bromnikotinska kiselina (5-BrnicH) posjeduje jednu karboksilnu skupinu i jedan dušikov atom koji se mogu vezati na metalni centar. Atom broma također je potencijalno sposoban sudjelovati u halogenskim vezama (O...Br ili N...Br) i drugim interakcijama (Br... $\pi$ , Br...Br). Koordinacijski polimeri izvedeni iz 5-BrnicH još uvijek su slabo istraženi, a prvi okso-centrirani trinuklearni koordinacijski polimer željeza mješovitog oksidacijskog stanja i 5-bromnikotinske kiseline je  $[(Fe^{III})_2Fe^{II}(\mu_3-O)(BNA)_6]_n$  koji ima dvodimenzijску slojevitú strukturu (slika 18 i 19).

$[(Fe^{III})_2Fe^{II}(\mu_3-O)(BNA)_6]_n$  je crni kristalni spoj koji nastaje reakcijom  $FeCl_4 \cdot H_2O$  i 5-bromnikotinske kiseline u molarnom omjeru 1:2 u vodenoj otopini. Reakcijska smjesa se ostavi u autoklavu tri dana na 140 °C. Nastali crni kristali se ispiru vodom i acetonom i suše na zraku. Tamni sjajni kristali imaju zanimljiva fizička i kemijska svojstva s obzirom na mješovita oksidacijska stanja atoma željeza u ovom spoju [10].



Slika 18. (a) Koordinacijsko okruženje atoma željeza u  $[(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Fe}^{\text{II}}(\mu_3\text{-O})(\text{BNA})_6]_n$ ; (b) 1D lanac s trinuklearnim jedinicama  $[(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Fe}^{\text{II}}(\mu_3\text{-O})(\text{BNA})_6]_n$ ; (c) 2D slojevita struktura  $[(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Fe}^{\text{II}}(\mu_3\text{-O})(\text{BNA})_6]_n$ .



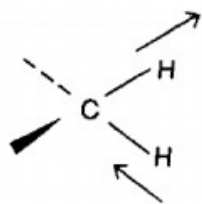
Slika 19. Dva načina koordiniranja liganda 5-Brnic u  $[(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Fe}^{\text{II}}(\mu_3\text{-O})(\text{BNA})_6]_n$ : bidentatno i tridentatno premošujuće vezanje.

## 1.4. IR spektroskopija

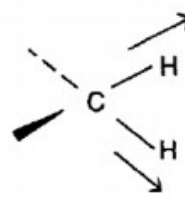
Spektroskopija je znanost koja proučava interakciju elektromagnetskog zračenja i tvari. IR spektroskopija temelji se na apsorpciji infracrvenog zračenja te promjeni dipolnog momenta [11]. Svaka kemijska veza posjeduje svoju specifičnu frekvenciju vibriranja. Apsorpcija energije zračenja događa se kada se energija upadnog IR zračenja izjednači s energijom pojedine vibracije. Kod IR spektroskopije energija upadnog, apsorbiranog zračenja jednaka je energiji pojedine vibracije u molekuli.

Infracrveno zračenje obuhvaća valne duljine od  $10^{-6}$  do  $10^{-4}$  m odnosno frekvencije od  $10^{14}$  do  $10^{12}$  s<sup>-1</sup>. Valna duljina unutar IR područja iskazuje se u mikrometrima (  $1 \mu\text{m} = 10^{-6}$  m ). Frekvencija se izražava i tzv. valnim brojem ( $\bar{\nu}$ ) radije nego hercima. Glavni razlog zbog kojeg kemičari preferiraju korištenje valnih brojeva kao jedinica je što su direktno proporcionalni frekvenciji vala, a time i energiji fotona dane frekvencije (  $E = h\bar{\nu}$  ). Veći valni broj odgovara višoj energiji. U terminima valnih brojeva infracrveno područje se kreće od 4000 do 400 cm<sup>-1</sup>. To područje odgovara valnim duljinama od 2,3 do 25  $\mu\text{m}$  . Dakle, energija zračenja raste porastom frekvencije, odnosno valnog broja, a smanjenjem valne duljine. Molekulske vibracije mogu biti vibracije istezanja ili vibracije savijanja odnosno deformacije u kojima dolazi do promjene kuta između dvije veze koje vibriraju. Istezanje može biti simetrično ili asimetrično, a kod deformacija razlikujemo zibanje, striženje, uvijanje i klačenje. Zibanje i striženje su vibracije savijanja u ravnini, a ostale su van ravnine.

Vibracije istezanja



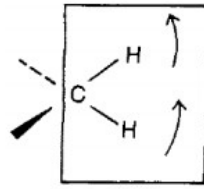
asimetrično



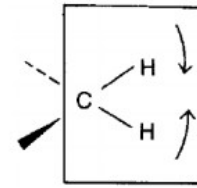
simetrično



Vibracije savijanja  
ili deformacije

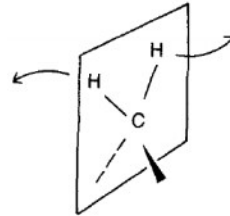


zibanje

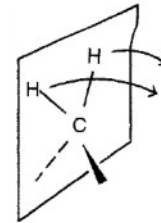


striženje

Vibracije savijanja  
ili deformacije



uvijanje



klačenje

IR spektroskopijom mogu se analizirati uzorci u čvrstom i tekućem stanju. Najčešće se uzorak priprema u obliku suspenzije (u parafinskom ulju), KBr pastile ili otopine. KBr je higroskopan, a to otežava pripravu dobre pastile. Višak uzorka u pastili uzrokuje preveliku apsorpciju, a moguća je i ionska izmjena. Homogeniziranje pastile otežano je ako su uzorci guma i različiti elastomeri, a kod usitnjavanja kristalnih uzoraka može doći do transformacije polimorfa.

### 1.4.1. UV/Vis spektroskopija

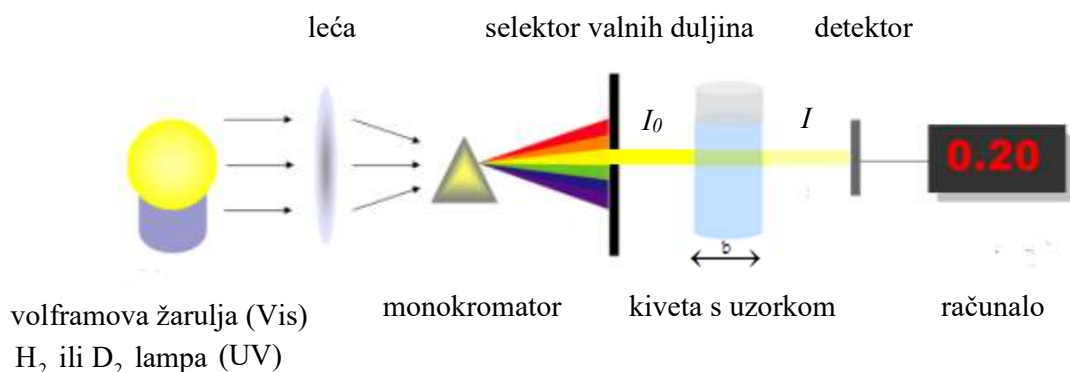
Vidljiva svjetlost je dio elektromagnetskog zračenja koje je vidljivo ljudskom oku, a obuhvaća mali dio elektromagnetskog spektra valnih duljina od oko 370 do 780 nm (~ 400–800 nm). Energija apsorbiranog zračenja kod UV/Vis spektroskopije je između 40–80 kcal/mol.

Kod metalnih kompleksa apsorpcijom zračenja dolazi do prijelaza  $d$  i  $f$  elektrona te prijenosa naboja s liganda na metal i s metala na ligand. UV/Vis spektroskopijom mogu se analizirati čvrsti i tekući uzorci. Za analizu tekućih uzoraka koriste se kivete od kvarca (propusnost 200 – 700 nm), kivete od stakla i plastike (samo za vidljivo zračenje) te se odabire otapalo koje ne apsorbira u željenom području. Čvrsti uzorci se pripremaju za analizu ekstrakcijom ili otapanjem u pogodnom otapalu ili se direktno snimaju u čvrstom stanju (slika 20).

Kvantitativna analiza UV/Vis spektroskopijom temelji se na primjeni Lambert-Beerovog zakona:

$$\log(I_0 / I) = A = \epsilon bc$$

gdje je:  $A$  – apsorbancija,  $b$  – debljina sloja uzorka,  $c$  – koncentracija tvari u otopini,  $\epsilon$  - molarni apsorpcijski koeficijent.



Slika 20. Shema UV/Vis spektrofotometra.

Kod analize metalnih kompleksa najčešće se uzorak razara te se metal prevodi u oksidacijsko stanje pogodno za analizu. Metal u pogodnom oksidacijskom stanju se potom kompleksira s odgovarajućim ligandom te se tom kompleksu mjeri apsorbancija pri pogodnoj valnoj duljini.

## 1.5. Termička analiza

Termička analiza podrazumijeva skupinu metoda kojima se prati neko svojstvo uzorka u funkciji vremena ili temperature pri čemu je uzorak podvrgnut programiranoj promjeni temperature u kontroliranoj atmosferi. Uzorak za termičku analizu može biti tvar, smjesa tvari ili reakcijska smjesa. Dva su načina programiranja temperature: zagrijavanje ili hlađenje uz stalnu promjenu temperature i mjerenje pri stalnoj temperaturi (izotermički program) [11].

Tablica 4. Pregled metoda termičke analize

METODA	KRATICA	MJERNO SVOJSTVO	PRIMJENA
Termogravimetrijska analiza	TGA	promjena mase uzorka	vrelište, sublimacija, termički raspad, temperaturna stabilnost, oksidacija, istraživanje reakcijske kinetike, analiza sastava....
Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija	DSC	tok topline prema i od uzorka	talište, vrelište, sublimacija, kristalizacija, polimorfni prijelazi, oksidacija, staklište, čistoća uzorka, reakcijska entalpija, entalpija faznog prijelaza, entalpija taljenja, entalpija raspada, specifični toplinski kapacitet, istraživanje reakcijske kinetike....

Kod termičke analize važna je kontrola atmosfere (plin nosilac, ispirilac) koja omogućava odnošenje plinovitih produkata i sprječavanje kontaminacije. Atmosfera može biti inertna, reaktivna ili korozivna. Kada je atmosfera pri analizi inertna nema reakcije niti s uzorkom niti s posudicom ( $N_2$ , He – niske temperature, Ar). Kod reaktivne atmosfere očekuje se kemijska reakcija s uzorkom ( $O_2$ , zrak,  $NH_3$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ , CO) kao i kod korozivne atmosfere. Korozivna atmosfera donosi opasnost od reakcije s posudicom

i dijelovima uređaja za mjerenje ( $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ). Za samo termičku analizu vrlo je važan izbor atmosfere i brzina protoka plina ( $20\text{--}100\text{ mL min}^{-1}$ ). Uzorak se ne smije mijenjati u postupku pripreme te ne smije doći do njegova onečišćenja. Uzorak je važno osušiti. Bez posebne pripreme mogu se analizirati uzorci u vidu ravnih pločica, prahova i tekućina (idealni uzorci). Rezanje i usitnjavanje uzorka može uzrokovati promjene svojstava uzorka. Reakcije materijala posudice s uzorkom su nepoželjne osim kod željenog katalitičkog djelovanja. Za izradu posudica koriste se materijali dobre termičke vodljivosti.

#### *1.5.1. Termogravimetrijska analiza (TGA) ili termogravimetrija (TG)*

Termogravimetrijska analiza je metoda kojom se prati promjena mase uzorka u ovisnosti o vremenu i/ili temperaturi. Termogravimetrija uključuje detekciju promjene mase uzorka (smanjenje ili povećanje), određivanje pojedinih koraka kod kojih dolazi do gubitka mase (obično izraženo kao postotni udio od početne mase uzorka) pomoću čega se određuje sastav i priroda uzorka i određuju temperature karakteristične za svaki korak kod kojeg dolazi do povećanja ili smanjenja mase.

Važni eksperimentalni uvjeti kod TGA su: brzina zagrijavanja, volumen, masa i oblik uzorka. Promjenom brzine zagrijavanja moguće je razdvojiti teže razlučive korake (obično smanjenjem brzine). Poželjno je da je masa uzorka što manja, a reakcija je brža što je uzorak sitniji (niža temperatura raspada) [12].

#### *1.5.2. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC)*

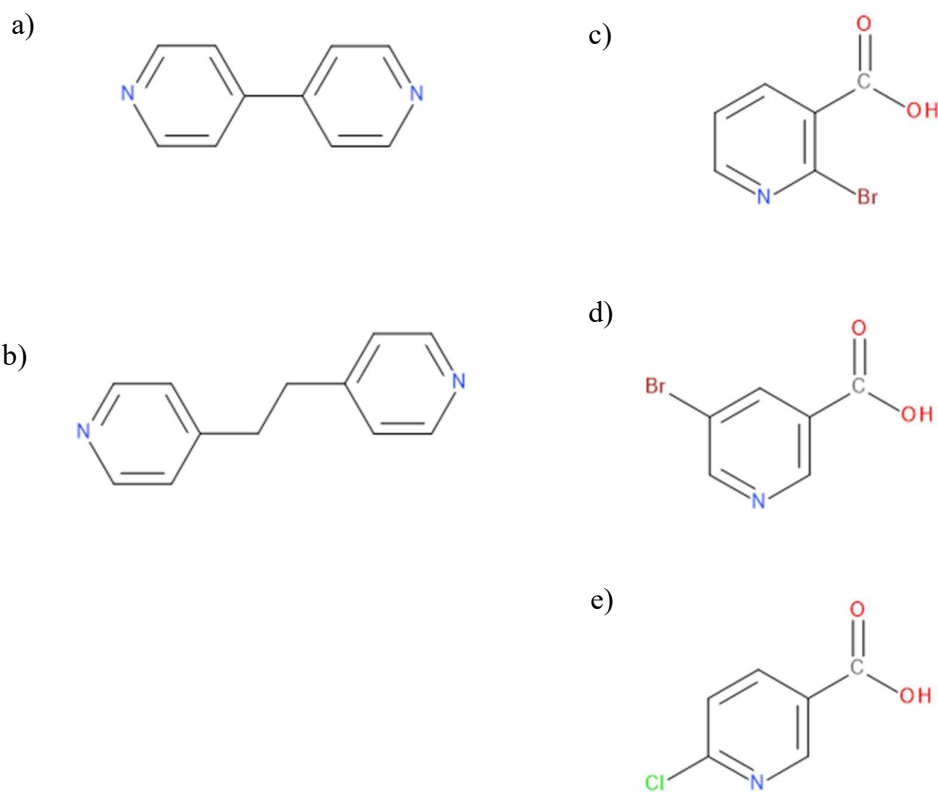
Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija je metoda kojom se mjeri promjena energije koja se javlja kada se uzorak zagrijava, hladi ili održava izotermno, zajedno s temperaturom na kojoj se te promjene događaju. Promjene energije omogućavaju kvantitativno pronalaženje i mjerenje prijelaza koji se javljaju u uzorku. Bilježi se temperatura na kojoj se prijelazi događaju te se tako karakterizira materijal u postupcima taljenja, mjerenja staklenih prijelaza i ostalim kompleksnijim prijelazima. Jedna od velikih prednosti DSC metode je laka priprema uzorka, tako da se mjerenja mogu izvršiti brzo i jednostavno [12]. Interpretacija podataka dobivenih DSC metodom može se

podijeliti na informacije o uzorku i analizu krivulje. Važne informacije o uzorku su: vrsta uzorka, karakteristični prijelazi za analiziranu vrstu tvari, temperaturno područje od interesa i podaci dobiveni komplementarnim tehnikama ukoliko postoje (npr. TGA). Analizom krivulje može se zaključiti je li događaj endoterman ili egzoterman, može li se događaj opaziti analizom svježe priređenog uzorka ili ponovljenim eksperimentom, što se događa hlađenjem i je li signal oštar ili proširen, jakog ili slabog intenziteta. Endotermni procesi su taljenje, sublimacija i oslobađanje otapala. Egzotermni procesi su kristalizacija i oksidativni raspad. Polimorfni prijelazi i kemijske reakcije mogu biti endotermni i egzotermni procesi.

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1. Materijali i metode

Kemikalije korištene za sintezu koordinacijskih polimera su: željezov(II) klorid tetrahidrat (98%) proizvođača Alfa Aesar, 4,4'-bipiridin (98%), 1,2-bispiridiletan (97%), 2-bromnikotinska kiselina (97%), 5-bromnikotinska kiselina (98%) i 6-klornikotinska kiselina (99%) proizvođača Sigma-Aldrich (slika 21 i 22). Kemikalije nisu dodatno pročišćavane prije uporabe. Etanol, voda i DMF koriste se kao otapala.

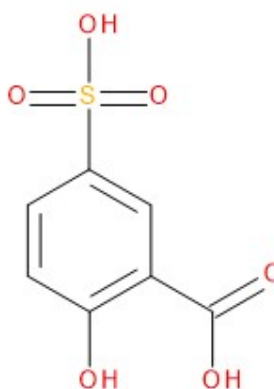


Slika 21. Strukturne formule kemikalija: a) 4,4'-bipiridin; b) 1,2-bispiridiletan; c) 2-bromnikotinska kiselina; d) 5-bromnikotinska kiselina; e) 6-klornikotinska kiselina.



Slika 22. Kemikalije u originalnoj ambalaži.

Željezo(III) u pripremljenim spojevima je određeno UV/Vis spektrofotometrijski na temelju reakcije željeza(III) i 5-sulfosalicilne kiseline dihidrata (slika 23) pri pH = 1. Apsorbancije su mjerene pri valnoj duljini od 503 nm na UV/Vis spektrofotometru Cary 60, Agilent Technologies. Prije analize željeza(III), spojevi su razoreni zagrijavanjem u koncentriranoj dušičnoj kiselini.



Slika 23. Strukturna formula liganda 5-sulfosalicilne kiseline.

IR spektri pripremljenih spojeva snimljeni su na Shimadzu IRAffinity-1 FTIR spektrometru tehnikom KBr pastile u intervalu 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

TGA i DSC krivulje snimljene su na Mettler-Toledo TGA/DSC 3+ uređaju u temperaturnom području 25-600 °C uz brzinu zagrijavanja od 10 °C  $\text{min}^{-1}$  i protok dušika od 50  $\text{mL min}^{-1}$ . Uzorak (oko 2 mg) se stavlja u posudicu od  $\text{Al}_2\text{O}_3$  volumena 70  $\mu\text{L}$ .

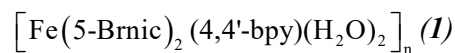
## 2.2. Reakcije željeza(II) s 2-bromnikotinskom, 5-bromnikotinskom, 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola

### 2.2.1. Reakcija željeza(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola

2-bromnikotinska kiselina (0,0500 g; 0,2474 mmol) se otopi u destiliranoj vodi (5 mL) pomoću ultrazvučne kupelji (otopina se razbistri dodatkom razrijeđenog amonijaka kap po kap do  $\text{pH} = 7$ ), 4,4'-bipiridin (0,0194 g; 0,1242 mmol) se otopi u etanolu (2 mL), a željezov(II) klorid tetrahidrat (0,0248 g; 0,1247 mmol) se otopi u destiliranoj vodi (2 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a potom se smjesa liganada kap po kap uz miješanje doda otopini metalne soli. Konačni  $\text{pH}$  otopine je 2. Dobivena bistra otopina ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta (slika 24). Produkt se odvoji vakuum filtracijom, ispire matičnicom te suši u eksikatoru iznad NaOH. Nakon sušenja produkt se važe (0,0044 g;  $w_{\text{eksp.}}(\text{Fe}) = 0,72\%$ ).

### 2.2.2. Dobivanje koordinacijskog polimera željeza(II) s 5-bromnikotinskom

kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola,



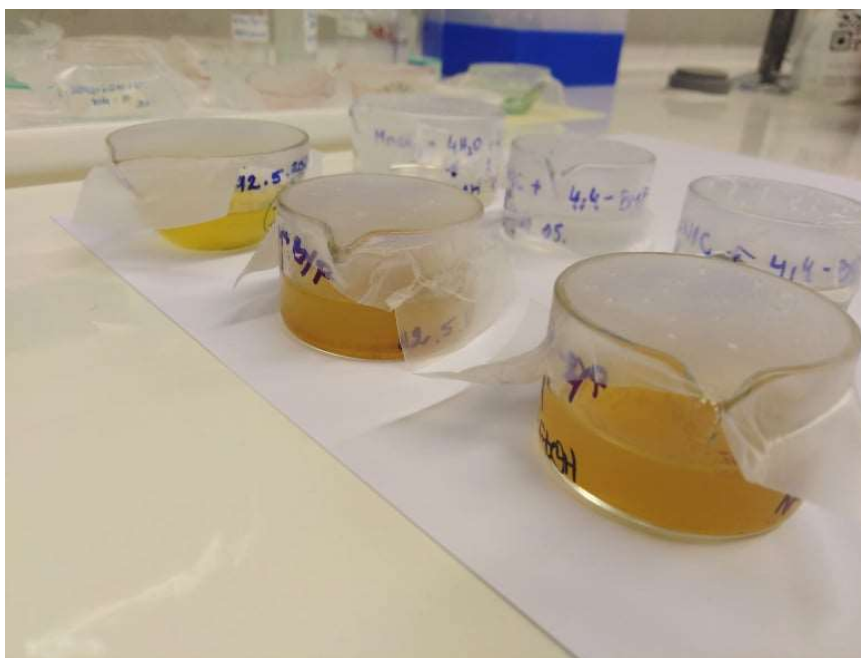
5-bromnikotinska kiselina (0,0501 g; 0,2480 mmol) se otopi u destiliranoj vodi (5 mL) pomoću ultrazvučne kupelji (otopina se razbistri dodatkom razrijeđenog amonijaka kap po kap do  $\text{pH} = 7$ ), 4,4'-bipiridin (0,0193 g; 0,1236 mmol) se otopi u etanolu (2 mL), a željezov(II) klorid tetrahidrat (0,0245 g; 0,1232 mmol) se otopi u destiliranoj vodi (2 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a potom se smjesa liganada kap po kap uz miješanje doda otopini metalne soli. Konačni  $\text{pH}$  otopine je 3. Dobivena bistra otopina žutonarančaste boje koja s vremenom tamni ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta (slika 24). Dobiveni spoj crnožute boje se odvoji vakuum filtracijom, ispire matičnicom te suši u eksikatoru iznad NaOH. Nakon sušenja spoj se



važe. Iskorištenje: 0,0412 g (51%);  $w_{\text{eksp.}}(\text{Fe}) = 5,97\%$ ;  $w_{\text{teor.}}(\text{Fe}) = 8,59\%$ ; IR vrpce ( $\bar{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3335(m), 3063(m) [ $\bar{\nu}(\text{C}-\text{H})$ ]; 1603(s) [ $\bar{\nu}(\text{COO}^-)_{\text{asim.}}$ ]; 1545(s) [ $\bar{\nu}(\text{C}=\text{N})$ ]; 1487(w), 1437(s) [ $\bar{\nu}(\text{C}=\text{C})$ ]; 1389(s), 1341(m), 1319(w) [ $\bar{\nu}(\text{COO}^-)_{\text{sim.}}$ ]; 1290(m), 1184(w), 1130(w), 1086(w), 1067(w), 1022(s) [ $\bar{\nu}(\text{C}-\text{O})$ ]; 908(w), 876(w), 812(m), 783(m), 735(m), 692(m) [ $\bar{\nu}(\text{C}-\text{Br})$ ]; 692(m), 629(m), 575(w), 469(w).

### 2.2.3. Dobivanje koordinacijskog polimera željeza(II) sa 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola, $[\text{Fe}(\text{6-Clnic})_2(4,4'\text{-bpy})]_n$ (2)

6-klornikotinska kiselina (0,0500 g; 0,3174 mmol) se otopi u destiliranoj vodi (5 mL) pomoću ultrazvučne kupelji (razbistri se dodatkom razrijeđenog amonijaka do pH = 7), 4,4'-bipiridin (0,0249 g; 0,1594 mmol) se otopi u etanolu (2 mL) i željezov(II) klorid tetrahidrat (0,0318 g; 0,2018 mmol) se otopi u destiliranoj vodi (2 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a potom se smjesa liganada kap po kap uz miješanje doda otopini metalne soli. Konačni pH otopine je 6,5. Dobivena bistra otopina žutonarančaste boje (koja s vremenom tamni) ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta (slika 24). Dobiveni spoj crvenosmeđe boje se odvoji vakuum filtracijom, ispire matičnicom te suši u eksikatoru. Nakon sušenja spoj se važe. Iskorištenje: 0,0331 g (31%);  $w_{\text{eksp.}}(\text{Fe}) = 10,22\%$ ;  $w_{\text{teor.}}(\text{Fe}) = 10,64\%$ ; IR vrpce ( $\bar{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3393(w), 3057(w) [ $\bar{\nu}(\text{C}-\text{H})$ ]; 1605(s) [ $\bar{\nu}(\text{COO}^-)_{\text{asim.}}$ ]; 1585(s) [ $\bar{\nu}(\text{C}=\text{N})$ ]; 1541(m), 1533(m) [ $\bar{\nu}(\text{C}=\text{C})$ ]; 1412(s), 1362(m) [ $\bar{\nu}(\text{COO}^-)_{\text{sim.}}$ ]; 1277(w), 1219(w), 1161(w), 1103(m), 1067(w), 1022(w) [ $\bar{\nu}(\text{C}-\text{O})$ ]; 851(w), 814(w), 779(m) [ $\bar{\nu}(\text{C}-\text{Cl})$ ]; 669(w), 633(w), 538(m), 519(m).



Slika 24. Reakcijske otopine željeza(II) s 2-bromnikotinskom, 5-bromnikotinskom, 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola.

### 2.3. Reakcije željeza(II) s 2-bromnikotinskom, 5-bromnikotinskom, 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u *N,N'*-dimetilformamidu (DMF)

#### 2.3.1. Reakcija željeza(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u DMF-u

2-bromnikotinska kiselina (0,0503 g; 0,2489 mmol), 4,4'-bipiridin (0,0193 g; 0,1236 mmol) i željezov(II) klorid tetrahidrat (0,0245 g; 0,1232 mmol) otope se u DMF-u (svaki spoj pojedinačno u 1 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a potom se smjesa liganada kap po kap uz miješanje doda otopini metalne soli. Dobivena blago zamućena otopina ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta. Produkt se odvoji vakuum filtracijom, ispire matičnicom te suši u eksikatoru iznad NaOH. Nakon sušenja produkt se važe (0,0096 g;  $w_{\text{eksp.}}(\text{Fe}) = 2,69\%$ ).

#### 2.3.2. Reakcija željeza(II) s 5-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u DMF-u

5-bromnikotinska kiselina (0,0501 g; 0,2480 mmol), 4,4'-bipiridin (0,0195 g; 0,1249 mmol) i željezov(II) klorid tetrahidrat (0,0243 g; 0,1226 mmol) otope se u DMF-u (svaki spoj pojedinačno u 1 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a potom se smjesa

liganada kap po kap uz miješanje doda otopini metalne soli. Dobivena blago zamućena otopina ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta. Produkt se odvoji vakuum filtracijom, ispire matičnicom te suši u eksikatoru iznad NaOH. Nakon sušenja produkt se važe (0,0069;  $w_{\text{eksp.}}(\text{Fe}) = 0,42\%$ ).

2.3.3. *Dobivanje koordinacijskog polimera željeza(II) s 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u DMF-u,  $\{[\text{Fe}(\text{6-Clnic})_2(4,4'\text{-bpy})] \cdot 2(4,4'\text{-bpy})\}_n$  (3)*

6-klornikotinska kiselina (0,0502 g; 0,3186 mmol), 4,4'-bipiridin (0,0249 g; 0,1594 mmol) i željezo(II) klorid tetrahidrat (0,0312 g; 0,1574 mmol) otope se u DMF-u (svaki spoj pojedinačno u 1 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a potom se smjesa liganada kap po kap uz miješanje doda otopini metalne soli. Dobivena blago zamućena otopina crvenosmeđe boje ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta. Dobiveni spoj crvenosmeđe boje se odvoji vakuum filtracijom, ispire matičnicom te suši u eksikatoru iznad NaOH. Nakon sušenja spoj se važe. Iskorištenje: 0,0159 g (12%);  $w_{\text{eksp.}}(\text{Fe}) = 5,85\%$ ;  $w_{\text{teor.}}(\text{Fe}) = 6,67\%$ ; IR vrpce ( $\bar{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3057(m) [ $\bar{\nu}(\text{C-H})$ ]; 1605(s) [ $\bar{\nu}(\text{COO}^-)_{\text{asim.}}$ ]; 1491(m) [ $\bar{\nu}(\text{C=N})$ ]; 1414(s) [ $\bar{\nu}(\text{COO}^-)_{\text{sim.}}$ ]; 1221(s), 1078(m), 1047(m), 1007(m) [ $\bar{\nu}(\text{C-O})$ ]; 856(w), 814(s), 773(w), 729 (w) [ $\bar{\nu}(\text{C-Cl})$ ]; 669(w), 633(s), 567(w), 500(m).

2.4. Reakcije željeza(II) s 2-bromnikotinskom, 5-bromnikotinskom, 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i etanola

2.4.1. *Dobivanje koordinacijskog polimera željeza(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i etanola,  $\{[\text{Fe}(\text{2-Brnic})(4,4'\text{-bpy})] \cdot 2(4,4'\text{-bpy})\}_n$  (4)*

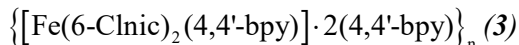
2-bromnikotinska kiselina (0,0502 g; 0,2484 mmol) i 4,4'-bipiridin (0,0193 g; 0,1236 mmol) otope se u DMF-u (svaki spoj pojedinačno u 2 ml), a željezov(II) klorid tetrahidrat (0,0242 g; 0,1221 mmol) otopi se u etanolu (1 ml). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a potom se smjesa liganada kap po kap uz miješanje doda otopini metalne soli. Dobivena blago zamućena otopina crvenosmeđe boje ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta. Dobiveni spoj crvenosmeđe boje se odvoji

vakuum filtracijom, ispire matičnicom te suši u eksikatoru. Nakon sušenja spoj se važe. Iskorištenje: 0,0227 g (30%);  $w_{\text{eksp.}}(\text{Fe}) = 5,01\%$ ;  $w_{\text{teor.}}(\text{Fe}) = 6,03\%$ ; IR vrpce ( $\bar{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3208(w), 3057(w) [ $\bar{\nu}(\text{C}-\text{H})$ ]; 1647(m), 1605(s) [ $\bar{\nu}(\text{COO}^-)_{\text{asim.}}$ ]; 1533(m) [ $\bar{\nu}(\text{C}=\text{N})$ ]; 1491(m), 1456(m) [ $\bar{\nu}(\text{C}=\text{C})$ ]; 1414(s), 1339(w) [ $\bar{\nu}(\text{COO}^-)_{\text{sim.}}$ ]; 1221(s), 1207(w), 1078(w), 1103(m), 1047(w), 1007(w) [ $\bar{\nu}(\text{C}-\text{O})$ ]; 856(w), 812(s), 773(m) [ $\bar{\nu}(\text{C}-\text{Br})$ ]; 669(m), 633(s), 565(m), 500(s).

#### 2.4.2. Reakcija željeza(II) s 5-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i etanola

5-bromnikotinska kiselina (0,0501 g; 0,2480 mmol) i 4,4'-bipiridin (0,0192 g; 0,1229 mmol) otope se u DMF-u (svaki spoj pojedinačno u 2 mL), a željezo(II) klorid tetrahidrat (0,0247 g; 0,1246 mmol) otopi se u etanolu (1 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a potom se smjesa liganada kap po kap uz miješanje doda otopini metalne soli. Dobivena blago zamućena otopina ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta. Produkt se odvoji vakuom filtracijom, ispire matičnicom te suše u eksikatoru iznad NaOH. Nakon sušenja produkt se važe (0,0260 g;  $w_{\text{eksp.}}(\text{Fe}) = 2,71\%$ ).

#### 2.4.3. Dobivanje koordinacijskog polimera željeza(II) s 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i etanola,



6-klornikotinska kiselina (0,05 g; 0,3174 mmol) i 4,4'-bipiridin (0,0247 g; 0,1582 mmol) otope se u DMF-u (svaki spoj pojedinačno u 2 mL), a željezo(II) klorid tetrahidrat (0,0313 g; 0,1579 mmol) otopi se u etanolu (1 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a potom se smjesa liganada kap po kap uz miješanje doda otopini metalne soli. Dobivena blago zamućena otopina crvenosmeđe boje ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta. Dobiveni spoj crvenosmeđe boje se odvoji vakuom filtracijom, ispire matičnicom te suši u eksikatoru iznad NaOH. Nakon sušenja spoj se važe. Iskorištenje: 0,0278 g (21%);  $w_{\text{eksp.}}(\text{Fe}) = 6,54\%$ ;  $w_{\text{teor.}}(\text{Fe}) = 6,67\%$ ; IR vrpce ( $\bar{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3057(m), 3009(w) [ $\bar{\nu}(\text{C}-\text{H})$ ]; 1651(m), 1605(s) [ $\bar{\nu}(\text{COO}^-)_{\text{asim.}}$ ]; 1557(m), 1553(m) [ $\bar{\nu}(\text{C}=\text{N})$ ]; 1519(w), 1491(m), 1456(m) [ $\bar{\nu}(\text{C}=\text{C})$ ]; 1414(s) [ $\bar{\nu}(\text{COO}^-)_{\text{sim.}}$ ]; 1221(s), 1107(w), 1078(m), 1047(m), 1007(w) [ $\bar{\nu}(\text{C}-\text{O})$ ]; 856(w), 812(s), 773(w), 729(w) [ $\bar{\nu}(\text{C}-\text{Cl})$ ]; 669(w), 633(s), 565(m), 500(s).

## 2.5. Reakcije željeza(II) s 2-bromnikotinskom, 5-bromnikotinskom, 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola ( $\text{pH}_{\text{konačni}} = 1$ )

### 2.5.1. Reakcija željeza(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola

2-bromnikotinska kiselina (0,0501 g; 0,2479 mmol) se otopi u destiliranoj vodi (5 mL) pomoću ultrazvučne kupelji (otopina se razbistri dodatkom razrijeđenog amonijaka kap po kap do  $\text{pH} = 7$ ), 4,4'-bipiridin (0,0194 g; 0,1242 mmol) se otopi u etanolu (2 mL), a željezov(II) klorid tetrahidrat (0,0247 g; 0,1246 mmol) se otopi u destiliranoj vodi (2 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a potom se smjesa liganada kap po kap uz miješanje doda otopini metalne soli. Konačni  $\text{pH}$  otopine namjesti se na 1 dodatkom razrijeđene HCl kap po kap. Dobivena bistra otopina ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta. Produkt se odvoji vakuum filtracijom, ispire matičnicom te suši u eksikatoru iznad NaOH. Nakon sušenja produkt se važe (0,0102 g).

### 2.5.2. Reakcija željeza(II) s 5-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola

5-bromnikotinska kiselina (0,0502 g; 0,2484 mmol) se otopi u destiliranoj vodi (5 mL) pomoću ultrazvučne kupelji (otopina se razbistri dodatkom razrijeđenog amonijaka kap po kap do  $\text{pH} = 7$ ), 4,4'-bipiridin (0,0193 g; 0,1236 mmol) se otopi u etanolu (2 mL), a željezov(II) klorid tetrahidrat (0,0247 g; 0,1246 mmol) se otopi u destiliranoj vodi (2 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a potom se smjesa liganada kap po kap uz miješanje doda otopini metalne soli. Konačni  $\text{pH}$  otopine namjesti se na 1 dodatkom razrijeđene HCl kap po kap. Dobivena bistra otopina ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta. Produkt se odvoji vakuum filtracijom, ispire matičnicom te suši u eksikatoru iznad NaOH. Nakon sušenja produkt se važe (0,0336 g;  $w_{\text{ksp.}}(\text{Fe}) = 3,45\%$ ).

### 2.5.3. *Reakcija željeza(II) s 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola*

6-klornikotinska kiselina (0,0502 g; 0,3186 mmol) se otopi u destiliranoj vodi (5 mL) pomoću ultrazvučne kupelji (otopina se razbistri dodatkom razrijeđenog amonijaka kap po kap do pH = 7), 4,4'-bipiridin (0,0249 g; 0,1594 mmol) se otopi u etanolu (2 mL), a željezov(II) klorid tetrahidrat (0,0315 g; 0,1589 mmol) se otopi u destiliranoj vodi (2 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a potom se smjesa liganada kap po kap uz miješanje doda otopini metalne soli. Konačni pH otopine namjesti se na 1 dodatkom razrijeđene HCl kap po kap. Dobivena bistra otopina ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta. Produkt se odvoji vakuum filtracijom, ispire matičnicom te suši u eksikatoru iznad NaOH. Nakon sušenja produkt se važe (0,0187 g).

### 2.6. Reakcije željeza(II) s 2-bromnikotinskom, 5-bromnikotinskom, 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i vode

#### 2.6.1. *Reakcija željeza(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i vode*

2-bromnikotinska kiselina (0,0503 g; 0,2489 mmol) i 4,4'-bipiridin (0,0195 g; 0,1249 mmol) otope se u DMF-u (svaki spoj pojedinačno u 5 mL), a željezov(II) klorid tetrahidrat (0,0246 g; 0,1241 mmol) otopi se u destiliranoj vodi (5 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a potom se smjesa liganada kap po kap uz miješanje doda otopini metalne soli. Dobivena bistra otopina ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta (slika 25). Produkt se odvoji vakuum filtracijom, ispire matičnicom te suši u eksikatoru iznad NaOH. Nakon sušenja produkt se važe (0,0227 g).

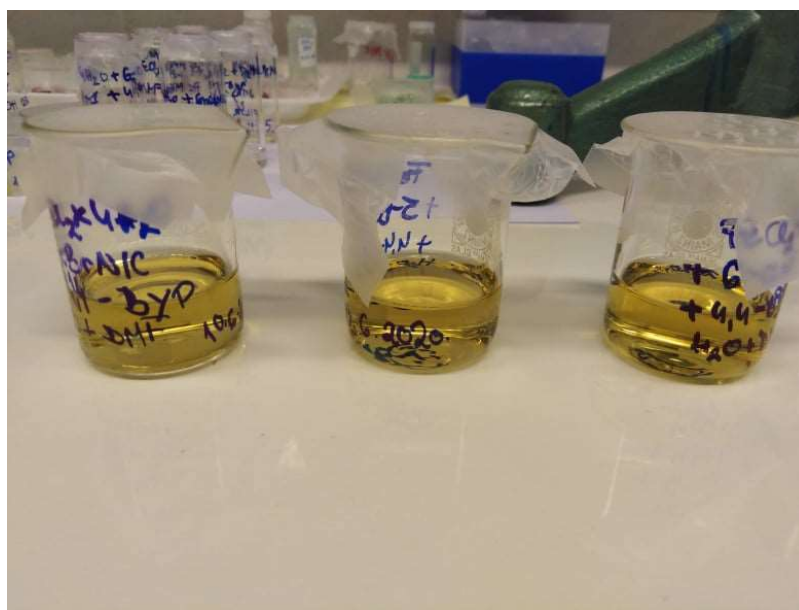
#### 2.6.2. *Reakcija željeza(II) s 5-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i vode*

5-bromnikotinska kiselina (0,0502 g; 0,2484 mmol) i 4,4'-bipiridin (0,0193 g; 0,1236 mmol) otope se u DMF-u (svaki spoj pojedinačno u 5 mL), a željezov(II) klorid tetrahidrat (0,0248 g; 0,1251 mmol) otopi se u destiliranoj vodi (5 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a potom se smjesa liganada kap po kap uz miješanje doda otopini metalne soli. Dobivena bistra otopina ostavi se da polako isparava na sobnoj

temperaturi do pojave produkta (slika 25). Produkt se odvoji vakuum filtracijom, ispire matičnicom te suši u eksikatoru iznad NaOH. Nakon sušenja produkt se važe (0,0025 g).

### 2.6.3. Reakcija željeza(II) s 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i vode

6-klornikotinska kiselina (0,0503 g; 0,3193 mmol) i 4,4'-bipiridin (0,0248 g; 0,1588 mmol) otope se u DMF-u (svaki spoj pojedinačno u 5 mL), a željezov(II) klorid tetrahidrat (0,0317 g; 0,16 mmol) otopi se u destiliranoj vodi (5 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a potom se smjesa liganada kap po kap uz miješanje doda otopini metalne soli. Dobivena bistra otopina ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta (slika 25). Produkt se odvoji vakuum filtracijom, ispire matičnicom te suši u eksikatoru iznad NaOH. Nakon sušenja produkt se važe (0,0118 g).



Slika 25. Reakcijske otopine željeza(II) s 2-bromnikotinskom, 5-bromnikotinskom, 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i vode.

## 2.7. Reakcije željeza(II) s 2-bromnikotinskom, 5-bromnikotinskom, 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i vode (1:2:2)

### 2.7.1. Dobivanje koordinacijskog polimera željeza(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i vode (1:2:2)

2-bromnikotinska kiselina (0,0504 g; 0,2494 mmol) i 4,4'-bipiridin (0,0385 g; 0,2465 mmol) otope se u DMF-u (svaki spoj pojedinačno u 5 mL), a željezo(II) klorid tetrahidrat (0,0245 g; 0,1236 mmol) otopi se u destiliranoj vodi (5 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a potom se smjesa liganada kap po kap uz miješanje doda otopini metalne soli. Dobivena bistra otopina ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta (slika 26). Produkt se odvoji vakuum filtracijom, ispire matičnicom te suši u eksikatoru iznad NaOH. Nakon sušenja produkt se važe (0,0227 g).

### 2.7.2. Reakcija željeza(II) s 5-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i vode (1:2:2)

5-bromnikotinska kiselina (0,0501 g; 0,2479 mmol) i 4,4'-bipiridin (0,0385 g; 0,2465 mmol) otope se u DMF-u (svaki spoj pojedinačno u 5 mL), a željezo(II) klorid tetrahidrat (0,0246 g; 0,1241 mmol) otopi se u destiliranoj vodi (5 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a potom se smjesa liganada kap po kap uz miješanje doda otopini metalne soli. Dobivena bistra otopina ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta (slika 26). Produkt se odvoji vakuum filtracijom, ispire matičnicom te suši u eksikatoru iznad NaOH. Nakon sušenja produkt se važe (0,0059 g).

### 2.7.3. Reakcija željeza(II) s 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i vode (1:2:2)

6-klornikotinska kiselina (0,05 g; 0,3174 mmol) i 4,4'-bipiridin (0,0497 g; 0,3182 mmol) otope se u DMF-u (svaki spoj pojedinačno u 5 mL), a željezo(II) klorid tetrahidrat (0,0317 g; 0,16 mmol) otopi se u destiliranoj vodi (5 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a potom se smjesa liganada kap po kap uz miješanje doda otopini metalne soli. Dobivena bistra otopina ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta (slika 26). Produkt se odvoji vakuum filtracijom, ispire matičnicom te suši u eksikatoru iznad NaOH. Nakon sušenja produkt se važe (0,0150 g).





Slika 26. Reakcijske otopine željeza(II) s 2-bromnikotinskom, 5-bromnikotinskom, 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i vode (1:2:2).

## 2.8. Reakcije željeza(II) s 2-bromnikotinskom, 5-bromnikotinskom, 6-klornikotinskom kiselinom i 1,2-bispiridiletanom (1,2-bpe) u smjesi DMF-a i vode

### 2.8.1. Reakcija željeza(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom i 1,2-bpe u smjesi DMF-a i vode

2-bromnikotinska kiselina (0,0501 g; 0,2479 mmol) i 1,2-bispiridiletan (0,0227 g; 0,1232 mmol) otope se u DMF-u (svaki spoj pojedinačno u 5 mL), a željezov(II) klorid tetrahidrat (0,0245 g; 0,1226 mmol) otopi se u destiliranoj vodi (5 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a potom se smjesa liganada kap po kap uz miješanje doda otopini metalne soli. Dobivena bistra otopina ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta. Produkt se odvoji vakuum filtracijom, ispire matičnicom te suši u eksikatoru iznad NaOH.

2.8.2. *Reakcija željeza(II) s 5-bromnikotinskom kiselinom i 1,2-bpe u smjesi DMF-a i vode*

5-bromnikotinska kiselina (0,0501 g; 0,2479 mmol) i 1,2-bpe (0,0228 g; 0,1238 mmol) otope se u DMF-u (svaki spoj pojedinačno u 5 mL), a željezov(II) klorid tetrahidrat (0,0247 g; 0,1246 mmol) otopi se u destiliranoj vodi (5 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a potom se smjesa liganada kap po kap uz miješanje doda otopini metalne soli. Dobivena bistra otopina ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta. Produkt se odvoji vakuum filtracijom, ispire matičnicom te suši u eksikatoru iznad NaOH. Nakon sušenja produkt se važe (0,0227 g).

2.8.3. *Reakcija željeza(II) s 6-klornikotinskom kiselinom i 1,2-bpe u smjesi DMF-a i vode*

6-klornikotinska kiselina (0,0501 g; 0,318 mmol) i 1,2-bpe (0,0292 g; 0,1585 mmol) otope se u DMF-u (svaki spoj pojedinačno u 5 mL), a željezov(II) klorid tetrahidrat (0,0315 g; 0,1589 mmol) otopi se u destiliranoj vodi (5 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a potom se smjesa liganada kap po kap uz miješanje doda otopini metalne soli. Dobivena bistra otopina ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta. Produkt se odvoji vakuum filtracijom, ispire matičnicom te suši u eksikatoru iznad NaOH.

2.9. Reakcije željeza(II) s 2-bromnikotinskom, 5-bromnikotinskom, 6-klornikotinskom kiselinom i 1,2-bispiridiletanom (1,2-bpe) u smjesi DMF-a i vode (1:2:2)

2.9.1. *Reakcija željeza(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom i 1,2-bpe u smjesi DMF-a i vode*

2-bromnikotinska kiselina (0,0503 g; 0,2489 mmol) i 1,2-bpe (0,0457 g; 0,248 mmol) otope se u DMF-u (svaki spoj pojedinačno u 5 mL), a željezov(II) klorid tetrahidrat (0,0248 g; 0,1251 mmol) otopi se u destiliranoj vodi (5 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a potom se smjesa liganada kap po kap uz miješanje doda otopini metalne soli. Dobivena bistra otopina ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta. Produkt se odvoji vakuum filtracijom, ispire matičnicom te suši u eksikatoru iznad NaOH.

2.9.2. *Reakcija željeza(II) s 5-bromnikotinskom kiselinom i 1,2-bpe u smjesi DMF-a i vode*

5-bromnikotinska kiselina (0,0501 g; 0,2479 mmol) i 1,2-bpe (0,0458 g; 0,2486 mmol) otope se u DMF-u (svaki spoj pojedinačno u 5 mL), a željezov(II) klorid tetrahidrat (0,0245 g; 0,1236 mmol) otopi se u destiliranoj vodi (5 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a potom se smjesa liganada kap po kap uz miješanje doda otopini metalne soli. Dobivena bistra otopina ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta. Produkt se odvoji vakuum filtracijom, ispire matičnicom te suši u eksikatoru iznad NaOH. Nakon sušenja produkt se važe (0,0207 g).

2.9.3. *Reakcija željeza(II) s 6-klornikotinskom kiselinom i 1,2-bpe u smjesi DMF-a i vode*

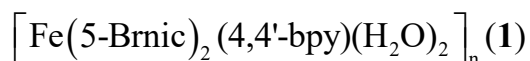
6-klornikotinska kiselina (0,05 g; 0,3174 mmol) i 1,2-bpe (0,0587 g; 0,3186 mmol) otope se u DMF-u (svaki spoj pojedinačno u 5 mL), a željezov(II) klorid tetrahidrat (0,0317 g; 0,16 mmol) otopi se u destiliranoj vodi (5 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a potom se smjesa liganada kap po kap uz miješanje doda otopini metalne soli. Dobivena bistra otopina ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta. Produkt se odvoji vakuum filtracijom, ispire matičnicom te suši u eksikatoru iznad NaOH. Nakon sušenja produkt se važe (0,0256 g).

### 3. REZULTATI I RASPRAVA

Istražene su reakcije željeza(II) s 2-bromnikotinskom, 5-bromnikotinskom ili 6-klornikotinskom kiselinom u prisustvu 4,4'-bipiridina ili 1,2-bispiridiletana u različitim otapalima (ukupno dvadeset četiri reakcije). Zbog tehničkih i vremenskih ograničenja određen je maseni udio željeza(III) UV/Vis spektrofotometrijski u 13 pripremljenih spojeva.

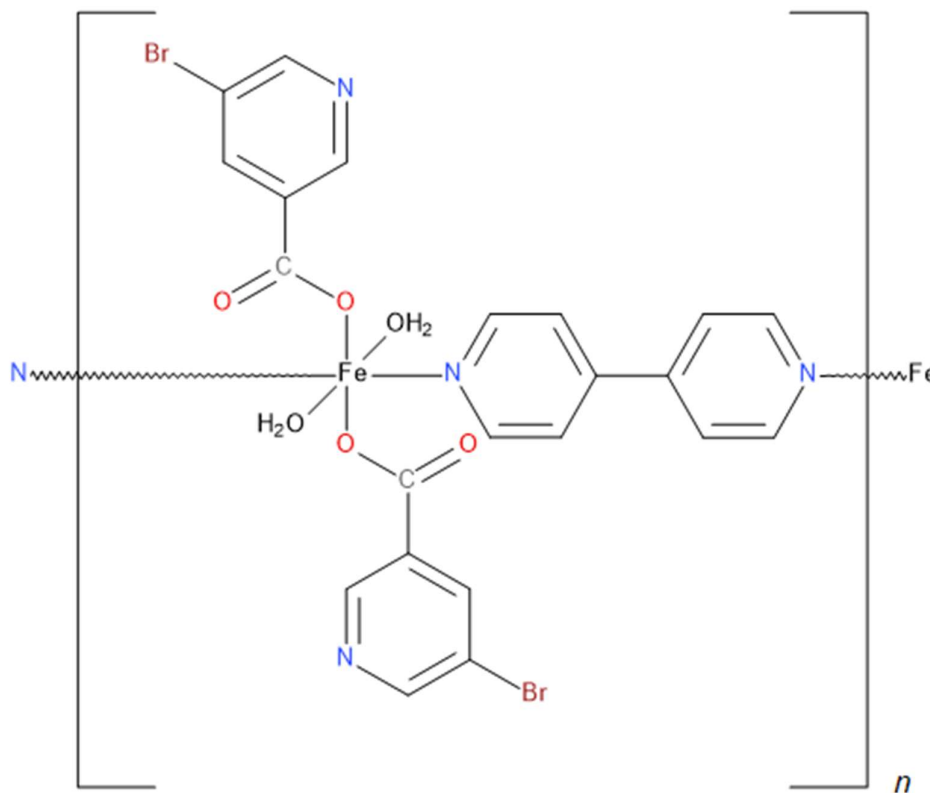
Reakcijom željeza(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola ne nastaje koordinacijski polimer budući da je udio željeza u produktu izrazito nizak (istaloženi ligand/smjesa liganada). Reakcija željeza(II) s 5-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u DMF-u također daje produkt sa zanemarivim udjelom željeza, a produkti reakcija željeza(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom odnosno 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola u kiselim uvjetima (pH=1) (bijeli igličasti kristali) ne sadrže željezo niti u tragovima. Reakcijom željeza(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u DMF-u, te reakcijom željeza(II) s 5-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i etanola i željeza(II) s 5-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola (konačni pH=1) nastaju produkti čiji udio željeza najviše odgovara udjelu Fe u hrđi, odnosno  $Fe_2O_3$  ( $w_{\text{eksp.}}(\text{Fe, produkt}) \cong w_{\text{teor.}}(\text{Fe, } Fe_2O_3) = 3,5\%$ ). Navedeni reakcijski uvjeti dovode do oksidacije željeza(II) u željezo(III) pri čemu izostaje formiranje koordinacijskih polimera.

### 3.1. Priprava i karakterizacija koordinacijskog polimera



Reakcijom željeza(II) s 5-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola pri pH = 3 dolazi do formiranja koordinacijskog polimera molekulske formule  $\left[ \text{Fe}(\text{5-Brnic})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2 \right]_n$  ( $\mathbf{1}$ ) ( $w_{\text{teor.}} = 5,97\%$ ;  $w_{\text{eksp.}} = 8,59\%$ ).

Temeljem IR vrpca, TGA i DSC krivulja pretpostavljena je molekulska struktura spoja (slika 27).



Slika 27. Pretpostavljena molekulska struktura  $\left[ \text{Fe}(\text{5-Brnic})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2 \right]_n$  ( $\mathbf{1}$ ).

Željezov(II) ion je oktaedarski koordiniran s dva *O*-monodentatno vezana 5-bromnikotinatna liganda, dvije molekule 4,4'-bipiridina te dvije koordinirane molekule vode. Molekule 4,4'-bipiridina premošćuju željezove(II) ione pri čemu nastaje jednodimenzijski polimerni lanac. Temeljem IR spektra spoja može se pretpostaviti način vezanja 5-bromnikotinatnog liganda na željezov(II) ion. IR vrpce pri  $1603 \text{ cm}^{-1}$  i  $1389 \text{ cm}^{-1}$  odgovaraju antisimetričnom i simetričnom istežanju karboksilata (tablica 5).

Njihova razlika iznosi  $214 \text{ cm}^{-1}$  što ukazuje na monodentano vezanje karboksilata [13, 14]. IR vrpca pri  $1545 \text{ cm}^{-1}$  odgovara istezanju C=N veza unutar piridinskih prstenova u spoju **1**, dok istom istezanju u nekoordiniranom 4,4'-bipiridinu odgovara vrpca pri  $1597 \text{ cm}^{-1}$ . Pomak te vrpce prema nižim valnim brojevima u spoju **1** ukazuje na vezanje 4,4'-bipiridina na ion željeza(II) preko atoma dušika.

Tablica 5. Odabrane IR vrpce u  $[\text{Fe}(5\text{-Brnic})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (**1**).

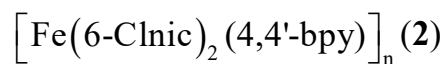
$\bar{\nu}(\text{C}=\text{N})/\text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}(\text{COO}^-_{\text{asim.}})/\text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}(\text{COO}^-_{\text{sim.}})/\text{cm}^{-1}$	$\Delta(\text{COO}^-_{\text{asim.}} - \text{COO}^-_{\text{sim.}})/\text{cm}^{-1}$
1545	1603	1389	214

Polimer  $[\text{Fe}(5\text{-Brnic})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  se raspada u tri koraka (tablica 6). U prvom koraku, koji se odvija u temperaturnom intervalu  $193\text{-}269^\circ\text{C}$ , spoj gubi dvije koordinirane molekule vode (teoretski gubitak mase  $5,54\%$ ; eksperimentalni gubitak mase  $6,14\%$ ) čemu odgovara endotermni pik na DSC krivulji pri  $191^\circ\text{C}$ . Temperaturni interval  $269\text{-}392^\circ\text{C}$  odgovara drugom koraku u raspadu spoja u kojem se izdvajaju dvije molekule  $\text{CO}_2$  (teoretski gubitak mase  $13,54\%$ ; eksperimentalni gubitak mase  $13,56\%$ ) Ovom koraku odgovara endotermni pik na DSC krivulji pri  $269^\circ\text{C}$ . U zadnjem koraku unutar temperaturnog intervala  $392\text{-}600^\circ\text{C}$  iz spoja se izdvaja jedna molekula 5-brompiridina (teoretski gubitak mase  $24\%$ ; eksperimentalni gubitak mase  $28,47\%$ ) čemu odgovara egzotermni pik na DSC krivulji pri  $395^\circ\text{C}$ .

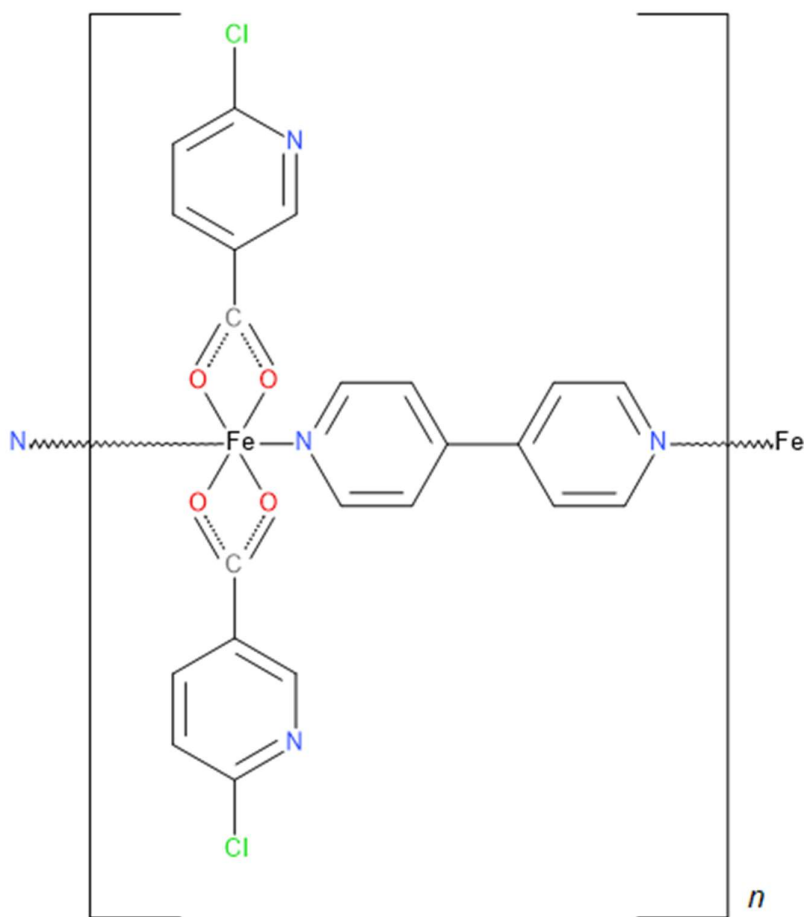
Tablica 6. TGA i DSC rezultati za  $[\text{Fe}(5\text{-Brnic})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (**1**).

Temperaturni interval/ $^\circ\text{C}$	Gubitak mase/ % (teor./eksp.)	Koraci raspada spoja	Pik na DSC krivulji/ $^\circ\text{C}$
1. $193\text{-}269$	1. $5,54/6,14$	1. dvije koordinirane molekule vode	1. $191$ - endotermni
2. $269\text{-}392$	2. $13,54/13,56$	2. dvije molekule ugljikova(IV) oksida	2. $269$ - endotermni
3. $392\text{-}600$	3. $24/28,47$	3. jedna molekula 5-brompiridina	3. $395$ - egzotermni

### 3.2. Priprava i karakterizacija koordinacijskog polimera



Reakcijom željeza(II) s 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola pri konačnom pH = 6,5 kristalizira koordinacijski polimer pretpostavljene molekulske formule  $\left[ \text{Fe}(\text{6-Clnic})_2(4,4'\text{-bpy}) \right]_n$  ( $w_{\text{eksp.}}(\text{Fe}) = 10,22\%$ ;  $w_{\text{teor.}}(\text{Fe}) = 10,64\%$ ). Temeljem IR vrpci, TGA i DSC krivulja pretpostavljena je molekulska struktura spoja (slika 28).



Slika 28. Pretpostavljena molekulska struktura  $\left[ \text{Fe}(\text{6-Clnic})_2(4,4'\text{-bpy}) \right]_n$  (2).

Željezo(II) ion je oktaedarski koordiniran s dva *O,O'*-bidentatno vezana 6-klornikotinatna liganda i s dvije molekule 4,4'-bipiridina. Molekule 4,4'-bipiridina premošćuju željezove(II) ione pri čemu nastaje jednodimenzijski polimerni lanac.

IR vrpce pri  $1605\text{ cm}^{-1}$  i  $1412\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju antisimetričnom i simetričnom istežanju karboksilata (tablica 7). Njihova razlika iznosi  $193\text{ cm}^{-1}$  što ukazuje na bidentatno vezanje karboksilata [13,14]. Istežanju C=N veza unutar piridinskih prstenova u spoju **2** odgovara IR vrpca pri  $1585\text{ cm}^{-1}$ , a koja se nalazi pri manjem valnom broju od vrpce za isto istežanje u nekoordiniranom 4,4'-bipiridinu ( $\bar{\nu}(\text{C}=\text{N}) = 1597\text{ cm}^{-1}$ ). To ukazuje na vezanje 4,4'-bipiridina na željezov(II) ion preko atoma dušika.

Tablica 7. Odabrane IR vrpce u  $[\text{Fe}(\text{6-Clnic})_2(4,4'\text{-bpy})]_n$  (**2**)

$\bar{\nu}(\text{C}=\text{N})/\text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}(\text{COO}^-_{\text{asim.}})/\text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}(\text{COO}^-_{\text{sim.}})/\text{cm}^{-1}$	$\Delta(\text{COO}^-_{\text{asim.}} - \text{COO}^-_{\text{sim.}})/\text{cm}^{-1}$
1585	1605	1412	193

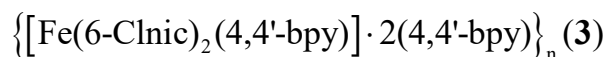
Spoj  $[\text{Fe}(\text{6-Clnic})_2(4,4'\text{-bpy})]_n$  se raspada u četiri koraka (tablica 8.). U prvom koraku unutar temperaturnog intervala  $176\text{-}254\text{ }^\circ\text{C}$  gubitak mase odgovara dvjema molekulama HCl (teoretski gubitak mase 13,89%; eksperimentalni gubitak mase 14,26%). U drugom koraku izlaze dvije molekule  $\text{CO}_2$  unutar temperaturnog intervala  $254\text{-}362\text{ }^\circ\text{C}$  (teoretski gubitak mase 16,76%; eksperimentalni gubitak mase 11,44%). Daljnjim zagrijavanjem, u temperaturnom intervalu  $362\text{-}456\text{ }^\circ\text{C}$  izlaze dvije molekule piridina (teoretski gubitak mase 30,18%; eksperimentalni gubitak mase 32,17%), a u posljednjem koraku izlazi pola molekule piridina u temperaturnom intervalu  $456\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$  (teoretski gubitak mase 7,53%; eksperimentalni gubitak mase 8,92%) i odgovara mu endotermni pik pri  $452\text{ }^\circ\text{C}$  na DSC krivulji.

Tablica 8. TGA i DSC rezultati za  $[\text{Fe}(\text{6-Clnic})_2(4,4'\text{-bpy})]_n$  (**2**)

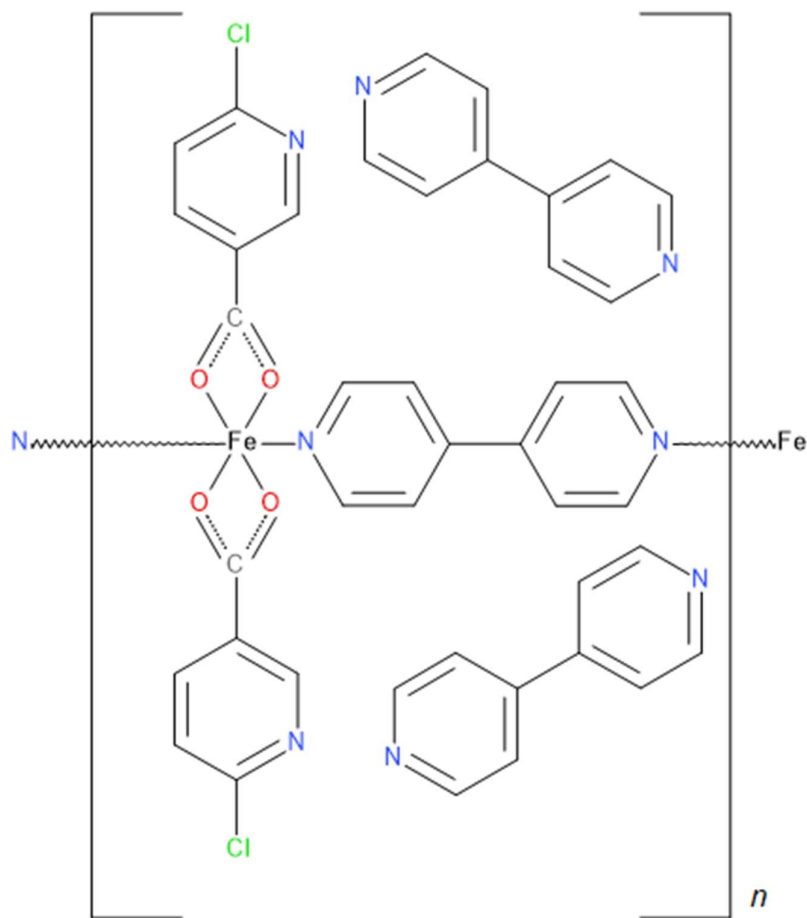
Temperaturni interval/ $^\circ\text{C}$	Gubitak mase/ % (teor./eksp.)	Koraci raspada spoja	Pik na DSC krivulji/ $^\circ\text{C}$
1. 176-254	1. 13,89/14,26	1. dvije molekule klorovodika	
2. 254-362	2. 16,76/11,44	2. dvije molekule dušikova(IV) oksida	
3. 362-456	3. 30,18/32,71	3. dvije molekule piridina	
4. 456-600	4. 7,53/8,92	4. pola molekule piridina	1. 452 - endotermni



### 3.3. Priprava i karakterizacija koordinacijskog polimera



Reakcijom željeza(II) s 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u čistom DMF-u ili u smjesi DMF-a i etanola nastaje isti koordinacijski polimer pretpostavljene molekulske formule  $\{[\text{Fe}(\text{6-Clnic})_2(4,4'\text{-bpy})] \cdot 2(4,4'\text{-bpy})\}_n$  (3) ( $w_{\text{eksp.}}(\text{Fe}) = 6,54\%$ ;  $w_{\text{teor.}}(\text{Fe}) = 6,67\%$ ). Ovaj spoj se priprema tako da se ligandi otope u DMF-u, a željezo(II) može se otopiti u različitim otapalima, ili u DMF-u ili u etanolu. Temeljem IR vrpci, TGA i DSC krivulja pretpostavlja se molekulska struktura spoja (slika 29).



Slika 29. Pretpostavljena molekulska struktura  $\{[\text{Fe}(\text{6-Clnic})_2(4,4'\text{-bpy})] \cdot 2(4,4'\text{-bpy})\}_n$  (3)

Željezo(II) je oktaedarski koordinirano s dva *O,O'*-bidentatno vezana 6-klornikotinatna liganda i dvije molekule 4,4'-bipiridina. Molekule 4,4'-bipiridina premošćuju željezove(II) ione pri čemu nastaje jednodimenzijski polimerni lanac. Pretpostavlja se da

su dviju kokristalizacijske molekule 4,4'-bipiridina po ponavljajućoj polimernoj jedinici u strukturi vezane samo slabim interakcijama. IR vrpce pri 1605 cm<sup>-1</sup> i 1414 cm<sup>-1</sup> odgovaraju antisimetričnom i simetričnom istežanju karboksilata (tablica 9). Njihova razlika iznosi 191 cm<sup>-1</sup>, a što ukazuje na bidentatno vezanje karboksilata [13,14]. IR vrpca pri 1557 cm<sup>-1</sup> odgovara istežanju C=N veza unutar piridinskih prstena u spoju **3**, a vrpca za isto istežanje u nekoordiniranom 4,4'-bipiridinu se nalazi pri 1597 cm<sup>-1</sup>. Pomak te vrpce prema nižim valnim brojevima u spoju **3** ukazuje na vezanje 4,4'-bipiridina na željezov(II) ion preko atoma dušika.

Tablica 9. Odabrane IR vrpce za  $\{[\text{Fe}(\text{6-Clnic})_2(4,4'\text{-bpy})] \cdot 2(4,4'\text{-bpy})\}_n$  (**3**)

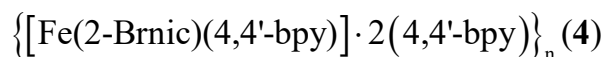
$\bar{\nu}(\text{C}=\text{N})/\text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}(\text{COO}^-_{\text{asim.}})/\text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}(\text{COO}^-_{\text{sim.}})/\text{cm}^{-1}$	$\Delta(\text{COO}^-_{\text{asim.}} - \text{COO}^-_{\text{sim.}})/\text{cm}^{-1}$
1557	1605	1414	191

Polimer  $\{[\text{Fe}(\text{6-Clnic})_2(4,4'\text{-bpy})] \cdot 2(4,4'\text{-bpy})\}_n$  raspada se u dva koraka (tablica 10). U prvom koraku gube se dvije molekule klorovodične kiseline i dvije molekule 4,4'-bipiridina u temperaturnom intervalu 448-553 °C (teoretski gubitak mase 46,01%; eksperimentalni gubitak mase 47,86%), a čemu odgovara endotermni pik pri 467 °C na DSC krivulji. Drugi gubitak mase u temperaturnom intervalu 553-600 °C odgovara dvjema molekulama nikotinske kiseline (teoretski gubitak mase 29,16%; eksperimentalni gubitak mase 23,04%), uz endotermni pik na DSC krivulji pri 575 °C.

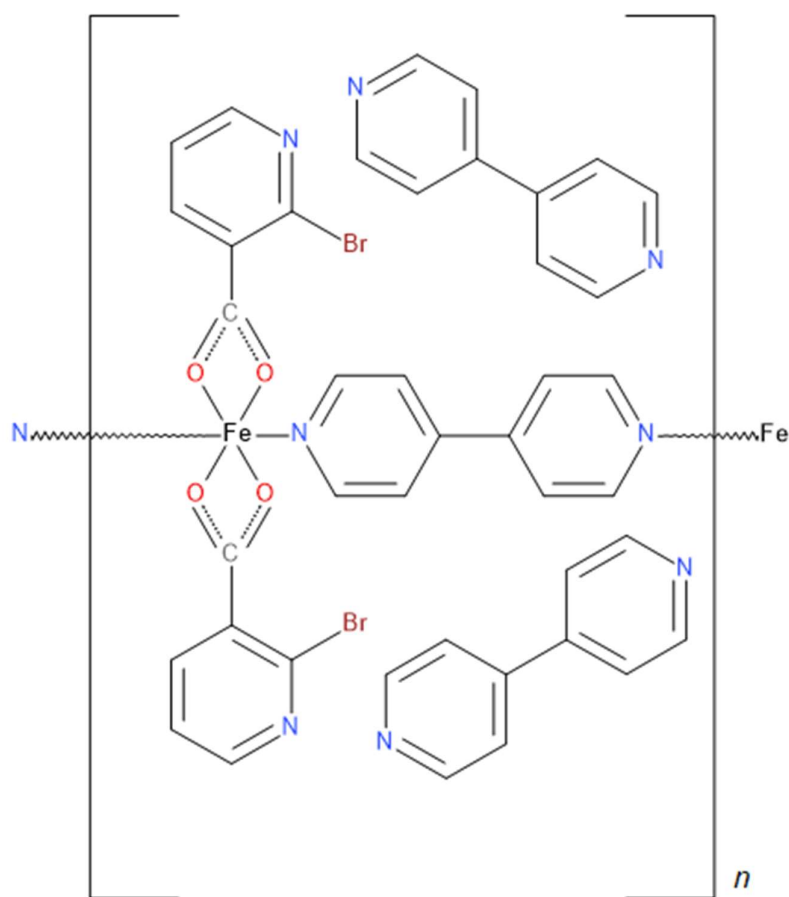
Tablica 10. TGA i DSC rezultati za  $\{[\text{Fe}(\text{6-Clnic})_2(4,4'\text{-bpy})] \cdot 2(4,4'\text{-bpy})\}_n$  (**3**)

Temperaturni interval/°C	Gubitak mase/ % (teor./eksp.)	Koraci raspada spoja	Pik na DSC krivulji/°C
1. 448-553	1. 46,01/47,86	1. dvije molekule klorovodika i dvije molekule 4,4'-bipiridina	1. 467 - endotermni
2. 553-600	2. 29,16/23,04	2. dvije molekule nikotinske kiseline	2. 575 - endotermni

### 3.4. Priprava i karakterizacija koordinacijskog polimera



Reakcijom željeza(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i etanola kao produkt nastaje koordinacijski polimer pretpostavljene molekulske formule  $\{[\text{Fe}(2\text{-Brnic})(4,4'\text{-bpy})] \cdot 2(4,4'\text{-bpy})\}_n$  ( $w_{\text{eksp.}}(\text{Fe}) = 6,03\%$ ;  $w_{\text{teor.}}(\text{Fe}) = 5,01\%$ ). Temeljem IR vrpci, TGA i DSC krivulja pretpostavlja se molekulska struktura spoja (slika 30.).



Slika 30. Pretpostavljena molekulska struktura  $\{[\text{Fe}(2\text{-Brnic})(4,4'\text{-bpy})] \cdot 2(4,4'\text{-bpy})\}_n$  (4)

Željezo(II) je i u ovom koordinacijskom polimeru oktaedarski koordinirano s dva *O,O'*-bidentatno vezana 6-klornikotinatna liganda i dvije molekule 4,4'-bipiridina. Molekule 4,4'-bipiridina premošćuju željezove(II) ione pri čemu nastaje jednodimenzijski

polimerni lanac. Pretpostavlja se da su dviju kokristalizacijske molekule 4,4'-bipiridina po ponavljajućoj polimernoj jedinici u strukturi vezane samo slabim interakcijama. IR vrpce pri  $1605\text{ cm}^{-1}$  i  $1414\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju antisimetričnom i simetričnom istezanju karboksilata (tablica 11) Njihova razlika iznosi  $191\text{ cm}^{-1}$  što ukazuje na bidentatno vezanje karboksilata [13,14]. Istezanju C=N veze unutar piridinskih prstenova u spoju 4 odgovara IR vrpca pri  $1533\text{ cm}^{-1}$ , a vrpca pri  $1597\text{ cm}^{-1}$  odgovara tom istom istezanju u nekoordiniranom 4,4'-bipiridinu. Pomak te vrpce prema nižim valnim brojevima u spoju 4 ukazuje na vezanje 4,4'-bipiridina na željezov(II) ion preko atoma dušika.

Tablica 11. Odabrane IR vrpce za  $\{[\text{Fe}(2\text{-Brnic})(4,4'\text{-bpy})] \cdot 2(4,4'\text{-bpy})\}_n$  (4)

$\bar{\nu}(\text{C}=\text{N})/\text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}(\text{COO}^-_{\text{asim.}})/\text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}(\text{COO}^-_{\text{sim.}})/\text{cm}^{-1}$	$\Delta(\text{COO}^-_{\text{asim.}} - \text{COO}^-_{\text{sim.}})/\text{cm}^{-1}$
1533	1605	1414	191

Polimer  $\{[\text{Fe}(2\text{-Brnic})(4,4'\text{-bpy})] \cdot 2(4,4'\text{-bpy})\}_n$  raspada se u dva stupnja (tablica 12).

Prvi gubitak mase odgovara izlasku jedne molekule bromovodika i jedne molekule 4,4'-bipiridina u temperaturnom intervalu  $441\text{-}542\text{ }^\circ\text{C}$  (teoretski gubitak mase  $44,52\%$ ; eksperimentalni gubitak mase  $44,39\%$ ), uz endotermni pik pri  $463\text{ }^\circ\text{C}$  na DSC krivulji. U drugom koraku izlazi jedna molekula nikotinske kiseline i jedna molekula 2-bromnikotinske kiseline (teoretski gubitak mase  $34,88\%$ ; eksperimentalni gubitak mase  $29,5\%$ ) u temperaturnom intervalu  $542\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$ , uz endotermni pik pri  $560\text{ }^\circ\text{C}$  na DSC krivulji.

Tablica 12. TGA i DSC rezultati za  $\{[\text{Fe}(2\text{-Brnic})(4,4'\text{-bpy})] \cdot 2(4,4'\text{-bpy})\}_n$  (4)

Temperaturni interval/ $^\circ\text{C}$	Gubitak mase/ % (teor./eksp.)	Koraci raspada spoja	Pik na DSC krivulji/ $^\circ\text{C}$
1. 441-542	1. 42,45/44,39	1. jedna molekula bromovodika i 4,4'-bipiridina	1. 463 - endotermni
2. 542-600	2. 34,88/29,5	2. jedna molekula nikotinske kiseline i jedna molekula 2-bromnikotinske kiseline	2. 560 - endotermni

#### 4. ZAKLJUČAK

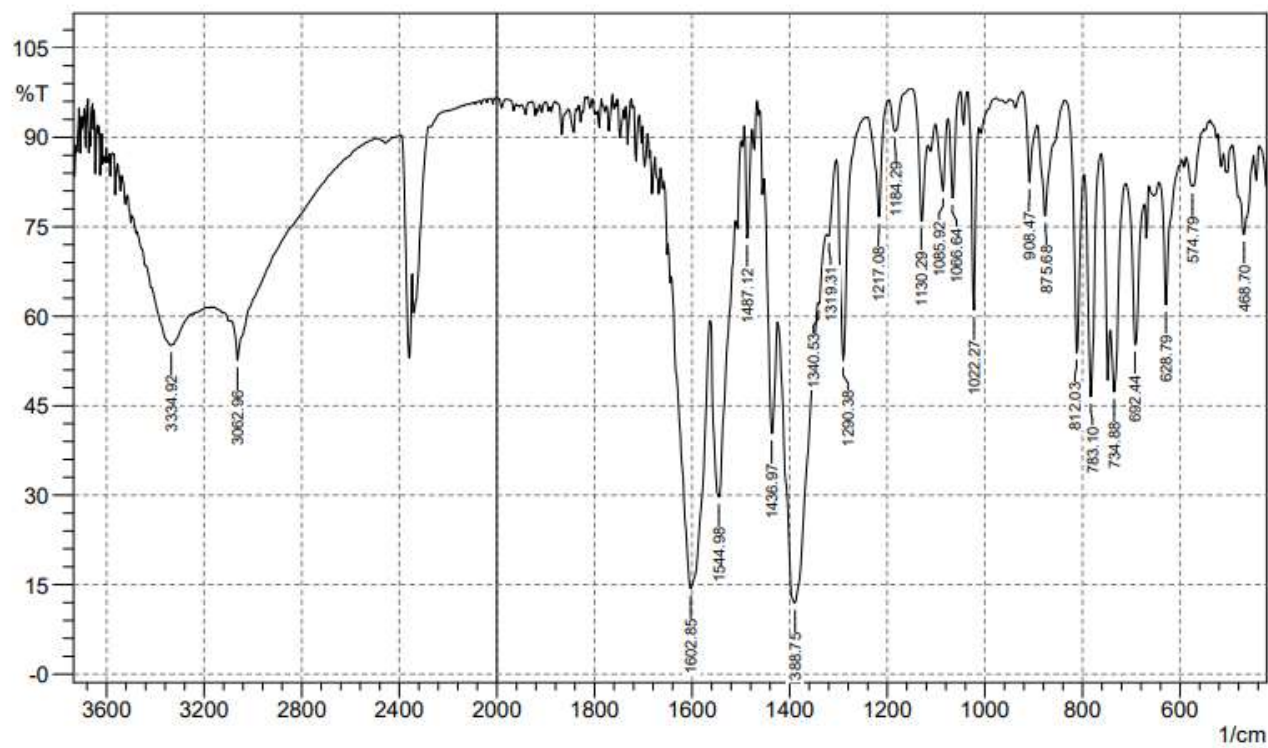
Uvjeti sinteze uvelike određuju strukturu dobivenih produkata. Različite smjese otapala koje se koriste u sintezi i kristalizaciji utječu na tip nastalih koordinacijskih polimera. Polimer  $[\text{Fe}(\text{5-Brnic})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  jedini u strukturi ima koordinirano vezane molekule vode i monodentatno vezan karboksilatni ligand, a pripremljen je u smjesi vode i etanola pri  $\text{pH} = 3$ . Polimer  $[\text{Fe}(\text{6-Clnic})_2(4,4'\text{-bpy})]_n$  također kristalizira iz smjese otapala (etanola i vode) uz veći  $\text{pH}$  otopine ( $\text{pH} = 6,5$ ). Ovaj spoj za razliku od  $[\text{Fe}(\text{5-Brnic})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  ima dva bidentatno vezana liganda 6-klornikotinata. Može se zaključiti da različiti načini vezanja liganda za metal ovise o prirodi samog liganda. Polimer  $\{[\text{Fe}(\text{6-Clnic})_2(4,4'\text{-bpy})] \cdot 2(4,4'\text{-bpy})\}_n$  može se dobiti na dva načina, otapanjem liganada u DMF-u, a metalne soli u DMF-u ili u etanolu. Polimeri  $\{[\text{Fe}(\text{6-Clnic})_2(4,4'\text{-bpy})] \cdot 2(4,4'\text{-bpy})\}_n$  i  $\{[\text{Fe}(\text{2-Brnic})(4,4'\text{-bpy})] \cdot 2(4,4'\text{-bpy})\}_n$  u molekularnoj strukturi imaju dvije kokristalne molekule 4,4'-bipiridina, a 6-klornikotinatni odnosno 2-bromnikotinatni ligandi se na željezo(II) ion vežu bidentatno. Polimer  $\{[\text{Fe}(\text{2-Brnic})(4,4'\text{-bpy})] \cdot 2(4,4'\text{-bpy})\}_n$  jedini je od dobivenih spojeva s 2-bromnikotinatnim ligandom, a dobiva se otapanjem metalne soli i liganada u čistom DMF-u. Svi spojevi koji su dobiveni koristeći DMF kao otapalo imaju u strukturi kokristalizacijske molekule 4,4'-bipiridina. Polimer  $[\text{Fe}(\text{5-Brnic})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  jedini je uspješno pripremljeni spoj koji sadrži 5-bromnikotinatni ligand i za razliku od  $\{[\text{Fe}(\text{2-Brnic})(4,4'\text{-bpy})] \cdot 2(4,4'\text{-bpy})\}_n$  dobiva se otapanjem reaktanata u vodi i etanolu: 4,4'-bipiridin se otapa u etanolu, a 2-bromnikotinska kiselina i metalna sol u vodi. Za određivanje kristalnih struktura sintetiziranih koordinacijskih polimera koristi se rentgenska strukturalna analiza na monokristalnom uzorku. Za primjenu ove metode potrebno je pripremiti dovoljno dobar monokristal željenih spojeva, a na čemu se i dalje radi.

## 5. LITERATURA

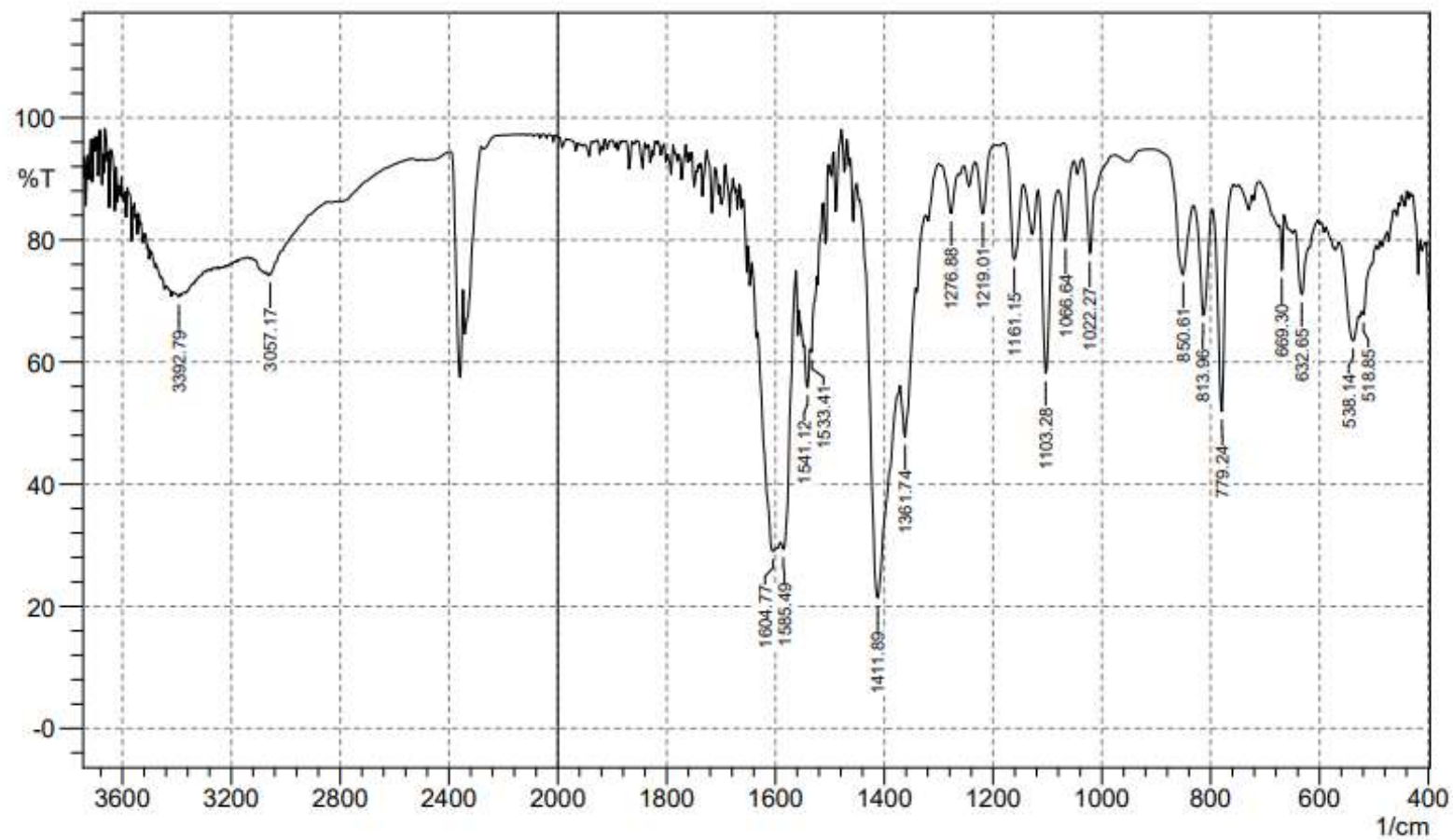
- [1] J.-Z. Gua, J. Wua, A. M. Kirillov, D-Y. Lv, Y. Tang, J.-C. Wu., *J. Solid State Chem.* **2014**, *213*, 256-267.
- [2] J. Chen, P.-W. Liu, C.-P. Li., *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *36*, 105-108.
- [3] A. J. Calahorro, M. E. Lopez-Viseras, A. Salinas-Castillo, D. Fairen-Jimenez, E. Colacio, J. Canod, A. Rodriguez-Dieguez, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 6390-6393.
- [4] Q. Li, C. Tian, H. Zhang, J. Qianab, S. Du, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 9208-9215.
- [5] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, **1972**.
- [6] C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson Education Limited, Essex, **2005**.
- [7] S. W. Ng, *Acta Cryst.* **2008**, *E64*, m728-m734.
- [8] Y. Liang, W. Li, B.-J. Guo, *Acta Cryst.* **2005**, *E61*, m1782-m1784.
- [9] W. Chen, *J. Chem. Res.* **2010**, 726-728.
- [10] R. Liyanage, Q. Yang, M. Fang, D. Li, J. Y. Lu, *Inorg. Chem. Commun.* **2018**, *92*, 121-124.
- [11] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New Jersey, **2009**.
- [12] P. Gabbott, *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Blackwell Publishing, Oxford, **2008**.
- [13] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New Jersey, **2009**.
- [14] G. B. Deacon, R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 227-250.

## 6. PRILOZI

### 6.1. IR spektri

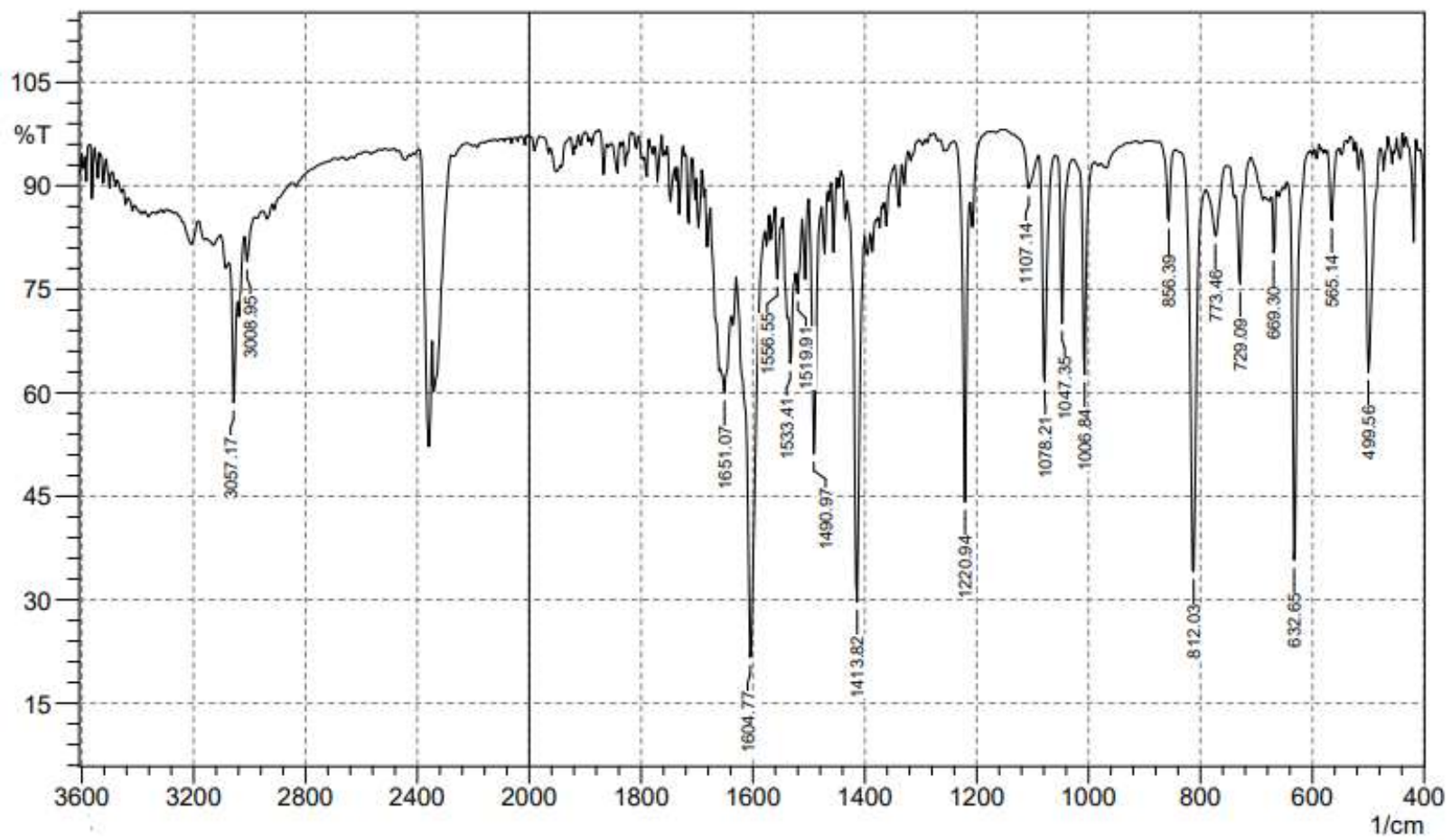


Slika S1.  $[\text{Fe}(\text{5-Brnic})_2(4,4'\text{-BPY})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (**1**).

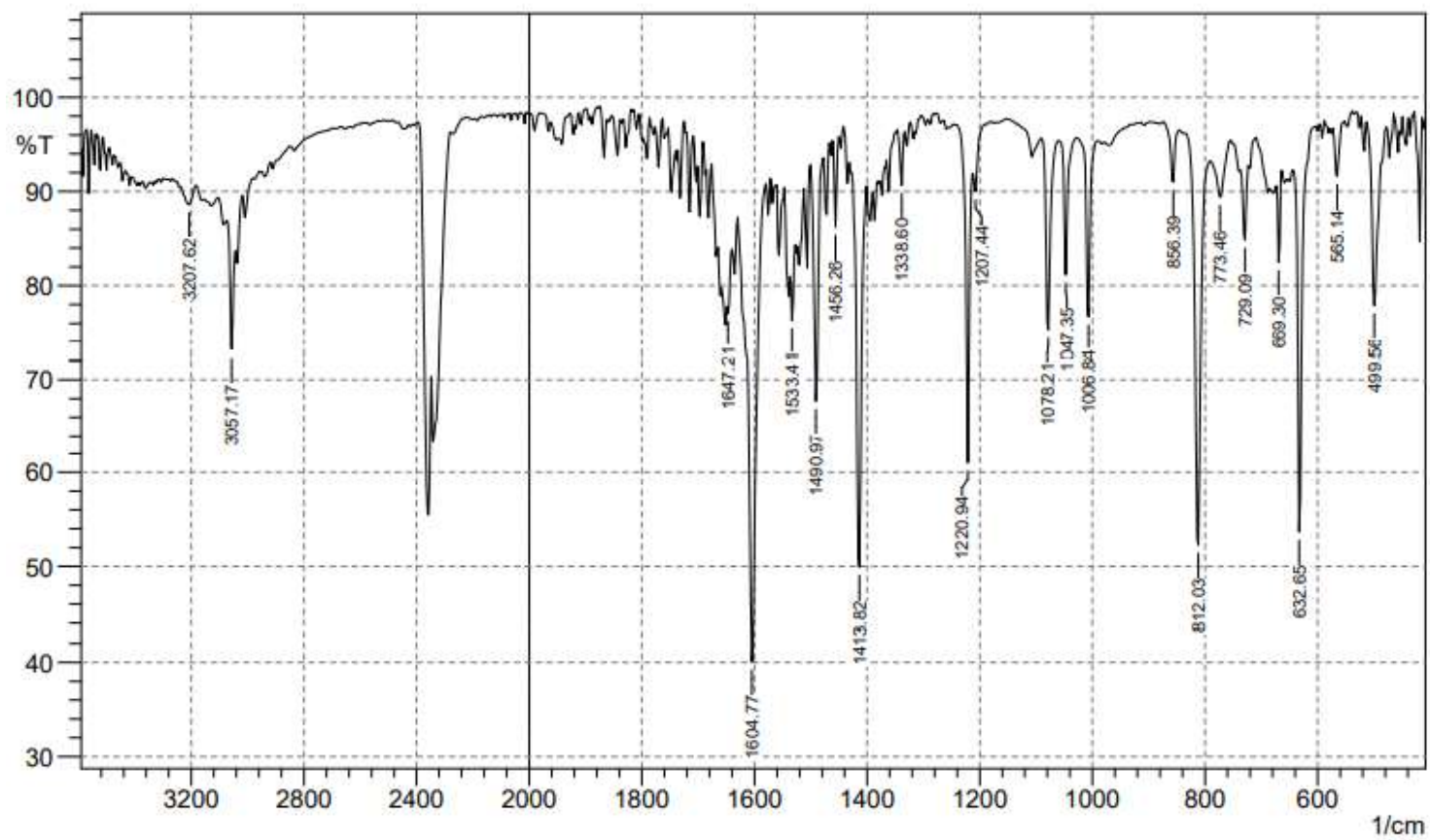


Slika S2.  $[\text{Fe}(\text{6-Clnic})_2(4,4'\text{-bpy})]_n$  (2).

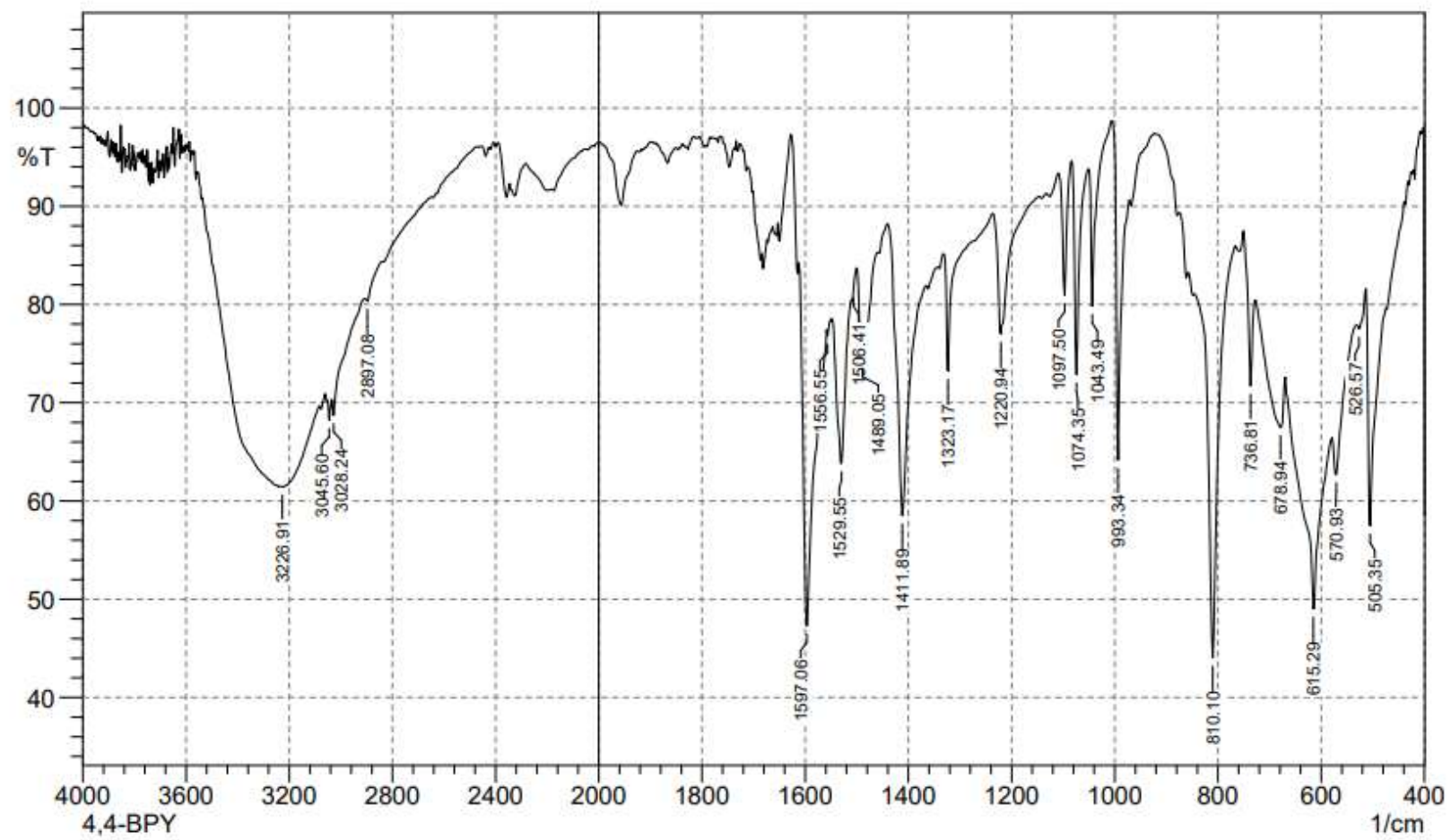




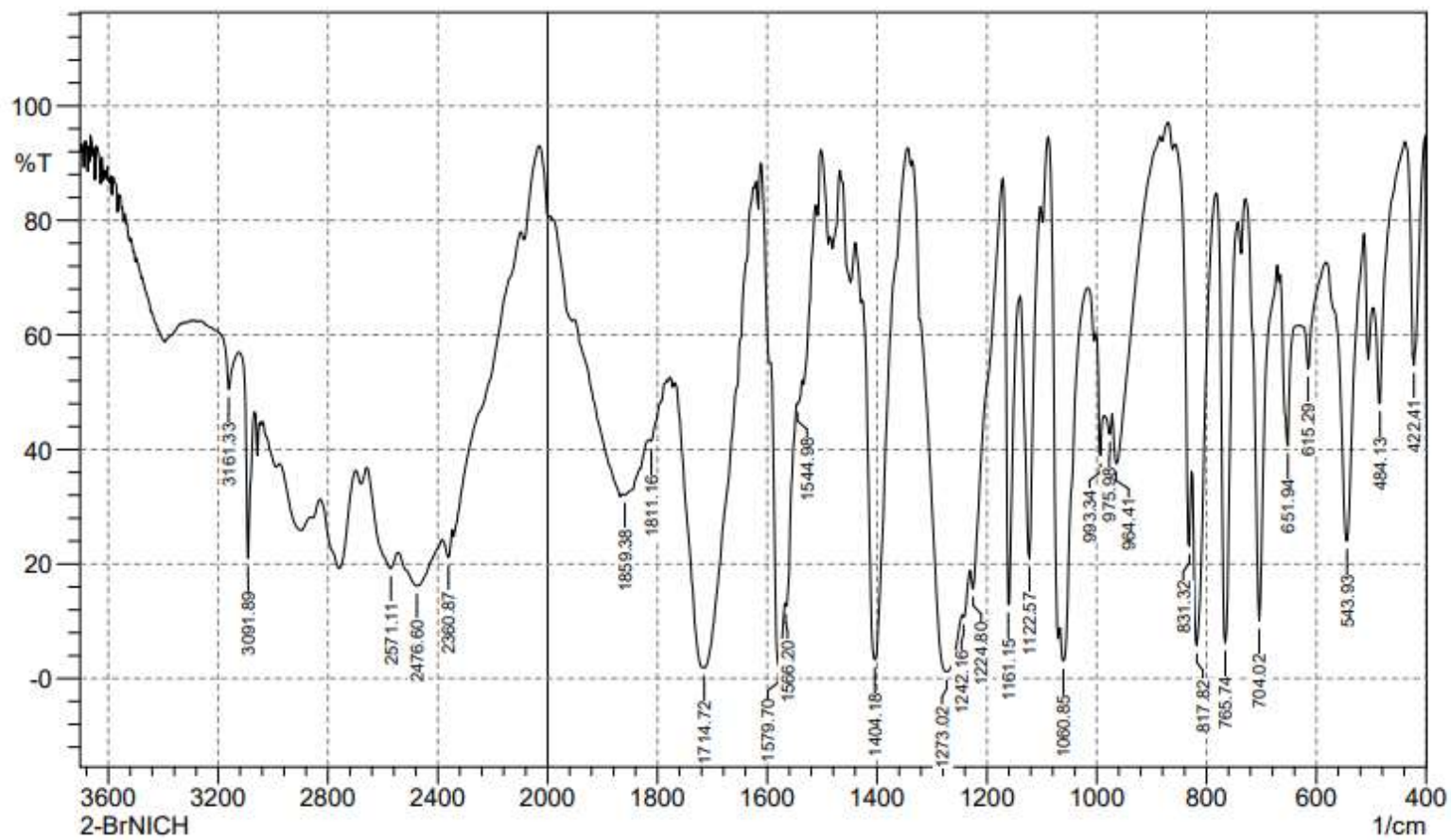
Slika S3.  $\{[\text{Fe}(\text{6-Clnic})_2(4,4'\text{-bpy})] \cdot 2(4,4'\text{-bpy})\}_n$  (**3**)



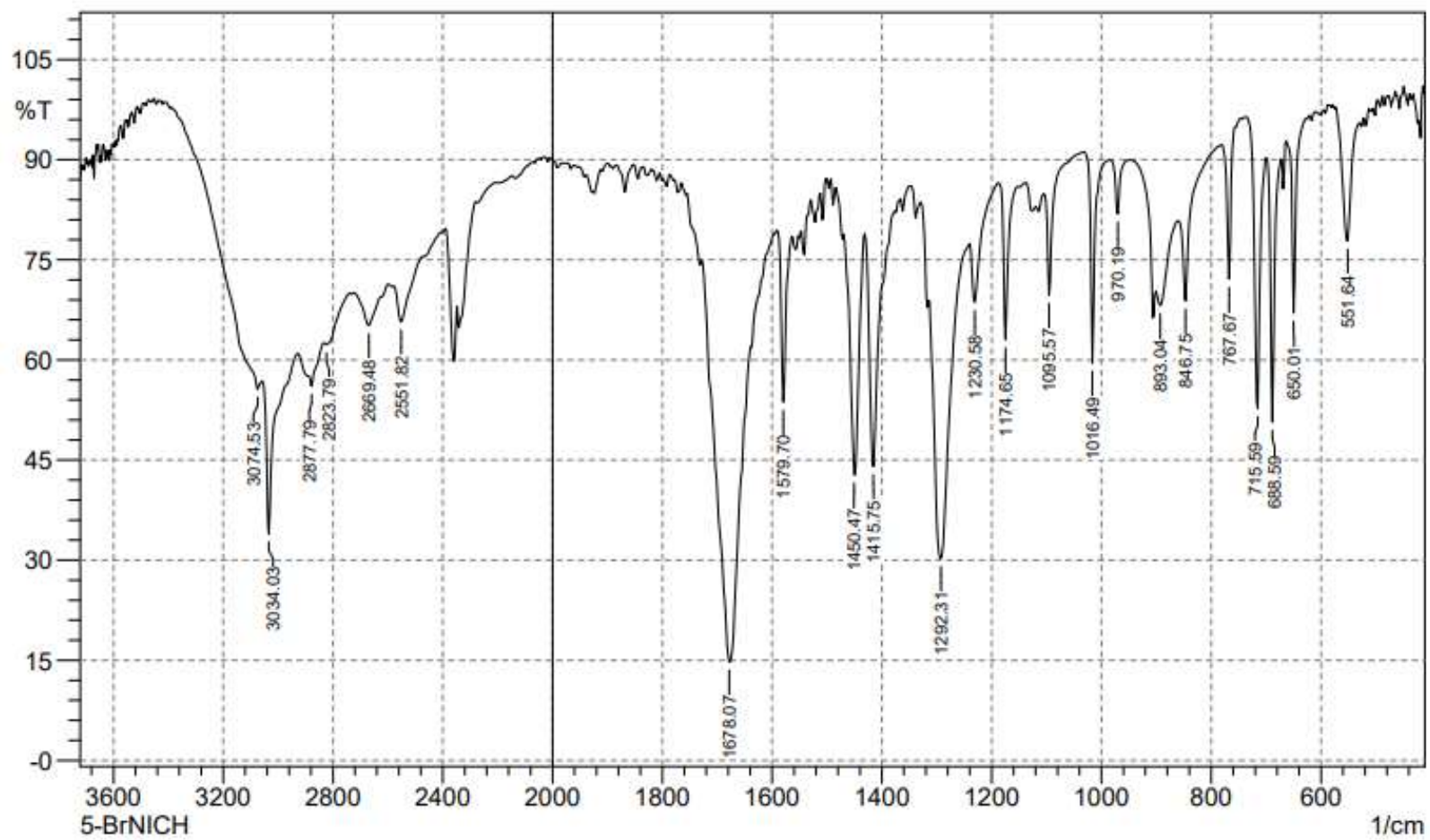
Slika S4.  $\{[\text{Fe}(2\text{-Brnic})(4,4'\text{-bpy})] \cdot 2(4,4'\text{-bpy})\}_n$  (4).



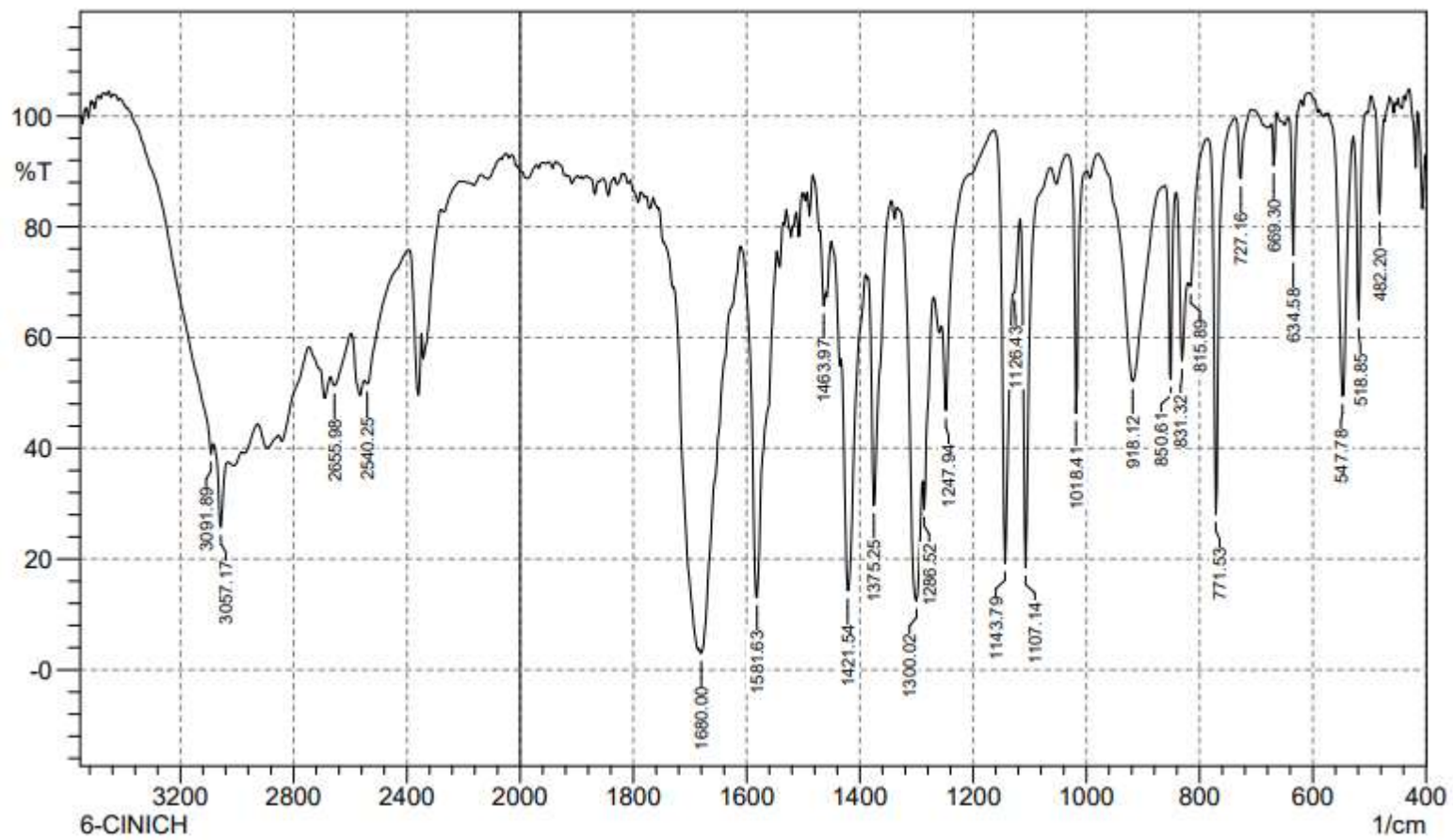
Slika S5. 4,4'-bipiridin



Slika S6. 2-bromnikotinska kiselina.

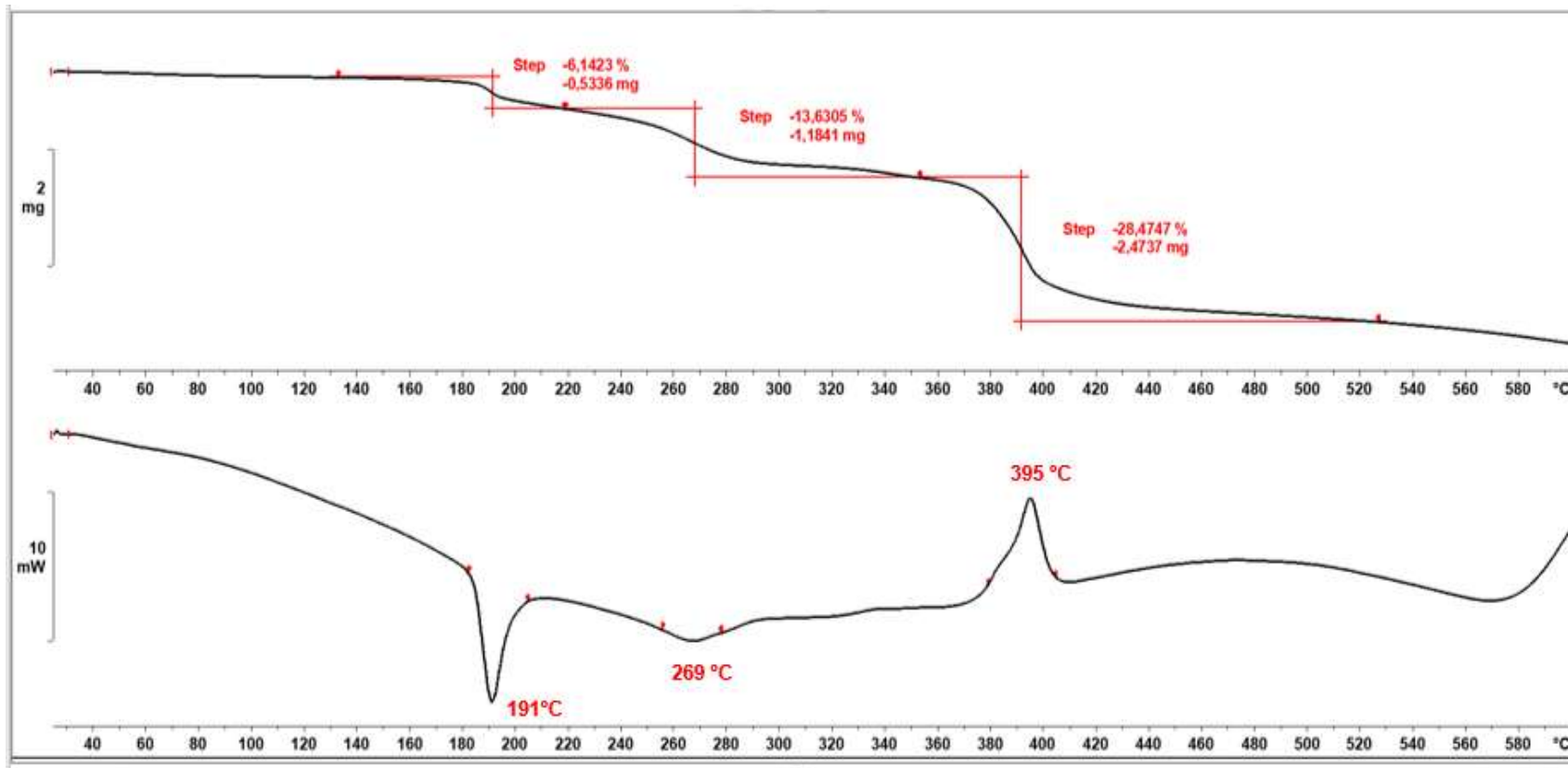


Slika S7. 5-bromnikotinska kiselina.

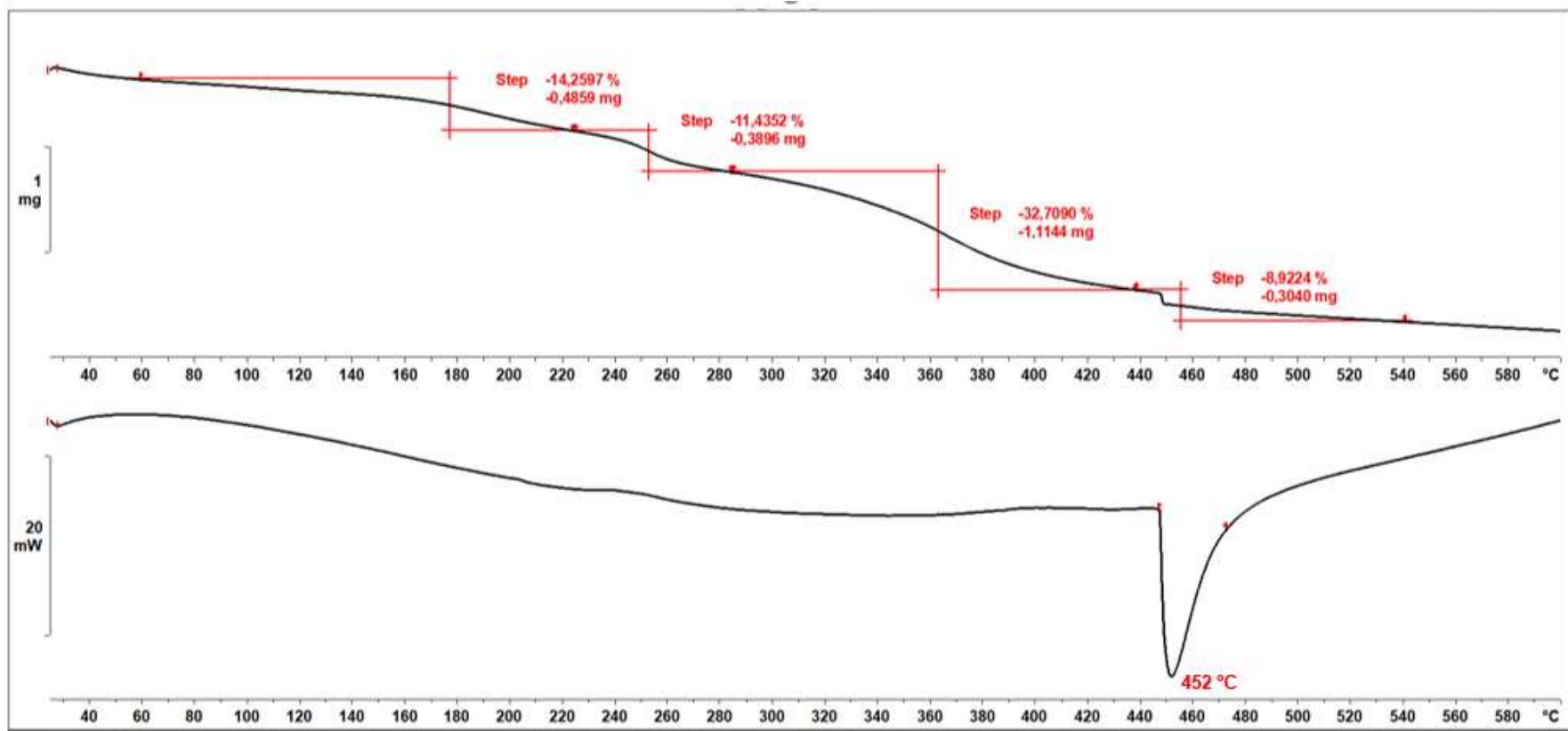


Slika S8. 6-klornikotinska kiselina.

## 6.2. TGA i DSC krivulje

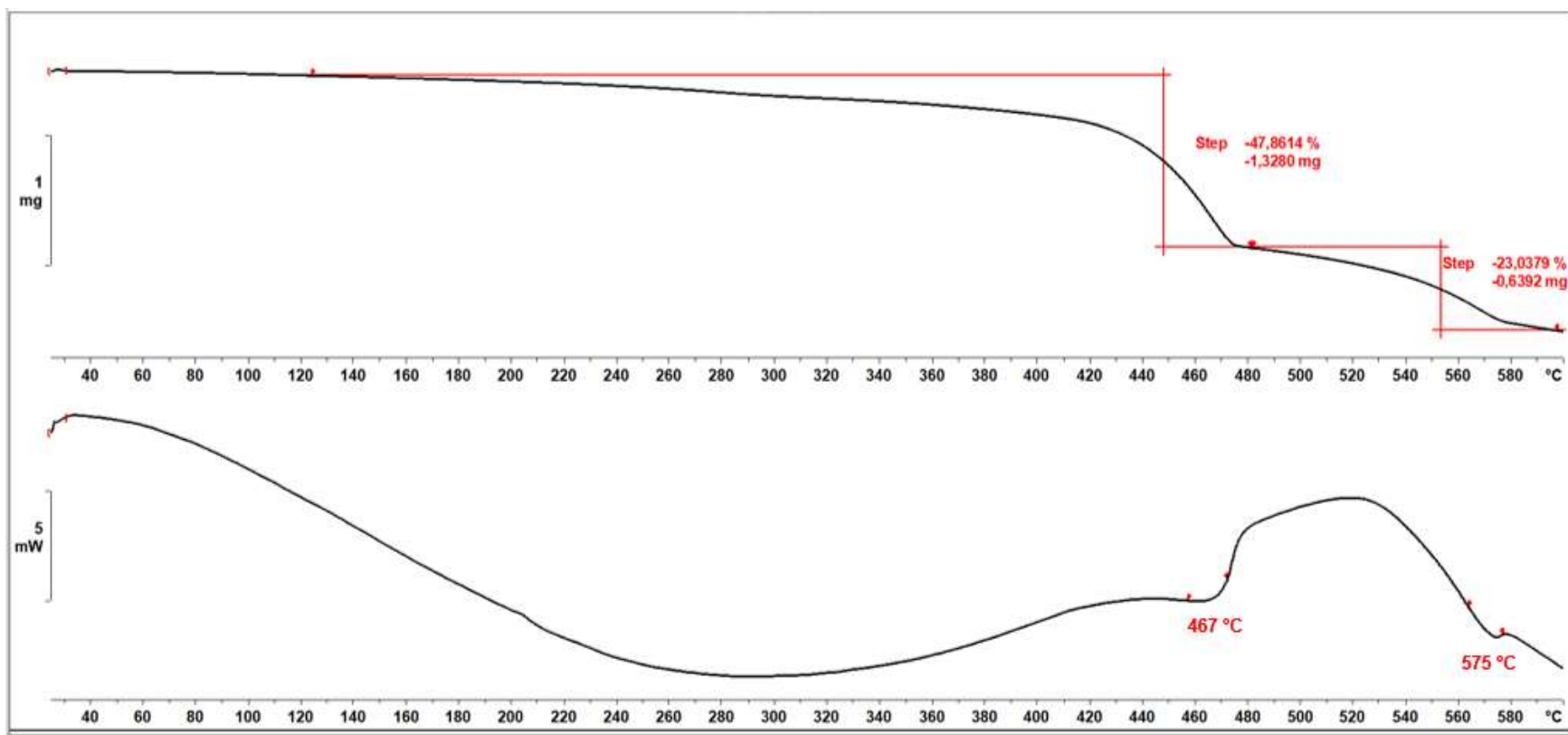


Slika S9.  $[\text{Fe}(\text{5-Brnic})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (1).

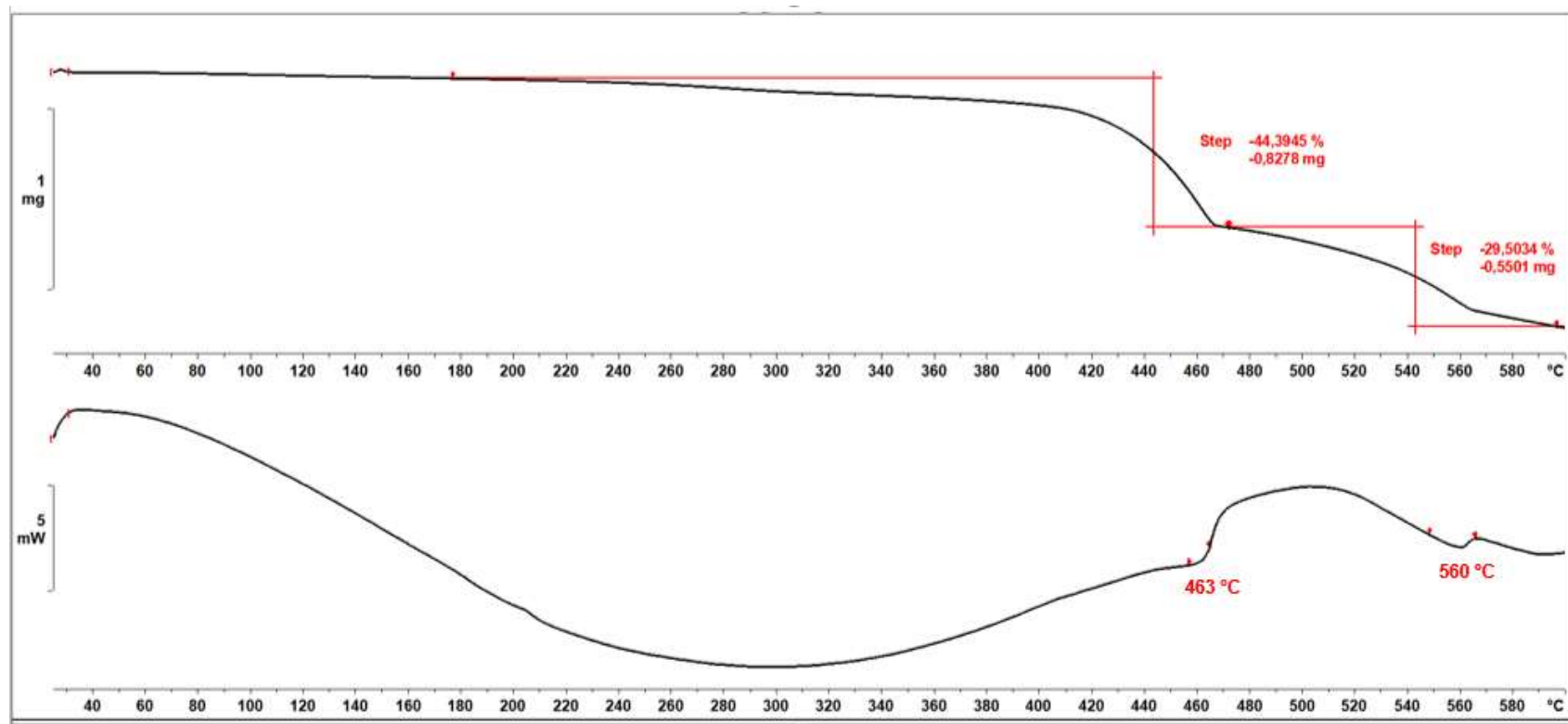


Slika S10.  $[\text{Fe}(\text{6-Clnic})_2(4,4'\text{-bpy})]_n$  (2).

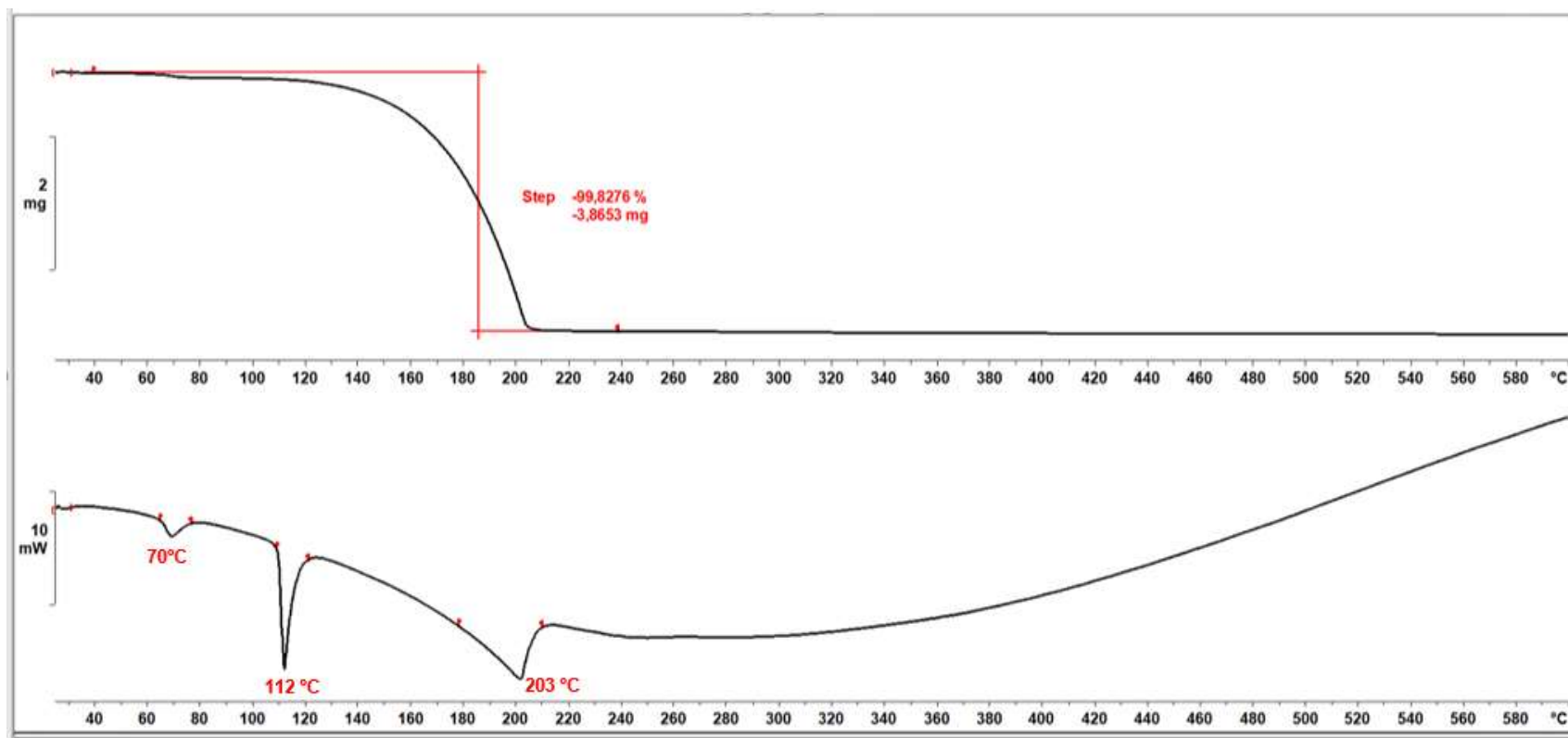




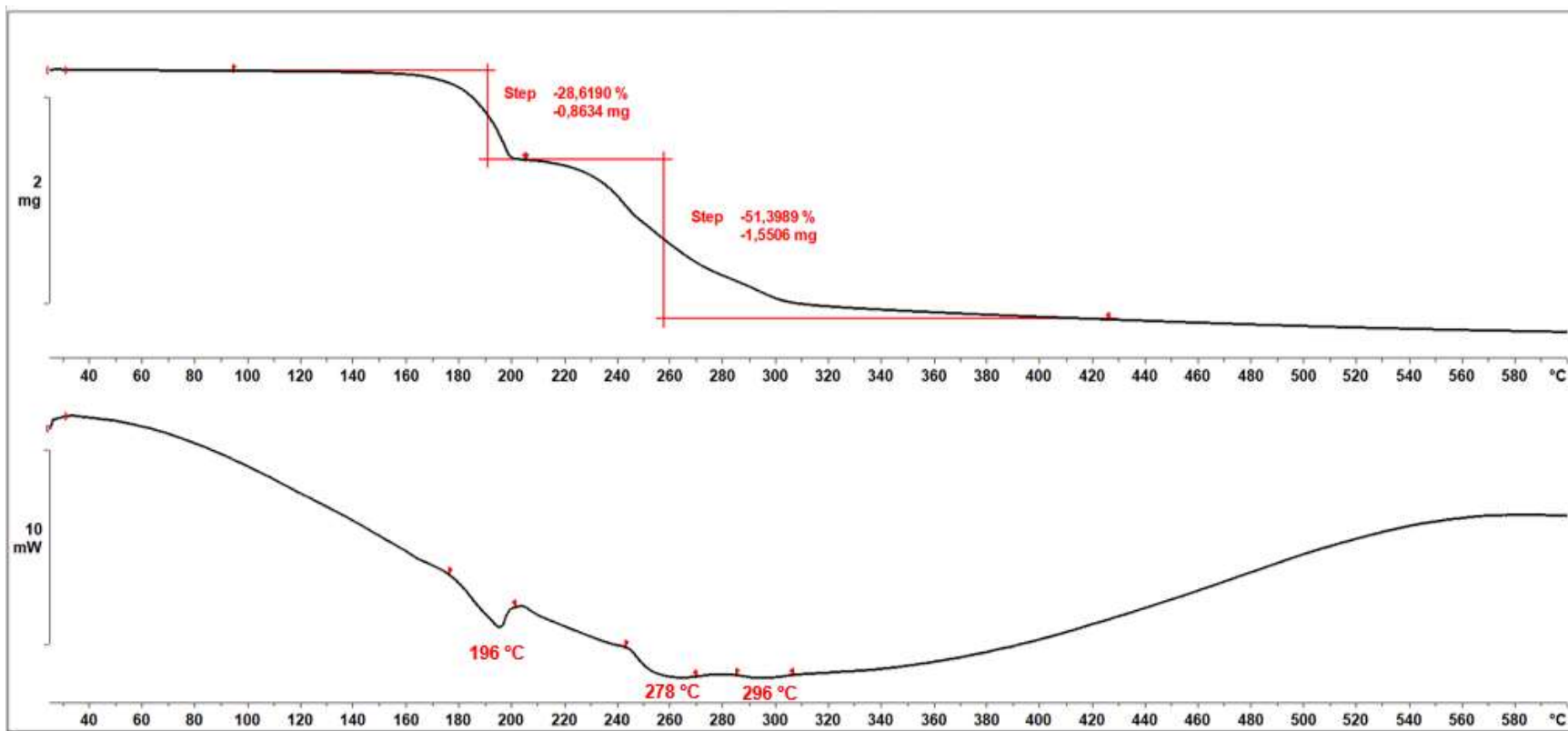
Slika S11.  $\{[\text{Fe}(6\text{-Clnic})_2(4,4'\text{-bpy})] \cdot 2(4,4'\text{-bpy})\}_n$  (3).



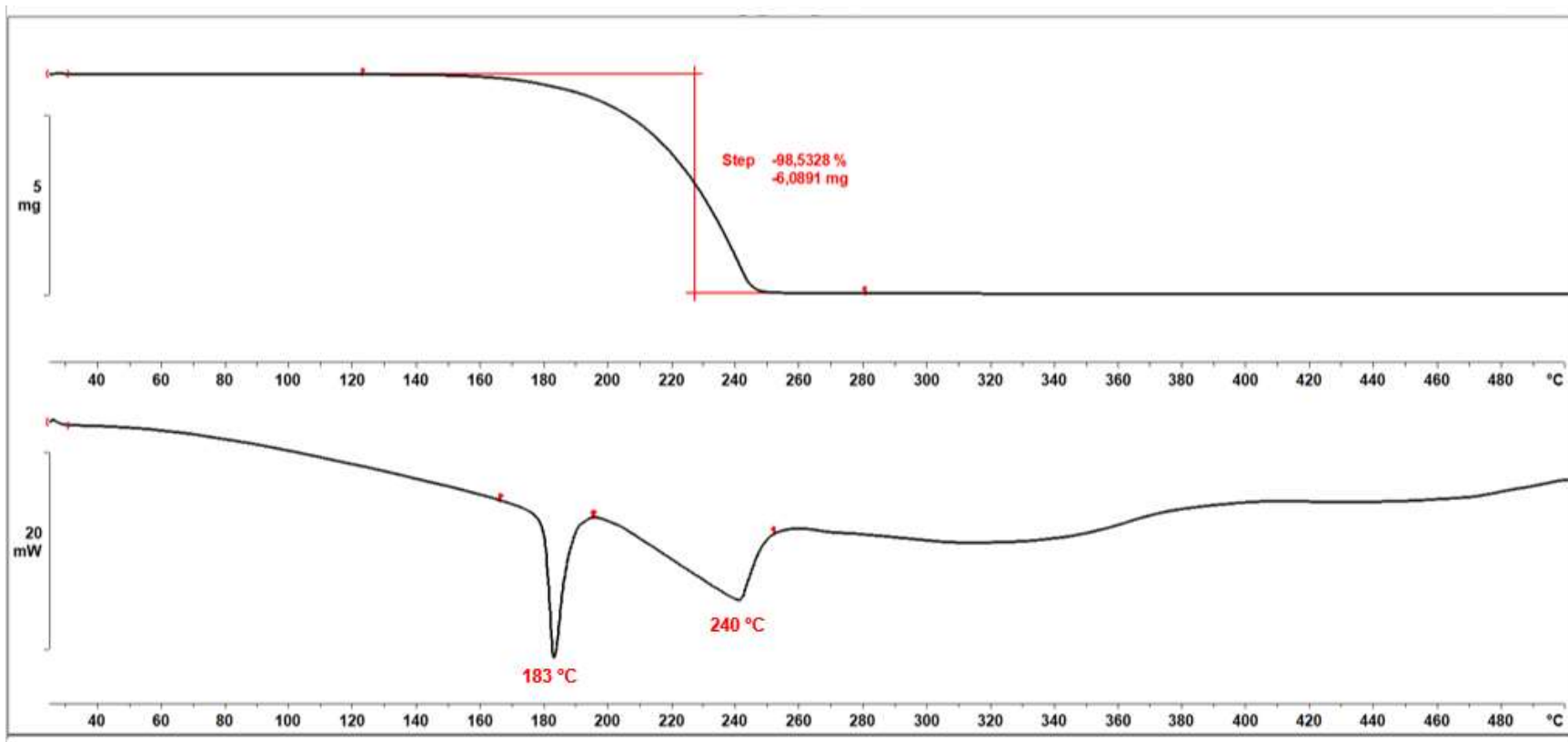
Slika S12.  $\{[\text{Fe}(2\text{-Brnic})(4,4'\text{-bpy})] \cdot 2(4,4'\text{-bpy})\}_n$  (**4**).



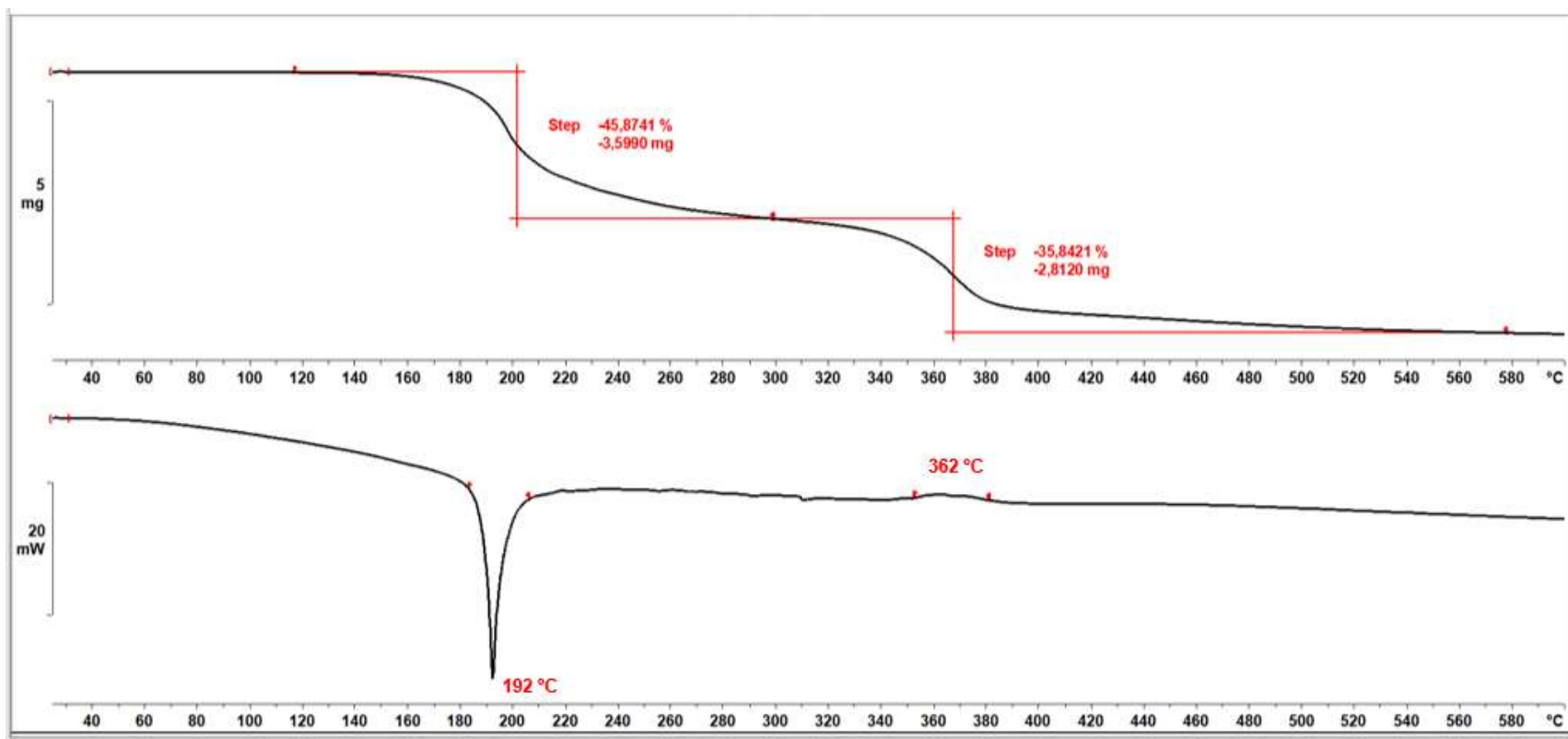
Slika S13. 4,4'-bipiridin.



Slika S14. 2-bromnicotinska kiselina.



Slika S15. 5-bromnikotinska kiselina.



Slika S16. 6-klornikotinska kiselina.