

# Koordinacijski polimeri

---

**Glavaš, Romana**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2017**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:182:802046>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-19**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera  
Odjel za kemiju  
Preddiplomski studij kemije

Romana Glavaš  
**Koordinacijski polimeri**

Završni rad

Mentor: Doc.dr.sc.Tomislav Balić

Osijek, 2017.

## SAŽETAK

Polimeri su molekule s velikom molekularnom masom koje nastaju udruživanjem ponavljajućih monomernih jedinica međusobno povezanih kovalentnim vezama. Temeljne građevne jedinice koordinacijskih polimera su metalni ioni i organski ligandi koji se povezuju koordinacijskim vezama i ostalim slabim kemijskim vezama kao što su van der Waalsove sile,  $\pi$ - $\pi$  veze i vodikove veze. Krajnji izgled koordinacijskih polimera ovisi o građevnim jedinicama (organski ligand, metalni centar, njihovi susjedni ioni i molekule otapala) i njihovoj kompatibilnosti. Nalazimo ih isključivo u čvrstom agregatnom stanju.

Razvoj istraživanja koordinacijskih polimera je pojačan zbog razvoja dvaju srodnih područja: kristalnog inženjerstva i supramolekularne kemije. Struktura ovih spojeva može se odrediti uz pomoć rendgenske strukturne analize. Metode sinteze koordinacijskih polimera su generalno jednake metodama za uzgoj kristala.

Cilj rada jest sinteza koordinacijskih polimera kadmija s različitim stehiometrijskim udjelom pikolinamida. Njihova svojstva i primjena bit će razjašnjeni u daljnjem tekstu.

**KLJUČNE RIJEČI:** koordinacijski polimeri, organski ligand, metalni ion, rendgenska strukturna analiza, pikolinamid

## **ABSTRACT**

Polymers are molecules with high molecular weight which are formed by associating of repetition monomeric unit mutually connected with covalent bonds. Main elementary units of coordination polymers are metal ions and organic ligands linked by coordination bonds and other weak chemical bonds such as: van der Waals bonds,  $\pi$ - $\pi$  bonds and hydrogen bonds. Final look of coordination polymers depends on elementary units (organic ligand, metal center, their counter ions and solvent molecules) and their compatibility. They exist only in the solid state.

Development of researching coordination polymers is reinforced by development of two related areas: crystal engineering and supramolecular chemistry. Structure of this compounds can be determined by X-ray structural analysis. The synthesis methods utilized to produce coordination polymers are generally the same as methods used to grow a crystals.

Purpose of this study is synthesis of coordination polymers of cadmium with different stoichiometric share of picolinamide. Their properties and application will be elucidated hereinafter.

**KEY WORDS:** coordination polymers, organic ligand, metal ion, X-ray structural analysis, picolinamide

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. LITERATURNI PREGLED .....	2
2.1. Polimeri .....	2
2.2. Koordinacijski polimeri .....	3
2.2.1. Građevne jedinice .....	4
2.2.2. Oblici koordinacijskih polimera.....	5
2.2.3. Koordinacijski polimeri kadmija .....	8
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	9
3.1. IR spektroskopija.....	9
3.2. TGA analiza.....	9
3.3. Sinteza kadmijevih koordinacijskih polimera s pikolinamidom .....	9
3.4. Sinteza [CdBr <sub>2</sub> x 4H <sub>2</sub> O pia].....	10
3.5. Sinteza [CdCl <sub>2</sub> pia] .....	10
3.6. Sinteza [CdI <sub>2</sub> pia] .....	11
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	12
4.1. Karakterizacija [CdBr <sub>2</sub> x 4H <sub>2</sub> O pia] 1A .....	12
4.2. Karakterizacija [CdBr <sub>2</sub> x 4H <sub>2</sub> O pia <sub>2</sub> ] 1B .....	15
4.3. Karakterizacija [CdBr <sub>2</sub> x 4H <sub>2</sub> O pia <sub>3</sub> ] 1C .....	17
4.4. Karakterizacija [CdCl <sub>2</sub> pia] 1A.....	18
4.5. Karakterizacija [CdCl <sub>2</sub> pia <sub>2</sub> ] 1B .....	21
4.6. Karakterizacija [CdCl <sub>2</sub> pia <sub>3</sub> ] 1C .....	22
4.7. Karakterizacija [CdI <sub>2</sub> pia] 1A.....	23
4.8. Karakterizacija [CdI <sub>2</sub> pia <sub>2</sub> ] 1B.....	25
4.9. Karakterizacija [CdI <sub>2</sub> pia <sub>3</sub> ] 1C.....	27
5. ZAKLJUČAK .....	34
6. LITERATURA.....	35
Popis slika.....	36
Popis tablica.....	36

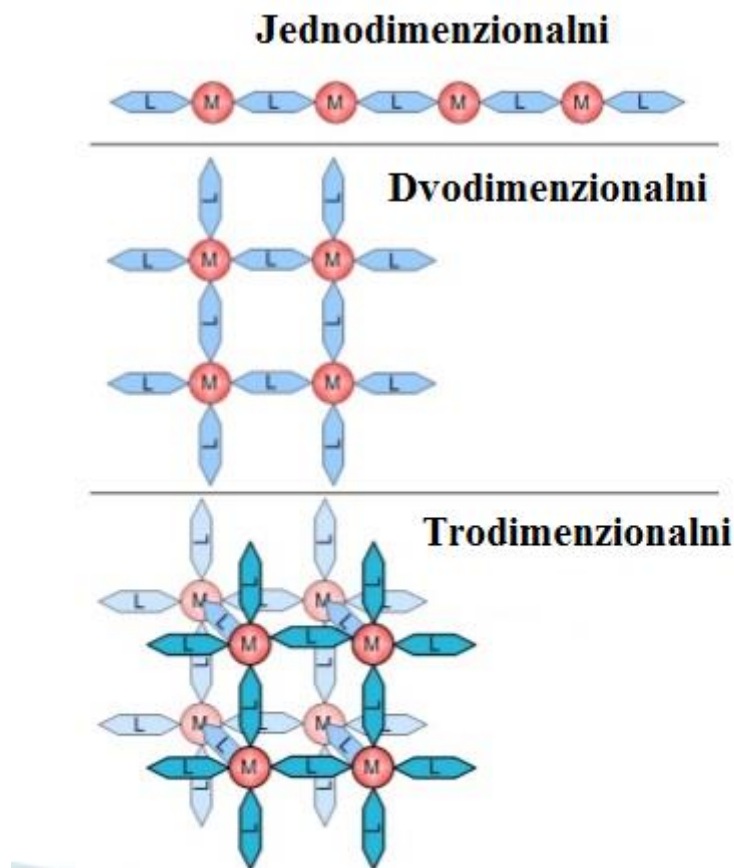
## 1.UVOD

Sami početci istraživanja jednodimenzionalnih koordinacijskih polimera sežu u razdoblje prije tridesetak godina kada je profesor John C. Bailar uočio srodnost između organskih polimera i klase anorganskih koordinacijskih spojeva koje je nazvao „koordinacijskim polimerima“. U radu je opisao i klasificirao njihovu sintezu i strukturu. Nakon toga počinje intenzivno istraživanje koordinacijskih polimera u vidu materijala za nove tehnologije. Koordinacijski polimeri pokazuju optička, električna i magnetska svojstva što je rezultat njihove molekulske i kristalne strukture. Njihovu primjenu možemo pronaći u feroelektrici, feromagnetici, nelinearnim optičkim materijalima i ostalo [1]. U sklopu ovog završnog rada pripravljeno je devet kompleksnih spojeva Cd(II) s pikolinaminom. U reakcijama je mijenjan stehiometrijski omjer metala i liganda od 1:1 do 1:3 u korist liganda. Dobiveni spojevi okarakterizirani su IR-spektroskopijom i TG analizom.

## 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Polimeri

Polimer je, najjednostavnije rečeno, velika molekula izgrađena od mnogo ponavljajućih građevnih jedinica ili blokova. Mogu se klasificirati na puno načina s obzirom na njihovu strukturu i sastav. Jedna od važnijih klasifikacija se odnosi na dimenzionalnost. Prema tome, polimere možemo podijeliti na jednodimenzionalne, dvodimenzionalne i trodimenzionalne ovisno o broju smjerova koji se šire u prostoru. Jednodimenzionalni polimeri se šire u ravnu liniju (uz X os) , dvodimenzionalni se šire u ravninu u dva smjera (uz X i Y os), a trodimenzionalni se šire u sva 3 smjera ( X,Y i Z os) [2].



Slika 1. Prikaz raspodjele polimera prema dimenzionalnosti [2]

## 2.2. Koordinacijski polimeri

Nastajanje koordinacijskih polimera je uvjetovano koordinacijskim vezama. Koordinacijske veze predstavljaju doniranje elektronskog para liganda (Lewisova baza) metalnom kationu (Lewisova kiselina) te elektrostatskim interakcijama između pozitivno nabijenog metalnog iona i negativno nabijenog ili polariziranog donorskog atoma liganda.

Njihova kristalna struktura i dimenzionalnost određene su funkcionalnošću liganda i koordinacijskoj geometriji metalnog centra. Broj atoma susjednih liganada u trodimenzionalnom prostoru naziva se koordinacijskim brojem. Najčešće, taj broj je između dva i deset [3].

Imaju vrlo široku primjenu. Koriste se kao feromagnetici, feroelektrici, kemijski senzori, luminescentni materijali i drugo. Magnetizam ovisi o jakim interakcijama unutar sve tri dimenzije. Najveći utjecaj na magnetičnost imaju koordinacijske veze stoga se istražuju koordinacijski polimeri koji sadrže metalne ione sa nesparenim  $d$  i  $f$  elektronima. Magnetska svojstva im se dijele prema niskospinskim i visokospinskim stanjima metalnog centra. Na temelju njih može doći do spinskog prijelaza (SCO – spin crossover) ukoliko je prisutan izvor vanjskog pobuđenja. Koordinacijski polimeri sa sposobnošću luminescencije obično sadrže organske kromoforične ligande koji apsorbiraju svjetlost te prenose svjetlosnu energiju na metalni ion. Povećanje fluorescencije je uzrokovano povećanom krutosti i asimetrijom liganda nakon što je koordiniran na metalni centar [4].

Koordinacijski polimeri unutar svoje strukture mogu sadržavati kratke anorganske i konjugirane organske mostove koji omogućuju električnu provodnost. Ona je posljedica interakcije između  $d$  orbitale metala i  $\pi$  orbitale premošćujućeg liganda.



### 2.2.1. Građevne jedinice

Postoje četiri različite vrste građevnih jedinica koje se koriste u nastajanju koordinacijskih polimera: metalni centar, organski ligandi, susjedni ioni i molekule otapala.

Metalni centar veže se na specifičan broj premošćujućih liganada koje nazivamo i linkerima. Koordinacijski broj i koordinacijska geometrija određeni su nejednakom raspodjelom elektronske gustoće oko metalnog centra. Općenito, koordinacijski broj se povećava s veličinom kationa. Metalni centar može sadržavati atome prijelaznih metala, lantanoida, alkalijskih metala i zemnoalkalijskih metala. Od prijelaznih metala dominiraju elementi prvog reda te uz njih još i cink, kadmij, živa, srebro, zlato, platina. Sadržavaju djelomično popunjenu *d* orbitalu koja može različito hibridizirati, ovisno o okolini. Zbog ovakve elektronske strukture moguće je pojavljivanje više koordinacijskih geometrija, pogotovo kod zlata i bakra koji imaju cijelu *d* orbitalu popunjenu te su zbog toga fleksibilniji. Lantanoidi su privukli veliku pažnju zbog mogućnosti jačeg povezivanja i sposobnosti luminescencije. Zbog njihove iznimne fleksibilnosti teško im je predvidjeti moguću strukturu. Koordinacijski broj im varira od sedam do deset. Alkalijski i zemnoalkalijski metali postoje kao stabilni kationi. Alkalijski metali formiraju katione sa stabilnom valencijskom ljuskom i drugačijom koordinacijom od lantanoida i prijelaznih metala.

Ligand može biti jedan atom ili skupina atoma koji spremno donira elektronski par metalnom kationu i formira koordinacijski kompleks na temelju Lewisovih kiselobaznih interakcija. Organski ligandi služe kao premošćujuće skupine između metalnih iona. Da bi bio funkcionalan, ligand mora sadržavati barem dva atoma donora, većinom su to dušik, kisik ili sumpor. Ligandi se međusobno razlikuju prema svome naboju, najčešće korišteni su neutralni ili anioni. Bilo koji atom koji sadržava elektronski par se može ugraditi u ligand. Razlikuju se i po strukturnoj orijentaciji te mogu biti fleksibilni ili kruti. Kruti ligand ne posjeduje slobodu rotacije oko veza i ne može se preorijentirati unutar strukture dok se fleksibilni ligand savija, rotira oko veza i može se preorijentirati unutar strukture što dovodi do više varijacija u strukturi.

Osim metalnih iona i liganda postoji još faktora koji utječu na strukturu koordinacijskih polimera. Protu ioni su prisutni kada se koriste neutralni ligandi. Mogu utjecati na metalni centar ali i ukupnu strukturu koordinacijskog polimera. Mnogi su metalni centri pozitivno nabijeni ioni koji postoje u obliku soli. Npr. soli srebra poput  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgClO}_4$ ,  $\text{AgBF}_4$ ,  $\text{AgPF}_6$ ,  $\text{AgAsF}_6$  i  $\text{AgSbF}_6$  su kristalizirane s istim ligandima međutim strukture im se međusobno razlikuju kao i ukupna dimenzionalnost cijelog koordinacijskog polimera. Na promjenu

strukture utječu i ostali faktori poput promjene pH vrijednosti, izloženost svjetlu te promjene u temperaturi [2].

Koordinacijski polimeri ponekad sadržavaju prazne prostore u obliku pora ili kanala. Taj prazni prostor je termodinamički nepovoljan stoga je potrebno stabilizirati strukturu uvođenjem „molekule gosta“ unutar koordinacijskog polimera. To je najčešće otapalo u kojem se koordinacijski polimer kristalizirao ali mogu biti i ostale soli ili atmosferski plinovi poput kisika, dušika, ugljikovog dioksida itd.

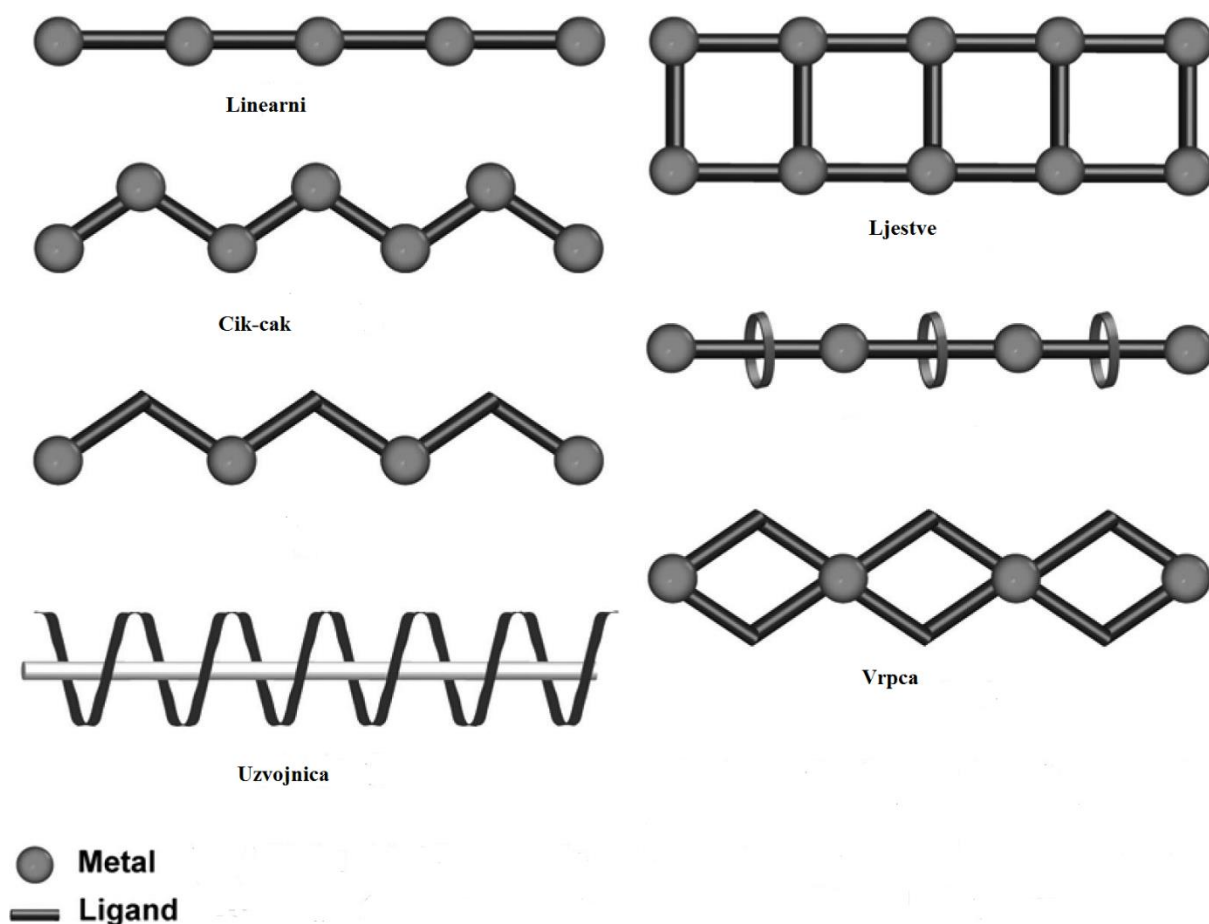
Prisutnost molekula otapala mogu povećati broj mogućih slabih interakcija u čvrstom stanju te se ponašati poput „molekule gosta“ u praznom prostoru strukture polimera. Imaju ključnu ulogu kad govorimo o stvaranju visoko poroznih materijala [3].

## 2.2.2 Oblici koordinacijskih polimera

Organizacija građevnih jedinica može dovesti do stvaranja metalo-organskih mreža različite dimenzionalnosti koja je uvjetovana metalnim centrom. U jednodimenzionalnim polimerima metalni ion je koordiniran s dvije molekule liganda što vodi do stvaranja lanca. Dvodimenzionalni polimeri sadrže tri ili četiri liganda koji koordiniraju oko metalnog centra i motiv se sada širi u dva smjera dok su za trodimenzionalne polimere potrebni metalni ioni s višim koordinacijskim brojem[5].

### **Jednodimenzionalni motivi**

Iako se koordinacijski polimeri s jednodimenzionalnim motivom smatraju najmanje strukturno zanimljivim najčešće su prisutni u prirodi te dominiraju u literaturama. Pokazuju razna magnetna, električna, mehanička i optička svojstva. Međutim, nekovalentne interakcije između ovih beskonačnih lanaca polimera mogu dovesti do stvaranja zanimljivih struktura. Takvi polimeri se mogu lako sintetizirati pomoću linearnih liganda koordiniranih na metalne ione u linearnu strukturu. Oblici u kojima ih možemo naći su: linearni lanac, cik-cak struktura, spiralna uzvojnica, oblik ljestvi, oblik vrpce itd [3].



Slika 2. Oblici jednodimenzionalnih koordinacijskih polimera [6]

### Cik-cak polimeri

Ova konformacija polimera je poput i linearnih lanaca vrlo uobičajena u prirodi jednodimenzionalnih polimera. Proizlazi iz fleksibilnosti liganada koji su sposobni za koordinaciju na dvije suprotne strane i linearnih ili cis koordiniranih oktaedarskih metalnih centara ili tetraedarskih metalnih iona.

Jednostavniji cik-cak lanci se supramolekularnim interakcijama (vodikove veze ili  $\pi$ - $\pi$  veze) mogu transformirati u oblike viših dimenzija. Cik-cak oblik polimernih lanaca je neophodan u formiranju dvodimenzionalnih isprepletenih oblika dok su aromatske skupine u ligandima odgovorne za trodimenzionalna uplitanja lanaca kroz  $\pi$ - $\pi$  interakcije.

### Spiralni polimeri

Upotrebom fleksibilnih ili kiralnih liganada se najjednostavnije može postići stvaranje spiralnih polimera, no u literaturi se naširoko spominju i uspješni primjeri spontane kiralne indukcije iz

akiralnih liganada. Dakle, spiralni polimeri su sastavljeni od kiralnih ili akiralnih građevnih jedinica. Kada se upotrebljavaju akiralne građevne jedinice najčešće dobivamo racemat, jednaku količinu lijevih i desnih uzvojnica u smjesi. Uzvojnice mogu biti jednolančane, dvolančane, trolančane ili više lančane. Iz cik-cak polimera može se sintetizirati kiralni spiralni polimer nakon što se voda zamjeni s etanolom.

### **Polimeri u obliku ljestvi**

Polimeri ovakvog oblika mogu se stvoriti uz metalne ione kao čvorove i ligande kao tračnice i prečke u omjeru 1:1,5 kako bi se formirao građevni blok u obliku slova T. Šupljine koje tvore ljestve su definirane dužinom, oblikom i orijentacijom liganada. Stoga je moguće predvidjeti strukturu željenog polimera ljestvi pametnim izborom ovih komponenti. Postoji ukupno deset kategorija ovakvog oblika polimera koje uključuju: jednake ligande za tračnice i prečke (Tip 1), različite ligande za tračnice i prečke (Tip 2), jednake ligande za tračnice, prečke i bočne krakove (Tip 3), različite ligande za bočne krakove a jednake ili različite ligande za tračnice i krakove (Tip 4), ligande u obliku slova T ili krošnje drveta (Tip 5), još jedan metalni čvor u prečkama (Tip 6), dva vezna liganda kao prečke (Tip 7), metalofilne interakcije kao prečke (Tip 8), paralelnu interpenetraciju (Tip 9) i nagnutu interpenetraciju (Tip 10).

Ljestve tipa 1 predstavljaju najosnovnije i najčešće strukture ljestvi u kojoj su bifunkcionalni linearni ligandi vezani za metalne ione kako bi oblikovali bočne tračnice i prečke. Ovakve molekularne ljestve zauzimaju predviđeni oblik četverokuta, a šupljine su predodređene duljinom lanca liganda. S obzirom da se ligandi u ljestvama tipa 2 međusobno razlikuju šupljine će imati oblik pravokutnika. Ljestve tipa 3 oblikom su dosta slične ljestvama tipa 1, ali imaju jedan više ligand koordiniran za metalne čvorove radi stvaranja bočnih krakova. Kod tipa 1 općenito se nitratni anioni koordiniraju i stoga blokiraju ova vezna mjesta. Kako su anioni neusklađeni u ljestvama tipa 3, potreban je dodatni ligand za dovršetak koordinacijske sfere koji dalje oblikuje bočne krakove. Stoga sama priroda aniona igra važnu ulogu u ovim strukturama zajedno sa metal-ligand omjerom.

Pomoću unaprijed određenih topologija i dimenzija polimeri u obliku ljestvi nude velike mogućnosti za proizvodnju mreža sa željenim svojstvima te okvirne strukture za široko rasprostranjenu uporabu. Budući da ljestve sadrže šupljine moguće je uključivanje molekule gosta kao što su anioni ili molekule otapala.

## Polimeri u obliku vrpce

Ovi polimeri su dobiveni iz fleksibilnih okosnica liganda u savijenim konformacijama koje su međusobno povezane metalnim čvorovima kako bi tvorile veliki krug. Kod nekih slučajeva molekule otapala ili anioni su smješteni u prstenima odnosno šupljinama. Ovi dvostruko vezani jednodimenzionalni polimeri ili prsten polimeri izazivaju poseban interes u koordinacijskim mrežama. Osim njihove jednodimenzionalne prirode, također sadrže pore koje mogu olakšati ulazak molekula gosta, adsorpciju plina ili interpenetraciju drugih polimera [6].

### 2.2.3 Koordinacijski polimeri kadmija

Elektronska struktura kadmija u njegovom osnovnom stanju je  $5d^{10}6s^2$ . Kao što vidimo,  $d$  ljuska je popunjena pa zbog toga ne može doći do stabilizacije ligandnog polja. Koordinacijsko ponašanje kadmija(II) možemo usporediti sa slabom kiselinom. Stvara vrlo stabilne komplekse kao posljedica jakih interakcija kadmija(II) sa  $S^{2-}$  i  $HS^-$  anionima. Kemija kadmija(II) pokazuje velik broj varijacija dimenzionalnosti u spojevima, od jednostavnih monomernih kompleksa (0D) do onih kompleksnijih 1D, 2D i 3D struktura polimera. Glavni proučavani koordinacijski brojevi kadmija(II) su 4, 5 i 6. U spojevima oblika  $CdX_4^{2-}$  kadmij ima koordinacijski broj 4. U vodenim otopinama  $CdX_4^{2-}$  kadmijev ion(II) je tetrakoordiniran halogenidnim ionima. Kod većine kompleksa  $CdX_2L_2$  uočavamo koordinacijski broj veći od 4 kao posljedica iskrivljene tetraedarske geometrije. Koordinacijski broj 5 pronalazimo u kompleksu  $CdCl_5^{3-}$ . Kadmij(II) u velikom broju svojih spojeva zauzima koordinacijski broj 6, kao npr.  $[Cd(H_2O)_6]^{2+}$ ,  $[Cd(acac)_2]$  i  $[Cd(acac)_3]^-$  [7].

### **3.EKSPERIMENTALNI DIO**

#### **3.1. IR spektroskopija**

Nakon provedenog eksperimentalnog dijela potrebno je identificirati uzorke. Metoda koja je korištena je FT-IR spektroskopija. To je analitička metoda koja se temelji na vibracijama molekula koje su nastale kao posljedica apsorpcije infracrvenog zračenja. Uobičajena primjena IR spektroskopije je često ograničena zbog niske koncentracije spojeva koji se analiziraju pa se koristi FT-IR što označava njezinu matematičku obradu Fourier transformacijskim algoritmima za poboljšanje frekventnih spektara. Od instrumenata korišten je SHIMADZU FTIR-8400 S spektrofotometar, a prikupljanje i obrada podataka su učinjeni pomoću programa IR-SOLUTION.

#### **3.2. TGA analiza**

Još jedna korištena metoda za identifikaciju uzoraka je TGA analiza koja služi za analiziranje promjene kemijskih i fizikalnih svojstava tvari. Princip određivanja svojstava tvari se temelji na gubitku mase ispitivane tvari tijekom razgradnje ili oksidacije te je korisna metoda za predviđanje strukture spojeva. Korišten je Mettler Toledo uređaj za TGA. Slijedi detaljni opis postupaka unutar eksperimentalnog dijela.

#### **3.3. Sinteza kadmijevih koordinacijskih polimera s pikolinamidom**

Sintetizirali smo kadmijeve koordinacijske polimere s različitim stehiometrijskim udjelima pikolinamida kao liganda. Korišteni stehiometrijski omjeri bit će navedeni pod sljedećim šiframa:

- 1A..... 1:1 stehiometrijski omjer
- 1B.....1:2 stehiometrijski omjer
- 1C.....1:3 stehiometrijski omjer

### **3.4. Sinteza [CdBr<sub>2</sub> x 4H<sub>2</sub>O pia]**

#### **1A**

Otopljeno je 0,34 g CdBr<sub>2</sub> x 4H<sub>2</sub>O u 20 mL vode. U drugoj čaši je otopljeno 0,122 g pikolinamida u 20 mL vode. Vodenoj otopini kadmijeve soli postupno se dodaje vodena otopina pikolinamida. Bezbojna reakcijska smjesa se miješa 10 minuta. Čaša sa reakcijskom smjesom se prekrije parafilmom te se ostavi dok ne iskristalizira produkt. Produkt je dalje okarakteriziran FT-IR spektroskopijom i TGA analizom.

#### **1B**

Otopljeno je 0,34 g CdBr<sub>2</sub> x 4H<sub>2</sub>O u 20 mL vode. U drugoj čaši je otopljeno 0,244 g pikolinamida u 20 mL vode. Vodenoj otopini kadmijeve soli postupno se dodaje vodena otopina pikolinamida. Bezbojna reakcijska smjesa se miješa 10 minuta. Čaša sa reakcijskom smjesom se prekrije parafilmom te se ostavi dok ne iskristalizira produkt. Produkt je dalje okarakteriziran FT-IR spektroskopijom i TGA analizom.

#### **1C**

Otopljeno je 0,34 g CdBr<sub>2</sub> x 4H<sub>2</sub>O u 20 mL vode. U drugoj čaši je otopljeno 0,366 g pikolinamida u 20 mL vode. Vodenoj otopini kadmijeve soli postupno se dodaje vodena otopina pikolinamida. Bezbojna reakcijska smjesa se miješa 10 minuta. Čaša sa reakcijskom smjesom se prekrije parafilmom te se ostavi dok ne iskristalizira produkt. Produkt je dalje okarakteriziran FT-IR spektroskopijom i TGA analizom.

### **3.5. Sinteza [CdCl<sub>2</sub> pia]**

#### **1A**

Otopljeno je 0,228 g CdCl<sub>2</sub> u 20 mL vode. U drugoj čaši je otopljeno 0,122 g pikolinamida u 20 mL vode. Vodenoj otopini kadmijeve soli postupno se dodaje vodena otopina pikolinamida. Bezbojna reakcijska smjesa se miješa 10 minuta. Čaša sa reakcijskom smjesom se prekrije parafilmom te se ostavi dok ne iskristalizira produkt. Produkt je dalje okarakteriziran FT-IR spektroskopijom i TGA analizom.

#### **1B**

Otopljeno je 0,228 g CdCl<sub>2</sub> u 20 mL vode. U drugoj čaši je otopljeno 0,244 g pikolinamida u 20 mL vode. Vodenoj otopini kadmijeve soli postupno se dodaje vodena otopina pikolinamida.

Bezbojna reakcijska smjesa se miješa 10 minuta. Čaša sa reakcijskom smjesom se prekrije parafilmom te se ostavi dok ne iskristalizira produkt. Produkt je dalje okarakteriziran FT-IR spektroskopijom i TGA analizom.

### **1C**

Otopljeno je 0,228 g CdCl<sub>2</sub> u 20 mL vode. U drugoj čaši je otopljeno 0,366 g pikolinamida u 20 mL vode. Vodenoj otopini kadmijeve soli postupno se dodaje vodena otopina pikolinamida. Bezbojna reakcijska smjesa se miješa 10 minuta. Čaša sa reakcijskom smjesom se prekrije parafilmom te se ostavi dok ne iskristalizira produkt. Produkt je dalje okarakteriziran FT-IR spektroskopijom i TGA analizom.

## **3.6. Sinteza [CdI<sub>2</sub> pia]**

### **1A**

Otopljeno je 0,37 g CdI<sub>2</sub> u 20 mL vode. U drugoj čaši je otopljeno 0,122 g pikolinamida u 20 mL vode. Vodenoj otopini kadmijeve soli postupno se dodaje vodena otopina pikolinamida. Bezbojna reakcijska smjesa se miješa 10 minuta. Čaša sa reakcijskom smjesom se prekrije parafilmom te se ostavi dok ne iskristalizira produkt. Produkt je dalje okarakteriziran FT-IR spektroskopijom i TGA analizom.

### **1B**

Otopljeno je 0,37 g CdI<sub>2</sub> u 20 mL vode. U drugoj čaši je otopljeno 0,244 g pikolinamida u 20 mL vode. Vodenoj otopini kadmijeve soli postupno se dodaje vodena otopina pikolinamida. Bezbojna reakcijska smjesa se miješa 10 minuta. Čaša sa reakcijskom smjesom se prekrije parafilmom te se ostavi dok ne iskristalizira produkt. Produkt je dalje okarakteriziran FT-IR spektroskopijom i TGA analizom.

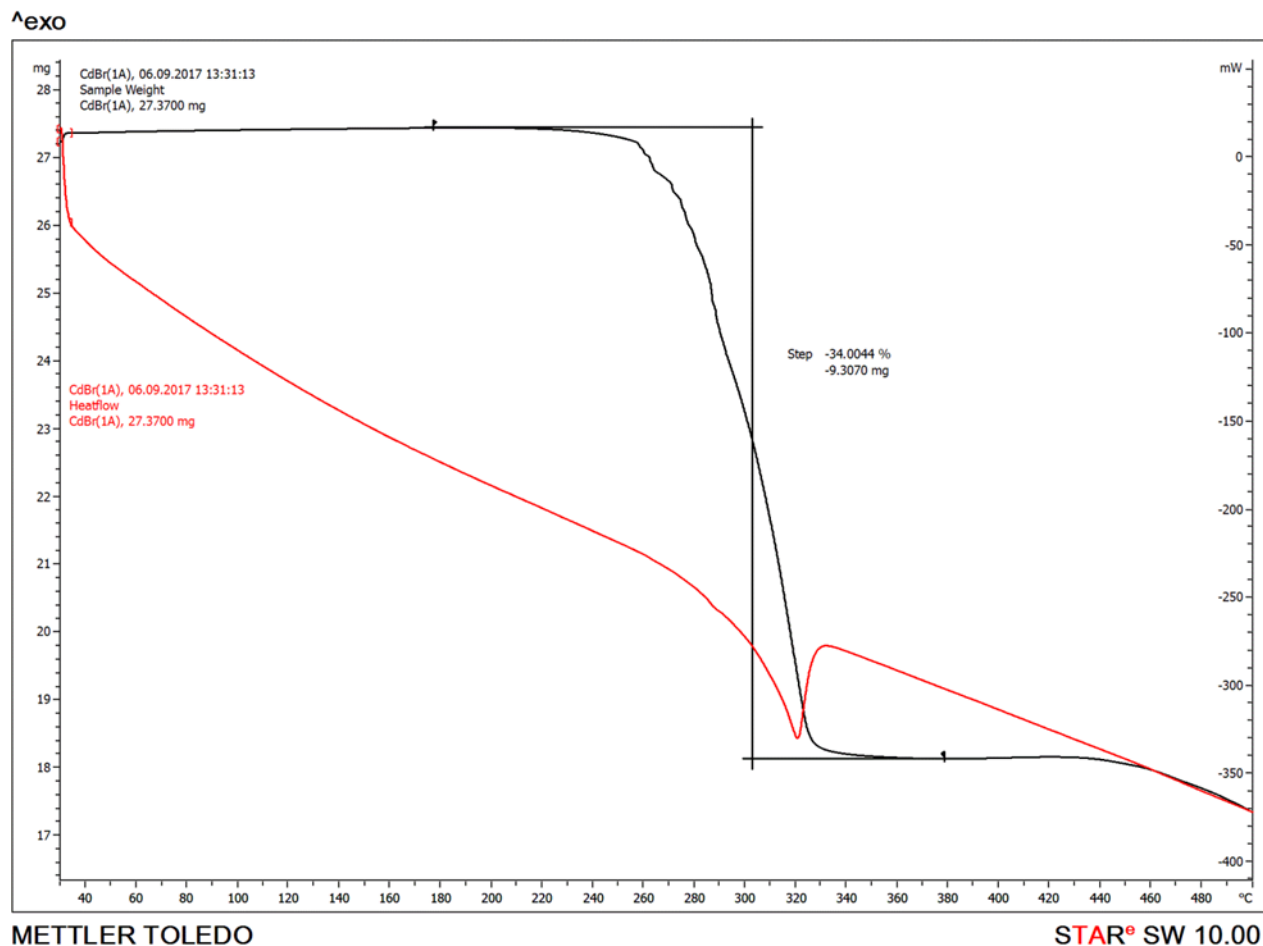
### **1C**

Otopljeno je 0,37 g CdI<sub>2</sub> u 20 mL vode. U drugoj čaši je otopljeno 0,366 g pikolinamida u 20 mL vode. Vodenoj otopini kadmijeve soli postupno se dodaje vodena otopina pikolinamida. Bezbojna reakcijska smjesa se miješa 10 minuta. Čaša sa reakcijskom smjesom se prekrije parafilmom te se ostavi dok ne iskristalizira produkt. Produkt je dalje okarakteriziran FT-IR spektroskopijom i TGA analizom.



## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Karakterizacija [CdBr<sub>2</sub> x 4H<sub>2</sub>O pia] 1A

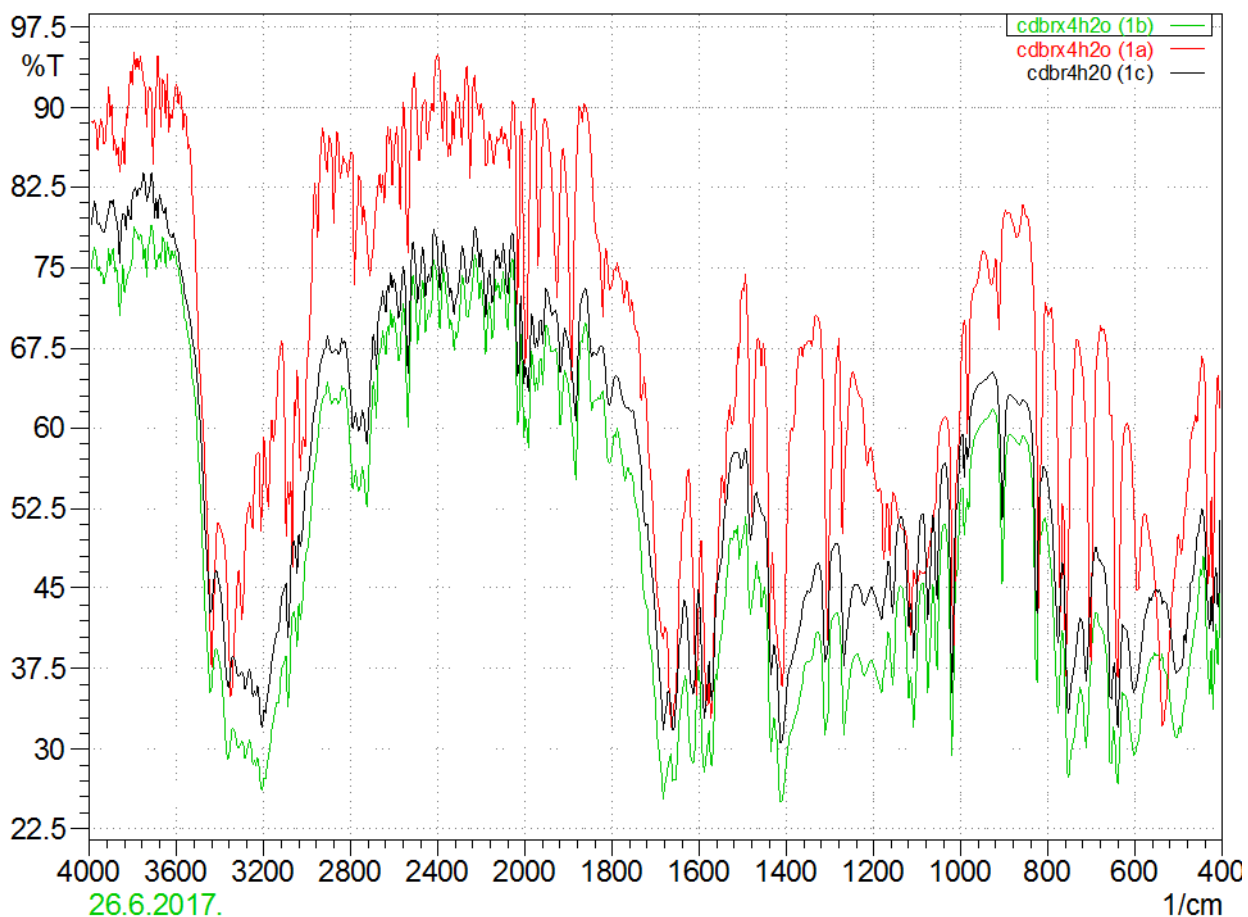


Slika 3. TG (crno) i DSC (crveno) krivulja spoja [CdBr<sub>2</sub> x 4H<sub>2</sub>O pia] 1A

Iz krivulje TGA grafa (slika 3.) može se uočiti da se nastali spoj termički raspada u jednom koraku u temperaturnom intervalu od 200 °C do 380 °C. Prilikom termičkog raspada dolazi do gubitka mase od 9,3 mg (34 %) što odgovara gubitku jedne molekule liganda (računato: 31%). Isti termički događaj popraćen je endotermnom promjenom u toplini (DSC krivulja).

Tablica 1. Rezultati TGA analize spoja  $[\text{CdBr}_2 \times 4\text{H}_2\text{O pia}] 1\text{A}$

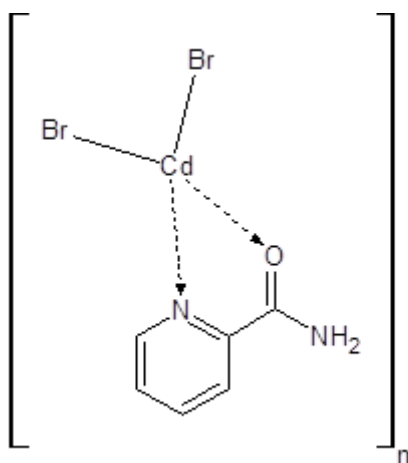
	w (pikolinamid) / %
Teorijski računato za $[\text{CdBr}_2 \times 4\text{H}_2\text{O pia}]1\text{A}$	31
Eksperimentalno nađeno	34



Slika 4. Rezultati FT-IR spektroskopije spoja  $[\text{CdBr}_2 \times 4\text{H}_2\text{O pia}] 1\text{A}$  (crveno),  $1\text{B}$  (zeleno) i  $1\text{C}$  (crno)

FT-IR spektri spojeva  $[\text{CdBr}_2 \times 4\text{H}_2\text{O pia}] 1\text{A}$ ,  $1\text{B}$  i  $1\text{C}$  gotovo su identični. Razlikuju se tek u pojedinim pomacima vibracija određenih funkcijskih skupina, vrlo vjerojatno zbog sudjelovanja određenih funkcijskih skupina u stvaranju vodikovih veza. U FT-IR spektrima ovih spojeva ističe se nekoliko vibracija važnih za tumačenje njihove molekulske građe. U valnom području od  $3440\text{ cm}^{-1}$  do  $3330\text{ cm}^{-1}$  nalaze se vibracije koje su pripisane N-H istezanju primarne amino skupine liganda. Vrlo jaka istezna vibracija C=O skupine nalazi se pri približno  $1660\text{ cm}^{-1}$ . C=N istezna vibracija piridinskog prstena nalazi se pri  $1580\text{ cm}^{-1}$ . U odnosu na FT-

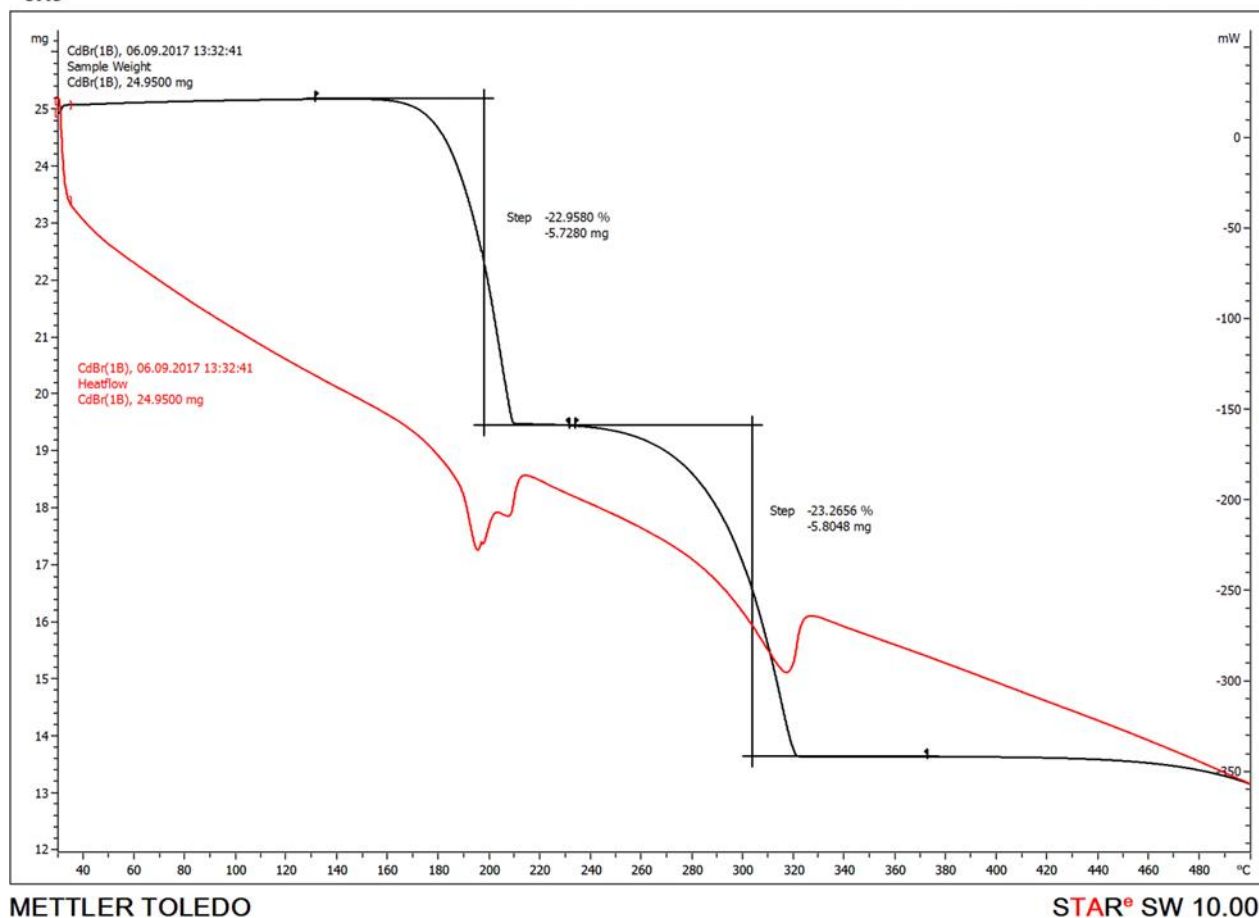
IR spektar nekoordiniranog liganda [8] mogu se uočiti pomaci C=O i C=N isteznih vibracija prema nižim valnim duljinama što je jasan znak koordinacije liganda na metalni centar. Prema dobivenim rezultatima moguće je predložiti strukturu spoja prikazanu na slici.



Slika 5. Predložena struktura  $[CdBr_2 \times 4H_2O \text{ pia}]_n$

## 4.2. Karakterizacija [CdBr<sub>2</sub> x 4H<sub>2</sub>O pia<sub>2</sub>] 1B

^exo



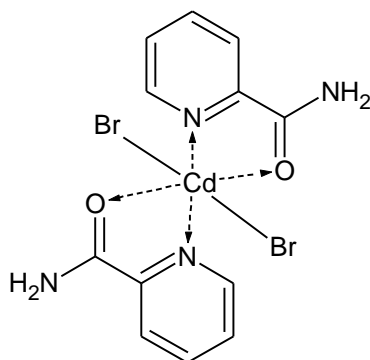
Slika 6. TG (crno) i DSC (crveno) krivulja spoja [CdBr<sub>2</sub> x 4H<sub>2</sub>O pia<sub>2</sub>]1B

Iz krivulje TGA grafa ( slika 6.) mogu se uočiti dva koraka termičkog raspada; prvi u intervalu od 130 °C do 230 °C te drugi od 230 °C do 370 °C. Oba koraka termičkog raspada popraćena su sa endotermnom promjenom u toplini (DSC krivulja). U prvom i u drugom koraku gubitak mase je približno jednak i iznosi 23 % dakle ukupan gubitak mase iznosi 46% što odgovara termičkom raspadu dvije molekule liganda (računato: 47%). Iz rezultata TGA analize može se zaključiti da je promjenom stehiometrijskog odnosa u sintezi iz 1:1 u 1:2 došlo do nastanka novog produkta.

Tablica 2. Rezultati TGA analize spoja  $[CdBr_2 \times 4H_2O \text{ pia}_2]$  1B

	w (pikolinamid) / %
Teorijski računato za $[CdBr_2 \times 4H_2O \text{ pia}_2]$ 1B	47
Eksperimentalno nađeno	46

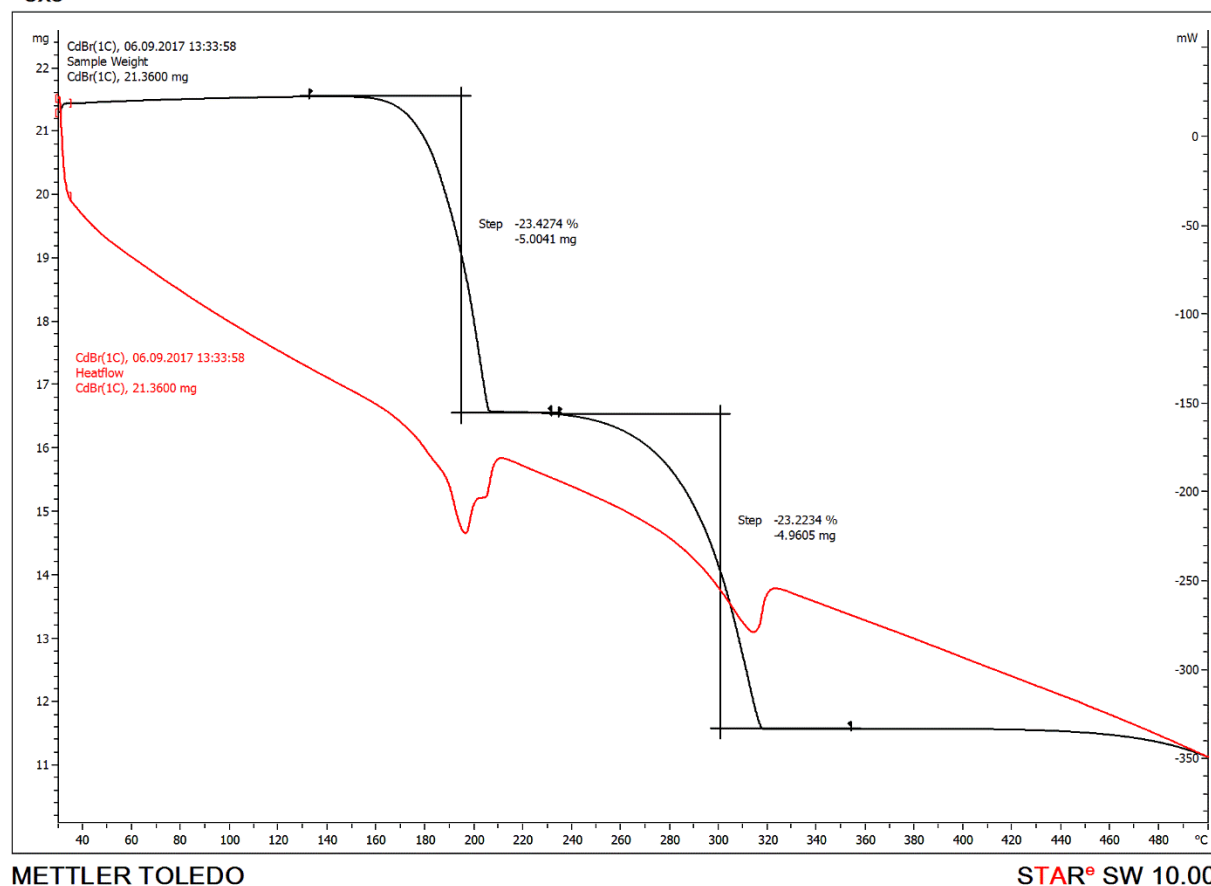
Iz dobivenih rezultata može se pretpostaviti struktura ( slika 7.) koja odgovara dobivenim rezultatima.



Slika 7. Predložena struktura  $[CdBr_2 \times 4H_2O \text{ pia}_2]_n$  1B

### 4.3. Karakterizacija [CdBr<sub>2</sub> x 4H<sub>2</sub>O pia<sub>3</sub>] 1C

^exo



Slika 8. TG (crno) i DSC (crveno) krivulja spoja [CdBr<sub>2</sub> x 4H<sub>2</sub>O pia<sub>3</sub>] 1C

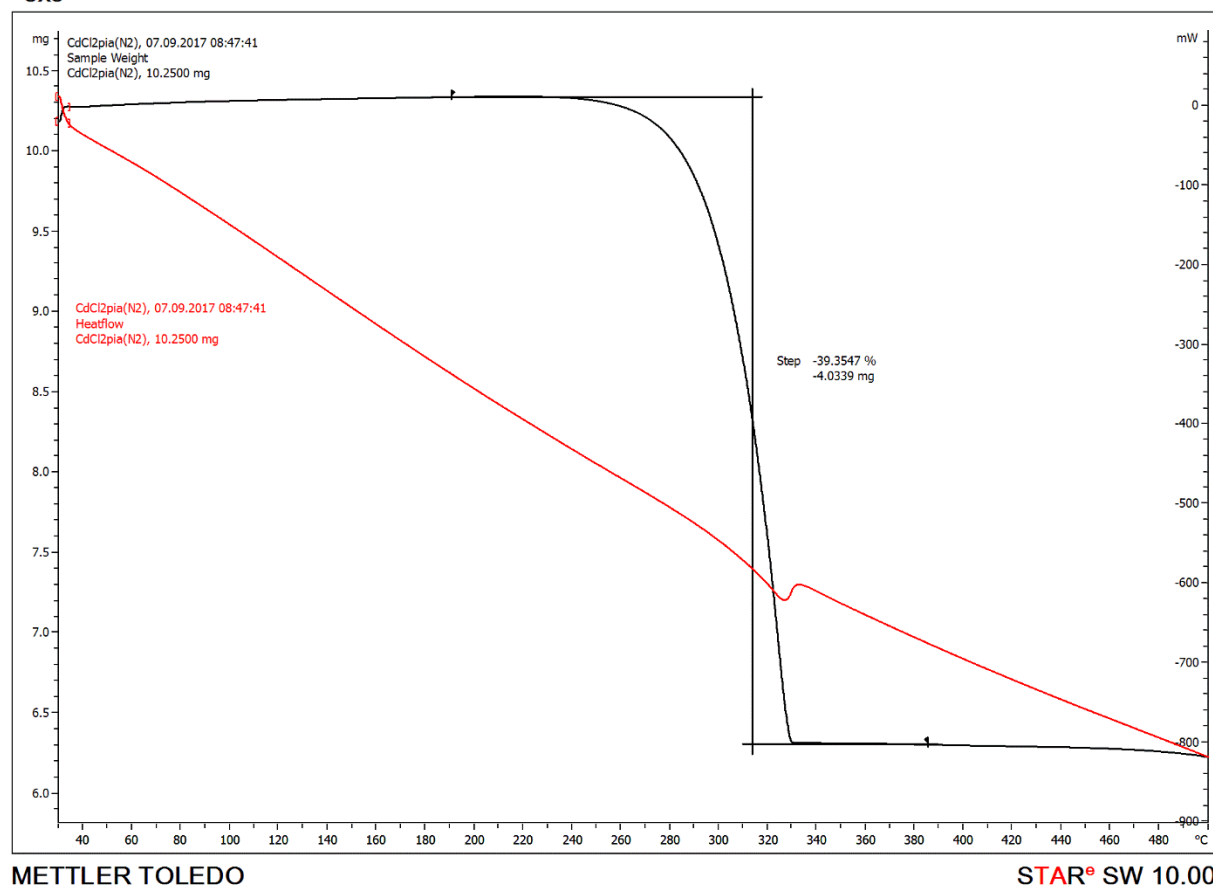
Spoj sintetiziran u stehiometrijskom omjeru 1:3 (1C) prema dobivenim rezultatima TGA analize ne razlikuje se od spoja sintetiziranog u stehiometrijskom omjeru 1:2 (1B) jer također vidimo termički raspad u dva koraka od kojih je prvi u intervalu od 130 °C do 220 °C i drugi u intervalu od 230 °C do 360 °C, koji ukupno iznosi oko 46% (računato: 47%). Spojevi imaju i identičnu strukturu.

Tablica 3. Rezultati TGA analize spoja [CdBr<sub>2</sub> x 4H<sub>2</sub>O pia<sub>3</sub>] 1C

	w (pikolinamid) / %
Teorijski računato za [CdBr <sub>2</sub> x 4H <sub>2</sub> O pia <sub>3</sub> ] 1C	47
Eksperimentalno nađeno	46

#### 4.4. Karakterizacija [CdCl<sub>2</sub> pia] 1A

^exo

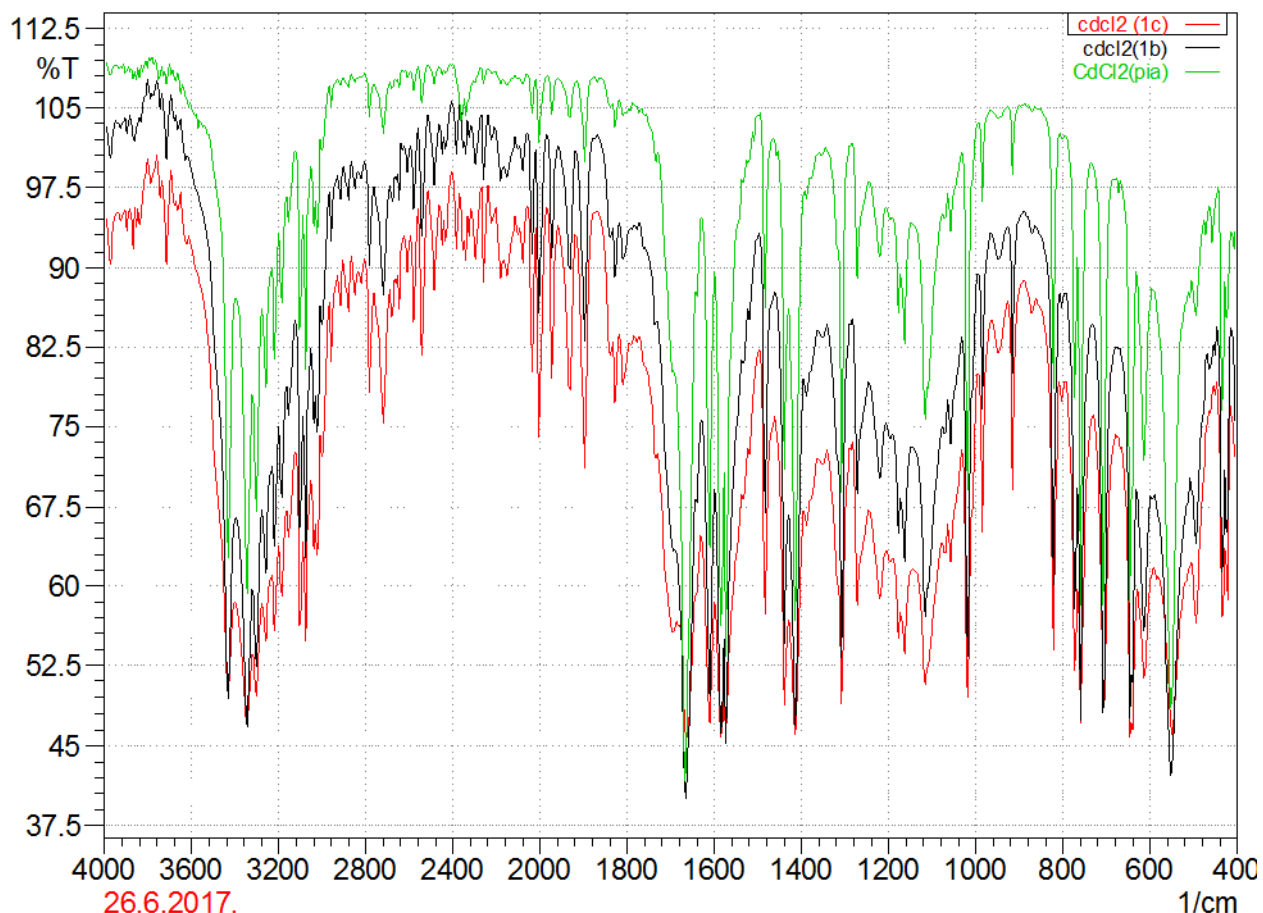


Slika 9. TG (crno) i DSC (crveno) krivulja spoja [CdCl<sub>2</sub> pia] 1A

Na TGA grafu (slika 9.) vidljivo je da dolazi do termičkog raspada u jednom koraku u temperaturnom intervalu od 200 °C do 380 °C. Prilikom termičkog raspada dolazi do gubitka mase od približno 4 mg (39%) što odgovara gubitku jedne molekule liganda (računato: 40%). Isti termički događaj popraćen je endotermnom promjenom u toplini (DSC krivulja).

Tablica 4. Rezultati TGA analize spoja [CdCl<sub>2</sub> pia] 1A

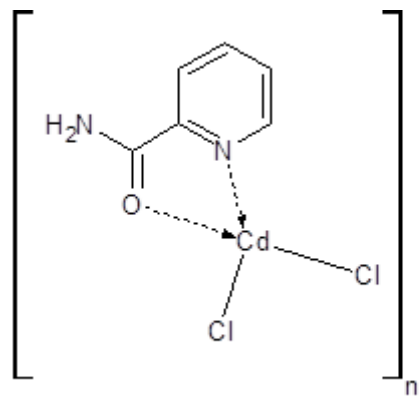
	w (pikolinamid) / %
Teorijski računato za [CdCl <sub>2</sub> pia] 1A	40
Eksperimentalno nađeno	39



Slika 10. Rezultati FT-IR spektroskopije spoja  $[CdCl_2 pia]$  1A (zeleno), 1B (crno) i 1C (crveno)

Na FT-IR grafu (slika 10.) vidljivo je da su rezultati spojeva skoro jednaki neovisno o stehiometrijskom omjeru unutar polimera. U valnom području od  $3530\text{ cm}^{-1}$  do  $3300\text{ cm}^{-1}$  vidljive su vibracije koje pripadaju N-H istezanju primarne amino skupine liganda. Jaka istezna vibracija C=O skupine nalazi se pri približno  $1665\text{ cm}^{-1}$ . Pri valnoj duljini od  $1580\text{ cm}^{-1}$  vidljiva je C=N istezna vibracija piridinskog prstena. Vidljive su manje razlike kod vibracije istezanja N-H skupine jer sudjeluje u stvaranju vodikovih veza. Iz dobivenih rezultata može se pretpostaviti struktura (slika 11.) koja odgovara dobivenim rezultatima.

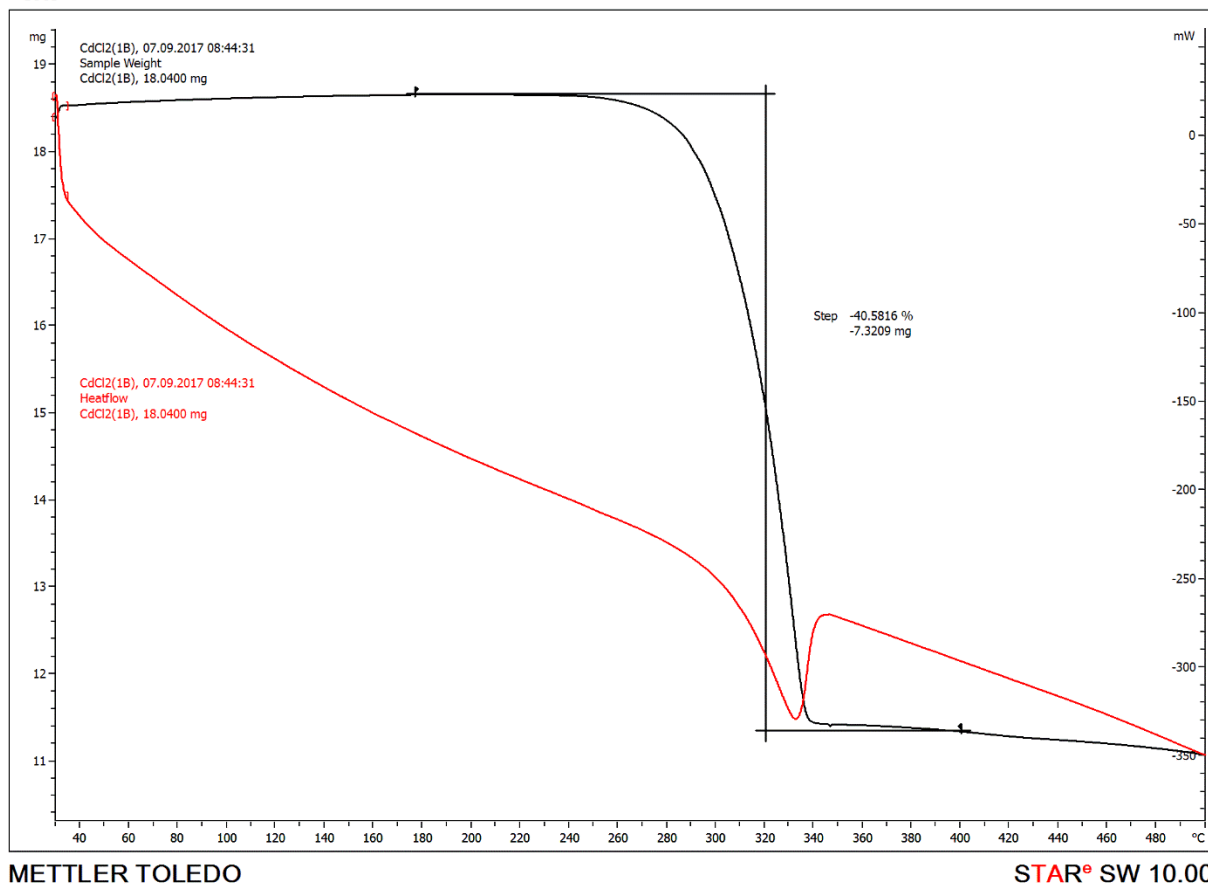




*Slika 11. Predložena struktura  $[CdCl_2 \text{ pia}]_n$*

## 4.5. Karakterizacija [CdCl<sub>2</sub> pia<sub>2</sub>] 1B

^exo



Slika 12. TG (crno) i DSC (crveno) krivulja spoja [CdCl<sub>2</sub> pia<sub>2</sub>] 1B

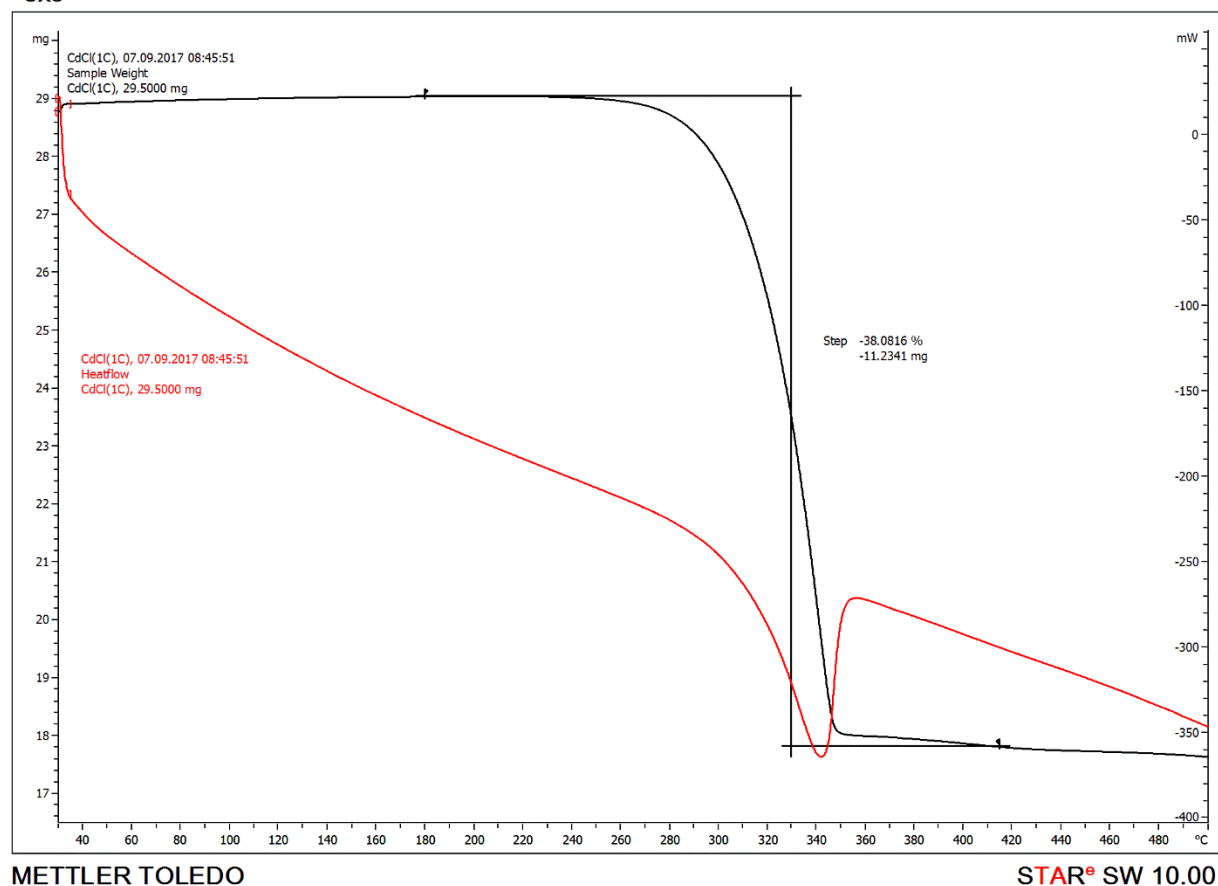
[CdCl<sub>2</sub> pia<sub>2</sub>] 1B ne razlikuje se po TGA i FT-IR analizama od [CdCl<sub>2</sub> pia] sintetiziranog u stehiometrijskom omjeru 1:1 (1A) s obzirom da je i on podložen jednom termičkom raspadu u intervalu od 180 °C do 400 °C uslijed kojeg je došlo do gubitka mase od 40% što odgovara gubitku jedne molekule liganda (računato: 40,5%). Također imaju i iste strukture.

Tablica 5. Rezultati TGA analize spoja [CdCl<sub>2</sub> pia<sub>2</sub>] 1B

	w (pikolinamid) / %
Teorijski računato za [CdCl <sub>2</sub> pia <sub>2</sub> ] 1B	40,5
Eksperimentalno nađeno	40

#### 4.6. Karakterizacija [CdCl<sub>2</sub> pia<sub>3</sub>] 1C

^exo



Slika 13. TG (crno) i DSC (crveno) krivulja spoja [CdCl<sub>2</sub> pia<sub>3</sub>] 1C

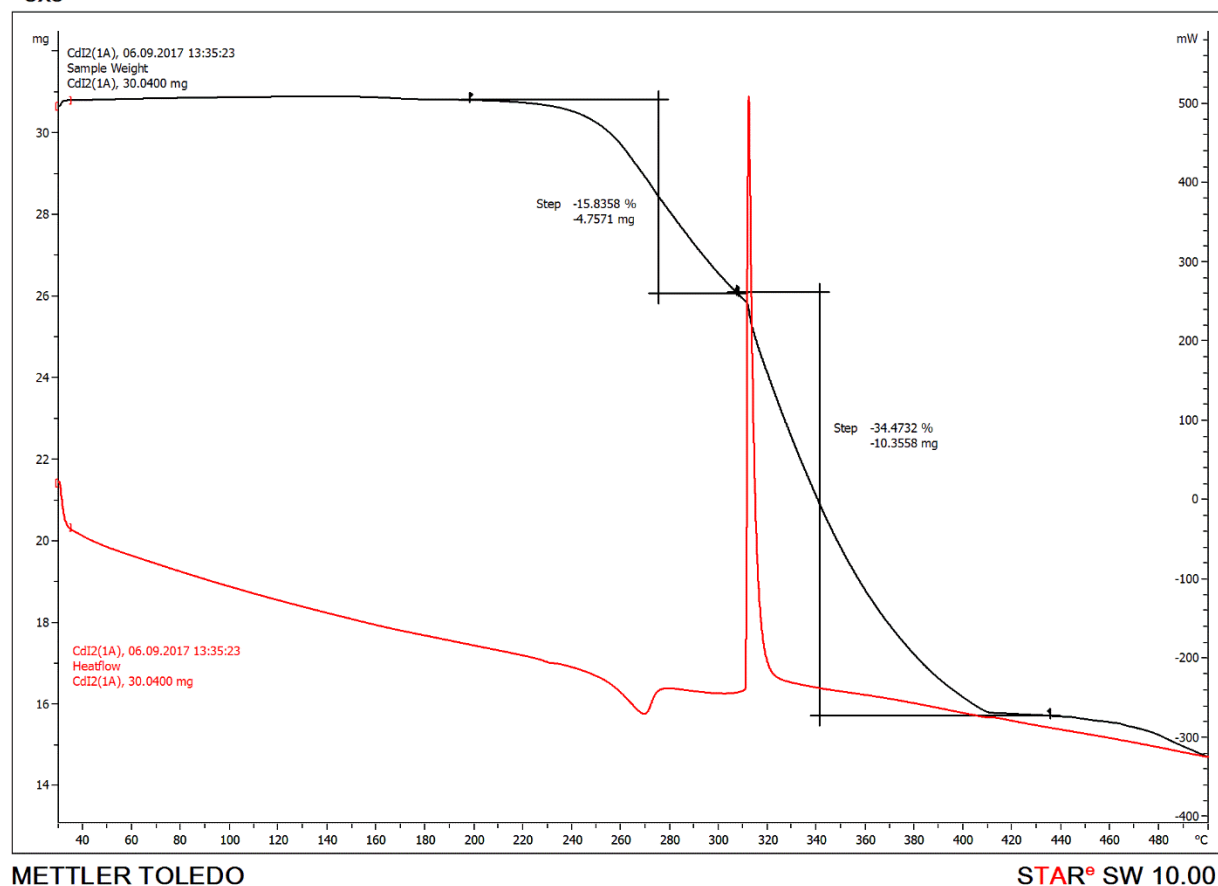
Iz TGA grafa (slika 13.) je vidljivo da se [CdCl<sub>2</sub> pia<sub>3</sub>] ne razlikuje od [CdCl<sub>2</sub> pia] 1B i 1A s obzirom da se i dalje radi o jednom termičkom raspadu u intervalu od 180 °C do 420 °C uslijed kojeg je došlo do gubitka mase od 38% što odgovara gubitku jedne molekule liganda (računato: 38%). Struktura spoja jednaka je u svim stehiometrijskim omjerima.

Tablica 6. Rezultati TGA analize spoja [CdCl<sub>2</sub> pia<sub>3</sub>] 1C

	w (pikolinamid) / %
Teorijski računato za [CdCl <sub>2</sub> pia <sub>3</sub> ] 1C	38
Eksperimentalno nađeno	38

## 4.7. Karakterizacija [CdI<sub>2</sub> pia] 1A

^exo

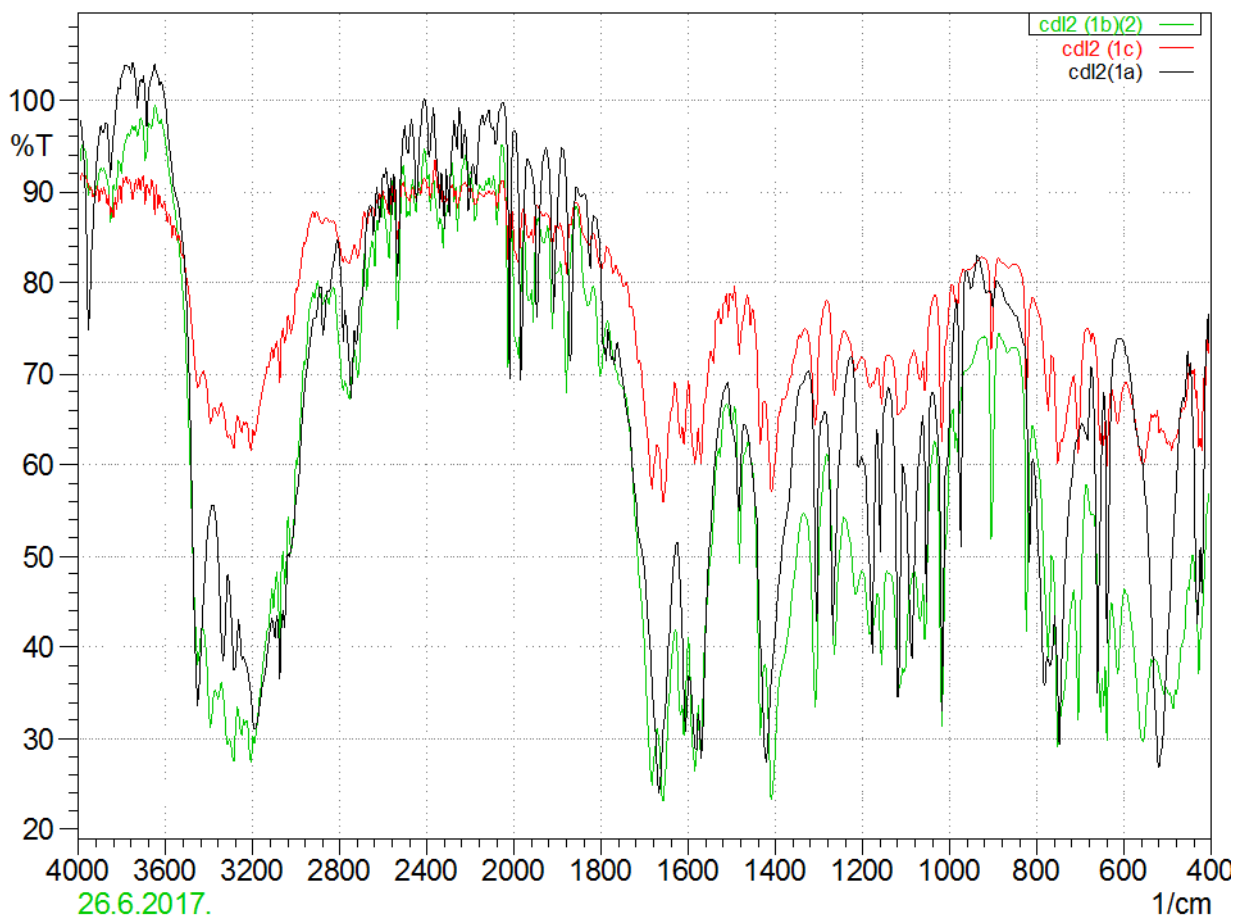


Slika 14. TG (crno) i DSC (crveno) krivulja spoja [CdI<sub>2</sub> pia] 1A

Iz TGA grafa (slika 14.) vidljivo je da dolazi do termičkog raspada u dva koraka, prvi u temperaturnom intervalu od 200 °C do 300 °C, a drugi od 300 °C do 430 °C. Oba koraka termičkog raspada popraćena su sa endotermnom promjenom u toplini (DSC krivulja). U prvom koraku gubitak mase iznosi 15,8% što približno odgovara gubitku jedne molekule liganda (računato: 23%). Eksperimentalna i teorijska vrijednost gubitka mase se ne podudaraju zbog sublimacije nastalog kadmijevog jodida koja se događa u drugom koraku.

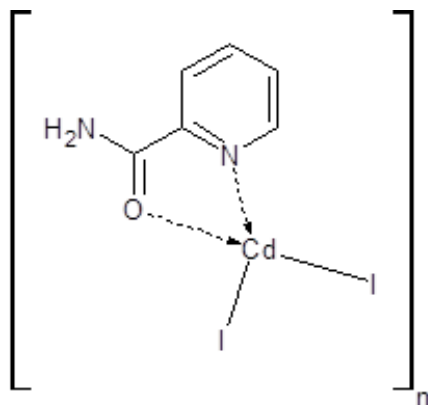
Tablica 7. Rezultati TGA analize spoja [CdI<sub>2</sub> pia] 1A

	w (pikolinamid) / %
Teorijski računato za [CdI <sub>2</sub> pia]1A	23
Eksperimentalno nađeno	15,8



Slika 15. Rezultati FT-IR spektroskopije spoja [CdI<sub>2</sub> pia] 1A (crno), 1B (zeleno) i 1C (crveno)

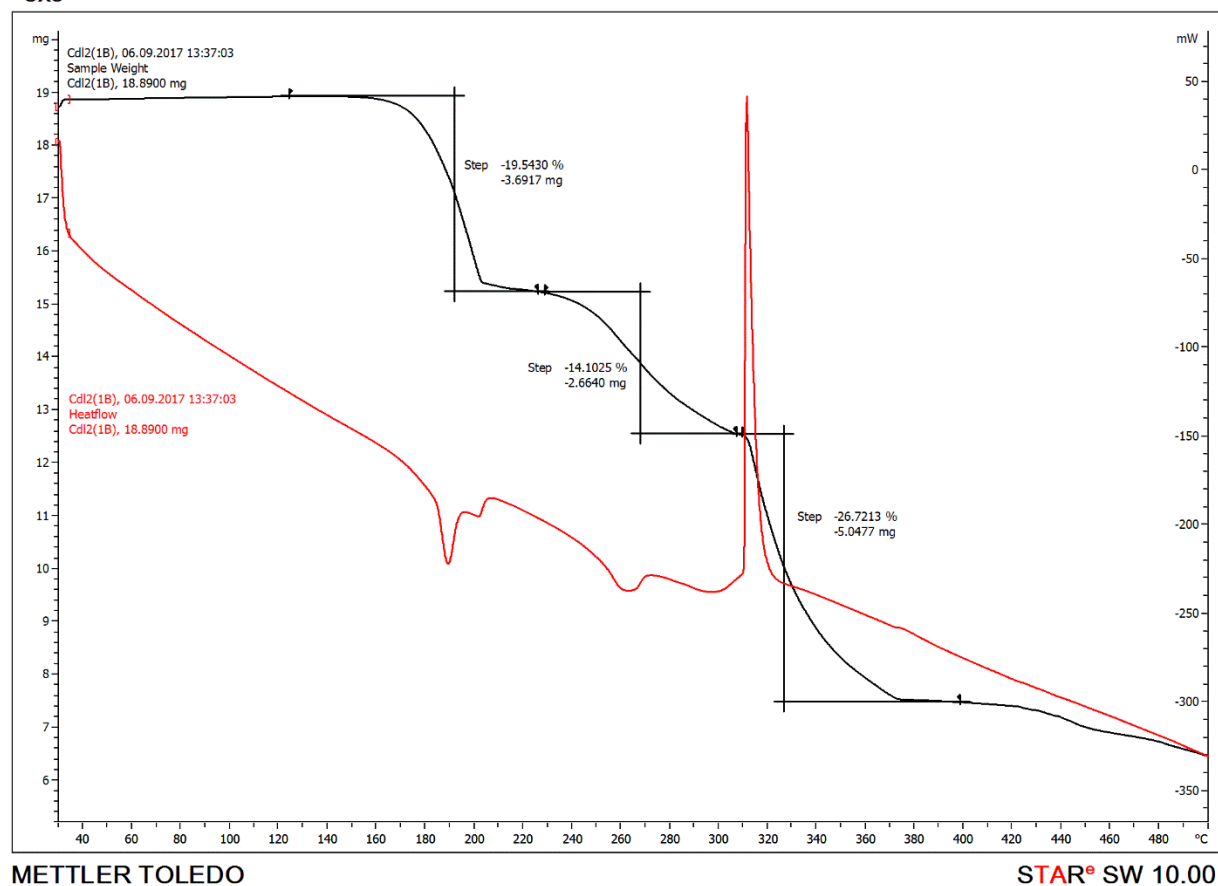
Na FT-IR grafu (slika 15.) u valnom području od 3500 cm<sup>-1</sup> do 3250 cm<sup>-1</sup> vidljive su vibracije koje se pripisuju N-H istezanju primarne amino skupine liganda. Jaka istezna vibracija C=O skupine nalazi se pri približno 1685 cm<sup>-1</sup>. Pri valnoj duljini od 1580 cm<sup>-1</sup> vidljiva je C=N istezna vibracija piridinskog prstena. Iz dobivenih rezultata može se pretpostaviti struktura ( slika 16.) koja odgovara dobivenim rezultatima.



Slika 16. Predložena struktura  $[CdI_2 pia]_n$

#### 4.8. Karakterizacija $[CdI_2 pia_2] 1B$

$\Delta_{exo}$



Slika 17. TG (crno) i DSC (crveno) krivulja spoja  $[CdI_2 pia_2] 1B$

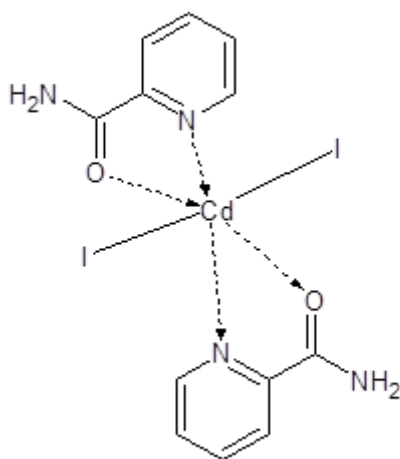
Na TGA grafu (slika 17.) možemo primijetiti da dolazi do gubitka mase tri puta. Prvi gubitak mase je zabilježen pri temperaturi od 120 °C i iznosi 19,5% a drugi pri približno 240 °C te

iznosi 14%. Dakle zajednički gubitak mase iznosi 33,5% što odgovara gubitku dvije molekule liganda (računato: 40%). Treći gubitak mase pri 310 °C koji je ujedno i najveći pripisuje se sublimaciji kadmijeva jodida koji je nestabilan pri visokim temperaturama.

Tablica 8. Rezultati TGA analize spoja  $[CdI_2 pia_2] 1B$

	w (pikolinamid) / %
Teorijski računato za $[CdI_2 pia_2] 1B$	40
Eksperimentalno nađeno	33,5

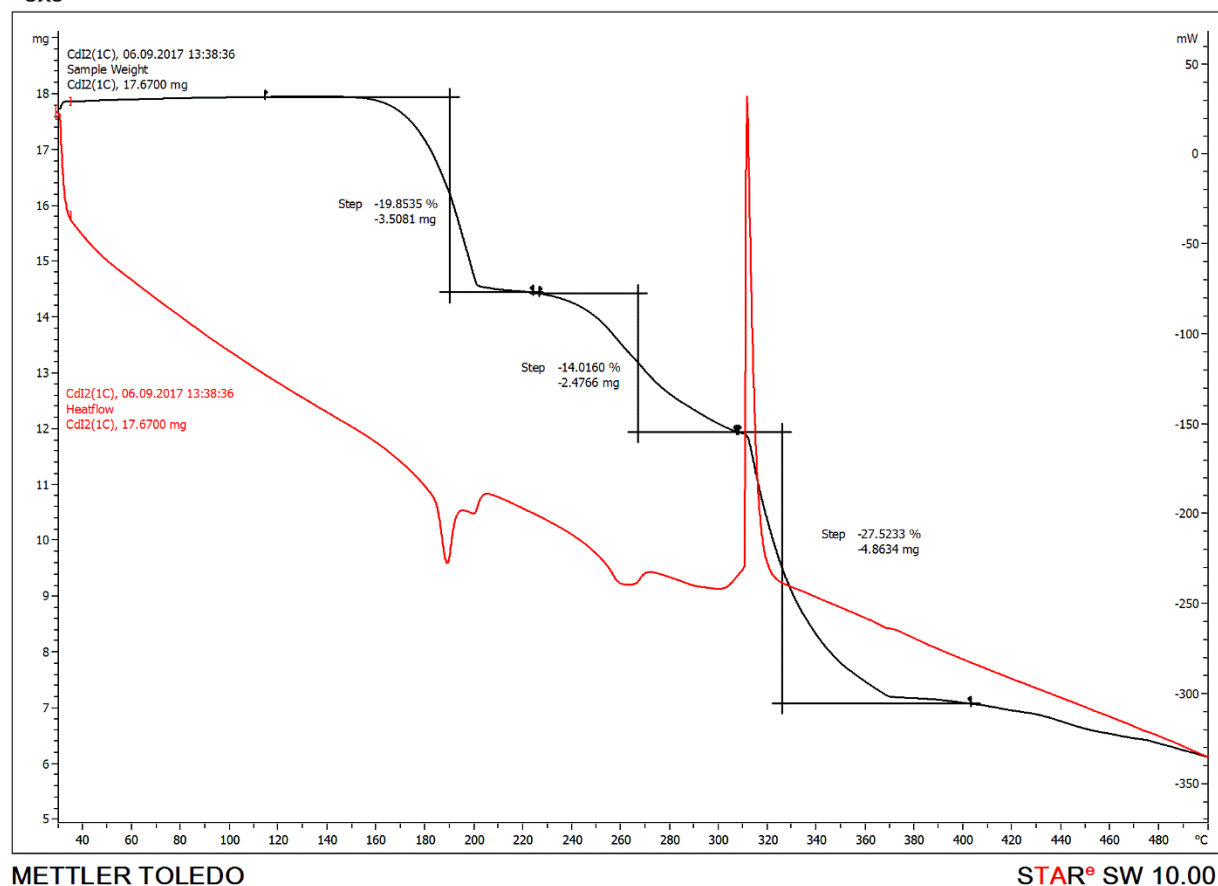
Na temelju dobivenih rezultata možemo predložiti strukturu spoja.



Slika 18. Predložena struktura  $[CdI_2 pia_2]n$

## 4.9. Karakterizacija [CdI<sub>2</sub> pia<sub>3</sub>] 1C

^exo



Slika 19. TG (crno) i DSC (crveno) krivulja spoja [CdI<sub>2</sub> pia<sub>3</sub>] 1C

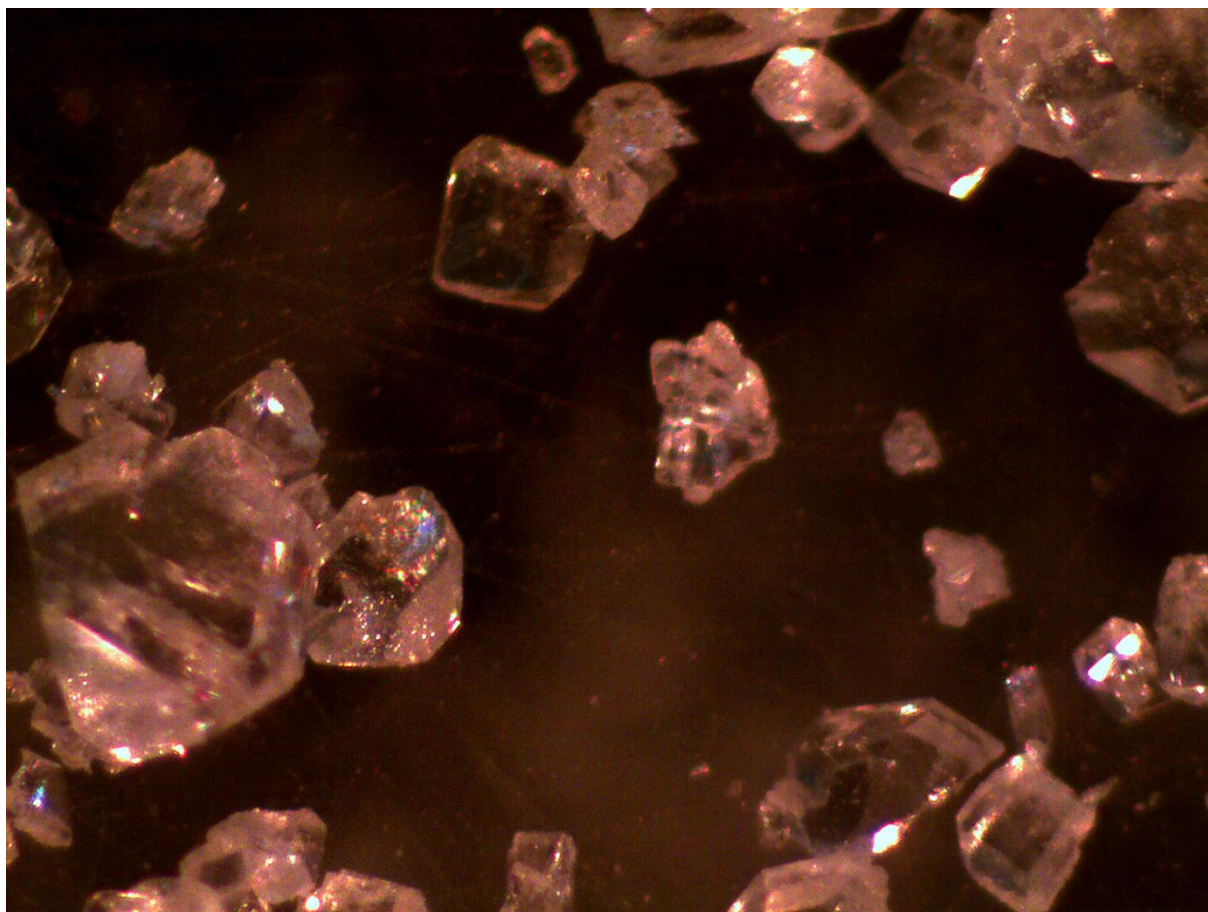
Vidljivo je da se TGA graf (slika 19.) ne razlikuje puno od rezultata za [CdI<sub>2</sub> pia<sub>2</sub>] u stehiometrijskom omjeru 1:2. Također imamo tri gubitka mase. Prvi gubitak mase je pri temperaturi od 110 °C i iznosi 19,8% dok je drugi na približno 220 °C i iznosi 14%. Zajednički gubitak je 34% što približno odgovara gubitku dvije molekule liganda (računato: 40%). Strukturne formule [CdI<sub>2</sub> pia] 1B i 1C također se ne razlikuju.

Tablica 9. Rezultati TGA analize spoja [CdI<sub>2</sub> pia<sub>3</sub>] 1C

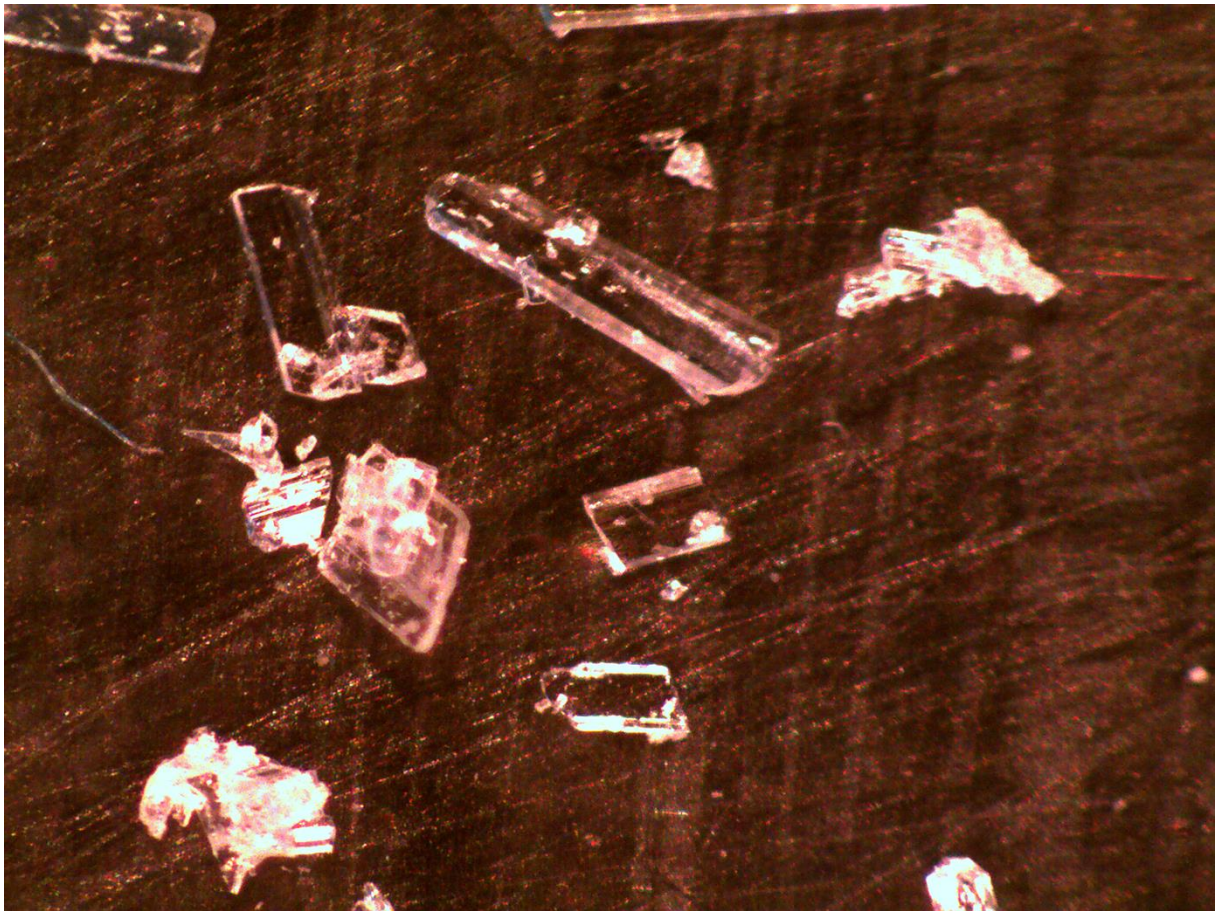
	w (pikolinamid) / %
Teorijski računato za [CdI <sub>2</sub> pia <sub>3</sub> ] 1C	40
Eksperimentalno nađeno	34



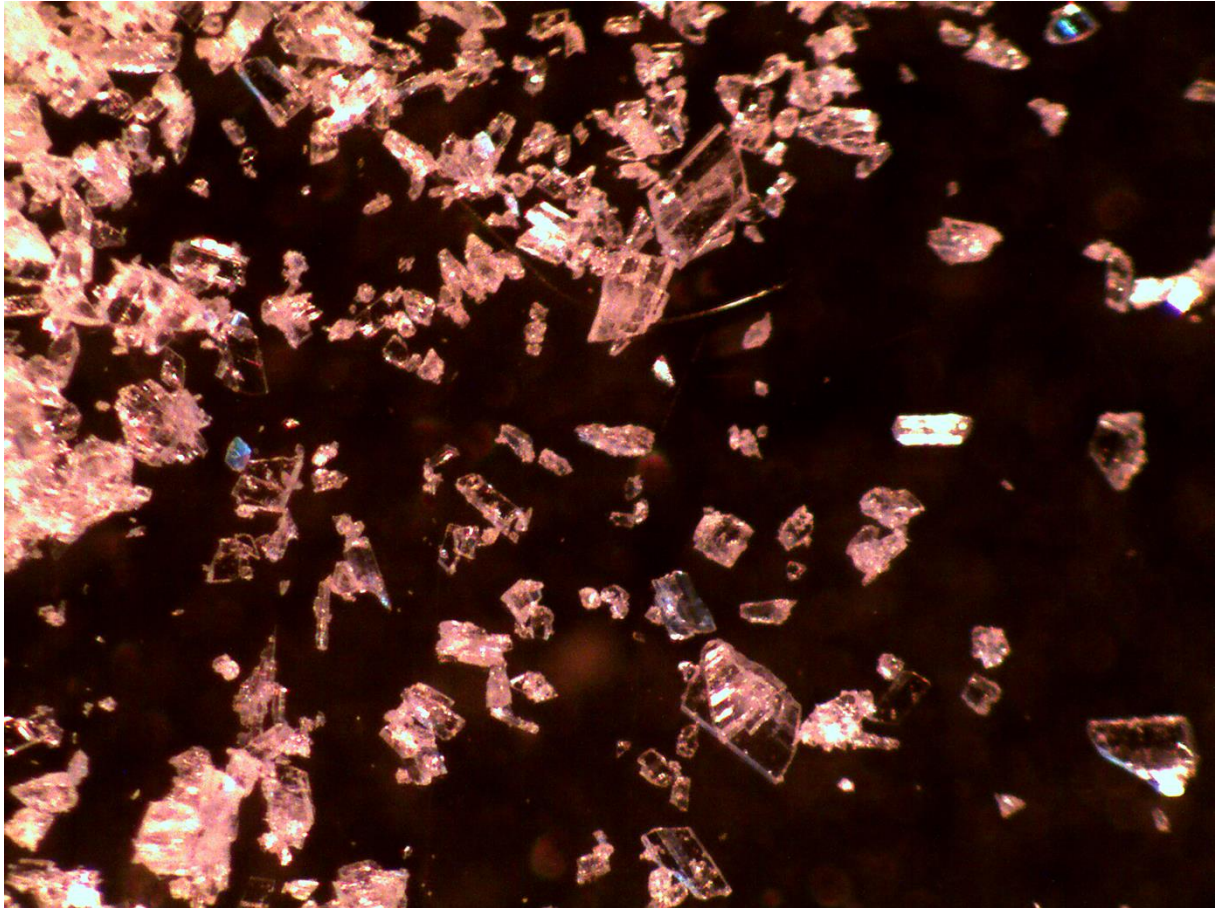
Nakon sušenja, kristale smo uslikali ispod lupe kako bismo vidjeli njihov točan oblik te zaključili da se oblici mijenjaju kako se mijenja i stehiometrijski odnos liganda i metala unutar polimera.



*Slika 20. Mikroskopski prikaz kristala [CdBr<sub>2</sub> x 4H<sub>2</sub>O] 1A*

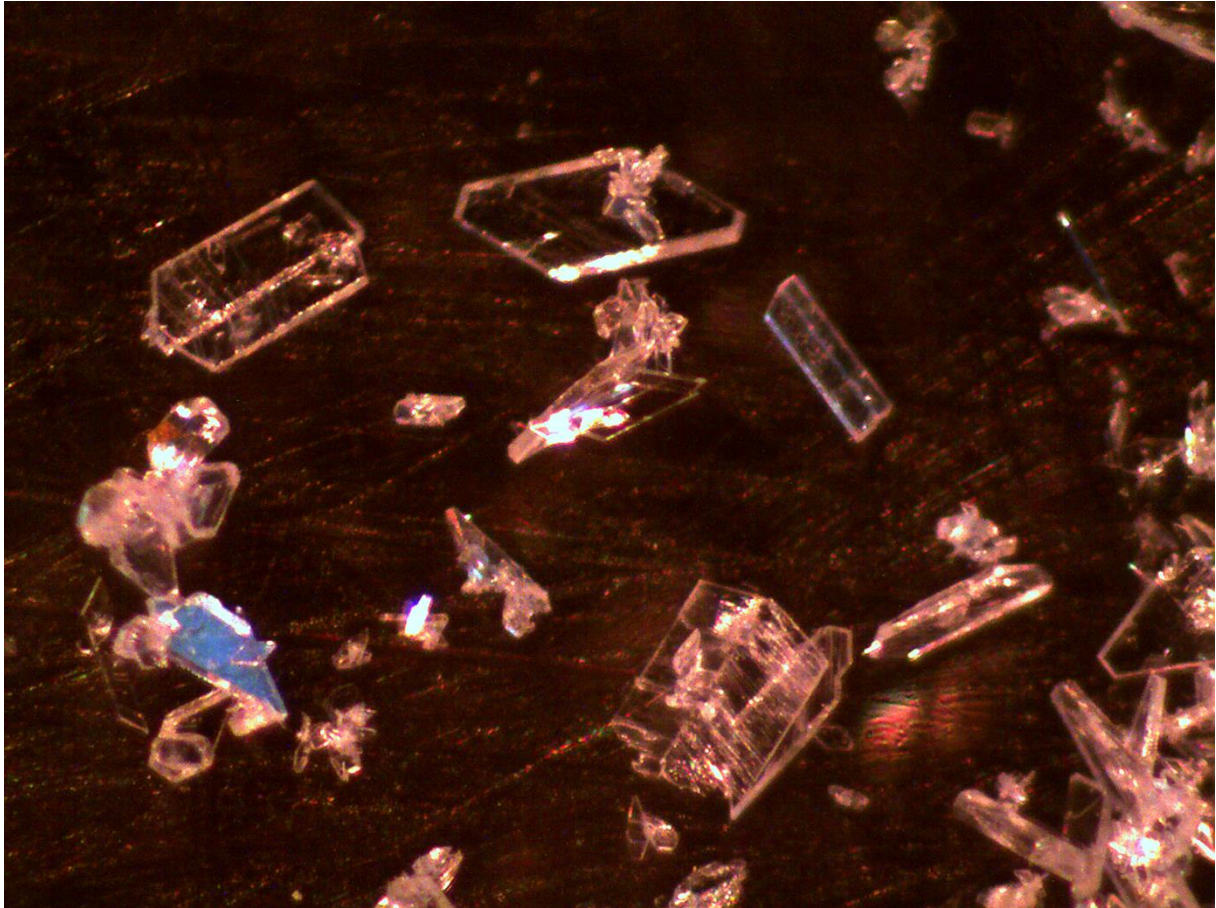


*Slika 21. Mikroskopski prikaz kristala [CdBr<sub>2</sub> x 4H<sub>2</sub>O pia<sub>2</sub>] 1B*

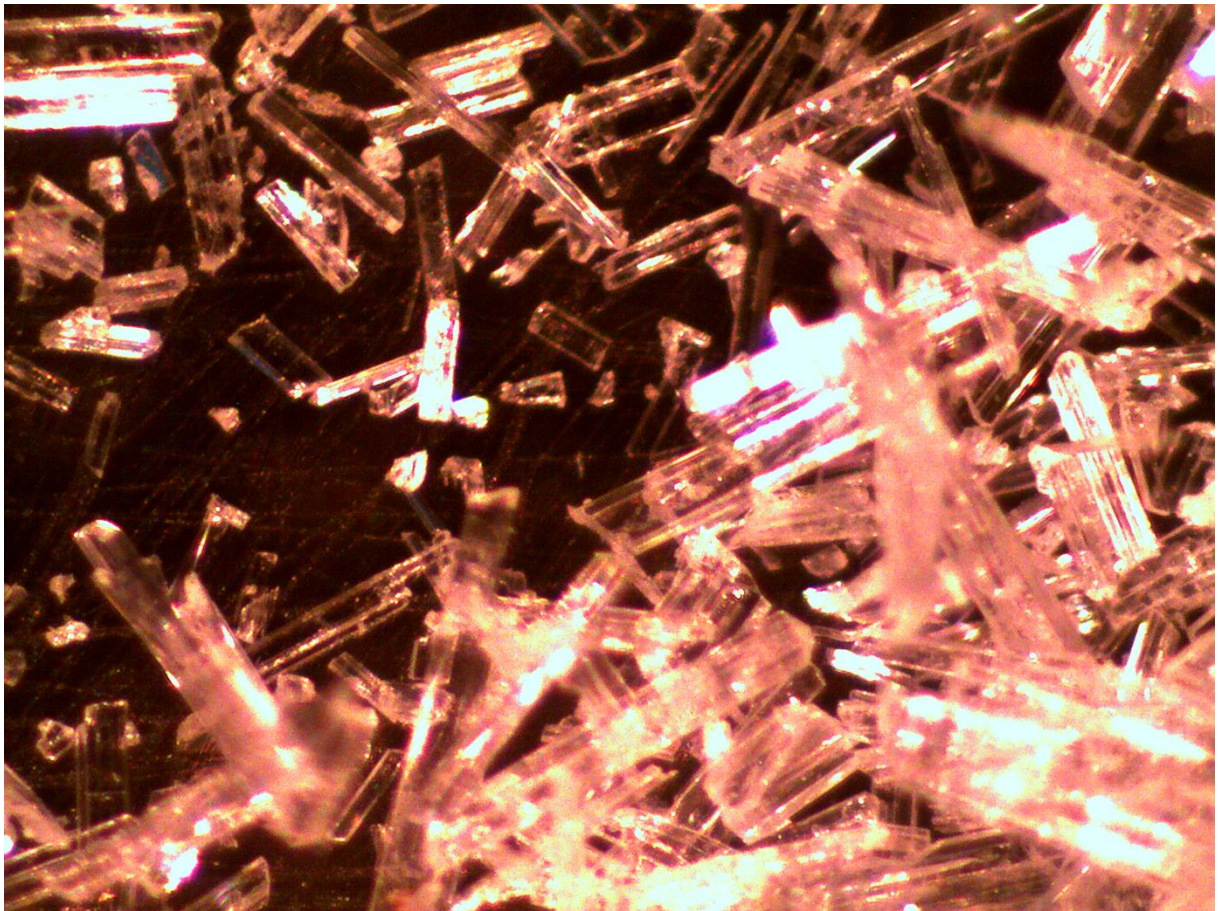


*Slika 22. Mikroskopski prikaz kristala [CdBr<sub>2</sub> x 4H<sub>2</sub>O] 1C*

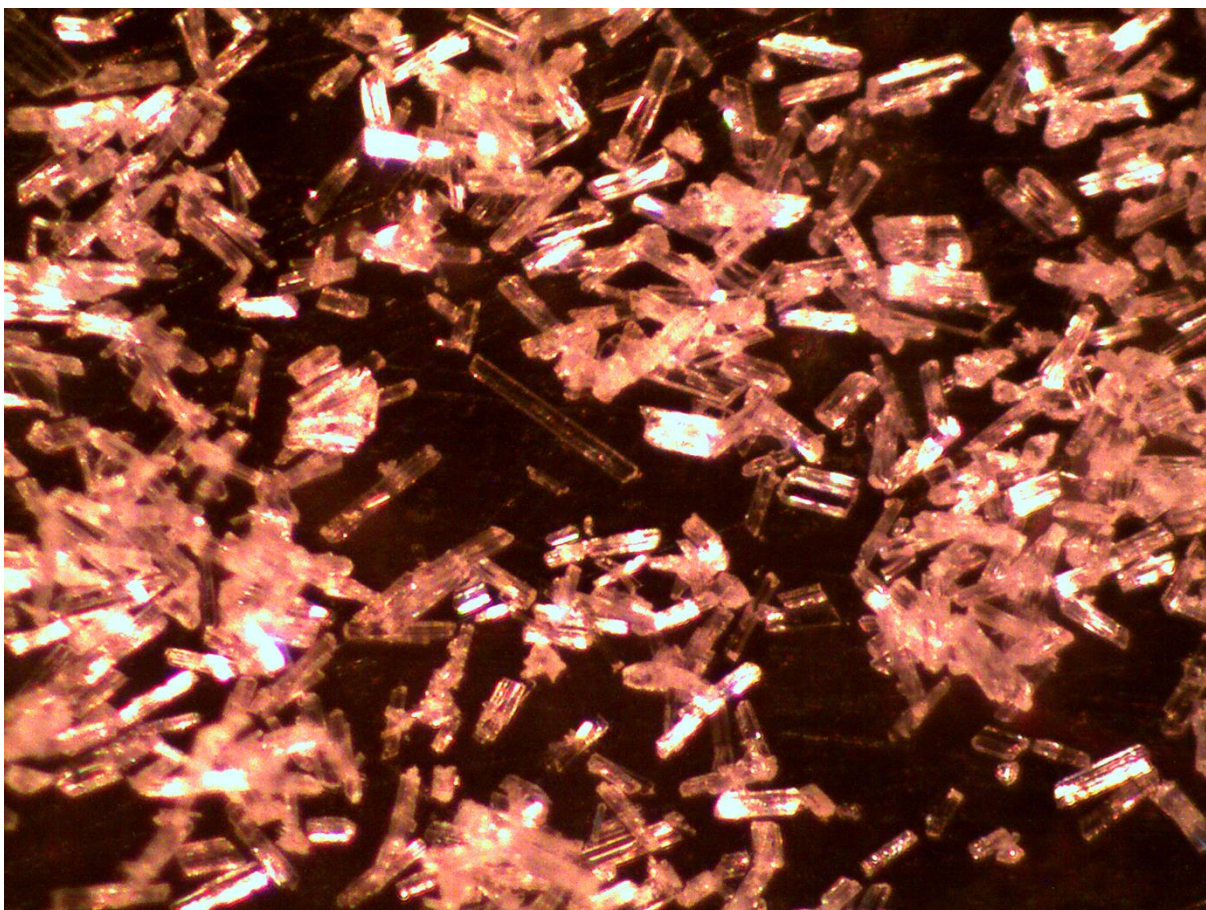
Vidljivo je da su kristali [CdBr<sub>2</sub> x 4H<sub>2</sub>O] 1B i 1C jednakog oblika pločica, dok se kristali u stehiometrijskom omjeru 1:1 razlikuju te zauzimaju oblik kocke.



*Slika 23. Mikroskopski prikaz kristala [CdI<sub>2</sub> pia] 1A*



*Slika 24. Mikroskopski prikaz kristala [CdI<sub>2</sub> pia<sub>2</sub>] 1B*



*Slika 25. Mikroskopski prikaz kristala [CdI<sub>2</sub> piA<sub>3</sub>] 1C*

Iz slika je vidljivo da kristali kadmijevog jodida pikolinamida 1A imaju oblik pločica dok kristali u omjerima 1:2 i 1:3 zauzimaju isti oblik iglica.

## 5. ZAKLJUČAK

Istraživanja na ovom polju kemije sve su učestalija unazad zadnjih tridesetak godina kako je i tehnologija napredovala. Uočena je važnost i primjena koordinacijskih polimera u feroelektrici, feromagnetici, nelinearnim optičkim materijalima, poroznim materijalima, industrijskim bojama itd. Metode sinteze koordinacijskih polimera gotovo su jednake metodama za uzgoj kristala. Oblici takvih polimera međusobno se razlikuju ovisno o građevnim jedinicama koje čine taj polimer. Na temelju dobivenih rezultata može se primjetiti kako stehiometrijski omjer metala i liganda utječe na oblik kristala i strukture generalno. Teorijski izračuni ne poklapaju se uvijek sa dobivenim eksperimentalnim podacima što je bilo vidljivo kod  $[CdI_2 \text{ pia}]$ , pretpostavljamo zbog sublimacije kadmijeva jodida. Dakle možemo zaključiti da promjenom stehiometrijskog udjela liganda u polimeru možemo manipulirati izgledom cijelog polimera kao i njegovih pojedinih svojstava.

## 6. LITERATURA

- [1] C. T. Chen and K. S. Suslick, *Coord. Chem. Rev.* 128,1993, (293-322.)
- [2] Slideshare (2016), Coordination polymers, dostupno na : <https://www.slideshare.net/sruthinit/coordination-polymers> ( 12.08.2017.)
- [3] A. Y. Robin, K. M. Fromm, *Coordination polymer networks with O- and N- donors*, Elsevier, Basel, Switzerland, 2006, (2128-2131.)
- [4] G. R. Desiraju, J. J. Vittal and A. Ramanan, *Crystal Engineering: A Textbook*, World Scientific Publishing Company, Inc., Hackensack, New Jersey, 2011.
- [5] S. R. Batten, S. M. Neville, D. R. Turner, *Coordination Polymers: Design, Analysis and Application*, RSC Publishing, Victoria, Australia, 2009, (19-29.)
- [6] W. L. Leong, J .J. Vittal, *One-dimensional Coordination Polymers: Complexity and Diversity in structures, Properties and Applications*, Department of Chemistry, National University of Singapore, South Korea, 2011, (689-713.)
- [7] M. Borsari, *Cadmium: Coordination Chemistry*, Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry,2014, (1-16.)
- [8] A. Borba, A. Gómez-Zavaglia, R. Fausto, *Journal of Physical Chemistry A* 112 (2008) 45.



## Popis slika

Slika 1. Prikaz raspodjele polimera prema dimenzionalnosti [2].....	2
Slika 2. Oblici jednodimenzionalnih koordinacijskih polimera [6] .....	6
Slika 3. TG (crno) i DSC (crveno) krivulja spoja $[\text{CdBr}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}] \text{ pia}_1$ .....	12
Slika 4. Rezultati FT-IR spektroskopije spoja $[\text{CdBr}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}] \text{ pia}_1$ 1A(crveno),1B (zeleno) i 1C (crno) .....	13
Slika 5. Predložena struktura $[\text{CdBr}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}] \text{ pia}_1 \text{ n}$ .....	14
Slika 6. TG (crno) i DSC (crveno) krivulja spoja $[\text{CdBr}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}] \text{ pia}_2$ 1B.....	15
Slika 7. Predložena struktura $[\text{CdBr}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}] \text{ pia}_2 \text{ n}$ 1B .....	16
Slika 8. TG (crno) i DSC (crveno) krivulja spoja $[\text{CdBr}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}] \text{ pia}_3$ 1C.....	17
Slika 9. TG (crno) i DSC (crveno) krivulja spoja $[\text{CdCl}_2] \text{ pia}_1$ 1A .....	18
Slika 10. Rezultati FT-IR spektroskopije spoja $[\text{CdCl}_2] \text{ pia}_1$ 1A (zeleno), 1B (crno) i 1C (crveno) .....	19
Slika 11. Predložena struktura $[\text{CdCl}_2] \text{ pia}_1 \text{ n}$ .....	20
Slika 12. TG (crno) i DSC (crveno) krivulja spoja $[\text{CdCl}_2] \text{ pia}_2$ 1B.....	21
Slika 13. TG (crno) i DSC (crveno) krivulja spoja $[\text{CdCl}_2] \text{ pia}_3$ 1C.....	22
Slika 14. TG (crno) i DSC (crveno) krivulja spoja $[\text{CdI}_2] \text{ pia}_1$ 1A .....	23
Slika 15. Rezultati FT-IR spektroskopije spoja $[\text{CdI}_2] \text{ pia}_1$ 1A (crno), 1B (zeleno) i 1C (crveno) .....	24
Slika 16. Predložena struktura $[\text{CdI}_2] \text{ pia}_1 \text{ n}$ .....	25
Slika 17. TG (crno) i DSC (crveno) krivulja spoja $[\text{CdI}_2] \text{ pia}_2$ 1B .....	25
Slika 18. Predložena struktura $[\text{CdI}_2] \text{ pia}_2 \text{ n}$ .....	26
Slika 19. TG (crno) i DSC (crveno) krivulja spoja $[\text{CdI}_2] \text{ pia}_3$ 1C .....	27
Slika 20. Mikroskopski prikaz kristala $[\text{CdBr}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}] \text{ pia}_1$ .....	28
Slika 21. Mikroskopski prikaz kristala $[\text{CdBr}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}] \text{ pia}_2$ 1B.....	29
Slika 22. Mikroskopski prikaz kristala $[\text{CdBr}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}] \text{ pia}_3$ 1C.....	30
Slika 23. Mikroskopski prikaz kristala $[\text{CdI}_2] \text{ pia}_1$ 1A.....	31
Slika 24. Mikroskopski prikaz kristala $[\text{CdI}_2] \text{ pia}_2$ 1B.....	32
Slika 25. Mikroskopski prikaz kristala $[\text{CdI}_2] \text{ pia}_3$ 1C.....	33

## Popis tablica

Tablica 1. Rezultati TGA analize spoja $[\text{CdBr}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}] \text{ pia}_1$ .....	13
Tablica 2. Rezultati TGA analize spoja $[\text{CdBr}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}] \text{ pia}_2$ 1B.....	16
Tablica 3. Rezultati TGA analize spoja $[\text{CdBr}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}] \text{ pia}_3$ 1C.....	17
Tablica 4. Rezultati TGA analize spoja $[\text{CdCl}_2] \text{ pia}_1$ .....	18
Tablica 5. Rezultati TGA analize spoja $[\text{CdCl}_2] \text{ pia}_2$ 1B .....	21
Tablica 6. Rezultati TGA analize spoja $[\text{CdCl}_2] \text{ pia}_3$ 1C .....	22
Tablica 7. Rezultati TGA analize spoja $[\text{CdI}_2] \text{ pia}_1$ .....	23
Tablica 8. Rezultati TGA analize spoja $[\text{CdI}_2] \text{ pia}_2$ 1B.....	26
Tablica 9. Rezultati TGA analize spoja $[\text{CdI}_2] \text{ pia}_3$ 1C.....	27