

Sinteza metalo-organskih mreža

Samardžija, Mia

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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:182:467701>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-19**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

ODJEL ZA KEMIJU

PREDDIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJE

Mia Samardžija

SINTEZA METALO-ORGANSKIH MREŽA

ZAVRŠNI RAD

Mentor: Prof. dr. sc. Igor Đerđ

Neposredni voditelj: Jelena Bijelić, mag.educ.chem.

Osijek, 2020.



Ovaj je završni rad izrađen na Odjelu za kemiju, Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku u sklopu HRZZ projekta „Istraživanje složenih multiferoičnih materijala pripremljenih metodama otopinske kemije“ (HRZZ-IP-2016-06-3115) pod mentorstvom voditelja projekta prof. dr. sc. Igora Đerđa uz pomoć neposredne voditeljice asistentice Jelene Bijelić.

SAŽETAK

Metalo-organske mreže (MOF) su posebni materijali koji su savršena poveznica anorganske i organske kemije. Građeni su od centralnog atoma koji je anorganski metal, te organskog liganda.

MO mreže tvore novu vrstu poroznih materijala jer se razlikuju zbog svoje velike površine i pora, male gustoće, te velike stabilnosti i funkcionalnosti. Velika primjena metaloorganskih mreža je u petrokemijskoj industriji, biomedicini, katalizama, itd. Sinteza novih metalo-organskih mreža uvelike pospješuje očuvanju ekologije i okoliša budući da se u ovisnosti o veličini pora koriste za skladištenje štetnih plinova i zagađivača u okolišu. Cilj ovog rada bio je sintetizirati metalo-organsku mrežu koristeći heksametilentaamin kao templat pri sobnoj temperaturi. Korišteni su različiti metali poput Co, Mn i Cr s propanskom kiselinom kao ligandom.

Ključne riječi: metalo-organska mreža, metali, heksametilentaamin, IR spektroskopija, sinteza

ABSTRACT

Metal-organic framework is a special family of compounds which represents the perfect link between inorganic and organic chemistry. They are made up of a central metal cation and an organic ligand.

MO frameworks form a new type of porous material because they have a large surface area and large pores, low density, high stability and functionality. Great applications of metal-organic frameworks are found in petrochemical industry, biomedicine, catalysis, etc. The synthesis of novel metal-organic frameworks greatly contributes to ecology and the preservation of the environment because depending on a pore size, various harmful gases and pollutants can be stored within the pores. In this research, the aim was to synthesize metal-organic frameworks using hexamethylenetetraamine as a template at room temperature. Various metals as Mn, Co and Cr were used in combination with propionic acid as the ligand.

Key words: metal-organic framework, metals, hexamethylenetetraamine, IR spectroscopy, synthesis

SADRŽAJ

| | |
|--|----|
| 1. UVOD..... | 6 |
| 2. LITERATURNI PREGLED | 7 |
| 2.1. Metalo-organske mreže | 7 |
| 2.1.1. Strukture MOF-ova..... | 7 |
| 2.1.2. Stabilnost MOF-ova | 10 |
| 2.2. Koordinacijski polimeri | 10 |
| 2.3. Templatna sinteza | 11 |
| 2.3.1. Prednosti templatne sinteze | 12 |
| 2.3.2. Nedostaci templatne sinteze | 12 |
| 2.3.3. Heksametilentetraamin | 12 |
| 3. EKSPERIMENTALNE METODE ISTRAŽIVANJA | 13 |
| 3.1. Infracrvena spektroskopija..... | 13 |
| 3.2. Optička mikroskopija..... | 16 |
| 4. EKSPERIMENTALNI DIO..... | 17 |
| 4.1. Kemikalije i pribor..... | 17 |
| 4.2. Priprema otopina..... | 17 |
| 4.3. Sinteza..... | 18 |
| 4.4. Instrumentalne metode i uređaji..... | 19 |
| 5. REZULTATI I RASPRAVA | 21 |
| 5.1. IR spektri dobivenih spojeva | 21 |
| 5.2. Istraživanja boje i oblika kristala optičkim mikroskopom..... | 25 |
| 5.3. Predložene strukture dobivenih spojeva | 27 |
| 6. ZAKLJUČAK | 30 |
| 7. POPIS LITERATURE..... | 31 |

1. UVOD

Metalo-organske mreže (eng. *Metal-organic frameworks* – MOF) su kompleksi koji se sastoje od poveziivača (eng. *Linker*) i centralnog metalnog kationa. MOF-ove za razliku od ostalih koordinacijskih polieadara izgrađuje 3D-struktura, a ne linearna. Heksametilentetraamin kao i svi drugi amini je jako dobar templat kod sinteze metalo-organskih mreža jer sadrži četiri dušikova atoma koji se mogu koordinirati na metalni centar. Amini ne smiju biti preveliki jer se ligandi neće moći dobro povezati u 3D strukturu oko templata, stoga veličine templata i ligandada moraju biti optimalno usklađene. Kao ligandi se mogu koristiti metanska (mravlja), etanska (octena) te propanska kiselina kao i u ovom radu. Takvi ligandi se nazivaju kratki ligandi jer ne stvaraju dugačke veze, no opet dovoljne kako bi se uspjeli povezati s metalima. Metali se nalaze na samim vrhovima kocke povezani linkerima, a unutar 3D strukture nalaze se šupljine. Ovisno o udaljenosti metal-ligand veze, mogu nastati mreže s različitim veličinama pora [1].

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Metalo-organske mreže

Metalo-organske mreže (MOF) su posebna kategorija poroznih materijala koji čine savršen spoj anorganskog i organskog dijela. Građeni su od anorganskog metala kojeg predstavlja centralni metalni kation ili klaster, te od organskog liganda koji pri tome, kako sam naziv kaže, tvori mrežu pora koje mogu vezati odgovarajuće molekule. Takve vrste materijala imaju veliku sposobnost zauzimanja, zadržavanja i oslobađanja molekula iz njihovih pora. Smatra se da je u posljednjih 20 godina otkriveno čak oko 20 000 vrsta MOF-ova [2].

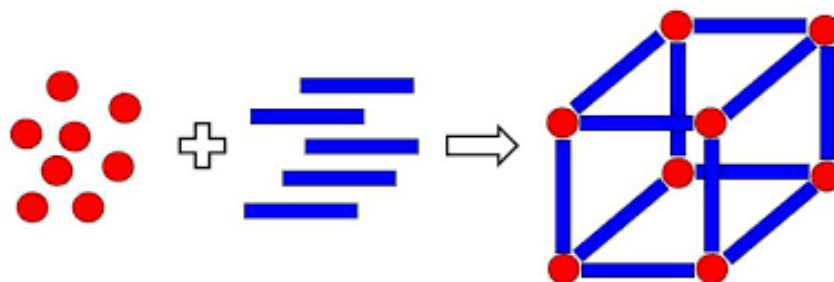
Obzirom na veličinu i izgled pora porozni materijali se mogu podijeliti na: makroporozne, mezoporozne i mikroporozne. Makroporozni materijali sadrže pore veće od 50 nm. Mezoporozni materijali sadrže veličinu pora između 2-50 nm, dok su mikroporozni materijali oni koji sadrže pore manje od 2 nm. Mikroporoznim materijalima pripadaju zeoliti i MOF-ovi, iako MOF-ovi mogu biti i mezoporozni materijali. Prazan prostor u MOF-ovima ima raspon od nekoliko Å do desetak nm [3].

Površina MOF-ova jedna je od najvećih površina poznatih čovjeku. Usporedi li se 1 gram površine metalo-organske mreže ona može odgovarati površini jednog nogometnog igrališta, točnije 7000 kvadratnih metara po 1 gramu MOF-a [2].

Ponašanje poroznih materijala određuje se pomoću svojstava kao što su površina i veličina pora. Fizikalna svojstva poput gustoće i toplinske provodnosti ovise o strukturi pora, dok sva zajednička svojstva utječu na sposobnost materijala za obavljanje određenih funkcija [4].

2.1.1. Strukture MOF-ova

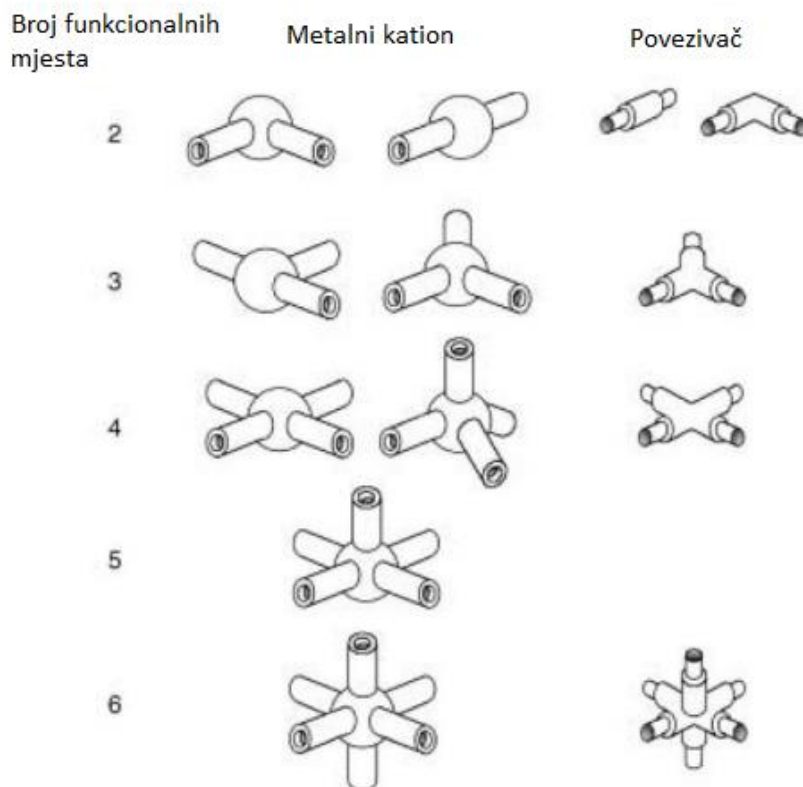
Kao što je gore navedeno, struktura MOF-ova sadrži centralni metalni kation ili klaster i organski ligand (Slika 1.)



Slika 1. Nastanak MOF-a. Anorganski metalni centri su crveni, a organski ligandi plavi [5].

Kao anorganske komponente često se koriste kationi prijelaznih metala kao što su: Fe, Cu, Cr, Co, Mn i dr. Svaki od navedenih metala preferira određeni koordinacijski broj i geometriju. Najčešće zapažene geometrije molekula su: linearna, tetraedarska, trigonalna bipiramida, kvadratna i oktaedarska.

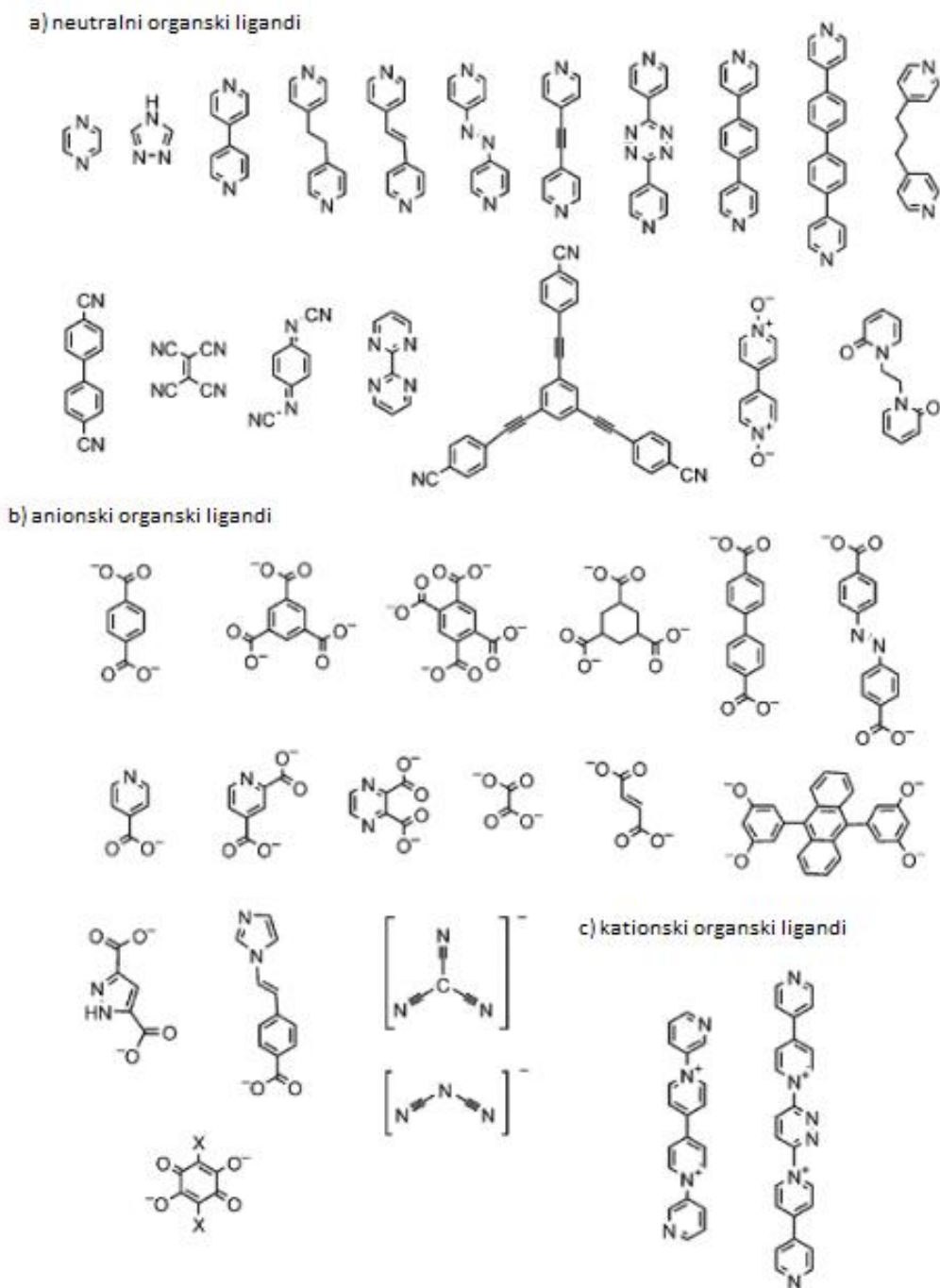
Na primjer, Cu^{2+} ioni sa d^9 elektronskom konfiguracijom pokazuju afinitet za tetraedarsku i kvadratnu geometriju, iako se mogu naći i u drugim koordinacijskim oblicima što ovisi o vrsti liganda i otapala. Komponente pri nastanku MOF-ova prikazane su Slikom 2.



Slika 2. Komponente MOF-a [1].

Ligandi koji se pretežito biraju su oni koji imaju krutu okosnicu jer rigidnost okosnice olakšava predviđanje izgleda mreže i geometrije molekule prije same sinteze. Osim toga čvrstoća pomaže i u održavanju otvorenih pora nakon izlaska otapala.

Linkeri tj. poveziivači mogu biti neutralni, kationski ili anionski (Slika 3.). Neutralni organski linkeri najčešće upotrebe su pirazin i 4,4-bipiridin. Najčešći anionski linkeri su karboksilati, dok se kationski gotovo ni ne koriste zbog slabog afiniteta za katione metala [1].



Slika 3. Prikaz kationskih, anionskih i neutralnih liganada [1].

2.1.2. Stabilnost MOF-ova

MOF-ovi su izrazito termodinamički stabilni zbog jakih veza C-C, C-H, C-O i M-O. Dodatnu stabilizaciju ostvaruju vodikove veze i druge interakcijske sile [6].

Za razliku od ostalih struktura MOF-ovi su izrazito stabilni u organskim otapalima. Jedan od njihovih najvećih nedostataka je što su osjetljivi na vodu i raspadaju se u kiselim i bazičnim otapalima. Zbog toga se nastoje sintetizirati MOF-ovi koji će biti otporni na vodu zbog njihove primjene u pročišćavanju voda, zraka i raznim katalizama.

Stabilnost MOF-ova ovisi o nekoliko čimbenika: naboju i koordinacijskom broju metala, sposobnosti spajanja organskih komponenata, gustoći, fleksibilnosti, dimenzionalnosti mreže i bazičnosti. Stabilnost mreže je usko povezana sa termodinamičkom i kemijskom stabilnosti [1].

2.2. Koordinacijski polimeri

Nastanak koordinacijskih polimera uvjetovano je nastankom koordinacijskih veza. Koordinacijska veza je donorsko-akceptorska veza koja nastaje iz elektronskog para od samo jednog atoma u vezi [7].

Primjena im je vrlo široka, koriste se kao feromagnetni, feroelektrici, kemijski senzori i dr. Najveći utjecaj na magnetičnost imaju koordinacijske veze stoga koordinacijski polimeri koji se najviše istražuju su metalni ioni sa nesparenim d i f orbitalama. Magnetska svojstva se dijele prema vrsti spina: niskospinski i visokospinski. Također, može doći do spinskog prijelaza (eng. *Spin crossover*) ukoliko postoji vanjsko pobuđenje elektrona.

Koordinacijski polimeri koji imaju sposobnost luminiscencije sadrže kromoforne ligande koji apsorbiraju svjetlost te na taj način prenose svjetlost metalnom ionu. U drugu ruku, povećanje fluorescencije uzrokovano je povećanom čvrstoćom i asimetrijom liganda nakon što je ion koordiniran na metalni centar [8].

Osnovne gradivne jedinice koordinacijskih polimera su: centralni metalni kation, ligand organske prirode, susjedni ioni i molekule otapala.

Nejednakom raspodjelom elektronske gustoće oko centralnog metala određuje se koordinacijski broj i geometrija molekule [7]. Centralni kation može dolaziti od različitih metalnih vrsta:

- a) alkalijskih metala
- b) zemnoalkalijskih metala
- c) prijelaznih metala
- d) lantanoida

Alkalijski i zemnoalkalijski metali formiraju stabilne katione, a porastom veličine kationa raste i koordinacijski broj. Atomi prijelaznih metala zanimljivi su iz razloga što sadrže djelomično popunjenu *d* orbitalu te kao takva drugačije hibridizira. Od prijelaznih metala najviše se koriste elementi prve skupne *d* bloka, te srebro, zlato, cink, kadmij, platina i živa. Lantanoidi se koriste zbog mogućnosti luminiscencije [6].

2.3. Templatna sinteza

Templatna sinteza (eng. *Template synthesis*) se prvi puta počela se razvijati 1960-ih godina u svrhu dobivanja makrocikličkog spoja [9].

U današnje vrijeme je sve teže izvesti templatnu sintezu jer se češće dobiju intramolekularni (ciklički), a ne intermolekularni (aciklički) produkti. Kako bi ishod reakcije bio što bolji, sinteza se odvija pri velikim razrjeđenjima. U prijevodu nekoliko miligrama reaktanta može zahtijevati par litara otapala. Također, veliki problem stvara osjetljivost templata na vodu [9].

Templatna sinteza povezana je s položajem reaktanta i reaktivnih mjesta. Kod sinteze makrocikličkih spojeva metalni kation služi kao templat oko kojeg se orijentiraju *para* – supstituirani ligandi. Kao templati za sintezu metalo-organskih mreža mogu se koristiti i voluminozne molekule koje omogućuju slaganje liganada u trodimenzionalnu (3D) mrežu. U ovom radu kao templat je korišten heksametilentetraamin koji ima četiri dušikova atoma koji se mogu koordinirati na metalni centar, ali ne moraju [9].

2.3.1.. Prednosti templatne sinteze

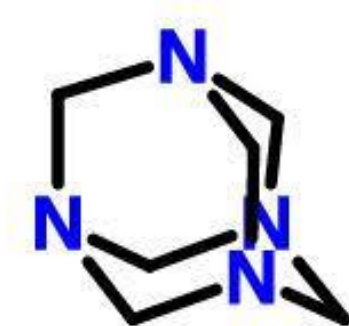
Jedna od većih prednosti je ta što metalni kompleksi nastaju izravno iz templatnih sinteza, te se makrociklički spojevi mogu izolirati iz molekula bez da sadrže metalni kation u svojim šupljinama. To znači da se na jednostavan način, procesom demetaliranja mogu dobiti makrociklički spojevi s aktiviranim porama. Veliko razrjeđenje, ograničenje na čistoću reaktanta, visok postotak iskorištenja, regio- i stereospecifičnost su također jedne od prednosti templatne sinteze [9].

2.3.2. Nedostaci templatne sinteze

Kao i svaka sinteza, pa tako i templatna ima nedostatke. Najveći od njih je da se svi metali ne mogu koristiti kao templati. Poneki metalni kation može stvarati problem jer se teško uklanja iz kompleksa. Nadalje, stehiometrijska reakcija nije uvijek očekivana.

2.3.3. Heksametilentetraamin

Heksametilentetraamin je 1870. godine otkrio ruski kemičar Aleksandr Mikhaylovich Butlerov. Heksametilentetraamin, odnosno urotropin ($C_6H_{12}N_4$), je bijeli kristalni prah, dobro topiv u vodi koji pripada skupini heterocikličkih spojeva. Nadalje u farmaceutskoj industriji poznatiji kao meteamin, sintetski antibakterijski lijek za infekcije urinarnog trakta [10]. Heksametilentetraamin je dobar templat kod metalo-organskih sinteza jer posjeduje dušik koji može stvarati koordinacijske veze s metalima te oko njih vezati ligande. Struktura heksametilentetraamina prikazana je Slikom 4.

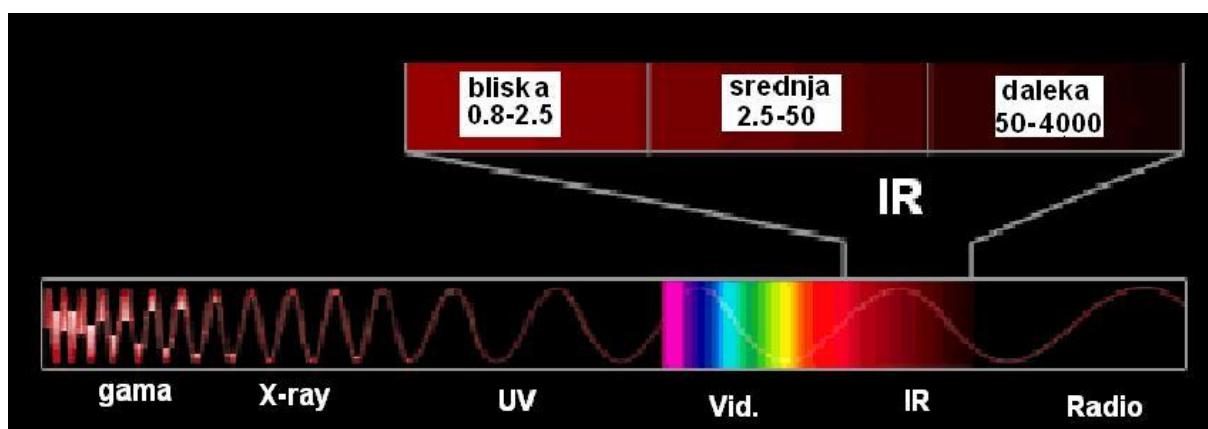


Slika 4. *Struktura heksametilentetraamina* [11].

3. EKSPERIMENTALNE METODE ISTRAŽIVANJA

3.1. Infracrvena spektroskopija

Infracrveno zračenje je elektromagnetsko zračenje valnih duljina raspona 0.7-500 μm . Energija infracrvenog zračenja znatno je manja od energije vidljivog dijela spektra. Područja elektromagnetskog zračenja prikazana su Slikom 4.



Slika 4. Infracrvena područja u elektromagnetskom spektru [12].

Područje infracrvenog zračenja je podijeljeno u tri skupine: blisko, srednje i daleko (Tablica 1.)

Tablica. 1. Područja infracrvenog zračenja [13].

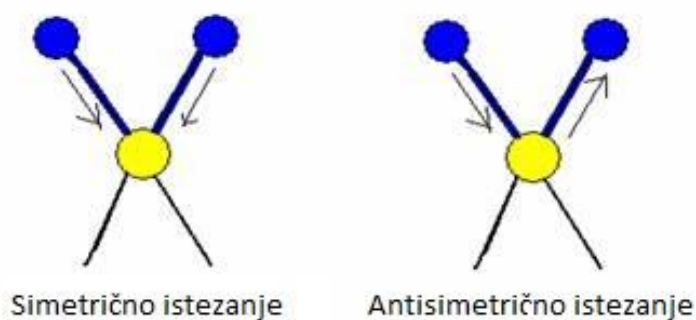
| | | |
|----------------|---------------------------------------|--|
| blisko | 0.7 μm – 2.8 μm | 14000 cm^{-1} – 3600 cm^{-1} |
| srednje | 2.8 μm – 50 μm | 3600 cm^{-1} – 500 cm^{-1} |
| daleko | 50 μm – 500 μm | 200 cm^{-1} – 20 cm^{-1} |

U području bliskog zračenja se događaju elektronski prijelazi nižih energija, kao što se vidi u tablici te neke promjene kod vibracija molekula. Srednje područje infracrvenog zračenja je od najveće važnosti jer većina molekula vibrira tj. rotira upravo u tom području. U dalekom području koje je najbliže mikrovalnom zračenju se opažaju samo čiste promjene rotacije [14].

Do promjena u rotacijama molekula dolazi kada elektromagnetsko zračenje ima istu valnu duljinu kao i molekula koja rotira tj. vibrira.

Međutim, kako bi molekula apsorbirala IR zračenje mora postojati promjena dipolnog momenta, te se za takve molekule može reći da su aktivne u infracrvenom području. Molekule ne moraju imati stalan dipolni moment, već je dovoljna jedna promjena dipolnog momenta kako bi apsorbirale infracrveno zračenje. Promjene dipolnog momenta mogu doći prilikom vibracije i promjene amplitude iako imaju simetrično raspoređen naboj. Ukoliko kod molekula simetričnih raspodjela naboja, nema promjene dipolnog momenta čak ni kod vibracija za njih se kaže da su neaktivne u infracrvenom području. Takve molekule propuštaju infracrveno zračenje.

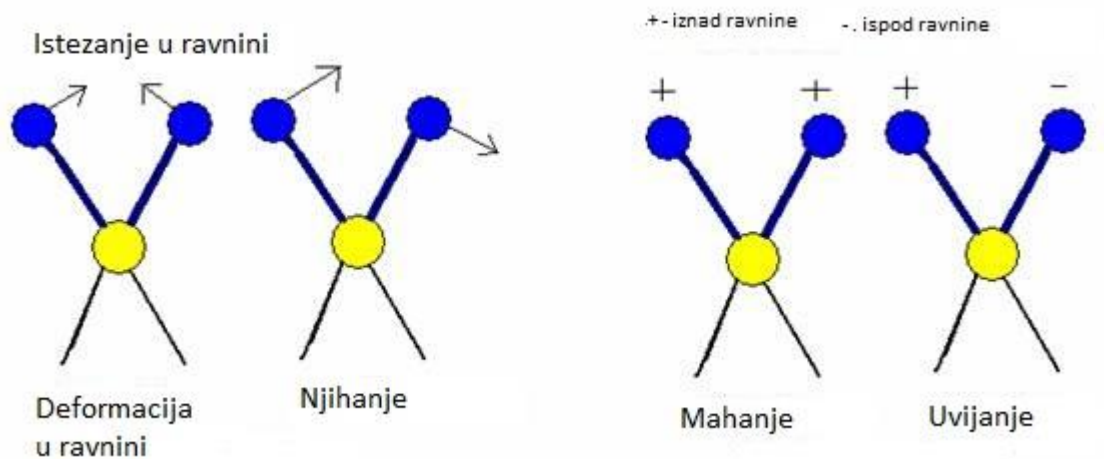
Najjednostavnija podjela vibracija su: vibracije istezanja i vibracije deformacije. Vibracije istezanja mogu biti simetrične i antisimetrične (Slika 5.). Simetrična istezanja se događaju duž glavne osi kada se dvije jezgre istovremenu ili približavaju centru mase ili udaljavaju od njega. Antisimetrična istezanja se događaju kada se jedna jezgra približava centru mase, a druga se udaljava [15].



Slika 5. Prikaz simetričnog i antisimetričnog istezanja molekula [16].

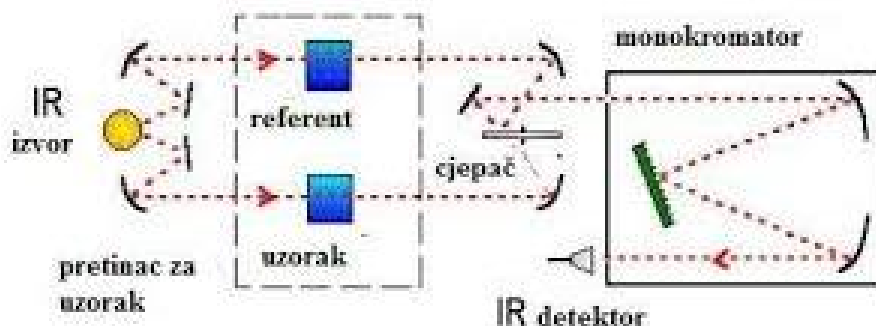
Vibracije deformacije su promjene kuta između dviju veza koje vibriraju (Slika 6.). Tako se mogu gibati molekule koje imaju najmanje tri jezgre [15]. Podjela vibracija deformacija je:

- a) njihanje (eng. *Rocking*)
- b) uvijanje (eng. *Twisting*)
- c) mahanje (eng. *Wagging*)
- d) deformacija u ravnini (eng. *Scissoring*)

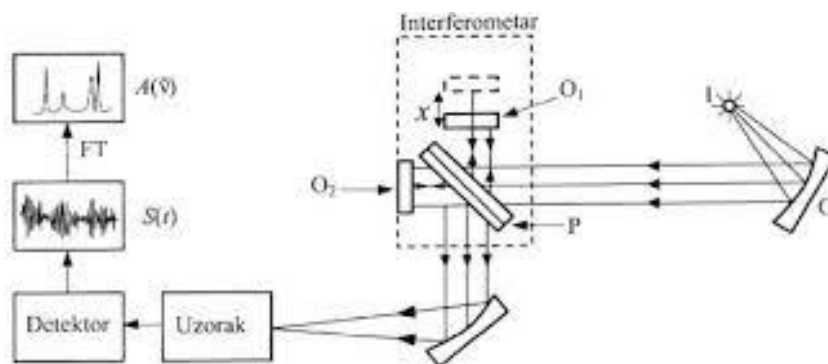


Slika 6. Prikaz vibracija deformacija molekule [16].

Postoje dvije vrste IR spektrofotometara: disperzivni i FT-IR spektrofotometri. Disperzivni spektrofotometri imaju monokromator kao izvor infracrvenog zračenja što znači da se za rezultat dobije samo jedan spektar. FT-IR spektrofotometar koristi Fourier-eve transformacije, točnije, simultano mjeri apsorpcije polikromatskog izvora, te interferometrom pomoću Fourierovih transformacija signale prevodi u infracrveni spektar [17].



Slika 7. Shema disperzivnog IR spektrofotometra [18].



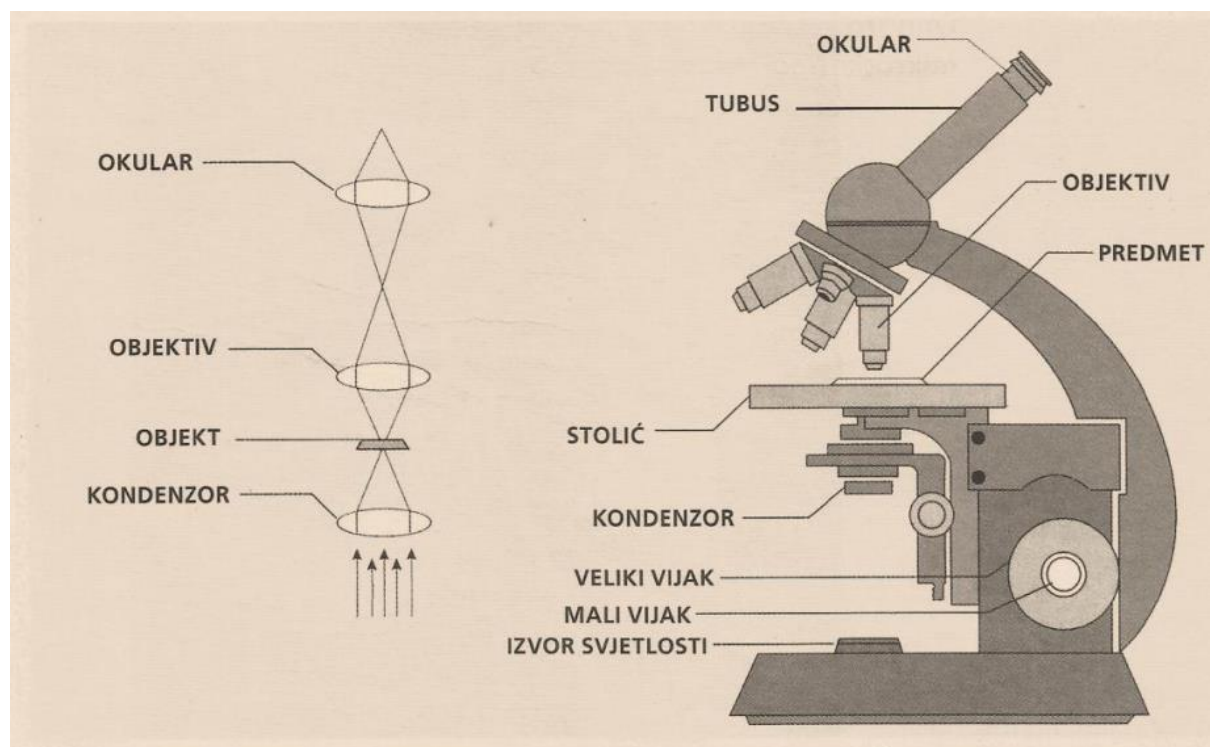
Slika 8. Shema FT-IR spektrofotometra [18].

3.2. Optička mikroskopija

Mikroskopi su instrumenti pomoću kojih se mogu vidjeti predmeti koji su golim okom nevidljivi. Optički mikroskopi najjednostavnije rečeno se sastoje od objektiva s donje strane i okulara s gornje strane. Objektiv se sastoji od niza leća manjih žarišnih duljina koje se ponašaju kao jedinstvena konveksna leća, dok se okular sastoji od dvije ili više jednostavne leće koje se također ponašaju kao jedinstvena konveksna leća.

Optički mikroskop za stvaranje uvećane slike koristi snop svjetlosti. Snop svjetlosti osvjetljava promatrani predmet, prolazi kroz kondenzator koji sabire zrake svjetlosti u kojem se zatim stvara uvećana slika predmeta.

Osim uvećavanja promatranog predmeta, optički mikroskop ima veliku moć razlučivanja, a to podrazumijeva sposobnost dobivanja dvije zasebne slike od dva odvojena izvora. Od velike važnosti su i ultramikroskopi kojima se mogu vidjeti čestice manjeg promjera od mikroskopskih razina (npr. čestice koloidnog taloga), zatim polarizacijski i fluorescencijski mikroskop, UV mikroskop, te sve češće korišteni elektronski mikroskopi koji umjesto snopa svjetlosti koriste elektrone [19]. Shema jednog optičkog mikroskopa prikazana je Slikom 9.



Slika 9. Prikaz i dijelovi mikroskopa [20].

4. EKSPERIMENTALNI DIO

4.1. Kemikalije i pribor

Priprava otopina vršila se u odmjernim staklenim tikvicama od 250 mL. Za pripravu otopine templata korišten je kruti heksametilentaamin (HEX). Kao metalni prekursori korištene su otopine Mn^{2+} , Cr^{3+} i Co^{2+} nitratne soli. Za pripravu otopina korištena je ultračista MiliQ voda pripravljena sustavom za pročišćavanje TKA GenPure. Kao ligand je korištena propanska kiselina (PK). Sve su kemikalije bile analitičke čistoće. Detalji o kemikalijama i njihovim proizvođačima navedeni su u Tablici 2. Sinteza se vršila metodom nadslojavanja pomoću automatske Eppendorf pipete u staklenim posudicama od 15 mL.

Tablica 2. *Detalji o kemikalijama korištenima u reakcijama sinteze.*

| Kemikalija | Proizvođač | Kratica |
|--|----------------------------|---------|
| Heksametilentetraamin | Sigma Aldrich, Njemačka | HEX |
| Propanska kiselina | Gram-Mol, Hrvatska | PK |
| $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ | Acros Organics, SAD | Cr |
| $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ | VWR Chemicals Prolabo, SAD | Mn |
| $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | VWR Chemicals Prolabo, SAD | Co |

4.2. Priprema otopina

Pripremljene su sljedeće otopine: 0.5 M HEX, 0.5 M metalnih soli (Mn, Cr i Co) prema jednadžbi 1:

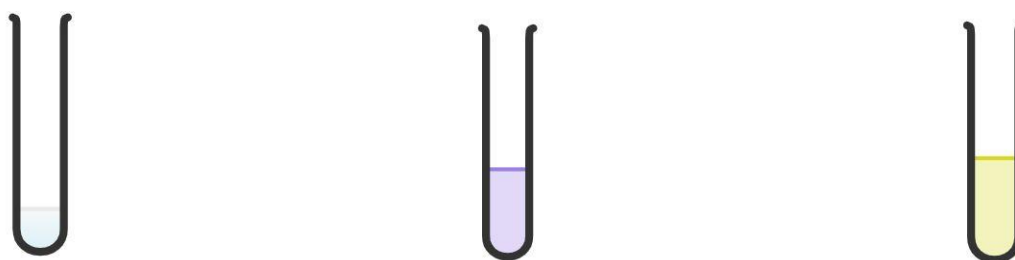
$$m(\text{spoja}) = c(\text{otopine}) \cdot V(\text{otopine}) \cdot M(\text{spoja}) \quad (1)$$

Također je pripravljena 0.5 M otopina propanske kiseline ($\rho = 0.993 \text{ g/mL}$ i $w = 99.5\%$) prema jednadžbi 2:

$$V(\text{kiseline}) = \frac{c(\text{otopine}) \cdot V(\text{otopine}) \cdot M(\text{kiseline})}{w(\text{otopine}) \cdot \rho(\text{kiseline})} \quad (2)$$

4.3. Sinteza

Sinteza je provedena metodom nadslojavanja tako da su se otopine u određenim volumenima (Slika 10.) dodavale u slojevima pomoću automatske Eppendorf pipete u staklene posudice od 15 mL.



2.5 mL 0.5 M HEX (s)

4 ml 0.5 M soli (Mn,Cr, i Co) (s)

4 mL 0.5 M PK (l)

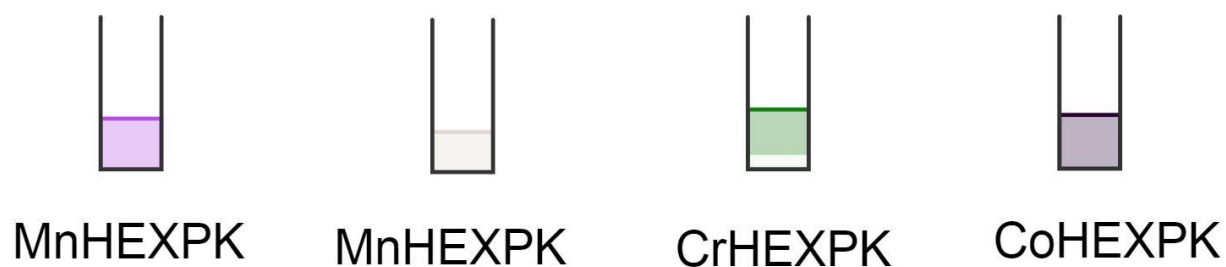
Slika 10. Prikaz pripremljenih otopina.

Kombinacije su provedene s različitim metalnim kationima s tim da su provedene dvije sinteze s manganovim kationom zbog njegovih promjenjivih oksidacijskih stanja. Oznake sintetiziranih uzoraka i objašnjenja dana su u Tablici 3.

Tablica 3. Oznake sintetiziranih uzoraka s objašnjenima oznaka.

| Oznaka uzorka | Kombinacija |
|----------------|--|
| CrHEXPK | Cr + heksametilentaamin + propanska kiselina |
| CoHEXPK | Co + heksametilentaamin + propanska kiselina |
| MnHEXPK | Mn + heksametilentaamin + propanska kiselina |

Nakon što su pripremljene kombinacije metalnih soli s otopinama propanske kiseline i heksametilentaamina, staklene su bočice prekrivene parafinskim filmom koji je probušen s nekoliko rupica kako bi otopina postupno isparavala te time omogućavala spori rast monokristala (Slika 11.).

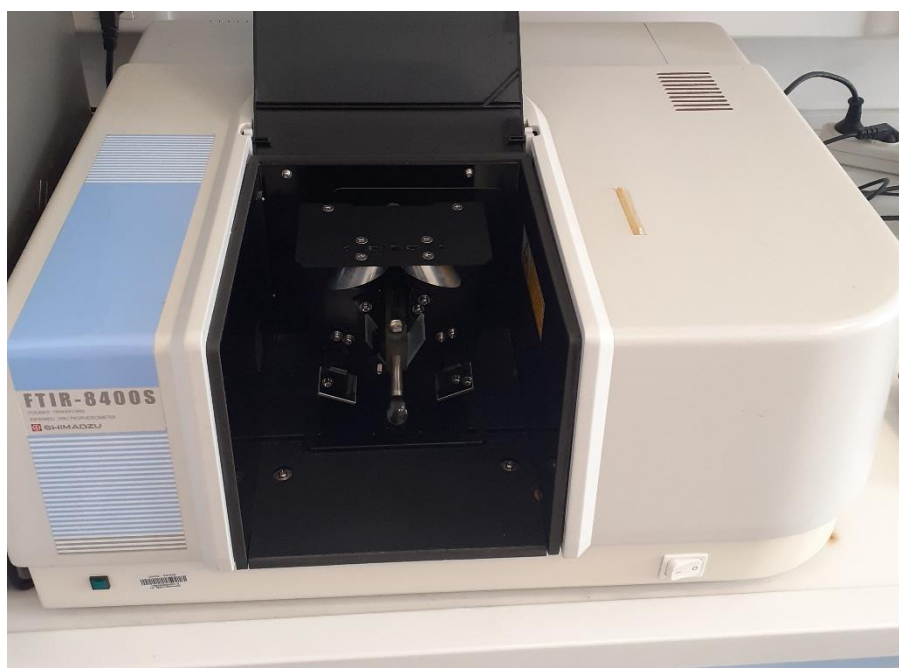


Slika 11. Prikaz boja otopina nastalih nakon sinteze.

Nakon stajanja od 2 tjedna pojavili su se kristali različitih boja koji su pritom profiltrirani i ostavljeni da se suše pri sobnoj temperaturi. Nakon sušenja kristalima su snimljeni infracrveni spektri i snimljeni su optičkim mikroskopom.

4.4. Instrumentalne metode i uređaji

Infracrveni spektri sintetiziranih spojeva snimljeni su na Shimadzu 8400S FTIR spektrofotometru DRIFT (eng. *Diffuse reflectance infrared Fourier transform*) tehnikom tako da je pomiješano 3 mg spoja sa 100 mg kalijevog bromida. Podaci su prikupljeni pomoću računalnog programa IR Solution. FTIR spektrofotometar korišten za ova mjerenja prikazan je na Slici 12.



Slika 12. FTIR spektrofotometar korišten za analize spojeva.

Slike kristala su snimljene na Motic SMZ-168 optičkom mikroskopu spojenom na MLC-150C is a 21V/150W EKE Halogen fiber optic illuminator, pomoću kamere na mobilnom telefonu (13 MP). Ovaj optički mikroskop prikazan je na Slici 13.



Slika 13. *Optički mikroskop korišten za proučavanje nastalih kristala.*

5. REZULTATI I RASPRAVA

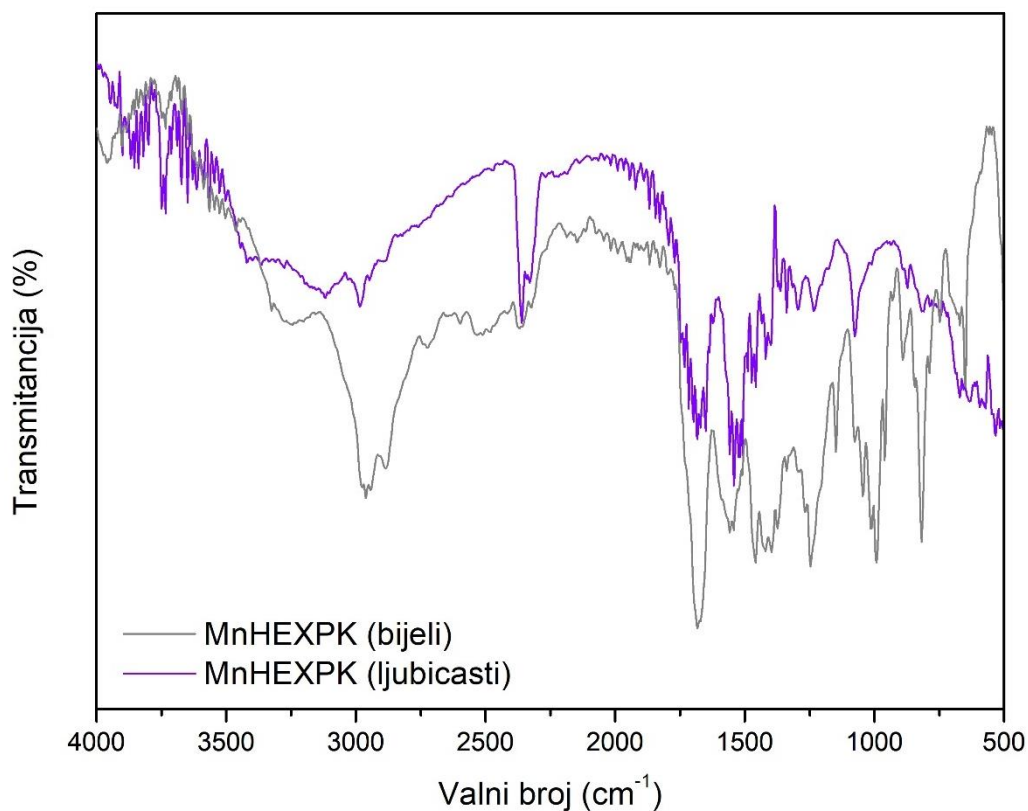
5.1. IR spektri dobivenih spojeva

Mase i boje dobivenih kristala sažete su u Tablici 4.

Tablica 4. *Dobivene mase i boje kristala sintetiziranih spojeva.*

| OZNAKA | MASA (g) | BOJA |
|---------|----------|------------------------------------|
| MnHEXPk | 0.321 | ljubičasti |
| MnHEXPk | 0.291 | prozirni |
| CrHEXPk | 0.361 | Tamnozeleni s prozirnim kristalima |
| CoHEXPk | 0.329 | tamno ljubičasto |

Infracrveni (IR) spektri dva različita spoja s manganom dobiveni identičnom sintezom prikazani su Slikom 14.



Slika 14. *IR spektar ljubičastog i bijelog MnHEXPk.*

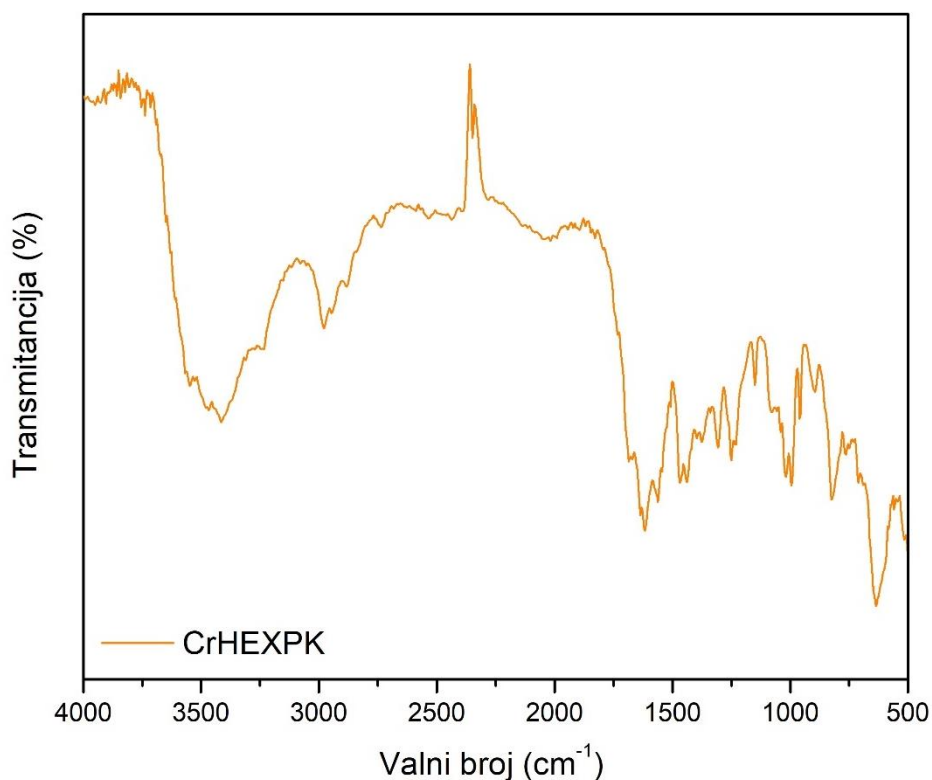
Osim što su s manganom identičnom sintetskom metodom dobiveni kristali potpuno različitih boja, također se razlikuju i njihovi IR spektri. Ovo upućuje na to da su istom metodom sinteze u jednakim uvjetima i omjerima reaktanata dobiveni potpuno različiti spojevi. Položaji vrpce i njihove asignacije za ova dva spoja sažeti su Tablicom 5.

Tablica 5. Prikaz IR vrpce i asignacija za MnHEXPK (bijeli i ljubičasti).

| Bijeli | | Ljubičasti | |
|-----------------------------|------------------|-----------------------------|------------------|
| Položaj (cm ⁻¹) | Asignacija | Položaj (cm ⁻¹) | Asignacija |
| 2966 | O-H, C-H | 2955 | O-H, C-H |
| 2364 | O-H, C-H | 2692 | O-H, C-H |
| 1674 | ν_{as} (C=O) | 2360 | O-H, C-H |
| 1462 | ν_{ss} (C=O) | 1681 | ν_{as} (C=O) |
| 1242 | C-N | 1458 | ν_{ss} (C=O) |
| 987 | C-N | 995 | C-N |

Iako oba spoja MnHEXPK zvuče kao identični, po položajima IR vrpce se jasno vidi da se radi o spojevima različite unutrašnje strukture. Na IR spektrima se vide istežanja od 2970 pa do 2300 cm⁻¹ što upućuje na vibracije O-H veza u obje strukture od molekula vode i karboksilne skupine. Od 1250 pa do 980 cm⁻¹ je vidljivo C-N istežanje koje dolazi od heksametilentaamina. Razlika između antisimetričnog (eng. *Antisymmetric stretching*, ν_{as}) i simetričnog (eng. *Symmetric stretching*, ν_{ss}) istežanja karboksilne skupine ($\Delta(\nu_{as} - \nu_{ss})$) iznosi 212 cm⁻¹ za bijeli MnHEXPK i 223 cm⁻¹ za ljubičasti MnHEXPK. Ova se razlika u istežanjima proučava u odnosu na nevezani karboksilni anion kako bi se utvrdio način vezanja. Kod monodentatnog vezanja, ona se povećava u odnosu na nevezani karboksilni anion, dok se kod bidentatnog kelatnog načina vezanja smanjuje. Kod bidentatnog premošćivanja je ova razlika ista kao i kod nevezanog karboksilata [21]. U oba slučaja, razlika u istežanjima upućuje na monodentatni način vezanja [22]. Ono što se može primijetiti su razlike u broju i intenzitetu O-H (C-H) i C-N vibracija kod ova dva spoja. Također, moguće je da je došlo do oksidacije Mn²⁺, tj. do smanjenja broja *d* elektrona što bi uzrokovalo promjenu boje novonastalog kompleksa.

IR spekter spoja CrHEXPK prikazan je Slikom 15.



Slika 15. IR spektar CrHEXPK.

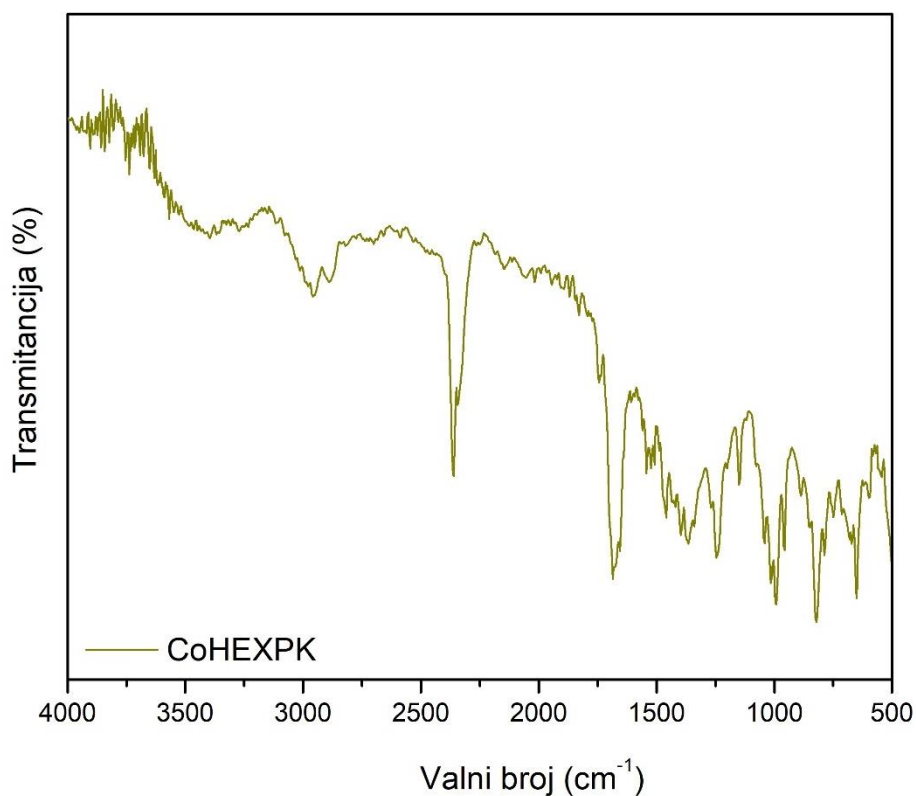
Položaji IR vrpci i njihove asignacije za CrHEXPK dane su u Tablici 6.

Tablica 6. Prikaz IR vrpce i asignacije za CrHEXPK.

| IR vrpca (cm ⁻¹) | Asignacija |
|------------------------------|------------------|
| 2357 | O-H |
| 1620 | ν_{as} (C=O) |
| 1504 | ν_{ss} (C=O) |
| 636 | C-H |

Na IR spektru se pri 2357 vidi istežanje O-H veza koje može biti od karboksilne skupine ili od vode. Razlika između antisimetričnog i simetričnog istežanja karboksilne skupine iznosi 116 cm⁻¹ što upućuje na kelatni način vezanja karboksilne skupine na metalni kation [21]. Također, u spektru nisu vidljive C-N vibracije što bi moglo upućivati na to da molekula heksametilentaamina nije prisutna u kristalu.

IR spektar za CoHEXPK prikazan je Slikom 16.



Slika 16. IR spektar CoHEXPk.

Položaji IR vrpca i asignacije za CoHEXPk dani su u Tablici 7.

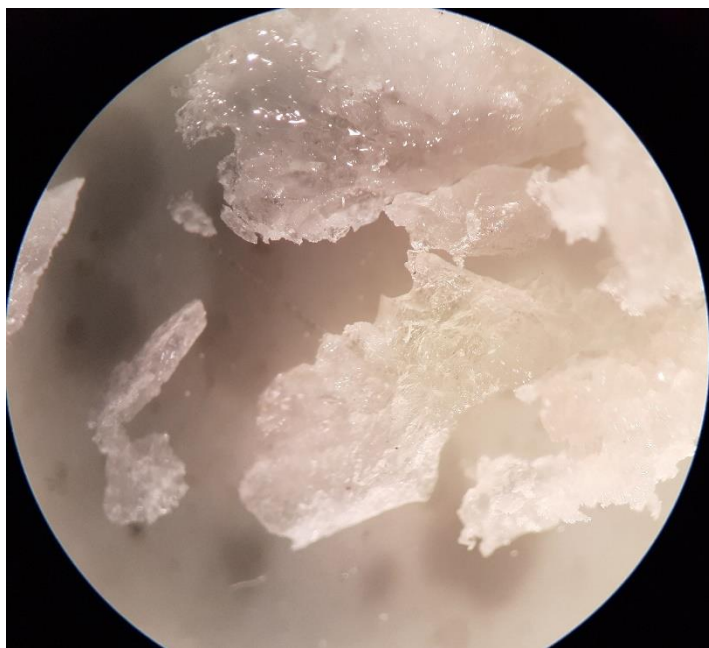
Tablica 7. Prikaz IR vrpce i asignacije za CoHEXPk.

| IR vrpca (cm ⁻¹) | Asignacija |
|------------------------------|------------------|
| 2951 | O-H |
| 2368 | O-H |
| 1681 | ν_{as} (C=O) |
| 1375 | ν_{ss} (C=O) |
| 1249 | C-N |
| 987 | C-N |
| 817 | C-H |

Na IR spektru na slici se vidi veliko istežanje u području 2900-2300 cm⁻¹ što upućuje na O-H veze iz molekula vode ili karboksilne skupine. Razlika između antisimetričnog i simetričnog istežanja karboksilne skupine iznosi 306 cm⁻¹ što upućuje na monodentatni način vezanja [21], slično kao i kod MnHEXPk. Prisutna su i C-N istežanja koja dolaze od heksametilentaamina.

5.2. Istraživanja boje i oblika kristala optičkim mikroskopom

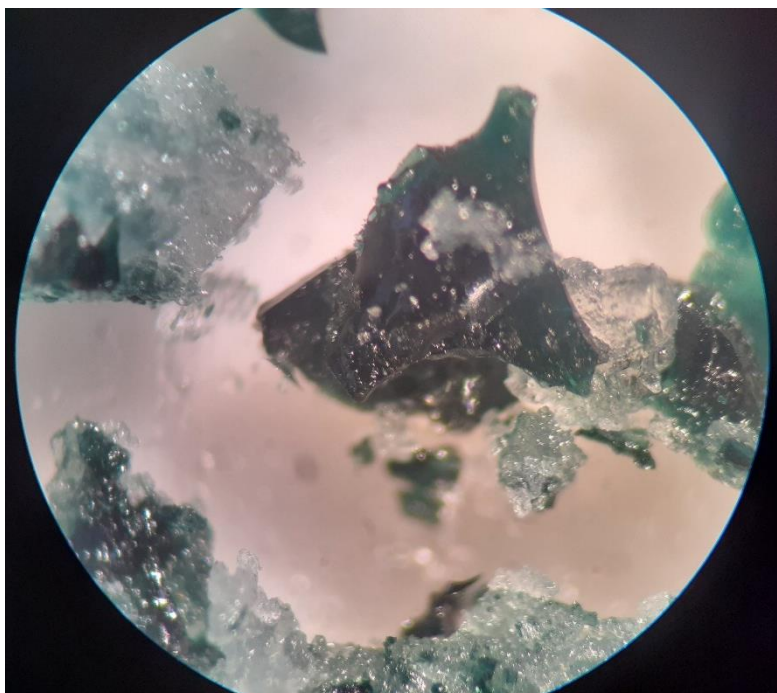
Slike nastale pomoću optičkog mikroskopa prikazane su Slikama 17. – 20. Slike prikazuju kristaliće nepravilnih oblika.



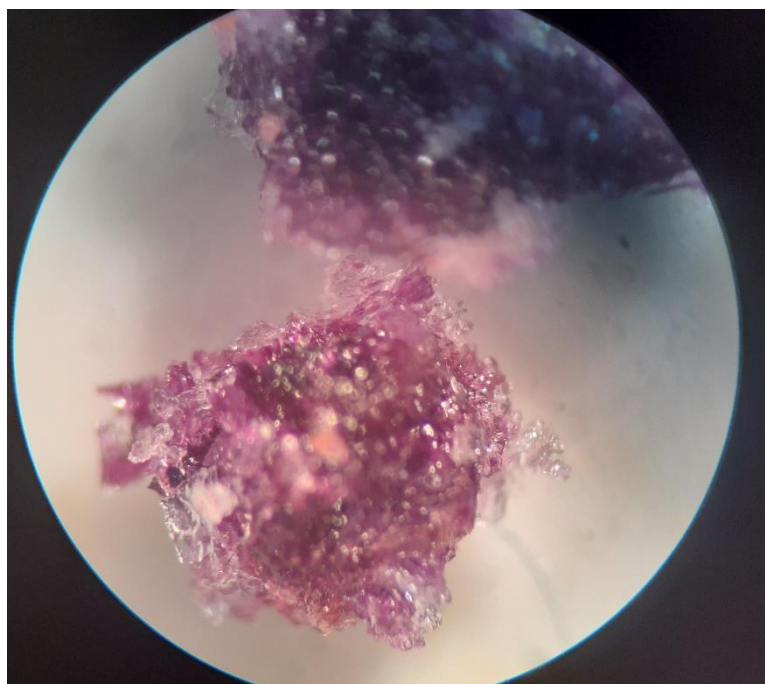
Slika 17. *Bijeli kristal MnHEXPK.*



Slika 18. *Ljubičasti kristali MnHEXPK.*



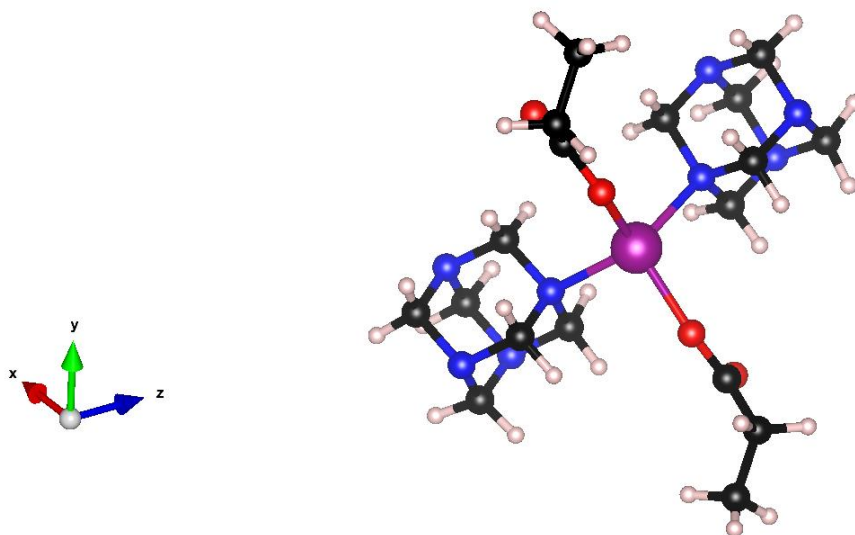
Slika 19. Tamnozeleni CrHEXPK s prozirnimi kristaličima.



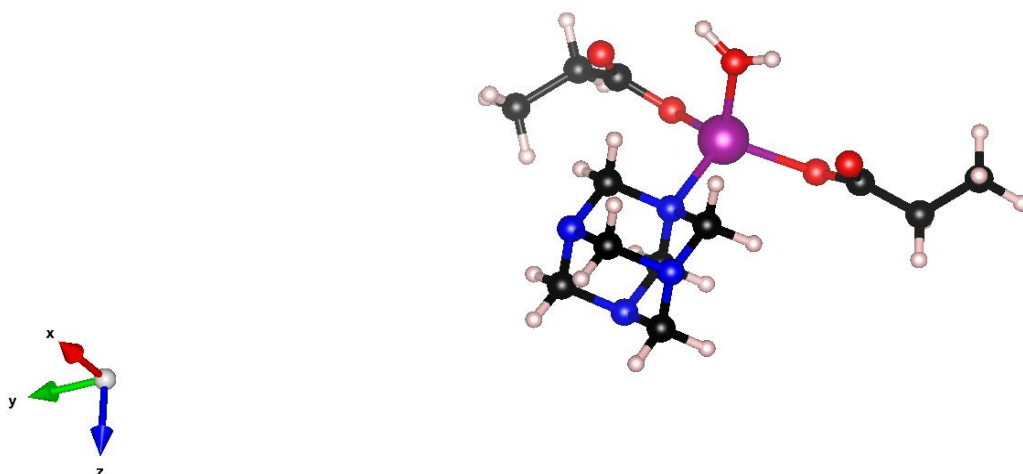
Slika 20. Tamnoljubičasti kristali CoHEXPK.

5.3. Predložene strukture dobivenih spojeva

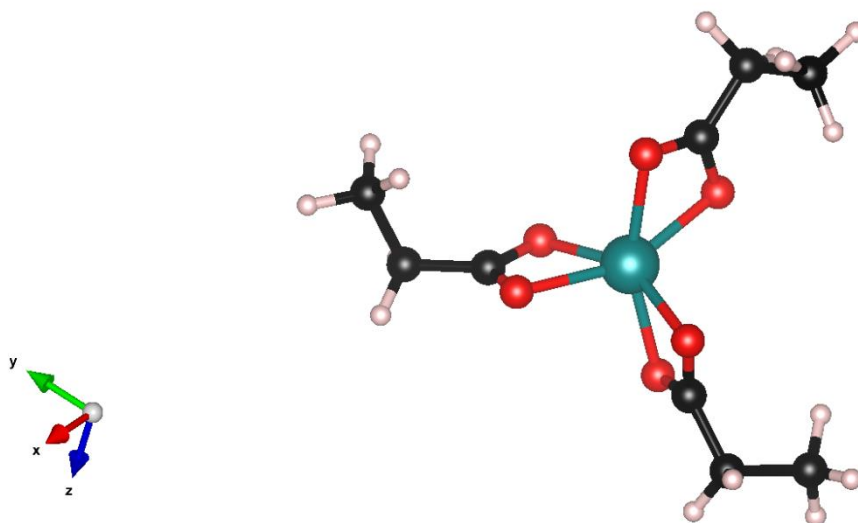
IR spektri nisu dovoljni kako bi se mogla odrediti struktura i geometrija spoja, zbog čega je potrebno provesti rentgensku strukturnu analizu na monokristalima. Međutim, prema literaturi [23] Mn^{2+} lako stvara tetraedarske komplekse dok Co^{2+} i Cr^{3+} preferiraju oktaedarske komplekse. Uzevši u obzir ove činjenice i rezultate IR spektroskopije, predložene su moguće strukture novonastalih kompleksa prikazane Slikama 21.-24. Strukture su crtane u programu MarvinSketch 18.24 [24] te su prikazane pomoću programa VESTA 3 [25].



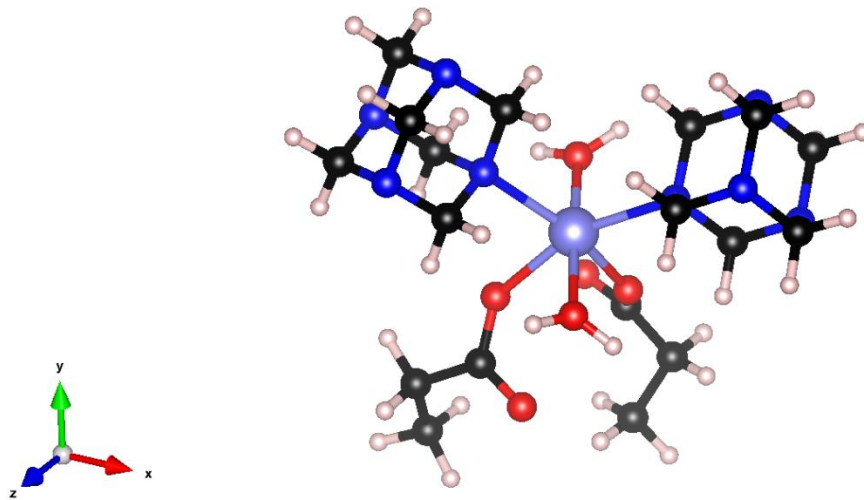
Slika 21. Predložena struktura bijelog MnHEXPK (H-bijela, C-crna, O-crvena, N-plava, Mn-ljubičasta).



Slika 22. Predložena struktura ljubičastog MnHEXPK (H-bijela, C-crna, O-crvena, N-plava, Mn-ljubičasta).



Slika 23. Predložena struktura CrHEXPK (H-bijela, C-crna, O-crvena, Cr-svijetlo zelena).



Slika 24. Predložena struktura CoHEXPK (H-bijela, C-crna, N-plava, O-crvena, Co-svijetlo ljubičasta).

6. ZAKLJUČAK

Templatna sinteza je sve češće korištena metoda sintetiziranja metalo-organskih spojeva. U ovom radu sintetizirani su slijedeći spojevi: MnHEXPk, CrHEXPk i CoHEXPk. Predložene su strukture navedenih spojeva, te se može zaključiti kako Mn^{2+} može tvoriti četiri koordinativne veze, dvije s neutralnim ligandom heksametilentaaminom, te dvije s negativno nabijenom propanskom kiselinom za bijeli MnHEXPk, dok je kod ljubičastog MnHEXPk umjesto jedne molekule heksametilentaamina koordinativno vezana voda. Što se tiče Co^{2+} on preferira oktaedarsku koordinaciju pa bi stoga mogao tvoriti šest koordinacijskih veza, po dvije sa svakim od liganada (voda, heksametilentaamin, propanska kiselina). Kod Cr^{3+} je situacija nešto drugačija. Na temelju IR spektra može se zaključiti da dolazi do kelatnog vezanja propanske kiseline na centralni metalni kation. Kod ovog spoja nisu uočene vibracije koje bi potvrdile prisustvo heksametilentaamina u strukturi. Kako bi se utvrdila točna struktura i geometrija svih spojeva potrebno je provesti rentgensku strukturnu analizu.

7. POPIS LITERATURE

1. S. Kaskel. *The Chemistry of Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Characterization, and Applications*, 2. izdanje, Wiley, Chichester, UK, 2016.
2. <https://novomof.com/metal-organic-frameworks/?hsCtaTracking=ec8597ef-7650-4f00-9975-26a88ba24130%7C8d8099f6-9030-4abd-8c17-bc155c09fe0a> (28.08.2020.)
3. J.L.C. Rowsell, O. M. Yaghi. Metal–organic frameworks: a new class of porous materials, *Microporous and Mesoporous Materials* 73 (2004), 3-14.
4. M. E. Davis. Ordered porous materials for emerging applications, *Nature* 417 (2002), 813-821.
5. T. Stolar, S. Lukin. Mehanokemijska sinteza poroznih metalo-organskih mreža, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Zagreb, 2014.
6. H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks, *Science* 341 (2013), 1230444.
7. <http://www.ktf.unist.hr/> (20.9.2020.)
8. G. R. Desiraju, J. J. Vittall, A. Ramanan. *Crystal Engineering. A Textbook*, World Scientific Publishing Company, Inc., Hackensack, New Jersey, SAD, 2011.
9. E. C. Constable. *Metals and Ligand Reactivity*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Njemačka, 1996 .
10. <https://recipe-cpsa.com/aleksandr-mikhaylovich-butlerov/> (04.09.2020.)
11. <http://hr.fengchengroup.org/chemicals/mineral-inorganic-substance/methenamine-or-hexamine-or-hexamethylenamine.html> (20.9.2020.)
12. <https://docplayer.gr/73436515-Infracrvena-spektroskopija-ir.html> (20.9.2020.)
13. D. Skoog, J. Holler, S. Crouch. *Principles of Instrumental Analysis*, Thomson/Brooks/Cole, Belmont, SAD, 2007.
14. D. Grdenić. *Molekule i kristali*, Školska knjiga, Zagreb, Hrvatska, 1987.
15. Z. Popović. *Infracrvena spektroskopija*, skripta, Zavod za opću i anorgansku kemiju Prirodoslovno – matematičkog fakulteta, Zagreb, Hrvatska, 1999.
16. <https://www.pharmatutor.org/pharma-analysis/analytical-aspects-of-infra-red-spectroscopy-ir/types-of-vibrations> (20.9.2020.)
17. R. D. Braun. *Intoduction to Instrumental Analysis*, McGraw – Hill, New York, SAD, 1987.
18. http://www.ffh.bg.ac.rs/wp-content/uploads/2020/03/Predavanje_IC-Forenzika-2020.pdf (20.09.2020.)

19. V. Henč-Bartolić, P. Kulišić. *Valovi i optika*, Školska knjiga, Zagreb, Hrvatska, 1991.
20. http://ss-prirodoslovno-graficka-zd.skole.hr/upload/ss-prirodoslovno-graficka-zd/newsattach/400/4_DM_Mikroskop_-_otkrice_i_gra_a.pdf (20.09.2020.)
21. C. C. R. Sutton, G. da Silva, G. V. Franks. Modeling the IR Spectra of Aqueous Metal Carboxylate Complexes: Correlation between Bonding Geometry and Stretching Mode Wavenumber Shifts, *Chem. Eur. J.* 21 (2015), 6801–6805.
22. K. Györyová, E. Szunyogová, J. Kovářová, D. Hudecová, D. Mudroňová, E. Juhászová. Biological and physicochemical study of zinc(II) propionate complexes with N-donor heterocyclic ligands, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 12 (2003), 587–596.
23. D. M. Gerloch, E. C. Constable. *Transition Metal Chemistry: The Valence Shell in d-Block Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim, Germany, 1994.
24. MarvinSketch.Ink 18.24, ChemAxon Ltd., Budimpešta, Mađarska, 2018.
25. K. Momma, F. Izumi. VESTA 3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data, *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011), 1272-1276.