



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Marko Dunatov

**KORELACIJA REVERZIBILNIH STRUKTURNIH
PRETVORBI I (FERO)ELEKTRIČNIH SVOJSTAVA U
METALOORGANSKIM SUSTAVIMA**

DOKTORSKI RAD

Mentor: dr. sc. Lidija Androš Dubraja

Zagreb, 2024.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Marko Dunatov

**CORRELATION OF REVERSIBLE STRUCTURAL
TRANSFORMATIONS AND (FERRO)ELECTRIC
PROPERTIES IN METAL-ORGANIC SYSTEMS**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor: Dr. Lidija Androš Dubraja

Zagreb, 2024.

Zahvale

Hvala mentorici dr. sc. Lidiji Androš Dubraja na prenesenom znanju, susretljivosti, korisnim savjetima i pomoći tijekom izrade i pisanja ove disertacije.

Hvala kolegama iz Laboratorija za sintezu novih materijala na ugodnoj radnoj atmosferi, a posebno mojim cimerima (sadašnjim i bivšim).

Hvala ekipi s ručka na svakodnevnom društvu, jer „gladan radnik nije dobar radnik.“

Hvala Impact Factor ekipi i Piplsima na ugodnim druženjima i oslobađanju od stresa.

Hvala mojoj obitelji i prijateljima na podršci i razumijevanju.

Posebno hvala Arijeti na potpori, strpljenju i pomoći kad god je to bilo potrebno.

Hvala Hrvatskoj zakladi za znanost na financiranju izrade ove disertacije u sklopu projekta „Metal-organski molekularni materijali kao potencijalni feroelektrici“.

Sadržaj

SAŽETAK.....	XI
ABSTRACT	XIII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	5
2.1. Metaloorganski spojevi.....	5
2.1.1. Utjecaj nekovalentnih interakcija na kristalnu strukturu	5
2.1.2. Oksalatni spojevi.....	7
2.1.3. Tartaratni spojevi.....	9
2.2. Protonski vodiči u čvrstom stanju	10
2.3. Dielektrici.....	16
2.4. Feroelektrici.....	17
2.5. Senzori.....	23
2.6. Termistori	28
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	31
3.1. Priprava prekursorskih soli organskih kationa	32
3.1.1. Priprava spoja 1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktan sulfata, (H ₂ -DABCO)SO ₄	32
3.1.2. Priprava spoja 1-metil-4-aza-1-azoniabicyklo[2.2.2]oktan sulfata, (CH ₃ -DABCO) ₂ SO ₄	32
3.1.3. Priprava spoja 3-hidroksi-1-azoniabicyklo[2.2.2]oktan-3-karboksilne kiseline hidroklorida, [H-(COOH)(OH)ABCO]Cl	32
3.2. Priprava oksalatnih spojeva kroma(III)	33
3.2.1. Priprava prekursorskih spojeva {[Ba(H ₂ O)Cr ₂ (L) ₂ (C ₂ O ₄) ₄]·H ₂ O} _n	33
3.2.2. Priprava prekursorskih spojeva [Ag(H ₂ O) ₂ Cr(L)(C ₂ O ₄) ₂] ₂	33
3.2.3. Priprava spojeva (H ₂ -DABCO)[Cr(bpy)(C ₂ O ₄) ₂] ₂ ·12H ₂ O (1·12H₂O) i (H ₂ -DABCO)[Cr(bpy)(C ₂ O ₄) ₂] ₂ (1)	34
3.2.4. Priprava spojeva (H ₂ -DABCO)[Cr(phen)(C ₂ O ₄) ₂] ₂ ·9H ₂ O (2·9H₂O) i (H ₂ -DABCO)[Cr(phen)(C ₂ O ₄) ₂] ₂ (2)	35
3.2.5. Priprava spojeva (CH ₃ -DABCO)[Cr(bpy)(C ₂ O ₄) ₂]·(3), (CH ₃ -DABCO)[Cr(bpy)(C ₂ O ₄) ₂]·MeOH (3·MeOH), i (CH ₃ -DABCO)[Cr(bpy)(C ₂ O ₄) ₂]·5H ₂ O (3·5H₂O).....	35
3.2.6. Priprava spoja (H-(O)ABCO)[Cr(bpy)(C ₂ O ₄) ₂]·H ₂ O (4·H₂O)	36
3.2.7. Priprava spoja (H-(COOH)(OH)ABCO)[Cr(bpy)(C ₂ O ₄) ₂]·2H ₂ O (5·2H₂O)	37
3.2.8. Priprava spoja (H-(OH) ₂ ABCO)[Cr(phen)(C ₂ O ₄) ₂]·2H ₂ O (6·2H₂O).....	38
3.3. Priprava tartaratnih spojeva kroma(III).....	38
3.3.1. Priprava prekursorškog spoja [CrCl ₃ (DMF)(bpy)]	38

3.3.2. Priprava spoja $\text{Na}[\text{Cr}_2(\text{bpy})_2(\text{L-tart})_2\text{H}]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (7·9H₂O).....	39
3.4. Priprava tartaratnih spojeva vanadija(IV)	39
3.4.1. $(\text{NH}_4)_4[\text{V}_2\text{O}_2(\text{L-tart})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (8·2H₂O).....	39
3.4.2. Priprava spoja $(\text{NH}_4)_4[\text{V}_2\text{O}_2(\text{L-tart})_2]$ (8)	40
3.5. Priprava tartaratnih spojeva vanadija(V)	40
3.5.1. Priprava spoja $(\text{TEA})_4[\text{V}_4\text{O}_8(\text{L-tart})_2]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (9·11H₂O)	40
3.5.2. Priprava spoja $(\text{TEA})_4[\text{V}_4\text{O}_8(\text{L-tart})_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (9·6H₂O)	41
3.6. Metode karakterizacije priređenih spojeva.....	41
3.6.1. Nuklearna magnetska rezonancija.....	41
3.6.2. Infracrvena spektroskopija.....	42
3.6.3. Elektronska spektroskopija	42
3.6.4. Difrakcija rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu	43
3.6.5. Difrakcija rendgenskog zračenja u praškastom uzorku	43
3.6.6. Termička analiza.....	44
3.6.7. Impedancijska spektroskopija	44
3.6.8. Kronoamperometrija.....	46
3.6.9. Feroelektrična testiranja.....	46
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	48
4.1. Oksalatni spojevi kroma(III)	48
4.1.1. Spektroskopska karakterizacija.....	49
4.1.2. Molekulske i kristalne strukture	52
4.1.3. Strukturne pretvorbe	53
4.1.4. Termička analiza.....	56
4.1.5. Dielektrična svojstva.....	56
4.1.6. Senzorska svojstva.....	57
4.1.7. Termistorska svojstva.....	59
4.2. Tartaratni spojevi kroma(III).....	61
4.2.1. Spektroskopska karakterizacija.....	Error! Bookmark not defined.
4.2.2. Molekulske i kristalne strukture	63
4.2.3. Termička analiza.....	66
4.2.4. Protonska vodljivost.....	66
4.3. Tartaratni spojevi vanadija(IV).....	68
4.3.1. Karakterizacija infracrvenom spektroskopijom.....	69
4.3.2. Molekulske i kristalne strukture	73
4.3.3. Strukturne pretvorbe	77
4.3.4. Termička analiza.....	78

4.3.5. Protonska vodljivost.....	79
4.4. Tartaratni spojevi vanadija(V)	81
4.4.1. Spektroskopska karakterizacija.....	82
4.4.2. Molekulske i kristalne strukture	85
4.4.3. Strukturne pretvorbe	87
4.4.4. Termička analiza.....	88
4.4.5. Feroelektrična svojstva	89
4.4.6. Senzorska svojstva.....	91
4.4.7. Termistorska svojstva.....	92
§ 5. ZAKLJUČAK	95
§ 6. DODATAK	C
§ 7. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ.....	119
§ 8. LITERATURNI IZVORI.....	121
§ 9. ŽIVOTOPIS	CXXIX



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

KORELACIJA REVERZIBILNIH STRUKTURNIH PRETVORBI I (FERO)ELEKTRIČNIH SVOJSTAVA U METALOORGANSKIM SUSTAVIMA

Marko Dunatov
Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

Reakcijama kompleksnih aniona bis(oksalato)kroma(III), (*L*-tartarato)kroma(III), (*L*-tartarato)vanadija(IV) i (*L*-tartarato)vanadija(V) s odabranim kationima iz skupine 1-azabicyklo[2.2.2]oktana i 1,2-diazabicyklo[2.2.2]oktana te tetraetilamonijevim, amonijevim ili kationima natrija pripravljeno je devet sustava kompleksnih soli. Zahvaljujući fleksibilnoj strukturi reguliranoj uglavnom nekovlentnim interakcijama, priređeni spojevi prolaze kroz reverzibilne strukturne pretvorbe u čvrstom stanju potaknute promjenom različitih uvjeta (npr. temperatura, tlak) ili primjenom određenih stimulansa (npr. vanjsko električno polje, svjetlost, izloženost određenim molekulama u plinovitoj fazi). Izolirano je ukupno 20 novih spojeva. U karakterizaciji priređenih metaloorganskih spojeva korištene su infracrvena i UV/Vis-spektroskopija, TG/DTA-analiza, DSC-analiza, kao i rendgenska strukturna analiza u jediničnim kristalima i praškastim uzorcima. Strukturne pretvorbe u proučavanim sustavima, značajno utječu na spektroskopska, termička, optička (fotokromizam) odnosno električna (dielektrična, termoelektrična, feroelektrična) svojstva.

(145 stranica, 47 slika, 14 shema, 12 tablica, 174 literaturna navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi: dielektrici/ električna svojstva/ feroelektrici/ metaloorganski sustavi/ protonski vodiči/ strukturne pretvorbe

Mentor: dr. sc. Lidija Androš Dubraja, v. zn. sur.

Rad prihvaćen: 4.9.2024.

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Jana Pisk
2. dr. sc. Marijana Jurić, zn. savj.
3. dr. sc. Martina Vrankić, v. zn. sur.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

CORRELATION OF REVERSIBLE STRUCTURAL TRANSFORMATIONS AND (FERRO)ELECTRIC PROPERTIES IN METAL-ORGANIC SYSTEMS

Marko Dunatov
Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, Zagreb, Croatia

Chemical reactions of bis(oxalato)chromium(III), (*L*-tartrato)chromium(III), (*L*-tartrato)vanadium(IV) and (*L*-tartrato)vanadium(V) complex anions with selected cations from the 1-azabicyclo[2.2.2]octane and 1,2-diazabicyclo[2.2.2]octane family as well as tetraethylammonium, ammonium or sodium cations led to the preparation of nine complex salt systems. Due to the flexible structure, which is primarily determined by non-covalent interactions, the compounds produced undergo reversible structural transformations in the solid state when exposed to different conditions (temperature, pressure) or specific stimuli (external electric field, light, exposure to certain gas-phase molecules). A total of 20 new compounds were isolated. The metal-organic compounds produced were characterized in detail by infrared and UV/Vis spectroscopy, TG/DTA analysis, DSC analysis and X-ray structural analysis of single crystals and powder samples. The structural transformations in the investigated systems significantly influence their spectroscopic, thermal, optical (photochromism) and electrical (dielectric, thermoelectric, ferroelectric) properties.

(145 pages, 47 figures, 14 schemes, 12 tables, 174 references, original in Croatian)

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

Keywords: dielectrics/ electrical properties/ ferroelectrics/ metal-organic systems/ proton conductors/ structural transformations

Supervisor: Dr. Lidija Androš Dubraja, Senior Research Associate

Thesis accepted: 4.9.2024.

Reviewers:

Dr. Jana Pisk, Associate Professor
Dr. Marijana Jurić, Senior Scientist
Dr. Martina Vrankić, Senior Research Associate

§ 1. UVOD

U posljednje vrijeme zbog sve većeg onečišćenja okoliša, te veće potrebe za novim, obnovljivim i ekološki prihvatljivim izvorima energije, raste i potreba za dizajnom i pripravom novih ekološki prihvatljivijih materijala s boljim svojstvima. Metalooorganski spojevi su anorgansko-organski hibridni materijali koji sadrže manji udio metala i priređuju se pri znatno blažim reakcijskim uvjetima u usporedbi s oksidima metala i legurama pa su tako ekološki prihvatljivija i ekonomski održivija alternativa komercijalnim materijalima koji se koriste za izradu raznih komponenti u elektroničkim uređajima. Komercijalni materijali također često sadrže izrazito toksične spojeve olova, što zbog nepropisnog odlaganja elektroničkog otpada predstavlja veliki ekološki problem.

Podložnost reverzibilnim strukturnim pretvorbama u čvrstom stanju pod utjecajem vanjskih podražaja, poput primjerice električnih, kemijskih i toplinskih, od posebnog su interesa za dizajn (multi)funkcionalnih materijala poput feroelektrika, protonskih vodiča, senzora i podesivih dielektričnih uređaja.¹ Korištenje multidentatnih liganada u koordinacijskim kompleksima prijelaznih metala omogućuje pripremu stabilnih i strukturno prilagodljivih supramolekulskih spojeva, zbog stvaranja nekovalentnih interakcija koje su u odnosu na koordinacijske veze lakše podložne promjenama.² Nadalje, upotreba prirodno dostupnih spojeva u dizajnu takvih sustava pridonosi određenoj fleksibilnosti i u čvrstom stanju.³ Iako strukturna fleksibilnost ponekad može ograničiti stabilnost metalooorganskih spojeva, zbog kemijskih i/ili strukturnih promjena kojima podliježu čak i uz blage promjene tlaka, temperature ili relativne vlažnosti (engl. *relative humidity*, RH),⁴ to svojstvo može biti od velike koristi za razvoj novih funkcionalnosti i tehnologija. Stoga je izrazito važno podesiti i testirati uvjete pod kojima se odvijaju specifične strukturne pretvorbe i uspostaviti odgovarajući odnos između strukture i svojstava.⁵

Oksalna kiselina (etanska dikiselina, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) kao najjednostavnija dikarboksilna kiselina, zbog svoje dostupnosti, niske cijene i brojnih načina vezivanja na metalne centre idealan je ligand u kemiji koordinacijskih spojeva. Primjerice s kationima kroma(III) tvori stabilne kompleksne anione bis(oksalato)kroma(III), koji su se pokazali izrazito korisni kao supramolekulski građevni blokovi za pripremu hetero- i homopolinuklearnih kompleksa.⁶ Oksalna se kiselina u prirodi nalazi u raznom povrću u obliku svojih soli, oksalata, ali samo u

malim količinama u kojim nije štetna za ljudski organizam. Još jedna, u prirodi široko rasprostranjena dikarboksilna kiselina, koja se uvelike koristi u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji, je *L*-(+)-vinska kiselina, [2,3-dihidroksibutanska dikiselina, $C_4H_6O_6$, $H_2(L-tartH_2)$]. Iako su spojevi vinske kiseline intenzivno proučavani, broj struktura kompleksnih spojeva prijelaznih metala s tartaratima pohranjenih u kristalografskoj bazi podataka Cambridge Structural Database (CSD) manji je od 300.⁷ Razlog tome dijelom je i u složenom ponašanju vinske kiseline u otopini, postojanju više različitih vrsta koje ovise o eksperimentalnim uvjetima te na različite načine koordiniraju metalne centre, ali i (ne)stabilnost kompleksa u čvrstom stanju.⁸ Ipak, s obzirom na svoju dostupnost, nisku cijenu, netoksičnost i postojanje enantiomerno čistog oblika u prirodi, *L*-vinska kiselina kao kiralni građevni blok ima veliki potencijal za dizajn i razvoj anorgansko-organskih materijala. Vanadij(IV) i vanadij(V) tvore relativno stabilne komplekse s *L*-vinskom kiselinom. Ovisno o pH vrijednosti u otopini nastaju različiti kompleksni anioni vinske kiseline s vanadijem(IV) ili vanadijem(V). Dok vanadij(V) u kiselim otopinama tvori tetranuklearne kompleksne anione $[V_4O_8(L-tart)_2]^{4-}$, kompleksni anioni vanadija(IV) nastaju u bazičnim otopinama prvenstveno kao dinuklearne vrste kao što je $[V_2O_4(L-tart)_2]^{4-}$.⁹ Osim vanadija i krom je jedan od prijelaznih metala koji s *L*-vinskom kiselinom tvori stabilne dinuklearne kompleksne anione. Različiti načini koordinacije *L*-tartarata kao i nuklearnost nastalih kompleksnih aniona vanadija(IV), vanadija(V) i kroma(III) dobar su temelj za pripravu spojeva sa podesivim svojstvima koja mogu omogućiti tehnološko poboljšanje suvremenih elektroničkih uređaja.¹⁰

Metaloorganski spojevi s *L*-vinskom kiselinom koji pokazuju svojstvo protonske vodljivosti mogu se potencijalno koristiti za alternativni način proizvodnje energije.¹¹ Mreže vodikovih veza između kompleksnih aniona, kationa i molekula otapala u kristalnoj strukturi te molekula otapala adsorbiranih na površini materijala i granicama kristalnih zrna tvore puteve prijenosa protona, zbog čega su tartaratni anioni koji imaju šest akceptorskih atoma kisika dobri kandidati za pripravu metaloorganskih protonskih vodiča. Jedan od glavnih nedostataka protonske vodljivosti u metaloorganskim sustavima je ovisnost o stupnju hidratacije, zbog čega je važno detaljno istražiti odnos između strukturnih i električnih svojstava takvih materijala.¹²

Metaloorganski materijali koji reagiraju na podražaje kao što su promjena temperature, tlaka ili izloženost molekulama u plinovitoj fazi mogu poslužiti i kao senzori ukoliko prilikom izloženosti podražaju dolazi do reverzibilne promjene u nekom svojstvu materijala kao što su električna ili optička svojstva. Jedan od primjera takvih promjena su reverzibilne strukturne

pretvorbe uslijed desolvatacije/resolvatacije metaloorganskih spojeva prilikom kojih dolazi do promjene električne provodnosti materijala. Budući da su praćenje i kontrola temperature od izuzetne važnosti u našem svakodnevnom životu, razvoj novih senzorskih materijala za temperaturu (termistora) od interesa je za primjenu u domaćinstvu, ali i u industrijskim, laboratorijskim i medicinskim postupcima.

Jedan od intrigantnih električnih fenomena u materijalima je pojava trajne i spontane polarizacije pod utjecajem vanjskog električnog polja, odnosno feroelektričnost. Preduvjet za postojanje trajnog dipolnog momenta je kristalizacija materijala u polarnoj prostornoj grupi, s jedinstvenom osi rotacije, bez centra simetrije i ravnine simetrije okomite na os rotacije. Iako su do sada otkriveni različiti anorganski feroelektrici, najzastupljeniji su oksidi na bazi olova, što danas postaje sve veći ekološki problem, zbog toksičnosti olova, oskudnih elementnih resursa i visokih troškova pripreme oksidnih materijala.¹³ Zanimljivo je da je prvi feroelektrični materijal, Rochellsku sol (kalijev natrijev tartrat tetrahidrat, $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), otkrio Valasek 1920. godine, te je sadržavao *L*-vinsku kiselinu. Od tada se nije otkrio veći broj feroelektričnih tartarata,¹⁴ te bi daljnja istraživanja tartaratnih sustava mogla dovesti do otkrića novih molekulskih feroelektrika. U području molekulskih feroelektrika, spojevi koji sadrže rotirajuće polarne globularne molekule, poput derivata 1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktana (DABCO) i 1-azabiciklo[2.2.2]oktana (ABCO), privukli su značajnu pozornost jer sadrže lako polarizabilne skupine. Reorijentacija tih polarnih molekula kao odgovor na električno polje može dovesti do spontane feroelektrične polarizacije.¹⁵ Upravo iz tih razloga u sklopu ove disertacije istraženo je mogu li se korištenjem derivata DABCO i ABCO prirediti novi molekulski feroelektrici.

Osim različitih načina pripreme metaloorganskih spojeva kao što su mehanokemijska i otopinska sinteza, istraživanja u sklopu ove doktorske disertacije uključuju praćenje promjena strukture i/ili sastava ovih kompleksnih spojeva sa supramolekulskim uređenjem predvođenim nekovalentnim interakcijama, koji upravo zbog fleksibilne strukture imaju mogućnost odgovora na vanjske podražaje. Uslijed navedenih promjena dolazi do promjena u (fero)električnim i optičkim svojstvima priređenih spojeva koji su od potencijalnog interesa kao alternative tradicionalnim anorganskim materijalima s tehnološkom primjenom. Očekivani doprinos ove disertacije je uspostavljanje direktne korelacije između strukture i električnih svojstava metaloorganskih materijala, te određivanje koji podražaji mogu dovesti do strukturnih promjena materijala i kakav će to utjecaj imati na njihova svojstva. Do ovih spoznaja doći će

se kombinacijom različitih spektroskopskih, difrakcijskih, termičkih i električnih mjerenja provedenih *in situ* i *ex situ*.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Metaloorganski spojevi

Metalorganski spojevi su kompleksni sustavi koji sadrže jedan ili više metalnih centara te organske spojeve bilo kao ligande koordinirane na metalne centre, protuione ili molekule otapala prisutne u strukturi. Organski spojevi putem donorskih atoma poput dušika, kisika, sumpora ili fosfora stvaraju koordinacijske kovalentne veze s metalnim centrima, u kojima ligandi doniraju elektronske parove metalnom centru. Uobičajeni organski ligandi uključuju karboksilate, amine, aminokiseline i njihove derivate. Metalorganski spojevi mogu formirati širok raspon struktura, od diskretnih mononuklearnih ili polinuklearnih kompleksa do koordinacijskih polimera i metalorganskih mreža.^{1,2} Metalorganski spojevi su raznolika klasa spojeva koja omogućava dizajn funkcionalnih materijala s različitim strukturama te su zahvaljujući svojim podesivim svojstvima primjenjivi u područjima poput elektronike, katalize, senzora, magnetizma, luminiscencije i skladištenja/razdvajanja plinova.

2.1.1. Utjecaj nekovalentnih interakcija na kristalnu strukturu

Dizajn i sinteza metalorganskih spojeva temelje se na samoudruživanju iona metala i organskih liganada koji osim koordinacije na metalne centre mogu sadržavati potencijalna mjesta za međumolekulske interakcije. Struktura i topologija metalorganskih spojeva u čvrstom stanju rezultat su kombinacije različitih međuatomskih i međumolekulskih interakcija kao što su jake usmjerene koordinacijske veze metal–ligand te mnogo slabije interakcije, poput vodikovih veza, interakcija π -slaganja između aromatskih, ali i nearomatskih sustava organskih liganada, halogenskih veza, te van der Waalsovih sila. Osim spomenutih interakcija, na nastanak kristalnog produkta može utjecati vrsta protuiona, molarni omjer liganada i iona metala, dodatak neutralnih liganada, temperatura, tlak, pH, te izbor otapala za kristalizaciju. Kristalno inženjerstvo oslanja se prvenstveno na koordinacijske i vodikove veze, ali utjecaj halogenskih veza i interakcija π -slaganja između aromatskih sustava organskih liganada sve više dobiva na značaju. π -interakcije su međumolekulske privlačne interakcije između planarnih konjugiranih π -elektronskih sustava koje doprinose prostornom slaganju u kristalnim

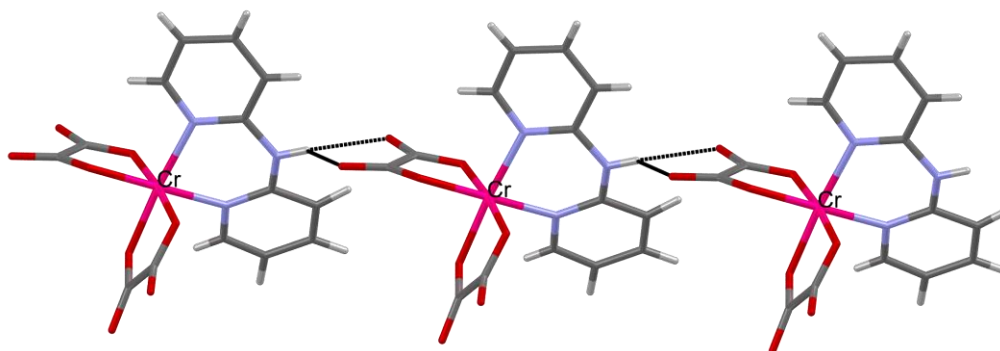
materijalima. Na π -interakcije može se utjecati kemijskim modifikacijama kao i vanjskim utjecajima, što može rezultirati promjenom svojstava materijala. Prema π -modelu aromatski prsten može se promatrati kao električni kvadrupol, a π -interakcije kao privlačne interakcije električnih kvadrupola, koje nadvladavaju odbijanja π -elektronskih oblaka. Do interakcije također može doći između σ -kostura jedne molekule i π -sustava druge molekule, pri čemu elektrostatska komponenta interakcije ima manji, a disperzijska komponenta znatno veći doprinos. Energija aromatskih interakcija iznosi približno 5 kJ mol^{-1} .¹⁶ Energijski povoljna slaganja prstenova su paralelno posmaknuto preklapanje (engl. *offset-face-to-face*) i T-oblik tj. orijentacija ruba jednog prstena prema ravnini drugog (eng. *edge-to-face*), kod kojih je ukupna interakcija blago pozitivna, jer je privlačenje σ - π jače od odbijanja π - π . Potpuno preklapanje aromatskih prstenova (engl. *face-to-face*) energijski je nepovoljno zbog jakog odbijanja između π -elektronskih oblaka. Takva vrsta slaganja je moguća između aromatskih prstenova bogatih elektronima i aromatskih prstenova siromašnih elektronima naizmjenično, a interakcija se karakterizira kao aromatska donorsko–akceptorska. Geometrijski parametri koji opisuju π -interakcije su udaljenost od centra prstena do centra prstena koja iznosi $3,3\text{--}3,8 \text{ \AA}$, udaljenost između ravnina prstenova koja je veća od oko $3,5 \text{ \AA}$ i posmak kod paralelnog posmaknutog preklapanja od $\approx 1,7 \text{ \AA}$.¹⁷ Osim π -interakcija dvaju aromatskih sustava postoje i π -interakcije koje uključuju nearomatske sustave poput C–H veza, ione ili slobodane elektronske parove. Molekule s aromatskim i heteroaromatskim skupinama poput bipiridina i fenantrolina mogu se u kristalnoj strukturi povezati u strukturne motive nazvane arilni doticaji (engl. *aryl embrace*). Postoje tri osnovne skupine ovih kontakata: šesterostruki arilni doticaj, paralelni četverostruki arilni doticaj i ortogonalni četverostruki arilni doticaj. Kod šesterostrukih i ortogonalnih četverostrukih arilnih doticaja, aromatske skupine dviju molekula orijentirane su na način da je rub jedne skupine usmjeren prema plohi druge skupine. Paralelni četverostruki arilni doticaji uključuju dvije aromatske skupine orijentirane kao u prethodna dva slučaja, te dvije međusobno paralelne skupine. Energija stabilizacije dviju neutralnih molekula udruženih preko šesterostrukih arilnih doticaja iznosi $\approx 54 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ukoliko postoji dovoljno arilnih skupina na površini supramolekulskog građevnog bloka ili ako u jednom doticaju sudjeluje više građevnih blokova unutar kristalne strukture, dolazi do stvaranja jednodimenzijskih (1D), dvodimenzijskih (2D) i trodimenzijskih (3D) strukturnih motiva.¹⁸ Nadalje, koordiniranjem liganada određene geometrije na metalni centar može se utjecati na raspored donora i akceptora vodikovih atoma, a time i na strukturno uređenje metaloorganskog spoja koji sadrži vodikove

veze. Ova vrsta veze je elektrostatske prirode te uključuje vodikov atoma vezan na neki elektronegativni atom D (najčešće atom kisika ili dušika), koji se naziva donorski atom, te Lewisove baze koja je akceptor vodikove veze (A). Svaka vodikova veza definira se pomoću tri geometrijska parametra: (i) udaljenosti donorskog atoma od akceptora $d(D\cdots A)$, (ii) kuta $\varphi(D-H\cdots A)$ i (iii) udaljenosti $d(D-H)$ ili $d(H\cdots A)$. Što je vrijednost $d(D\cdots A)$ manja, a kut $\varphi(D-H\cdots A)$ bliži 180° , to je vodikova veza jača. S obzirom da je atom vodika malih dimenzija te da ima samo jedan elektron, u većini je slučajeva pozitivnog naboja. Područje pozitivnog naboja je relativno veliko i nelokalizirano pa vodikove veze mogu imati širok raspon kuteva (od 110° za slabe, do 180° za jake vodikove veze). Energije vodikovih veza kreću se u rasponu od 5 kJ mol^{-1} za slabe, do 170 kJ mol^{-1} za jake vodikove veze. Pri tome, kod vrlo jakih simetričnih vodikovih veza, osim elektrostatskog doprinosa, postoji i značajan kovalentni karakter veze.¹⁹

2.1.2. Oksalatni spojevi

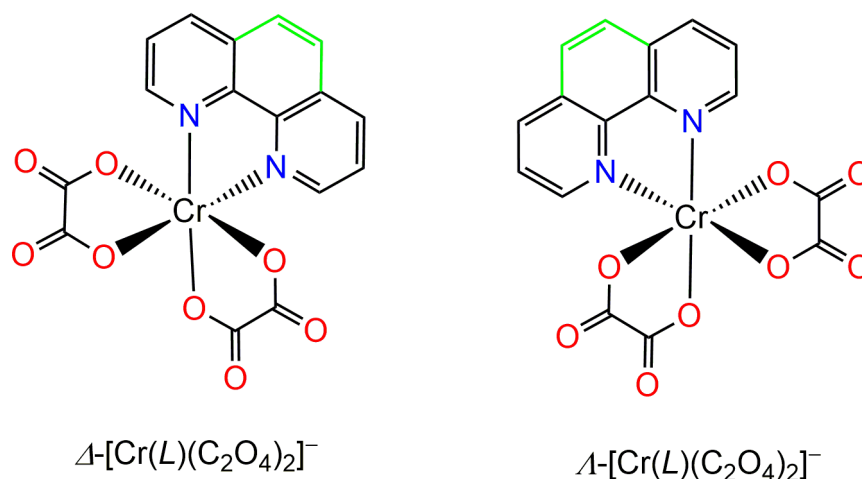
Oksalna kiselina kao i njene soli, oksalati, jednostavni su, jeftini i komercijalno dostupni ligandi u koordinacijskoj kemiji, koji zbog svoje rigidnosti omogućuju dobru kontrolu nastanka metaloorganskih spojeva. Postoji velik broj metaloorganskih spojeva s jednim ili više oksalatnih aniona kao ligandima. Dianion oksalne kiseline, $C_2O_4^{2-}$, koordinira se na metalne centre na različite načine kao što su monodentatni i bidentatni, ili mono(bidentatni) i bis(bidentatni) premošćujući tako dva ili više metalnih centara. Koordinacijski spojevi koji sadrže oksalatne ligande mogu se protezati u jednu, dvije ili tri dimenzije. Oksalatna skupina, osim što se može koordinirati na metalne centre, kao akceptor vodikovih iona, može doprinijeti nastanku multidimenzijskih slagalina temeljenih na vodikovim vezama, te tako utjecati na strukturu kompleksnog spoja. Mononuklearni oksalatni spojevi s bidentatno vezanom oksalatnom skupinom najčešća su vrsta oksalatnih kompleksnih spojeva te uglavnom služe kao građevni blokovi za pripremu homo- ili heteropolinuklearnih spojeva. U pripravi tih spojeva na metalni centar koordiniraju se i dodatni ligandi poput aromatskih bidentatnih kelatirajućih *N*-donorskih liganada (*NN*), npr. 2,2'-dipiridilamin, 2,2'-bipiridin i 1,10-fenantrolin, čime se sprječava nastanak netopljivih oksalatnih spojeva opće formule $M(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$ (M = divalentni kation metala) te se uvodi dodatna stabilizacija kompleksnih spojeva interakcijom slaganja aromatskih prstenova. Jedan od primjera supramolekulskog

mononuklearnog građevnog bloka opće formule $[\text{Cr}(\text{NN})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ s dva oksalatna i jednim 2,2'-dipiridilaminskim (dpa) ligandom je $[\text{Cr}(\text{dpa})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$, čija je struktura prikazana na slici 1. U ovom slučaju, dodatni ligand 2,2'-dipiridilamin ima mogućnost djelovanja kao proton-donor pa dolazi do nastanka vodikovih veza ($\text{N}-\text{H}_{\text{dpa}} \cdots \text{O}_{\text{ox}}$) s oksalatnim ligandima susjedne mononuklearne jedinice $[\text{Cr}(\text{dpa})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ te u konačnici stvaranja 1D-lanca vodikovih veza.²⁰



Slika 1. Prikaz strukture aniona $[\text{Cr}(\text{dpa})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ povezanih vodikovim vezama u 1D-lanac.²⁰ Atomi kroma prikazani su ružičastom, atomi kisika crvenom, atomi dušika svjetloplavom, atomi ugljika tamnosivom, a atomi vodika svjetlosivom bojom. Vodikove veze prikazane su crnom bojom.

Metaloorganski oksalatni spojevi koji se sastoje od mononuklearnog kationa $[\text{Cr}(\text{L})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$ i mononuklearnog aniona $[\text{Cr}(\text{L})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ (L = 2,2'-bipiridin ili 1,10-fenantrolin) primjer su spojeva s kiralnim anionima koji se u otopini ali i u čvrstom stanju pojavljuju kao racemična smjesa dvaju enantiomera, Δ i Λ (shema 1). Također, ovi naizgled izostrukturalni spojevi imaju po tri molekule kristalne vode u svojoj strukturi, čiji su položaji i načini povezivanja upravo razlog nastanka neizostrukturalnih metaloorganskih spojeva.

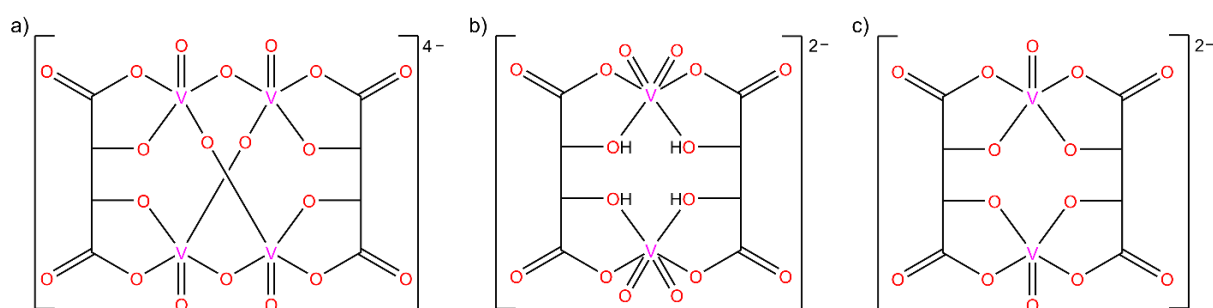


Shema 1. Prikaz Δ - i Λ -enantiomera aniona $[\text{Cr(L)(C}_2\text{O}_4\text{)}_2]^-$ ($L = 2,2'$ -bipiridin ili 1,10-fenantrolin). Zelenom bojom prikazane su veze koje čine razliku ovisno o ligandu L .

2.1.3. Tartaratni spojevi

Vinska kiselina (2,3-dihidroksibutandionska kiselina, $\text{H}_6\text{C}_4\text{O}_6$) dobro je poznati ligand u pripravi metaloorganskih spojeva te sadrži dvije karboksilne i dvije hidroksilne skupine pomoću kojih se može koordinirati mono-, di-, tri- ili tetradentatno na metalne centre. Također postoji u obliku tri stereoizomera, dva enantiomerna oblika, L -(+)- i D -(-), i *mezo*-obliku, što utječe i na mogućnost koordinacije na metalne centre. Enantiomerni oblici optički su aktivni, dok *mezo*-oblik ima ravninu simetrije te je optički neaktivan. Zbog složenog ponašanja ove naizgled jednostavne α -hidroksikarboksilne kiseline u otopini koje jako ovisi o eksperimentalnim uvjetima, te problemima stabilnosti koje neki od tartaratnih kompleksa pokazuju u čvrstom stanju, broj strukturno opisanih spojeva s L -vinskom kiselinom nije značajan. To je i jedan od razloga zašto je otopinska kemija tartaratnih kompleksa proučavana mnogo temeljitije nego ona u čvrstom stanju. S obzirom na dostupnost, nisku cijenu, netoksičnost i pojavu enantiomerno čistog oblika u prirodi, L -(+)-vinska kiselina mogla bi imati znatno širu primjenu u dizajnu i pripravi metaloorganskih spojeva, kao kiralni građevni blok. U usporedbi sa jednostavnim oksalatnim ligandom, koordinacija L -vinske kiseline na metalne centre znatno je složenija. Budući da vinska kiselina ima dva atoma kisika više, broj mogućih načina koordiniranja puno je veći, te može ovisiti o reakcijskim uvjetima, posebice pH vrijednosti, pri čemu L -vinska kiselina može biti mono-, di-, tri- i tetra- deprotonirana, no atomi

kisika mogu se koordinirati i u protoniranom obliku. U slučaju spojeva u čvrstom stanju, čest način koordinacije tartaratnih aniona je istovremeno kelatiranje i premošćivanje dvaju metalnih centara pri čemu mogu nastati dinuklearni i tetranuklearni kompleksni spojevi (shema 2). Tartaratni ligandi s metalnim centrima poput vanadija(IV), vanadija(V), arsena(III), antimona(III), bizmuta(III) i germanija (IV) najčešće tvore dinuklearne kompleksne anione, dok u slučaju vanadija(V) mogu nastati i tetranuklearni kompleksni anioni tipa $[V_4O_8(tart)_2]^{4-}$ [tart = $(C_4H_2O_6)^{4-}$ (shema 2c)].^{8,21,22} Zbog raznolikosti koordinacijskih topologija i nuklearnosti tartaratni kompleksni anioni predstavljaju dobre kiralne gradivne blokove koji se potencijalno mogu koristiti za pripremu spojeva s polarnim kristalnim strukturama od interesa za primjenu u područjima poput feroelektrika.²³

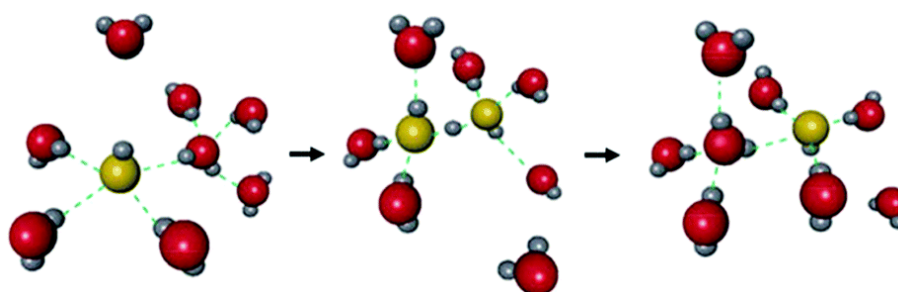


Shema 2. Primjeri različitih tartaratnih aniona vanadija(V): a) $[V_4O_8(L-tart)_2]^{4-}$,
b) $[V_2O_4(L-H_2tart)_2]^{2-}$ i c) $[V_2O_2(L-tart)(D-tart)]^{2-}$.

2.2. Protonski vodiči u čvrstom stanju

U posljednje su vrijeme protonski vodiči u čvrstom stanju, bilo kao organski, anorganski ili hibridni metaloorganski sustavi, privukli značajnu pažnju zbog svog potencijala za korištenje u gorivim ćelijama kao alternativni način za proizvodnju energije.¹¹ Međutim, nedostatak ovih sustava je ovisnost protonske provodnosti o stupnju hidratacije, kao i loša termička stabilnost samih materijala.¹² Osim toga, stupanj hidratacije u tim materijalima utječe na sam mehanizam prijenosa protona, koji može varirati od Grotthussovog mehanizma za pseudobezvodno ili potpuno bezvodno stanje do mehanizma vozila (engl. *vehicle mechanism*) u slučaju velikog broja molekula vode.²⁴ U Grotthussovom mehanizmu (slika 2), proton se kreće kroz mreže vodikovih veza između hidronijevog iona i vode, pri čemu se prijenos protona i uzastopne

rotacije molekula događaju istovremeno. S druge strane, u mehanizmu vozila, protonirane vrste (H_3O^+ ili NH_4^+) difundiraju kroz materijal „prevozeći” proton poput vozila. Budući da je za cijepanje vodikove veze potrebna energija aktivacije (E_a) u rasponu od 2–3 kcal mol⁻¹ (0,09– 0,13 eV), moguće je na temelju vrijednosti E_a razlikovati mehanizam prijenosa protona. Grotthusov mehanizam ($E_a < 0,4$ eV) i mehanizam vozila ($E_a > 0,4$ eV) općenito imaju razliku u vrijednostima energije aktivacije. Mreže vodikovih veza između kompleksnih aniona i molekula otapala u kristalnoj strukturi te adsorbiranih molekula otapala tvore puteve prijenosa protona, zbog čega su kompleksni anioni s velikim brojem akceptorskih atoma kisika dobri kandidati za pripravu metaloorganskih protonskih vodiča.



Slika 2. Prijenos protona Grotthusovim mehanizmom. Atomi kisika u molekulama vode prikazani su crvenom bojom, atomi kisika u hidroksidnim ionima žutom bojom, dok su atomi vodika prikazani sivom bojom. Vodikove veze prikazane su zelenom bojom.¹¹

Promjena protonske provodnosti sustava pod utjecajem određenih stimulansa može biti rezultat ili intrinzičnih čimbenika (npr. promjene strukture ili sastava materijala), ili međupovršinskih efekata (npr. interakcije protonskih vrsta na granicama kristalnih zrna i/ili površinama materijala). Hidratizirane površine, ili slojevi molekula vode na čvrstim površinama, koje su u ravnoteži s plinovitom fazom, nezaobilazni su prilikom pripreve ili provođenja različitih mjerenja na materijalima u atmosferskim uvjetima.^{25,26} Dokazano je da voda u atmosferskim uvjetima prekriva gotovo sve površine, čak i izolatore.^{27,28} Osim što utječu na svojstva sustava, adsorbirani slojevi molekula vode mogu utjecati na promjenu kemijskog potencijala te inducirati strukturne promjene u materijalu.²⁹ Specifične funkcionalne skupine, kao što su karboksilati, fosfonati i sulfonati, mogu sudjelovati u prijenosu protona te se koriste za dizajn i pripravu materijala poboljšane protonske vodljivosti.^{30,31}

Općenito se električna provodnost (σ) mjeri impedancijskom spektroskopijom izmjenične struje na pastilama praškastog uzorka ili na jediničnim kristalima. Električna provodnost može se izraziti jednačinom³²:

$$\sigma = z e n \mu, \quad (1)$$

gdje z predstavlja valenciju nositelja naboja, e elementarni električni naboj tj. apsolutnu vrijednost električnog naboja elektrona $e = 1,6022 \cdot 10^{-19}$ C, n broj nositelja naboja i μ pokretljivost nositelja naboja. Prema ovoj jednačini poboljšanje provodnosti može se postići kontrolom broja nositelja naboja i njihove pokretljivosti. Mehanizmi provođenja protona određuju se kroz odnos provodnosti i temperature pomoću relacije³³:

$$\sigma(T) = A \exp(-E_a/k_B T), \quad (2)$$

gdje je A predeksponencijalni faktor, k_B Boltzmannova konstanta, a E_a energija aktivacije.

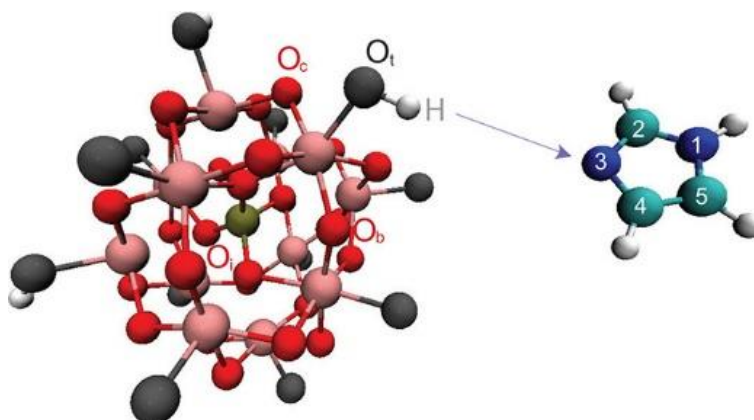
Prijenos protona često se temelji na kiselo-baznoj prirodi nosioca protona u materijalu. Prema Brønsted-Lowry teoriji³⁴, kiselina i baza međusobno reagiraju prijenosom protona tvoreći tako konjugirani kiselo-bazni par. Konjugirani kiselo-bazni par neke kemijske vrste (npr. H_3O^+ i H_2O) može stvoriti degenerirani lanac prijenosa protona ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$) gdje H_3O^+ i H_2O koegzistiraju pomoću pokretnog protona koji se zbog nedostatka elektrona dijeli sa susjednim atomom bogatim elektronima poput kisika tvoreći simetrične vodikove veze.³⁵

Protonski vodiči u čvrstom stanju privukli su veliku pažnju zbog primjene u gorivim ćelijama u kojim se kemijska energija pretvara u električnu bez emisije ugljikovog(IV) oksida, CO_2 . U usporedbi s drugim ionskim vodičima u čvrstom stanju, koji sadrže ione Li^+ ili Na^+ , protonski vodiči u čvrstom stanju pokazuju veći iznos provodnosti pri sobnoj temperaturi. To je posljedica stvaranja vodikovih veza u protonskim vodičima koje zbog kovalentnog karaktera smanjuju neto naboj protona, što rezultira smanjenjem Coulombovog potencijala puta protona te niskom energijskom barijerom za difuziju skokom. S druge strane, ioni Li^+ ili Na^+ u čvrstim tvarima nemaju kovalentni karakter, a njihov Coulombov potencijal je velik, što rezultira visokom energijskom barijerom za difuziju skokom. Za praktičnu uporabu, potrebni su čvrsti elektroliti za provodljivost veću od $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$. Do sada su organski polimeri ili anorganski materijali široko korišteni i proučavani kao protonski vodiči.¹¹

Jedan od primjera je cezijev hidrogensulfat, CsHSO_4 , koji pokazuje visoku provodnost ($3,7 \cdot 10^3 \text{ S cm}^{-1}$) u velikom temperaturnom rasponu ($392 < T < 418 \text{ K}$).³⁶ Također, organski polimer Nafion, koji se sastoji od perfluoriranog polietilenskog kostura i sulfonske kiseline kao

terminalne skupine, pokazuje visoke iznose provodnosti (od 10^1 do 10^2 S cm⁻¹) u potpuno hidratiranom stanju pri relativno niskoj temperaturi ($T < 358$ K).³⁷ Međutim, tijekom procesa hidratacije i dehidratacije dolazi do smanjenja učinkovitosti, što ukazuje na to da je provodnost protona pod utjecajem vodljivog medija, tj. vode. Većina protonskih vodiča u čvrstom stanju u svom sastavu sadrži vodu. Razlog za to je povezan s učinkovitošću vode kao medija za provođenje protona, prvenstveno postojanje konjugiranog kiselo-baznog sustava ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$), dva donorska i dva akceptorska mjesta za protone na atomu kisika koja mogu tvoriti mrežu vodikovih veza tetraedarske geometrije što je pogodno za skakanje protona uslijed lokalnog molekulskog rotacijskog gibanja. Osim toga, mala molekulska veličina (kinetički promjer od 2,65 Å) pogoduje dinamičkom molekulskom kretanju procesom difuzije, te općenito pokretljivosti molekula vodljivog medija. Neutralna tekuća faza vode i stabilnost pri atmosferskim uvjetima olakšavaju njenu uporabu, pa tako postoje brojna eksperimentalna i teorijska istraživanja o provođenju protona i mehanizmima difuzije protona s vodom kao vodljivim medijem.³⁸

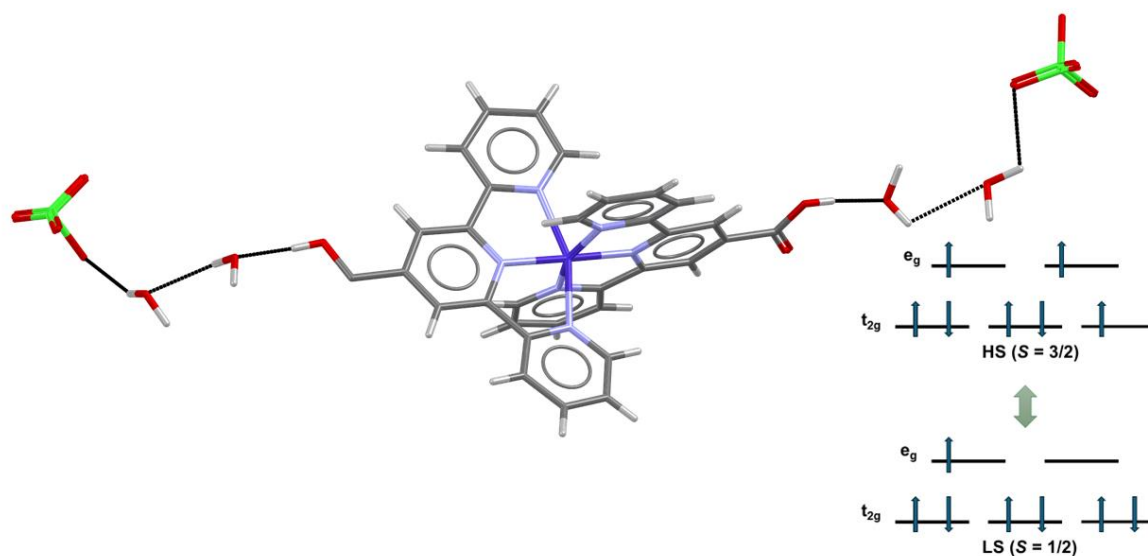
Među metaloorganskim materijalima s dobrom protonskom vodljivošću ističu se sustavi polioksometalata, a posebice spojevi s anionom volfram-fosforne kiseline. U uvjetima visoke relativne vlažnosti volfram-fosforna kiselina doseže protonsku provodnost od čak 0,18 S cm⁻¹ pri sobnoj temperaturi.³⁹ Podešavanje svojstava ovog čvrstog protonskog vodiča na bazi polioksometalata, s visokom termičkom i elektrokemijskom stabilnošću, tj. pripravom spoja koji u strukturi sadrži molekulu imidazola, prvi je pokušaj interpolacije između protonskih vodiča na bazi vode i ionskih tekućina. Protonska provodnost mjerena u bezvodnim uvjetima iznosi $0,8 \cdot 10^{-6}$ S cm⁻¹ pri 322 K, što je više od vodljivosti drugih srodnih hidratnih soli, unatoč nižem stupnju hidratacije. U pseudo-bezvodnim uvjetima, protonska vodljivost dihidratne soli i dalje je značajna, a niska energija aktivacije ($E_a = 0,26$ eV), ukazuje na kretanje protona kroz strukturu putem vodikovih veza među preostalim molekulama vode.¹² Gusto pakiranje ovog materijala čine kationi imidazola koji se preferirano orijentiraju prema površini aniona volfram-fosforne kiseline, a s molekulama kristalne vode uspostavljaju izuzetno jake vodikove veze (slika 3). Rezultati računalnih simulacija također pokazuju da putanje najniže energije za prijenos protona prvenstveno uključuju molekule imidazola i vode. Anion volfram-fosforne kiseline doprinosi smanjenju energijske barijere za ovu specifičnu putanju zahvaljujući niskoj efektivnoj površinskoj gustoći naboja zbog raspodjele negativnog naboja na terminalnim atomima kisika.



Slika 3. Molekulska struktura spoja volfram-fosforne kiseline i imidazola. Atom volframa prikazan je žutom, atomi kisika crvenom i tamnosivom (terminalni), atomi fosfora rozom, atomi dušika plavom, atomi ugljika zelenom, a atomi vodika bijelom bojom. Označeni su različito povezani atomi kisika, unutarnji (O_i), terminalni (O_t), premošćujući (O_b) i rubni podijeljeni (O_c). Na molekuli imidazola brojevima su označeni atomi u prstenu. Atom dušika N3 je proton akceptor.¹²

Metaloorganske mreže (engl. *metal-organic frameworks*, MOFs) ili porozni koordinacijski polimeri (engl. *coordination polymers*, CPs) sačinjeni od iona metala i organskih liganada pobudili su interes kao nova klasa protonskih vodiča u čvrstom stanju zbog velike kristalnosti, kemijske prilagodljivosti, značajne poroznosti i sposobnosti adsorpcije.¹¹ Od otkrića protonske provodnosti u metaloorgnaskoj mreži bakra(II) s ligandom *N,N'*-bis(2-hidroksietil)ditiooksamidom koju su objavili Kanda i suradnici⁴⁰ 1979. godine, ostvaren je značajan napredak u ovom području.^{41,42} U većini slučajeva, protonski vodiči dizajniraju se korištenjem nabijenih vrsta koje sadrže protone, te funkcionalnih skupina koje mogu sudjelovati u nastanku vodikovih veza. Primjeri izvora protona koji služe za stabilizaciju naboja su ioni H_3O^+ , NH_4^+ , $NH_2(CH_3)^{2+}$, $H_2PO_4^-$ i OH^- .^{43,44} Drugi izvor protona mogu biti terminalne kiselinske funkcionalne skupine poput skupina $-SO_3H$, $-COOH$ i $-PO_3H_2$, koje nisu koordinirane na metalni centar i molekule otapala poput vode, metanola ili nehlapljivih kiselina kao što su H_2SO_4 i H_3PO_4 .^{45,46} Oba izvora protona tvore mreže vodikovih veza s ostalim komponentama u kristalnoj strukturi i molekulama kristalne vode, što rezultira poboljšanjem protonske vodljivosti.^{47,48} Niska pK_a vrijednost ovih molekula može osigurati veću sposobnost doniranja protona pri umjerenim temperaturama.

Razvoj multifunkcionalnih molekularnih materijala važan je izazov u kemiji materijala. Jedan od ciljeva je postizanje visoke protonske vodljivosti u spojevima s prijelazom spinova (engl. *spin crossover*, SCO), budući da se spin može kontrolirati prijenosom protona induciranim električnim poljem, pa se na taj način mogu kombinirati magnetoelektrični efekt i molekulska spintronika. Mononuklearni spoj $[\text{Co}(\text{COOH-terpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (COOH-terpy =4'-karboksil-2,2':6',2''-terpiridin) pokazuje dobru protonsku vodljivost zahvaljujući kationu $[\text{Co}(\text{COOH-terpy})_2]^{2+}$ koji je povezan vodikovim vezama s molekulama kristalne vode čime se formira 1D-lanac vodikovih veza (slika 4). Svaki takav lanac povezan je π -interakcijama u složenu 3D-supramolekularnu mrežu.⁴⁹ Rezultati mjerenja magnetske susceptibilnosti i impedancijske spektroskopije pokazali su da do prijelaza spinova dolazi pri 353 K i relativnoj vlažnosti od 98 % pri čemu je protonska vodljivost $1,68 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$.



Slika 4. 1D-lanac vodikovih veza za prijenos protona u mononuklearnom spoju $[\text{Co}(\text{COOH-terpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.⁴⁹ Atom kobalta prikazan je plavom, atomi kisika crvenom, atomi klora zelenom, atomi dušika svjetloplavom, atomi ugljika tamnosivom, a atomi vodika svjetlosivom bojom. Umetak na slici predstavlja prijelaz između spinova uzrokovan promjenom temperature i RH.

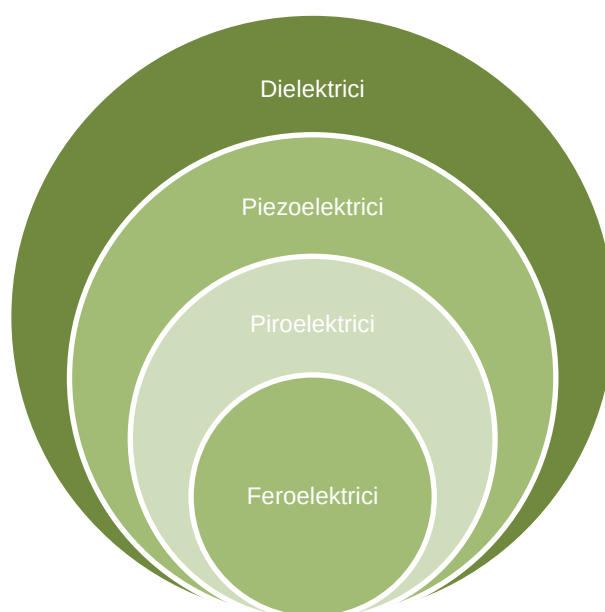
2.3. Dielektrici

Dielektrici su materijali u kojima nema slobodnih naboja, tj. naboja koji bi se gibal pod utjecajem vanjskog električnoga polja, zbog čega imaju vrlo visoku električnu otpornost. To ih razlikuje od električnih vodiča (npr. metala), u kojima je električno polje jednako nuli upravo zato što se slobodni naboji razmjestе kako bi poništili vanjsko električno polje. Međutim, u dielektricima postoje naboji koji su vezani, odnosno tvore dipole. Pod utjecajem vanjskog električnog polja dipoli se u dielektričnom materijalu pomiču iz svojih ravnotežnih položaja te se nastoje orijentirati u smjeru vanjskog električnoga polja. Takva reorijentacija električnih dipola stvara unutarnje električno polje koje djelomično poništava vanjsko električno polje. Ta se pojava naziva dielektrična polarizacija. U nedostatku električnog polja, naboji se vraćaju u prethodno stanje. Ovaj polarizacijski učinak omogućava dielektričnim materijalima pohranu električne energije i osnova je za njihovu upotrebu u kondenzatorima za pohranu energije te u električnim uređajima za stabilizaciju napona i protoka energije u strujnim krugovima.⁵⁰

Svojstva dielektričnih materijala koja određuju njihovu prikladnost za različite primjene su dielektrična konstanta, dielektrična čvrstoća i dielektrični gubitak. Dielektrična konstanta, također poznata kao relativna permitivnost, je mjera koja ukazuje na to koliko dielektrik može smanjiti električno polje unutar sebe u usporedbi s vakuumom. Veća dielektrična konstanta znači da materijal može pohraniti više električne energije, jer dielektrik smanjuje električno polje i omogućuje nakupljanje više naboja na pločama kondenzatora pa se materijali s visokom dielektričnom konstantom koriste u kondenzatorima za povećanje njihova kapaciteta.⁵¹ Dielektrični materijali s niskom dielektričnom konstantom i dielektričnim gubitkom prikladni su kandidati za primjene u mikroelektronici. Na primjer, kondenzator u kojem piezoelektrik služi kao dielektrični materijal, mijenja svoje dimenzije u jednom smjeru pod djelovanjem primijenjenog izmjeničnog napona i postaje generator ultrazvučnih vibracija.⁵² Dielektrični gubitak je nepoželjna pretvorba električne energije u toplinu u dielektriku uslijed preusmjeravanja molekulskih dipola zbog sudaranja. Prema električnoj građi molekula razlikuju se nepolarni i polarni dielektrici. Nepolarni dielektrici sastoje se od nepolarnih (simetričnih) molekula u kojima su centri pozitivnih i negativnih naboja simetrično raspoređeni te se naboji međusobno poništavaju. Polarni dielektrici sastoje se od asimetričnih molekula (dipola). Dipolnu molekulu karakterizira dipolni moment. Tijekom rada električnih uređaja dielektrik se zagrijava, jer se dio električne energije u njemu rasipa u obliku topline. Dielektrični

gubici ovise o frekvenciji struje, posebno za polarne dielektrike, koji su niskofrekventni, dok se kao visokofrekventni koriste nepolarni dielektrici.⁵³

Dielektrici se mogu podijeliti na pasivne i aktivne, pri čemu se pasivni dielektrici koriste kao električni izolatori (npr. staklo).⁵⁴ Aktivni dielektrici koriste se u uređajima koji pretvaraju električne signale u druge oblike energije pa tako imaju mogućnost pohrane električne energije promjenom temperature (pirelektrici), mehaničkih naprezanja (piezoelektrici) i jakosti električnog polja (feroelektrici) (shema 3). Također, treba naglasiti kako su feroelektrici podskup piroelektrika, koji su podskup piezelektrika, te svi spadaju u dielektrike. U konačnici, dielektrični materijali su ključni za funkcionalnost i učinkovitost širokog raspona električnih i elektroničkih uređaja.

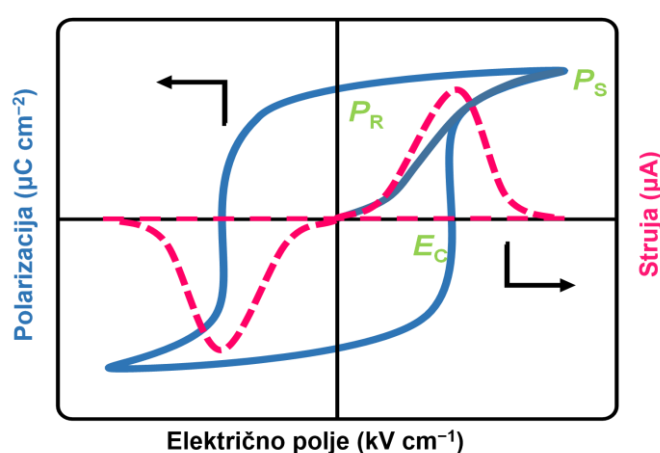


Shema 3. Podjela materijala na dielektrike, piezoelektrike, piroelektrike i feroelektrike.

2.4. Feroelektrici

Ferolektrični materijali su posebna klasa dielektrika koji pokazuju spontanu i trajnu električnu polarizaciju, a koriste se u uređajima za pohranu podataka te u senzorima.⁵⁵ Primarna značajka feroelektričnih materijala je pojava trajne i spontane polarizacije (P_s), te remanentne polarizacije (P_R) koja se može izmijeniti primjenom vanjskog električnog polja, tj. koercivnog

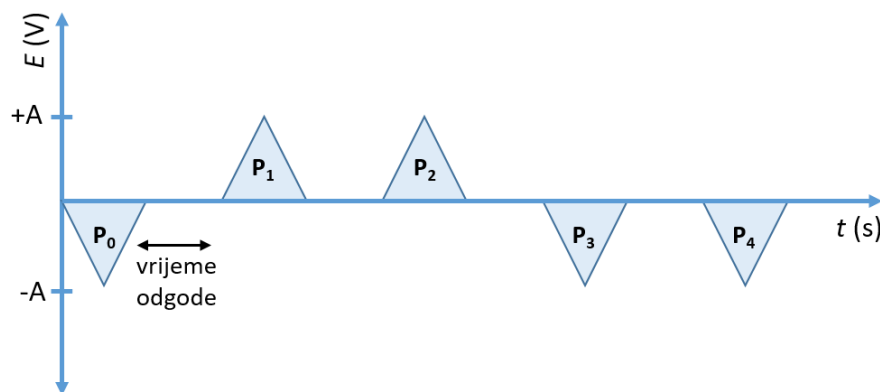
polja (E_c).⁵⁶ Feroelektrični efekt je obično povezan s pojavom faznog prijelaza pri karakterističnoj Curieovoj temperaturi (T_c). Spontana polarizacija se s porastom temperature smanjuje i iščezava pri T_c . Karakteristika feroelektrika je petlja histereze na grafu ovisnosti polarizacije o električnom polju (P – E) (shema 4), a eksperimentalno se može izmjeriti upotrebom Sawyer-Towerov sklopa.⁵⁷ Međutim, bez detaljnijih mjerenja, samo na temelju zatvorene petlje u grafu koji prikazuje P – E ovisnost, može se dogoditi loša procjena feroelektričnosti nekog materijala ukoliko se lažni artefakti koji nalikuju pravoj histerezi uzmu kao znak spontane polarizacije.⁵⁸



Shema 4. Krivulja histereze tipična za feroelektrike.

Feroelektrična ispitivanja mogu se provoditi na jediničnim kristalima ukoliko su odgovarajuće veličine i kvalitete, te na praškastim uzorcima sprešanim u pastile, spojene na feroelektrični tester pomoću neke vodljive tvari npr. srebrne paste i/ili preko naparenih kontakata vodljive tvari, poput zlata, platine i slično. Feroelektrično ponašanje pri sobnoj temperaturi analizira se mjerenjem ovisnosti polarizacije o električnom polju (P – E) te mjerenjem zamora (ovisnost polarizacije o broju ciklusa) pri različitim frekvencijama i pod različitim primijenjenim naponima. Budući da su neremanentna polarizacija i parazitski učinci zbog rasipnog kapaciteta uvijek sadržani u podacima P – E izmjenjenim u dinamičkom modu, uzrokujući time precjenjivanje vrijednosti P_S i P_R , mogu se provoditi takozvani remanentni eksperimenti histereze P – E koji bolje karakteriziraju remanentna (preklopna) polarizacijska svojstva. Ovaj princip mjerenja, nazvan test PUND (engl. *positive-up negative-down*), čini niz od dva uzastopna pozitivna (triangularna) pulsa, pa dva negativna pulsa iste amplitude i s istim

vremenom odgode između pulseva, čime se omogućuje oduzimanje neremanentne polarizacije (shema 5).



Shema 5. Impulsni niz primijenjen na uzorak tijekom testa PUND. Početni puls (P_0) polarizira uzorak u određenom polarizacijskom smjeru. Nakon vremenske odgode primjenjuje se puls 1 (P_1) koji prebacuje polarizaciju u drugi smjer. Puls 2 (P_2) se primjenjuje u istom smjeru kao i puls 1, odnosno ne mijenja smjer polarizacije uzorka. Puls 3 (P_3) prebacuje polarizaciju u suprotni smjer. Puls 4 (P_4) se primjenjuje u istom smjeru kao i puls 3, odnosno ne mijenja smjer polarizacije uzorka.

Otkrića feroelektrika u razdoblju od 1940-ih do 1960-ih, a posebice barijevog titanata⁵⁹, bizmutovog titanata⁶⁰ i olovljevog cirkonat titanata⁶¹, kod kojih do pojave feroelektričnosti dolazi zbog pomicanja atoma metala u kristalnoj rešetci, izazvali su veliki interes za ovo područje istraživanja, prvenstveno zbog velikih vrijednosti remanentne feroelektrične polarizacije koju posjeduju navedeni materijali ($P_R \approx 50 \mu\text{C cm}^{-2}$). Od tada su istraživanja i razvoj feroelektričnih materijala bili usmjereni uglavnom na okside metala, ne samo zbog njihovih superiornih električnih svojstava, nego i zbog visoke termičke stabilnosti i temperature faznog prijelaza (T_C).⁵⁵ Sposobnost da se relativno lagano promijeni smjer polarizacije uporabom napona, pokazala se vrlo atraktivnom i pogodnom za razvoj informacijske tehnologije. Među raznim elementima memorije, oni koji se oslanjaju na feroelektričnu memoriju s neposrednim pristupom (engl. *ferroelectric random access memory*, FRAM) su obećavajući kandidati za uređaje s trajnom memorijom zbog njihove jedinstvene značajke da zadržavaju informacije nepromijenjene tijekom dugog vremenskog razdoblja čak i kad su bez napajanja. Osim toga, feroelektrici su pronašli primjenu i u drugim područjima, kao što su

senzori i aktuatori, mikroelektromehanički sustavi, mikromotori, akustični uređaji te uređaji za prikupljanje energije.⁶²

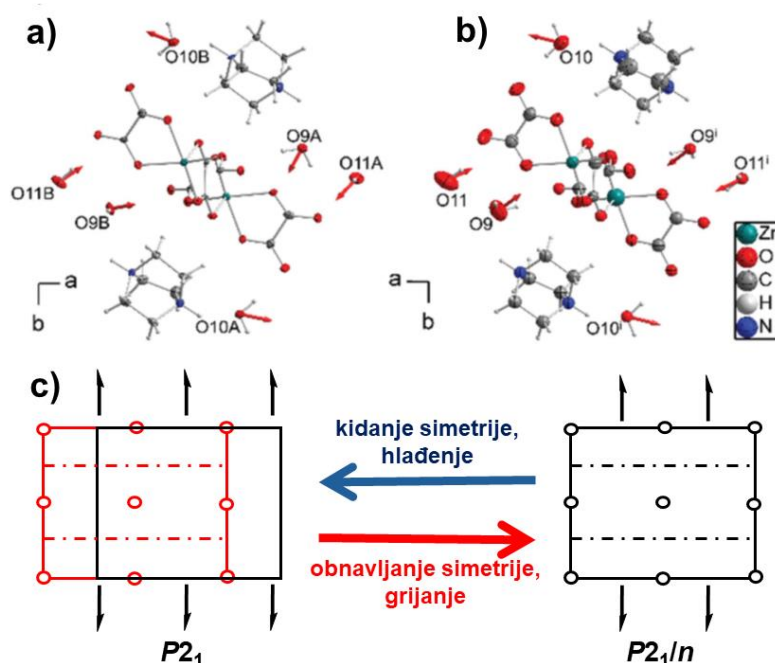
Postojanje trajnog dipolnog momenta u potencijalnom feroelektričnom materijalu uvjetovano je specifičnim strukturnim zahtjevima. Sa strukturne točke gledišta, feroelektričnost se može očekivati samo u strukturama koje pripadaju polarnim točkinim grupama s jedinstvenom osi rotacije, bez centra inverzije i bez zrcalne ravnine okomite na os rotacije.⁶³ Postoji 68 kristalnih prostornih grupa koje ispunjavaju ovaj zahtjev (tablica 1).

Tablica 1. 68 feroelektričnih prostornih grupa koje pripadaju u 10 polarnih točkinih grupa.

Točkina grupa	Prostorna grupa
C_1	$P1$
C_2	$P2, P2_1, C2$
C_{1h}	Pm, Pc, Cm, Cc
C_{2v}	$Pmm2, Pmc2_1, Pcc2, Pma2, Pca2_1, Pnc2, Pmn2_1, Pba2, Pna2_1, Pnn2, Cmm2, Cmc2_1, Ccc2, Amm2, Abm2, Ama2, Aba2, Fmm2, Fdd2, Imm2, Iba2, Ima2$
C_4	$P4, P4_1, P4_2, P4_3, I4, I4_1$
C_{4v}	$P4mm, P4bm, P4_2cm, P4_2nm, P4cc, P4nc, P4_2mc, P4_2bc, I4mm, I4cm, I4_1md, I4_1cd$
C_3	$P3, P3_1, P3_2, R3$
C_{3v}	$P3m1, P31m, P3c1, P31c, R3m, R3c$
C_6	$P6, P6_1, P6_5, P6_2, P6_4, P6_3$
C_{6v}	$P6mm, P6cc, P6_3cm, P6_3mc$

Kako bi se postigla optimalna feroelektrična svojstva, materijal bi u idealnom slučaju trebao biti bez nečistoća i defekata u strukturi te imati visok stupanj kristalnosti. Iz toga proizlazi da ciljani materijali nužno moraju biti kristalni i dobro definirani spojevi. Nadalje, upotreba enantio čistih kiralnih liganada (npr. *L*-vinska kiselina ili aminokiseline) omogućuje kristalizaciju u necentrosimetričnim prostornim grupama bez inverznih elemenata simetrije, što znači da je vjerojatnije da će spoj kristalizirati u feroelektričnoj prostornoj grupi. Polarno stanje je za većinu spojeva posljedica strukturnog prijelaza iz visoko-temperaturne, paraelektrične faze s višom simetrijom u nisko-temperaturnu feroelektričnu fazu niže simetrije (slika 5). Takav paraelektrični-feroelektrični fazni prijelaz obično dovodi do male strukturne distorzije, ali značajne promjene simetrije. Fenomen u kojem su neki elementi simetrije paraelektrične faze

odsutni u feroelektričnoj fazi poznat je kao kidanje simetrije.⁶⁴ Paraelektrično-feroelektrične fazne prijelaze često prati karakteristična temperaturno ovisna anomalija u realnom dijelu (ϵ') kompleksne dielektrične konstante.



Slika 5. Kidanje i obnavljanje simetrije u koordinacijskom polimeru $\{(H_2-DABCO)[Zn(C_2O_4)_2] \cdot 3H_2O\}_n$: a) i b) promjene unutar kristalne strukture uslijed grijanja i hlađenja uzorka; c) i d) usporedba elemenata simetrije dviju faza. Elementi simetrije koji uslijed grijanja i hlađenja uzorka nestaju na c) prikazani su crvenom bojom.⁶⁵

U cilju smanjenja korištenja olova i drugih teškim metala u elektronici u novije vrijeme proučavaju se i spojevi sa organskim ligandima i/ili kationima, koji u kombinaciji s anorganskim konstituirajućim jedinicama tvore koordinacijske spojeve ili druge hibridne anorgansko-organske sustave.⁶⁶ Prednosti koje nude ti materijali su relativno jednostavni načini pripreme pri niskim temperaturama te mogućnost podešavanja njihovih strukturnih svojstava. Općenito, metaloorganski spojevi predstavljaju klasu spojeva koja ima velik potencijal za stvaranje polarnih kristalnih materijala koji mogu posjedovati tehnološki važna fizikalna svojstva relevantna za područja istraživanja od optike do elektronike.⁶⁷ Međutim, dizajn i priprava novih molekulskih feroelektričnih materijala i dalje je velik izazov, kao i problem

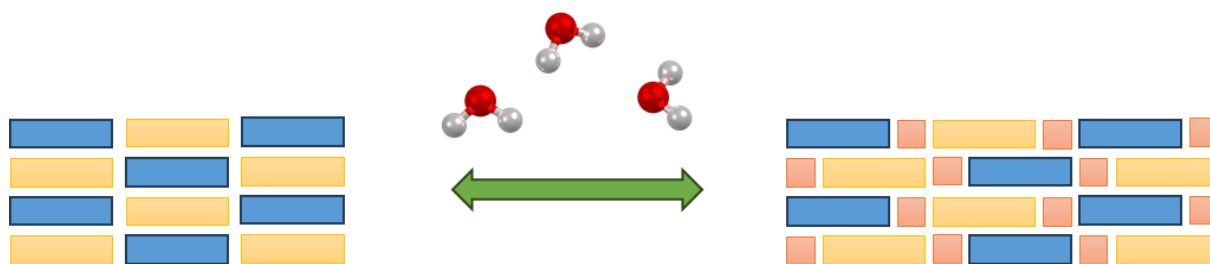
preniske Curieove temperature (znatno ispod sobne temperature) koju ovi materijali često imaju, što u pravilu isključuje praktičnu primjenu.

Feroelektričnost u metaloorganskim sustavima proizlazi iz spontane polarizacije koja se može objasniti pomoću različitih mehanizama karakterističnih za određenu skupinu kemijski sličnih spojeva. Distorzija rešetke izazvane pomicanjem iona najčešći je mehanizam kojim dolazi do pojave spontane polarizacije u perovskitnim oksidima poput već spomenutog bizmutovog titanata odnosno olovljevog cirkonat titanata, u kojima je izvor feroelektričnosti izravno povezan s gibanjem iona unutar rešetke. Međutim, ovaj mehanizam javlja se i u drugim klasama spojeva poput metaloorganskih mreža konstruiranih od iona stroncija(II), tereftalne kiseline i dimetilformamida.⁶⁷ Jedinstven primjer u kojem do feroelektrične polarizacije dolazi samo unutar jedne molekule pronađen je u polioksometalatu $K_{12}[TbP_5W_{30}O_{110}][TbP_5W_{30}]$, gdje terbijev ion, koji se nasumično kreće između dva kristalografska mjesta, uzrokuje ponašanje slično feroelektričnom, ali bez dugo-dosežnog dipolnog uređenja.⁶⁸ Ovo je rijedak primjer u kojem feroelektričnost nije popraćena strukturnom faznom transformacijom. S obzirom da polarizacija dolazi od samo jedne molekule, izmjerena vrijednost remanentne polarizacije od $2,1 \mu C \text{ cm}^{-2}$ je vrlo velika. Mehanizam kojim dolazi do pojave spontane polarizacije u metaloorganskim spojevima u kojima postoje vodikove veze javlja se zbog uređenosti-neuređenosti vodikovih veza.⁶⁹ Jedan od primjera u kojima se javlja navedeni mehanizam je 1D-koordinacijski polimer cinkovog oksalata $\{(H_2\text{-DABCO})[Zn(C_2O_4)_2] \cdot 3H_2O\}_n$ u kojem rekonstrukcija mreže vodikovih veza pri 207 K dovodi do reverzibilnog paraelektričnog-feroelektričnog faznog prijelaza $P_{21/n} \rightarrow P_{21}$, popraćenog kidanjem simetrije.⁶⁵ Vrlo zanimljiv slučaj molekulskog feroelektrika je ko-kristalizacijski kompleks $[EG][Cu(\text{phen})_2SO_4]$ (EG = etilen glikol, phen = 1,10-fenantrolin) kod kojeg pri 272 K dolazi do promjene prostorne grupe $C2/c \rightarrow Cc$ i kidanja simetrije, uzrokovane neuređenošću sulfatnih aniona i vodikovih veza.⁷⁰ Spontana polarizacija u ovom sustavu iznosi $2,08 \mu C \text{ cm}^{-2}$ uz vrijednost koercivnog polja od 1 kV cm^{-1} . Kationi iz skupine biciklo[2.2.2]oktana pokazali su se izvrsnim izborom polarnih iona za pripremu feroelektričnih spojeva. Molekula 1-azabicyklo[2.2.2]oktana u kombinaciji s perrenatnom kiselinom ($HReO_4$) dovodi do nastanka jednostavne organsko-anorganske soli koja uslijed rotacijskog gibanja kationa $ABCO^+$, te popratnih faznih prijelaza, uzrokuje jedinstvena feroelektrična svojstva.¹⁵ Zanimljivo je da se prilikom rasta kristala navedene soli uz primjenu vanjskog električnog polja može utjecati na promjenu smjera osi polarizacije. Multiaksijalni feroelektrični tanki film $[H\text{-DABCO}][ReO_4]$ pokazuje

feroelektričnu polarizaciju u dvjema od četiri kristalne faze, s jednom od zasad najviših zabilježenih T_c od 499 K ali i s najbržom polarizacijom (100 kHz) među molekulskim feroelektricima.⁷¹ Osim toga, ovo je primjer molekulskog feroelektrika s iznimno visokim iznosom remanentne polarizacije od $\approx 9 \mu\text{C cm}^{-2}$. U kombinaciji s ostalim karakteristikama, kao što su jednostavnost pripreme i netoksičnost, ovaj je materijal idealan kandidat za primjene u pohrani podataka na fleksibilnim materijalima, u biouređajima i slično. Zamjenom kationa $\text{H}_2\text{-DABCO}^{2+}$ za $\text{CH}_3\text{-DABCO}^{2+}$ u 3D-metaloorganskom spoju s anionima RbI_3^{2-} dolazi do smanjenja simetrije te nastanka feroelektričnog spoja koji ima fazni prijelaz iz visokotemperaturne paraelektrične faze ($P4_32$) u feroelektričnu nisko-temperaturnu fazu ($R3$) pri $T_c = 430 \text{ K}$. Unatoč visokoj vrijednosti koercivnog polja od $97,5 \text{ kV cm}^{-1}$, spontana polarizacija od $4,90 \mu\text{C cm}^{-2}$, visoka T_c i termička stabilnost do 530 K čine ovaj jednostavni metaloorganski sustav dobrim primjerom u smjeru istraživanja novih feroelektričnih materijala.⁷²

2.5. Senzori

U posljednjim desetljećima, anorgansko-organski hibridni materijali koji su podložni faznim pretvorbama u čvrstom stanju pod utjecajem vanjskih podražaja, poput primjerice električnih, kemijskih i toplinskih, od posebnog su interesa za dizajn funkcionalnih materijala poput feroelektrika, nelinearnih optičkih prekidača, senzora i podesivih dielektričnih uređaja.¹ Metalorganski materijali koji na podražaje kao što su promjena temperature, tlaka ili izloženost molekulama u plinovitoj fazi reagiraju promjenom u nekom svojstvu materijala mogu poslužiti kao senzori ukoliko prilikom je promjena električnih, optičkih ili termičkih svojstva reverzibilna.⁷³ Do promjene tih svojstava najčešće dolazi zbog promjena unutar kristalne strukture, uzrokovanih primjerice ulaskom ili izlaskom molekula kristalne vode (shema 6). Također, strukturnim pretvorbama može doći i do promjena više različitih svojstava pa se takav materijal potencijalno može upotrijebiti kao multifunkcionalni materijal.



Shema 6. Promjena strukture uslijed izlaganja kristalnog uzorka molekulama vode u plinovitoj fazi.

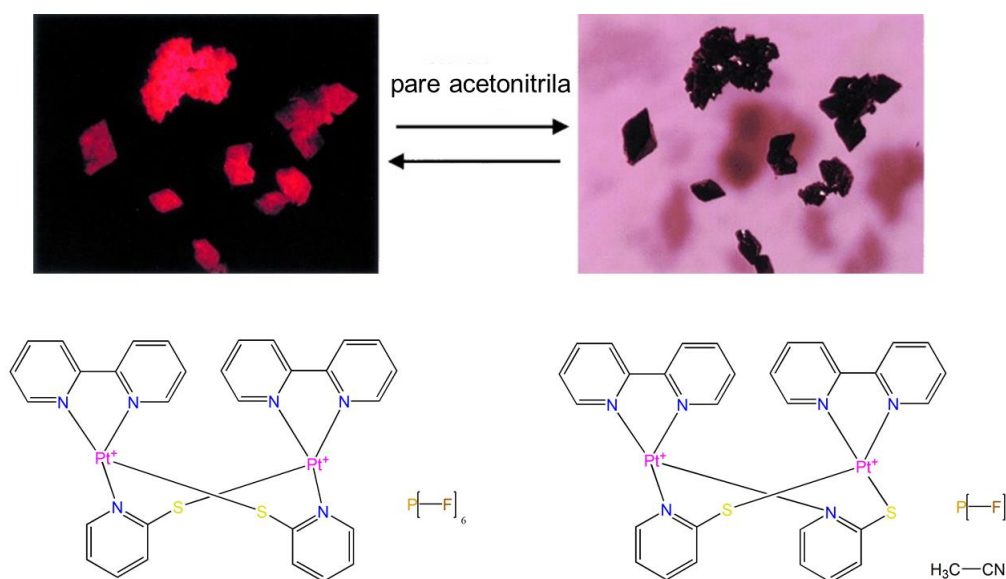
Neke od bitnih značajki za karakterizaciju materijala kao potencijalnih senzora su osjetljivost, selektivnost, vrijeme odziva signala, stabilnost materijala, te mogućnost provođenja višestrukih ciklusa pretvorbi. Osjetljivost materijala, poput metaloorganskih spojeva, ne ovisi samo o metodi provođenja signala, već i o jačini i načinu vezanja molekula koje se detektiraju te dinamici samog procesa. Ukoliko navedeni uvjeti nisu zadovoljeni, vrijeme odziva može biti dugo zbog čega se signal nedovoljno razlikuje od osnovnog signala. Niska energijska barijera za reverzibilan proces otpuštanja/primanja molekula vode iz jedinične ćelije izravna je posljedica fleksibilnosti kristalne strukture. Takvi “mekani” materijali, čija svojstva i osjetljivost ovise o vanjskim podražajima i uvjetima, privlače sve više pažnje u posljednje vrijeme.^{4,74} Porozni metaloorganski spojevi imaju mogućnost adsorpcije velikih količina vode pa tako metaloorganska mreža bakra(II) s 1,3,5-benzentrikarboksilnom kiselinom (MOF naziva HKUST-1) može apsorbirati vodu do čak 41 % svoje molekulske mase što može biti korisno u sensorima za određivanje količine vode u tlu.⁷⁵ Unatoč mnogim svojstvima koje metaloorganski spojevi posjeduju kao senzorski materijali, njihova primjena je ograničena važnim zahtjevom kod senzora, a to je mogućnost prijenosa signala.

Primjena električkih i elektrokemijskih procesa u klasičnim sensorima temelji se na svojstvima čvrstih elektrolita poput poluvodičkih oksida metala. Kod metaloorganskih spojeva ovi su procesi minimalno istraženi, prije svega jer su ovi sustavi često izolatori. S druge strane, svako svojstvo metaloorganskih spojeva koje se mijenja u ovisnosti o strukturnim promjenama, može poslužiti kao signal koji se može mjeriti. Tako su se na primjer metaloorganski spojevi kod kojih, uslijed strukturnih pretvorbi izazvanih ulaskom/izlaskom određenih molekula iz kristalne strukture, dolazi do promjene u električnim, optičkim ili magnetskim svojstvima, pokazali kao dobri kemijski senzori. Osim električnog signala jedan od najjednostavnijih načina

vizualizacije je promjena boje materijala. Vapokromizam je svojstvo promjene boje materijala u ovisnosti o adsorbiranim jedinkama (molekulama, atomima, ionima) u plinovitom stanju te specifičnim interakcijama između senzora i kromofora. U apsorpcijskom spektru materijala opažaju se pomaci povezani s promjenama uslijed apsorpcije kromofora. S obzirom da metaloorganski spojevi posjeduju metalne centre, promjene u koordinacijskim sferama tih metala mogu imati važnu ulogu u senzorskim svojstvima.

Metalloorganska mreža koja sadrži jezgru $\{\text{Cu}_4\text{I}_4\}$, razgranate ligande s oksadiazolnim mostovima i tri 3-piridilne skupine, formule $(\text{C}_{66}\text{H}_{54}\text{Cu}_8\text{I}_8\text{N}_{18}\text{O}_6)_n$, jednostavno se pripravlja u jednom koraku pri sobnim uvjetima.⁷⁶ Dobiveni spoj može se koristiti kao brzi, vrlo osjetljivi i selektivni senzor za plinoviti HCl. U prisustvu plinovitog HCl spoj mijenja boju od žute do tamnocrvene, ovisno o koncentraciji samog plina. Vizualna granica detekcije HCl(g) je 3,2 ppb, dok je za promjenu u luminiscenciji još niža te iznosi 1,6 ppb, s vremenom odziva manjim od 1 minute. Nadalje, promjena boje amorfne gela metalloorganske mreže kationa kobalta(II) koji su koordinirani ligandima 1,2,4,5-tetra(2H-tetrazol-5-il)benzena (TTB) te bromidnim anionima, formule $[(\text{TTB})_2\text{CoBr}_2(\text{MeOH})(\text{DMF})]_n$, detektirana je uslijed interakcije s kloridnim ionima u plinovitom stanju.⁷⁷ Temeljem promjene boje iz crvene u plavu, te pomicanja apsorpcijske vrpce u elektronskim spektrima s 475 nm na 670 nm, izlaganjem plinovima poput HCl, SOCl_2 , $(\text{COCl})_2$ i COCl_2 , dolazi do promjene koordinacije kobaltovih(II) centara iz oktaedarske u tetraedarsku kao i do supstitucije bromidnih aniona s kloridnim. Ovaj kemosenzorni materijal pokazao je brzu i lako uočljivu promjenu boje te minimum koncentracije potrebne za detekciju plina kao što je karbonil diklorid od 1 ppb. Priređeni spoj se može smatrati izrazito dobrim senzorom budući da je osjetljiv na vrlo niske koncentracije plina. Senzorski materijal može se vrlo brzo regenerirati, ispiranjem vodom te regeneracijom pomoću bromovodične kiseline.

U dinuklearnom kompleksnom spoju platine(II) formule $[\text{Pt}_2(\text{bpy})_2(\text{pyt})_2][\text{PF}_6]_2$ (bpy = 2,2'-bipiridin, pyt = piridin-2-tiolat) pojava luminiscencije može se objasniti prijenosom naboja između metalnih centara i liganada.⁷⁸ Kada se spoj izloži parama organskih otapala kao što su acetonitril ili etanol ne dolazi do pojave luminiscencije (slika 6). Osjetljivost se smanjuje s povećanjem organskih molekula pa tako 2-propanol znatno manje utječe na promjenu u luminiscenciji dok *tert*-butanol ne utječe uopće. Spoj je također osjetljiv na izlaganje parama diklormetana, dok izlaganje parama kloroforma i ugljikovog tertaklorida nema nikakvog utjecaja. Takvi odzivi vrlo su zanimljivi za primjenu u usko specificiranim senzorima.

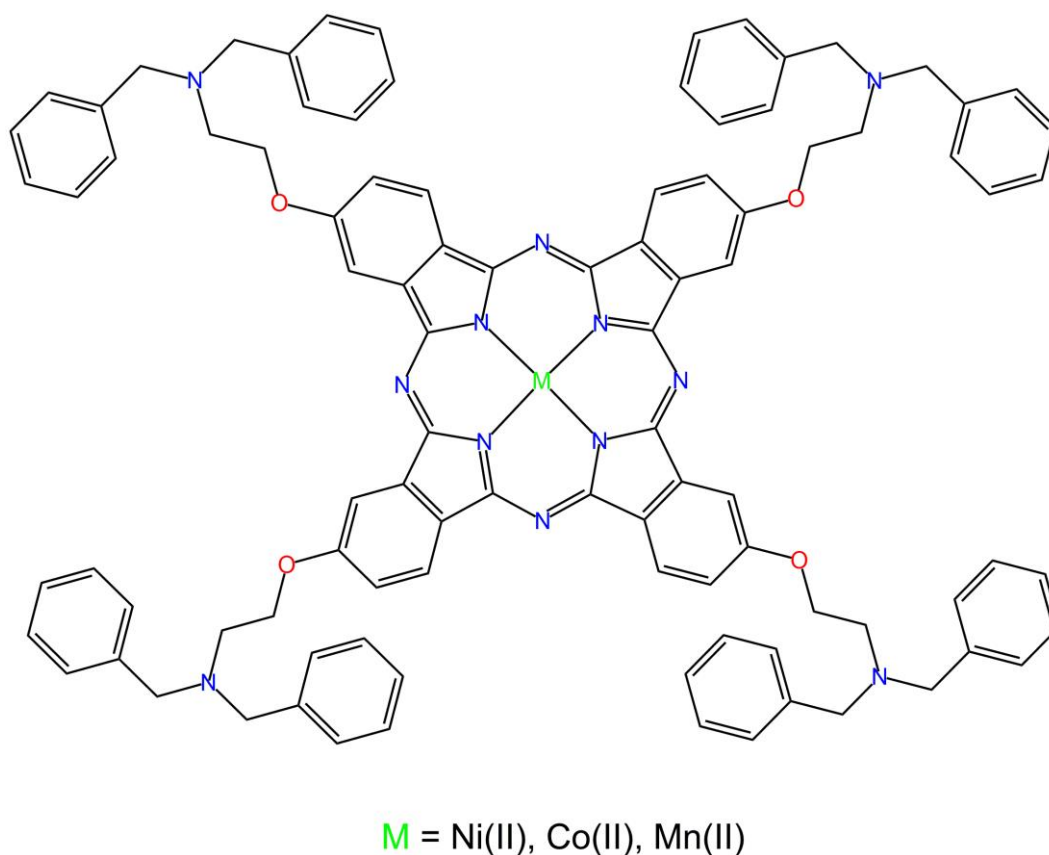


Slika 6. Uslijed izlaganja spoja $[\text{Pt}_2(\text{bpy})_2(\text{pyt})_2][\text{PF}_6]_2$ parama acetonitrila dolazi do izostanka pojave luminiscencije te promjene u kemijskoj formuli i strukturi.⁷⁸

Jedan od primjera takvih senzora je i mononuklearni luminiscentni kompleksni spoj bakra(I) formule $[\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_2(4\text{-Mepy})]$ (PPh_3 = trifenilfosfin, 4-Mepy = 4-metilpiridin) koji podliježe reverzibilnim promjenama u luminiscenciji, od plavozelene do crvene, izlaganjem različitim *N*-heteroaromatskim spojevima u plinovitoj fazi kao što su piridin, 4-metilpiridin, pirimidin i 2-metilpirazin koji se koordiniraju na metalni centar mijenjajući tako optička svojstva materijala.⁷⁹ Takva promjena u svojstvima uslijed reakcije zamjene liganda čini ovaj sustav izvrsnim kandidatom za senzor hlapljivih organskih molekula.

Kompleksni spojevi nikla(II), kobalta(II) i mangana(II) i supstituiranih ftalocijanina (shema 7) priređeni su korištenjem 4-(2-(dibenzilamino)etoksi)ftalonitrila s odgovarajućim solima metala u 2-*N,N*-dimetilaminoetanolu.⁸⁰ Strukturna i električna svojstva određena su izračunima temeljenim na teoriji funkcionala gustoće. Primarna svrha priređenih spojeva je mogućnost detekcije ugljikovog dioksida u rasponu 1000–8000 ppm pri sobnoj temperaturi. Istraženi su i učinci relativne vlažnosti na svojstva detekcije ugljikovog dioksida u rasponu RH 0–80 %. Priređeni metaloorganski spojevi pokazali su reverzibilnost i povećanje osjetljivosti na ugljikov dioksid s povećanjem koncentracije, ali i povećanjem relativne vlažnosti. Povećanjem koncentracije CO_2 , povećava se i udio lako disocirajuće ugljične kiseline čime dolazi do povećanja koncentracije prenositelja naboja, a time i povećanjem odziva električne

struje. Također je utvrđeno da kompleksni spoj mangana(II) zbog nižeg stupnja agregacije ima mogućnost vezanja većeg broja molekula CO_2 pa pokazuje veću osjetljivost od kompleksa nikla(II) i kobalta(II).



Shema 7. Potencijalni CO_2 senzori temeljeni na kompleksnim spojevima nikla(II), kobalta(II) i mangana(II) sa supstituiranim ftalocijaninom.⁸⁰

Kod senzora temeljenih na oksidima metala mehanizam detekcije molekula sastoji se u tome da dolazi do reakcije plinova iz atmosfere s kisikovim vrstama adsorbiranim na površini oksida pri čemu se bilježi pad napona. Električna svojstva nekoliko proučavanih metaloorganskih materijala, poput spoja željeza(III) s 1,3,5-benzentrikarboksilatnom kiselinom (Fe-BTC), mjerena su impedancijskom spektroskopijom prilikom kontroliranog izlaganja različitim koncentracijama plinova O_2 , CO_2 , C_3H_8 , NO i H_2 , te različitim koncentracijama para etanola, metanola i vode.⁸¹ Senzor na bazi spoja Fe-BTC vrlo lako detektira vodenu paru što se očituje linearnim padom impedancije sa smanjenjem koncentracije tj. parcijalnog tlaka pare pri temperaturi 393 K, dok je pri višim temperaturama impedancija padala eksponencijalno. Ovaj

senzor uspješno je detektirao etanol i metanol, a u slučaju vodene pare senzor je pokazao odličnu primjenu u određivanju relativne vlažnosti zraka u slučaju kada ona iznosi manje od 10 % pri niskim temperaturama, što komercijalni senzori ne mogu detektirati. Jedna od prednosti ovakvih senzora je i mogućnost jednostavne pripreme nanošenjem metaloorganskog filma na laserski printane elektrode.

2.6. Termistori

Termistori su poluvodički otpornici čiji se otpor znatno mijenja s promjenom temperature. Riječ “termistor” je spoj riječi “termalni” i “otpornik”. Toplinski indeks (B) je indikator osjetljivosti termistora. Materijali s niskim vrijednostima toplinskog indeksa korisni su za kompenzaciju temperature u strujnim krugovima i u mjerenjima pri sniženim temperaturama, dok su termistori s visokim vrijednostima B pogodni za mjerenja pri višim temperaturama. Ostale važne karakteristike termistora su energija aktivacije i temperaturni koeficijent otpornosti (engl. *temperature coefficient of resistance*, TCR), tj. mjera promjene električne otpornosti materijala u ovisnosti o promjeni temperature.⁸² Prema tipu provodnosti mogu se podijeliti na termistore s negativnim temperaturnim koeficijentom električnog otpora (engl. *negative temperature coefficient*, NTC) te termistore s pozitivnim temperaturnim koeficijentom električnog otpora (engl. *positive temperature coefficient*, PTC).⁸³ NTC-termistori imaju manji otpor pri višim temperaturama, dok PTC-termistori imaju veći otpor pri višim temperaturama. NTC-termistori koriste se najčešće kao temperaturni senzori, dok se PTC-termistori koriste kao samoregulirajući elementi grijača.⁸⁴ Radni temperaturni raspon termistora ovisi o vrsti materijala i obično je između 173 i 573 K. Komercijalni termistori se općenito proizvode koristeći praškaste okside metala.

Senzori za temperaturu sveprisutni su ne samo u domaćinstvu i industrijskim aktivnostima, već i u laboratorijskim i medicinskim postupcima. Za te svrhe dostupni su raznovrsni komercijalni senzori za temperaturu. Među materijale koji se u te svrhe koriste ubrajaju se i poluvodički NTC-termistori čiji se toplinski indeksi kreću u rasponu 2000–5000 K. Većinu komercijalnih NTC-termistora čine keramički poluvodiči temeljeni na oksidima prijelaznih metala poput NiO, CoO i MnO koji imaju dobru osjetljivost i preciznost, ali i prihvatljivu cijenu. Tehnologija NTC-termistora razvijena je prije više od sto godina. Problemi kod izrade prvih keramičkih NTC-termistora bili su loša stabilnost i neponovljivost. Također, bilo je važno

razviti metode priprave pouzdanih i trajnih materijala čija bi se električna svojstva sačuvala u uvjetima promjenjive vlažnosti.⁸⁵

Primjer termistora sposobnog za detekciju vrlo malih promjena u temperaturi su submikronski kristali olovljeva(II) sulfida, PbS, pripravljeni termolizom dvaju različitih ditiokarbamatnih kompleksa olova(II). Osim preciznosti mjerenja temperature (0,5 μ K) ovaj materijal ima ultra-brzi toplinski odziv (13 μ s). Otpor termistora PbS ($R = 117 \Omega$ pri 293 K) kao funkcija temperature mjerena je s izvorom struje od 1 mA. Mjerenja su provedena pri tlaku od $\approx 1,0 \cdot 10^{-2}$ mbar i temperaturnom rasponu 170–293 K.⁸⁶

Grafenski termistori na promjenu temperature odgovaraju promjenom dimenzija pri različitim naprezanjima. Kako toplinski indeks termistora može ovisiti o naprezanju unutar samog materijala, osjetljivost termistora može se učinkovito podesiti korištenjem naprezanja. Podesivi toplinski indeks velika je prednost u odnosu na konvencionalne krute termistore za raznolike primjene u elektronici. Linearni odnosi između $\ln(R)$ i $1/T$ uočeni su pri svim naprezanjima u rasponu od 0 do 50 %, što ukazuje na dosljedne karakteristike ovog materijala. Povećanje toplinskog indeksa u rasponu od 945–1845 K pri rastezanju pripisano je promjeni u povezanosti susjednih naboranih grafenskih slojeva uzrokovanoj naprezanjem. Mjerenja odziva su pokazala brz odziv rastezljivih termistora i u opuštenim i u rastegnutim stanjima, te oporavak unutar nekoliko desetaka sekundi. Pri fiksnom naponu od 10 V odziv električne struje povećanjem temperature s 303 do 373 K mijenja se sa 0,79 μ A na 1,34 μ A. To je pokazatelj da se radi o termistoru s negativnim temperaturnim koeficijentom koji se kreće u rasponu od $-1,1$ do $-2,1 \text{ \% K}^{-1}$. Takvo ponašanje materijala ovisi o postotku naprezanja uslijed rastezanja, a iznosi energija aktivacija mijenjaju se u rasponu od 0,16 do 0,33 eV.⁸⁷

Istraživanje multifunkcionalnih perovskitnih nanostrukturiranih materijala za fleksibilne senzore i prikupljanje energije od velikog je interesa. Prvi fleksibilni feroelektrični visokotemperaturni termistori temeljeni na kristalnim nanočesticama bizmutova titanata, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, pokazali su toplinski indeks od 6515 K i širok radni temperaturni raspon (298–633 K). Temperaturni koeficijent električne otpornosti iznosi $-5,8 \text{ \% K}^{-1}$. Performanse ovog materijala mogu se usporediti s komercijalnim NTC-termistorima priređenim na čvrstim supstratima.⁸⁸

Metodom niskotemperaturnog printanja tankih filmova moguće je prirediti termički osjetljive tkanine. Ovom metodom priređeni su tanki filmovi spoja Cs_2SnI_6 koji pokazuju raspon mjerenja temperature do 393 K, visoku osjetljivost ($B = 4400 \text{ K}$), temperaturni

koeficijent električne otpornosti od $-4,95 \text{ \% K}^{-1}$, te stabilnost u atmosferskim uvjetima i otpornost na savijanje.⁸⁹ Navedene performanse, usporedive s komercijalnim NTC-termistorima, omogućavaju ovom materijalu mogućnost primjene u multifunkcionalnim tekstilima i šire. Donorsko-akceptorska (D–A) integracija komponenti u kristalne metaloorganske mreže predstavlja moćnu strategiju za preciznu izradu multifunkcionalnih materijala s jedinstvenim optoelektronskim svojstvima i primjenama na molekulskoj razini. Primjer za to je visokostabilna trostruko isprepletena hibridna mreža halogenida olova s 1,1'-bis(4-karboksifenil)-(4,4'-bipiridinij)dikloridom ($\text{H}_2\text{bcbpCl}_2$), formule $[\text{Pb}_7\text{I}_{14}(\text{bcbp})_2]_n$, koja je pokazala izvanredna električna svojstva s visokom osjetljivošću ($B = 4671 \text{ K}$) i temperaturnim koeficijentom otpornosti od $0,72 \text{ \% K}^{-1}$ u širokom radnom temperaturnom rasponu (313–493 K), što ovaj materijal čini jednim od najboljih među srodnim termistorima.⁹⁰

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Sve kemikalije koje su korištene za pripravu soli organskih kationa, prekursora kompleksnih aniona te samih metaloorganskih kompleksnih soli, nabavljene su iz komercijalnih izvora i koristile su se bez daljnjeg pročišćavanja.

Popis korištenih kemikalija

1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktan, $C_6H_{12}N_2$ – Alfa Aesar

1-azabiciklo[2.2.2]oktan-3-on hidroklorid, $C_7H_{12}NOCl$ – Alfa Aesar

barijev(II) nitrat, $Ba(NO_3)_2$ – Ventron

srebrov(I) sulfat, Ag_2SO_4 – Merck

sumporna kiselina, H_2SO_4 , vodena otopina $w = 98\%$ – Kemika

jodometan, CH_3I – Thermo Scientific Chemicals

etil-acetat, $CH_3CO_2CH_2CH_3$ – Merck

kalijev cijanid, KCN – Merck

klorovodična kiselina, HCl , vodena otopina $w = 35\%$ – BDH Aristar Plus

metanol, CH_3OH – J.T.Baker

acetonitril, CH_3CN – J.T.Baker

tetraetilamonijev hidroksid, vodena otopina $w = 35\%$ – Alfa Aesar

L-(+)-vinska kiselina, $C_4H_6O_6$ – Alfa Aesar

amonijev trioksovanadat(V), NH_4VO_3 – Sigma Aldrich

etanol, CH_3CH_2OH – Gram-mol

aceton, $(CH_3)_2CO$ – J.T.Baker

octena kiselina, CH_3COOH , bezvodna – Sigma Aldrich

hidrazin hidrat, $N_2H_4 \cdot nH_2O$, vodena otopina $w = 55\%$ – Sigma Aldrich

amonijak, NH_3 , vodena otopina $w = 35\%$ – Sigma Aldrich

kromov(III) klorid heksahidrat, $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ – Alfa Aesar

N,N-dimetilformamid, $HCON(CH_3)_2$, – Gram-mol

2,2'-bipiridin, $C_{10}H_8N_2$, – Alfa Aesar

1,10-fenantrolin, $C_{12}H_8N_2$, – VWR Chemicals

dinatrijev *L*-(+)-tartarat dihidrat, $C_4H_8Na_2O_8$ – Thermo Scientific Chemicals

3.1. Priprava prekursorskih soli organskih kationa

3.1.1. Priprava spoja 1,4-diazoniabiciklo[2.2.2]oktan sulfata, (H₂-DABCO)SO₄

U vodenoj otopini H₂SO₄ (1,0 mol L⁻¹, 1,0 mL) otopi se DABCO (0,11 g, 1,0 mmol). Uparavanjem do suha nastaju bijeli kristali (H₂-DABCO)SO₄. Priređeno je 0,20 g spoja (η = 95 %).

3.1.2. Priprava spoja 1-metil-4-aza-1-azoniabiciklo[2.2.2]oktan sulfata, (CH₃-DABCO)₂SO₄

1-metil-4-aza-1-azoniabiciklo[2.2.2]oktan jodid priređen je poznatim postupkom⁹¹ iz 1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktana i CH₃I u etil-acetatu te je potom preveden u (CH₃-DABCO)₂SO₄ reakcijom (CH₃-DABCO)I₂ sa srebrovim(I) sulfatom, Ag₂SO₄ u omjeru 2 : 1 u vodenoj otopini. Priređeno je 0,56 g spoja (η = 83 %). ¹H NMR (600 MHz, DMSO): δ (ppm) 3,27 (**c**, m, 6H), 3,02 (**b**, m, 6H), 2,97 (**a**, s, 3H); ¹³C NMR (150 MHz, DMSO): δ (ppm) 53,3 (**3**); 50,8 (**2**); 44,7 (**1**); (shema D1). IR ν_{max} / cm⁻¹ (4000–400 cm⁻¹): 3214 (m, br), 3006 (w), 2225 (w), 1650 (w), 1497 (w), 1472 (m), 1362 (w), 1333 (w), 1206 (w), 1113 (s), 1088 (vs), 1064 (vs), 1050 (vs), 1001 (s), 972 (m), 919 (m), 848 (m), 798 (m), 694 (m), 604 (s), 517 (m), 439 (m), 420 (w).

3.1.3. Priprava spoja 3-hidroksi-1-azabiciklo[2.2.2]oktan-3-karboksilne kiseline hidroklorida, [H-(COOH)(OH)ABCO]Cl

U 5,0 mL vodene otopine [H-(O)ABCO]Cl (1,60 g, 10 mmol) hladene u ledenoj kupelji dokapava se 5,0 mL vodene otopine KCN (0,65 g, 10 mmol) kroz vremenski period od 15 minuta. Reakcijska smjesa miješa se 1 sat u ledenoj kupelji nakon čega se nastali 3-hidroksi-3-cijano-1-azabiciklo[2.2.2]oktan izdvoji iz smjese filtracijom i ispere s malo hladne vode. Priređeno je 1,20 g spoja (η = 78 %). 3-hidroksi-3-cijano-1-azabiciklo[2.2.2]oktan (0,80 g, 5 mmol) se otopi u 12,0 mL koncentrirane otopine HCl i ostavi se pri 293 K 48 sati. Nastali bijeli produkt [H-(COOH)(OH)ABCO]Cl se izdvoji iz smjese filtracijom te se ispere dietil-eterom. Priređeno je 0,61 g spoja (η = 56 %). ¹H NMR (600 MHz, D₂O): δ (ppm) 3,94 (**g**, dd, J = 2,3 Hz, 1H), 3,32–3,17 (**f**, m, 4H), 3,12 (**e**, dd, J = 2,1 Hz 1H),

2,36–2,33 (**d**, m, 1H), 2,29–2,21 (**c**, m, 1H), 1,98–1,89 (**b**, m, 1H), 1,88–1,78 (**a**, m, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, D_2O): δ (ppm) 175,4 (**8**); 72,6 (**7**); 55,9 (**6**); 46,1 (**5**); 45,5 (**4**); 28,7 (**3**); 18,9 (**2**); 17,0 (**1**); (shema D2). IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ (4000–400 cm^{-1}): 3115 (vs), 3014 (vs), 2804 (s), 2009 (w), 1734 (m), 1443 (m), 1382 (vs), 1188 (w), 1135 (w), 1071 (w), 835 (w), 651 (w).

3.2. Priprava oksalatnih spojeva kroma(III)

3.2.1. Priprava prekursorskih spojeva $\{[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})\text{Cr}_2(\text{L})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$

Vodena otopina (5,0 mL) koja sadrži $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,80 g; 2,0 mmol) i *N*-donorski ligand *L* (*L* = 2,2'-bipiridin, 1,10-fenantrolin; 2,0 mmol) refluksira se 60 minuta. Zatim se reakcijskoj smjesi doda vodena otopina (5 mL) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,50 g; 4,0 mmol), a refluksiranje se nastavi još 60 minuta, nakon čega se dokapa 2,0 mL vodene otopine $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (1,0 mmol). Reakcijska smjesa se potom miješa 30 minuta. Gotovo trenutno nastaju crveni pločasti kristali, koji odgovaraju formuli $\{[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})\text{Cr}_2(\text{L})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (*L* = 2,2'-bipiridin, 1,10-fenantrolin). Kristali se zatim izdvoje i osuše na zraku.

Priređeno je 0,56 g spoja $\{[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})\text{Cr}_2(\text{bpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (η = 31 %). IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ (4000–400 cm^{-1}): 3423 (w), 3082 (w), 1704 (s), 1675 (vs), 1609 (m), 1601 (m), 1471 (m), 1441 (m), 1350 (s), 1321 (s), 1286 (m), 1238 (m), 1215 (s), 1155 (m), 1120 (m), 1106 (m), 1078 (w), 1058 (m), 1035 (m), 1023 (m), 993 (m), 910 (m), 881 (m), 844 (m), 793 (vs), 734 (s), 689 (m), 666 (m), 653 (m), 542 (s), 468 (w), 452 (m), 437 (w), 425 (m).

Priređeno je 0,38 g spoja $\{[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})\text{Cr}_2(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (η = 54 %). IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ (4000–400 cm^{-1}): 3416 (w, br), 3070 (w), 1705 (s), 1661 (vs), 1522 (m), 1429 (m), 1384 (vs), 1249 (s), 1148 (w), 1112 (w), 895 (m), 878 (m), 849 (s), 806 (s), 743 (m), 721 (vs), 667 (w), 599 (w), 546 (vs), 457 (m), 452 (m), 437 (s), 411 (vs).

3.2.2. Priprava prekursorskih spojeva $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{L})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2$

Reakcijom prethodno priređenih barijevih(II) prekursorskih spojeva (poglavlje 3.2.1.) s vodenom otopinom Ag_2SO_4 u omjeru 1 : 1 dolazi do nastanka spojeva $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2$ odnosno $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{phen})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2$.

Priređeno je 0,35 g $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2$ (η = 71 %). IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ (4000–400 cm^{-1}): 3443 (m, br), 1715 (m), 1698 (m), 1665 (vs), 1637 (vs), 1610 (s), 1499 (w), 1475 (m),

1447 (m), 1404 (s), 1362 (vs), 1318 (m), 1283 (w), 1265 (m), 1225 (m), 1164 (m), 1108 (w), 1052 (w), 1037 (m), 1024 (w), 896 (m), 801 (m), 770 (s), 730 (m), 666 (w), 663 (w), 550 (w), 543 (m), 471 (w), 452 (m), 421 (m).

Priređeno je 0,42 g $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{phen})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2$ ($\eta = 79 \%$). IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ (4000–400 cm^{-1}): 1588 (m), 1670 (s), 1654 (vs), 1586 (m), 1520 (m), 1428 (m), 1397 (m), 1379 (vs), 1341 (m), 1248 (s), 1225 (m), 1152 (w), 1111 (w), 893 (m), 878 (m), 853 (m), 807 (s), 741 (m), 721 (s), 656 (m), 600 (w), 549 (s), 466 (m), 440 (s).

3.2.3. Priprava spojeva $(\text{H}_2\text{-DABCO})[\text{Cr}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**1·12H₂O**) i $(\text{H}_2\text{-DABCO})[\text{Cr}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2$ (**1**)

Mljevenjem spojeva $(\text{H}_2\text{-DABCO})\text{SO}_4$ (0,01 g; 0,05 mmol) i $\{[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})\text{Cr}_2(\text{bpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (0,05 g; 0,05 mmol) u vibracijskom mlinu (Retsch MM 400) u posudicama od poli(metil-metakrilata) volumena 4 mL s čeličnom kuglicom promjera 7 mm, frekvencijom 25 Hz u trajanju od 60 minuta nastaje smjesa produkata kompleksne soli kroma(III) $(\text{H}_2\text{-DABCO})[\text{Cr}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2$ (**1**) i barijevog(II) sulfata (BaSO_4). Miješanjem dobivene reakcijske smjese s vodom (10 mL) $(\text{H}_2\text{-DABCO})[\text{Cr}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2$ se otopi, a bijeli talog BaSO_4 zaostaje, te se ukloni centrifugiranjem i filtracijom. Isparavanjem iz bistre crvene otopine kristaliziraju crveni igličasti kristali te je rendgenskom difrakcijom u jediničnom kristalu određena kristalna struktura spoja $(\text{H}_2\text{-DABCO})[\text{Cr}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**1·12H₂O**). Kristalografski podaci za spoj **1·12H₂O** nalaze se u tablici D1. Priređeno je 0,03 g spoja ($\eta = 60 \%$). Spoj **1·12H₂O** moguće je prirediti i otopinskom sintezom iz vode, no sa znatno manjim iskorištenjem ($\eta = 29\%$). IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ (4000–400 cm^{-1}): 3420 (m, br), 1705 (s), 1670 (vs), 1652 (vs), 1603 (s), 1474 (m), 1448 (m), 1365 (vs), 1317 (m), 1248 (m), 1160 (m), 1059 (m), 1035 (m), 1023 (m), 893 (m), 796 (vs), 768 (s), 732 (m), 544 (vs).

Stajanjem kristala **1·12H₂O** na zraku pri sobnoj temperaturi dolazi do desolvatacije, odnosno transformacije u kristale spoja **1**. Kristalna struktura spoja određena je iz podataka dobivenih rendgenskom difrakcijom u praškastom uzorku. Kristalografski podaci za spoj **1** nalaze se u tablici D2. IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ (4000–400 cm^{-1}): 1705 (s), 1670 (vs), 1652 (m), 1505(s), 1462 (m), 1356 (s), 1317 (m), 1248 (m), 1160 (m), 1059 (m), 1035 (m), 1023 (m), 893 (m), 801 (vs), 776 (s), 732 (m), 544 (vs). Kristali spoja **1** izlaganjem zraku s relativnom vlažnosti (RH) većom od 90 % transformiraju se u hidratnu formu **1·12H₂O**. Termogram spoja **1** prikazan je na slici D8.

3.2.4. Priprava spojeva $(H_2-DABCO)[Cr(phen)(C_2O_4)_2]_2 \cdot 9H_2O$ (**2·9H₂O**) i $(H_2-DABCO)[Cr(phen)(C_2O_4)_2]_2$ (**2**)

Mljevenjem spojeva $(H_2-DABCO)SO_4$ (0,01 g; 0,05 mmol) i $\{[Ba(H_2O)_2Cr_2(phen)_2(C_2O_4)_4] \cdot 2H_2O\}_n$ (0,05 g; 0,05 mmol) u vibracijskom mlinu (Retsch MM 400) u posudicama od poli(metil-metakrilata) volumena 4 mL s čeličnom kuglicom promjera 7 mm, frekvencijom 25 Hz u trajanju od 60 minuta nastaje smjesa produkata kompleksne soli kroma(III) $(H_2-DABCO)[Cr(phen)(C_2O_4)_2]_2$ (**2**) i barijevog(II) sulfata ($BaSO_4$). Dodavanjem 10,0 mL vode u reakcijsku smjesu bijeli talog ($BaSO_4$) ostaje neotopljen te se ukloni centrifugiranjem i filtracijom. Sporim isparavanjem otapala pri sobnoj temperature iz bistre crvene otopine kristaliziraju crveni pločasti kristali te je rendgenskom difrakcijom u jediničnom kristalu određena kristalna struktura spoja $(H_2-DABCO)[Cr(phen)(C_2O_4)_2]_2 \cdot 9H_2O$ (**2·9H₂O**). Kristalografski podaci za spoj **2·9H₂O** nalaze se u tablici D3. $(H_2-DABCO)[Cr(phen)(C_2O_4)_2]_2 \cdot 9H_2O$ (**2·9H₂O**). Priređeno je 0,02 g spoja ($\eta = 30\%$). Spoj **2·9H₂O** moguće je prirediti i otopinskom sintezom iz vode, no s manjim iskorištenjem ($\eta = 19\%$). IR ν_{max}/cm^{-1} (4000–400 cm^{-1}): 3407 (m, br), 1703 (s), 1676 (vs), 1608 (s), 1585 (m), 1520 (m), 1427 (m), 1367 (s), 1224 (m), 854 (m), 801 (s), 741 (w), 722 (s), 547 (s).

Stajanjem kristala spoja **2·9H₂O** na zraku pri sobnoj temperature dolazi do desolvatacije, odnosno strukturne pretvorbe u kristale spoja **2**. IR ν_{max}/cm^{-1} (4000–400 cm^{-1}): 3407 (w, br), 1703 (s), 1676 (vs), 1610 (w), 1585 (s), 1520 (m), 1427 (m), 1370 (s), 1264 (s), 1243 (s), 854 (m), 801 (s), 741 (w), 728 (w), 681 (s), 547 (s). Kristali spoja **2** izlaganjem zraku s relativnom vlažnosti (RH) većom od 90 % transformiraju se u hidratnu formu **2·9H₂O**. Termogram spoja **2** prikazan je na slici D8.

3.2.5. Priprava spojeva $(CH_3-DABCO)[Cr(bpy)(C_2O_4)_2] \cdot (3)$, $(CH_3-DABCO)[Cr(bpy)(C_2O_4)_2] \cdot MeOH$ (**3·MeOH**), i $(CH_3-DABCO)[Cr(bpy)(C_2O_4)_2] \cdot 5H_2O$ (**3·5H₂O**)

Mljevenjem spojeva $(CH_3-DABCO)_2SO_4$ (0,02 g, 0,05 mmol) i $\{[Ba(H_2O)Cr_2(bpy)_2(C_2O_4)_4] \cdot H_2O\}_n$ (0,06 g, 0,05 mmol) u vibracijskom mlinu (Retsch MM 400) u posudicama od poli(metil-metakrilata) volumena 4 mL s čeličnom kuglicom promjera 7 mm, frekvencijom 25 Hz u trajanju od 60 minuta nastaje smjesa produkata kompleksne soli kroma(III) $(CH_3-DABCO)[Cr(bpy)(C_2O_4)_2] \cdot (3)$ i barijevog(II) sulfata ($BaSO_4$). Dodavanjem 10,0 mL smjese otapala MeOH–MeCN (1 : 1) u dobivenu reakcijsku

smjesu zaostaje neotopljeni bijeli talog BaSO_4 koji se ukloni centrifugiranjem i filtracijom. Iz bistrice crvene otopine stajanjem u hladnjaku pri 276 K nakon 48 sati kristaliziraju crveni pločasti kristali te je rendgenskom difrakcijom u jediničnom kristalu određena kristalna struktura spoja $(\text{CH}_3\text{-DABCO})[\text{Cr}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot\text{MeOH}$ (**3·MeOH**). Kristalografski podaci za spoj **3·MeOH** nalaze se u tablici D4. Priređeno je 0,03 g spoja ($\eta = 60 \%$). IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ (4000–400 cm^{-1}): 3675 (w), 3423 (w), 3081 (m), 1704 (s), 1675 (vs), 1609 (s), 1601 (s), 1471 (m), 1441 (m), 1350 (s), 1321 (s), 1286 (m), 1238 (m), 1215 (s), 1156 (m), 1058 (m), 1035 (m), 1023 (m), 881 (m), 844 (m), 793 (vs), 781 (s), 734 (m), 542 (m), 452 (m).

Stajanjem kristala **3·MeOH** na zraku pri sobnoj temperaturi dolazi do desolvatacije, odnosno strukturne pretvorbe u kristale spoja **3**. Rendgenskom difrakcijom u jediničnom kristalu određena je kristalna struktura spoja $(\text{CH}_3\text{-DABCO})[\text{Cr}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot(\mathbf{3})$. Kristalografski podaci za spoj **3** nalaze se u tablici D4. Kristali spoja **3** izlaganjem zraku s RH većom od 90 % transformiraju se u hidratnu formu $(\text{CH}_3\text{-DABCO})[\text{Cr}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**3·5H₂O**). Kristalna struktura spoja **3·5H₂O** određena je iz podataka dobivenih rendgenskom difrakcijom u praškastom uzorku. Kristalografski podaci za spoj **3·5H₂O** nalaze se u tablici D2. IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ (4000–400 cm^{-1}): 3429 (m, br), 3092 (w), 1704 (s), 1675 (vs), 1609 (s), 1601 (s), 1471 (m), 1441 (m), 1358 (s), 1321 (s), 1286 (m), 1243 (m), 1215 (s), 1156 (m), 1058 (m), 1035 (m), 1027 (m), 881 (m), 844 (m), 793 (vs), 781 (s), 734 (m), 542 (m), 452 (m). Spoj **3·5H₂O** moguće je prirediti i otopinskom sintezom iz vode, no sa znatno manjim iskorištenjem ($\eta = 32\%$), a izlaganjem spoja **3·5H₂O** zraku s RH manjom od 30 % u trajanju od 10 minuta dolazi do transformacije u spoj **3**. Termogram spoja **3·5H₂O** prikazan je na slici D9.

3.2.6. Priprava spoja $[\text{H}(\text{O})\text{ABCO}][\text{Cr}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**4·H₂O**)

Mljevenjem spojeva $[\text{H}(\text{O})\text{ABCO}]\text{Cl}$ (0,02 g, 0,10 mmol) i $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2$ (0,05 g, 0,05 mmol) u vibracijskom mlinu (Retsch MM 400) u posudicama od poli(metil-metakrilata) volumena 4 mL s čeličnom kuglicom promjera 7 mm, frekvencijom 25 Hz u trajanju od 60 minuta nastaje smjesa produkata kompleksne soli kroma(III) $[\text{H}(\text{O})\text{ABCO}][\text{Cr}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**4·H₂O**) i srebrovog(I) klorida AgCl. Dodavanjem 10,0 mL vode u dobivenu reakcijsku smjesu zaostaje bijeli talog AgCl koji se ukloni centrifugiranjem i filtracijom. Iz preostale bistrice crvene otopine pri sobnoj temperaturi kristaliziraju crveni pločasti kristali nakon isparavanja gotovo cijelog volumena otapala.

Rendgenskom difrakcijom u jediničnom kristalu određena je kristalna struktura spoja $[H-(O)ABCO][Cr(bpy)(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$ (**4·H₂O**). Kristalografski podaci za spoj **4·H₂O** nalaze se u tablici D5. Priređeno je 0,03 g spoja ($\eta = 60\%$). Spoj **4·H₂O** moguće je prirediti i otopinskom sintezom iz vode, no sa znatno manjim iskorištenjem ($\eta = 39\%$). IR ν_{max}/cm^{-1} (4000–400 cm^{-1}): 3567 (w), 3492 (w), 3123 (w), 1743 (m), 1709 (s), 1690 (s), 1671 (vs), 1624 (s), 1603 (m), 1445 (m), 1392 (s), 1369 (vs), 1318 (m), 1237 (s), 1074 (m), 1037 (m), 894 (m), 790 (s), 778 (s), 734 (m), 651 (m), 544 (s), 451 (m), 407 (vs).

Zagrijavanjem spoja **4·H₂O** pri 378 K dolazi do strukturne transformacije u spoj **4**. Rendgenskom difrakcijom u jediničnom kristalu određena je kristalna struktura spoja $[H-(O)ABCO][Cr(bpy)(C_2O_4)_2]$ (**4**). Kristalografski podaci za spoj **4** nalaze se u tablici D5. Termogram spoja **4·H₂O** prikazan je na slici D10.

3.2.7. Priprava spoja $[H-(COOH)(OH)ABCO][Cr(bpy)(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ (**5·2H₂O**)

Mljevenjem spojeva $[H-(COOH)(OH)ABCO]Cl$ (0,02 g, 0,10 mmol) i $[Ag(H_2O)_2Cr(bpy)(C_2O_4)_2]_2$ (0,05 g, 0,05 mmol) u vibracijskom mlinu (Retsch MM 400) u posudicama od poli(metil-metakrilata) volumena 4 mL s čeličnom kuglicom promjera 7 mm, frekvencijom 25 Hz u trajanju od 60 minuta dobije se smjesa produkata kompleksne soli kroma(III) i srebrovog(I) klorida (AgCl). Dobivenoj reakcijskoj smjesi doda se 10,0 mL vode pri čemu zaostaje netopljivi bijeli talog AgCl koji se potom ukloni centrifugiranjem i filtracijom. Iz bistre ljubičastocrvene otopine stajanjem 72 h pri 276 K kristaliziraju crveni pločasti kristali te je rendgenskom difrakcijom u jediničnom kristalu određena kristalna struktura spoja $[H-(COOH)(OH)ABCO][Cr(bpy)(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ (**5·2H₂O**). Kristalografski podaci za spoj **5·2H₂O** nalaze se u tablici D6. Priređeno je 0,04 g spoja ($\eta = 60\%$). Spoj **5·2H₂O** moguće je prirediti i otopinskom sintezom iz vode, no sa znatno manjim iskorištenjem ($\eta = 33\%$). IR ν_{max}/cm^{-1} (4000–400 cm^{-1}): 3356 (w, br), 1712 (s), 1703 (s), 1661 (vs), 1611 (m), 1602 (s), 1446 (m), 1364 (vs), 1317 (m), 1248 (m), 1215 (m), 1190 (m), 1140 (m), 1104 (w), 1088 (w), 1064 (m), 887 (m), 797 (s), 769 (vs), 734 (m), 646 (m), 546 (s), 453 (m). Termogram spoja **5·2H₂O** prikazan je na slici D10.

3.2.8. Priprava spoja $[H-(OH)_2ABCO][Cr(phen)(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ (**6·2H₂O**)

Mljevenjem spojeva $[H-(O)ABCO]Cl$ (0,02 g, 0,10 mmol) i $[Ag(H_2O)Cr(phen)(C_2O_4)_2]_2$ (0,06 mg, 0,05 mmol) u vibracijskom mlinu (Retsch MM 400) u posudicama od poli(metil-metakrilata) volumena 4 mL s čeličnom kuglicom promjera 7 mm, frekvencijom 25 Hz u trajanju od 60 minuta nastaje smjesa produkata kompleksne soli kroma(III) i srebrovog(I) klorida ($AgCl$). Dobivenoj reakcijskoj smjesi doda se 10,0 mL vode pri čemu zaostaje netopljivi bijeli talog $AgCl$ koji se potom ukloni centrifugiranjem i filtracijom. Iz preostale bistre crvene otopine pri sobnoj temperaturi kristaliziraju crveni pločasti kristali nakon isparavanja gotovo cijelog volumena otapala. Rendgenskom difrakcijom u jediničnom kristalu određena je kristalna struktura spoja $[H-(OH)_2ABCO][Cr(phen)(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ (**6·2H₂O**). Kristalografski podaci za spoj **6·2H₂O** nalaze se u tablici D7. Priređeno je 0,04 g spoja ($\eta = 60\%$). Spoj **6·2H₂O** moguće je prirediti i otopinskom sintezom iz vode, no sa znatno manjim iskorištenjem ($\eta = 30\%$). IR ν_{max}/cm^{-1} (4000–400 cm^{-1}): 3514 (m), 3415 (m, br), 3064 (m), 1702 (s), 1678 (vs), 1661 (vs), 1585 (m), 1521 (m), 1428 (m), 1400 (m), 1372 (s), 1318 (m), 1251 (m), 1239 (m), 1214 (m), 1138 (m), 1086 (m), 1013 (m), 947 (m), 877 (m), 858 (m), 800 (s), 741 (m), 722 (s), 656 (m), 547 (s). Termogram spoja **6·2H₂O** prikazan je na slici D10.

3.3. Priprava tartaratnih spojeva kroma(III)

3.3.1. Priprava prekursorskog spoja $[CrCl_3(DMF)(bpy)]$

Prekursor $[CrCl_3(DMF)(bpy)]$ koji je korišten za pripravu tartaratnih kompleksa kroma(III) priređen je neznatno izmijenjenim literaturnim postupkom.⁹² Kromov(III) klorid heksahidrat, $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, (1,07 g, 4,0 mmol) se otopi u dimetilformamidu (DMF) (6,0 ml) uz zagrijavanje i miješanje. U vruću otopinu se potom doda 2,2'-bipiridin (0,63 g, 4,0 mmol) te se reakcijska smjesa miješa i zagrijava pri 383 K uz povratno hladilo. Nakon 10 minuta reakcijska se smjesa ohladi na sobnu temperaturu, a nastali zeleni kristalni produkt $[CrCl_3(DMF)(bpy)]$ se odijeli filtracijom, ispere hladnim dimetilformamidom i suhim dietil-eterom te se koristi kao prekursor za sintezu tartaratnih kompleksa kroma(III). IR ν_{max}/cm^{-1} (4000–400 cm^{-1}): 3109 (m), 3056 (m), 2956 (m), 2856 (w), 1642 (vs), 1601 (s), 1564 (m), 1495 (m), 1469 (m), 1444 (s),

1432 (s), 1420 (s), 1406 (m), 1362 (vs), 1312 (m), 1279 (w), 1245 (m), 1225 (w), 1117 (w), 1155 (m), 1116 (m), 1102 (m), 1071 (w), 1061 (m), 1045 (w), 1033 (m), 863 (w), 813 (w), 771 (vs), 744 (w), 731 (s), 706 (vs), 664 (m), 650 (s), 453 (w), 430 (m), 417 (m).

3.3.2. Priprava spoja $\text{Na}[\text{Cr}_2(\text{bpy})_2(\text{L-tart})_2\text{H}]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**7·9H₂O**)

Otopini (4,0 mL) natrijeva *L*-tartarata dihidrata (0,35 g, 1,5 mmol) u smjesi otapala dimetilformamid–voda (1 : 3) doda se prekursor kroma(III) $[\text{CrCl}_3(\text{DMF})(\text{bpy})]$ (0,58 g, 1,5 mmol) te se otopina zagrijava uz refluks i miješanje na uljnoj kupelji pri 393 K. Nakon 10 minuta otopina poprima tamnocrvenu boju te se ohladi do sobne temperature. Stajanjem 30 minuta pri sobnoj temperaturi iz otopine počne taložiti crveni kristalni produkt koji se odijeli filtracijom od matičnice. Priređeno je 1,34 g spoja ($\eta = 75\%$). Jedinični kristali prikladni za rendgensku strukturnu analizu dobiveni su prekrizacijom crvenog praškastog produkta iz sustava otapala metanol–voda (2 : 1). Rendgenskom difrakcijom u jediničnom kristalu određena je kristalna struktura spoja $\text{Na}[\text{Cr}_2(\text{bpy})_2(\text{L-tart})_2\text{H}]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**7·9H₂O**). Kristalografski podaci za spoj **7·9H₂O** nalaze se u tablici D8. IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ (4000–400 cm^{-1}): 3412 (m, br), 3110 (m), 3081 (m), 2856 (w), 1622 (vs), 1600 (vs), 1494 (w), 1471 (m), 1445 (s), 1353 (vs), 1310 (s), 1278 (m), 1248 (w), 1173 (w), 1158 (w), 1129 (m), 1106 (s), 1055 (m), 1033 (m), 925 (w), 897 (m), 841 (m), 826 (m), 774 (s), 743 (s), 734 (vs), 661 (s), 652 (s), 642 (s), 631 (s), 607 (m), 571 (s), 540 (m), 519 (m), 454 (s), 423 (m), 403 (w). Termogram spoja **7·9H₂O** prikazan je na slici D11.

3.4. Priprava tartaratnih spojeva vanadija(IV)

3.4.1. $(\text{NH}_4)_4[\text{V}_2\text{O}_2(\text{L-tart})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**8·2H₂O**)

Kompleksna sol vanadija(IV) formule $(\text{NH}_4)_4[\text{V}_2\text{O}_2(\text{L-tart})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**8·2H₂O**) priređena je neznatno izmijenjenom metodom opisanom u literaturi.⁹³ Reakcijska smjesa ledene octene kiseline (0,36 mL), vode (0,64 mL) i vodene otopine hidrazin hidrata (0,03 mL, $w = 55\%$) zagrije se do 338 K uz miješanje. Amonijev trioksovanadat(V) (NH_4VO_3) (0,12 g, 1 mmol) postupno se dodaje u reakcijsku smjesu tijekom vremenskog perioda od 5 minuta. Nakon što se sav NH_4VO_3 otopi i prestane razvijanje plinovitog dušika te otopina poprima plavu boju doda

se *L*-(+)-vinska kiselina (0,15 g, 1,0 mmol) uz konstantno zagrijavanje i miješanje. Nakon 5 minuta reakcijskoj smjesi postepeno se dodaje vodena otopina amonijaka (1,2 mL, $w = 25\%$) čime dolazi do promjene boje otopine iz plave u ljubičastu. Vrijednost pH ljubičaste otopine iznosi 8. Stajanjem preko noći na zraku iz otopine nastaju ljubičasti pločasti kristali koji se odijele filtracijom od matičnice. Rendgenskom difrakcijom u jediničnom kristalu određena je kristalna struktura spoja $(\text{NH}_4)_4[\text{V}_2\text{O}_2(\text{L-tart})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**8·2H₂O**). Kristalografski podaci za spoj **8·2H₂O** nalaze se u tablici D9. Priređeno je 0,22 g spoja ($\eta = 82\%$). Dodatkom etanola (1,0 mL) u priređenu ljubičastu otopinu ubrza se kristalizacija, ali nastaju kristali znatno manjih dimenzija. Također se povećava iskorištenje reakcije, te u ovom slučaju iznosi 98 %. IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ (4000–400 cm^{-1}): 3400 (w), 3200 (w), 3185 (w), 2980 (w), 2899 (w), 2834 (w), 940 (vs), 881 (s), 852 (m), 834 (w). Termogram spoja **8·2H₂O** prikazan je na slici D12.

3.4.2. Priprava spoja $(\text{NH}_4)_4[\text{V}_2\text{O}_2(\text{L-tart})_2]$ (**8**)

Stajanjem kristala **8·2H₂O** u uvjetima niske RH pri sobnoj temperaturi dolazi do desolvatacije, odnosno strukturne pretvorbe u kristale spoja $(\text{NH}_4)_4[\text{V}_2\text{O}_2(\text{L-tart})_2]$ (**8**). Rendgenskom difrakcijom u jediničnom kristalu određena je kristalna struktura spoja **8**. Kristalografski podaci za spoj **8** nalaze se u tablici D9.

3.5. Priprava tartaratnih spojeva vanadija(V)

3.5.1. Priprava spoja $(\text{TEA})_4[\text{V}_4\text{O}_8(\text{L-tart})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (**9·11H₂O**)

Metoda pripreme kompleksne soli $(\text{TEA})_4[\text{V}_4\text{O}_8(\text{L-tart})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**9·6H₂O**) opisana u literaturi⁷ je modificirana te je umjesto heksahidrata dobiven undekahidrat, $(\text{TEA})_4[\text{V}_4\text{O}_8(\text{L-tart})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (**9·11H₂O**). Vanadijev(V) oksid (V_2O_5) priređen je raspadom amonijevog trioksovanadata(V) (NH_4VO_3) pri 773 K. Svježe priređeni V_2O_5 (0,05 g, 0,25 mmol) se otopi uz miješanje i zagrijavanje u vodenoj otopini tetraetilamonijeva hidroksida (TEAOH) (0,5 mL, 2,3 mol L^{-1} , 1,22 mmol) nakon čega se doda vodena otopina *L*-(+)-vinske kiseline (0,5 mL, 1,0 mol L^{-1} , 0,5 mmol) a otopina poprimi narančasto-crvenu boju. Vrijednost pH narančasto-crvene otopine iznosi 6,5. U priređenu otopinu zatim se dodaju etanol (2,5 mL) i aceton (10,0 mL) kako bi se potaknula kristalizacija. Nakon što je otopina 12 sati stajala u hladnjaku pri 280 K nastaju veliki

crveni štapićasti kristali te je rendgenskom difrakcijom u jediničnom kristalu određena kristalna struktura spoja $(\text{TEA})_4[\text{V}_4\text{O}_8(\text{L-tart})_2]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (**9·11H₂O**). Kristalografski podaci za spoj **9·11H₂O** nalaze se u tablici D10 i D11. IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ (4000–400 cm^{-1}): 3460 (s), 3380 (s), 3270 (s), 2989 (w), 2956 (w), 2923 (w), 2903 (w), 1663 (m), 1632 (vs), 1594 (vs), 1483 (w), 1455 (w), 1439 (w), 1390 (m), 1352 (m), 1299 (m), 1171(s), 1097 (s), 1071 (m), 1000 (s), 966 (vs), 930 (m), 854 (m), 823 (m), 797 (s), 777 (w), 739 (s), 656 (m), 632 (w), 600 (w), 546 (s), 533 (s), 510 (s), 466 (m), 434 (m), 403 (m).

3.5.2. Priprava spojeva $(\text{TEA})_4[\text{V}_4\text{O}_8(\text{L-tart})_2]\cdot x\text{H}_2\text{O}$; $x=6$ (**9·6H₂O**), $x=5$ (**9·5H₂O**), $x=2$ (**9·2H₂O**), $x=0$ (**9**)

Stajanjem na zraku 24 sata pri sobnoj temperaturi spoj **9·11H₂O** se transformira u spoj $(\text{TEA})_4[\text{V}_4\text{O}_8(\text{L-tart})_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (**9·6H₂O**) što je potvrđeno rentgenskom difrakcijom u praškastom uzorku. IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ (1800–400 cm^{-1}): 3390 (m), 3280 (m), 2989 (w), 2956 (w), 2923 (w), 2903 (w), 1628 (m), 1610 (vs), 1585 (vs), 1483 (w), 1455 (w), 1439 (w), 1364 (m), 1333 (m), 1299 (m), 1171(s), 1097 (s), 1071 (m), 1000 (s), 951 (vs), 930 (m), 854 (m), 823 (m), 797 (s), 777 (w), 739 (s), 656 (m), 632 (w), 600 (w), 546 (s), 533 (s), 510 (s), 466 (m), 434 (m), 403 (m). Zagrijavanjem spoja **9·6H₂O** pri 313 K nastaje spoj **9·5H₂O** koji zagrijavanjem pri 341 K prelazi u spoj **9·2H₂O** te u konačnici zagrijavanjem pri 373 K dolazi do nastanka spoja **9**. Kristalne strukture ovih spojeva određene su iz podataka dobivenih rendgenskom difrakcijom u praškastim uzorcima. Kristalografski podaci za spojeve **9·5H₂O**, **9·2H₂O** i **9** nalaze se u tablici D11.

3.6. Metode karakterizacije priređenih spojeva

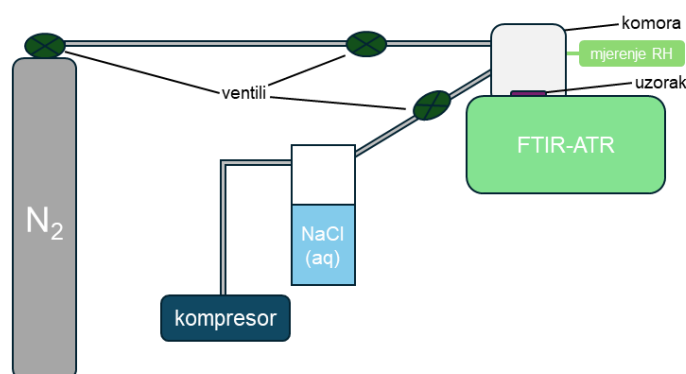
3.6.1. Nuklearna magnetska rezonancija

Spektri nuklearne magnetske rezonancije snimljeni su za dvije prekursorske soli organskih kationa, $(\text{CH}_3\text{-DABCO})_2\text{SO}_4$ i $[\text{H}-(\text{COOH})(\text{OH})\text{ABCO}]\text{Cl}$, pri 75,47 MHz za ^{13}C te pri 300,13 MHz za ^1H . Uzorci su snimljeni pomoću spektrometra NMR Bruker Avance 600 opremljenim supravodljivim magnetom gustoće magnetskog toka 14 T, a za obradu podataka korišten je program *SpinWorks_4.2.11.0*. Kao otapalo korištena je teška voda (deuterij oksid,

D₂O), a kao unutarnji standard korišten je tetrametilsilan, Si(CH₃)₄, [Centar za NMR, Institut Ruđer Bošković (IRB)].

3.6.2. Infracrvena spektroskopija

Svi priređeni spojevi okarakterizirani su infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom metodom prigušene totalne refleksije (engl. *Fourier transform infrared - attenuated total reflectance*, FTIR-ATR). Infracrveni spektri su snimljeni pomoću spektrometra s Fourierovom transformacijom PerkinElmer FT-IR Frontier opremljenog dijamantnim dodatkom za prigušenu totalnu refleksiju, u području valnih brojeva od 4000 do 400 cm⁻¹ pri rezoluciji od 4 cm⁻¹. Mjerenja FTIR-ATR u ovisnosti o relativnoj vlažnosti provedena su *in situ* korištenjem komore s mogućnošću dotoka plinovitog dušika ili vlažnog zraka te uređajem za mjerenje relativne vlažnosti (shema 8). Temperaturno ovisna mjerenja *in situ* FTIR-ATR provedena su korištenjem pištolja na vrući zrak za potrebe zagrijavanja uzorka. Za obradu i analizu spektara korišteni su programi *Spectrum v10.6.1* i *OriginPro 2018*.



Shema 8. Eksperimentalni postav za mjerenje *in situ* ATR-FTIR spektara u ovisnosti o relativnoj vlažnosti.

3.6.3. Elektronska spektroskopija

Elektronski spektri u čvrstom stanju snimljeni su u refleksijskom načinu rada na spektrofotometru Shimadzu UV/Vis/NIR UV-3600 opremljenim integriranom sferom, u valnom području od 300 do 1300 nm. Barijev(II) sulfat korišten je kao standard. Mjerenja su provedena nanošenjem praškastih uzoraka ili jediničnih kristala na nosač od barijeva(II) sulfata.

3.6.4. Difrakcija rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu

Kristalografski podatci za spojeve **1**, **2·9H₂O**, **3**, **4·H₂O**, **5·2H₂O**, **6·2H₂O** prikupljeni su na difraktometru Oxford Diffraction Xcalibur Nova R, korištenjem monokromatskog zračenja Cu-K α ($\lambda = 1,54179$ Å) pri sobnoj temperaturi (293 K), dok su na difraktometru Rigaku XtaLAB Synergy provedena mjerenja na kristalima spojeva **7·9H₂O** pri 100 i 200 K, **8·2H₂O** pri 100 i 298 K, **8** pri 298 K, **1·12H₂O** pri 140 K, **9·11H₂O** pri 160 K, **3·MeOH** pri 220 K i **4** pri 400 K (mjerenja proveo dr. sc. Z. Štefanić, Laboratorij za kemijsku i biološku kristalografiju, IRB). Difrakcijski eksperimenti visoke rezolucije na spoju **8·2H₂O** provedeni su na difraktometru Rigaku XtaLAB Synergy (mjerenja proveo dr. sc. K. Molčanov, Laboratorij za kemijsku i biološku kristalografiju, IRB).

Za obradu izmjerenih intenziteta i numeričkih korekcija apsorpcije korišten je programski paket *CrysAlis PRO*⁹⁴. Za rješavanje i utočnjavanje kristalnih struktura korišten je skup programa *WinGX*⁹⁵. Strukture su riješene direktnim metodama programom *SIR2019*⁹⁶, a utočnjene prema metodi najmanjih kvadrata s vrijednostima F^2 korištenjem programa *SHELXL-2014/7*⁹⁷. Program *Platon*⁹⁸ koristio se za izračun molekulskih geometrija i geometrija intermolekulskih kontakata, a za izradu slika molekulskih struktura i kristalnog slaganja korišten je program *CCDC-Mercury*⁹⁹.

3.6.5. Difrakcija rendgenskog zračenja u praškastom uzorku

Kvalitativna analiza uzoraka metodom difrakcije rendgenskog zračenja u praškastim uzorcima (engl. *powder X-ray diffraction*, PXRD) provedena je na difraktometru Malvern Panalytical Empyrean u refleksijskom načinu rada uz monokromatsko zračenje Cu-K α_1 ($\lambda = 1,54060$ Å). Analizirana je čistoća faze te je napravljena identifikacija faza polaznih spojeva i novopriređenih sustava. Za prikupljanje i obradu podataka koristio se programski paket *PANalytical Data Collector*. Uzorak je mjeran na nosaču od silicija, u kutnom području u rasponu 2θ vrijednosti od 5° do 60°. Intenzitet difraktiranog zračenja praćen je kontinuirano s određenim pomakom (npr. 0,001°) i vremenom zadržavanja (npr. 20 sekunda po koraku). Podatci su analizirani i obrađeni pomoću programa *DiffraCT* 1.3.0.1 i *X'Pert HighScore Plus* v2.2.3¹⁰⁰. Za indeksiranje i određivanje parametara jedinične ćelije, te utočnjavanje Rietveldovom metodom korišteni su programi *X'Pert HighScore Plus* v2.2.3 i

TOPAS¹⁰¹ (proveo dr. sc. A. Puškarić, Laboratorij za sintezu novih materijala, IRB). Za *in situ* mjerenja pri povišenim temperaturama korištena je visokotemperaturna komora HTK 1200N.

3.6.6. Termička analiza

Termogravimetrijska analiza (engl. *thermogravimetry analysis*, TGA) i razlikovna termogravimetrijska analiza (engl. *differential thermal analysis*, DTA) provedene su na termičkom analizatoru Shimadzu DTG-60H. Mjerenja su provedena u posudicama od platine u struji sintetskog zraka uz brzinu protoka plina od 50 mL min⁻¹ te brzinom zagrijavanja od 2 ili 10 K min⁻¹. Uzorci su zagrijavani u temperaturnom području od 273 do 1073 K. Rezultati su analizirani i obrađeni programima *ta60 v2.01* i *OriginPro 2018*.

Razlikovna pretražna kalorimetrija (engl. *differential scanning calorimetry*, DSC) provedena je na uređaju Netzsch DSC 214 Polyma kalibriranom pomoću šest standarda: adamantan, indij, kositar, bizmut, cink i cezijev klorid. Mjerenja su provedena u dinamičkom načinu rada u struji dušika uz brzine zagrijavanja 5 ili 10 K min⁻¹ u aluminijskim posudicama. Uzorci su zagrijavani i hlađeni u temperaturnom području od 93 do 433 K. Rezultati su obrađeni programom *Netzsch Proteus Thermal Analysis 8.0.3*.

3.6.7. Impedancijska spektroskopija

Dielektrična svojstva odabranih spojeva (**1**, **3·MeOH**, **4·H₂O**, **5·2H₂O** i **6·2H₂O**) u čvrstom stanju istraživana su impedancijskom spektroskopijom na Novocontrol Alpha-N u širokom frekvencijskom području (10⁻¹–10⁶ Hz) pri sobnoj temperaturi, te u izofrekvencijskom načinu rada pri frekvencijama od 10 i 100 kHz u temperaturnom rasponu 183–423 K (mjerenja proveo dr. sc. L. Pavić, Laboratorij za funkcionalne materijale, IRB). Spojevi **1·12H₂O**, **2·9H₂O** i **2** izuzeti su iz analize zbog nemogućnosti pripreme uzoraka za mjerenje uzrokovane njihovom higroskopnošću. Mjerenjima je impedancija određena izrazom¹⁰²:

$$Z^*(\omega) = |Z^*| \exp(i\theta) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (3)$$

u kojem $Z^*(\omega)$ predstavlja električnu impedanciju, $|Z^*|$ modul električne impedancije, a θ fazni kut. Vrijednosti $Z'(\omega)$ i $iZ''(\omega)$ predstavljaju realnu i imaginarnu komponentu impedancije. Iz dobivenih mjerenja određena je permitivnost dielektrika, definirana izrazom¹⁰³:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (4)$$

u kojoj je ε' realna, a ε'' imaginarna komponenta kompleksne relativne permitivnosti. Omjer imaginarne, ε'' , i realne, ε' , komponente relativne permitivnosti određuje kut gubitka δ prema izrazu¹⁰⁴:

$$\tan \delta = \varepsilon''/\varepsilon' \quad (5)$$

te predstavlja mjeru gubitka struje zbog dielektrične polarizacije. Podatci impedancijske spektroskopije prikupljeni su i obrađuju programom *WinDETA*, verzija 6.02.

Protonska vodljivost uzoraka ispitana je impedencijskom spektroskopijom pomoću uređaja PalmSens4 u frekvencijskom rasponu od 10 Hz do 1 MHz u komori s mogućnošću kontrole relativne vlažnosti pomoću zasićenih otopina različitih soli (LiCl, NaBr i NaCl). Mjerenja su također provedena pri sobnoj vlažnosti i u vakuumu (100 mbar). Za potrebu temperaturno ovisnih mjerenja konstruirana je komora za mjerenje koja se sastoji od termoelektričnog Peltier modula za grijanje i hlađenje na kojeg se postavlja uzorak. Temperatura je kontrolirana pomoću kontrolera TEC-1091-NTC-PIN. Dodatna sonda postavljena je iznad uzorka za što preciznije praćenje promjena temperature. Za određivanje protonske vodljivosti pri različitim vrijednostima RH mjerena je impedancija. Koristeći model ekvivalentnog kruga, odnosno serijski ili paralelno spojenih električnih elemenata (npr. idealnog pasivnog otpornika, kondenzatora, i dr.) moguće je na temelju mjerene impedancije odrediti vrijednosti električnog otpora i kapaciteta pločastog kondenzatora. Analiza impedancijskih spektara napravljena je pomoću programa *PSTrace 5.8.1704*, primjenom nelinearne metode najmanjih kvadrata. Provodnost, σ , prema dobivenoj vrijednosti otpora R , računata je prema formuli¹⁰⁵:

$$\sigma = d/R S \quad (6)$$

gdje je d debljina uzorka, a S površina elektroda. Vrijednost E_a , može se izračunati prema Arrheniusovoj jednadžbi za temperaturnu ovisnost provodnosti¹⁰⁵:

$$\sigma = \sigma_0 / \exp(-E_a/k_B T) \quad (7)$$

Za potrebe mjerenja dielektričnih svojstava praškasti uzorci su sprešani (pod tlakom od oko 1 GPa) u kompakne pastile promjera 5 mm i debljine do 1 mm, dok je debljina pastila za mjerenje impedancije iznosila 0,5 mm. Na sve su uzorke uz pomoć uređaja SC7620 Sputter Coater Quorum Technologies nanosene zlatne elektrode (električni kontakti) promjera 3,5 mm s obje strane pastile te je pastila postavljena u uređaj za impedancijsku spektroskopiju između dvije mjedene elektrode.

3.6.8. *Kronoamperometrija*

Za mjerenje odziva električne struje koja prolazi kroz uzorke tijekom promjena u relativnoj vlažnosti korištena je elektrokemijska metoda kronoamperometrija pomoću potenciostata PalmSens4. Na taj način praćene su promjene tijekom procesa desolvatacije u spojevima **1·12H₂O**, **2·9H₂O**, **3·5H₂O** i **9·6H₂O**, odnosno resolvatacije spojeva **1**, **2**, **3** i **9**. U tu svrhu konstruirana je komora s protokom zraka s niskom te visokom relativnom vlažnosti i uređajem za praćenje relativne vlažnosti. Za ova mjerenja uzorci su sprešani u pastile debljine 0,2 mm te su na obje strane pastile nanoseni električni zlatni kontakti uz pomoć uređaja SC7620 Sputter Coater Quorum Technologies, promjera 3,5 mm.

Termistorska svojstva jediničnog kristala spoja **4·H₂O** ispitana su mjerenjem odziva električne struje tijekom brzih promjena u ciklusima grijanja i hlađenja na uređaju Keithley Model 6487 i na potenciostatu PalmSens4 za pastilu debljine 0,2 mm spoja **9·5H₂O**. Električni kontakti na kristalima i pastili napravljeni su nanošenjem srebrne paste.

3.6.9. *Feroelektrična testiranja*

Feroelektrična testiranja provedena su na feroelektričnom testeru aixACCT TF Analyzer 1000 mjerenjem polarizacije (P) u ovisnosti o naponu (V) pri sobnoj i povišenoj temperaturi te različitim frekvencijama u rasponu od 0.1–100 Hz. Ukupan polarizacijski naboj (Q) određen je geometrijom kondenzatora (S = površina elektroda; d = debljina kondenzatora), materijalom i primijenjenim naponom. Feroelektrični test podrazumijeva mjerenje struje (I) tijekom vremena u kojem se mijenja napon primijenjen na uzorak feroelektričnog kondenzatora, a vrijednost naboja izračunava integracijom vremenske derivacije struje, prema formuli¹⁰⁶:

$$I = dQ/dt = S \cdot dP/dV \cdot dV/dt \quad (8)$$

Magnituda polarizacije P proporcionalna je vrijednosti električnog polja te se izražava kao¹⁰⁶:

$$P = \varepsilon_0 \cdot \chi_e \cdot E \quad (9)$$

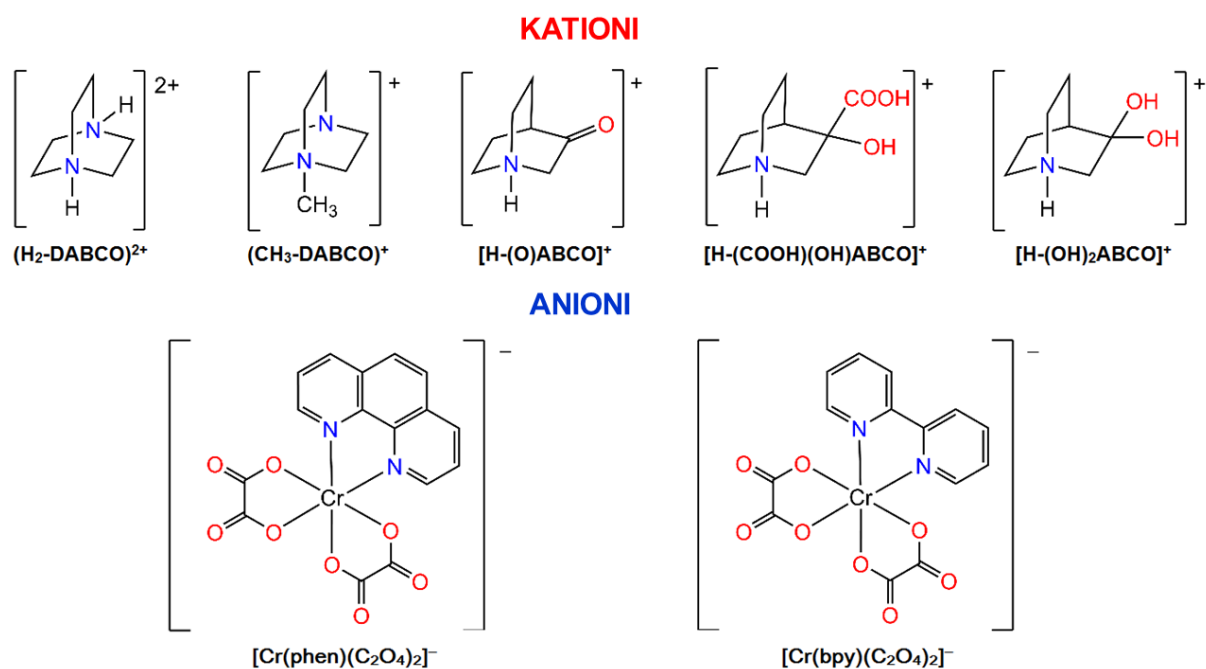
pri čemu ε_0 predstavlja permitivnost vakuumu, χ_e dielektričnu susceptibilnost tj. mjeru polarizacije materijala po jedinici električnog polja, a E iznos električnog polja. Osim dinamičkih mjerenja histereze P – V korišten je i test PUND (engl. *positive-up negative-down*). Za potrebe mjerenja uzorci su priređeni u obliku kompaktnih pastila (pod tlakom od oko 8 GPa), pri čemu su na obje strane pojedine pastile nanoseni električni zlatni kontakti koristeći uređaj

SC7620 Sputter Coater Quorum Technologies. Podatci dinamičkih i remanentnih feroelektričnih mjerenja su prikupljeni i obrađeni programom *aixPlover*, verzija 3.0.53.0.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Oksalatni spojevi kroma(III)

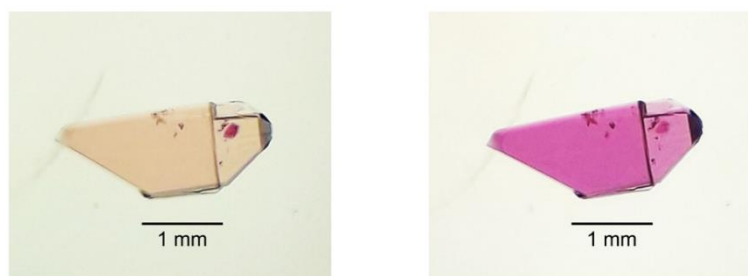
Kompleksne soli $(\text{H}_2\text{-DABCO})[\text{Cr}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**1·12H₂O**), $(\text{H}_2\text{-DABCO})[\text{Cr}(\text{phen})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**2·9H₂O**) i $(\text{CH}_3\text{-DABCO})[\text{Cr}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{MeOH}$ (**3·MeOH**) priređene su korištenjem jednostavnog pristupa temeljenog na zamjeni kationa barija(II) iz koordinacijskih polimera $\{[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})\text{Cr}_2(\text{bpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ ¹⁰⁷ i $\{[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}_2(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ ¹⁰⁸ s kationima DABCO i ABCO derivata iz sulfatnih soli. Zbog niske topljivosti korištenih koordinacijskih polimera, kako u vodi tako i u organskim otapalima poput metanola, etanola, 2-propanola, acetonitrila i acetona, reakcije zamjene kationa provedene su mehanokemijskim putem. Kompleksne soli $[\text{H}(\text{O})\text{ABCO}][\text{Cr}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4·H₂O**), $[\text{H}(\text{COOH})(\text{OH})\text{ABCO}][\text{Cr}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5·2H₂O**) i $[\text{H}(\text{OH})_2\text{ABCO}][\text{Cr}(\text{phen})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**6·2H₂O**) priređene su istom strategijom, ali korištenjem koordinacijskih spojeva $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2$ ¹⁰⁹ i $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{phen})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2$ te kationa DABCO i ABCO derivata u obliku kloridnih soli. U sintezi spoja **6·2H₂O** adicija vode na kation $[\text{H}(\text{O})\text{ABCO}]^+$ rezultira nastankom geminalnog diola $[\text{H}(\text{OH})_2\text{ABCO}]^+$. Novonastale kompleksne soli lako se otapaju u vodi ili sustavu otapala metanol–acetonitril te se na taj način jednostavno odvajaju od netopljivog taloga $\text{BaSO}_4/\text{AgCl}$, a sporim isparavanjem iz nastalih otopina dobivaju se jedinični kristali zadovoljavajuće kvalitete. Spojevi **1·12H₂O**, **2·9H₂O**, $(\text{CH}_3\text{-DABCO})[\text{Cr}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**3·5H₂O**), **4·H₂O**, **5·2H₂O** i **6·2H₂O** (shema 9) mogu se također prirediti izravno iz otopine, ali sa znatno manjim iskorištenjima, ograničenim topljivošću prekursorskih koordinacijskih polimera.¹¹⁰



Shema 9. Organski kationi derivata 1,4-diazabiklo[2.2.2]oktana (DABCO) te 1-azabiklo[2.2.2]oktana (ABCO) i anioni bis(oksalato)kroma(III) korišteni u sintezi kompleksnih sustava **1–6**.

4.1.1. Spektroskopska karakterizacija

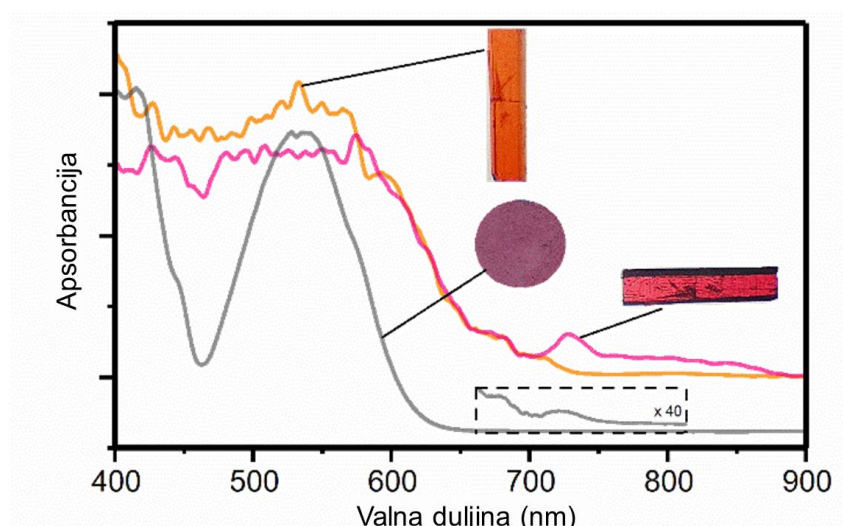
Zanimljiv optički fenomen, pleokroizam, opažen je na kristalima uzoraka **1·12H₂O**, **2·9H₂O**, **3·MeOH**, **5·2H₂O** i **6·2H₂O**. Kristali spoja **3·MeOH** veće su kvalitete od kristala spoja **3·5H₂O** zbog čega su korišteni za proučavanje pleokroizma i karakterizaciju elektronskom spektroskopijom. Propuštanjem polarizirane svjetlosti kroz kristale, svjetlost se apsorbira na različite načine u različitim smjerovima, pri čemu kristali izgledaju narančasto ili ljubičastocrveno, ovisno o orijentaciji tj. kutu gledanja (slika 7). Ovo svojstvo rezultat je anizotropije kristala te ravnoteže između energije, intenziteta i anizotropije apsorpcije svjetlosti koju dozvoljava kristalna simetrija.¹¹¹ U literaturi postoji samo nekoliko primjera pleokroičnih metaloorganskih kristala, zbog čega je ovaj fenomen zanimljiviji u odnosu na druga, češće proučavana optička svojstva.^{112,113}



Slika 7. Pleokroizam kristala (H₂-DABCO)[Cr(phen)(C₂O₄)₂]₂·9H₂O (2·9H₂O).

4.1.1.1. Karakterizacija elektronskom spektroskopijom

Optička svojstva jediničnih kristala spoja **3·MeOH** analizirana su difuznom refleksijskom spektroskopijom. Apsorpcijski spektri dobiveni pomoću Kubelka–Munk modela prikazani su na slici 8, ukazujući na uzrok razlika u boji s obzirom na različitu orijentaciju kristala. Apsorpcija u rasponu od 400–480 nm veća je za narančastu boju kristala. Okretanjem kristala za 90°, pojavljuje se apsorpcijski maksimum pri 585 nm i ljubičastocrvena boja kristala. Osim mjerenja na jediničnom kristalu, snimljen je UV/Vis spektar difuzne refleksije uzorka **3·MeOH** u praškastom obliku. Na dobivenim spektarima vidljivo je razdvajanje *d–d* dozvoljenih prijelaza, tipičnih za ion kroma(III) u deformiranoj oktaedarskoj geometriji. Najniži energijski prijelaz ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ podijeljen je na prijelaze ${}^4E_g \leftarrow {}^4B_{1g}$ i ${}^4B_{2g} \leftarrow {}^4B_{1g}$, a odgovarajuće vrpce se nalaze pri 535 i 445 nm. Slično tome, drugi dopušteni energijski prijelaz ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ također je podijeljen, a vrpce se pojavljuju pri 399 i 416 nm.



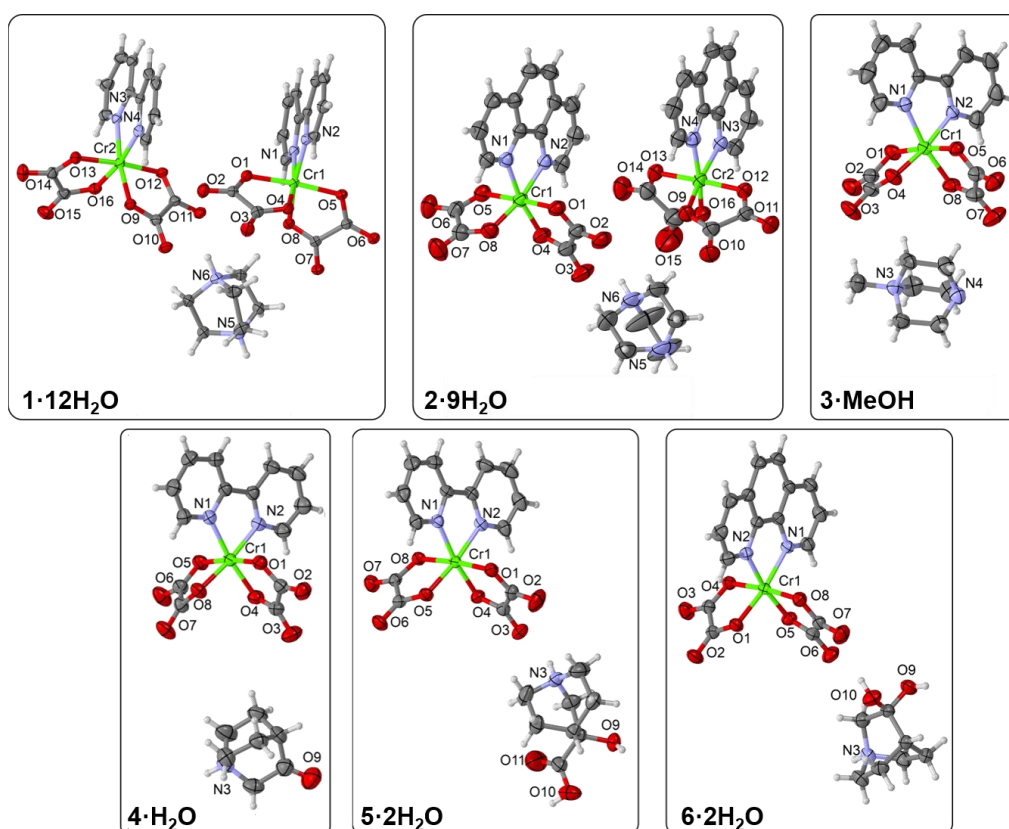
Slika 8. UV/Vis-spektar spoja $(\text{CH}_3\text{-DABCO})[\text{Cr}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot\text{MeOH}$ (**3·MeOH**) mjereno na jediničnom kristalu orijentiranom u različitim smjerovima (rotacija u ravnini za 0 i 90°) i u praškastom obliku, s priloženim fotografijama mjerenih uzoraka.

4.1.1.2. Karakterizacija infracrvenom spektroskopijom

Korištenjem infracrvene spektroskopije metodom prigušene totalne refleksije (FTIR-ATR) praćene su reverzibilne pretvorbe solvatiranih vrsta **1·12H₂O**, **2·9H₂O** i **3·5H₂O**, te **3·MeOH** u one bez otapala **1**, **2** i **3**. Spektri FTIR-ATR kompleksnih soli **1·12H₂O**, **2·9H₂O**, **3·5H₂O**, **4·H₂O**, **5·2H₂O**, **6·2H₂O** i **3·MeOH** sadrže široke apsorpcijske vrpce između 3600 i 3300 cm^{-1} , karakteristične za vibracije O–H istezanja u molekulama otapala (voda i metanol). Te vrpce nisu prisutne u desolvatiranim vrstama **1**, **2** i **3**. Vrlo intenzivne vrpce između 1660 i 1680 cm^{-1} , koje potječu od asimetričnih vibracija istezanja C–O veza u oksalatnim anionima,^{114–116} mijenjaju se prilikom desolvatacije/resolvatacije. Položaji i intenziteti tih vrpce mijenjaju se zbog novonastalih vodikovih veza između oksalatnih skupina aniona $[\text{Cr}(\text{bpy}/\text{phen})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ i otapala u solvatiranim vrstama **1·12H₂O**, **2·9H₂O**, **3·5H₂O** i **3·MeOH**. Nadalje, vrpca jakog intenziteta pri 1712 cm^{-1} u spektru spoja **5·2H₂O** karakteristična je za istezanje veze C=O karboksilne kiseline, vidljivo na slici D5. Također, spektar spoja **4·H₂O** sadrži vrpce pri 1709 cm^{-1} karakterističnu za istezanje veze C=O ketona, prikazano na slici D4.¹¹⁷ Odsustvo vibracije karakteristične za ketonsku skupinu u spektru spoja **6·2H₂O** ukazuje na to da je došlo do redukcije karbonilne skupine (slika D6).

4.1.2. Molekulske i kristalne strukture

Spojevi **1·12H₂O** i **2·9H₂O** kristaliziraju u triklinskoj prostornoj grupi $P\bar{1}$, a spojevi **3·MeOH**, **4·H₂O** i **6·2H₂O** u monoklinskoj prostornoj grupi $P2_1/c$. Najvišu simetriju u ovoj seriji spojeva ima **5·2H₂O** koji sadrži kation $[H-(COOH)(OH)ABCO]^+$, te kristalizira u rompskoj prostornoj grupi $Pbca$. Okruženje atoma kroma u svim pripremljenim spojevima čini deformirani oktaedar koji se sastoji od četiri atoma kisika koji potječu iz dva oksalatna liganda i dva atoma dušika koji potječu iz molekule 2,2'-bipiridina ili 1,10-fenantrolina. U svim pripremljenim oksalatnim spojevima duljine veza Cr–O iznose između 1,947(1) i 1,970(2) Å, duljine veza Cr–N između 2,058(2) i 2,080(2) Å, dok su kutevi koji uključuju dva oksalatna liganda te atom kroma u rasponu od 82,42(8)–83,27(8)°, a kutevi N–Cr–N u rasponu od 78,31(9)–80,16(6)°. ^{114–116} Asimetrične jedinice (kationi i anioni bez molekula vode i metanola) za spojeve **1·12H₂O**, **2·9H₂O**, **3·MeOH**, **4·H₂O**, **5·2H₂O**, **6·2H₂O** prikazane su na slici 9.



Slika 9. Asimetrične jedinice spojeva **1·12H₂O**, **2·9H₂O**, **3·MeOH**, **4·H₂O**, **5·2H₂O**, **6·2H₂O**. Molekule otapala izostavljene su zbog jasnijeg prikaza.

Slojevita struktura spojeva **1·12H₂O** i **2·9H₂O** sastoji se od hidrofobnog dijela, u kojem se molekule 2,2'-bipiridina/1,10-fenantrolina iz susjednih aniona bis(oksalato)kroma(III) slažu pomoću aromatskih π -interakcija, i hidrofilnog dijela, u kojem molekule kristalne vode okružuju katione (H₂-DABCO)²⁺ (slika D15). U spoju **3·MeOH** kristalno pakiranje sastoji se od diskretnih π -interakcija između molekula 2,2'-bipiridina te vodikovih veza između molekule kristalnog metanola i oksalatnog liganda aniona [Cr(bpy)(C₂O₄)₂]⁻. U spojevima **4·H₂O**, **5·2H₂O** i **6·2H₂O**, organski kationi i mononuklearni kompleksni anioni kroma(III) povezani su, uz elektrostatske interakcije, vodikovom vezom (ABCO)N–H···O(oksalat). Zahvaljujući dodatnim donorskim atomima organskih kationa (-OH i -COOH skupine) u spojevima **5·2H₂O** i **6·2H₂O** prisutna je razgranata mreža vodikovih veza. Aromatske interakcije prisutne su također u spojevima **4·H₂O**, **5·2H₂O** i **6·2H₂O**. Arilni prstenovi aniona [Cr(bpy)(C₂O₄)₂]⁻ povezuju se diskretnim π -interakcijama u spojevima **4·H₂O** i **5·2H₂O**, dok u **6·2H₂O** postoje π -interakcije između arilnih prstenova aniona [Cr(phen)(C₂O₄)₂]⁻ duž kristalografske osi c.

4.1.3. Strukturne pretvorbe

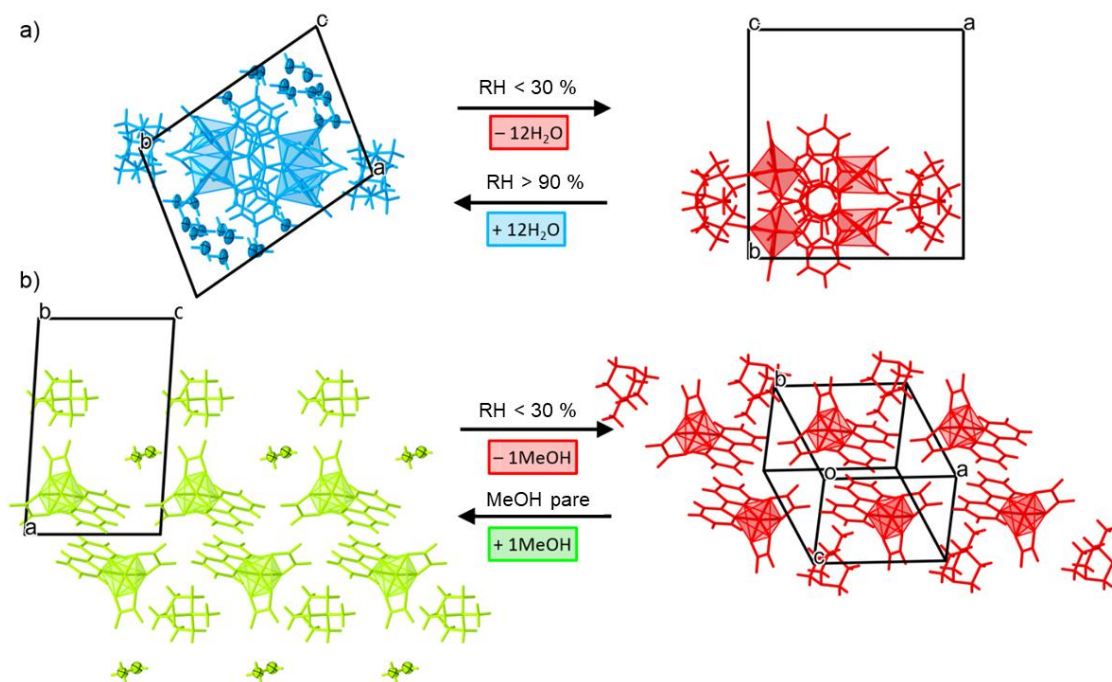
Reverzibilne strukturne pretvorbe potaknute promjenom različitih uvjeta (npr. temperature) i/ili primjenom određenih stimulansa (npr. izloženosti određenim molekulama u plinovitoj fazi kao što su voda ili metanol) odvijaju se u oksalatnim spojevima kroma(III) koji sadrže katione (H₂-DABCO)⁺, (CH₃-DABCO)⁺ te [H-(O)ABCO]⁺. Kako bi se dobio uvid u dinamiku strukturnih pretvorbi u sustavima **1** ↔ **1·12H₂O** i **3·MeOH** ↔ **3** ↔ **3·5H₂O**, provedena su mjerenja *in situ* FTIR-ATR u suhom zraku (RH < 30 %), vlažnom zraku (RH > 90 %), te suhom zraku zasićenom parama metanola. Ovi eksperimenti pokazuju da proces uklanjanja molekula vode iz vodene faze **1·12H₂O** počinje odmah izlaganjem suhom zraku te nakon 7 minuta postoji samo bezvodna faza **1**. Nadalje, potpuna pretvorba suhe u vodenu fazu događa se nakon izlaganja vlažnom zraku tijekom 10 minuta. Na slici D1 prikazani su spektri FTIR-ATR pri čemu je vidljiva navedena pretvorba.

Kada se jedinični kristal spoja **1·12H₂O** ukloni iz matičnice te se osuši na zraku, dolazi do strukturne pretvorbe u fazu **1** koja ne sadrži molekule kristalnog otapala tj. vode. Istovremeni gubitak dvanaest molekula vode iz kristalne strukture rezultira promjenom u kristalnom sustavu i prostornoj grupi, tj. dolazi do prelaska iz $P\bar{1}$ u $P2_1/c$, a ukupni volumen jedinične ćelije smanjuje se za 23 % (539 Å³). Spoj **1** sastoji se samo od kompleksnih aniona [Cr(bpy)(C₂O₄)₂]⁻

i kationa $(\text{H}_2\text{-DABCO})^{2+}$. Kao što se može vidjeti na slici 10 a), posmaknute aromatske π -interakcije između arilnih prstenova iz kompleksnih aniona $[\text{Cr}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ protežu se duž kristalografske osi c u spojevima **1**·**12H₂O** i **1**. Uklanjanje molekula vode iz kristalne rešetke uzrokuje rotaciju kompleksnih aniona $[\text{Cr}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ u suprotnim smjerovima, koji potom zauzimaju položaj sukladno kliznoj ravnini c koja se pojavljuje u bezvodnoj fazi **1** s višom simetrijom. Sličan proces opažen je i kod spoja **2**·**9H₂O** prilikom strukturne pretvorbe u bezvodnu fazu **2** (spektri FTIR-ATR prikazani na slici D2).

Potpuni gubitak molekule metanola iz faze **3**·**MeOH** događa se nakon 25 minuta izlaganja suhom zraku, što rezultira nastankom spoja **3**. Izvorna faza **3**·**MeOH** u potpunosti se obnavlja nakon 5 minuta izlaganja zraku zasićenom parama metanola. U vlažnoj atmosferi nakon 5 minuta dolazi do potpune pretvorbe faze **3** u fazu **3**·**5H₂O**, a reverzibilni proces odnosno povratak u fazu **3** događa se nakon 10 minuta izloženosti suhom zraku (spektri FTIR-ATR prikazani na slici D3).

Zanimljivo je da spoj **3** prolazi kroz višestruke i reverzibilne strukturne pretvorbe jediničnog kristala u jedinični kristal (engl. *single-crystal-to-single-crystal transformation*) kada je izložen zraku, vlažnom zraku ($\text{RH} > 90\%$) ili parama metanola (slika 10 b)). Faza **3**·**MeOH**, koja je dobivena kristalizacijom iz metanolne otopine, prelazi u desolvatiranu fazu **3** nedugo nakon uklanjanja kristala iz matičnice pri sobnoj temperaturi. Proces desolvatacije praćen je gubitkom stupnja simetrije budući da dolazi do prijelaza iz monoklinske $P2_1/c$ u triklinsku $P\bar{1}$ prostornu grupu. Kada se spoj **3** izloži parama metanola, ponovno prelazi u početnu fazu **3**·**MeOH**, što se može pratiti mjerenjima PXRD-a i FTIR-ATR-a. Još jedna istaknuta značajka spoja **3** je da može primiti molekule vode u kristalnu rešetku izlaganjem zraku s visokom relativnom vlažnošću ($\text{RH} > 90\%$), pri čemu dolazi do strukturne pretvorbe u novu fazu **3**·**5H₂O** monoklinske prostorne grupe $P2_1/a$.



Slika 10. Promjene u kristalnom pakiranju tijekom reverzibilnih strukturnih pretvorbi spojeva: a) $1 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ u 1 izlaganjem zraku s različitim vrijednostima RH i b) $3 \cdot \text{MeOH}$ u 3 potaknute izlaganjem suhom zraku ili parama metanola.

Sposobnost za smještanje velikog broja molekula otapala vrlo je česta u mikroporoznim metaloorganskim mrežama zahvaljujući strukturnim karakteristikama kao što su intersticijski kanali i velike šupljine.¹¹⁸⁻¹²⁰ Strukturne pretvorbe koje uključuju hidratirane i dehidrirane faze popraćene promjenom luminiscentnih svojstava nedavno su opisane u jednodimenzijском koordinacijskom spoju $\{\text{Cs}[\text{MnCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$.¹²¹ Budući da strukture kompleksnih soli **1–3** ne posjeduju slobodni volumen koji bi mogao primiti molekule otapala, što je karakteristično za koordinacijske polimere i metaloorganske mreže, ovakav efekt prilagodljivosti strukture nije bio očekivan. Na primjer, u spoju $1 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ molekule vode zauzimaju 30 % ukupnog volumena jedinične ćelije, slično proteinskim kristalima koji sadrže značajan udio vode. U slučaju sustava $3 \leftrightarrow 3 \cdot \text{MeOH}$, proces ulaska i izlaska metanola u kristalnu strukturu potpuno je reverzibilan, što vrijedi i za procese dehidratacije i rehidratacije u sustavima $1 \leftrightarrow 1 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $2 \leftrightarrow 2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ i $3 \leftrightarrow 3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Spoj $4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ prolazi kroz termički potaknutu reverzibilnu strukturnu pretvorbu pri 378 K, koja je popraćena izlaskom molekule kristalne vode iz strukture, te nastanka bezvodne faze **4**. Dolazi do produljenja kristalne osi *c*, no kristalna struktura u ovom slučaju ostaje monoklinska

$P_{21/c}$ tijekom strukturne pretvorbe. Hlađenjem ispod 378 K struktura se vraća u početnu fazu, a molekula kristalne vode apsorbira se iz vlage u zraku (tablica D5).

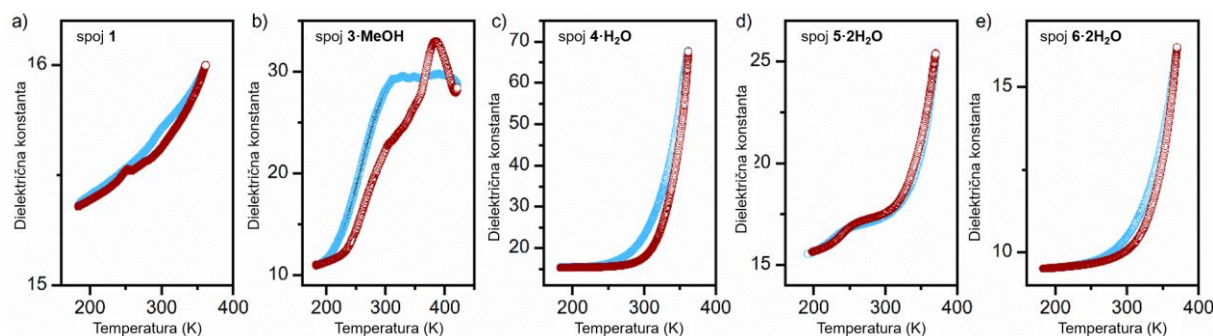
4.1.4. Termička analiza

Kako bi se odredila termička stabilnost spojeva **1** i **2**, te **3·5H₂O**, **4·H₂O**, **5·2H₂O** i **6·2H₂O**, provedene su istovremene analize TG i DTA u struji sintetskog zraka. Zbog brzih strukturnih pretvorbi koje se događaju kada se ovi spojevi uklone iz vlažne atmosfere, podatci analiza TG/DTA vodenih faza **1·12H₂O** i **2·9H₂O** nisu mogli biti prikupljeni. Spojevi **4·H₂O**, **5·2H₂O** i **6·2H₂O** termički su stabilniji nego **3·5H₂O**, te molekule kristalne vode u potpunosti izlaze iz strukture iznad 373 K. Izlazak molekula voda iz strukture endotermni je proces uočljiv kao široki minimum na krivulji DTA u temperaturnom rasponu 300–400 K. U svim spojevima raspad organskih kationa i aniona bis(oksalato)kroma(III) počinje iznad 473 K, te završava egzotermnim procesima što se vidi prema intenzivnom maksimumu u krivuljama DTA pri 650 K (slike D8–D10). Nakon tog procesa preostala masa uzorka ostaje konstantna te odgovara kromovom(III) oksidu što je potvrđeno rendgenskom difrakcijom u praškastom uzorku.

4.1.5. Dielektrična svojstva

Provedena su istraživanja frekvencijski ovisne i izofrekventne dielektrične permitivnosti za bezvodnu fazu **1** i spojeve **3·MeOH** te **4·H₂O**, **5·2H₂O** i **6·2H₂O** pri različitim temperaturama, od 183 K do 363–423 K. Na slici 11 prikazana je temperaturna ovisnost dielektrične konstante, ϵ' , izmjerene pri frekvenciji 100 kHz. Vrijednost dielektrične konstante za bezvodni spoj **1** neznatno se mijenja s promjenom temperature, od 15,3 do 16,0, s jasno definiranim maksimumom pri 250 K koji ukazuje na termički aktivirano molekulsko kretanje kationa $(H_2-DABCO)^{2+}$.¹²² Spoj **5·2H₂O** ima maksimum u dielektričnom gubitku pri 250 K, što upućuje na trošenje električne energije zbog dinamike polarnih kationa $[H-(COOH)(OH)ABCO]^+$, uslijed kidanja vodikovih veza te izlaska jedna od dvije molekule vode iz strukture, što je vidljivo iz krivulje TG. Dielektrična svojstva spoja **3·MeOH** uslijed povećanja temperature prolaze kroz tri različita režima. Pri temperaturama nižim od 233 K dielektrična konstanta ima nisku vrijednost ($\epsilon' \approx 10$), koja je gotovo neovisna o temperaturi i frekvenciji. Pri temperaturama višim od 233 K dielektrična konstanta značajno raste s temperaturom dostižući vrijednost

$\epsilon' = 22$ pri sobnoj temperaturi, dok se pri 383 K opaža jasno definiran maksimum. Anomalije koje se opažaju u dielektričnoj konstanti spoja **3·MeOH** zajedno s visokim iznosom dielektričnog gubitka, izmjerene u procesima grijanja i hlađenja, povezane su s reverzibilnim strukturnim pretvorbama koje uključuju proces desolvatacije/resolvatacije.¹²³



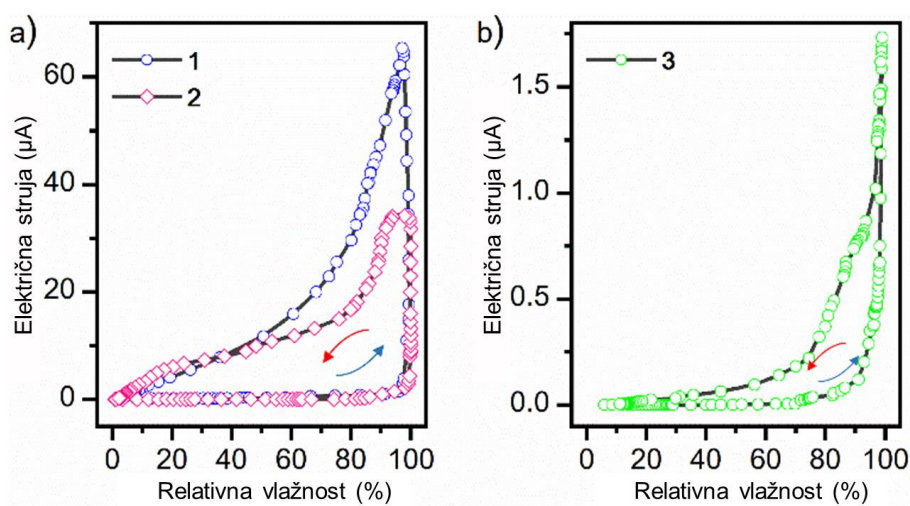
Slika 11. Temperaturna ovisnost dielektrične konstante (ϵ') tijekom grijanja (crveno) i hlađenja (plavo) mjerena pri 100 kHz za spojeve **1**, **3·MeOH**, **4·H₂O**, **5·2H₂O** i **6·2H₂O**.

U spojevima **4·H₂O** i **6·2H₂O** iznosi dielektrične konstante i dielektričnog gubitka postupno rastu s povećanjem temperature te se smanjuju prema većim frekvencijama. Rezultati mjerenja prilikom grijanja i hlađenja međusobno su slični. Iznos električne provodnosti spoja **4·H₂O** povećava se porastom temperature, za četiri reda veličine, od od $1,05 \cdot 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ pri 230 K do $2,98 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ pri 361 K što je usporedivo s provodnošću volfram-fosforne kiseline u bezvodnim uvjetima.¹² Također, opaženi porast iznosa dielektrične konstante povezan je s reverzibilnom strukturnom pretvorbom kroz koju spoj **4·H₂O** prolazi pri 378 K. Takvi materijali koji pokazuju prilagodljive promjene između dvaju dielektričnih stanja tijekom strukturne pretvorbe od velikog su interesa u području elektroničkih uređaja.^{124,125}

4.1.6. Senzorska svojstva

Senzorska mjerenja provedena su na pastilama bezvodnih faza **1** i **2**, te na jediničnom kristalu spoja **3**, propuštanjem struje suhog zraka te vodom zasićenog sintetskog zraka naizmjenično pri sobnoj temperaturi. Promjene u električnoj struji koja prolazi kroz uzorak, kao odgovor na promjene relativne vlažnosti, prikazane su na slici 12 za spojeve **1–3**.

Kao što se može vidjeti, spoj **1** pokazuje reverzibilne električne promjene praćene promjenama u relativnoj vlažnosti. Pri vrlo niskim iznosima relativne vlažnosti ($RH < 30\%$) promjene u električnoj struji su u rasponu nA. Rezultati spektroskopskih te difrakcijskih mjerenja bezvodne faze **1** pokazuju da molekule otapala nisu prisutne u kristalnoj strukturi. Pri vrlo visokim iznosima relativne vlažnosti ($RH > 90\%$) dolazi do izrazitog povećanja iznosa električne struje koja prolazi kroz uzorak (za tri reda veličine), dosežući raspon μA . To je povezano s nastankom nove faze, **1**·**12H₂O**, koja sadrži 12 molekula vode unutar kristalne strukture, što je potvrđeno spektroskopskim i difrakcijskim metodama. Histereza između krivulja dobivenih procesima desolvatacije/resolvatacije vjerojatno je posljedica postupnog otpuštanja molekula vode iz kristalne strukture, te se može korelirati s vremenski ovisnim mjerenjima FTIR-ATR koja također pokazuju postupni gubitak vode iz strukture pri sobnoj temperaturi i tlaku (slika D1).



Slika 12. Promjene u električnoj struji kao odgovor na povećanje ili smanjenje relativne vlažnosti u uzorcima spojeva: a) **1** i **2** i b) **3**.

Ukupna promjena u iznosima električne struje između bezvodne faze **1** (≈ 43 nA) i vodene faze **1**·**12H₂O** (≈ 65 μA) iznosi 1500 puta. Ponovljivost mjerenja električne struje u procesima desolvatacije/resolvatacije vrlo je dobra te se na jednoj pastili može provesti najmanje pet ciklusa nakon čega dolazi do smanjenja promjene električne struje od 3–4 μA za svaki idući ciklus. Čak i nakon više od mjesec dana stajanja pri sobnoj temperaturi na zraku, ustanovljeno je da su mjerenja identična onim na svježe sprešanoj pastili, što ukazuje na visoku razinu

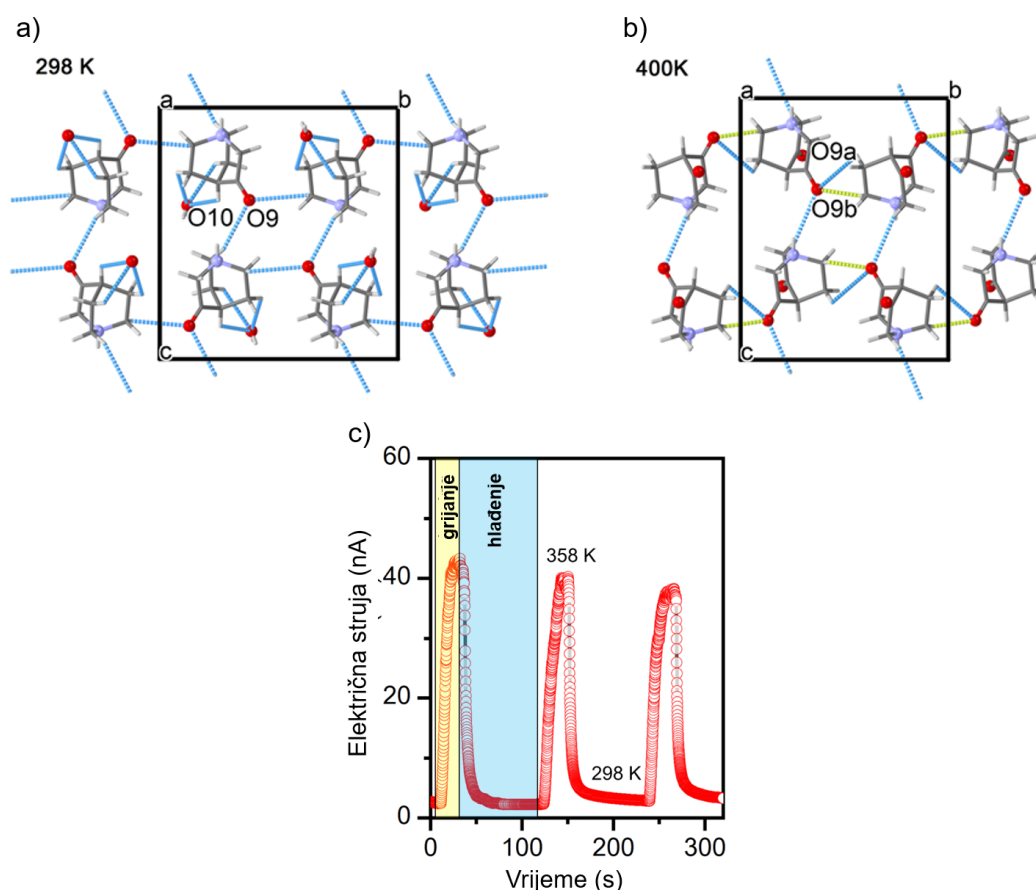
pouzdanosti. Slično ponašanje pri procesima dehidracije/rehidracije uočeno je u slučaju spoja **2**, tj. strukturna pretvorba praćena je promjenom iznosa električne struje između bezvodne faze **2** (≈ 30 nA) i vodene faze **2·9H₂O** (≈ 34 μ A) kao odgovor na promjenu relativne vlažnosti. Senzorska mjerenja na jediničnom kristalu spoja **3** pokazala su promjene iznosa električne struje između bezvodne faze ($\approx 1,7$ nA) i vodene faze **3·5H₂O** ($\approx 1,7$ μ A), bez oštećenja kristala vidljivog optičkim mikroskopom. To je, uz rezultate rendgenske difrakcije u jediničnom kristalu, dodatna potvrda reverzibilnih strukturnih pretvorbi jediničnog kristala u jedinični kristal. Histereza između ciklusa povećavanja i smanjivanja RH manja je u usporedbi sa spojevima **1** i **2** što je vjerojatno posljedica sporijeg ulaska molekula vode u kristal u odnosu na pastilu.

Nastanak vodenih faza **1·12H₂O**, **2·9H₂O** i **3·5H₂O** podupire koncept protonske vodljivosti s vodom kao vodljivim medijem te je opažen porast provodnosti pri uvjetima visoke relativne vlažnosti. To je u korelaciji s kristalnim strukturama vodenih faza u kojima molekule kristalne vode okružuju katione (H₂-DABCO)²⁺ tj. (CH₃-DABCO)⁺, tvoreći mrežu vodikovih veza koja služi kao put za prijenos protona.¹²⁵

4.1.7. Termistorska svojstva

Kako bi se istražilo termistorsko svojstvo spoja **4·H₂O**, korištena je kronoamperometrija. Mjerenja su provedena na jediničnom kristalu spoja **4·H₂O** pričvršćenom srebrnim ljepilom za srebrne žice. Zagrijavanje je provedeno pomoću pištolja na vrući zrak te je maksimalna postignuta temperatura iznosila 358 K. Utvrđen je nagli porast električne struje s porastom temperature (slika 13 c)). Hlađenjem kristala na sobnu temperaturu, iznos električne struje vraća se na početnu vrijednost, a proces oporavka je vrlo brz, te traje oko 15 sekundi. Ova su opažanja u skladu s mjerenjima dielektričnih svojstava prikazanim na slici 11 c). Iznenađan porast vodljivosti spoja **4·H₂O** povezan je s rotacijom kationa [H-(O)ABCO]⁺ te otpuštanjem jedne molekule vode iz kristalne strukture. U fazi prisutnoj pri sobnoj temperaturi kationi [H-(O)ABCO]⁺ su povezani vrlo jakim vodikovim vezama s atomima kisika oksalatnih liganada aniona [Cr(bpy)(C₂O₄)₂]⁻, sprječavajući tako rotaciju kationa. Strukturnom pretvorbom pri 378 K, kationi [H-(O)ABCO]⁺ dobivaju veću rotacijsku slobodu, te se u kristalnoj strukturi opaža neuređenost položaja karbonilnog atoma kisika nalazi između dva položaja s polovičnom okupacijom. Rotacijski kut kationa [H-(O)ABCO]⁺ iznosi 122°, što je

tipična vrijednost rotacije za molekule derivata azabiciklo[2.2.2]oktana.¹²⁶ U visokotemperaturnoj fazi kationi $[H-(O)ABCO]^+$ zauzimaju položaje koji omogućuju kratke nekovalentne interakcije između susjednih molekula (žuta isprekidana linija na slici 13 b)).



Slika 13. Vodikove veze između kationa $[H-(O)ABCO]^+$ u spojevima: a) $4 \cdot H_2O$ pri sobnoj temperaturi i b) 4 pri 400 K. c) Odziv električne struje za spoj $4 \cdot H_2O$ pri 10 V tijekom grijanja do 358 K i hlađenja do 298 K.

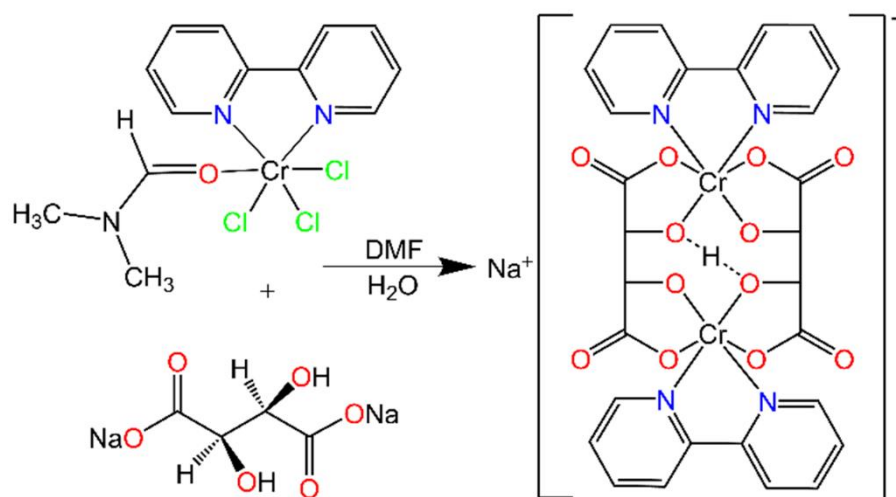
Zbog rotacije kationa $[H-(O)ABCO]^+$ dolazi do nastanka kontinuiranih puteva za protonsku vodljivost u spoju 4 iznad 378 K. Ovaj tip provodnosti u materijalima u čvrstom stanju od velikog je interesa zbog mogućih primjena u pohranjivanju energije, uređajima za pretvorbu energije i kemijskim sensorima.¹²⁷

Dobiveni rezultati usporedivi su s nedavno objavljenim rezultatima o električki bistabilnom kokristalu 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina, melamina i pirazin-2,3-dikarboksilata.¹²⁸ U tim istraživanjima prikazana su promjenjiva stanja koja variraju između visokih (uključeno) i niskih

(isključeno) vrijednosti dielektrične permitivnosti, s omjerom od 10^5 . Termički potaknuta promjena dielektrične provodnosti također je primijećena u cijanometalnoj metaloorganskoj mreži $\{(\text{MA})(\text{H}_2\text{O})[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co}(\text{CN})_6]\}_n$ (MA = metilamonijev kation), ali sa znatno nižim omjerom između dvaju dielektričnih stanja.¹²⁹ Omjeri iznosa električne struje dvaju dielektričnih stanja za hibridne metaloorganske sustave obično su manji od 10, osim kod molekulskih feroelektrika kod kojih ovi omjeri mogu doseći veće vrijednosti.¹³⁰

4.2. Tartaratni spojevi kroma(III)

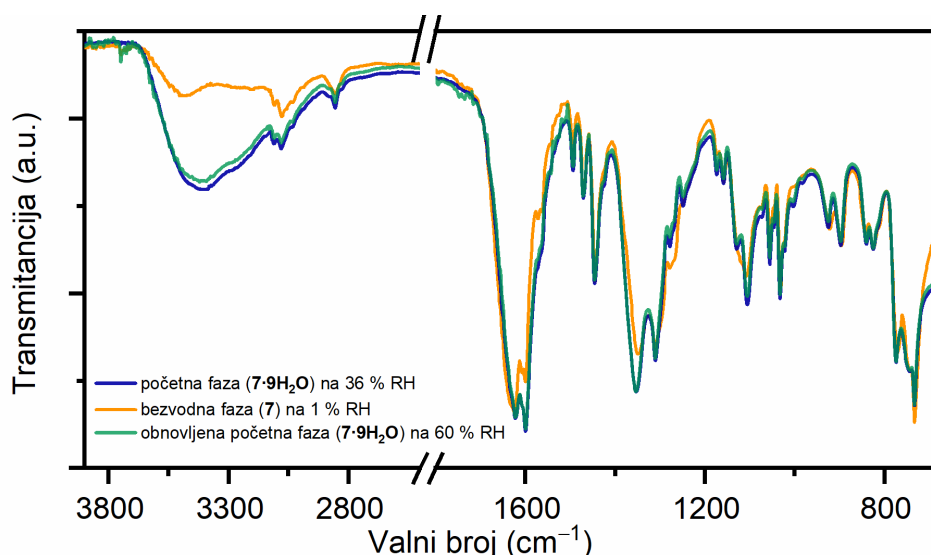
Spoj kroma(III) korišten kao prekursor za sintezu novog *L*-tartaratnog spoja dobiven je refluksiranjem otopine $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u DMF-u s *N*-donorskim ligandom bpy.¹³¹ Zagrijavanjem prekursora $[\text{CrCl}_3(\text{DMF})(\text{bpy})]$ u smjesi DMF-a i vode (1 : 3), te dodavanjem natrijeva *L*-tartarata dihidrata dolazi do disocijacije DMF-a i kloridnih aniona iz koordinacijske sfere kroma(III) i stvaranja željenog kompleksnog spoja $\text{Na}[\text{Cr}_2(\text{bpy})_2(\text{L-tart})_2\text{H}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**7·9H₂O**),¹³² prema prikazu na shemi 10. Upotreba DMF-a ključna je za ovu reakciju, jer pospješuje otapanje prekursora kroma(III) i služi za deprotonaciju natrijeva *L*-tartarata.



Shema 10. Priprava spoja $\text{Na}[\text{Cr}_2(\text{bpy})_2(\text{L-tart})_2\text{H}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**7·9H₂O**) reakcijom $[\text{CrCl}_3(\text{DMF})(\text{bpy})]$ i natrijeva *L*-tartarata.

4.2.1. Karakterizacija infracrvenom spektroskopijom

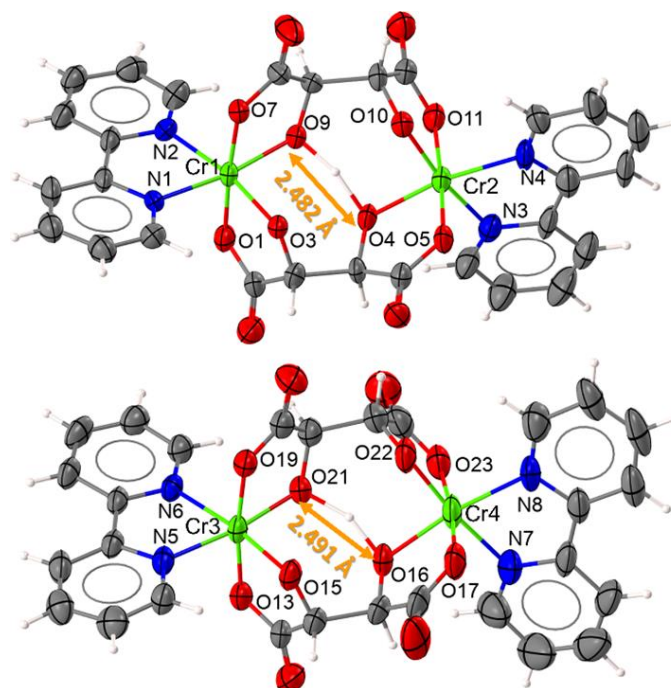
In situ spektri FTIR-ATR dobiveni tijekom izlaganja kompleksnog spoja **7·9H₂O** atmosferi plinovitog dušika otkrivaju da molekule vode izlaze iz kristalne strukture. To je uočeno kao smanjenje intenziteta široke vrpce koja odgovara vibraciji istezanja $\nu(\text{O-H})$ i nalazi se u rasponu valnih brojeva od 3650–3150 cm^{-1} (slika 14). Manje izražene promjene u spektrima povezane su s vibracijama koje potječu od tartaratnih liganda koji tvore vodikove veze s okolnim molekulama vode. Položaji vrpce povezanih s asimetričnim vibracijama istezanja karbonilne skupine [$\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$] koje se u fazi **7·9H₂O** pojavljuju pri 1622 i 1600 cm^{-1} , u pseudobezvodnoj fazi (**7**) pomaknute su na 1634 i 1608 cm^{-1} .^{117,133} Vrpce koje pripadaju vibracijama simetričnog istezanja karbonilne skupine [$\nu_{\text{s}}(\text{C=O})$] koje se u vodenoj fazi **7·9H₂O** nalaze pri 1353 cm^{-1} , u pseudobezvodnoj fazi **7** pomaknu se na 1348 cm^{-1} . Vibracije u molekulama 2,2'-bipiridina manje su osjetljive na promjene međumolekulskih vodikovih veza te ostaju na svojim izvornim valnim brojevima, primjerice, vrpce pri 1471, 1445 i 734 cm^{-1} koje su povezane s deformacijama aromatskih prstenova.¹¹⁷ Kada se pseudobezvodna faza **7** izloži RH od oko 60 %, što se postiže prisutnošću zasićene otopine NaBr, spoj se vraća u vodenu fazu **7·9H₂O**, što je vidljivo iz infracrvenog spektra (zeleni linija na slici 14).



Slika 14. *In situ* spektri FTIR-ATR tijekom reverzibilne transformacije spoja **7·9H₂O** u pseudobezvodnu fazu **7** potaknute promjenom relativne vlažnosti.

4.2.2. Molekulske i kristalne strukture

Spoj $\text{Na}[\text{Cr}_2(\text{bpy})_2(\text{L-tart})_2\text{H}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**7·9H₂O**) kristalizira u monoklinskoj prostornoj grupi *P*2 i u jediničnoj ćeliji ima četiri aniona $[\text{Cr}_2(\text{bpy})_2(\text{L-tart})_2\text{H}]^-$, od kojih su dva simetrijski neovisna. Kompleksni anion $[\text{Cr}_2(\text{bpy})_2(\text{L-tart})_2\text{H}]^-$ sastoji se od dva atoma kroma(III) koji su premošteni s dvama tartaratnim anionima te su kelatno vezani s molekulama 2,2'-bipiridina (slika 15). Koordinacijska sfera oko atoma kroma(III) je oktaedarska, a kompleksni anion ima konformaciju čamca. Duljine veza Cr–N i Cr–O u rasponu su od 2,055 do 2,082 Å i 1,905 do 1,989 Å, što je uobičajeno za bis(bidentatne) kompleksne spojeve kroma(III) s *N*- i *O*-donorskim ligandima.^{114–116} Udaljenosti između dva atoma Cr(III) povezana tartaratnim ligandima u kompleksnim anionima iznose 4,928(2) i 4,978(2) Å. Tartaratni anioni gotovo su potpuno deprotonirani, sa samo jednim vodikovim atomom na dva tartaratna aniona, koji se nalazi između dvije hidroksilne skupine različitih tartaratnih liganada. Specifični bis(bidentatni) način koordinacije tartaratnih aniona na atome Cr(III) omogućuje takvu konfiguraciju u kojoj se postižu kratke O···O udaljenosti od 2,482(8) i 2,491(9) Å (u dva simetrijski neovisna aniona) između poludeprotoniranih hidroksilnih skupina, dodatno stabiliziranih prisutnošću premošćujućeg vodikovog atoma. Slične strukture koje sadrže premoštenje –O–H–O– zabilježene su u kristalografskoj bazi CSD⁷, gdje udaljenost O···O varira između 2,231 i 2,773 Å, s prosječnom vrijednosti od 2,442 Å.¹³⁴

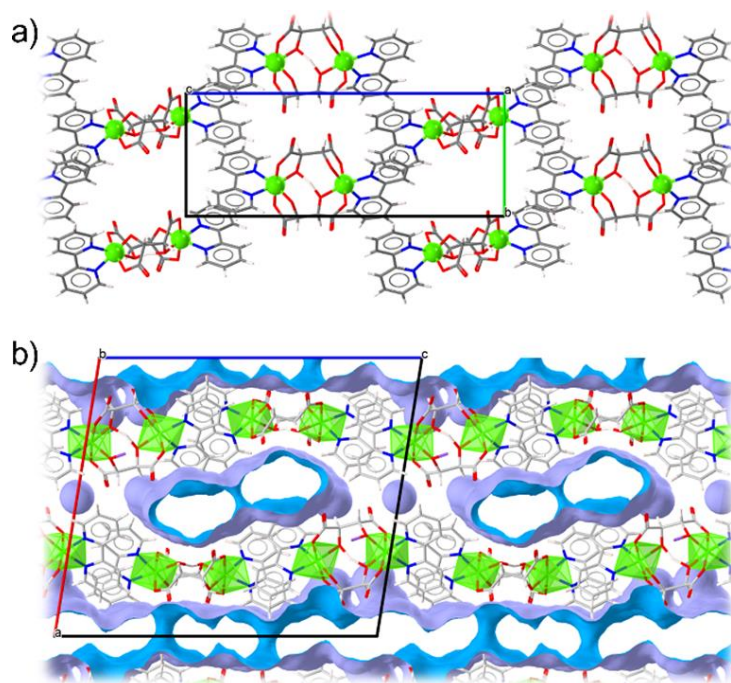


Slika 15. Molekulska struktura dvaju simetrijski neovisnih dinuklearnih aniona $[\text{Cr}_2(\text{bpy})_2(\text{L-tart})_2\text{H}]^-$ iz spoja **7**·**9H₂O**. Atomi kroma prikazani su zelenom, atomi kisika crvenom, atomi dušika plavom, atomi ugljika sivom, a atomi vodika bijelom bojom.

Ravnoteža naboja u spoju **7**·**9H₂O** postiže se prisutnošću hidratiziranih iona natrija. Jedan atom natrija nalazi se na specijalnom položaju, okružen s dva karbonilna atoma kisika iz simetrijski povezanih aniona $[\text{Cr}_2(\text{bpy})_2(\text{L-tart})_2\text{H}]^-$, koji sadrže atome Cr1 i Cr2, te četiri molekule vode. Preostala dva simetrijski povezana aniona $[\text{Cr}_2(\text{bpy})_2(\text{L-tart})_2\text{H}]^-$, koji sadrže atome Cr3 i Cr4, također su premoštena preko atoma natrija, koji se nalazi u orijentacijskom neredu zbog svog položaja blizu kristalografske osi rotacije drugog reda. Dodatni atom natrija nalazi se u blizini aniona $[\text{Cr}_2(\text{bpy})_2(\text{L-tart})_2\text{H}]^-$ koji sadrži atome Cr3 i Cr4, stabilizirajući deprotonirane tartaratne ligande (slika D16).

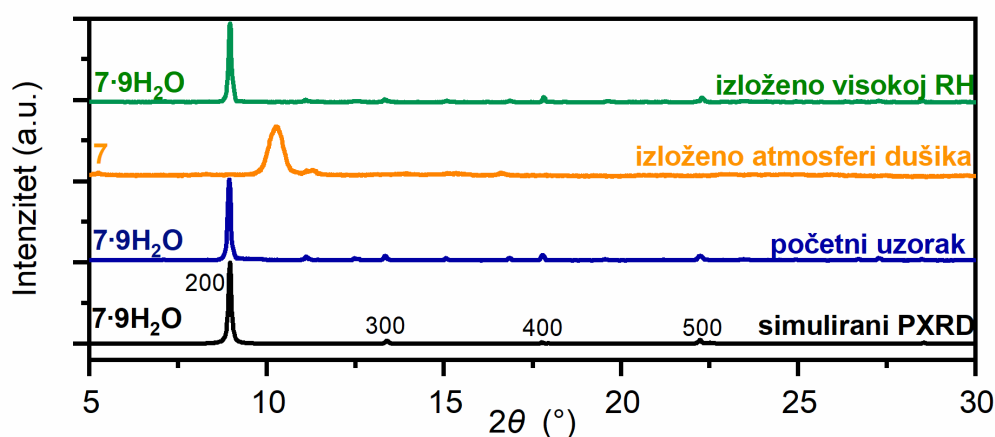
Kristalna struktura stabilizirana je nekovalentnim π -interakcijama između liganada 2,2'-bipiridina (slika 16 a)). Svaka arilna skupina kompleksnog aniona povezana je s najbližom arilnom skupinom susjednog kompleksnog aniona, tvoreći beskonačne međumolekulske π -interakcije preko ravnine (100). Razmaci između dva atoma Cr(III) iz kompleksnih aniona povezanih π -interakcijama iznose 7,677 i 7,751 Å. Između slojeva kompleksnih aniona povezanih π -interakcijama nalazi se velik broj molekula vode (36 po jediničnoj ćeliji) te dva atoma natrija (slika 16 b)). Neke molekule vode koje se nalaze blizu specijalnih položaja imaju

polovičnu okupanciju. Molekule vode, zajedno s hidroksilnim i karboksilnim skupinama tartratnih liganda, tvore prilično kompleksnu mrežu vodikovih veza koja se proteže u tri dimenzije.



Slika 16. Kristalno pakiranje spoja **7·9H₂O**: a) interakcije sлагanja aniona $[\text{Cr}_2(\text{bpy})_2(\text{L-tart})_2\text{H}]^-$ u ravni (100) (atomi kroma(III) prikazani su kao zelene sfere); b) plavo obojana područja predstavljaju šupljine u kojima su smještene molekule vode i atomi natrija (oktaedri oko atoma kroma(III) prikazani su zelenom bojom).

Strukturni model spoja **7·9H₂O** određen iz podataka dobivenih rendgenskom difrakcijom u jediničnom kristalu odgovara modelu dobivenom utočnjavanjem Rietveldovom metodom iz difraktograma praškastog uzorka. Difrakcijski maksimumi u difraktogramu praškastog uzorka ukazuju na preferiranu orijentaciju u priređenom uzorku. Prema PXRD-u, početni uzorak **7·9H₂O** koji u kristalnoj strukturi sadrži veliki broj molekula vode, prolazi kroz strukturnu pretvorbu povezanu s otpuštanjem kristalnih molekula vode pri čemu nastaje pseudobezvodna faza **7** (slika 17). Pretvorba je reverzibilna te se početni difraktogram uzorka vodene faze obnavlja izlaganjem visokim razinama relativne vlažnosti. Međutim, ovaj proces strukturne pretvorbe negativno utječe na kristalnost materijala.



Slika 17. Rendgenogrami strukturnih pretvorbi spoja $7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ u pseudobezvodnu fazu 7 i povratno uslijed promjena uvjeta relativne vlažnosti. Za usporedbu je prikazan i simulirani difraktogram iz podataka dobivenih rendgenskom difrakcijom spoja $7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ u jediničnom kristalu.

4.2.3. Termička analiza

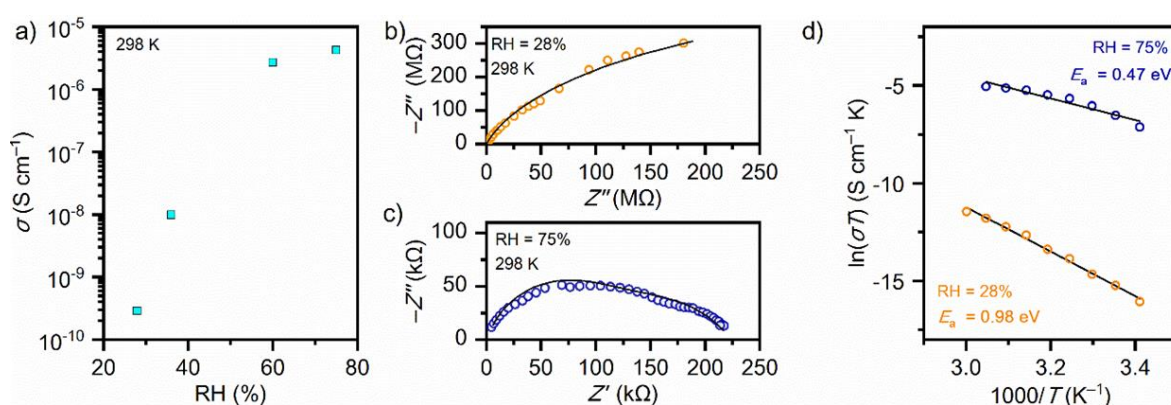
Spoj $7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ sadrži velik broj molekula vode u kristalnoj strukturi pa stoga nije stabilan pri uvjetima niske relativne vlažnosti. Rezultati TGA i DSC analize pokazali su da pri 365 K dolazi do eliminacije svih molekula vode iz kristalne strukture. Potpuna razgradnja organskog dijela kompleksnog spoja $7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ završava pri 680 K (slika D11), nakon čega zaostaje kromov(III) oksid što je potvrđeno rendgenskom difrakcijom u praškastom uzorku.

4.2.4. Protonska vodljivost

Protonska vodljivost spoja $7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ istraživana je pri različitim vrijednostima relativne vlažnosti pomoću impedancijske spektroskopije koristeći kompaktne pastile praškastog uzoraka s dvije zlatne elektrode nanese s obje strane. Iz ovisnosti električne provodnosti o RH (slika 18 a)) vidljivo je da je pri niskoj relativnoj vlažnosti ($< 30\%$) i pri 298 K provodnost prilično niska te doseže $2,86 \cdot 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$. Značajan porast električne provodnosti, za četiri reda veličine, do vrijednosti od $4,23 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$, opažen je u uvjetima povišene relativne vlažnosti, pri RH 75 %. Ovakvo ponašanje povezano je sa strukturnom pretvorbom koja se događa u sustavu, u kojem postoje dvije različite faze (temeljeno na PXRD-u i *in situ*

FTIR-ATR-u) (slike 14 i 17), vodena faza $7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ pri visokim iznosima RH te pseudobezvodna faza **7** pri niskim iznosima RH. Porast električne provodnosti može se pripisati nastanku mreže vodikovih veza, uslijed strukturne pretvorbe iz pseudobezvodne faze u vodenu fazu, koja olakšava prijenos protona kroz kristalnu strukturu.

Slike 18 b) i 18 c) prikazuju Nyquistove dijagrame za pseudobezvodnu fazu mjerenu pri RH 28 % i vodenu fazu pri RH 75 %. Odgovarajući Nyquistovi dijagrami mogu se opisati ekvivalentnim strujnim krugom koji se sastoji od otpornika (R) i elementa konstantne faze (engl. *constant phase element*, CPE) povezanih paralelno. U uvjetima visoke relativne vlažnosti kompleksni impedancijski spektar spoja $7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ može se opisati pomoću dva paralelna ekvivalentna kruga (R -CPE) povezana u seriju. Polukružnica pri višim frekvencijama obično se smatra intrinzičnim svojstvom materijala tj. kristalnih zrna, dok se polukružnica pri niskim frekvencijama povezuje s granicama kristalnih zrna.



Slika 18. a) Ovisnost provodnosti o relativnoj vlažnosti pri 298 K za spoj $7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ i pseudobezvodnu fazu **7**; b)–c) Nyquistovi dijagrami pri različitim vrijednostima RH pri 298 K; d) ovisnost $\ln(\sigma T)$ o T^{-1} . Crna linija na b)–d) predstavlja najbolju prilagodbu eksperimentalnih podataka modelu.

Doprinos granice kristalnih zrna ukupnoj električnoj provodnosti često je manji od doprinosa kristalnih zrna, međutim, doprinos granice kristalnih zrna raste sa smanjenjem kristalnih zrna te boljom povezanosti kristalnih zrna. Razlog porasta doprinosa granica kristalnih zrna može biti povezan s prisutnošću adsorbiranih slojeva molekula vode nalik ledu (engl. *ice-like water layers*) te slojeva molekula vode nalik tekućini (engl. *liquid-like water layers*) koji se formiraju na površini i granicama zrna u uvjetima visoke relativne vlažnosti. Prisutnost takvih

adsorbiranih slojeva vode eksperimentalno je potvrđena spektroskopskim metodama na silikatnim i keramičkim materijalima.^{135,136} U proučavanom metaloorganskom sustavu kroma(III), u uvjetima relativne vlažnosti od 75 %, adsorpcija molekula vode u slojeve slične tekućini dovodi do povećanja protonske provodnosti za jedan red veličine. Zbog velikog broja molekula vode u strukturi spoja **7·9H₂O** teško je pomoću spektroskopije FTIR-ATR razlikovati doprinose adsorbiranih slojeva molekula vode nalik ledu od doprinosa slojeva molekula vode sličnih tekućini, no rezultati dobiveni impedancijskom spektroskopijom jasno ukazuju na njihovo postojanje, što se odražava razlikom u provodnosti izmjerenoj pri RH 60 i 75 % (slika 18 a)). U spoju **7·9H₂O** molekule kristalne vode imaju dvije svrhe: (i) poboljšavaju protonsku provodnost i (ii) olakšavaju strukturne pretvorbe od pseudobezvodne do vodene faze.

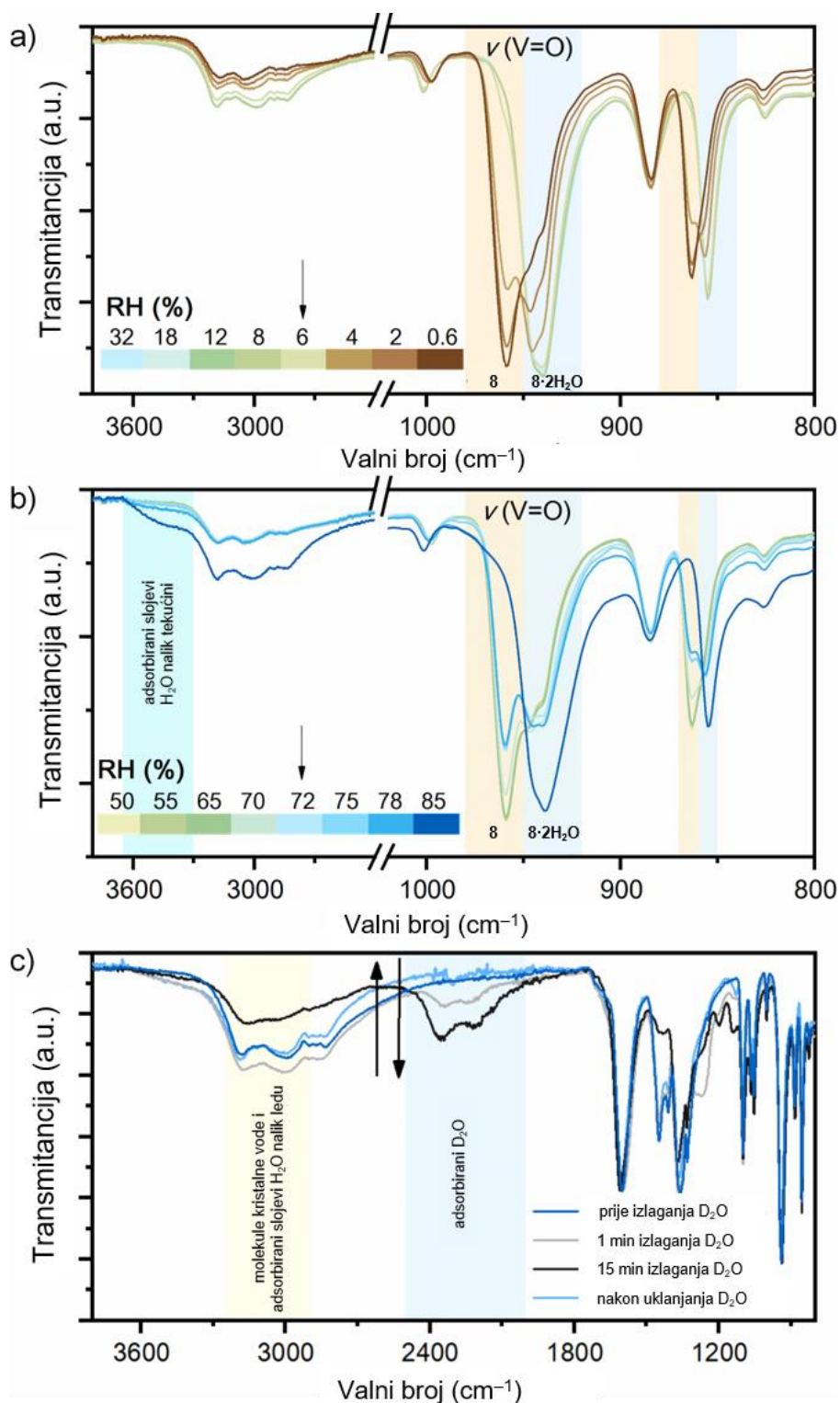
Temperaturna ovisnost provodnosti u uvjetima niske i visoke vlažnosti istražena je u temperaturnom rasponu od 293 do 333 K. Aktivacijske energije izračunate su na temelju linearnog dijela Arrheniusova dijagrama ovisnosti $\ln(\sigma T)$ o T^{-1} (slika 18 d)). Izračunate vrijednosti E_a iznose 0,98 i 0,47 eV pri RH 35 i 75 %. Razlika u vrijednostima E_a u uvjetima niske i visoke RH ukazuje na postojanje različitih mehanizama protonske vodljivosti. Uklanjanjem velikog udijela molekula vode u pseudobezvodnoj fazi, gubi se mreža vodikovih veza, a putevi prijenosa protona vjerojatno se temelje na difuziji protoniranih nositelja naboja putem tzv. mehanizma vozila.¹³⁷ U drugom slučaju, u uvjetima visoke RH i postojanja vodene faze, molekule vode pospješuju prijenos protona putem mreže vodikovih veza takozvanim Grotthusovim mehanizmom.^{16,138}

4.3. Tartaratni spojevi vanadija(IV)

Tartaratni spojevi vanadija privukli su veliku pozornost u drugoj polovici prošlog stoljeća prvenstveno radi kemijske raznolikosti i vrlo zanimljivih svojstava, kao što su razlika u boji otopina različitih stereoizomera, što omogućava određivanje struktura kompleksnih vrsta u otopini usporedbom sa spektroskopskim svojstvima kompleksa u čvrstom stanju.²¹ Forrest i Prout prvi su strukturno okarakterizirali i potvrdili postojanje dimernih (*L*-tartarato)vanadata(IV) u spoju $(\text{NH}_4)_4[\text{V}_2\text{O}_2(\text{L-tart})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**8·2H₂O**),¹³⁹ što je bilo od velike važnosti zbog poteškoća u pripravi te složenog ponašanja ovisnog o pH raznih vrsta (*L*-tartarato)vanadata u otopini.

4.3.1. Karakterizacija infracrvenom spektroskopijom

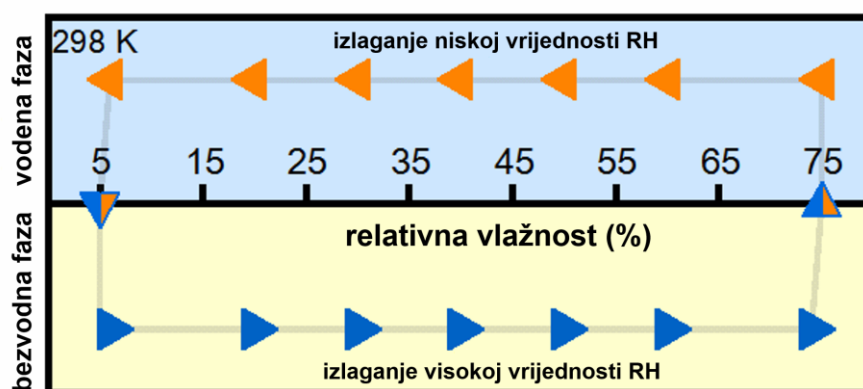
Budući da su promjene u frekvencijama vibracija istezanja veza N–H, C–O, V–O i V=O jasno uočljive tijekom strukturnih transformacija uzrokovanih dehidratacijom, *in situ* spektroskopija FTIR-ATR idealna je metoda za praćenje dinamike takvih procesa, što je vidljivo na slici 19. U spoju **8·2H₂O** postoje dva kristalografski neovisna amonijeva kationa u asimetričnoj jedinci, i stoga se vibracije istezanja veza N–H razlikuju. Vibracije istezanja veze N–H amonijevog kationa koji zajedno s molekulama vode čini lanac vodikovih veza pojavljuju se pri 3185 i 2980 cm⁻¹, a prilikom dehidratacije pomiču se na 3169 i 3050 cm⁻¹. Vibracije veza u drugom kristalografski neovisnom amonijevom kationu ne mijenjaju se u procesu dehidratacije/rehidratacije i pojavljuju se kao vrpce pri 2899 i 2834 cm⁻¹.¹⁴⁰ Najznačajnija promjena odnosi se na najintenzivniju vrpce u spektrima povezanu s vibracijom istezanja terminalne dvostruke veze V=O.^{141,142} Tijekom dehidratacije, ova vrpca pomiče se prema višim valnim brojevima sa 940 na 959 cm⁻¹, a prema strukturnoj analizi, dolazi do produljenja veze s 1,622 na 1,636 Å. Prema *in situ* spektroskopiji FTIR-ATR (slika 19 a)), bezvodna faza **8** počinje se pojavljivati pri iznosima RH ≈ 6 % pri 298 K. Kada je strukturna transformacija u spoj **8** potpuna, ova faza ostaje stabilna čak i ako se izloži sobnoj RH. Naznake promjene u hidratnu fazu **8·2H₂O** javljaju se pri RH ≈ 70 %. Ponovnim nastankom faze **8·2H₂O** pri RH 75 %, pojavljuje se nova široka vrpca u spektrima pri 3400 cm⁻¹, što odgovara vibraciji istezanja veze O–H iz molekula vode adsorbiranih na granicama kristalnih zrna. Vrpca malog intenziteta pri 3740 cm⁻¹ također je uočena pri visokim vrijednostima RH, a odgovara istezanju veze O–H iz molekula vode koje nemaju dovoljno susjednih molekula za zasićenje vodikovim vezama. Prema prethodnim istraživanjima koja su proveli Kim¹⁴³ i Norby¹⁴⁴ postoje tri tipa adsorbiranih molekula vode na oksidnim materijalima: (i) voda vezana na nezasićena mjesta u materijalu, (ii) sloj molekula vode povezanih vodikovim vezama kao dio tzv. sloja nalik ledu i (iii) slabije vezani sloj molekula vode nalik tekućini koji se pojavljuje pri RH > 60 %. Sloj molekula vode nalik ledu opaža se kao široka vrpca pri 3200 cm⁻¹, a istraživanja površine silicijevog oksida pokazala su da je prisutan čak i pri RH < 30 %.¹⁴⁵ U spektrima **8·2H₂O** i **8**, područje valnih brojeva oko 3200 cm⁻¹ preklapa se s intenzivnijim vibracijama istezanja veza N–H i O–H koje dolaze od amonijevih kationa i molekula kristalne vode.



Slika 19. *In situ* spektri FTIR-ATR pri različitim vrijednostima RH: a) pretvorba iz vodene faze **8·2H₂O** u bezvodnu fazu **8**; b) pretvorba iz bezvodne faze **8** u vodenu fazu **8·2H₂O**; c) izlaganje vodene faze **8·2H₂O** parama D₂O.

Budući da spektri FTIR-ATR u niskom vakuumu (slika D7) i dalje pokazuju široke vrpce vibracija veza O–H pri 3200 cm^{-1} , to je pokazatelj da sloj molekula vode nalik ledu stvara jake interakcije putem vodikovih veza s površinom spoja **8**·**2H₂O**. Slabije vezani slojevi molekula vode nalik tekućini, pokazuju karakterističnu vrpce pri 3400 cm^{-1} .¹⁴³ Prema rezultatima analize FTIR-ATR spoja **8**·**2H₂O**, pojava vrpce pri 3365 cm^{-1} , povezana sa prisutnošću sloja molekula vode nalik tekućini, prethodi pretvorbi iz **8** u **8**·**2H₂O**. Izlaganjem spoja **8** RH 60 % tijekom 240 minuta ne dolazi do strukturne pretvorbe, dok nakon 10 minuta pri RH 75 % postoji naznaka formiranja vodene faze **8**·**2H₂O** (slika 19 b)).

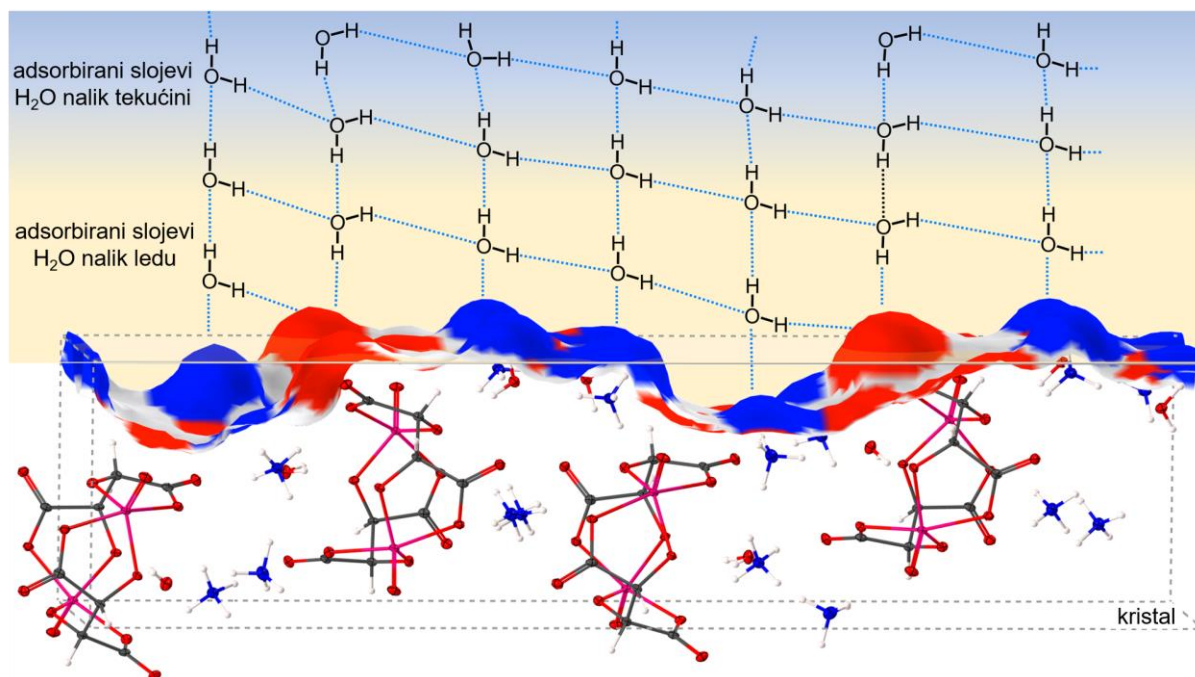
Na shemi 11 vidi se pojednostavljeni prikaz procesa strukturne pretvorbe u ovisnosti o RH. Na primjer, i bezvodna faza **8** i vodena faza **8**·**2H₂O** mogu biti stabilne pri RH 50 %, ali se ne pojavljuju kao miješane faze. Prema tome, moglo bi se reći da spoj ima efekt pamćenja ovisno o tome je li prethodno bio osušen ili izložen visokoj RH. Samo pri prijelaznim vrijednostima RH (5 % i 75 %) pojavljuju se miješane faze. Jednom kada se formira, sloj molekula vode nalik tekućini teško je ukloniti, što također ukazuje na postojanje jakih vodikovih veza između ovih molekula vode, a upravo su one razlog stabilnosti vodene faze čak i pri niskim RH vrijednostima.



Shema 11. Ovisnost strukturnih pretvorbi o iznosu relativne vlažnosti u sustavu **8**↔**8**·**2H₂O**.

Infracrvena spektroskopija korištena je također za praćenje reverzibilne reakcije izmjene H₂O s D₂O, kako *in situ* tako i *ex situ*, kao dodatna potvrda postojanja slojeva molekula vode na površini proučavanog kompleksnog spoja **8**·**2H₂O**.¹⁴⁶ Nakon izlaganja uzorka atmosferi zraka zasićenog s D₂O, intenzitet vrpce povezanih s vibracijom istezanja veze O–H [$\nu(\text{O–H})$] iz sloja

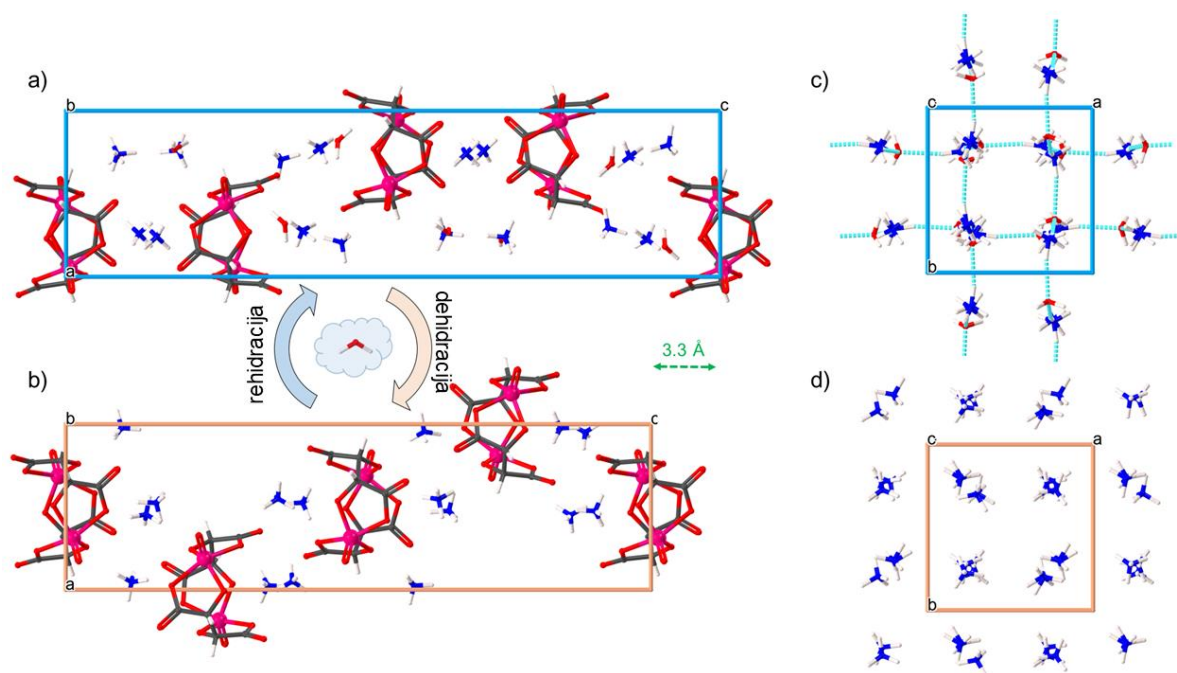
molekula vode nalik ledu (široka vrpca pri 3200 cm^{-1}) odmah počinje opadati, dok se dvije široke vrpce povezane s vibracijama istezanja veze O–D pojavljuju pri 2385 i 2207 cm^{-1} (slika 19 c)). Slična opažanja zabilježena su i tijekom izlaganja nanostrukturiranog itrijem dopiranog cirkonijeva(IV) oksida atmosferi zraka zasićenog s D_2O .¹⁴⁷ Vrpce koje odgovaraju vibracijama istezanja veze O–H iz molekula kristalne vode ostaju u spektrima, jer je zbog jačih interakcija manje vjerojatno da će se te molekule zamijeniti s D_2O . Pomaci ostalih vrpca u spektrima povezani su s malim promjenama vibracija veza koje dolaze od aniona bis[(*L*-tartrato)oksovanadija(IV)], $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$, $\nu_{\text{as}}(\text{V}=\text{O})$ i $\nu_{\text{s}}(\text{V}=\text{O})$, te se nalaze na površini i formiraju veze $\text{O}-\text{D}\cdots\text{O}$ s novonastalim slojevima D_2O . Analiza površine provedena u programu *Mercury* (modul *CSD-Particle*)⁹⁹ daje uvid u elektrostatski potencijal pojedinih površina kristala proučavane kompleksne soli **8·2H₂O**. Ova analiza pokazuje da su ravnine (004), (204) i (101) bogate skupinama koje su akceptori ili donori protona (crveno i plavo obojena područja na shemi 12). Takve su površine sklone stvaranju vodikovih veza s molekulama vode iz zraka, pri čemu dolazi do nastanka slojeva vode. Kada se D_2O uvede u sustav, adsorbirani slojevi H_2O (slojevi molekula vode nalik ledu i nalik tekućini) brzo se zamjenjuju s D_2O , u skladu s teorijskim i eksperimentalnim dokazima koji pokazuju da deuterirana voda pomiče ravnotežu između vodikovih veza konkurentnih $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ otapala u svoju korist.¹⁴⁸ Sukladno tome, uklanjanje D_2O i izlaganje zraku pri RH 38 % rezultira potpunim povratkom na početni spektar (svjetloplava linija na slici 19 c)).



Shema 12. Analiza elektronske gustoće akceptora (crveno) i donora (plavo) vodikovih veza na površini kristalografske ravnine (101) u vodenoj fazi **8·2H₂O**.

4.3.2. Molekulske i kristalne strukture

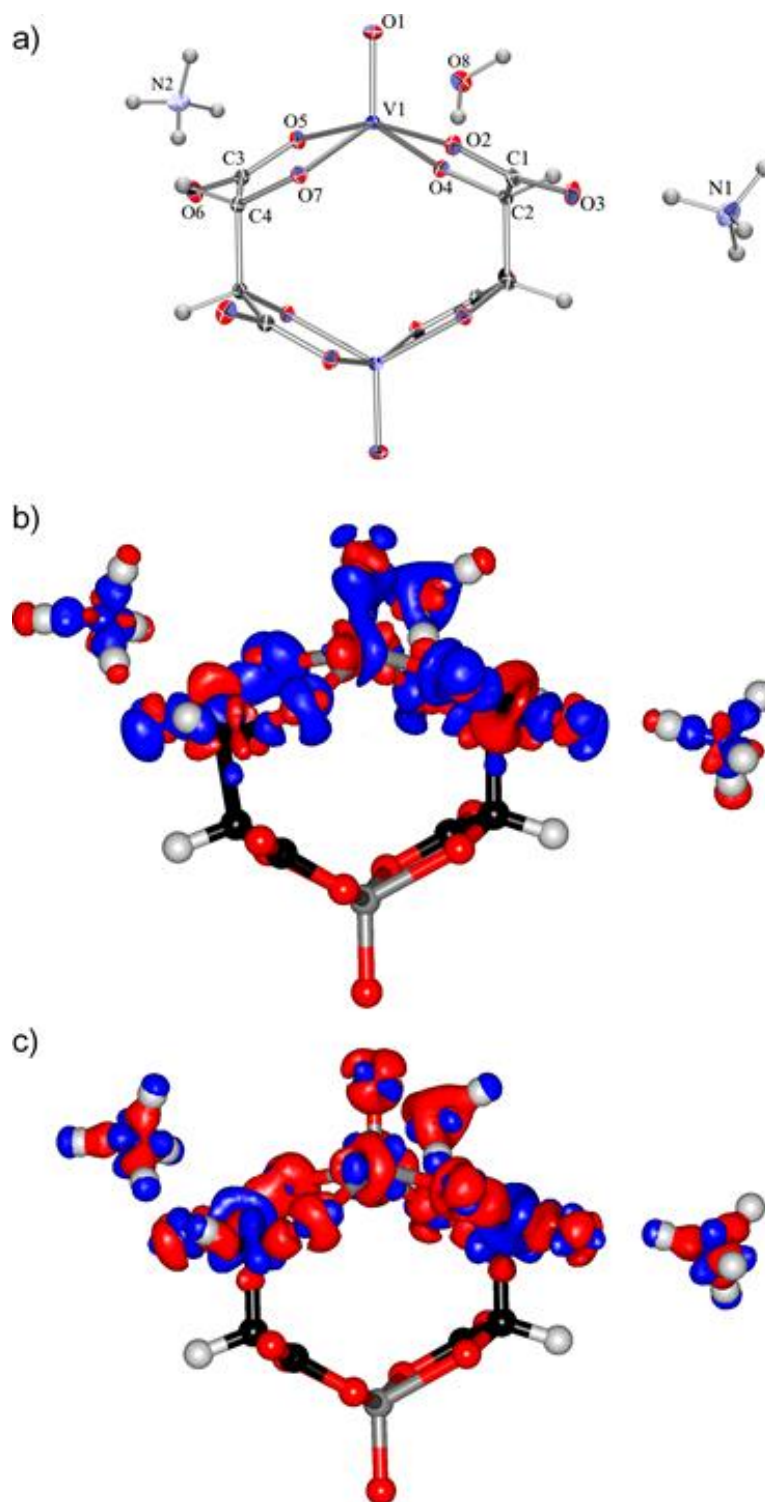
Spoj $(\text{NH}_4)_4[\text{V}_2\text{O}_2(\text{L-tart})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**8·2H₂O**) kristalizira u prostornoj grupi $P4_12_12$. Asimetrična jedinica sastoji se od dva kristalografski neovisna kationa NH_4^+ , polovine aniona $[\text{V}_2\text{O}_2(\text{L-tart})_2]^{4-}$ koji leži na osi drugog reda i jedne molekule kristalne vode (slika 20 a)). Ova dihidratna faza sadrži 3D-mrežu vodikovih veza koja uključuje sve sastavne jedinice. Svaki atom kisika potpuno deprotoniranih *L*-tartaratnih liganada služi kao akceptor protona. Osim toga, postoje nekoliko 1D-lanaca vodikovih veza između amonijevih kationa i molekula vode koji su paralelni s kristalografskim osima *a* i *b* (slika 20 c)).



Slika 20. Usporedba kristalnih pakiranja u smjeru kristalografske osi *b*: a) vodene faze $8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i b) bezvodne faze **8**. Kristalno pakiranje gledano u smjeru kristalografske osi *c*: c) amonijevih kationa i molekula vode u vodenoj fazi $8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (vodikove veze između amonijevih kationa i molekula vode prikazane su svjetloplavom bojom) i d) amonijevih kationa u bezvodnoj fazi **8**.

Difrakcija visoke rezolucije provedena je na spoju $8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kako bi se otkrili fini detalji u vodikovim vezama te objasnila protonska vodljivost. Zanimljiva je činjenica da je samo nekoliko vanadijevih spojeva proučavano kvantnom kristalografijom.^{149,150} Molekulski naboji izračunati iz utočnjene valentne popunjenosti (P_{val}) iznose $-3,95$ za anion $[\text{V}_2\text{O}_2(\text{L-tart})_2]^{4-}$, $+0,93$ i $+0,91$ za amonijeve katione, te $+0,13$ za molekulu vode, a dobivene vrijednosti u skladu su s formalnim nabojima. Koordinacijska sfera vanadija(IV) uključuje kratku vanadilnu vezu $\text{V}=\text{O}$, $1,6274(18)$ Å, i četiri duže veze s hidroksilnim atomima kisika, u rasponu od $1,9064(14)$ do $2,0216(13)$ Å. Ove dvije vrste veza su kvalitativno različite, što se može vidjeti na mapama deformacijske gustoće (slika 21 b)) i Laplaciana (slika 21 c)). Veza $\text{V}=\text{O}$ je kovalentna, s maksimalnom elektronskom gustoćom u kritičnoj točki $1,732 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$, dok su ostale četiri veze ionske prirode s maksimalnim elektronskim gustoćama u kritičnim točkama $0,553\text{--}0,655 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ i slične su koordinacijskim vezama u prethodno proučavanim kompleksima Cu(II) i

Mn(II).^{151–154} Geometrija i topologija elektronske gustoće tartaratnih liganda su očekivane.¹⁵⁵ U kristalnom pakiranju ima ukupno 14 simetrijski neovisnih vodikovih veza, deset veza N–H···O, dvije veze O–H···O, i dvije slabije veze C–H···O. Prema geometrijama i elektronskim gustoćama, ove se vodikove veze mogu klasificirati kao srednje jake ili slabe; te se stoga ne očekuje prijenos protona.¹⁵⁶ Dvije vodikove veze koje tvore lance, N1–H2N···O8 i N1–H3N···O8, također su tipične srednje jake vodikove veze¹⁵⁷ s odgovarajućim maksimalnim elektronskim gustoćama u kritičnim točkama 0,231 i 0,158 e Å⁻³. Deformacijska gustoća i Laplacian gustoće elektrona u skladu su sa zaključkom da u rezidualnoj gustoći nema pokazatelja koji bi ukazivali mogući nered kao rezultat prijenosa protona.

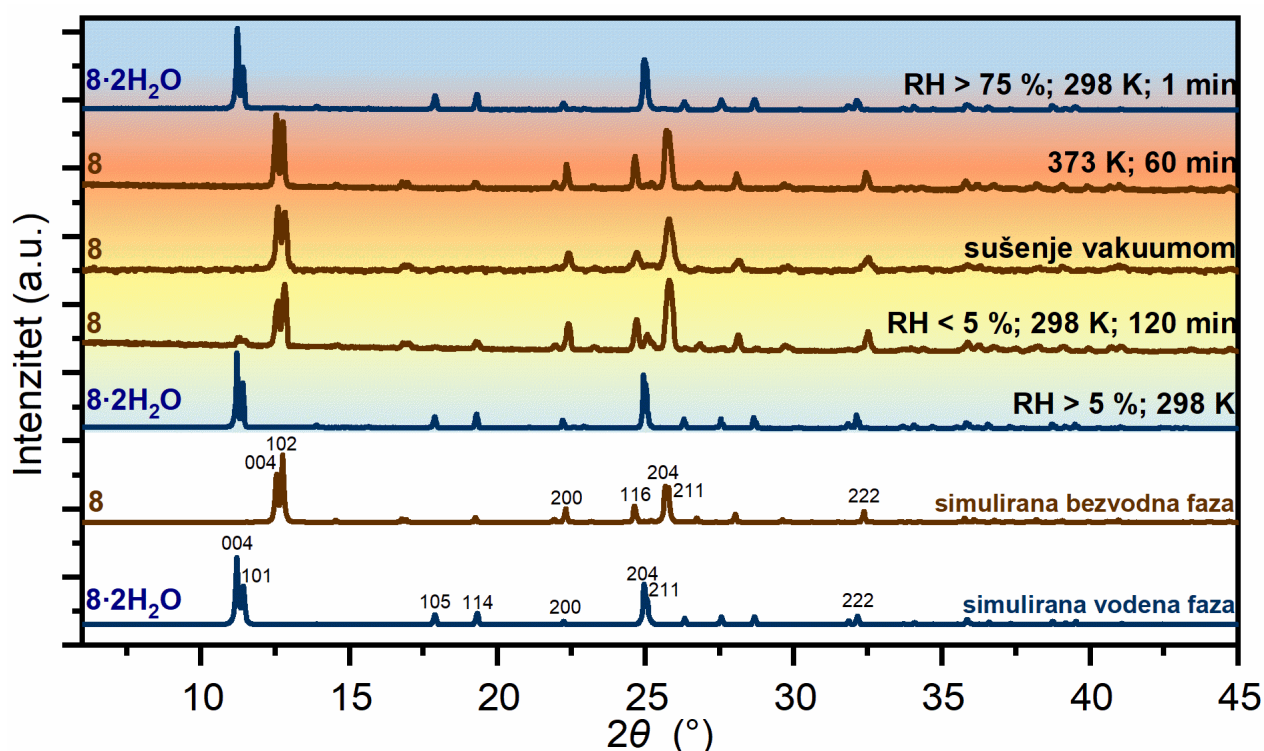


Slika 21. Kristalna struktura i gustoća naboja spoja $(\text{NH}_4)_4[\text{V}_2\text{O}_2(\text{L-tart})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**8·2H₂O**):

- a) Prikaz ORTEP-3 s numeriranim atomima; b) 3D-deformacijska gustoća za $\pm 0,1 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$;
c) 3D-Laplacian za $\pm 5 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. Na b) i c) plava boja prikazuje pozitivna, a crvena negativna područja.

4.3.3. Strukturne pretvorbe

Spoj $(\text{NH}_4)_4[\text{V}_2\text{O}_2(\text{L-tart})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**8**·2H₂O) prolazi kroz proces dehidracije do bezvodne faze $(\text{NH}_4)_4[\text{V}_2\text{O}_2(\text{L-tart})_2]$ (**8**), koji se može potaknuti promjenom različitih uvjeta, tlaka, temperature ili RH. Strukturna pretvorba događa se ako se vodena faza izloži vakuumu ($\approx 0,1$ mbar), zagrije pri 373 K ili izloži protoku plinovitog dušika ($\text{RH} < 5\%$). Slika 22 prikazuje difraktogramе nakon primjene različitih uvjeta koji dovode do navedenih strukturnih promjena. Pretvorba iz vodene u bezvodnu fazu pripada tipu strukturne pretvorbe jediničnog kristala u jedinični kristal, što je potvrđeno mjerenjima rendgenske difrakcije u jediničnom kristalu.



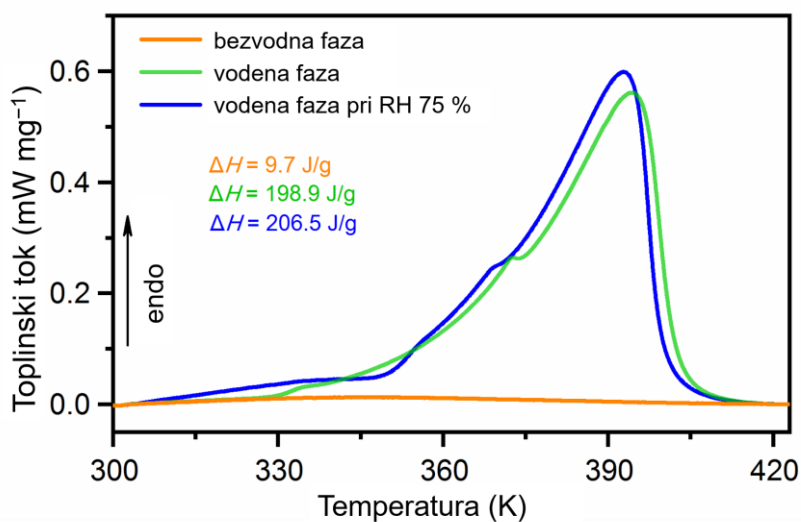
Slika 22. Rendgenogrami strukturnih pretvorbi u sustavu $\mathbf{8} \leftrightarrow \mathbf{8} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ uslijed promjena relativne vlažnosti i temperature. Za usporedbu su prikazani i simulirani difraktogrami iz podataka dobivenih rendgenskom difrakcijom u jediničnom kristalu vodene i bezvodne faze.

Bezvodna faza **8** kristalizira u tetragonskoj prostornoj grupi $P4_12_12$. Gubitak molekula vode tijekom dehidracije uzrokuje skraćivanje osi c za 3,3 Å. Parametri ćelije a i b te kristalna

simetrija ostaju nepromijenjeni tijekom ove strukturne pretvorbe. Na slici 19 vidljivo je da tijekom strukturnih pretvorbi dolazi do pomaka refleksa (004) prema višim vrijednostima kuteva 2θ , što i ukazuje na skraćivanje osi c . U bezvodnoj fazi, amonijevi kationi u interakciji su s okolnim kompleksnim anionima vanadija(IV), točnije s atomima kisika kao akceptorima protona, putem još kraćih vodikovih veza. Zbog izlaska molekula vode očekivano se gubi 1D-lanac vodikovih veza koji se sastoji samo od amonijevih kationa i molekula vode (slika 20 c) i 20 d)).

4.3.4. Termička analiza

Rezultati analize TG/DTA ukazuju na to da proces uklanjanja molekula kristalne vode iz vodene faze **8**·2H₂O završava pri 400 K, dok je bezvodna faza **8** stabilna do 500 K. Rezultati analize DSC (slika 23) pokazuju značajne razlike u entalpijama povezanim s otpuštanjem adsorbiranih slojeva molekula vode iz bezvodne faze **8** te adsorbiranih slojeva molekula vode i molekula kristalne vode iz vodene faze **8**·2H₂O i vodene faze **8**·2H₂O izložene uvjetima visoke RH.

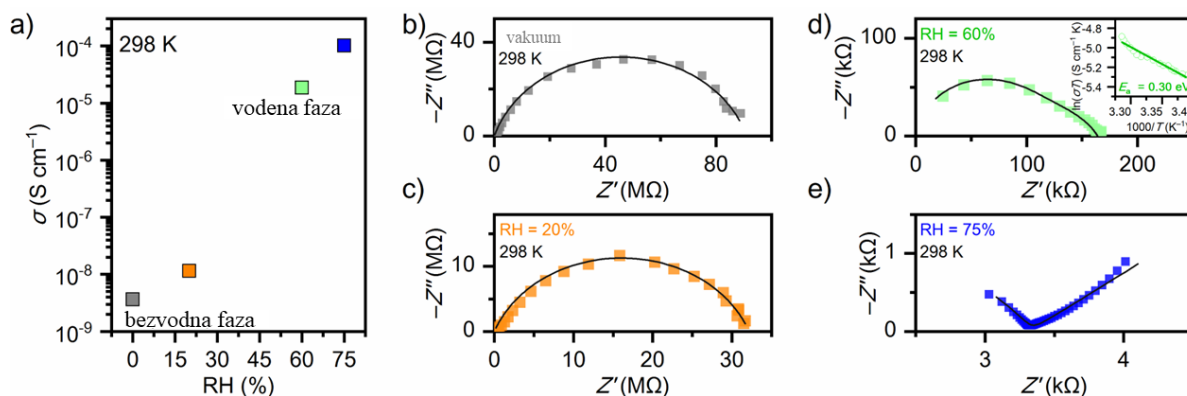


Slika 23. Krivulje DSC za bezvodnu fazu **8** i vodenu fazu **8**·2H₂O nakon izlaganja uvjetima niske RH i vodenu fazu **8**·2H₂O nakon izlaganja RH 75 % mjerene pri brzini zagrijavanja od 5 K min⁻¹.

Ovo je opažanje potpuno u skladu s rezultatima FTIR-ATR mjerenja koji pokazuju prisutnost slojeva molekula vode čak i za bezvodnu fazu, čiji se broj dodatno povećava u uvjetima visoke vlažnosti u vodenoj fazi. U atmosferskim uvjetima, svi uzorci imaju hidratizirane površine, pa je stoga izmjereni toplinski efekt povezan s otpuštanjem molekula vode zbroj topline koja potječe od molekula kristalne vode i topline molekula voda na granici zrna.¹⁵⁸ Razlika između entalpija izmjerenih za vodenu fazu u uvjetima niske i visoke RH jasan su znak višestrukih slojeva molekula vode koji su vezani za površinu i granice kristalnih zrna kada je RH iznad 75 %. Ovi strukturirani slojevi molekula vode prikazani su na shemi 12. Iz razlika vrijednosti entalpija može se zaključiti da je broj slojeva molekula vode nalik ledu prisutnih u bezvodnoj fazi **8** i vodenoj fazi **8·2H₂O** u suhim uvjetima približno je jednak broju slojeva molekula vode nalik tekućini u vodenoj fazi **8·2H₂O** u uvjetima visoke vlažnosti.

4.3.5. Protonska vodljivost

Protonska vodljivost vodene faze **8·2H₂O** i bezvodne faze **8** istraživana je impedancijskom spektroskopijom korištenjem praškastog uzorka sprešanog u pastilu, s dvije zlatne elektrode nanese na površinu. Mjerenje je provedeno u nekoliko koraka. U prvom koraku bezvodna faza **8** mjerena je u vakuumu ($p \approx 100$ mbar) i pri atmosferskim uvjetima, a rezultati mjerenja prikazani su na slici 24 b), odnosno 24 c). Nakon toga bezvodna faza **8** je pretvorena u vodenu fazu **8·2H₂O** izlaganjem zraku u zatvorenoj komori u kojoj je bila prisutna zasićena vodena otopina NaCl (RH u komori ≈ 75 %) u trajanju od 12 sati, te je potom provedeno mjerenje prikazano na slici 24 e). Idući korak bio je izlaganje vodene faze **8·2H₂O** uvjetima snižene RH (20–30 %) tijekom 12 sati, a zatim izlaganjem zraku u zatvorenoj komori u kojoj je bila prisutna zasićena vodena otopina NaBr (RH u komori ≈ 60 %) u trajanju od 12 sati, nakon čega je provedeno mjerenje prikazano na slici 24 d). Manipulacijom uzorka ovim redoslijedom postignuta je potpuna pretvorba između bezvodne i vodene faze. Ovisnost provodnosti o RH nije linearna (slika 24 a)), što je odraz niza strukturnih pretvorbi pod različitim uvjetima.



Slika 24. a) Ovisnost provodnosti o relativnoj vlažnosti u sustavu $8 \leftrightarrow 8 \cdot 2H_2O$ pri 298 K; b)–e) Nyquistovi dijagrami pri 298 K te različitim vrijednostima relativne vlažnosti (crna linija predstavlja najbolju prilagodbu modela eksperimentalnim podatcima). Umetak na slici d) prikazuje ovisnost $\ln(\sigma T)$ o T^{-1} .

Provodnost bezvodne faze pri sobnoj temperaturi i niskom vakuumu iznosi $3,66 \cdot 10^{-9}$ S cm⁻¹. Kada se bezvodna faza mjeri pri atmosferskom tlaku i RH 20 %, provodnost se povećava na $1,14 \cdot 10^{-8}$ S cm⁻¹ zbog formiranja dodatnih slojeva molekula vode nalik ledu na površini i na granicama kristalnih zrna, koji doprinose ukupnoj provodnosti. To je također potvrđeno spektrima FTIR-ATR (slika 19) bezvodne faze **8** u vakuumu te pri RH 20 %, gdje se mogu uočiti razlike koje potječu od adsorbiranih slojeva vode nalik ledu. Prethodne spektroskopske analize također su pokazale da se do tri monosloja molekula vode nalik ledu mogu formirati pri RH manjoj od 30 %.¹⁴³ Prema *in situ* mjerenjima FTIR-ATR, bezvodna faza **8** počinje se pretvarati u vodenu fazu $8 \cdot 2H_2O$ kada RH dosegne 75 %. Nakon strukturne pretvorbe uzorka u vodenu fazu $8 \cdot 2H_2O$, izlaganjem zraku pri RH 75 % kroz 12 sati, provodnost se povećava za faktor 10^5 na $1,01 \cdot 10^{-4}$ S cm⁻¹, kao što prikazuju podatci na slici 24 a). Pretvorba bezvodne u vodenu fazu popraćena je nastankom sloja molekula vode nalik tekućini na granicama kristalnih zrna. To sugerira da su dva različita čimbenika odgovorna za uočeno povećanje provodnosti vodene faze $8 \cdot 2H_2O$ pri RH 75 %: molekule kristalne vode u strukturi stvaranjem 1D-lanaca vodikovih veza koje služe kao put za protonsku vodljivost (slika 20 c)) i adsorbirani slojevi molekula vode nalik tekućini. Da bi se odredio stvarni doprinos molekula kristalne vode ukupnom povećanju provodnosti u vodenoj fazi $8 \cdot 2H_2O$, uzorak u obliku pastile bio je izložen suhim uvjetima 12 sati (RH 20–30 %), te su nakon uklanjanja slojeva molekula vode nalik tekućini, provedena impedancijska mjerenja pri RH 60 %. Smanjenje RH na 60 % i uklanjanje

slojeva molekula vode nalik tekućini uzrokuje smanjenje provodnosti vodene faze na vrijednost od $1,88 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ pri 298 K. Ovo jasno ukazuje da je provodnost vodene faze pod utjecajem adsorbiranih molekula vode nalik tekućini na površini i granicama kristalnih zrna, koji se, prema *in situ* mjerenjima FTIR-ATR, pojavljuju kada RH dosegne $\approx 75 \%$. Velika histereza u procesima povećanja i smanjenja relativne vlažnosti posljedica je stabilnosti slojeva molekula vode nalik tekućini. Budući da se strukturna pretvorba iz bezvodne u vodenu fazu događa samo pri RH iznad 75 %, vrlo je vjerojatno da je nastanak slojeva molekula vode nalik tekućini preduvjet za odvijanje tog procesa. Drugim riječima, odsutnost takvih slojeva pri RH od 60 %, kako je pokazano rezultatima mjerenja FTIR-ATR razlog je stabilnosti bezvodne faze **8** pri tako visokoj relativnoj vlažnosti.

Nadalje, istraživane su temperaturne ovisnosti provodnosti za vodenu fazu pri RH od 60 %. Energije aktivacije izračunate su na temelju linearnog dijela Arrheniusova dijagrama ovisnosti $\ln(\sigma T)$ o $1000 T^{-1}$ (umetak na slici 24 d)). Vrijednosti E_a od 0,30 eV pri RH od 60 % tipične su za materijale koji provode protone i usporedive s energijama aktivacije referentnih materijala, npr. Nafion ($E_a < 0,4 \text{ eV}$)¹⁶ i drugih sličnih materijala.^{159,160} S obzirom na kristalnu strukturu vodene faze, analizu gustoće naboja i točan položaj molekula vode u strukturi, Grotthussov mehanizam provođenja protona vjerojatniji je nego mehanizam vozila.

Velika razlika između provodnosti bezvodne i vodene faze također je povezana s njihovim strukturnim svojstvima, tj. geometrijom vodikovih veza. U vodenoj fazi **8**·2H₂O molekule vode povezane su s kationima NH₄⁺ putem vodikovih veza i tvore beskonačne lance koji se protežu duž osi *a* i *b* (slika 20 c)), što omogućuje učinkovitiji prijenos protona u usporedbi s bezvodnom fazom **8**, gdje gubitak molekula kristalne vode prekida te puteve za provođenje protona (slika 20 d)). Utjecaj adsorbiranih slojeva molekula vode na provodnost također je primjetan i u bezvodnoj i u vodenoj fazi, što je u skladu s *in situ* mjerenjima FTIR-ATR koja pokazuju prisutnost slojeva molekula vode nalik ledu i nalik tekućini pri različitim iznosima relativne vlažnosti.

4.4. Tartaratni spojevi vanadija(V)

Kompleksna sol tetraetilamonijevih kationa i tetranukelanih aniona *L*-tartarato-vanadija(V) formule (TEA)₄[V₄O₈(*L*-tart)₂] priređena je modificiranom literaturnom metodom, dajući undekahidratnu fazu (TEA)₄[V₄O₈(*L*-tart)₂]·11H₂O (**9**·11H₂O), dok se u prethodno objavljenoj

literaturi pojavljuje heksahidratna faza $(\text{TEA})_4[\text{V}_4\text{O}_8(\text{L-tart})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**9·6H₂O**) (referentni kod EDAZOZ u bazi CSD).^{7,161} Spoj $(\text{TEA})_4[\text{V}_4\text{O}_8(\text{L-tart})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ prolazi kroz višestruke strukturne transformacije pri čemu nastaju dodatne faze: literaturno poznata faza $(\text{TEA})_4[\text{V}_4\text{O}_8(\text{L-tart})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**9·6H₂O**), te tri nove faze $(\text{TEA})_4[\text{V}_4\text{O}_8(\text{L-tart})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**9·5H₂O**) $(\text{TEA})_4[\text{V}_4\text{O}_8(\text{L-tart})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**9·2H₂O**) i $(\text{TEA})_4[\text{V}_4\text{O}_8(\text{L-tart})_2]$ (**9**).¹⁶²

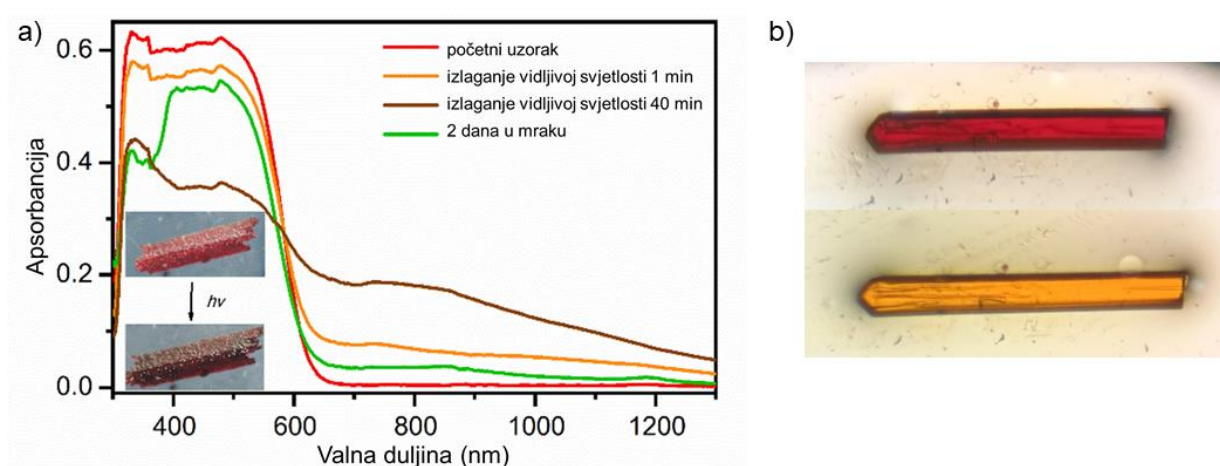
4.4.1. Spektroskopska karakterizacija

Zanimljivo svojstvo dobivenih jediničnih kristala **9·11H₂O** je pleokroizam. Promatrajući rotaciju kristala za 90 ° pod polariziranom svjetlošću, njihova se boja mijenja iz žute u crvenu, ovisno o smjeru polarizacije svjetlosti u odnosu na kristalografske osi (slika 25 b)). Ovo optičko svojstvo rezultat je kristalne anizotropije i prilično je rijetka pojava u metaloorganskim spojevima. Kao što je već spomenuto, pleokroizam se javlja i u kompleksnim solima bis(oksalato)kroma(III), u kojim kristali mijenjaju boju iz ljubičastocrvene u narančastu (vidi 4.1.1.).

4.4.1.1. Karakterizacija elektronskom spektroskopijom

UV/Vis-spektri u čvrstom stanju, prikazani na slici 25, prikupljeni su za heksahidratnu fazu **9·6H₂O** u uvjetima sobne temperature (295 K) i RH od 40 %. Faza **9·6H₂O** sadrži metalne centre vanadija(V) s elektronskom konfiguracijom d^0 . Vrpca najvećeg intenziteta u vidljivom dijelu spektra koja se nalazi pri 480 nm posljedica je prijenosa naboja s liganda na metal (engl. *ligand-to-metal charge transfer*, LMCT) premošćujućih okso skupina što rezultira intenzivnom crvenom bojom spoja. Intenzitet vrpce LMCT smanjuje se kada je spoj izložen vidljivoj svjetlosti, koja je za potrebe eksperimenta generirana xenon lampom jačine 300 W uz korištenje UV-filtera. Tom prilikom kristali mijenjaju boju iz crvene u tamnosmeđu (prikazano na umetku slike 25 a). Uočeni fotokromizam reverzibilna je transformacija kemijske vrste potaknuta apsorpcijom elektromagnetskog zračenja u jednom ili oba smjera između dvije vrste, koje imaju različite apsorpcijske spektre.¹⁵³ Paralelno sa smanjenjem intenziteta vrpce LMCT, nove apsorpcijske vrpce mogu se uočiti u rasponu valnih duljina od 600 do 1300 nm. Vrpce u ovom rasponu često su povezane s prijelazima $d-d$ u spojevima koji sadrže skupinu oksovanadija(IV).^{163,164} Stoga ovo opažanje sugerira da je vanadij(V) iz početnog kompleksnog

spoja djelomično reduciran u vanadij(IV). Kada se osvijetljeni spoj ostavi u mraku dva dana, djelomično se vraća u početno stanje. Proces oporavka može se uočiti iz promjene boje kristala iz tamnosmeđe u crvenu, ali također i iz spektra UV/Vis gdje se uočava povećanje intenziteta vrpce LMCT pri 480 nm. Proces samooporavka može se ubrzati izlaganjem ozračenog materijala zraku s visokom relativnom vlažnosti, pri čemu dolazi do promjene u početnu crvenu boju.

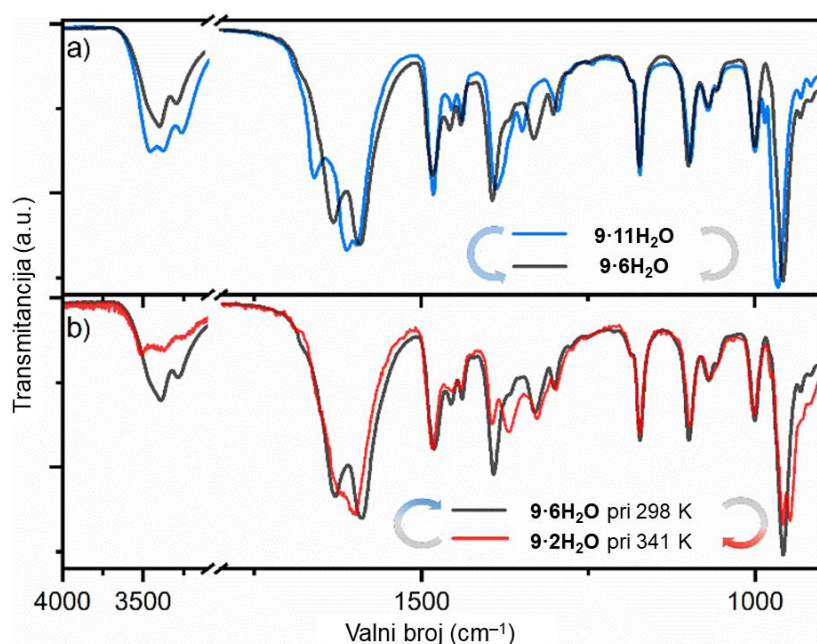


Slika 25. a) UV/Vis-spektri kristala spoja **9·6H₂O** izloženog vidljivoj svjetlosti u različitim vremenskim intervalima i nakon toga stajanja u mraku pri 295 K snimljeni *ex situ*. Umetak na slici prikazuje fotokromizam spoja **9·6H₂O**. b) Pleokroizam kristala **9·11H₂O**.

4.4.1.2. Karakterizacija infracrvenom spektroskopijom

Reverzibilne strukturne pretvorbe u sustavu kompleksnih soli (TEA)₄[V₄O₈(L-tart)₂] $\cdot$ *n*H₂O potaknute promjenama relativne vlažnosti i temperature, osim rendgenskom difrakcijom u praškastom uzorku, praćene su *in situ* spektroskopijom FTIR-ATR (slika 26). Intenziteti vrpce povezanih s vibracijama istezanja veza O–H [ν (OH)] koje pripadaju molekulama kristalne vode smanjuju se strukturnim pretvorbama iz faze **9·11H₂O** u fazu **9·6H₂O**, te dalje iz faze **9·6H₂O** u fazu **9·2H₂O**.¹¹⁷ Osim intenziteta mijenjaju se i položaji ovih vrpce: u fazi **9·11H₂O** prisutne su tri široke vrpce pri 3460, 3380 i 3270 cm⁻¹, u fazi **9·6H₂O** dvije široke vrpce pri 3390 i 3280 cm⁻¹, te u fazi **9·2H₂O** tri vrpce pri 3517, 3368 i 3264 cm⁻¹. Tartaratni ligandi tvore vodikove veze s okolnim molekulama vode, te se intenziteti i položaji vrpce koje pripadaju

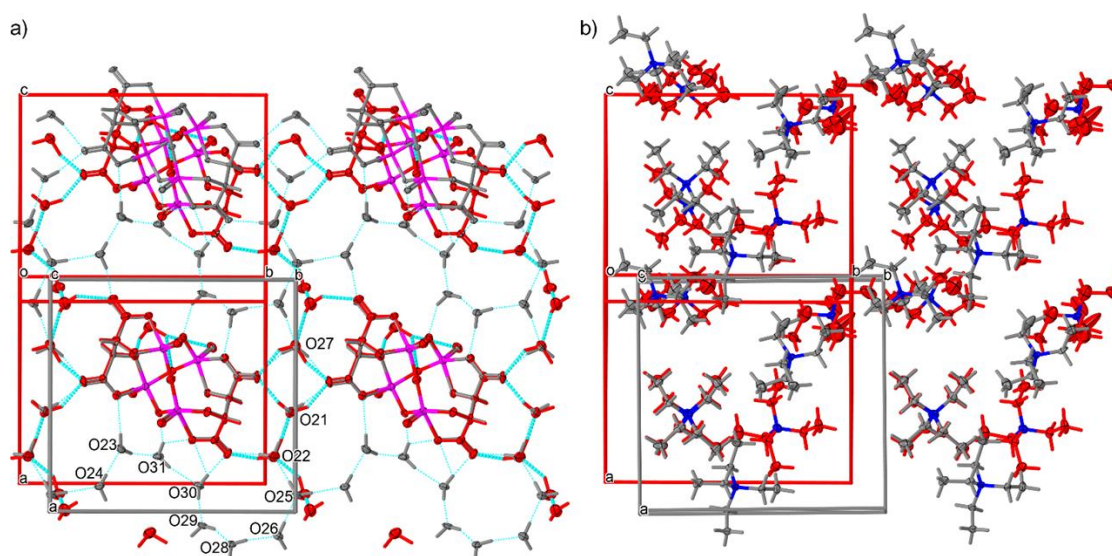
vibracijama veza C–O [$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$] ($1680\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$) i [$\nu_{\text{s}}(\text{CO})$] ($1390\text{--}1330\text{ cm}^{-1}$) također mijenjaju uslijed strukturnih pretvorbi. Na primjer, vrpca jakog intenziteta u spektru faze **9·11H₂O** koja pripada asimetričnoj vibraciji istezanja veze C–O tartratnih liganda, pomiče se sa 1663 cm^{-1} prema nižim valnim brojevima na 1628 i 1623 cm^{-1} u spojevima **9·6H₂O** i **9·2H₂O**. Za razliku od navedenih vrpca, položaji i intenziteti vrpca koje pripadaju simetričnim i asimetričnim vibracijama istezanja skupina –CH₂– i –CH₃ kationa (TEA)⁺ te se pojavljuju pri 2989 , 2956 , 2923 i 2903 cm^{-1} , ne mijenjaju se s promjenom temperature ili relativne vlažnosti. To vrijedi i za druge deformacijske vibracije koje potječu od kationa (TEA)⁺, poput vibracije savijanja skupine –CH₃ ili strižne vibracije skupine –CH₂–, koje se pojavljuju kao vrpce pri 1483 , 1455 i 1439 cm^{-1} .¹⁶⁵ Navedene tvrdnje u skladu su sa strukturnim analizama koje su pokazale da se kationi raspoređuju u odvojenim hidrofobnim slojevima i tvore samo slabe interakcije s anionima. Drugi pokazatelj strukturnih pretvorbi je crveni pomak najsnažnije vrpce u spektrima koja odgovara vibracijama terminalne veze V=O, sa valnog broja 966 na 951 cm^{-1} .¹⁶⁶



Slika 26. *In situ* spektri FTIR-ATR pri različitim vrijednostima relativne vlažnosti i temperature: a) reverzibilna pretvorba faze **9·11H₂O** u fazu **9·6H₂O** potaknuta promjenom relativne vlažnosti pri sobnoj temperaturi; b) reverzibilna pretvorba faze **9·6H₂O** u fazu **9·2H₂O** potaknuta promjenom temperature.

4.4.2. Molekulske i kristalne strukture

Različite solvatne faze kristaliziraju u različitim kristalnim sustavima: faza **9·11H₂O** kristalizira u rompskoj prostornoj grupi $P2_12_12_1$, dok faza **9·6H₂O** kristalizira u polarnoj monoklinskoj prostornoj grupi $P2_1$. Na slici 27, koja prikazuje usporedbu između dvije solvatne faze, jasno se vidi da kationi (TEA)⁺ i anioni [V₄O₈(L-tart)₂]⁴⁻ u oba spoja imaju istu geometriju, s time da kationi (TEA)⁺ u fazi **9·6H₂O** imaju veći stupanj termičkog gibanja, odnosno njihovi temperaturni elipsoidi su veći. Tetranuklearni anion [V₄O₈(L-tart)₂]⁴⁻ sastoji se od jezgre {V₄O₈} s četiri jednostruko vezana atoma kisika koja premošćuju atome vanadija(V) i četiri dvostruko vezana terminalna atoma kisika. Dva potpuno deprotonirana, tetradentatno koordinirana aniona (L-tart)⁴⁻ premošćuju atome vanadija(V) te se na njih kelatno vežu pomoću dva hidroksilna atoma kisika i dva karboksilna atoma kisika. Koordinacijski poliedri oko atoma vanadija(V) imaju oblik iskrivljene kvadratne piramide, a cijeli kompleksni anion ima konformaciju čamca.



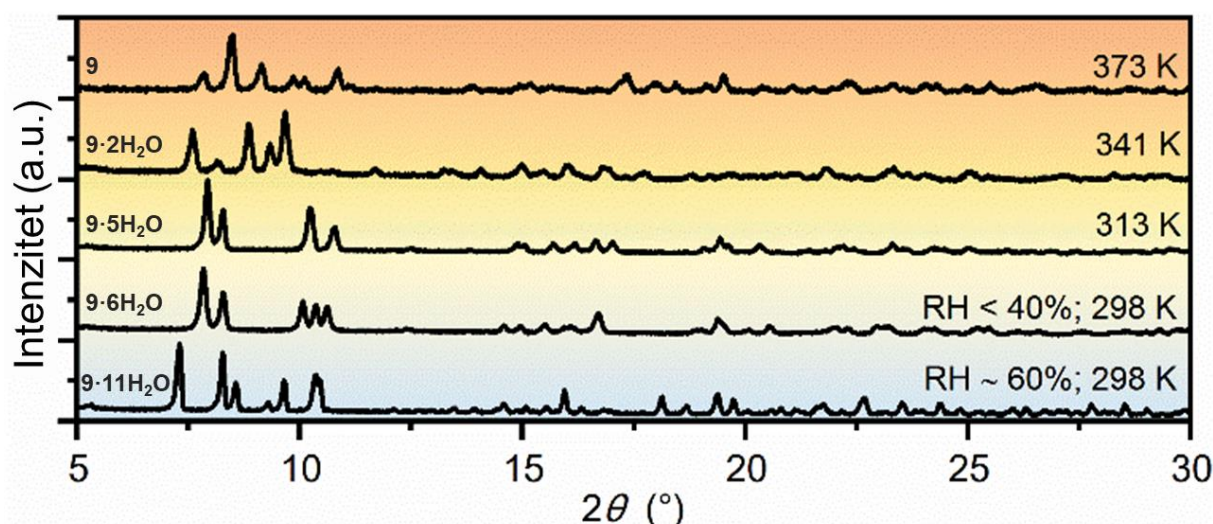
Slika 27. Razlike u kristalnom pakiranju između struktura spojeva **9·11H₂O** (prikazana sivom bojom) i **9·6H₂O** (prikazana crvenom bojom): a) sloja aniona [V₄O₈(L-tart)₂]⁴⁻ i molekula vode povezanih vodikovim vezama (prikazane svjetloplavom bojom); atomi vanadija(V) prikazani su rozom bojom; b) sloja hidrofobnih kationa (TEA)⁺; atomi dušika prikazani su plavom bojom.

Duljine veza između atoma vanadija(V) i atoma kisika u jezgri $\{V_4O_8\}$ kreću se u rasponu od 1,590(3) do 1,601(2) Å za terminalne kisikove atome, te od 1,775(2) do 1,876(2) Å za premošćujuće atome kisika. Jedan oksidni most u jezgri $\{V_4O_8\}$ ravniji je u usporedbi s ostalim, s kutom V–O–V od 170,7(1)°, dok su iznosi ostalih kuteva oksidnih mostova 127,9(1), 113,6(1) i 114,3(1)°. Ostale veze u kompleksnom anionu usporedive su s odgovarajućim vezama u drugim strukturno sličnim anionima $[V_4O_8(L-tart)_2]^{4-}$ u spojevima poput (TMEDA) $_2[V_4O_8(L-tart)_2]$ (TMEDA = tetrametil etilendiamin).^{10,21,167}

Usporedba struktura dviju faza određenih mjerenjem rendgenske difrakcije u jediničnim kristalima pri niskoj temperaturi pokazuje da faza **9·11H₂O** ima za oko 6 % (≈ 380 Å³) veći volumen jedinične ćelije od faze **9·6H₂O**, što je bilo i očekivano budući da faza **9·11H₂O** ima 5 molekula vode više u jediničnoj ćeliji. Molekule vode zajedno s anionima $[V_4O_8(L-tart)_2]^{4-}$ tvore 2D-sloj vodikovih veza (slika 27 a)). Kada je razina RH ispod 60 %, molekule vode koje sadrže atome O23, O24, O28, O30 i O31 otpuštaju se iz strukture faze **9·11H₂O** (slika 27a). Položaji molekula vode koje sadrže atome O21, O22, O25 i O27 u tom se procesu neznatno mijenjaju. Tijekom strukturne pretvorbe, molekula vode koja sadrži atom O29 pomiče se za $\approx 3,2$ Å, na novi položaj, vrlo blizu anionu $[V_4O_8(L-tart)_2]^{4-}$ u strukturi faze **9·6H₂O**. Razlika između vodikovih veza u strukturi je ta što u strukturi faze **9·11H₂O** sve molekule vode sudjeluju u nastanku supramolekulskog 2D-sloja vodikovih veza (12 veza tipa donor-donor-akceptor), tvoreći osmeročlani kooperativni beskonačni lanac O–H $\cdots$ O–H $\cdots$ O–H. U strukturi faze **9·6H₂O** nema kooperativnih lanaca vodikovih veza i većina interakcija je tipa donor-donor-akceptor, osim jedne molekule vode koja tvori diskretnu vezu tipa donor-donor s jednim anionom $[V_4O_8(L-tart)_2]^{4-}$. Obje strukture sadrže dva hidrofobna sloja. U strukturi faze **9·11H₂O** ti slojevi su umjereno uvijeni, dok je u strukturi faze **9·6H₂O** jedan sloj gotovo ravan, a drugi je sloj naboran. U ovoj vrsti strukturnog uređenja, udaljenosti između najbližih kationa (TEA)⁺ kraće su u strukturi faze **9·11H₂O** nego u strukturi faze **9·6H₂O**. Detaljnom usporedbom dvaju struktura vidljivo je da je raspored kationa i aniona vrlo sličan te da čak i molekule vode zauzimaju vrlo bliske položaje u odnosu na kompleksne anione $[V_4O_8(L-tart)_2]^{4-}$.

4.4.3. Strukturne pretvorbe

Sličnosti u kristalnim strukturama faza $9 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ i $9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ izravni su pokazatelj da su one povezane određenom strukturnom pretvorbom u čvrstom stanju. *In situ* mjerenja PXRD (slika 28) pokazala su da je faza $9 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ stabilna samo u uvjetima visoke relativne vlažnosti (od $\approx 60\%$), dok smanjenje relativne vlažnosti dovodi do eliminacije pet molekula voda te posljedično do smanjenja stupnja simetrije iz rompske $P2_12_12_1$ u monoklinsku $P2_1$ fazu $9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Nadalje, zagrijavanje faze $9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dovodi do nastanka triju različitih kristalnih faza pri 313, 341 i 373 K. Prema podacima PXRD-a i analizi profila difrakcijskih maksimuma, te su faze rezultat eliminacije molekula vode iz kristalne strukture.

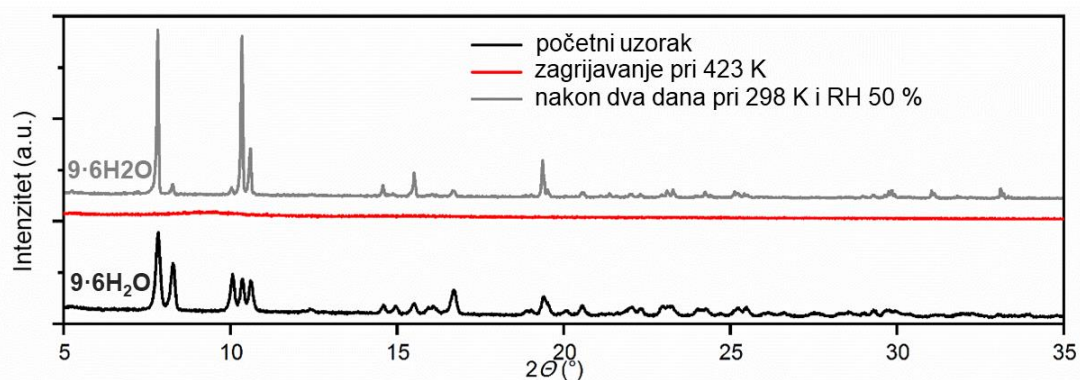


Slika 28. Rendgenogrami strukturnih pretvorbi u sustavu

$9 \cdot 11\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 9 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 9 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 9 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 9$ uslijed promjena relativne vlažnosti ili temperature dobiveni *in situ* mjerenjima PXRD.

U uvjetima visoke relativne vlažnosti, faza $9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pokazuje sklonost „upijanju” molekula vode iz zraka, što dovodi do reverzibilne strukturne pretvorbe u početnu fazu $9 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Blago zagrijavanje faze $9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ od sobne temperature do 314 K dovodi do nove strukturne pretvorbe unutar iste prostorne grupe, potaknute otpuštanjem jedne molekule vode i nastanka faze $9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, što ukazuje na vrlo fleksibilno strukturno preuređenje sastavnih dijelova tartaratnog sustava vanadija(V). U strukturnoj pretvorbi koja se događa zagrijavanjem pri 341 K dolazi do

otpuštanja tri molekule vode te promjene prostorne grupe iz $P2_1$ ($9 \cdot 5H_2O$) u $C2$ ($9 \cdot 2H_2O$). Zagrijavanjem pri 373 K dolazi do potpunog gubitka molekula vode i nastanka bezvodne faze **9**. Daljnjim zagrijavanjem do 423 K spoj postaje tamnosmeđe boje te se prema rezultatima rendgenske difrakcije u prahu vidi nastanak amorfne faze (slika 29). Zanimljivo je da se se izlaganjem zraku pri RH većoj od 40 %, pri sobnoj temperaturi nakon dva dana, amorfna faza može vratiti u kristalnu fazu $9 \cdot 6H_2O$ apsorbcijom molekula vode iz zraka. Saznanja o dinamici strukturnih pretvorbi u ovom kompleksnom sustavu (*L*-tartrato)oksovanadija(V) donekle su u skladu s prethodnim istraživanjima o stabilnosti tartarata.^{21,168} Pronalazak i kontrola eksperimentalnih uvjeta pod kojim ovi materijali pokazuju odgovarajuću stabilnost, ujednačen sastav i posljedično reproducibilna svojstva predstavljaju poprilično izazovan zadatak.

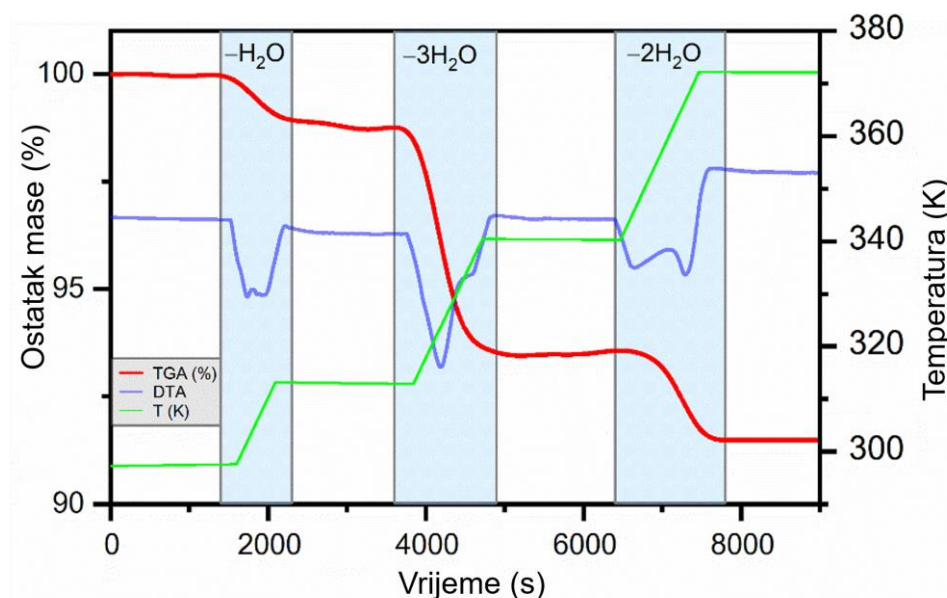


Slika 29. Rendgenogrami strukturnih pretvorbi iz faze $9 \cdot 6H_2O$ u amorfnu fazu zagrijavanjem pri 423 K te obnova kristalne faze $9 \cdot 6H_2O$ izlaganjem amorfne faze vlažnom zraku.

4.4.4. Termička analiza

Rezultati dobiveni rendgenskom strukturnom analizom u dobrom su slaganju s izmjeničnim izotermnim i dinamičkim mjerenjima TG/DTA, koja pokazuju da faza $9 \cdot 6H_2O$ gubi molekule vode u tri uzastopna koraka tijekom zagrijavanja. Zagrijavanjem faze $9 \cdot 6H_2O$ pri 313 K, dolazi do izlaska jedne molekule vode iz kristalne strukture i formiranja faze $9 \cdot 5H_2O$ (gubitak mase za $1H_2O$: $w_t = 1,44$ %; $w_{eksp} = 1,29$ %). Sljedeći korak, koji odgovara eliminaciji tri molekule vode, počinje daljnjim zagrijavanjem i završava pri 341 K, rezultirajući fazom $9 \cdot 2H_2O$ (gubitak mase za $3H_2O$: $w_t = 4,32$ %; $w_{eksp} = 5,15$ %). Daljnjim zagrijavanjem pri 373 K dolazi do nastanka dehidrirane faze **9** (gubitak mase za $2H_2O$: $w_t = 2,87$ %; $w_{eksp} = 2,08$ %) (slika 30).

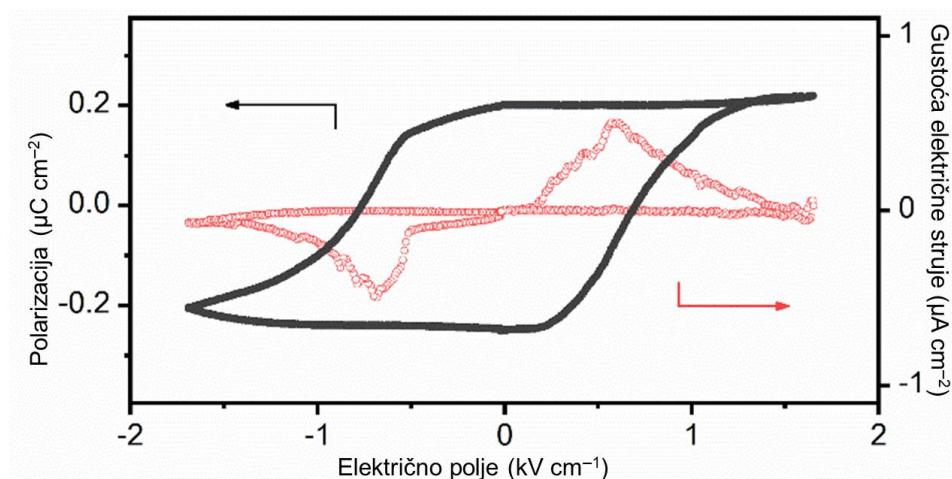
Budući da spoj $9 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ pri RH nižoj od 60 % prelazi u $9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, podaci analize TG/DTA nisu mogli biti prikupljeni.



Slika 30. TG/DTA-krivulje za fazu $9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mjerene u izotermnim (298 K, 313 K, 341K, 373K) i dinamičkim uvjetima (2 K min^{-1}) u atmosferi sintetskog zraka.

4.4.5. Feroelektrična svojstva

Kompleksna sol $(\text{TEA})_4[\text{V}_4\text{O}_8(\text{L-tart})_2]$ pri sobnoj temperaturi ima heksahidratnu fazu $9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, koja pripada polarnoj prostornoj grupi $P2_1$, što ukazuje na potencijalna feroelektrična svojstva. Mjerenja ovisnosti polarizacije o električnom polju ($P-E$) pri sobnoj temperaturi (295 K) te $\text{RH} < 5 \%$ u niskofrekventnom električnom polju (0,1–0,3 Hz) potvrdila su feroelektričnu polarizaciju faze $9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Tipična petlja histereze koja opisuje polarizaciju kao funkciju električnog polja ($P-E$) prikazana je na slici 31 zajedno s maksimumima gustoće električne struje u ovisnosti o električnom polju ($J-E$), što potvrđuje makroskopski feroelektrični odziv zbog intrinzične spontane polarizacije. Vrijednost zasićenja spontane polarizacije (P_s) u navedenim uvjetima iznosi oko $0,20 \mu\text{C cm}^{-2}$ uz nisko koercivno električno polje (E_c) od $0,7 \text{ kV cm}^{-1}$.



Slika 31. Petlja histereze P – E feroelektrične polarizacije pri 295 K i RH < 5 % za fazu **9•6H₂O** te odgovarajući odziv električne struje pri frekvenciji 0,1 Hz.

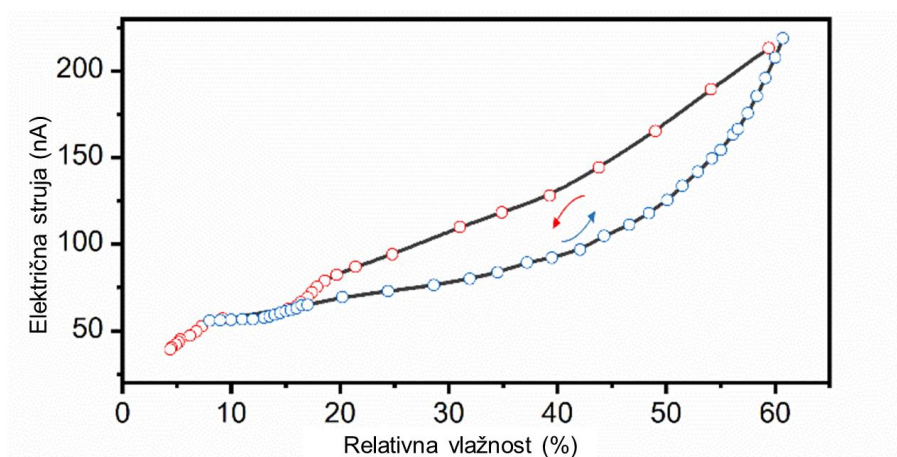
Ovi rezultati vrlo su slični onima dobivenim za jedinične kristale kalijeva natrijeva *L*-tartarata tetrahidrata ($P_s = 0,25 \mu\text{C cm}^{-2}$; $E_c = 0,28 \text{ kV cm}^{-1}$) pri 276 K i frekvenciji od 50 Hz.¹⁶⁹ Spontana polarizacija prešanih praškastih uzoraka kalijeva natrijeva *L*-tartarata tetrahidrata za red veličine je manja, a koercivno električno polje malo je veće u usporedbi s iznosima dobivenim za uzorke jediničnih kristala.¹⁷⁰ S obzirom da su feroelektrična mjerenja faze **9•6H₂O** provedena na prešanim praškastim uzorcima, može se zaključiti da su ukupna feroelektrična svojstva ovog spoja znatno bolja u usporedbi s mjerenjima provedenim na prešanim praškastim uzorcima kalijeva natrijeva *L*-tartarata tetrahidrata. Oba spoja su tartarati povezani vodikovim vezama s jednom osi spontane polarizacije, pa se među njima može uspostaviti određena korelacija.

Porijeklo feroelektričnosti kalijeva natrijeva *L*-tartarata tetrahidrata dugo je bilo predmet eksperimentalne i teorijske rasprave,^{171–173} a nedavno je predloženo da prijelaz iz feroelektrične u paraelektričnu fazu, tj. iz monoklinske $P2_1$ u rompsku prostornu grupu $P2_12_12_1$ zapravo kombinacija prijelaza iz neuređene u uređenu strukturu s vodikovim vezama i promjene rešetke izazvane pomicanjem iona. Prijelaz iz feroelektrične u paraelektričnu fazu **9•6H₂O** nije opažen zbog termičke nestabilnosti spoja. Umjesto prelaska u nepolarnu paraelektričnu fazu, porastom temperature faza **9•6H₂O** gubi molekule kristalne vode i prolazi kroz strukturnu pretvorbu u fazu **9•5H₂O** pri 313 K, koja potom prelazi u fazu **9•2H₂O** pri 341 K, te dalje u bezvodni

kompleksni spoj **9** pri 373 K. Sve navedene faze kristaliziraju u polarnim prostornim grupama $P2_1$, $C2$, i $P2$.

4.4.6. Senzorska svojstva

Uočene strukturne pretvorbe u sustavu kompleksnih soli $(TEA)_4[V_4O_8(L-tart)_2] \cdot nH_2O$ koje uključuju procese dehidracije/rehidracije imaju značajan utjecaj na električna svojstva materijala. Reverzibilna pretvorba iz faze **9·11H₂O** u fazu **9·6H₂O** ovisi o uvjetima RH te pokazuje značajnu promjenu odziva električne struje s promjenom RH u rasponu od 5 % do 60 %. Senzorska mjerenja provedena su kronoamperometrijski na pastili debljine 0,22 mm pričvršćenoj srebrnom pastom za srebrne žice. Pastila je stavljena u komoru gdje se propuštanjem struje suhog te vodom zasićenog sintetskog zraka naizmjenično pri sobnoj temperaturi (293–298 K) mjenjala relativna vlažnost. Odziv električne struje na promjene relativne vlažnosti prikazan je na slici 32, te se može vidjeti da je odziv električne struje manji od 40 nA pri niskoj RH (ispod 10 %). Povećanje relativne vlažnosti rezultira porastom odziva električne struje za red veličine, do maksimalne vrijednosti od 0,22 μA pri RH od 60 %. Uočeni odzivi električne struje inducirani vlažnošću povezani su s nastankom faze **9·6H₂O** u suhim uvjetima te faze **9·11H₂O** pri RH od ≈ 60 %. Nastanak ovih faza potvrđen je *in situ* mjerenjima PXRD i FTIR-ATR (slike 26 i 28).

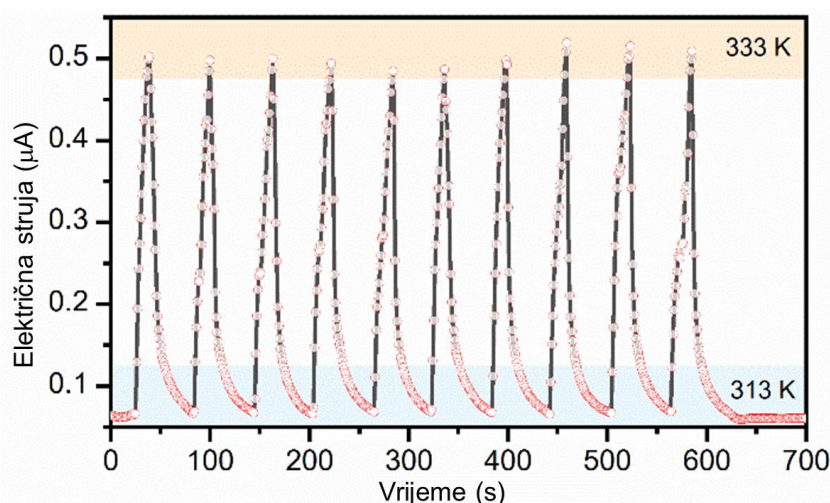


Slika 32. Ovisnost električne struje mjerene pri 295 K i 1 V o povećanju ili smanjenju relativne vlažnosti, kao posljedica reverzibilnih strukturnih pretvorbi iz **9·11H₂O** u **9·6H₂O**.

Izlaganje faze **9·6H₂O** zraku visoke relativne vlažnosti pri sobnoj temperaturi uzrokuje ulazak dodatnih pet molekula vode u jediničnu ćeliju, što dovodi do strukturne pretvorbe u čvrstom stanju iz polarne $P2_1$ u nepolarnu $P2_12_12_1$ fazu **9·11H₂O**. Veći odziv električne struje nepolarne faze **9·11H₂O** posljedica je kooperativnih i beskonačnih lanaca vodikovih veza u strukturi, koji pospešuju protonsku vodljivost materijala. Mala histereza u odzivu električne struje koja postoji između procesa propuštanja zraka pri niskoj i visokoj relativnoj vlažnosti usko je povezana s dinamikom strukturnih pretvorbi u čvrstom stanju. Reproductivnost ciklusa propuštanja zraka pri niskoj i visokoj relativnoj vlažnosti vrlo je dobra, te se više ciklusa može provesti na jednoj pastili. Međutim, pastila nije stabilna za mjerenja iznad RH 70 % zbog higroskopnosti. Uočena higroskopnost pri visokim iznosima relativne vlažnosti može se koristiti kao proces samoregeneracije, jer se materijal otapa pri visokoj RH te se rekristalizira kada RH padne ispod 50 % (vidi sliku 29).

4.4.7. Termistorska svojstva

Pentahidratna faza kompleksne soli (TEA)₄[V₄O₈(L-tart)₂], **9·5H₂O**, nastaje zagrijavanjem pri 313 K. Ovisnost električne otpornosti ove faze o temperaturi nije linearna, a tijekom brzih ciklusa zagrijavanja ($t = 20$ s) pri 333 K i hlađenja ($t = 40$ s) pri 313 K, ova faza pokazuje značajnu promjenu u električnoj otpornosti, kako je prikazano na slici 33. Eksperiment je proveden uz stalni protok suhog zraka kako bi se RH održala ispod 20 % tijekom mjerenja te kako bi se omogućilo učinkovitije hlađenje. Uzorak u obliku pastile debljine 0,22 mm pričvršćen je srebrnom pastom za srebrne žice te je zagrijavan pištoljem na vrući zrak. Utvrđeno je da se odziv električne struje naglo povećava zagrijavanjem te smanjuje hlađenjem. Maksimalni iznos električne struje povećava se od 0,062 μ A pri 313 K do 0,502 μ A pri 333 K, što sugerira da faza **9·5H₂O** ima negativan temperaturni koeficijent.



Slika 33. Odstiv električne struje faze **9·5H₂O** pri naponu od 10 V s brzim promjenama temperature između 313 K i 333 K.

Kako bi se procijenila osjetljivost termičkog odziva, vrijednost temperaturnog koeficijenta otpornosti, tj. mjere promjene električne otpornosti materijala u ovisnosti o promjeni temperature, izračunata je pomoću formule¹⁷⁴:

$$\text{TCR} = [(R - R_0)/R_0]/\Delta T, \quad (10)$$

gdje je R trenutna električna otpornost na izmjerenoj temperaturi, a R_0 početna otpornost. Izmjerena vrijednost koeficijenta TCR iznosi $-4,38 \text{ \% K}^{-1}$ što je usporedivo s vrijednostima izmjerenim na tankim filmovima Cs_2SnI_6 ($\text{TCR} = -4,95 \text{ \% K}^{-1}$),⁸⁹ i kristalnim feroelektričnim nanočesticama $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($\text{TCR} = -5,76 \text{ \% K}^{-1}$),⁸⁸ čije su performanse usporedive s komercijalnim termistorima s negativnim temperaturnim koeficijentom električne otpornosti priređenim na čvrstim supstratima. Faza **9·5H₂O** također je pokazala visok toplinski indeks koji iznosi 4856 K i temperaturni raspon osjetljivosti od 20 K. Metaloorganska mreža $[\text{Pb}_7\text{I}_{14}(\text{bcbp})_2]_n$ ima sličnu vrijednost toplinskog indeksa (4671 K), ali niži temperaturni koeficijent električne otpornosti ($0,72 \text{ \% K}^{-1}$) i širi raspon osjetljivosti na temperaturu (180 K).⁹⁰ Ponovljivost mjerenja ovisnosti električne otpornosti o temperaturi i stabilnost faze **9·5H₂O** kroz višestruke cikluse pokazali su se vrlo dobrim, a ukupne performanse bolje su u odnosu na druge metaloorganske termistorske sustave. Razlog opaženim termistorskim svojstvima faze **9·5H₂O** mogla bi biti termička aktivacija nositelja naboja, kationa (TEA)⁺ te glomaznih aniona $[\text{V}_4\text{O}_8(\text{L-tart})_2]^{4-}$ u fleksibilnom molekulskom materijalu. Tartaratni ligandi koji koordiniraju, kelatiraju i povezuju ione vanadija(V) iz anorganske jezgre $\{\text{V}_4\text{O}_8\}$

odgovorni su za većinu nekovalentnih međumolekulskih interakcija koje upravljaju kristalnom strukturom spoja. Fleksibilnost kristalne strukture omogućena tartaratnim ligandima, jedan je od razloga za izvrsna termoelektrična svojstva ovog materijala. Osim toga, niska energijska barijera za reverzibilne procese dehidratacije/rehidratacije izravna je posljedica fleksibilnosti kristalne strukture. Takvi “mekani” materijali, čija se svojstva mogu fino podesiti vanjskim okidačima i okruženjima, u posljednje vrijeme privlače sve više pažnje zbog potencijalne upotrebe u uređajima kao što su senzori.^{4,74}

§ 5. ZAKLJUČAK

Rezultati istraživanja predstavljeni u ovoj disertaciji obuhvaćaju dizajn, pripravu i opsežnu karakterizaciju metaloorganskih spojeva temeljenih na kompleksnim anionima bis(oksalato)kroma(III), (*L*-tartarato)kroma(III), (*L*-tartarato)vanadija(IV) i (*L*-tartarato)vanadija(V). Pripravljeno je i izolirano devet sustava kompleksnih soli koji podliježu strukturnim pretvorbama u čvrstom stanju, tvoreći tako nove kemijske vrste, bilo u obliku solvata ili desolvatiranih spojeva. U ovim istraživanjima izolirano je ukupno 20 različitih spojeva:

- Četiri spoja s anionima bis(oksalato)kroma(III) i kationima 1,4-diazabiklo[2.2.2]oktana pod oznakama **1·12H₂O**, **1, 2·9H₂O** i **2**;
- Tri spoja s anionima bis(oksalato)kroma(III) i kationima 1-metil-4-aza-1-azoniabiklo[2.2.2]oktana pod oznakama **3·MeOH**, **3·5H₂O** i **3**;
- Dva spoja s anionima bis(oksalato)kroma(III) i kationima 1-azabiklo[2.2.2]oktana pod oznakama **4·H₂O** i **4**;
- Dva spoja s anionima bis(oksalato)kroma(III) i kationima 3-hidroksi-1-azabiklo[2.2.2]oktan-3-karboksilne kiseline te 1-azabiklo[2.2.2]oktan-3,3-diola pod oznakama **5·2H₂O** i **6·2H₂O**;
- Dva spoja s anionima (*L*-tartarato)kroma(III) i kationima natrija pod oznakom **7·9H₂O** i **7**;
- Dva spoja s anionima (*L*-tartarato)vanadija(IV) i amonijevim kationima pod oznakom **8·2H₂O** i **8**;
- Pet spojeva s anionima (*L*-tartarato)vanadija(V) i tetraetilamonijevim kationima pod oznakom **9·11H₂O**, **9·6H₂O**, **9·5H₂O**, **9·2H₂O** i **9**.

U identifikaciji priređenih metaloorganskih spojeva korištene su infracrvena i UV/Vis-spektroskopija, TG/DTA-analiza, DSC-analiza kao i rendgenska strukturna analiza u

jediničnim kristalima i praškastim uzorcima. Infracrvena spektroskopija pokazala se kao izvrsna preliminarna metoda identifikacije produkata. Budući da su položaji vrpce nesimetričnog i simetričnog istezanja C–O veza u oksalatnim i *L*-tartaratnim skupinama dobro poznati, tijekom strukturnih transformacija bilo je moguće uočiti pomake položaja tih vrpce jer karboksilne skupine direktno sudjeluju u vodikovim vezama s molekulama otapala što utječe na frekvenciju pri kojoj određene veze ili skupine vibriraju.

Stabilnost priređenih spojeva uglavnom ovisi o uvjetima temperature i relativne vlažnosti u kojima se nalaze, pa su tako strukturna i spektroskopska mjerenja pokazala da sustavi **1–3** koji su izgrađeni od derivata kationa DABCO i aniona bis(oksalato)kroma(III) prolaze kroz reverzibilne strukturne pretvorbe iz jediničnog kristala u jedinični kristal. Te su transformacije povezane s procesima desolvatacije/resolvatacije koji su potaknuti promjenama relativne vlažnosti okolne atmosfere, dok spoj **3** reverzibilno prelazi u spoj **3·MeOH** kada je izložen parama metanola. Nadalje, pripremljen je homokiralni građevni blok koji se temelji na ionima kroma(III) povezanim *L*-tartaratnim ligandima, $[\text{Cr}_2(\text{bpy})_2(\text{L-tart})_2\text{H}]^-$, te se potencijalno može koristiti za dizajn polarnih kristalnih struktura od interesa za primjene u feroelektricima. Anion ima konformaciju čamca u kojoj je kratka udaljenost između dviju deprotoniranih hidroksilnih skupina stabilizirana prisutnošću vodikovog atoma u rezonantno potpomognutoj intramolekularnoj vodikovoj vezi. Korištenjem ovog homokiralnog aniona uistinu nastaje polarna kristalna struktura, spoj **7·9H₂O** koji kristalizira u obliku natrijeve soli u monoklinskoj prostornoj grupi *P2* s velikim brojem molekula kristalnih voda, što je uobičajeno za tartaratne kompleksne spojeve. Literaturno poznati tartaratni spoj vanadija(IV) pripremljen je u obliku dihidrata amonijeve soli, **8·2H₂O**, koja također prolazi kroz reverzibilnu strukturnu pretvorbu iz jediničnog kristala u jedinični kristal tijekom procesa dehidratacije/rehidratacije izazvanih promjenama relativne vlažnosti i temperature, pri čemu nastaje spoj **8**. Oba spoja kristaliziraju u tetragonskoj prostornoj grupi *P4₁2₁2*, no prilikom strukturne pretvorbe u bezvodnu fazu **8** dolazi do skraćivanja kristalografske osi *c* za 3,3 Å. Jednostavna otopinska sinteza undekahidratne faze **9·11H₂O** spoja $(\text{TEA})_4[\text{V}_4\text{O}_8(\text{L-tart})_2]$, koji se sastoji od tetraetilamonijevih kationa i kompleksnih aniona sačinjenih od anorganske jezgre {V₄O₈} s kelatno vezanim ligandima potpuno deprotonirane *L*-vinske kiseline, daje ciljani spoj s gotovo stehiometrijskim reakcijskim iskorištenjem u obliku jediničnih kristala. Proučavani metaloorganski spoj vanadija(V) prolazi kroz višestruke strukturne pretvorbe u čvrstom stanju potaknute promjenama relativne vlažnosti i temperature u vrlo uskim temperaturnim

rasponima, što dovodi do stvaranja različitih hidratnih faza, heksahidratne, pentahidratne, dihidratne, ali i bezvodne faze. Međusobne strukturne pretvorbe u ovim metaloorganskim sustavima proučavane su *in situ* pomoću rendgenske difrakcije u prahu i infracrvene spektroskopije, čime je dobiven uvid u njihovu brzu dinamiku, reverzibilnost i ponovljivost.

Osim detaljne strukturne karakterizacije, provedena je i električna karakterizacija priređenih metaloorganskih sustava, pružajući uvid u zanimljive karakteristike poput protonske vodljivosti, feroelektričnosti kao i senzorskih i termistorskih svojstava. Uklanjanje molekula kristalne vode iz hidratiziranih vrsta **1·12H₂O**, **2·9H₂O** i **3·5H₂O** u atmosferi sa sniženom relativnom vlažnosti (RH < 30 %) dovodi do značajnog smanjenja u električnoj provodnosti bezvodnih vrsta **1**, **2** i **3**. Procesi desolvatacije/resolvatacije te s njima povezane promjene u odzivu električne struje kao odgovor na strukturne pretvorbe u ovim sustavima, mogu biti od velikog značaja za razvoj naprednih tehnologija za detekciju plinova (npr. analiza daha ili praćenje kvalitete zraka). Fazni prijelaz u spoju **4·H₂O**, koji se događa pri 378 K, također utječe na električna svojstva tog materijala. Izvrsna termistorska svojstva spoja **4·H₂O** mogu se pripisati dinamičkom kretanju kationa [H-(O)ABCO]⁺ s porastom temperature. Molekule kristalne vode poboljšavaju provodnost protona u spoju s anionima (*L*-tartrato)kroma(III), **7·9H₂O**, ali također ograničavaju stabilnost sintetiziranog spoja na uvjete visoke relativne vlažnosti. U uvjetima niske relativne vlažnosti, struktura hidratne faze mijenja se uslijed izlaska molekula vode iz jedinične ćelije, što rezultira gubitkom puteva prijenosa protona, uzrokujući pad provodnosti protona za četiri reda veličine. Činjenica da se struktura početne faze s velikim brojem molekula vode može obnoviti kada je izložena uvjetima visoke relativne vlažnosti pri sobnoj temperaturi i tlaku, jasno ukazuje kako je vode iz zraka važan parametar za strukturne pretvorbe metaloorganskih spojeva u čvrstom stanju. Kompleksni anion [Cr₂(bpy)₂(*L*-tart)₂H]⁻ stabilan je u različitim uvjetima te nije pod utjecajem strukturnih pretvorbi uzrokovanih promjenom sadržaja molekula kristalne vode. Značajne promjene u električnim svojstvima prilikom strukturnih pretvorbi potaknutih vanjskim utjecajima poput povećanja i smanjenja relativne vlažnosti mogu se iskoristiti za razvoj novih senzorskih uređaja. Strukturne pretvorbe kompleksne soli aniona (*L*-tartrato)vanadija(IV), **8·2H₂O**, koja iz hidratne faze prelazi u bezvodnu fazu i obrnuto praćene su *in situ* i *ex situ* rendgenskom difrakcijom u prahu i infracrvenom spektroskopijom, pružajući uvid u strukturne značajke odgovorne za električna svojstva poput protonske vodljivosti. U ovoj kompleksnoj soli, kristalno pakiranje sastavnih jedinki odgovorno je za opažena svojstva prijenosa protona. 1D-lanci vodikovih veza između

amonijevih kationa i molekula kristalne vode gube se u bezvodnoj fazi, što se odražava na smanjenje iznosa u provodnosti protona za tri reda veličine, sa $1,88 \cdot 10^{-5}$ na $1,14 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$. Prijenos protona nije samo pod utjecajem promjena u kristalnoj strukturi, već i prisutnosti čvrsto vezanih molekula vode na granicama kristalnih zrna. U uvjetima visoke relativne vlažnosti (RH od $\approx 75\%$), stvaranje adsorbiranih slojeva molekula vode nalik tekućini dovodi do povećanja provodnosti protona za jedan red veličine, dostižući vrijednost od $1,01 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. Nadalje, prisutnost čvrsto vezanih slojeva molekula vode, osim poboljšanja provodnosti protona, potiče i olakšava proces strukturne pretvorbe. Nastanak slojeva molekula vode nalik tekućini ima ključnu ulogu u prijelazu između bezvodne i hidratne faze. Dobiveni rezultati pokazuju da se provodnost protona u metaloorganskom kompleksnom sustavu može pripisati dvama glavnim izvorima: protonima prisutnim unutar kristalne strukture i slojevima molekula vode prisutnim na površini te na granicama kristalnih zrna, što pruža mogućnost kontrole puteva prijenosa protona promjenom uvjeta kao što su temperatura i relativna vlažnost. Različite hidratne faze tartaratnih spojeva vanadija(V) također imaju različita električna svojstva. Undekahidratna faza **9·11H₂O** kristalizira u nepolarnoj rompskoj prostornoj grupi, $P2_12_12_1$, koja sadrži kooperativni beskonačni lanac vodikovim vezama povezanih molekula vode, te je stabilna samo u uvjetima visoke relativne vlažnosti (RH od $\approx 60\%$), a smanjenje relativne vlažnosti dovodi do gubitka pet molekula kristalne vode i nastanka polarne monoklinske heksahidratne faze. Heksahidratna faza **9·6H₂O** pri sobnoj temperaturi pokazuje iznose ferolektrične polarizacije od oko $0,20 \text{ } \mu\text{C cm}^{-2}$ uz nisko koercivno električno polje od $0,7 \text{ kV cm}^{-1}$, što je usporedivo s vrijednostima dobivenim za prvi otkriveni ferolektrični spoj, kalijev natrijev *L*-tartarat dihidrat. Osim ferolektričnih svojstava, heksahidratna faza pokazuje i fotoosjetljivost, pri čemu pod vidljivom svjetlosti dolazi do djelomične redukcije iona vanadija(V) u iona vanadija(IV). Blagim zagrijavanjem heksahidratne faze pri 313 K dolazi do nastanka pentahidratne faze **9·5H₂O**, koja ima visok toplinski indeks i veliku vrijednost temperaturnog koeficijenta električne otpornosti, usporedivu s vrijednostima komercijalnih termistora s negativnim temperaturnim koeficijentom električne otpornosti. Daljnje zagrijavanje pri 341 i 373 K dovodi do uzastopnog uklanjanja molekula kristalne vode i formiranja dihidratne faze **9·2H₂O**, a naposljetku i bezvodne faze **9**. Zagrijavanjem pri 423 K dolazi do nastanka amorfne faze koja se izlaganjem zraku s visokom relativnom vlažnosti može vratiti u heksahidratnu fazu.

Istraživanjem metaloorganskih sustava s kompleksnim oksalatnim i tartaratnim anionima kroma(III) te vanadija(IV) i vanadija(V) utvrđeno je da se zbog velikog utjecaja nekovalentnih interakcija u kristalnom slaganju električna svojstva takvih sustava mogu fino podesiti promjenom vanjskih uvjeta ili primjenom određenih stimulansa, što može biti od interesa za razvoj boljih performansi uređaja i razvoj novih tehnologija, u područjima od optike do elektronike. Opsežno istraživanje ovih kompleksnih soli priređenih jednostavnim postupcima (mehanokemijskom i/ili otopinskom sintezom pri relativno niskim temperaturama), dovelo je do novih saznanja o korelaciji kristalne strukture te procesa na površini kristala s optičkim (pleokroizam i fotokromizam) i električnim svojstvima. S obzirom na prikazane karakteristike proučavanih sustava, možemo reći kako oni predstavljaju obećavajuće materijale za primjenu kao protonski vodiči u čvrstom stanju, molekulski feroelektrici te senzori za detekciju vlažnosti, alkohola i temperature.

§ 6. DODATAK

Tablica D1. Kristalografski podatci za spoj **1·12H₂O** dobiveni rendgenskom difrakcijom u jediničnom kristalu.

spoj	1·12H ₂ O
temperatura snimanja/K	140
boja kristala, oblik	narančasta/crveno ljubičasta, štapićast
molekulska formula	C ₃₄ H ₅₄ Cr ₂ N ₆ O ₂₈
relativna molekulska masa, M_r /g mol ⁻¹	1098,80
kristalni sustav	triklinski
prostorna grupa	$P\bar{1}$
parametri jedinične ćelije	
$a/\text{\AA}$	12,2426(5)
$b/\text{\AA}$	13,2490(6)
$c/\text{\AA}$	15,9614(7)
$\alpha/^\circ$	99,315(5)
$\beta/^\circ$	100,091(5)
$\gamma/^\circ$	107,873(4)
volumen jedinične ćelije, $V/\text{\AA}^3$	2360,80(19)
broj asimetričnih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	2
izračunata gustoća, $\rho_{\text{calcd}}/\text{g cm}^{-3}$	1,546
linearni apsorpcijski koeficijent, μ/mm^{-1}	4,680
područje snimanja, $\theta/^\circ$	3,60–80,61
ukupni broj prikupljenih difrakcijskih maksimuma	38971
broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma	10043
broj opaženih difrakcijskih maksimuma	9364
broj parametara, broj fiksiranih parametara	710, 36
faktor nepouzdanosti, R_{int}	0,0431
težinski faktor nepouzdanosti, R , wR [za sve podatke]	0,0537, 0,1366
faktor slaganja	1,049
maksimalna rezidualna gustoća $\Delta\rho_{\text{max}}/\text{e \AA}^{-3}$	0,676,
minimalna rezidualna gustoća $\Delta\rho_{\text{min}}/\text{e \AA}^{-3}$	–0,712

Tablica D2. Kristalografski podatci za spoj **1** i **3·5H₂O** dobiveni difrakcijom rendgenskog zračenja u prahu.

spoj	1	3·5H ₂ O
temperatura snimanja/K	293	293
boja, oblik	crveno, štapićast	crveno, štapićast
molekulska formula	C ₃₄ H ₃₀ Cr ₂ N ₆ O ₁₆	C ₂₁ H ₃₃ CrN ₄ O ₁₃
relativna molekulska masa, M_r/g mol ⁻¹	882,64	601,50
kristalni sustav	monoklinski	monoklinski
prostorna grupa	$P2_1/c$	$P2_1/a$
parametri jedinične ćelije		
$a/\text{\AA}$	16,1963(12)	19,4728(7)
$b/\text{\AA}$	16,75325(96)	12,6551(4)
$c/\text{\AA}$	13,8097(10)	10,8221(4)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	103,5740(46)	94,1606(3)
$\gamma/^\circ$	90	90
volumen jedinične ćelije, $V/\text{\AA}^3$	3642,45(44)	2659,89(17)
broj asimetričnih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	4	4
izračunata gustoća, $\rho_{\text{calcd}}/g\text{ cm}^{-3}$	1,610	1,502
korak snimanja, $^\circ$	0,013	0,013
područje snimanja, $2\theta/^\circ$	5–70	6,4–50
faktor nepouzdanosti, R_p	0,0311	0,0401
R_{wp}	0,0402	0,048
R_{exp}	0,0230	0,016
broj parametara	67	70

Tablica D3. Kristalografski podatci za spoj **2·9H₂O** dobiveni rendgenskom difrakcijom u jediničnom kristalu.

spoj	2·9H₂O
temperatura snimanja/K	293
boja kristala, oblik	narančasto i ljubičasto/crveno, prizma
molekulska formula	C ₃₈ H ₄₈ Cr ₂ N ₆ O ₂₅
relativna molekulska masa, $M_r/\text{g mol}^{-1}$	1092,81
kristalni sustav	triklinski
prostorna grupa	$P\bar{1}$
parametri jedinične ćelije	
$a/\text{\AA}$	10,4903(2)
$b/\text{\AA}$	13,9080(2)
$c/\text{\AA}$	17,7129(4)
α°	97,152(2)
β°	100,620(2)
γ°	92,735(2)
volumen jedinične ćelije, $V/\text{\AA}^3$	2513,64(8)
broj asimetričnih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	2
izračunata gustoća, $\rho_{\text{calcd}}/\text{g cm}^{-3}$	1,432
linearni apsorpcijski koeficijent, μ/mm^{-1}	4,351
područje snimanja, $\theta/^\circ$	3,21–76,47
ukupni broj prikupljenih difrakcijskih maksimuma	26104
broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma	10392
broj opaženih difrakcijskih maksimuma	9692
broj parametara, broj fiksiranih parametara	721, 2
faktor nepouzdanosti, R_{int}	0,0272
težinski faktor nepouzdanosti, R, wR [za sve podatke]	0,0601, 0,1786
faktor slaganja	1,042
maksimalna rezidualna gustoća $\Delta\rho_{\text{max}}/\text{e \AA}^{-3}$	1,062
minimalna rezidualna gustoća $\Delta\rho_{\text{min}}/\text{e \AA}^{-3}$	–0,410

Tablica D4. Kristalografski podatci za spojeve **3·MeOH** i **3** dobiveni rendgenskom difrakcijom u jediničnom kristalu.

spoj	3·MeOH	3
temperatura snimanja/K	223	298
boja kristala, oblik	narančasto i ljubičasto/crveno, prizma	ncrveno, prizma
molekulska formula	C ₂₂ H ₂₇ Cr ₁ N ₄ O ₉	C ₂₁ H ₂₃ Cr ₁ N ₄ O ₈
relativna molekulska masa, $M_r/\text{g mol}^{-1}$	543,47	511,43
kristalni sustav	monoklinski	triklinski
prostorna grupa	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
parametri jedinične ćelije		
$a/\text{\AA}$	15,8377(2)	9,5955(4)
$b/\text{\AA}$	14,9630(2)	9,7701(5)
$c/\text{\AA}$	9,9377(1)	12,4681(7)
$\alpha/^\circ$	90	91,438(4)
$\beta/^\circ$	93,667(1)	100,633(4)
$\gamma/^\circ$	90	107,230(4)
volumen jedinične ćelije, $V/\text{\AA}^3$	2350,21(5)	1093,28(10)
broj asimetričnih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	4	2
izračunata gustoća, $\rho_{\text{calcd}}/\text{g cm}^{-3}$	1,536	1,554
linearni apsorpcijski koeficijent, μ/mm^{-1}	4,548	4,816
područje snimanja, $\theta/^\circ$	5,35–77,16	3,62–74,86
ukupni broj prikupljenih difrakcijskih maksimuma	15683	7468
broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma	4799	4281
broj opaženih difrakcijskih maksimuma	4570	3673
broj parametara, broj fiksiranih parametara	355, 4	307, 0
faktor nepouzdanosti, R_{int}	0,0312	0,0597
težinski faktor nepouzdanosti, R, wR [za sve podatke]	0,0347, 0,0946	0,0717, 0,1764
faktor slaganja	1,085	0,991
maksimalna rezidualna gustoća $\Delta\rho_{\text{max}}/\text{e \AA}^{-3}$	0,295	0,661
minimalna rezidualna gustoća $\Delta\rho_{\text{min}}/\text{e \AA}^{-3}$	–0,577	–0,636

Tablica D5. Kristalografski podatci za spojeve **4·H₂O** i **4** dobiveni rendgenskom difrakcijom u jediničnom kristalu.

spoj	4·H₂O	4
temperatura snimanja/K	298	400
boja kristala, oblik	crveno, prizma	crveno, prizma
molekulska formula	C ₂₁ H ₂₂ CrN ₃ O ₁₀	C ₂₁ H ₂₀ CrN ₃ O ₉
relativna molekulska masa, $M_r/\text{g mol}^{-1}$	528,41	510,40
kristalni sustav	monoklinski	monoklinski
prostorna grupa	$P2_1/c$	$P2_1/c$
parametri jedinične ćelije		
$a/\text{\AA}$	15,4312(4)	15,875(2)
$b/\text{\AA}$	11,8305(3)	10,325(2)
$c/\text{\AA}$	13,3558(4)	14,072(2)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	110,515(3)	112,22(2)
$\gamma/^\circ$	90	90
volumen jedinične ćelije, $V/\text{\AA}^3$	2283,59(12)	2135,3(6)
broj asimetričnih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	4	4
izračunata gustoća, $\rho_{\text{calcd}}/\text{g cm}^{-3}$	1,537	1,588
linearni apsorpcijski koeficijent, μ/mm^{-1}	4,688	4,956
područje snimanja, $\theta/^\circ$	3,05–75,87	5,23–78,66
ukupni broj prikupljenih difrakcijskih maksimuma	12391	9496
broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma	4716	3778
broj opaženih difrakcijskih maksimuma	4160	2477
broj parametara, broj fiksiranih parametara	332, 3	333, 6
faktor nepouzdanosti, R_{int}	0,0536	0,1069
težinski faktor nepouzdanosti, R, wR [za sve podatke]	0,0650, 0,1729	0,2094, 0,3585
faktor slaganja	1,028	1,159
maksimalna rezidualna gustoća $\Delta\rho_{\text{max}}/\text{e \AA}^{-3}$	0,763	0,412
minimalna rezidualna gustoća $\Delta\rho_{\text{min}}/\text{e \AA}^{-3}$	–0,534	–0,769

Tablica D6. Kristalografski podatci za spoj **5·2H₂O** dobiveni rendgenskom difrakcijom u jediničnom kristalu.

spoj	5·2H₂O
temperatura snimanja/K	298
boja kristala, oblik	narančasto i ljubičasto/crveno, prizma
molekulska formula	C ₂₂ H ₂₆ CrN ₃ O ₁₃
relativna molekulska masa, $M_r/\text{g mol}^{-1}$	592,46
kristalni sustav	rompski
prostorna grupa	<i>Pbca</i>
parametri jedinične ćelije	
$a/\text{\AA}$	12,5654(1)
$b/\text{\AA}$	19,0980(1)
$c/\text{\AA}$	20,5684(1)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
volumen jedinične ćelije, $V/\text{\AA}^3$	4935,88(5)
broj asimetričnih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	8
izračunata gustoća, $\rho_{\text{calcd}}/\text{g cm}^{-3}$	1,595
linearni apsorpcijski koeficijent, μ/mm^{-1}	4,500
područje snimanja, $\theta/^\circ$	4,73–75,88
ukupni broj prikupljenih difrakcijskih maksimuma	28808
broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma	5119
broj opaženih difrakcijskih maksimuma	4872
broj parametara, broj fiksiranih parametara	364, 2
faktor nepouzdanosti, R_{int}	0,0277
težinski faktor nepouzdanosti, R , wR [za sve podatke]	0,0465, 0,1419
faktor slaganja	1,052
maksimalna rezidualna gustoća $\Delta\rho_{\text{max}}/\text{e \AA}^{-3}$	0,544
minimalna rezidualna gustoća $\Delta\rho_{\text{min}}/\text{e \AA}^{-3}$	–0,739

Tablica D7. Kristalografski podatci za spoj **6·2H₂O** dobiveni rendgenskom difrakcijom u jediničnom kristalu.

spoj	6·2H₂O
temperatura snimanja/K	298
boja kristala, oblik	narančasto i ljubičasto/crveno, prizma
molekulska formula	C ₂₃ H ₂₆ CrN ₃ O ₁₂
relativna molekulska masa, $M_r/\text{g mol}^{-1}$	588,47
kristalni sustav	monoklinski
prostorna grupa	$P2_1/c$
parametri jedinične ćelije	
$a/\text{\AA}$	15,8032(1)
$b/\text{\AA}$	10,4129(1)
$c/\text{\AA}$	14,8291(1)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	93,612(1)
$\gamma/^\circ$	90
volumen jedinične ćelije, $V/\text{\AA}^3$	2435,39(3)
broj asimetričnih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	4
izračunata gustoća, $\rho_{\text{calcd}}/\text{g cm}^{-3}$	1,605
linearni apsorpcijski koeficijent, μ/mm^{-1}	4,525
područje snimanja, $\theta/^\circ$	5,09–75,84
ukupni broj prikupljenih difrakcijskih maksimuma	13372
broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma	5020
broj opaženih difrakcijskih maksimuma	4683
broj parametara, broj fiksiranih parametara	384, 8
faktor nepouzdanosti, R_{int}	0,0338
težinski faktor nepouzdanosti, R , wR [za sve podatke]	0,0433, 0,1050
faktor slaganja	1,070
maksimalna rezidualna gustoća $\Delta\rho_{\text{max}}/\text{e \AA}^{-3}$	0,311
minimalna rezidualna gustoća $\Delta\rho_{\text{min}}/\text{e \AA}^{-3}$	–0,570

Tablica D8. Kristalografski podatci za spoj **7·9H₂O** dobiveni rendgenskom difrakcijom u jediničnom kristalu.

spoj	7·9H ₂ O	
temperatura snimanja/K	100	200
boja kristala, oblik	crvena, štipićast	
molekulska formula	C ₂₈ H ₃₉ Cr ₂ N ₄ NaO ₂₁	
relativna molekulska masa, $M_r/\text{g mol}^{-1}$	894,62	
kristalni sustav	monoklinski	
prostorna grupa	<i>P</i> 2	
parametri jedinične ćelije		
$a/\text{\AA}$	21,0907(6)	19,9810(5)
$b/\text{\AA}$	8,6541(2)	8,7003(2)
$c/\text{\AA}$	22,8011(5)	22,9085(5)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	110,661(3)	99,220(2)
$\gamma/^\circ$	90	90
volumen jedinične ćelije, $V/\text{\AA}^3$	3894,02(18)	3930,98(16)
broj asimetričnih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	2	2
izračunata gustoća, $\rho_{\text{calcd}}/\text{g cm}^{-3}$	1,526	1,512
linearni apsorpcijski koeficijent, μ/mm^{-1}	5,481	5,430
područje snimanja, $\theta/^\circ$	3,54–79,64	3,21–77,82
ukupni broj prikupljenih difrakcijskih maksimuma	35728	29681
broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma	15014	11359
broj opaženih difrakcijskih maksimuma	12819	10097
broj parametara, broj fiksiranih parametara	1034, 5	1061, 5
faktor nepouzdanosti, R_{int}	0,0807	0,0453
težinski faktor nepouzdanosti, R , wR [za sve podatke]	0,1080, 0,2857	0,0840, 0,2244
faktor slaganja	1,173	1,089
maksimalna rezidualna gustoća $\Delta\rho_{\text{max}}/\text{e \AA}^{-3}$	2,494	1,518
minimalna rezidualna gustoća $\Delta\rho_{\text{min}}/\text{e \AA}^{-3}$	–0,856	–0,580

Tablica D9. Kristalografski podatci za spojeve **8·2H₂O** i **8** dobiveni rendgenskom difrakcijom u jediničnom kristalu.

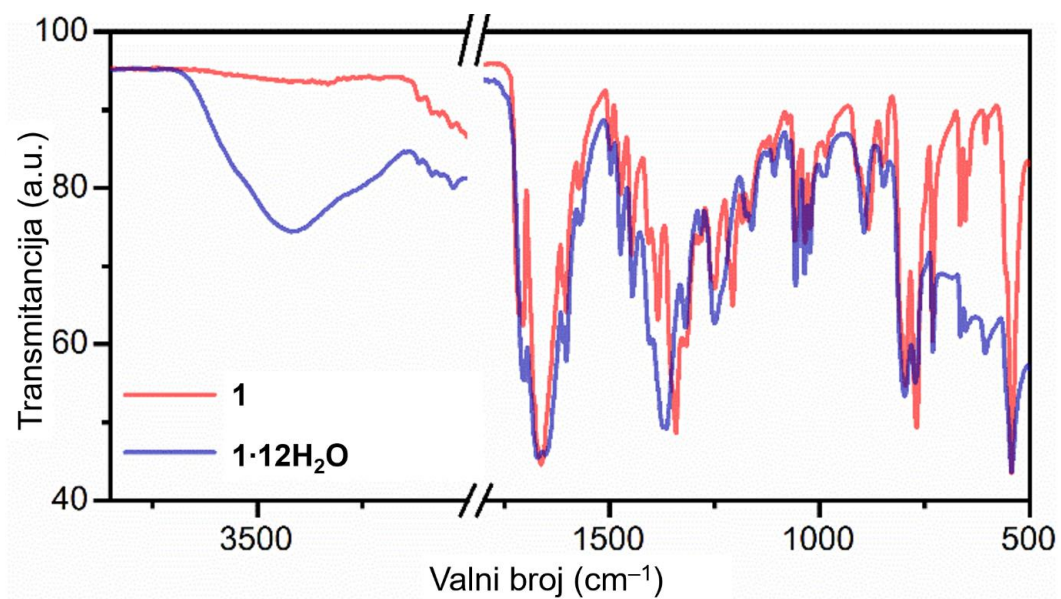
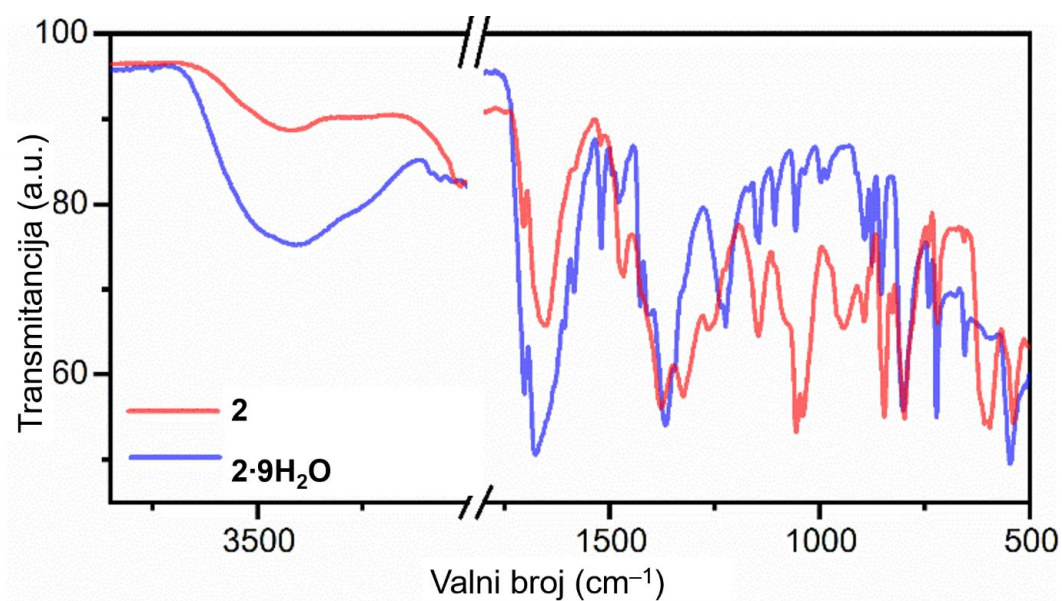
spoj	8·2H ₂ O		8
temperatura snimanja/K	100	298	298
boja kristala, oblik	ljubičasta, prizma		
molekulska formula	C ₄ H ₁₂ N ₂ O ₈ V ₁		C ₄ H ₁₀ N ₂ O ₇ V ₁
relativna molekulska masa, $M_r/\text{g mol}^{-1}$	267,10		249,08
kristalni sustav	tetragonski		
prostorna grupa	P ₄ 12 ₁ 2		
parametri jedinične ćelije			
$a/\text{\AA}$	7,9445(1)	7,9910(1)	7,9688(3)
$b/\text{\AA}$	7,9445(1)	7,9910(1)	7,9688(3)
$c/\text{\AA}$	31,4582(4)	31,5460(7)	28,2233(14)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	90	90	90
$\gamma/^\circ$	90	90	90
volumen jedinične ćelije, $V/\text{\AA}^3$	1985,49(6)	2014,40(7)	1792,23(16)
broj asimetričnih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	8	8	8
izračunata gustoća, $\rho_{\text{calcd}}/\text{g cm}^{-3}$	1,787	1,761	1,846
linearni apsorpcijski koeficijent, μ/mm^{-1}	8,721	8,596	9,526
područje snimanja, $\theta/^\circ$	5,625–79,449	4,2043–81,2535	5,5516–79,1175
ukupni broj prikupljenih difrakcijskih maksimuma	7311	7268	5309
broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma	2096	2094	1784
broj opaženih difrakcijskih maksimuma	2022	1994	1640
broj parametara, broj fiksiranih parametara	183, 0	167, 11	152, 50
faktor nepouzdanosti, R_{int}	0,0818	0,0958	0,0571
težinski faktor nepouzdanosti, R , wR [za sve podatke]	0,0304, 0,0781	0,0767, 0,1920	0,1552, 0,3822
faktor slaganja	1,040	1,220	1,140
maksimalna rezidualna gustoća $\Delta\rho_{\text{max}}/\text{e \AA}^{-3}$	0,481	0,933	1,670
minimalna rezidualna gustoća $\Delta\rho_{\text{min}}/\text{e \AA}^{-3}$	–0,376	–0,559	–1,186

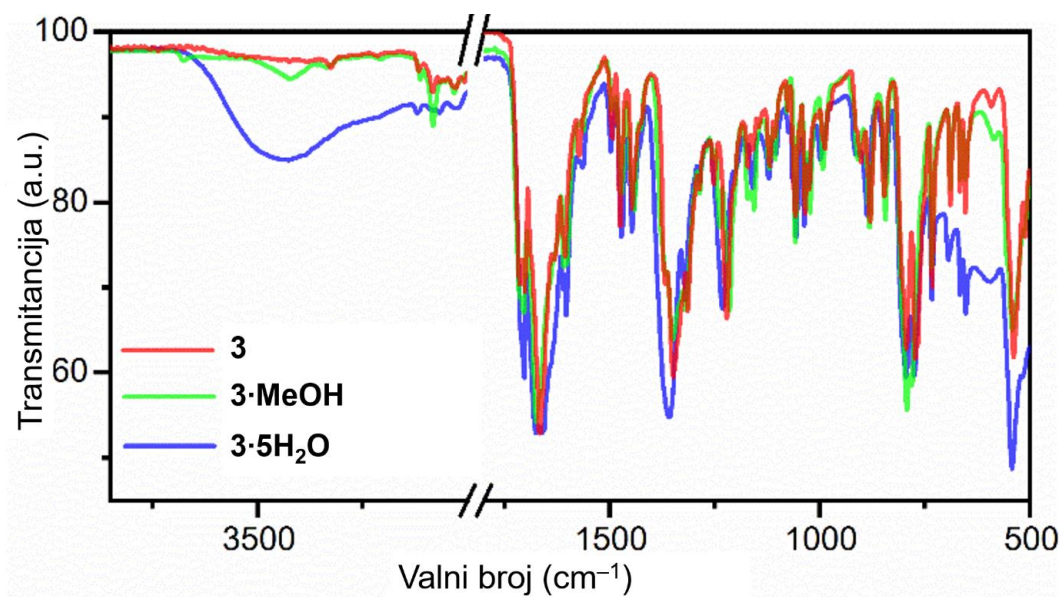
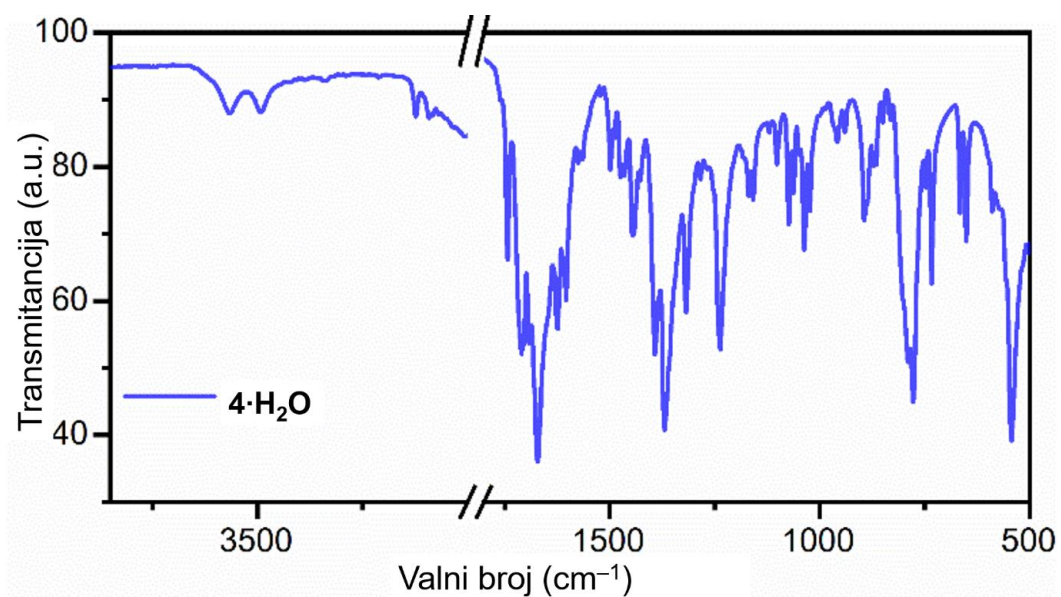
Tablica D10. Kristalografski podatci za spoj **9·11H₂O** dobiveni rendgenskom difrakcijom u jediničnom kristalu.

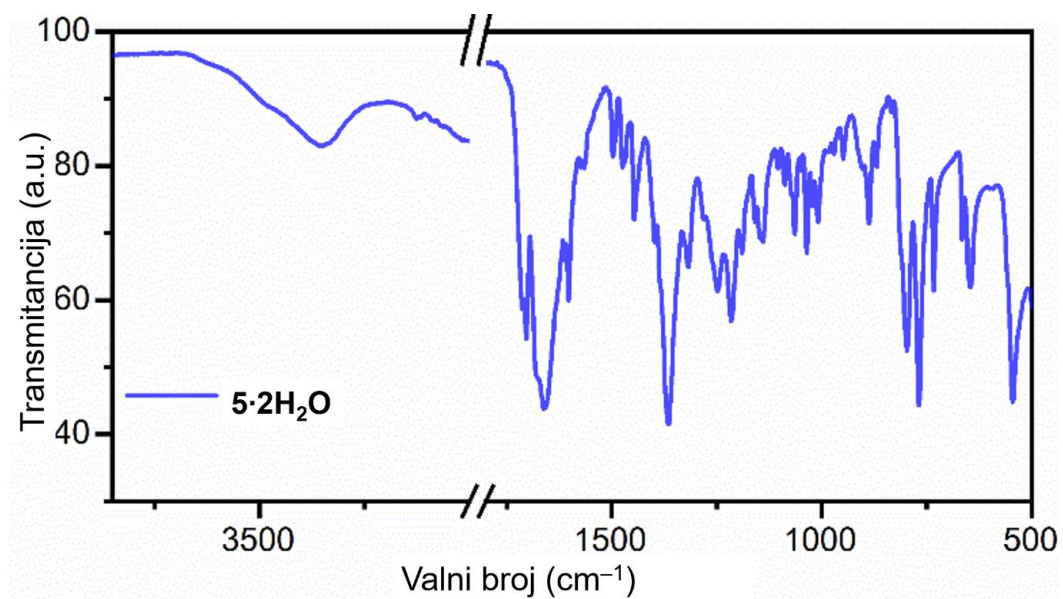
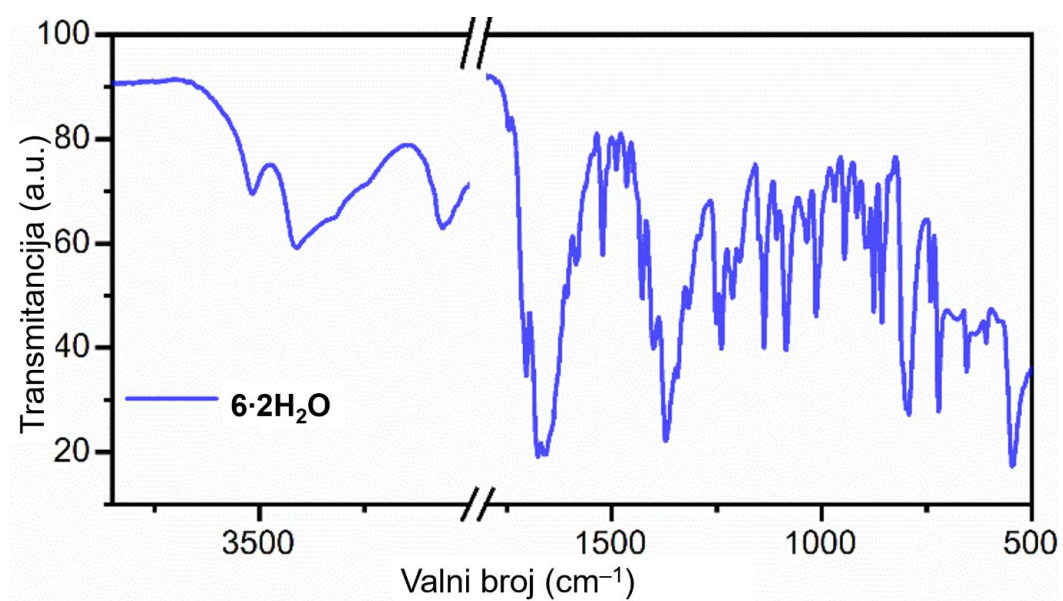
spoj	9·11H₂O
temperatura snimanja/K	160
boja kristala, oblik	narandžasta, štapićast
molekulska formula	C ₄₀ H ₁₀₆ N ₄ O ₃₁ V ₄
relativna molekulska masa, $M_r/\text{g mol}^{-1}$	1343,04
kristalni sustav	rompski
prostorna grupa	$P2_12_12_1$
parametri jedinične ćelije	
$a/\text{\AA}$	13,21820(10)
$b/\text{\AA}$	14,01030(10)
$c/\text{\AA}$	34,1579(3)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
volumen jedinične ćelije, $V/\text{\AA}^3$	6325,73(9)
broj asimetričnih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	4
izračunata gustoća, $\rho_{\text{calcd}}/\text{g cm}^{-3}$	1,410
linearni apsorpcijski koeficijent, μ/mm^{-1}	5,551
područje snimanja, $\theta/^\circ$	3,410–79,258
ukupni broj prikupljenih difrakcijskih maksimuma	28959
broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma	12027
broj opaženih difrakcijskih maksimuma	11456
broj parametara, broj fiksiranih parametara	817, 33
faktor nepouzdanosti, R_{int}	0,0479
težinski faktor nepouzdanosti, R, wR [za sve podatke]	0,0373, 0,0920
faktor slaganja	1,009
maksimalna rezidualna gustoća $\Delta\rho_{\text{max}}/\text{e \AA}^{-3}$	0,467
minimalna rezidualna gustoća $\Delta\rho_{\text{min}}/\text{e \AA}^{-3}$	–0,412

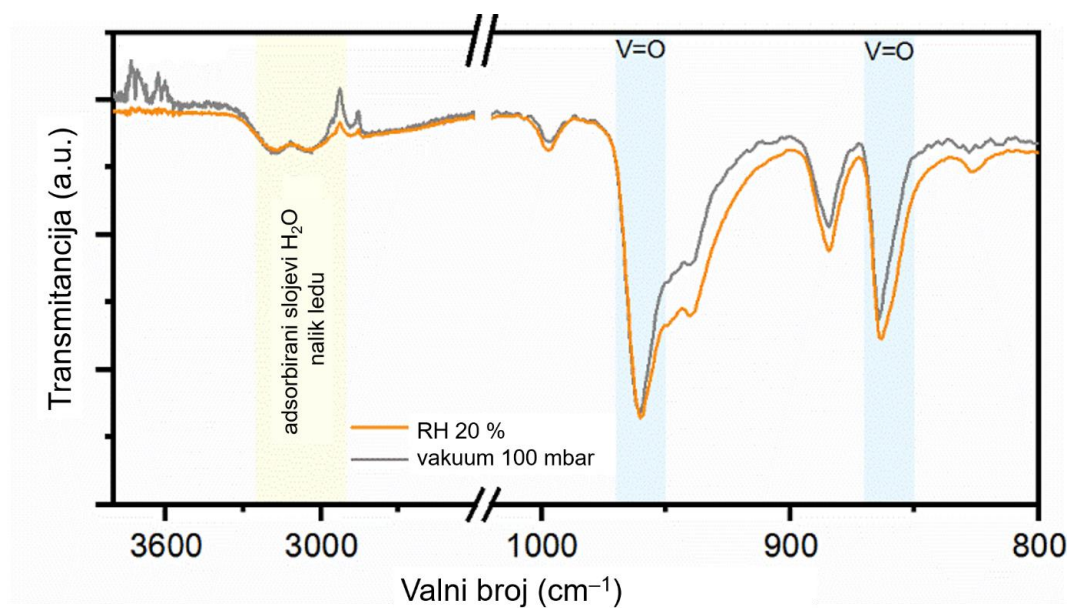
Tablica D11. Kristalografski podatci za spojeve **9·11H₂O**, **9·6H₂O**, **9·5H₂O**, **9·2H₂O** te spoj **9** dobiveni rendgenskom difrakcijskom analizom u prahu.

spoj	9·11H ₂ O	9·6H ₂ O	9·5H ₂ O	9·2H ₂ O	9
temperatura snimanja/K	298	298	313	341	373
molekulska formula	C ₄₀ H ₁₀₆ N ₄ O ₃₁ V ₄	C ₄₀ H ₉₆ N ₄ O ₂₆ V ₄	C ₄₀ H ₉₄ N ₄ O ₃₀ V ₄	C ₄₀ H ₈₈ N ₄ O ₂₇ V ₄	C ₄₀ H ₈₄ N ₄ O ₂₅ V ₄
relativna molekulska masa, $M_r/\text{g mol}^{-1}$	1343,04	1252,97	1234,95	1180,90	1144,87
kristalni sustav	rompski	monoklinski	monoklinski	monoklinski	monoklinski
prostorna grupa	$P2_12_12_1$	$P2_1$	$P2_1$	$C2$	$P2$
parametri jedinične ćelije:					
$a/\text{\AA}$	13,33057(55)	12,29158(77)	12,0512(10)	23,9460(31)	11,7204(22)
$b/\text{\AA}$	14,14988(89)	14,0226(13)	13,9832(18)	12,40082(98)	14,0947(31)
$c/\text{\AA}$	34,4662(17)	18,3768(12)	18,5996(17)	19,4698(19)	16,7862(31)
$\alpha/^\circ$	90	90	90	90	90
$\beta/^\circ$	90	108,9294(41)	109,4296(48)	103,3871(95)	94,720(14)
$\gamma/^\circ$	90	90	90	90	90
volumen jedinične ćelije, $V/\text{\AA}^3$	6501,21(58)	2996,12(39)	2955,80(53)	5624,5(10)	2763,59(95)
broj asimetričnih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	4	2	2	4	2
korak snimanja/ $^\circ$	0,013	0,013	0,013	0,013	0,013
područje snimanja, $2\theta/^\circ$	4–50	4–50	4–50	5–60	4–50
faktor nepouzdanosti, R_p	0,078	0,0425	0,0384	0,0257	0,0771
R_{wp}	0,0585	0,0542	0,0493	0,0336	0,0979
R_{exp}	0,0423	0,0432	0,0394	0,0333	0,0845

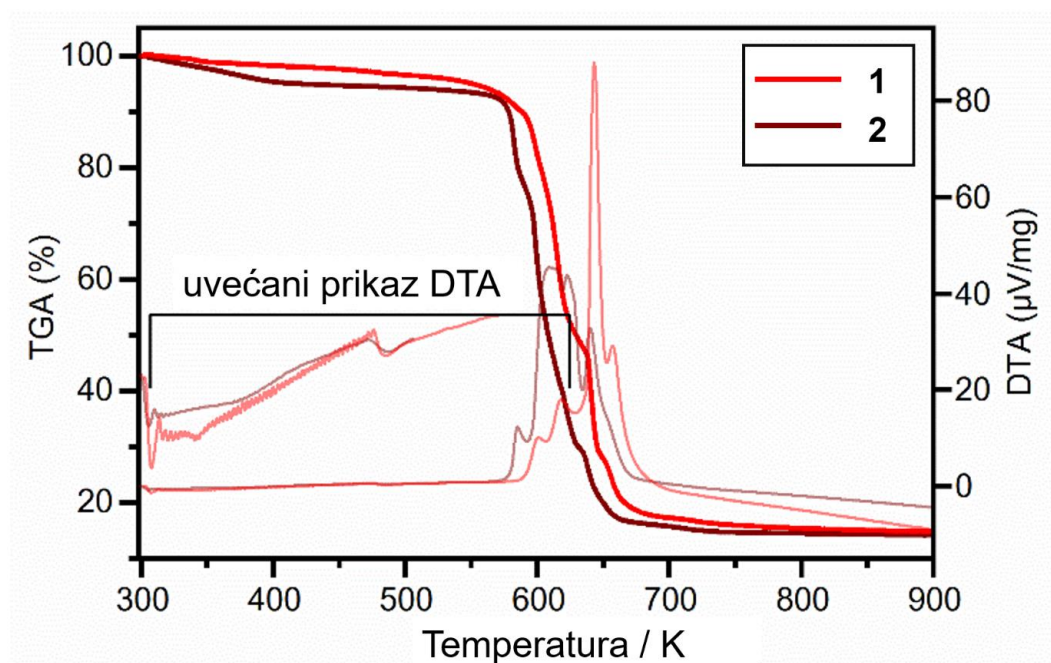
Slika D1. Spektri FTIR-ATR spojeva **1·12H₂O** i **1**.Slika D2. Spektri FTIR-ATR spojeva **2·9H₂O** i **2**.

Slika D3. Spektri FTIR-ATR spojeva $3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $3 \cdot \text{MeOH}$ i 3.Slika D4. Spektar FTIR-ATR spoja $4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

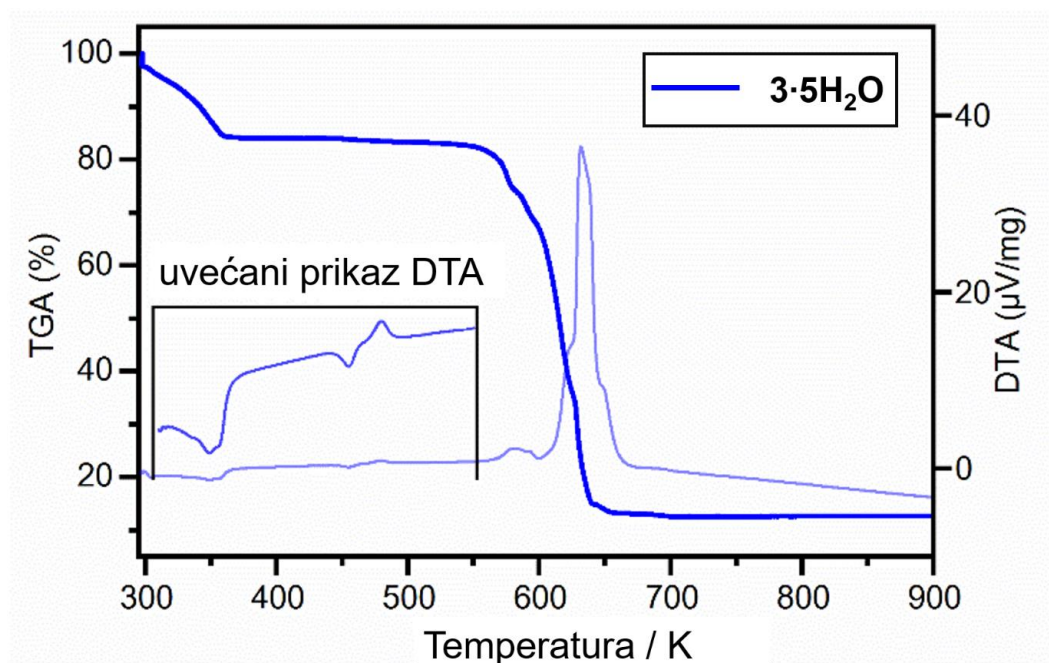
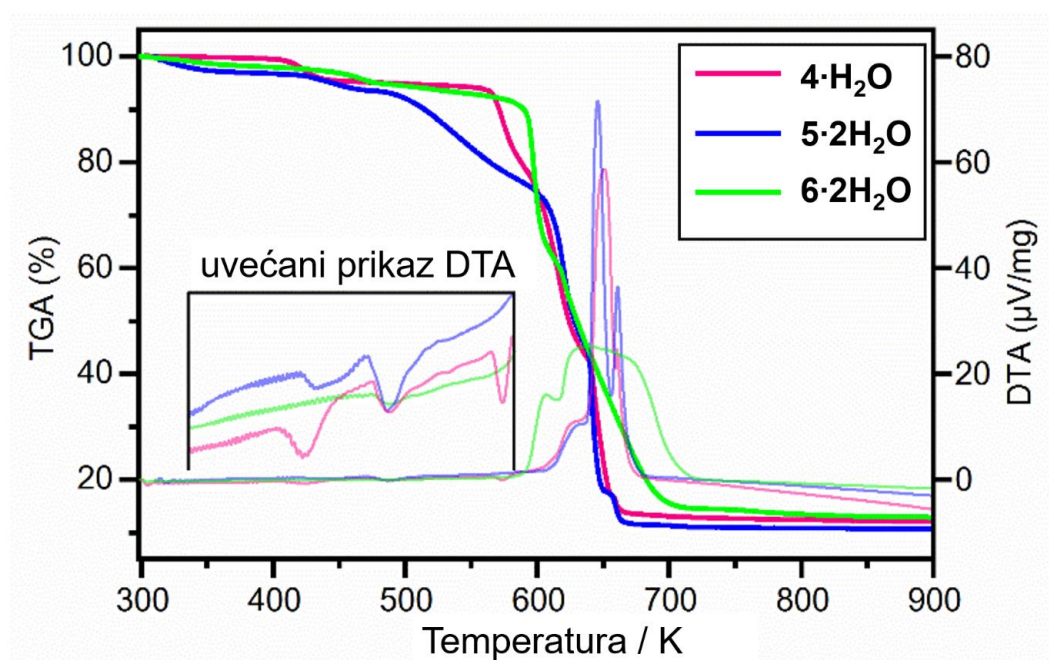
Slika D5. Spektar FTIR-ATR spoja 5·2H₂O.Slika D6. Spektar FTIR-ATR spoja 6·2H₂O.

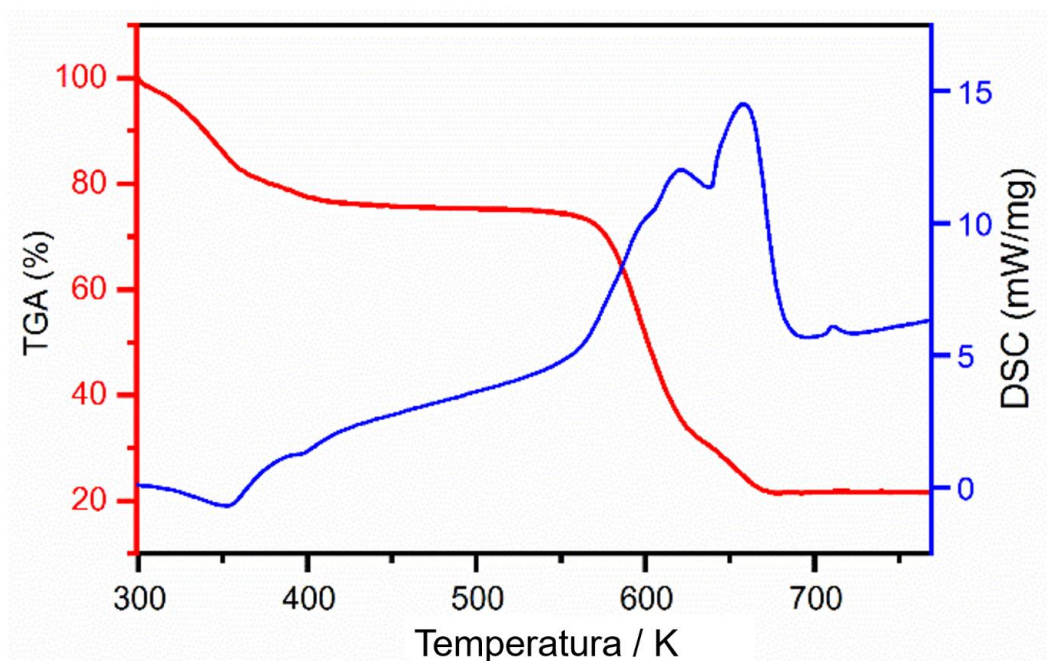
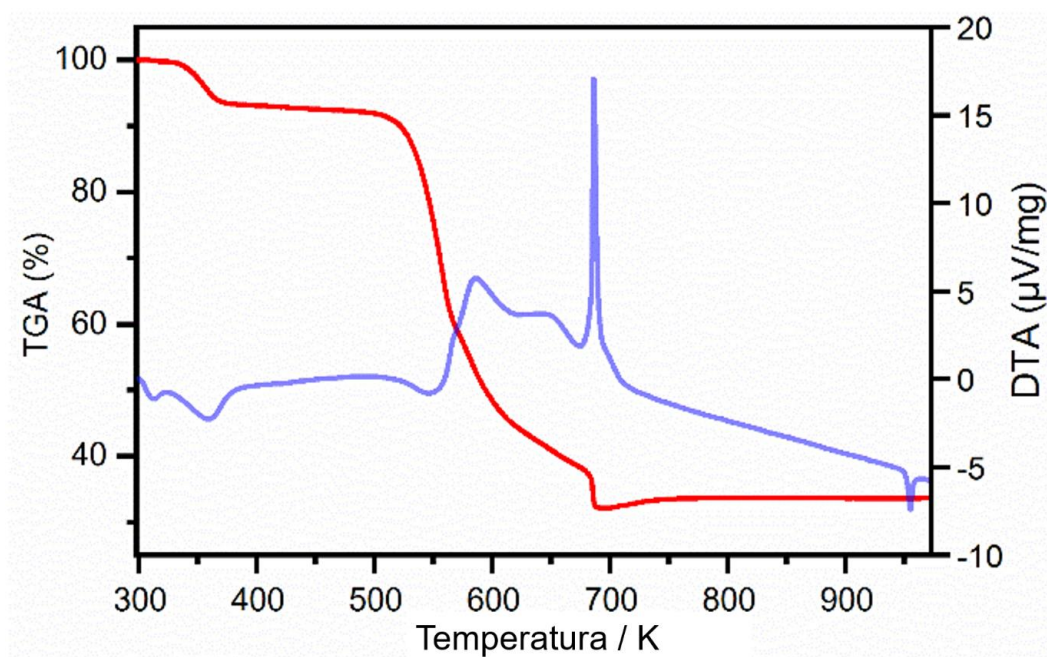


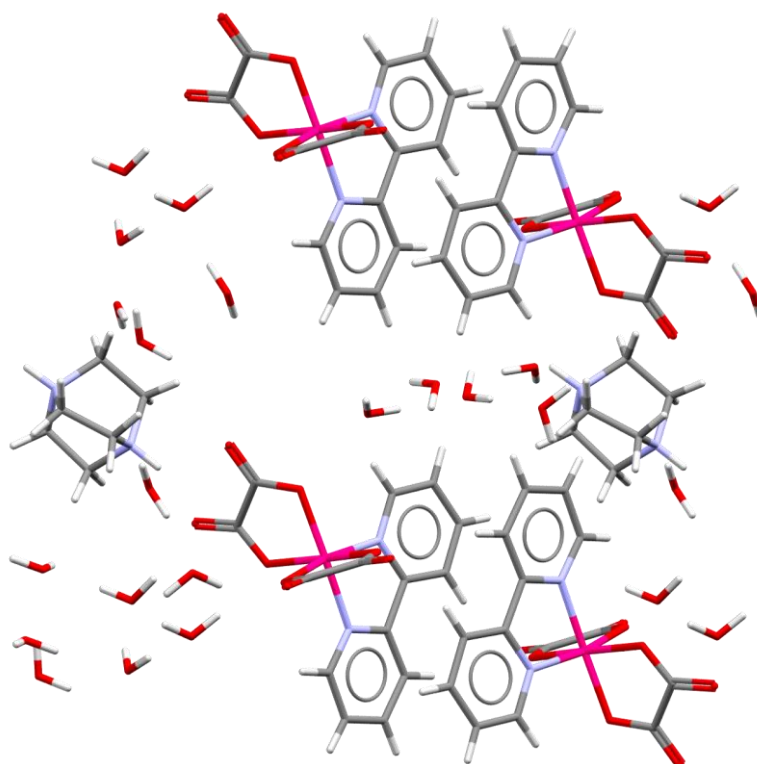
Slika D7. Spektri FTIR-ATR spoja $8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u vakuumu i pri relativnoj vlažnosti od 20 %.



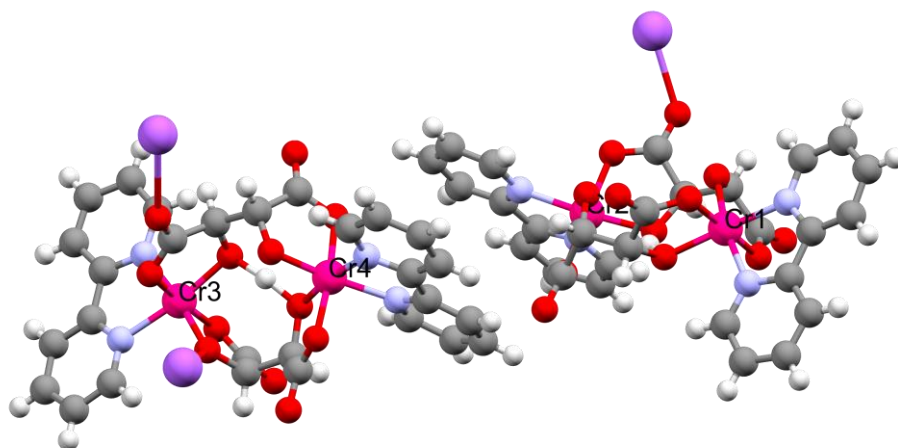
Slika D8. Krivulje TG/DTA spojeva 1 i 2.

Slika D9. Krivulje TG/DTA spoja $3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.Slika D10. Krivulje TG/DTA spojeva $4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

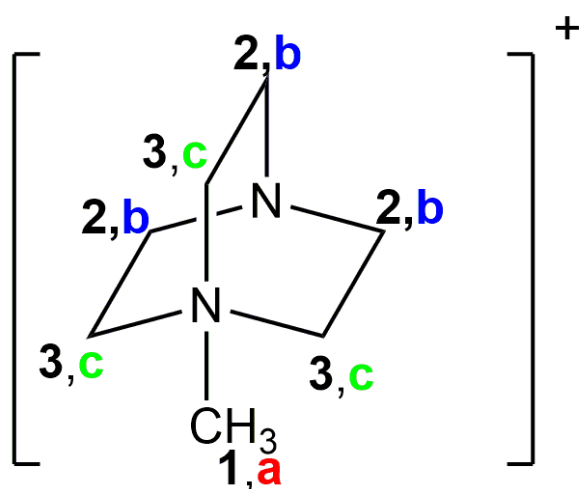
Slika D11. Krivulje TG/DTA spoja $7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.Slika D12. Krivulje TG/DTA spoja $8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



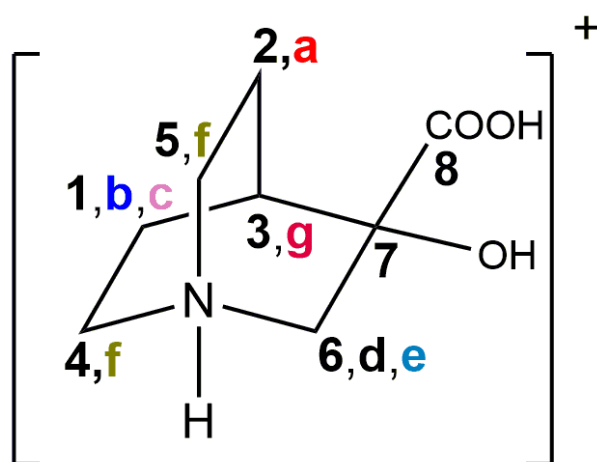
Slika D13. Prikaz π -interakcija u spoju **1·12H₂O**. Atomi kroma prikazani su rozom, atomi kisika crvenom, atomi dušika svjetloplavom, atomi ugljika sivom, a atomi vodika bijelom bojom.



Slika D14. Prikaz π -interakcija u spoju **7·9H₂O**. Atomi kroma prikazani su rozom, atomi natrija ljubičastom, atomi kisika crvenom, atomi dušika svjetloplavom, atomi ugljika sivom, a atomi vodika bijelom bojom.



Shema D1. Strukturni prikaz kationa $(\text{CH}_3\text{-DABCO})^+$ s oznakama atoma prema analizi NMR.



Shema D2. Strukturni prikaz kationa $[\text{H}-(\text{COOH})(\text{OH})\text{ABCO}]^+$ s oznakama atoma prema analizi NMR.

§ 7. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ

$ Z^* $	modul električne impedancije
4-Mepy	4-metilpiridin
A	predeksponencijalni faktor
ABCO	1-azabiciklo[2.2.2]oktan
B	toplinski indeks
bcbp	1,1'-bis(4-karboksifenil)-(4,4'-bipiridin)
bpy	2,2'-bipiridin
BTC	1,3,5-benzentrikarboksilatna kiselina
CP	koordinacijski polimer
CPE	element konstantne faze
CSD	Cambridge Structural Database
δ	kut gubitka
DABCO	1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktan
dpa	2,2'-dipiridilamin
DSC	razlikovna pretražna kalorimetrija
DTA	razlikovna termogravimetrijska analiza
e	elementarni naboj
E_a	energija aktivacije
E_c	koercivno polje
E	električno polje
EG	etilen glikol
FRAM	feroelektrična memorija s neposrednim pristupom
FTIR-ATR	infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom mjerena metodom prigušene totalne refleksije
$H_2(L\text{-tart}H_2)$	$L\text{-}(+)\text{-vinska kiselina}$
k_B	Boltzmannova konstanta
LMCT	prijenos naboja s liganda na metal
MA	metilamonijev kation
MOF	metaloorganska mreža
n	broj nositelja nabolja
NMR	nuklearna magnetska rezonancija
NTC	negativni temperaturni koeficijent električnog otpora
phen	1,10-fenantrolin
PPh_3	trifenilfosfin
P_R	remanentna polarizacija

P_s	spontana polarizacija
PTC	pozitivni temperaturni koeficijent električnog otpora
P_{val}	molekulski naboji izračunati iz utočnjene valentne popunjenosti
PXRD	difrakcija rendgenskog zračenja u prahu
pyt	piridin-2-tiolat
θ	fazni kut
R	otpornik
RH	relativna vlažnost
SCO	prijelaz spinova
tart	u potpunosti deprotonirana vinska kiselina $(C_4H_2O_6)^{4-}$
<i>L</i> -tart	u potpunosti deprotonirana <i>L</i> -vinska kiselina $(C_4H_2O_6)^{4-}$
T_C	Curieova temperatura
TCR	temperaturni koeficijent otpornosti
TEA	tetraetilamonij
terpy	4'-karboksil-2,2':6',2''-terpiridin
TG	termogravimetrija
TMEDA	tetrametil etilendiamin
TTB	1,2,4,5-tetra(2H-tetrazol-5-il)benzen
UV/Vis	ultraljubičasto/vidljivo
z	valencija nositelja naboja
$Z^*(w)$	električna impedancija
ϵ'	realna komponenta kompleksne dielektrične konstante
ϵ''	imaginarni komponenta kompleksne relativne permitivnosti
μ	pokretljivost nositelja naboja
ν	vibracije istezanja
ν_{as}	vibracije asimetričnog istezanja
ν_s	vibracije simetričnog istezanja
σ	električna provodnost

§ 8. LITERATURNI IZVORI

1. D. Yan, Z. Wang i Z. Zhang, *Acc. Chem. Res.* **55** (2022) 7 1047–1058.
2. N. Yoshinari i T. Konno, *Coord. Chem. Rev.* **474** (2023) 214850.
3. M. Miyata, M. Shibakami i S. Chirachanchai, *Nature* **343** (1990) 446–447.
4. M. Kato, H. Ito, M. Hasegawa i K. Ishii, *Chem.–Eur. J.* **25** (2019) 5105–5112.
5. J. Dong, V. Wee, V. i D. Zhao, *Nat. Mater.* **2** (2022) 1334–1340.
6. G. Marinescu, M. Andruh, F. Lloret i M. Julve, *Coord. Chem. Rev.* **255** (2011) 161–185.
7. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot i S. C. Ward, *Acta Cryst. B* **72** (2016) 171–179.
8. M. Biver, *Inorg. Chem.* **60** (2021) 18360–18369.
9. H. Nakamura, M. Fujii, Y. Sunatsuki, M. Kojima i N. Matsumoto, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008** (2008) 1258–1267.
10. P. Antal, P. Schwendt, J. Tatiersky, R. Gyepes i M. Drábik, *Transition Met. Chem.* **39** (2014) 893–900.
11. D. W. Lim, M. Sadakiyo i H. Kitagawa, *Chem. Sci.* **10** (2019) 16–33.
12. A. Martinelli, J. M. Otero-Mato, M. N. Garaga, K. Elamin, S. M. Habibur Rahman, J. W. Zwanziger, U. Werner-Zwanziger i L. M. Varela, *J. Am. Chem. Soc.* **143** (2021) 13895–13907.
13. A. S. Tayi, A. Kaeser, M. Matsumoto, T. Aida i S. I. Stupp, *Nat. Chem.* **7** (2015) 281–294.
14. J. Valasek, *Phys. Rev.* **17** (1921) 475–481.
15. J. Harada, T. Shimojo, H. Oyamaguchi, H. Hasegawa, Y. Takahashi, K. Satomi, Y. Suzuki, J. Kawamata i T. Inabe, *Nat. Chem.* **8** (2016) 10 946–952.
16. C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 3885–3896.
17. K. Molčanov i B. Kojić-Prodić, *IUCrJ* **6** (2019) 156–166.
18. I. Dance i M. Scudder, *CrystEngComm* **11** (2009) 2233–2247.
19. P. Gilli, V. Bertolasi, L. Pretto i G. Gilli, *J. Phys. Chem. A* **102** (2006) 40–49.
20. R. Lescouëzec, G. Marinescu, M. C. Muñoz, D. Luneau, M. Andruh, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, J. A. Mata, R. Llusar i J. Canog, *New J. Chem.* **25** (2001) 1224–1235.
21. J. Gáliková, P. Schwendt, J. Tatiersky, A. S. Tracey i Z. Žák, *Inorg. Chem.* **48** (2009) 8423–8430.
22. P. Schwendt, A. S. Tracey, J. Tatiersky, J. Gáliková i Z. Žák, *Inorg. Chem.* **46** (2007) 3971–3983.
23. H. B. Gon, *J. Cryst. Growth* **102** (1990) 501–504.
24. G. Zhao, H. Zhao, X. Zhuang, L. Shi, B. Cheng, X. Xu i Y. Yin, *J. Mater. Chem. A* **9** (2021) 3729–3766.
25. G. E. Ewing, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 15953–15961.

26. Y.-J. Hong, L.-A. Tai, H.-J. Chen, P. Chang, C.-S. Yang i T.-R. Yew, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** (2016) 5905–5909.
27. J.-L. Xu i A.-A. Gowen, *Spectrochim. Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **250** (2021) 119371.
28. G. E. Ewing, *Chem. Rev.* **106** (2006) 1511–1526.
29. Y. Gao, R. Broersen, W. Hageman, N. Yan, M. C. Mittelmeijer-Hazeleger, G. Rothenberg i S. Tanase, *J. Mater. Chem. A* **3** (2015) 22347–22352.
30. M. J. Wei, J. Q. Fu, Y. D. Wang, Y. Zhang, H. Y. Zang, K. Z. Shao, Y.-G. Li i Z. M. Su, *CrystEngComm* **19** (2017) 7050–7056.
31. S. Liu, M. Liu, X. Li, Q. Xu, Y. Sun i G. Zeng, *J. Mater. Chem. A* **11** (2023) 13965–13970.
32. N. W. Ashcroft i N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Cengage India, Delhi, 2003.
33. S. Arrhenius, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, **4** (1889) 226–248.
34. T. M. Lowry, *J. Soc. Chem. Ind.* **42** (1923) 43–47.
35. K. D. Kreuer, *Chem. Mater.* **8** (1996) 610–641.
36. S. M. Haile, D. A. Boysen, C. R. Chisholm i R. B. Merle, *Nature* **410** (2001) 910–913.
37. K. A. Mauritz i R. B. Moore, *Chem. Rev.* **104** (2004) 4535–4586.
38. D.-W. Lim i H. Kitagawa, *Chem. Rev.* **120** (2020) 8416–8467.
39. O. Nakamura, T. Kodama, I. Ogino i Y. Miyake, *Chem. Lett.* **8** (1979) 17–18.
40. S. Kanda, K. Yamashita i K. Ohkawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52** (1979) 3296–3301.
41. P. Ramaswamy, N. E. Wong i G. K. H. Shimizu, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 5913–5932.
42. K. Biradha, A. Goswami, R. Moi i S. Saha, *Dalton Trans.* **50** (2021) 10655–10673.
43. Y.-S. Wei, X.-P. Hu, Z. Han, X.-Y. Dong, S.-Q. Zang i T. C. W. Mak, *J. Am. Chem. Soc.* **139** (2017) 3505–3512.
44. M. Inukai, S. Horike, T. Itakura, R. Shinozaki, N. Ogiwara, D. Umeyama, S. Nagarkar, Y. Nishiyama, M. Malon, A. Hayashi, T. Ohhara, R. Kiyanagi i S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **138** (2016) 8505–8511.
45. W. J. Phang, H. Jo, W. R. Lee, J. H. Song, K. Yoo, B. S. Kim i C. S. Hong, *Angew. Chem., Int. Ed.* **54** (2015) 5142–5146.
46. P. Ramaswamy, R. Matsuda, W. Kosaka, G. Akiyama, H. J. Jeon i S. Kitagawa, *Chem. Commun.* **50** (2014) 1144–1146.
47. F.-M. Zhang, L.-Z. Dong, J.-S. Qin, W. Guan, J. Liu, S.-L. Li, M. Lu, Y.-Q. Lan, Z.-M. Su i H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **139** (2017) 6183–6189.
48. V. G. Ponomareva, K. A. Kovalenko, A. P. Chupakhin, D. N. Dybtsev, E. S. Shutova i V. P. Fedin, *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 15640–15643.

49. F. Kobayashi, T. Hiramatsu, K. Sueyasu i M. Tadokoro, *Cryst. Growth Des.* **23** (2023) 1633–1640.
50. S.O. Kasap, *Principles of electronic materials and devices*, McGraw-Hill Education, New York, 2005.
51. X. He, D. J. Singh, P. Boon-on, M.-W. Lee i L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **140** (2018) 18058–18065.
52. L. B. Kong, S. Li, T. S. Zhang, J. W. Zhai, F. Y. C. Boey i J. Ma, *Prog. Mater. Sci.* **55** (2010) 840–893.
53. H. Shivashankar, K. A. Mathias i P. R. Sondar, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* **32** (2021) 28674–28686.
54. K. Deshmukh, S. Sankaran, B. Ahamed, K. K. Sadasivuni, K. S. K. Pasha, D. Ponnammam, P. S. R. Sreekanth i K. Chidambaram, *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, Elsevier, Amsterdam, 2017, str- 237–299.
55. N. Nuraje i K. Su, *Nanoscale* **5** (2013) 8752–8780.
56. T. Hang, W. Zhang, H.-Y. Ye i R.-G. Xiong, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 3577–3598.
57. W. Zhang, H.-Y. Ye i R.-G. Xiong, *Coord. Chem. Rev.* **253** (2009) 2980–2997.
58. J. F. Scott, *J. Phys.: Condens. Matter.* **20** (2008) 021001.
59. P. Kumar, S. Singh, J. K. Juneja, C. Prakash i K. K. Raina, *Physica B* **404** (2009) 1752–1756.
60. A. von Hippel, R. G. Breckenridge, F. G. Chesley i L. Tisza, *Ind. Eng. Chem.* **38** (1946) 1097–1109.
61. E. Sawaguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **8** (1953) 615–629.
62. M. Lallart, *Ferroelectrics – Applications*, IntechOpen (2011)
63. D. B. Litvin, *Acta Cryst. A* **42** (1986) 44–47.
64. K. Aizu, *Phys. Rev. B: Solid State* **2** (1970) 754–772.
65. K. Pasińska, A. Piecha-Bisiorek, V. Kinzhybalo, A. Cizman, A. Gagora i A. Pietraszkowa, *Dalton Trans.* **47** (2018) 11308–11312.
66. T. Hang, W. Zhang, H.-Y. Ye i R.-G. Xiong, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 3577–3598.
67. C. Pan, J. Nan, X. Dong, X.-M. Ren i W. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 12330–12333.
68. C. Kato, R. Machida, R. Maruyama, R. Tsunashima, X.-M. Ren, M. Kurmoo, K. Inoue i S. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** (2018) 13429–13432.
69. P. Jain, V. Ramachandran, R. J. Clark, H. D. Zhou, B. H. Toby, N. S. Dalal, H. W. Kroto i A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 13625–1362.
70. C.-F. Wang, J.-X. Gao, C. Li, C.-S. Yang, J.-B. Xiong i Y.-Z. Tang, *Inorg. Chem. Front.* **5** (2018) 2413–2419.

71. Y.-Y. Tang, P.-F. Li, W.-Y. Zhang, H.-Y. Ye, Y.-M. You i R.-G. Xiong, *J. Am. Chem. Soc.* **139** (2017) 13903–13908.
72. W.-Y. Zhang, Y.-Y. Tang, P.-F. Li, P.-P. Shi, W.-Q. Liao, D.-W. Fu, H.-Y. Ye, Y. Zhang i R.-G. Xiong, *J. Am. Chem. Soc.* **139** (2017) 10897–10902.
73. J. López-Molino i P. Amo-Ochoa, *ChemPlusChem* **85** (2020) 1564–1579.
74. P. P. Ferreira da Rosa, Y. Kitagawa, S. Shoji, H. Oyama, K. Imaeda, N. Nakayama, K. Fushimi, H. Uekusa, K. Ueno, H. Goto i Y. Hasegawa, *Nat. Commun.* **13** (2022) 3660.
75. S. S. Y. Chui, S. M. F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen i I. D. Williams, *Science* **283** (1999) 1148.
76. C.-W. Zhao, J.-P. Ma, Q.-K. Liu, X.-R. Wang, Y. Liu, J. Yang, J.-S. Yanga i Y.-B. Dong, *Chem. Commun.* **52** (2016) 5238–5241.
77. H. Lee, S. H. Jung, W. S. Han, J. H. Moon, S. Kang, J. Y. Lee, J. H. Jung i S. Shinkai, *Chem.-Eur. J.* **17** (2011) 2823–2827.
78. M. Kato, A. Omura, A. Toshikawa, S. Kishi i Y. Sugimoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** (2002) 3183–3185.
79. H. Ohara, T. Ogawa, M. Yoshida, A. Kobayashi i M. Kato, *Dalton Trans.* **46** (2017) 3755–3760.
80. S. Şenoğlu, M. Özera, F. Dumludağ, N. Acarc, B. Salihd i Ö. Bekaroğlu, *Sensors & Actuators: B. Chemical* **310** (2020) 127860–127873.
81. S. Achmann, G. Hagen, J. Kita, I. M. Malkowsky, C. Kiener i R. Moos, *Sensors* **9** (2009) 1574.
82. P. R. N. Childs, *Practical Temperature Measurement*, Elsevier, Amsterdam, 2001.
83. C. Tianliang, Z. Yuelan, S. Zhihua, Z. Shuquan, Z. Sangen, T. Yuanyuan, J. Chengmin i L. Junhua, *Inorg. Chem.* **54** (2015) 7136–7138.
84. Y. Liu, C.-l. Zhu, X.-y. Zheng, L.-l. Qin, S.-x. Yang i Z. Liu, *R. Soc. open sci.* **5** (2018) 180738.
85. A. Feteira, *J. Am. Ceram. Soc.* **92** (2009) 967–983.
86. A. Angeloski, A. R. Gentle, J. A. Scott, M. B. Cortie, J. M. Hook, M. T. Westerhausen, M. Bhadbhade, A. T. Baker i A. M. McDonagh, *Inorg. Chem.* **57** (2018) 2132–2140.
87. C. Yan, J. Wang i P. S. Lee, *ACS Nano* **9** (2015) 2130–2137.
88. N. P. M. J. Raj, N. R. Alluri, A. Chandrasekhar, G. Khandelwal i S.-J. Kim, *Nano Energy* **62** (2019) 329–337.
89. S. Li, A. Kosek, M. N. Jahangir, R. Malhotra i C.-H. Chang, *Adv. Funct. Mater.* **31** (2021) 2006273.
90. J. Liu, X. Zhang, J. Zhang, S. Zhang, Y. Chen, H. Chen, H. Chen i M. Lin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14**(21) (2022) 24575–24582.
91. J.-Y. Kazock, M. Taggougui, B. Carré, P. Willmann i D. Lemordant, *Synthesis* **24** (2007) 3776–3778.

92. J. Broomhead i F. Dwyer, *Aust. J. Chem.* **14** (1961) 250–252.
93. G. J. B. Conn, U.S. Pat 3076830, *Chem. Abstr.* **58** (1963) 12375.
94. Agilent, CrysAlis PRO, Agilent Technologies Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England, 2014.
95. L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **45** (2012) 849–854.
96. M. C. Burla, R. Caliendo, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Cuocci, C. Giacovazzo, M. Mallamo, A. Mazzone i G. Polidori, *J. Appl. Cryst.* **48** (2015) 306–309.
97. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. C* **71** (2015) 3–8.
98. L. Spek, *Acta Cryst. D* **65** (2009) 148–155.
99. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler i J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **39** (2006) 453–457.
100. T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König i G. Nénert, *Powder Diff.* **29** (2014) S13–S18.
101. TOPAS verzija 4.2, Bruker-AXS, Karlsruhe, Germany.
102. J. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy-Emphasizing solid materials and systems*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1987.
103. K. S. Cole i R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **9** (1941) 341–351.
104. A. R. Von Hippel, *Dielectrics and Waves*, MIT Press, Cambridge, 1954.
105. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New Jersey, 2004.
106. D. J. Griffiths, *Introduction to Electrodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, 2017.
107. F. D. Rochon, R. Melanson i M. Andruh, *Inorg. Chem.* **35** (1996) 6086–6092.
108. G. Marinescu, M. Andruh, M. Julve, F. Lloret, R. Llusar, S. Uriel i J. Vaissermann, *Cryst. Growth & Design* **5** (2005) 261–267.
109. M. Andruh, R. Melanson, C.V. Stager i F.D. Rochon, *Inorg. Chim. Acta* **251** (1996) 309–317.
110. M. Dunatov, A. Puškarić, L. Pavić, Z. Štefanić i L. Androš Dubraja, *J. Mater. Chem. C* **10** (2022) 8024–8033.
111. D. Hirai, T. Yajima, D. Nishio-Hamane, C. Kim, H. Akiyama, M. Kawamura, T. Misawa, N. Abe, T. Arima i Z. Hiroi, *J. Am. Chem. Soc.* **139** (2017) 10784–10789.
112. K. Maity, D. Mukherjee, M. Sen i K. Biradha, *ACS Appl. Nano Mater.* **2** (2019) 1614–1620.
113. J. Vainauskas, F. Topić, O. S. Bushuyev, C. J. Barrett i T. Friščić, *Chem. Comm.* **56** (2020) 15145–15148.
114. L. Androš, M. Jurić, K. Molčanov i P. Planinić, *Dalton Trans.* **41** (2012) 14611–14624.
115. L. Androš Dubraja, M. Jurić, F. Torić i D. Pajić, *Dalton Trans.* **46** (2017) 11748–11756.
116. L. Androš Dubraja, M. Jurić, J. Popović, D. Pajić, Y. Krupskaya, V. Kataev, B. Büchner i D. Žilić, *Dalton Trans.* **47** (2018) 3992–4000.
117. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley, New York, 2009.

118. Y. Xin, J. Wang, M. Zychowicz, J. J. Zakrzewski, K. Nakabayashi, B. Sieklucka, S. Chorazy i S. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **141** (2019) 18211–18220.
119. L. Chen, J.-W. Ye, H.-P. Wang, M. Pan, S.-Y. Yin, Z.-W. Wei, L.-Y. Zhang, K. Wu, Y.-N. Fan i C.-Y. Su, *Nature Comm.* **8** (2018) 15985.
120. S. Nakatsuka, Y. Watanabe, Y. Kamakura, S. Horike, D. Tanaka i T. Hatakeyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** (2020) 1435–1439.
121. Y.-P. Lin, L.-C. Rao, M.-J. Zhao, X.-Y. Huang i K.-Z. Du, *Dalton Trans.* **50** (2021) 2001–2006.
122. T. Sakurai, R. Saiki, R. Jia Wei, G. N. Newton, T. Shiga i H. Oshio, *Dalton Trans.* **45** (2016) 16182–16189.
123. M. Sánchez-Andújar, S. Yáñez-Vilar, B. Pato-Doldán, C. Gómez-Aguirre, S. Castro-García i M. A. Señarís-Rodríguez, *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 13026–13032.
124. A. Cizman, D. Kowalska, M. Trzebiatowska, W. Medycki, M. Krupiński, P. Staniorowski i R. Poprawski, *Dalton Trans.* **49** (2020) 10394–10401.
125. L. Ye, Z.-X. Gong, C. Shi, J.-J. Ma, H. Liang, F.-W. Qi, D.-Y. E, C.-F. Wang, Y. Zhang i H.-Y. Ye, *CrystEngComm* **21** (2019) 7043–7047.
126. A. Navarro-Huerta, M. J. Jellen, J. Arcudia, S. J. Teat, R. A. Toscano, G. Merino i B. R. Molina, *Chem. Sci.* **12** (2021) 2181–2188.
127. H.-N. Wang, X. Meng, L.-Z. Dong, Y. Chen, S.-L. Li i Y.-Q. Lan, *J. Mater. Chem. A* **7** (2019) 24059–24091.
128. Q. Liu, L. Zhao, W. Wu, Y. He, K. Song, J. Qi, H. Li i Z. Chen, *J. Mater. Chem. C* **8** (2020) 3258–3267.
129. Y.-L. Liu i W. Zhang, *Chem. Comm.* **53** (2017) 6077–6080.
130. Y. Xin, J. Wang, M. Zychowicz, J. J. Zakrzewski, K. Nakabayashi, B. Sieklucka, S. Chorazy i S. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **141** (2019) 18211–18220.
131. S. Kaizaki, J. Hidaka i Y. Shimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **42** (1969) 988–994.
132. M. Dunatov, Z. Zhao, D. Žilić i L. Androš Dubraja, *Dalton Trans.* **53** (2024) 9315–9322.
133. G. L. Robbins i R. E. Tapscott, *Inorg. Chem.* **15** (1976) 155–159.
134. R. B. Ortega, R. E. Tapscott i C. F. Campana, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 2517–2519.
135. D. B. Asay i S. H. Kim, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 16760–16763.
136. S. Ø. Stub, E. Vøllestad i T. Norby, *J. Phys. Chem. C* **121** (2017) 12817–12825.
137. K. Hirata, K. Akasaka, O. Dopfer, S. Ishiuchi i M. Fujii, *Chem. Sci.* **15** (2024) 2725–2730.
138. I. Popov, Z. Zhu, A. R. Young-Gonzales, R. L. Sacci, E. Mamontov, C. Gainaru, S. J. Paddison i A. P. Sokolov, *Commun. Chem.* **6** (2023) 77.
139. J. G. Forrest i C. K. Prout, *J. Chem. Soc. A* (1967) 1312–1317.

140. T. Pankewitz, A. Lagutschenkov, G. Niedner-Schatteburg, S. S. Xantheas i Y.-T. Lee, *J. Chem. Phys.* **126** (2007) 074307.
141. J. Garcia-Jaca, M. Insausti, R. Cortes, T. Rojo, J. L. Pizarro i M. I. Arriortua, *Polyhedron* **13** (1994) 357–364.
142. J. Cao, Y. Xiong, X. Luo, L. Chen, J. Shi, M. Zhou i Y. Xu, *Dalton Trans.* **47** (2018) 6054–6058.
143. D. B. Asay i S. H. Kim, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 16760–16763.
144. S. Ø. Stub, E. Vøllestad i T. Norby, *J. Phys. Chem. C* **121** (2017) 12817–12825.
145. Q. Du, E. Freysz i Y. R. Shen, *Science* **264** (1994) 826–828.
146. M. Dunatov, K. Molčanov, Z. Štefanić, R. Kruk i L. Androš Dubraja, *Inorg. Chem.* **63** (2024) 163–172.
147. S. Miyoshi, Y. Akao, N. Kuwata, J. Kawamura, Y. Oyama, T. Yagi i S. Yamaguchi, *Chem. Mater.* **26** (2014) 5194–5200.
148. T. Clark, J. Heske i T. D. Kühne, *ChemPhysChem* **20** (2019) 2461–2465.
149. B. Terlan, H. Borrmann, A. Baranov, C. Börnert, F. R. Wagner i Y. Grin, *Acta Crystallogr. A* **66** (2010) 94.
150. X. Xu, A. Spasojević-De Bire, N. E. Ghermani, Y. Wei, S. Novaković, N. Bošnjaković-Pavlović i P. Wu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** (2017) 18162–18166.
151. V. Vuković, K. Molčanov, C. Jelsch, E. Wenger, A. Krawczuk, M. Jurić, L. Androš Dubraja i B. Kojić-Prodić, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 2802–2810.
152. Y.-C. Chuang, C.-F. Sheu, G.-H. Lee, Y.-S. Chen i Y. Wang, *Acta Crystallogr. B* **73** (2017) 634–642.
153. L. J. Farrugia, P. R. Mallinson i B. Stewart, *Acta Crystallogr. B* **59** (2003) 234–247.
154. Y. Wang, *J. Chin. Chem. Soc.* **61** (2014) 27–38.
155. S. Pillet, M. Souhassou, C. Mathoniere i C. Lecomte, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 1219–1228.
156. T. Steiner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **41** (2002) 48–76.
157. K. Molčanov, C. Jelsch, E. Wenger, J. Stare, A. Ø. Madsen i B. Kojić-Prodić, *CrystEngComm* **19** (2017) 3898–3901.
158. A. V. Radha, O. Bomati-Miguel, S. V. Ushakov, A. Navrotsky i P. Tartaj, *J. Amer. Chem. Soc.* **92** (2009) 133–140.
159. T. Yamada i T. Nankawa, *Inorg. Chem.* **55** (2016) 8267–8270.
160. D. K. Maity, S. Ghosh, K. Otake, H. Kitagawa i D. Ghoshal, *Inorg. Chem.* **58** (2019) 12943–12953.
161. P. Schwendt, A. S. Tracey, J. Tatiersky, J. Gálíková i Z. Žák, *Inorg. Chem.* **46** (2007) 3971–3983.
162. M. Dunatov, A. Puškarić i L. Androš Dubraja, *J. Mater. Chem. C* **11** (2023) 2880–2888.

-
163. A. L. Godiksen i S. Birk Rasmussen, *Catalysis Today* **336** (2019) 45–49.
164. S. N. Choing, A. J. Francis, G. Clendenning, M. S. Schuurman, R. D. Sommer, I. Tamblyn, W. W. Weare i T. Cuk, *J. Phys. Chem. C* **119** (2015) 17029–17038.
165. S. Hajlaoui, I. Chaabane, A. Oueslati, K. Guidara i A. Bulou, *Spectrochim. Acta A* **117** (2014) 225–233.
166. M. F. Davis, W. Levason, J. Paterson, G. Reid i M. Webster, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008** (2008) 802–811.
167. J. Cao, Y. Xiong, X. Luo, L. Chen, J. Shi, M. Zhoua i Y. Xu, *Dalton Trans.* **47** (2018) 6054–6058.
168. P.-F. Li, Y. Ai, Y.-L. Zeng, J.-C. Liu, Z.-K. Xu i Z.-X. Wang, *Chem. Sci.* **13** (2022) 657–664.
169. M. Topić, *Croat. Chem. Acta* **37** (1965) 245–253.
170. A. Mansingh i S. S. Bawa, *Phys. Stat. Sol. A* **21** (1974) 725–731.
171. F. Jona i G. Shirane, *Ferroelectric Crystals*, Dover Publications, New York, 1993, str. 237–287.
172. M. I. Khan i T. C. Upadhyay, *Eur. Phys. J. D* **75** (2021) 211.
173. E. Suzuki i Y. Shiozaki, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 5217.
174. C. Yan, J. Wang i P. S. Lee, *ACS Nano* **9** (2015) 2130–21.

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci

Ime i prezime	Marko Dunatov
Datum rođenja	06. listopada 1993.
Mjesto rođenja	Zadar, Hrvatska
email	mdunatov@irb.hr

Obrazovanje

2020.–	Poslijediplomski studij na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, polje Kemija, smjer Anorganska i strukturna kemija
2018.–2020.	Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Kemijski odsjek, Zagreb; Sveučilišni diplomski studij kemije, istraživački smjer, anorganska i organska kemija – magistar kemije (mag. chem.)
2012.–2018.	Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Zagreb; Sveučilišni preddiplomski studij kemije – prvostupnik kemije (univ. bacc. chem.)

Radno iskustvo

2020.–2024.	Asistent/doktorand u Laboratoriju za sintezu novih materijala, Zavod za kemiju materijala, Institut Ruđer Bošković
-------------	--

Znanstveni projekti

2020.–2024.	suradnik na projektu „Metal-organski molekularni materijali kao potencijalni feroelektrici” Hrvatske zaklade za znanost (UIP-2019-04-7433); voditelj: dr. sc. L. Androš Dubraja
2022. –2023.	suradnik na hrvatsko-njemačkom bilateralnom projektu „Printani tanki filmovi metal-organskih feroelektrika s kationima iz serije biciklo[2.2.2]oktana i aniona klorometalata(II)”; voditelj: dr. sc. L. Androš Dubraja

Popis objavljenih znanstvenih radova koje citira *Current Contents*

1. M. Mesić, **M. Dunatov**, A. Puškarić, Z. Štefanić, L. Androš Dubraja, *J. Mater. Chem. C* **12** (2024) 12397–12404.

2. **M. Dunatov**, K. Molčanov, Z. Štefanić, R. Kruk, L. Androš Dubraja, *Inorg. Chem.* **63** (2024) 163–172.
3. **M. Dunatov**, Z. Zhao, D. Žilić, L. Androš Dubraja, *Dalton trans.* **53** (2024) 9315–9322.
4. **M. Dunatov**, A. Puškarić, L. Androš Dubraja, *J. Mater. Chem. C* **11** (2023) 2880–2888.
5. **M. Dunatov**, A. Puškarić, L. Pavić, Z. Štefanić, L. Androš Dubraja, *J. Mater. Chem. C* **10** (2022), 8024–8033.
6. A. Puškarić, **M. Dunatov**, I. Jerić, I. Sabljčić, L. Androš Dubraja, *New J. Chem.* **46** (2022) 3504–3511.

Nagrade i stipendije

- godišnja nagrada Ravnatelja Instituta Ruđer Bošković za znanstvenu publikaciju s visokim faktorom odjeka za 2022. godinu
- nagrada Zavoda za kemiju materijala Instituta Ruđer Bošković za najbolju znanstvenu publikaciju tijekom 2022. godine
- stipendija za školu kristalografije „Powder diffraction: Advancing real materials in the information era”, Erice, Italija, od 27. svibnja do 3. lipnja 2024. godine
- stipendija za školu kristalografije „19th BCA/CCG Intensive teaching school on X-Ray structure analysis”, Durham, UK, od 25. ožujka do 2. travnja 2023. godine

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. L. Androš Dubraja, **M. Dunatov**, K. Molčanov, Z. Štefanić, R. Kruk, *Dehydration-rehydration induced structural transformations in ammonium vanadyl L-tartrate complex*, 29th Conference of the Serbian crystallographic society, Ruma, Srbija, 2024. (predavanje, međunarodna recenzija)
2. M. Mesić, **M. Dunatov**, L. Androš Dubraja, *Influence of relative humidity on morphology of cinchonine trichlorocobaltate thin films*, 8. Simpozij studenata kemičara, Zagreb, Hrvatska, 2023. (poster, međunarodna recenzija)
3. **M. Dunatov**, A. Puškarić, L. Androš Dubraja, *Structural transformations of (L-tartrato)oxovanadium(V) complex salt with ferroelectric switching and thermistor properties*, 29th Slovenian-Croatian Crystallographic Meeting, Topolšica, Slovenija, 2023. (predavanje, međunarodna recenzija)
4. L. Androš Dubraja, M. Mesić, **M. Dunatov**, *Structural, Electrical, and Optical Properties of Organic-Inorganic Thin Films Based on Natural Alkaloids and Halometallates(II)*, 2nd International Conference on Nanotechnologies & Bionanoscience, Heraklion, Grčka, 2023. (predavanje, međunarodna recenzija)
5. L. Androš Dubraja, **M. Dunatov**, A. Puškarić, *Stimuli responsive complex salts with ferroelectric switching and thermistor properties*, 16th International conference on materials chemistry, Cambridge, UK, 2023 (predavanje, međunarodna recenzija)
6. **M. Dunatov**, A. Puškarić, L. Androš Dubraja, *Humidity induced structural transformations in chromium(III) complex salt*, 6. Simpozij studenata doktorskih studija PMF-a, Zagreb, Hrvatska, 2022. (poster, međunarodna recenzija)

7. **M. Dunatov**, A. Puškarić, Z. Štefanić, L. Androš Dubraja, *Reversible single-crystal-to-single-crystal transformations in the pleochroic bis(oxalato)chromium(III) complex salt*, 28th Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting, Poreč, Hrvatska, 2022. (predavanje, međunarodna recenzija)
8. L. Androš Dubraja, **M. Dunatov**, A. Puškarić, *Molecular ferroelectrics based on bicyclic amine cations and chlorocobaltate(II) anions*, 27HSKIKI, Veli Lošinj, Hrvatska, 2021. (predavanje, međunarodna recenzija)
9. L. Androš Dubraja, **M. Dunatov**, A. Puškarić, R. Kruk, T. Brezesinski, *Design and synthesis of new lead-free ferroelectrics*, 27th International Scientific Meeting on Vacuum Science and Techniques, Gozd Martuljek, Slovenija, 2021. (predavanje, međunarodna recenzija)
10. **M. Dunatov**, A. Puškarić, L. Pavić, L. Androš Dubraja, *Structural and dielectric studies of bis(oxalato)chromium(III) complexes with azabicyclic cations*, 27HSKIKI, Veli Lošinj, Hrvatska, 2021. (poster, međunarodna recenzija)
11. **M. Dunatov**, A. Puškarić, L. Pavić, L. Androš Dubraja, *Bis(oxalato)chromium(III) salts with azabicyclic cations: structural and dielectric studies*, Solid-State Science & Research 2021. Zagreb, Hrvatska, 2021. (poster, međunarodna recenzija)

Sudjelovanja na radionicama, školama, znanstvena usavršavanja izvan RH

- sudjelovanje na školi kristalografije „Powder diffraction: Advancing real materials in the information era”, Erice, Italija, od 27. svibnja do 3. lipnja 2024. godine
- sudjelovanje na školi kristalografije „19th BCA/CCG Intensive teaching school on X-Ray structure analysis”, Durham, UK, od 25. ožujka do 2. travnja 2023. godine
- znanstveno usavršavanje pri Institutu Nanotehnologije (Institute of Nanotechnology, Karlsruhe Institute of Technology) od 27. lipnja do 1. srpnja 2022. godine
- sudjelovanje na školi kristalografije „Determination of X-ray charge density – bring your own datasets“, Zagreb, Hrvatska, od 21. do 25. veljače 2022. godine

Dodatne aktivnosti

- 2014.–2020.; organizacija i provedba Otvorenog dana Kemijskog odsjeka
-