

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Jelena D. Zdravković

**Mehanizam i kinetika termički aktivirane
razgradnje kompleksa prelaznih metala
sa anjonima aromatičnih
polikarboksilnih kiselina**

Doktorska disertacija

Beograd, 2018.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Jelena D. Zdravković

**Mechanism and kinetics of thermally
activated degradation of transition metal
complexes with anions of
polycarboxylic acids**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2018

Mentor

Dr Jelena Rogan, vanredni profesor
Univerziteta u Beogradu,
Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi komisije

Dr Aleksandra Dapčević, docent
Univerziteta u Beogradu,
Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Dragica Minić, redovni profesor u penziji
Državnog Univerziteta u Novom Pazaru,
Departman za hemijsko-tehnološke nauke

Dr Milica Vasić, naučni saradnik
Fakultet za fizičku hemiju,
Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane _____

Zahvalnica

Iskreno se zahvaljujem svom profesoru i mentoru dr Dejanu Poletiju, na pomoći pri izboru oblasti istraživanja, nesebičnoj pomoći, beskonačnim diskusijama i kreativnim motivacionim tehnikama koje su dale nemerljiv doprinos nastanku ove disertacije.

Profesorki dr Jeleni Rogan, svom sadašnjem mentoru, iskreno se zahvaljujem za sve stručne savete, bezrezervnu podršku i razumevanje.

Profesorki dr Dragici Minić, od srca hvala na svim stručnim savetima, podršci i velikom razumevanju bez kojeg ova disertacija ne bi ugledala svetlost dana.

Dr Vladimiru Blagojeviću i docentu dr Predragu Vuliću zahvaljujem se na velikom strpljenju kao i korisnim i pravovremenim savetima u svim stadijumima izrade disertacije.

Docentu dr Aleksandri Dapčević hvala na stručnim sugestijama i na svim razumevanjima i „nerazumevanjima” koje je omogućilo da se ovo istraživanje uzdigne na viši nivo.

Dr Milici Vasić i dr Ivani Veljković zahvaljujem se na stručnoj i prijateljskoj podršci.

Posebnu zahvalnost dugujem dr Nebojši Begoviću na stručnoj pomoći pri kvantno-mehaničkim proračunima.

Koleginicama Lidiji Radovanović i Bojani Simović hvala na beskrajnom strpljenju, sugestijama i savetima.

Svojoj široj i užoj porodici hvala za veliko razumevanje, strpljenje i podršku.

Izvod

U disertaciji je ispitana termička stabilnost pet kompleksa prelaznih metala (Cu, Ni i Zn) sa anjonima aromatičnih polikarboksilnih kiselina: ftalne (*pht*), izoftalne (*ipht*) i piromelitne (*pyr*) kiseline i različitim aaminskim ligandima, kao što su etilendiamin (*en*), bipyridin (*bipy*) i 2,2'-dipiridilamin (*dipya*). Razmatrani kompleksi $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$ i $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sintetisani su reakcijom izmene liganada. Strukture kompleksa detaljno su opisane zajedno sa uporednom analizom strukturnih karakteristika. Posebna pažnja posvećena je načinu koordinacije odgovarajućeg polikarboksilato-jona i konformaciji karboksilat-grupa koji uslovljavaju različitu dimenzionalnost (0 – 2D) ispitivanih materijala.

U cilju detaljnog ispitivanja mehanizma i kinetike termičke degradacije na sistematski način je u širokom temperaturskom opsegu 20 – 1000 °C termičko ponašanje povezano sa strukturnim karakteristikama kompleksa uz primenu eksperimentalnih (TG/DTA/DSC, XRPD, TG-MS, FT-IR, FESEM i BET) i računskih metoda (DFT, MD), kao i dekonvolucionih tehnika (primena Frejzer-Suzuki funkcije i funkcije vektorskog proizvoda Gausove i Lorencove funkcije). Za sve komplekse određen je detaljan mehanizam, termodinamika i kinetika termički aktivirane razgradnje.

Pokazano je da termička stabilnost ispitivanih materijala zavisi najpre od sadržaja i načina vezivanja molekula vode. Kod svih razmatranih jedinjenja koja sadrže vodu, procesi dehidratacije odigravaju se u više uzastopnih stupnjeva. Za komplekse koji sadrže nekoordinirane molekule vode ($[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), pokazano je da reverzibilno otpuštaju i primaju vodu, predstavljajući svojevrсна molekulska sita, kao i potencijalne materijale za skladištenje različitih gasova.

Procesi termičke degradacije dehidratiranih kompleksa $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2]$ i $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{pyr})]$ počinju procesom dezaminacije, dok kod $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$, $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2]$ i $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2]$ počinju procesom dekarboksilacije, u zavisnosti od jačine veze između jona metala i liganda (O,O- ili N,N-donorskog). Primenom izokonverzionih metoda na ternarne komplekse ovi procesi su okarakterisani promenom

sporog stupnja, odnosno na početku procesa dominantan stupanj jeste raskidanje hemijskih veza, dok sa daljim napredovanjem procesa dominira difuzija oslobođenih fragmenata, što je očekivano kod heterogenih reakcija u čvrstom stanju.

Uticaj atmosfere na mehanizam termičke degradacije ispitan je za $[Zn(dipy)(ipht)]_n$, gde je pokazano da u atmosferi vazduha prisustvo kiseonika stvara povoljne uslove za brzu termičku degradaciju uz formiranje nanostrukturiranog ZnO već na 530 °C.

Individualni stupnjevi izdvojeni dekonvolucijom složenih DTG pikova u predloženom mehanizmu okarakterisani su kinetičkim tripletom, odnosno Arenijusovim parametrima (E_a i A) i konverzionom funkcijom ($f(\alpha)$). Kao kriterijum za određivanje reakcionog modela korišćene su Malekova i Šestak-Bergrenova metoda. Pokazano je da se svi pojedinačni stupnjevi, sa malim izuzecima, mogu opisati dvoparametarskim Šestak-Bergrenovim modelom ($f(\alpha) = \alpha^m(1 - \alpha)^n$) sa različitim vrednostima kinetičkih parametara m i n . Tačnost kinetičkih tripleta individualnih stupnjeva potvrđena je Master-plot i Perez-Makeda metodama.

Ključne reči: Kompleksi prelaznih metala, Termička analiza, Termička stabilnost, Mehanizam i kinetika termičke razgradnje, Dekonvolucija

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Inženjerstvo materijala

Abstract

Thermal stability of five transition metal (Cu, Ni and Zn) complexes containing the anions of aromatic polycarboxylic acids: phthalic (*pht*), isophthalic (*ipht*) and pyromellitic acid (*pyr*), and different amine ligands such as ethylenediamine (*en*), bipyridine (*bipy*) and 2,2'-dipyridylamine (*dipy*) was investigated. The examined complexes $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{dipy})(\text{ipht})]_n$ and $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ were synthesized by ligand exchange reaction. Structures of the complexes are described in detail together with a comparative analysis of structural characteristics. Special attention has been devoted to the coordination mode of the corresponding polycarboxylate ion and the conformation of the carboxylate groups which cause the different dimensionality (0 – 2D) of the investigated materials.

In order to systematically examine the mechanism and kinetics of thermal degradation within wide temperature range 20 – 1000 °C, the correlation of thermal behavior with the structural features of the complexes was established using the experimental (TG/DTA/DSC, XRPD, TG-MS, FT-IR, FESEM i BET) and calculation methods (DFT, MD), as well as deconvolution techniques (application of the Fraser-Suzuki function and function of the vector product of Gaussian and Lorenz functions). A detailed mechanism, thermodynamics and kinetics of thermally activated degradation for all complexes are established.

It has been shown that the thermal stability mainly depends on the water content and its way of binding in the investigated materials. As the dehydration involves the loss of several water molecules among all water containing complexes, the dehydration process has to be considered as multi step, successive process. The metal complexes that contain uncoordinated water molecules ($[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) reversibly release and receive water representing promising molecular sieves, as well as potential materials for the storage of various gases.

Thermal degradation of dehydrated complexes, $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2]$ and $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{pyr})]$, begins with the process of deamination, while for $[\text{Zn}(\text{dipy})(\text{ipht})]_n$, $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2]$ and $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2]$ the decarboxylation is the initial process, depending on the bond strength between the metal ion and involved ligand (O,O- or N,N-donor). The

application of isoconversional methods to the thermal degradation of ternary complexes revealed that all processes were characterized by the complex process with a change of limiting step from the breaking of chemical bonds to the diffusion step of released fragments, which is consistent with heterogeneous solid state reactions.

The influence of the atmosphere on the mechanism of thermal degradation was investigated for $[\text{Zn}(\text{dipy})_2(\text{ipht})]_n$, where it was shown that the presence of oxygen in the air atmosphere makes suitable conditions for the rapid thermal degradation with formation of nanostructured well-crystalline ZnO up to 530 °C.

Individual steps isolated by deconvolution of complex DTG peaks in the proposed mechanism are characterized by a kinetic triplet, namely Arrhenius parameters (E_a and A) and a conversion function ($f(\alpha)$). Malek's and Šesták-Berggren's methods were used as the criteria for determining the reaction model of individual steps. It has been shown that all individual steps, with few exceptions, can be described by the two-parameter Šesták-Berggren's model ($f(\alpha) = \alpha^m(1 - \alpha)^n$) with different values of the kinetic parameters m and n . The accuracy of the kinetic triplets of individual steps was confirmed by Master plot and Perez-Makeda methods.

Keywords: Transition metal complexes, Thermal analysis, Thermal stability, Mechanism and kinetics of thermal degradation, Deconvolution

Area of science: Technological Engineering

Sub-area of science: Materials Engineering

SADRŽAJ

1. Uvod	1
2. Teorijski deo	3
2.1. Značaj i primena koordinacionih jedinjenja	3
2.2. Načini koordinacije karboksilat-grupa i strukturne karakteristike kompleksa sa anjonima polikarboksilnih kiselina	5
2.2.1. Struktura <i>bis</i> (2,2'-bipiridin)-diftalato-dibakar(II)-tetrahidrata, $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	10
2.2.2. Strukture natrijum- i kalijum-difalato-kuprata(II)-dihidrata, $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12
2.2.3. Struktura polimernog 2,2'-dipiridilamin-izoftalato-cinka(II), $[\text{Zn}(\text{dipy})(\text{ipht})]_n$	13
2.2.4. Struktura heksaakva- <i>bis</i> (etilendiamin)-piromelitato-dinikal(II)-tetrahidrata, $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	14
2.3. Reverzibilna termička dehidracija	15
2.4. Reakcije u čvrstoj fazi	19
2.4.1. Faktori koji utiču na brzinu reakcija u čvrstom stanju	19
2.4.2. Kinetika termički aktiviranog procesa degradacije	20
2.4.3. Određivanje energije aktivacije i predeksponencijalnog faktora	27
2.4.4. Određivanje konverzione funkcije	30
2.4.5. Provera tačnosti kinetičkog tripleta	32
2.5. Pregled literature u oblasti kinetike degradacije koordinacionih jedinjenja	33
3. Eksperimentalni deo	38
3.1. Sintaza kompleksa	38
3.2. Priprema uzoraka i uslovi merenja	39
3.3. Obrada eksperimentalnih rezultata	42
3.4. Kvantno-mehanički proračuni	43

4. Rezultati i diskusija.....	45
4.1. Termička stabilnost i mehanizam termičke razgradnje $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	45
4.1.1. Reverzibilna termička dehidracija.....	49
4.1.2. Kinetika termički aktivirane dehidracije.....	53
4.1.3. Kinetika termički aktivirane degradacije.....	62
4.2. Termička stabilnost i mehanizam termičke razgradnje $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	68
4.2.1. Reverzibilna termička dehidracija.....	78
4.2.2. Kinetika termički aktivirane dehidracije.....	83
4.2.3. Kinetika termički aktivirane dekarboksilacije i degradacije.....	91
4.3. Termička stabilnost i mehanizam termičke razgradnje $[\text{Zn}(\text{dipy})_2(\text{ipht})]_n$	95
4.3.1. Kinetika termički aktivirane degradacije u azotu.....	104
4.3.2. Kinetika termički aktivirane degradacije u vazduhu.....	110
4.4. Termička stabilnost i mehanizam termičke razgradnje $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	117
4.4.1. Kinetika termički aktivirane dehidracije.....	122
4.4.2. Kinetika termički aktivirane degradacije.....	126
4.5. Sličnosti i razlike u mehanizmu i kinetici termičke razgradnje Cu(II)-, Zn(II)- i Ni(II)-kompleksa.....	132
5. Zaključak.....	137
6. Literatura.....	140

1. Uvod

Posebna pažnja u nauci o materijalima, hemiji čvrstog stanja i koordinacionoj hemiji usmerena je na izučavanje kristalnih struktura kompleksa prelaznih metala sa anjonima aromatičnih polikarboksilnih kiselina kao što su: ftalna (1,2-benzendikarboksilna), izoftalna (1,3-benzendikarboksilna), tereftalna (1,4-benzendikarboksilna), trimezična (1,3,5-benzentrikarboksilna), piromelitna (1,2,4,5-benzentetrakarboksilna) i melitna (1,2,3,4,5,6-benzenheksakarboksilna) kiselina. Aromatične polikarboksilne kiseline ulaze u sastav brojnih kompleksa metala, često fascinantnih struktura i neobičnih topologija, koje odlikuju različita funkcionalna svojstva čineći ih kandidatima za primenu u magnetizmu (kao molekulski magneti), biologiji, katalizi, separaciji, jonskoj izmeni i dr.

Zbog prisustva više karboksilat-grupa, tj. više donorskih atoma kiseonika, ovi polikarboksilat-anjoni mogu se koordinirati na različite načine pri čemu nastaje veliki broj interesantnih struktura umrežene građe različitih funkcionalnosti. Takođe, pri formiranju koordinacionih jedinjenja, multidentatni anjoni su često uključeni u vodonične veze i nekovalentne π - π interakcije. U zavisnosti od načina koordinacije prisutnih liganada, inter- i intramolekulskih interakcija, nastale strukture mogu biti nula (0D)-, jedno (1D)-, dvo (2D)- ili čak trodimenzionalne (3D).

Cilj ove disertacije jeste ispitivanje mehanizma i kinetike termičke degradacije više binarnih i ternarnih kompleksa metala d-bloka sa anjonima aromatičnih polikarboksilnih kiselina sa različitim sadržajem vode (kako nekoordinirane tako i koordinirane). Ispitivanje termičke stabilnosti i mehanizma degradacije ovih materijala je od velike važnosti s obzirom na to da su njihova funkcionalna svojstva vezana za osnovnu strukturu. U literaturi se opaža rastući broj radova koji se bavi sintezom i strukturnom karakterizacijom ovih materijala, dok detaljno ispitivanje njihove termičke stabilnosti i mehanizma degradacije u korelaciji sa strukturom nije mnogo zastupljeno.

S obzirom na to da su pomenuta funkcionalna svojstva ovih materijala vezana za njihovu osnovnu strukturu, poznavanje njihove termičke stabilnosti jedna je od osnovnih karakteristika, kako sa fundamentalnog, tako i sa tehnološkog aspekta. Za ispitivanje vremena trajanja materijala, tzv. „vremena života” (engl. *shelf life*), bez

promena svojstava materijala na datim uslovima, neophodno je detaljno poznavanje mehanizma, ali i termodinamike i kinetike razlaganja posmatranog materijala. U disertaciji je urađena korelacija kristalne strukture i termičkih svojstava pet koordinacionih jedinjenja u širokom temperaturskom intervalu (20-1000 °C). Kod struktura koje sadrže vodu bilo kao ligand ili kao nekoordiniranu, posvećena je velika pažnja procesu dehidracije, jer upravo nestabilnost ovih materijala vezana za prisustvo ili odsustvo vode predstavlja smetnju za njihovu primenu u raznim industrijskim procesima, ali i za njihovo magacioniranje.

Pored ostalog, važan cilj doktorske disertacije bilo je i ispitivanje dobijenih jedinjenja kao kandidata za skladištenje vodonika, metana i ugljen-dioksida, ali i kao prekursora nanostrukturiranih oksida metala.

2. Teorijski deo

2.1. Značaj i primena koordinacionih jedinjenja

Koordinaciona jedinjenja koriste se danas u mnogim oblastima savremene tehnologije. Primenuju se u rudarstvu i metalurgiji, zatim kao katalizatori u proizvodnji etilena (engl. *Ziegler-Natta*), dok u hemijskoj industriji nalaze primenu kao boje i pigmenti [1-3]. U medicini i farmaciji se koriste kao lekovi, hemoterapeutici i kontrastna sredstva [4, 5].

Veliku pažnju privlače novi kompleksi metala d-bloka zbog primene u katalizi, biotehnologiji, nelinearnoj optici i kao mikroporozni materijali. Posebno je važna njihova primena u medicini i farmaciji gde se poslednjih godina kompleksi elemenata d-bloka koriste za izučavanje proteina i enzima. Kompleksi bakra(II) često su predmet istraživanja zbog ispoljavanja visoke antikonvulzivne, antiinflamatorne i antitumorske aktivnosti. Kompleksi bakra(II), nikla(II) i cinka(II) sa aromatičnim aaminskim ligandima ispituju se kao potencijalni lekovi protiv tumora [6].

Pored značaja za razvoj različitih lekova, ova jedinjenja su sve zastupljenija i kao ekološki materijali. Posebnu grupu koordinacionih jedinjenja čine metal-organske umrežene strukture tzv. MOF-ovi (engl. *metal-organic framework*). MOF-ovi predstavljaju dvo- ili trodimenzionalna kristalna jedinjenja, sastavljena od klastera atoma (jona) metala međusobno povezanih organskim molekulima. Termin „MOF” je krajem 1995. godine uveo O. M. Jagi (engl. *O. M. Yaghi*) [7], i od tada je broj radova koji se bavi ovim strukturama i njihovim svojstvima u stalnom porastu [8-11].

U strukturi MOF-ova prvenstveno učestvuju polidentatni ligandi, tzv. linker (engl. *linker*), koji se razlikuju po svojoj dentatnosti i prirodi donorskih atoma počevši od polikarboksilata fosfonata, sulfonata, imidazolata, pa do amina, piridila i fenolata [12]. Modelovanje građe i sastava, menjanjem atoma metala, klastera metala ili organskih liganada ključna je prednost ovih materijala u odnosu na grafen ili zeolite. Posebno je značajna mogućnost postsintetske modifikacije [13, 14]. Oblasti primene ovih materijala su raznolike: optika, baterije, fotokataliza, kataliza, medicina, kao luminescentni materijali, za apsorpciju različitih gasova i njihovo skladištenje ili pri separaciji [15].

Funkcionalnost koordinacionih jedinjenja uslovljena je strukturom, svojstvima kao i veličinom organskog liganda. U literaturi se često MOF-ovi poistovećuju sa koordinacionim polimerima što nije tačno, jer se pogrešno smatra da se stvaranje umrežene strukture spajanjem liganada i jona metala odvija bez obzira na konačnu strukturu ili morfologiju, stoga je važno istaći razliku među njima [16].

Metal-organske umrežene strukture su koordinacione mreže sa organskim ligandima koje sadrže potencijalne šupljine [17]. Osnovna razlika između ova dva pojma jeste da koordinaciona mreža podrazumeva jake veze koje su odgovorne za postizanje geometrijski dobro definisane strukture. Prema IUPAC-u termin „koordinacioni polimer” se odnosi isključivo na 1D strukture [18], dok generalno posmatrano koordinacione mreže mogu biti 2D i 3D strukture [17].

Do sada su najzastupljenija istraživanja u oblasti apsorpcije [19, 20] upravo zbog velike slobodne površine, podesivosti veličine pora, kao i male gustine MOF-ova. MOF materijali se uglavnom sintetišu primenom solvotermalnog postupka na povišenim temperaturama, u prisustvu vrlo toksičnih rastvarača koji često ostaju zarobljeni u strukturama [21]. Stoga je neretko potrebno izvršiti tzv. „aktivaciju” strukture, odnosno ukloniti molekule rastvarača. Uklanjanje molekula rastvarača može da dovede do amorfizacije strukture ili smanjenja njene termičke stabilnosti.

Veliki problemi za njihovu industrijsku primenu nastaju pri dizajniranju pora usled afiniteta ka katenaciji i umrežavanju veza [22], što ima za posledicu nastanak manjih pora. Regulisanjem dimenzija organskog liganda ovaj problem se može značajno umanjiti, pri čemu se dodaje veliki bočni ogranak na krajeve linkera koji se kasnije termički ili fotohemijski uklanja. U literaturi je poslednjih godina sve veća zastupljenost 2D MOF struktura [23], gde se u zavisnosti od primene njihova fleksibilnost smatra prednošću u odnosu na krute strukture. Pri tom, kod MOF-ova niže dimenzionalnosti, presređivanje i umrežavanje veza je značajno ređa pojava.

Važno je istaći da je strukturna raznovrsnost koordinacionih jedinjenja značajna i za primenu ovih materijala kao prekursora u sintezi različitih funkcionalnih nanomaterijala [24-26]. Koordinaciona hemija omogućava sintetisanje prekursora raznolikog hemijskog sastava i strukture, dok termički indukovane promene mogu kontrolisati fazni sastav i morfologiju određujući krajnja svojstva dobijenog materijala. Značaj

primene koordinacionih jedinjenja kao prekursora za dobijanje nanomaterijala odlikuje se svojom jednostavnošću, niskom cenom i dobijanjem proizvoda visoke čistoće.

Oksidi dobijeni degradacijom koordinacionih jedinjenja su često metastabilni i na povišenim temperaturama se podvrgavaju sinterovanju ili faznoj segregaciji. Stoga primena mono- i polimetalnih kompleksnih jedinjenja kao prekursora za proizvodnju prostih i mešoviti oksida (kao što su spineli [27-30], feriti [31, 32] i perovskiti [33-35]) na relativno niskim temperaturama predstavlja široko primenljivo rešenje [36, 37]. U cilju dobijanja oksida nanometarskih dimenzija velikih specifičnih površina i poroznosti, ključna je niska temperatura degradacije kompleksa. Samim tim, primenjuju se ligandi poput karboksilata [38] ili uree [39] koji isparavaju ili se razlažu na isparljiva jedinjenja na niskim temperaturama. Posebno su važni ligandi koji u kratkom vremenskom intervalu oslobađaju veliku količinu gasova čime se dobija velika poroznost nastalih materijala.

Termoreaktivnost karboksilat-liganada sa aspekta njihove isparljivosti je naročito ispitivana za oksalate [31, 35, 40, 41], malonate [42], maleate [43, 44], tartarate [45], glukonate [46] i citrate [47, 48]. Primena upravo karboksilnih kiselina u pripremi prekursora za sintezu različitih materijala, a posebno oksida vezana je za brojne načine koordinacije njihovih anjona za metalni centar. Pri tom, što više atoma kiseonika sadrži ligand, to je njegov egzoterman efekat pri procesu degradacije intenzivniji. Ovaj efekat je značajan jer favorizuje kristalizaciju oksida skoro istovremeno sa degradacijom prekursora [49, 50].

2.2. Načini koordinacije karboksilat-grupa i strukturne karakteristike kompleksa sa anjonima polikarboksilnih kiselina

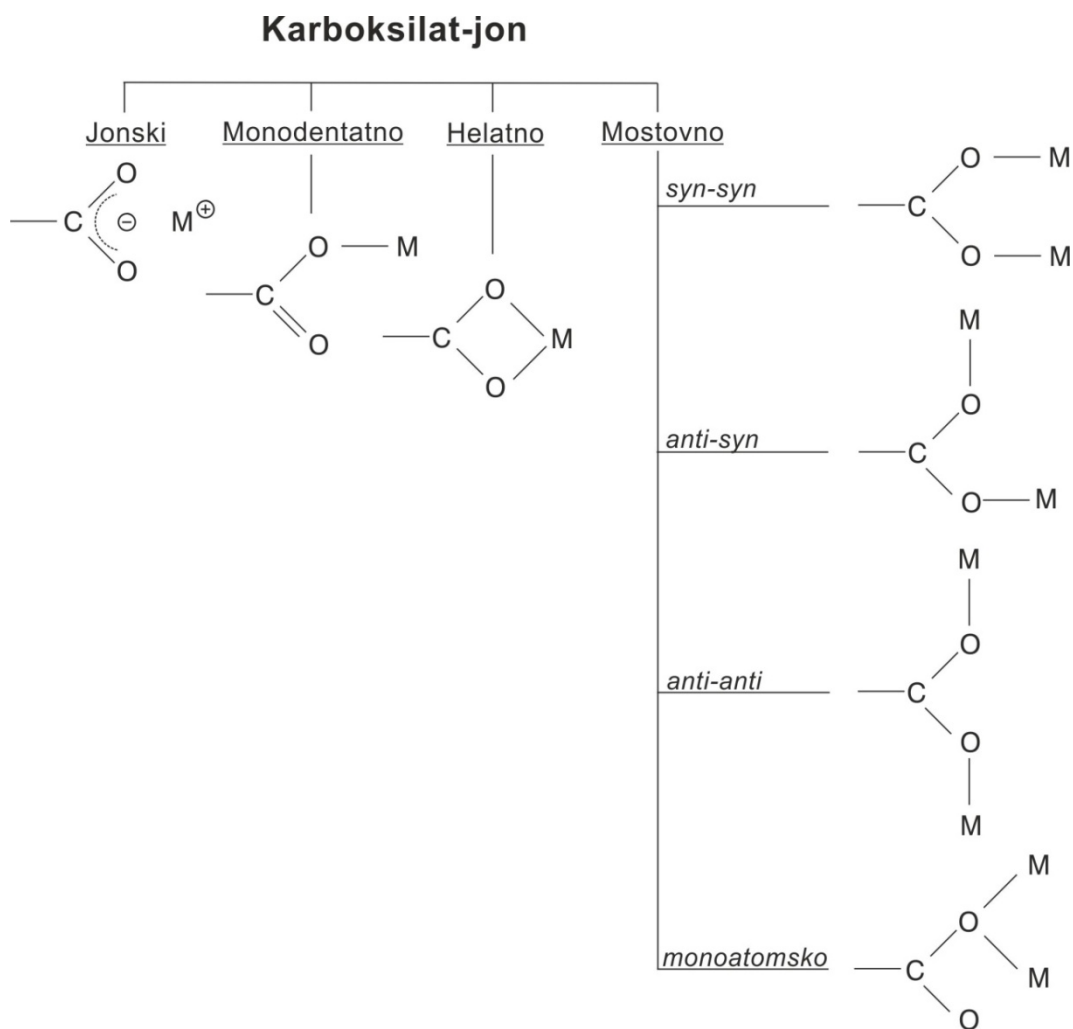
Na strukturu kompleksa značajno utiče veza metal-ligand jer diktira njegovu konačnu topologiju, ali i vrsta jona metala, priroda liganda, priroda pratećih jona, kao i uticaj eksperimentalnih uslova sinteze (rastvarač, pH, temperatura, način kristalizacije) [51]. Veliki udeo u oblikovanju konačne strukture imaju i sekundarne interakcije poput vodoničnih veza i nekovalentnih π - π interakcija [52].

Dizajniranje materijala željene funkcionalnosti dugogodišnji je san mnogih naučnika, ali za njegovo ostvarenje predstoji još mnogo rada na razumevanju svih faktora koji utiču na konačnu strukturu materijala.

Uzevši u obzir veliku zastupljenost karboksilat-liganada u izgradnji koordinacionih jedinjenja, neophodno je istaći moguće načine koordinacije karboksilat-grupe.

Postoje četiri moguća načina vezivanja karboksilat-jona za jon metala (slika 1):

a) jonski: odnosi se na karboksilate kod kojih postoji jonska veza [53]. Natrijum-format je primer soli, gde su elektroni jonski vezane karboksilat-grupe delokalizovani na C–O veze. Obe C–O veze u natrijum-formatu su iste dužine: 1,27 Å [54].



Slika 1. Načini koordinacije karboksilat-grupa [55].

b) monodentatni: u *bis(propionato)-bis(imidazol)kobaltu(II)*, propionat-jon je monodentatno koordiniran [56]. Nađeno je da je veza C–O, gde je kobalt(II) koordiniran za kiseonik nešto duža nego druga veza (2,002 Å u poređenju sa 1,224 Å).

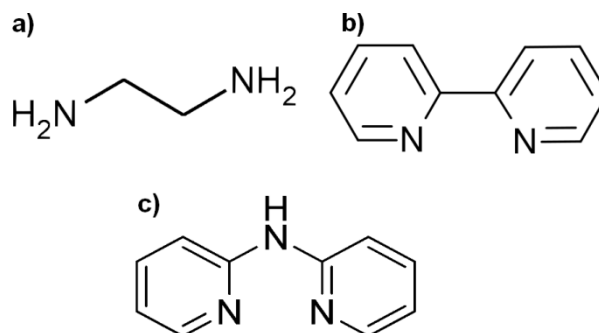
c) helatno: karboksilat-jon može da se ponaša i kao bidentatni ligand, tj. da se helatno veže za metalni centar i formira četvoročlani prsten. Takav primer koordinacije je prisutan npr. u cink-acetatu-dihidratu [57]. Dužine C–O veza u helatno vezanoj karboksilat-grupi su često slične dužne, ali ne nužno identične, npr. u slučaju cink-acetata-dihidrata dužine C–O veza iznose 1,30 i 1,38 Å.

d) mostovno: postoje četiri osnovna tipa mostovnog vezivanja – *syn-syn*, *anti-syn*, *anti-anti* i *monoatomsko* [55]. *Syn-* (vrednost torzionog ugla < 120 °) odnosno *anti-* (vrednost torzionog ugla > 120 °) položaj utvrđuje se u odnosu na vrednost torzionog ugla MOCO. Jedino *syn-syn* mostovni tip koordinacije može da „dovede” atome metala na dovoljno blisko rastojanje pri čemu se može ostvariti metal-metal interakcija. U bakar(II)-acetatu-dihidratu upravo ove veze su odgovorne za neobična magnetna svojstva [58], gde se binuklearni klasteri formiraju od strane četiri *syn-syn* mostovno vezane karboksilat-grupe. Polimerne strukture su uglavnom karakteristične za monokarboksilate koji imaju *anti-syn* ili *anti-anti* konformaciju, poput bakar(II)-formata ili bakar(II)-formata-tetrahidrata [59].

Kombinacije gore navedenih tipova koordinacije imaju za posledicu tridentatno i tetradentatno koordiniranu karboksilat-grupu [60-62]. Načini koordinacije karboksilat-grupa predstavljeni na primeru alifatičnih monokarboksilata takođe važe i kod aromatičnih polikarboksilata, gde prisustvo dve i više karboksilat-grupa značajno povećava i broj rezultujućih kristalnih struktura. Stoga su kristalne strukture većine benzenpolikarboksilata uglavnom polimerne.

Karboksilat-grupa prisutna je u brojnim ligandima, a njena zastupljenost u kristalnim strukturama kompleksa prelaznih metala je u velikom porastu sa razvojem molekuskog dizajna homo- ili heterometalnih mono i polinuklearnih kompleksa važnih zbog svojih fotofizičkih i magnetnih svojstava [63, 64]. Rastući broj novih struktura mešovito-ligandnih kompleksa sa polikarboksilat-jonima posledica je mnogobrojnih načina vezivanja karboksilat-grupa koje utiču na kristalno pakovanje usled stvaranja kako koordinativnih veza, tako i slabijih nekovalentnih interakcija [62]. Pored navedenog, polikarboksilat-joni su u celini sterno kruti (rigidni) i hemijski rezistentni

što ih čini poželjnim konstituentom u izgradnji bilo MOF materijala, bilo kristalnih struktura relativno visoke termičke stabilnosti [65].



Slika 2. Strukturna formula: a) etilendiamin ($C_2H_8N_2$); b) 2,2'-bipiridin ($C_{10}H_8N_2$); c) 2,2'-dipiridilamin ($C_{10}H_9N_3$).

Strukturna raznolikost koordinacionih jedinjenja dodatno se povećava uvođenjem N-donorskih liganada, poput etilendiamina (*en*), 2,2'-bipiridina (*bipy*) ili 2,2'-dipiridilamina (*dipya*) (slika 2). Za razliku od *en*-liganda koji je alifatičan, *bipy*- i *dipya*-ligandi su aromatični amini tipa π -kiselina, gde je *bipy*-ligand krut i planaran, dok je *dipya* savitljiv i odstupa od planarnosti [66]. Upravo je prisustvo N-donorskih liganada u kompleksima metala d-bloka sa benzenpolikarboksilat-jonima od velikog značaja u dizajniranju funkcionalnih materijala, kao i povećanju njihove termičke stabilnosti [67].

Sintezu kompleksa sa mešovitim ligandima je teže kontrolisati nego što je to slučaj za komplekse koji sadrže samo jedan ligand, jer pored uticaja prekursora, pH-vrednosti, stehiometrije i temperature mora se uzeti u obzir i konkurentnost pri koordinaciji različitih liganada. Stoga je kontrola postupka njihove sinteze u cilju dobijanja željene strukture i dimenzionalnosti izuzetno složena.

Aromatične benzenkarboksilne kiseline su vrlo važne u industriji polimera kao i u farmaceutskoj industriji [68]. Razlikujemo dvanaest nesupstituisanih benzenkarboksilnih kiselina i to redom: benzoeva (benzenkarboksilna), izoftalna (1,3-benzendikarboksilna), ftalna (1,2-benzendikarboksilna), tereftalna (1,4-benzendikarboksilna), trimelitna (1,3,4-benzentrikarboksilna), trimezična (1,3,5-benzentrikarboksilna), hemimelitna (1,2,3-benzentrikarboksilna), melofanska (1,2,3,4-benzentetrakarbonsilna), piromelitna (1,2,4,5-benzentetrakarbonsilna), prenitna

(1,2,3,5-benzentetrakarboksilna), bezenpentakarboksilna (1,2,3,4,5-benzenpentakarboksilna) i melitna (1,2,3,4,5,6-benzenheksakarboksilna) [68].

Među najviše zastupljene benzenpolikarboksilne kiseline u kristalnom inženjerstvu materijala spadaju: ftalna (H_2pht), izoftalna (H_2ipht), tereftalna (H_2tpht), trimezična (H_3tmz) i piromelitna (H_4pyr) kiselina. Poslednjih godina je prisutan značajan porast struktura sa *pyr*-ligandom [69-71], jer piromelitna kiselina ima četiri karboksilne grupe koje mogu biti potpuno ili delimično deprotonovane obezbeđujući širok varijetet koordinacije [70]. U zavisnosti od broja deprotonovanih karboksilat-grupa *pyr*-ligand se ponaša i kao donor i kao akceptor vodonika i tokom kompleksiranja sa jonom metala, karboksilat-grupe ne moraju ležati u ravni benzenovog prstena omogućujući tako povezivanje jona u različitim pravcima [70, 72].

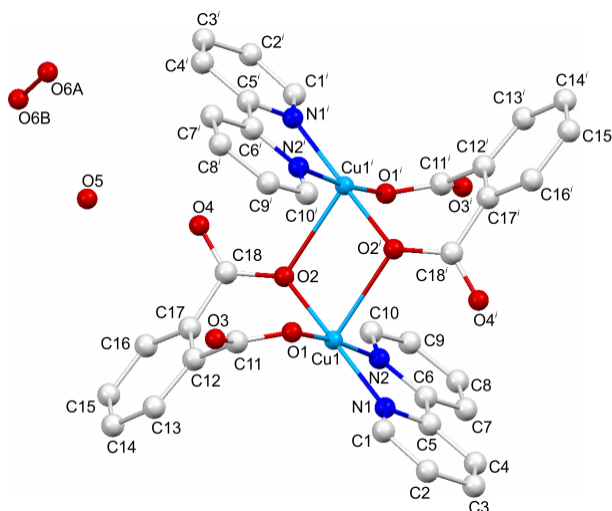
Pretraga CSD baze [71] (engl. *Cambridge Structural Database-CSD*) i literature [73-75] pokazala je da je među benzenpolikarboksilnim kiselinama najveći broj struktura koje kao ligand sadrže anjon tereftalne i trimezične kiseline, dok su strukture sa anjonima ftalne, izoftalne i piromelitne kiseline manje zastupljene.

U cilju sveobuhvatnog pregleda što više raznovrsnih, a opet sličnih struktura, u ovom radu napravljen je izbor od pet mešovito-ligandnih kompleksa koji kao metalne centre sadrže jone Cu(II), Zn(II) ili Ni(II), dok su kao ligandi odabrani anjoni ftalne, izoftalne i piromelitne kiseline, redom. Kompleksi bakra(II) sa ftalnom kiselinom značajni su sa aspekta primene kao molekulska sita [76] i u apsorpciji različitih gasova [77], dok je kompleks nikla(II) sa anjonom piromelitne kiseline primer jedinjenja koje se procesom dehidratacije aktivira obrazujući 2D fleksibilnu strukturu visoke apsorpcione moći [78]. Pored navedenih koordinacionih jedinjenja odabran je i kompleks cinka(II) sa anjonom izoftalne kiseline, koji odlikuje izuzetna antibakterijska aktivnost [79].

S obzirom na to da su strukture analiziranih kompleksa poznate, njihovi opisi biće dati u obimu koji je neophodan za diskusiju mehanizama degradacije, sa izuzetkom nešto detaljnijeg prikaza strukture bakar(II)-kompleksa koji sadrži *pht*-jon i *bipy*-ligand. Struktura pomenutog kompleksa je radi tačnog određivanja sadržaja nekoordinirane vode ponovo utačnjavana [76].

2.2.1. Struktura *bis*(2,2'-bipiridin)-diftalato-dibakar(II)-tetrahidrata, [Cu₂(*bipy*)₂(*pht*)₂]·4H₂O

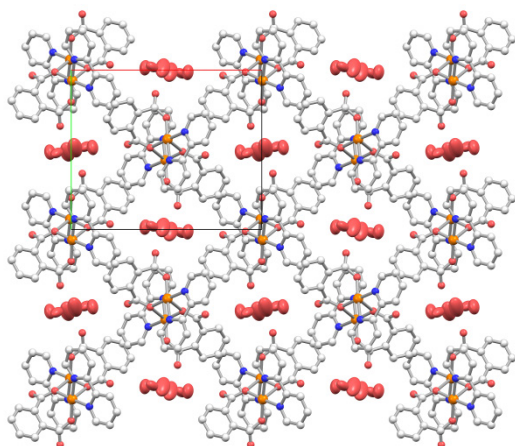
Postoji veliki broj struktura bakar(II)-jona sa anjonom ftalne kiseline, koji pored *pht*-liganda mogu sadržati i druge ligande, pri čemu je većina tih struktura u formi polimernog lanca, gde *pht*-jon ima ulogu mosta između dva metalna centra. Svojevrsni izuzetak predstavlja kompleks bakra(II) koji pored jona ftalne kiseline sadrži i aromatični aaminski ligand *bipy* [80]. Ovaj kompleks kristališe u formi dimera, gde su dva metalna centra povezana preko dva monoatomska mosta. Zanimljivo je da [Cu₂(*bipy*)₂(*pht*)₂]·4H₂O sintetisan na pH = 4 kristališe u formi dimera, dok njegov polimorf sintetisan na pH = 2,5 [81] odlikuje polimerna lančasta 1D struktura. Kristalna struktura [Cu₂(*bipy*)₂(*pht*)₂]·4H₂O sintetisanog pri pH = 4, posebno je zanimljiva jer usled kombinovanog (helatnog i mostovnog) ponašanja tridentatnog *pht*-jona dimerni kompleks ima oblik leptira (slika 3).



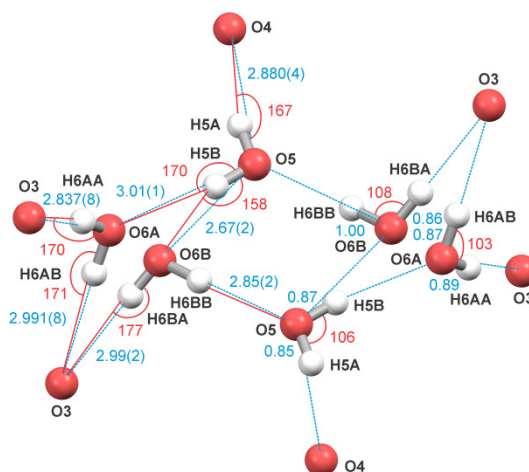
Slika 3. Kombinovana koordinacija (helatna i mostovna) *pht*-jona u [Cu₂(*bipy*)₂(*pht*)₂]·4H₂O.

Konformacija *pht*-jona je veoma interesantna i retka, jer u kristalnoj strukturi posmatranog kompleksa ugao između ravni aromatičnog prstena i trougaone O–Cu–O jedinice iznosi 83,9 °. Pregledom CSD baze podataka [82] pronađeno je da postoje samo dva Cu(II) kompleksa sa ovakvom konformacijom *pht*-jona, i to su: Ba[Cu(H₂O)₂(*pht*)₂]·2H₂O [83] i Sr[Cu(*pht*)₂]·3H₂O [84].

U okviru jedne $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{pht})]$ kompleksne podjedinke glavne ravni aromatičnog prstena *pht*-jona i dva *bipy* liganda su savršeno koplanarne. Cu(II)-jon je u deformisanom kvadratno-piramidalnom okruženju sa aksijalnim Cu1–O2 rastojanjem [2,421(1) Å] dužim od Cu1–O rastojanja u ekvatorijalnoj ravni [76, 80].



Slika 4. Prikaz pakovanja $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i kanala koji se pružaju duž [001] pravca (*a* osa desno, *b* osa dole). Molekuli vode prikazani su elipsoidima.



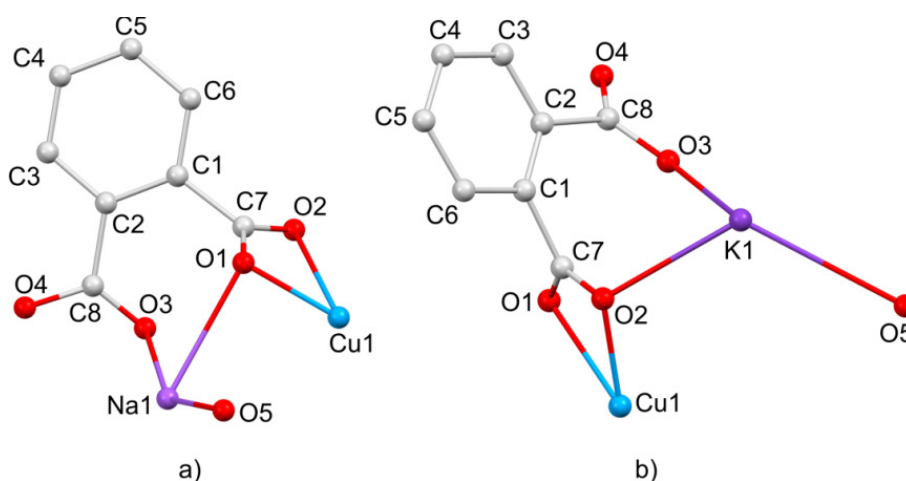
Slika 5. Geometrija (Å, °) vodoničnih veza (levo) i molekula vode kao rastvarača (desno) u $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [76].

Kristalno pakovanje je od posebnog značaja (slika 4) jer su kompleksne jedinice poredane u kolone, formirajući uske delimično eliptične kanale koji se pružaju duž pravca [001]. Za razliku od prethodnog određivanja strukture [80], naknadno utajnjavanje omogućilo je tačno utvrđivanje sadržaja kanala pri čemu je nađeno da je stvarna formula kompleksa $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [76]. Dimenzije kanala iznose $9,2 \times 4,2$ Å za rastojanja merena između susednih O atoma i oko $6,2 \times 1,2$ Å, uzimajući u obzir Van der Valsove radijuse. Ukupna zapremina koju zauzimaju kanali iznosi $258,3 \text{ Å}^3$, što predstavlja 14,7 % zapremine jedinične ćelije. Molekuli vode koji se nalaze u kanalu učestvuju u formiranju osam vodoničnih veza (slika 5), koje su izuzev jedne koja je tzv. „normalne” dužine [O5–H5B···O6B 2,67(2) Å], vrlo dugačke i slabe. Uticaj na dodatnu stabilizaciju strukture imaju i prisutne π - π interakcije [76]. Oba piridinska prstena iz centrosimetrično vezanog *bipy*-liganda su uključena u ove interakcije koje su paralelno pomerene u odnosu na centroide prstenova. Rastojanja

atom – centroid i centroid – centroid iznose oko 3,6 i 3,76 Å, redom pa ove interakcije spadaju u π - π interakcije srednje jačine. Međutim, treba napomenuti da su ove interakcije prisutne kada je kompleks anhidrovan.

2.2.2. Strukture natrijum- i kalijum-difalatoakuprata(II)-dihidrata, $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Uticaj alkalnih i zemnoalkalnih jona u kristalnoj strukturi ftalatoakuprata(II) bio je predmet istraživanja Ćindi (engl. *Cingi*) i koautora [83-86]. Ftalatoakuprati(II) koji kao ko-katjone imaju jone alkalnih metala (Li, Rb, Na i K) odlikuje kvadratno-piramidalna geometrija bakra(II), dok su njihove kristalne strukture polimerne u formi lanca poput $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [83], sa izuzetkom $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ koji ima slojevitu strukturu [83].



Slika 6. Prikaz koordinacije *pht*-jona [83]:
a) $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; **b)** $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

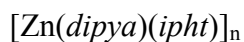
Potrebno je istaći da u strukturama difalatoakuprata(II) sa natrijumom i kalijumom kao ko-katjonima zapravo postoji jedna nekoordinirana voda s obzirom na to da je bakar(II) u specijalnom položaju u obe strukture, pa se položaji atoma bakra u jediničnoj ćeliji razlikuju: u strukturi $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Cu(II) je u centru simetrije, dok kod $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ leži na zavrtnajskoj osi drugog reda. S obzirom na to da su strukture pomenuta dva kompleksa slične, u daljem tekstu biće predstavljene na upoređan način.

U kristalnim strukturama $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [83], *pht*-jon ima ulogu mosta sa jednom helatnom karboksilat-grupom i drugom monodentatno koordiniranom za metalni centar (slika 6). Konformacija *pht*-jona je vrlo slična u obe strukture, međutim usled različite konformacije karboksilat-grupa koje premošćuju dva susedna C atoma u strukturi natrijum-difalato-kuprata(II)-dihidrata obrazuju se slojevi paralelni ravni (100). U kompleksu $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cik-cak polimerni lanci se formiraju usled mostovnog povezivanja *pht*-jona koji se pružaju duž [101] kristalografskog pravca [83].

Koordinacioni poliedar oko bakra je nešto više deformisan kod $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Uticaj alkalnog jona je od presudnog značaja na kristalnu strukturu polimernih difalato-kuprata(II). Naime, jonski radijus natrijum-jona je za oko 33 % manji nego kalijum-jona [87]. U strukturi $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ joni natrijuma su umetnuti između polimernih lanaca i okruženi sa šest atoma kiseonika, gde pet atoma kiseonika potiče od *pht*-jona, a šesti atom od vode.

U strukturi $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kalijum-jon je takode umetnut između polimernih lanaca, a u njegovom okruženju nalazi se sedam atoma kiseonika od kojih pet atoma potiče od *pht*-jona, a preostala dva atoma od vode [83]. U strukturi $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ od nekovalentnih interakcija prisutne su samo Van der Valsove sile, dok u stabilizaciji $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pored Van der Valsovih sila učestvuju i π - π interakcije između fenilnih prstenova [83].

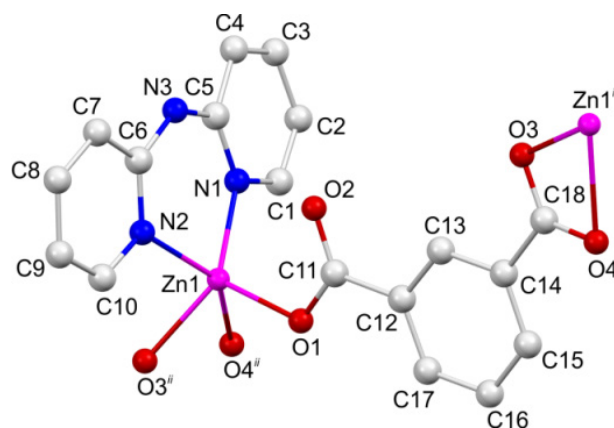
2.2.3. Struktura polimernog 2,2'-dipiridilamin-izoftalato-cinka(II),



Za razliku od ostalih benezendikarboksilata, kristalne strukture koje sadrže *ipht*-ligand su manje zastupljene [88]. Od mešovito-ligandnih kompleksa koji sadrže *ipht*-jon i *dipy*-ligand postoje svega tri jedinjenja sa određenom strukturom i to sa cinkom [79], bakrom [89] i manganom [90] kao metalnim centrima. U $[\text{Zn}(\text{dipy})(\text{ipht})]_n$ [79] i $[\text{Cu}(\text{dipy})(\text{ipht})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [89] kompleksima, *ipht* ima mostovnu ulogu i tridentatno je koordiniran za metalni centar i to jednom karboksilat-grupom monodentatno, a drugom

helatno (slika 7). U $[\text{Mn}(\text{dipy})(\text{ipht})]_n$ kompleksu [90] *ipht*-jon takođe ima ulogu mosta, ali je njegova koordinacija *tris*-monodentatna.

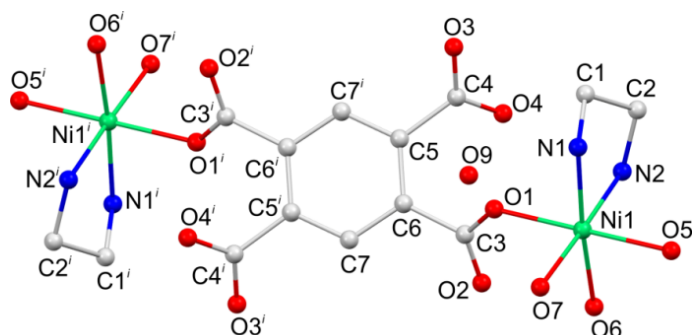
Koordinacioni poliedar oko jona Zn predstavlja deformisanu kvadratnu piramidu. Baznu ravan kod $[\text{Zn}(\text{dipy})(\text{ipht})]_n$ formiraju dva atoma N iz *dipy* i dva atoma O iz helatno koordinirane karboksilat-grupe, dok se jedan atom O iz monodentatno koordiniranog *ipht*-liganda nalazi u apikalnom položaju. Nekoordiniran atom O gradi sa aminskim atomom N iz *dipy* vodoničnu vezu, kojom su povezani susedni lanci obrazujući tako pseudoslojeve skoro paralelne sa *ac*-ravni. S obzirom na to da se u kompleksu $[\text{Zn}(\text{dipy})(\text{ipht})]_n$ *dipy*-ligandi nalaze sa iste strane lanca, on je izotaktičan [79].



Slika 7. Prikaz koordinacije *ipht*-jona $[\text{Zn}(\text{dipy})(\text{ipht})]_n$ [79].
 Simetrijski ekvivalentni položaji: (i): $x + 1/2, -y + 1/2, z + 1/2$;
 (ii): $x - 1/2, -y + 1/2, z - 1/2$.

2.2.4. Struktura heksaakva-*bis*(etilendiamin)-piromelitato-dinikal(II)-tetrahidrata, $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Anjon piromelitne kiseline sadrži četiri karboksilat-grupe pozicionirane simetrično oko benzenovog jezgra u položajima 1,2,4,5 što ga čini idealnim za premošćavanje metalnih centara i formiranje slojevitih struktura. Zbog većeg broja karboksilat-grupa, mogućnosti koordinacije za metalni centar su proporcionalno veće, pri čemu je postojanje dve nekoordinirane karboksilat-grupe vrlo neuobičajeno [91]. U CSD bazi [71] postoje samo dva mešovito-ligandna kompleksa sa *pyr*- i *en*-ligandima [72, 92], gde u strukturi $[\text{Cu}_2(\text{en})_2(\text{pyr})]_n$ [92] *pyr*-jon pokazuje kombinovanu mostovnu i helatnu koordinaciju.



Slika 8. Prikaz koordinacije *pyr*-jona u $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [72]. Simetrijski ekvivalentni položaj: (*i*): $-x, -y, -z$.

Struktura $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se sastoji od binuklearnih centrosimetričnih $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})]$ kompleksnih jedinaka i nekoordinirane vode. Molekuli kompleksa orjentisani su paralelno sa $[201]$ kristalografskim pravcem. 3D struktura formira se preko mreže vodoničnih veza [72].

Koordinacioni poliedar oko jona nikla(II) je u obliku deformisanog oktaedra, gde tri oktaedarska mesta zauzimaju atomi kiseonika iz tri molekula vode koje su međusobno u *cis*-položaju. Preostala tri mesta u oktaedru zauzimaju dva atoma azota iz *en*, dok jedno mesto pripada kiseoniku iz monodentatno koordinirane karboksilat-grupe. U strukturi $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ anjon piromelitne kiseline ima ulogu mosta između dva metalna centra, odnosno njegov tip koordinacije je *bis*-monodentatni (slika 8).

2.3. Reverzibilna termička dehidratacija

Voda je prisutna u raznim industrijskim tokovima i stoga njen uticaj mora biti uzet u obzir pri odabiru apsorbenta za procese separacije i prečišćavanja. Tokovi prirodnog gasa često su zasićeni vodenom parom koja mora biti uklonjena do ppm nivoa pre upotrebe ili skladištenja. Vodena para je takođe važan sastojak otpadnih industrijskih gasova i njen uticaj na apsorbent za skladištenje ugljen-dioksida je vrlo značajan [93-100]. Relativno velike količine vode ($\approx 10\%$) prisutne su i u biogorivu, što može uticati na smanjenje njegove gorivne moći [93]. Stoga, pri razmatranju novih materijala za primenu u procesima separacije, njihova termička stabilnost i ponašanje u prisustvu

vlage predstavlja važno svojstvo koje mora biti istraženo pored apsorpcionog kapaciteta i njihove selektivnosti.

Poslednjih dvadeset godina sa razvojem MOF materijala, interes za uticaj vode na formiranje i svojstva njihovih struktura je postao od presudne važnosti [94] za primenu u različitim oblastima i to: u apsorpciji i skladištenju u gasovitoj [95] ili tečnoj fazi [96], separaciji hemikalija [97], biomedicini [12], polimerizaciji [98], magnetizmu [99], luminescenciji [100] i katalizi [101].

Voda u većini kristalnih struktura može imati ulogu rastvarača, liganda ili konstituenta koji „drži” strukturu. Stoga su strukturne promene koje se odvijaju u njenom prisustvu ili odsustvu od velikog značaja. H. Kitagava (engl. *H. Kitagawa*) i saradnici [102] su na primeru MOF-a MIL-88 (trodimenzionalni gvožđe(III)-fumarat) pokazali kako se velike promene u jediničnim ćelijama odigravaju uklanjanjem „gostujućeg” molekula (engl. *guest*), koji može biti i voda, gde dolazi do smanjenja jedinične ćelije i do 23 %.

Ove umrežene strukture imaju mogućnost apsorpcije velikih količina vode, pa tako npr. HKUST-1 (Cu(II) 1,3,5-benzotrikarboksilat) [10], može apsorbovati vodu do čak 41 % svoje mase, dok uklanjanje koordiniranih molekula vode uzrokuje strukturne promene na MOF-u i smanjenje dimenzija kanala za samo 0,12 Å. Međutim, pri apsorpciji vode slobodna površina HKUST-1 se smanjuje za oko 50 % [103], a nakon dvadeset ciklusa apsorpcije-desorpcije vode struktura materijala postaje značajno amorfizovana [104].

Pored HKUST-1, ispitivano je i ponašanje drugih MOF-ova u prisustvu vode, ali sistematskih studija koje sa aspekta strukture ispituju njihovu stabilnost u smislu baznosti posmatranog liganda, stepena koordinacije između metala i liganda, kao i „zaštite” koordinacionih mesta drugim funkcionalnim grupama je vrlo malo [105]. Većina radova bavi se ispitivanjem uticaja vode na apsorpciju posmatranog jedinjenja [106], dok je njen uticaj na strukturu i njenu termičku stabilnost u većini slučajeva zanemaren. Razumevanje mehanizma dehidratacije je od izuzetne važnosti za dizajn i razvoj novih generacija koordinacionih polimera [107].

Sa aspekta apsorpcije, detaljne analize mehanizma i uticaja vode na strukturu su bitne ne samo radi kreiranja novih koordinacionih jedinjenja postojanih u prisustvu vode, već u cilju dizajniranja kompleksa sa željenom osetljivošću na njeno prisustvo.

Npr. poznato je da apsorpcija vode šteti apsorpciji ugljen-dioksida, ali kontrolisana apsorpcija vode pospešuje njegovo skladištenje [108].

Uopšte uzevši, vrste uticaja vode na kristalnu strukturu koordinacionih jedinjenja možemo podeliti u tri grupe. Prve dve grupe su najbrojnije i obuhvataju strukture koje se pri dehidraciji amorfizuju [106 a, 106 f, 109] ili pak zadržavaju kristaliničnost, ali im se parametri jedinične ćelije menjaju ili čak prolaze kroz strukturnu transformaciju [77, 106 c, 110]. Treću grupu čine strukture koje zadržavaju početnu strukturu bez promene parametara jedinične ćelije. Posebno je zanimljivo istaći razlike u načinu rehidracije, jer kriterijum u tom smislu nije ustanovljen.

Interesantni primeri struktura koje se pri dehidraciji amorfizuju jesu kompleks $[Zn(l-pmdt)(H_2O)]_n$, gde je *pmdt* pirimidin-4,6-dionat [106 f] i heterometalni kompleks $\{[Ca(H_2O)_4]_{1,5}[Tb-(pydc)_3] \cdot 6H_2O\}_n$, gde je *pydc* piridin-2,6-dikarboksilna kiselina [109 b]. Kod prvog kompleksa izlaskom molekula vode koji je koordiniran za atom cinka, struktura se amorfizuje, dok se proces rehidracije zasniva na stajanju dehidratiranog kompleksa u vodi u trajanju od šest dana, nakon čega se struktura regeneriše [106 f]. Nešto manje drastičan tretman postupka rehidracije zapaža se kod heterometalnog kompleksa $\{[Ca(H_2O)_4]_{1,5}[Tb-(pydc)_3] \cdot 6H_2O\}_n$, gde pri procesu dehidracije kompleks gubi čak deset molekula vode, dok višednevnim izlaganjem atmosferi zasićenom vodenom parom dolazi do regeneracije prvobitne strukture. Slična situacija uočena je i u kompleksu $[Ni(H_2L)Cl]_2 \cdot 5H_2O$, koji kao ligand sadrži Šifovu bazu, gde je H_2L N,N'-(2-hidroksi)propilen-*bis*(2-imino-3-oksimino)-butan [109 d]. Celodnevnim izlaganjem atmosferi zasićenom vodenom parom kompleks se rehidriše u potpunosti.

Najizraženiji primer amorfizacije strukture pri procesu dehidracije uočava se za $[Co(H_2pdc)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$, gde je H_2pdc 3,5-pirazoldikarboksilna kiselina [109 a]. Stajanjem dehidratiranog kompleksa u vodi 30 minuta, struktura se rehidriše u potpunosti. U svim navedenim primerima, difraktograme rehidratiranih struktura karakterišu manji inteziteti refleksija i širi pikovi [106, 109], osim kod $[Co(H_2pdc)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ na čijem difraktogramu praha nema ni jedne refleksije.

Primeri struktura koje pri procesu dehidracije zadržavaju kristaliničnost su značajno ređe u poređenju sa prvom grupom i često se na osnovu rendgenske difrakcione analize vidi pojava novih refleksija kod dehidratiranih jedinjenja [77, 106 c,

110]. Zanimljiv je slučaj kompleksa $[\{\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{tpht})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)\} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}_3]_2$ [106 c] koji nakon izlaska vode (i koordinirane i nekoordinirane) zadržava svoju kristaliničnost, doduše uz pojavu novih refleksija. Nakon 12 h stajanja dehidratisanog kompleksa u atmosferi zasićenoj vodenom parom, struktura se u potpunosti rehidratirše. Difraktogrami dehidratisanih struktura su vrlo slični difraktogramima početnih struktura, ali prisustvo dodatnih refleksija ukazuje ili na strukturnu transformaciju ili na višefazni sistem. Posebno važan uticaj π - π interakcija na zadržavanje kristaliničnosti izražen je pri dehidraciji binuklearnog $[\text{Cu}_2(1\text{-bpyyz})_2\text{Br}_{1,25}(\text{H}_2\text{O})_{0,75}]\text{Br}_{0,75} \cdot 2,25\text{H}_2\text{O}$. Ovaj kompleks sadrži relativno veliki planarni ligand 3,5-di(2-piridil)pirazol (*Hbpyyz*) [111] koji omogućava jake π - π interakcije formirajući dimerne jedinice zbog čega kompleks dehidratirše u dva stupnja pri čemu dolazi do promene strukture, dok se naknadnom rehidracijom vraća početnu strukturu.

Treću grupu, kao što je pomenuto čine krute strukture koje pri dehidraciji zadržavaju strukturu praktično bez promene parametara jedinične ćelije [76, 106 e, 106 i, 106 h, 111]. Ova grupa jedinjenja ponaša se kao svojevrsno molekulske sito tokom procesa dehidracije i naknadne rehidracije. Izrazito kruta struktura zapažena je kod kompleksa $\{[\text{Cu}_2(\text{pyzdc})]_{0,83} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, gde je Cu(I) a *pyzdc* 2,3-pirazindikarboksilna kiselina [111]. Naime, pirazinski prsten stabilizuje koordinaciju bakra za mekše atome azota, dok prisustvo dve međusobno ortogonalne karboksilat-grupe (perpendikularne na ravan pirazinskog prstena) omogućavaju njeno grananje i formiranje 3D strukture. Rendgenskom strukturnom analizom dehidratisanog kompleksa zaključeno je da nema promene parametara jedinične ćelije. S obzirom na to da je reverzibilnost procesa dehidracije ispitana na monokristalu, možemo konstatovati da ovaj kompleks odlikuje „*single-crystal-to-single-crystal*” transformacija. Rehidracija kompleksa je potpuna stajanjem u atmosferi zasićenoj vodenom parom u toku 24 h.

2.4. Reakcije u čvrstoj fazi

Razumevanje osnovnih mehanizama reakcija koji se dešavaju u čvrstom stanju od velike je važnosti radi moguće kontrole brzine reakcija u specifičnim situacijama. U čvrstom stanju brzina reakcije zavisi od morfologije, geometrije reakcionog fronta (granice faza), difuzivnosti reakcionih vrsta, verovatnoće nukleacije, anizotropije kristalita itd. [112]. U većini slučajeva tok reakcije obuhvata jedan ili više elementarnih stupnjeva: apsorpciju (desorpciju) gasova sa površine čvrste faze, reakciju na atomskom nivou (homogene ili heterogene reakcije), nukleaciju nove faze (u masi ili na reakcionoj površini čvrste faze) i transport, tj. difuziju ili migraciju. Složenost reakcija koje se odvijaju u čvrstom stanju vezana je u velikoj meri i za heterogenost u pogledu sastava i strukturnih svojstava [113].

Generalno, reakcije u čvrstom stanju mogu biti klasifikovane u četiri grupe: reakcije sa jednim reaktantom u čvrstom stanju tj. reakcije degradacije; reakcije gde je jedan reaktant u čvrstom, a drugi u gasovitom stanju; reakcije gde pored reaktanta u čvrstom je drugi reaktant u tečnom stanju; i reakcije kada su oba reaktanta u čvrstom stanju [112]. Ova disertacija bavi se prvom grupom reakcija.

2.4.1. Faktori koji utiču na brzinu reakcija u čvrstom stanju

Brzina reakcije određena je brzinom najsporijeg stupnja. Faktori koji utiču na najsporiji stupanj reakcije mogu se podeliti na unutrašnje i spoljašnje. Unutrašnji faktori se odnose na reakcioni sistem, i to su pre svega strukturni i energetske faktori vezani za hemijsku prirodu reaktanta i proizvoda. Spoljašnji faktori uključuju pritisak, temperaturu, zračenje, kao i predtretman [114, 115]. Reaktivnost uzorka takođe je uslovljena i njegovom istorijom [113].

Termička degradacija uzorka je izuzetno osetljiva na prirodu predtretmana. Među najranije zabeleženim zapažanjima jeste Faradejevo grebanje monokristala natrijum-karbonata iglom koje je rezultiralo njegovim ubrzanim rascvetavanjem (engl. *efflorescence*) [116]. Naime, dislokacije formirane grebanjem postale su novi reakcioni centri. Kasnije studije jasno su ukazale na veću reaktivnost i manju termičku stabilnost

uzorka u prisustvu dislokacija, mada njihova tačna uloga nije baš jasno precizirana [117].

Posebno je interesantna studija uticaja mehanohemijskog predtretmana na degradaciju hidro-magnezita. Za razliku od kristaliničnog uzorka hidro-magnezita koji se razlaže u dva stupnja (prvi stupanj se sastoji od dva preklopljena procesa), nakon mlevenja u planetarnom mlinu, on se amorfizuje i njegova degradacija počinje na nižoj temperaturi i odvija se u tri razdvojena stupnja [114].

Uticaj γ -zračenja na brzinu termičke degradacije je takođe ispitivan [118] i u većini studija je zaključeno da se pri dužim vremenima zračenja proces degradacije ubrzava, odnosno smanjuje se termička stabilnost uzorka. Smanjenje termičke stabilnosti odrazilo se u većini studija na smanjenje energije aktivacije, dok je predeksponencijalni faktor bio nepromenjen (vidi jednačinu 6). Razlog za sniženje termičke stabilnosti ogleda se u nastanku elektronskih ili atomskih nesavršenosti koje skraćuju indukcioni period i povećavaju brzinu termičke degradacije.

2.4.2. Kinetika termički aktiviranog procesa degradacije

Kinetika reakcija u čvrstom stanju je od izuzetne važnosti iz nekoliko razloga. Kinetika daje uvid u brzinu procesa koji se odvijaju u čvrstom stanju. Ova informacija je značajna zbog složenosti procesa koji se odvijaju u čvrstom stanju i teškoće njihovog praćenja standardnim instrumentalnim tehnikama. Drugo, kinetički parametri mogu da se modeluju, u cilju predviđanja ponašanja reakcije na drugačijim uslovima zagrevanja. Ovo je korisno za optimizaciju reakcionih uslova ili poboljšanje termičke stabilnosti supstance. Na kraju, kinetička kontrola nekih reakcija može se obaviti u procesu obrade materijala i pri prilagođavanju konačnih struktura ili mikrostruktura.

Termički stimulisani procesi su oni koji se iniciraju termičkim tretmanom, odnosno grejanjem ili hlađenjem. Kinetička studija procesa degradacije obuhvata merenje brzine i određivanje parametara samog procesa. Ona je važna jer omogućava da parametrizacijom brzine procesa u funkciji promenljivih predvidimo brzinu procesa van temperaturske oblasti ispitane u datom eksperimentu i takođe nam daje uvid u mehanizam procesa.

Brzina termički aktiviranog procesa degradacije može biti opisana izrazom [119]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)h(p) \quad (1)$$

gde je t vreme, T temperatura, $k(T)$ konstanta brzine procesa, α stepen konverzije ili stepen napredovanja procesa ili konverzionu frakciju ($0 < \alpha < 1$), a $f(\alpha)$ konverzionu funkciju (kinetički model) čiji oblik zavisi od mehanizma reakcije, dok se promenljiva $h(p)$ odnosi na uticaj pritiska (posebno važan kada su reaktanti ili proizvodi u gasovitom stanju).

Uticaj pritiska u velikom broju radova vezanih za termičku analizu nije razmatran, a njegovo zanemarivanje je ekvivalentno pretpostavci da je on konstantan tokom celog procesa, što je opravdano za procese kod kojih ne dolazi do izdvajanja gasovitih proizvoda, poput kristalizacije. U slučaju kada dolazi do izdvajanja gasovitih proizvoda koji mogu reagovati sa uzorkom ili proizvodom, uticaj pritiska se eliminiše dovoljno visokim protokom nosećeg gasa [120].

Kinetika reakcija u čvrstom stanju može se proučavati primenom izoternskog ili neizoternskog tretmana. Ako se promena svojstva uzorka meri na konstantnoj temperaturi u zavisnosti od vremena tada govorimo o izoternskom režimu, a ukoliko je uzorak podvrgnut zagrevanju, odnosno promena svojstva se registruje u funkciji temperature govorimo o neizoternskoj metodi [119].

Neizoternska metoda koristi brzinu zagrevanja β sa uglavnom linearnim povišenjem temperature, koji se može izraziti:

$$T = T_0 + \beta t \quad (2)$$

gde je T_0 početna temperatura, a t je vreme.

Mereno svojstvo uzorka uslovljava odabir odgovarajuće instrumentalne tehnike. Ako reakcija uključuje gubitak mase, tada se gubitak mase proučava termogravimetrijom (TG). Vezivanje ili oslobađanje toplote je takođe merljivo svojstvo koje se koristi za kinetičke evaluacije, a meri se pomoću diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC) ili diferencijalne termičke analize (DTA). Kinetika reakcija u čvrstom stanju takođe može biti proučavana i pomoću drugih analitičkih tehnika poput rendgenske difrakcione analize (XRPD) [121] ili nuklearne magnetne rezonance (NMR) [122].

Za svaku analitičku tehniku, mereno svojstvo se prevodi u stepen konverzije ili stepen napredovanja reakcije, α , koji se dalje koristi u kinetičkim jednačinama. Step

konverzije se lako određuje kao frakciona promena bilo kog fizičkog svojstva koja je povezana sa tokom reakcije. Ako se prati npr. gubitak mase, stepen konverzije se određuje kao deo ukupne mase koja se izgubi tokom procesa, što je dato izrazom:

$$\alpha = \frac{m_i - m}{m_i - m_f} \quad (3)$$

pri čemu je m masa ili maseni procenat uzorka u određenom trenutku, dok je m_i početna, a m_f krajnja vrednost mase ili masenog procenta. Podaci o gubitku mase se potom pretvaraju u normalizovanu formu konverzijske frakcije, α , koja, kao što je već rečeno, predstavlja meru napredovanja reakcije kao funkcije vremena (izotermiski) ili temperature (neizotermiski).

Kada je pritisak konstantan, brzina reakcije koja se odvija u jednom stupnju jeste funkcija samo dve promenljive: temperature i stepena konverzije:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (4)$$

Reakcioni model, $f(\alpha)$, predstavlja teorijsko i matematičko opisivanje procesa koji se eksperimentalno odvija (tabela 1). Sa eksperimentalnog stanovišta model reakcije može biti proučavan u izotermskim ($\alpha(t)$ zavisnosti) i u neizotermskim uslovima ($\alpha(T)$ zavisnosti) [119, 120].

Tabela 1. Reakcioni modeli $f(\alpha)$ i njihovi integralni oblici $g(\alpha)$ koji se koriste za opisivanje kinetike reakcija u čvrstom stanju [119].

Reakcioni model	Oznaka	Diferencijalni oblik $f(\alpha) = (1/k)d\alpha/dt$	Integralni oblik $g(\alpha) = kt$
Modeli nukleacije			
Stepeni zakon	P2	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
Stepeni zakon	P3	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
Stepeni zakon	P4	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
Stepeni zakon	P2/3	$\frac{2}{3}\alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
Avrami-Erofeyev (n=3/2)	A3/2	$\frac{3}{2}(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$
Avrami-Erofeyev (n=2)	A2	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Avrami-Erofeyev (n=3)	A3	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
Avrami-Erofeyev (n=4)	A4	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
Prout-Tompkins	B1	$\alpha(1-\alpha)$	$\ln[\alpha/(1-\alpha)]$

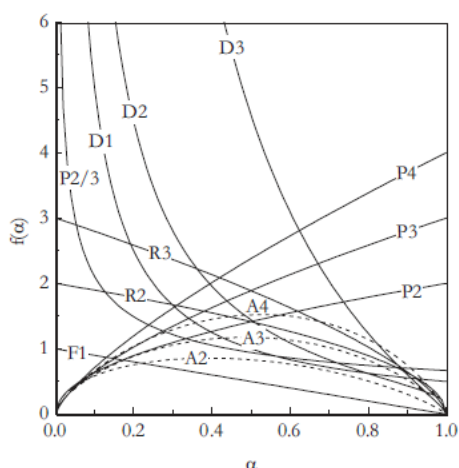
Nastavak tabele 1.

Modeli geometrijskog sažimanja			
Reakcija kontrolisana na granici faza (sažimajuća površina)	R2	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]$
Reakcija kontrolisana na granici faza (sažimajuća zapremina)	R3	$3(1-\alpha)^{1/3}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]$
Modeli difuzije			
1-D difuzija	D1	$1/(2\alpha)$	α^2
2-D difuzija	D2	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$[(1-\alpha)\ln(1-\alpha)] + \alpha$
3-D difuzija (Jander)	D3	$\frac{[3(1-\alpha)^{2/3}]}{[2(1-(1-\alpha)^{1/3})]}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
3-D difuzija (Ginstling-Brounshtein)	D4	$\frac{3}{[2((1-\alpha)^{-1/3} - 1)]}$	$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{2/3}$
Modeli reda reakcije			
Nulti red (Polany-Wigner)	F0/R1	1	α
Prvi red (Mampel)	F1	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
Red 3/2	F3/2	$(1-\alpha)^{3/2}$	$2[(1-\alpha)^{-1/2} - 1]$
Drugi red	F2	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1} - 1$
Treći red	F3	$(1-\alpha)^3$	$\frac{1}{2}[(1-\alpha)^{-2} - 1]$

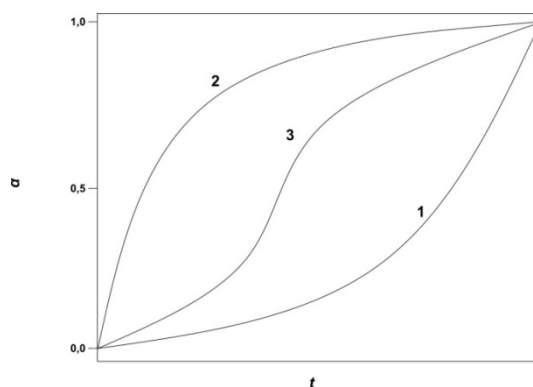
S obzirom na to da je pri izotermnom režimu, $k(T)$ konstantna, brzina reakcije je direktno proporcionalna $f(\alpha)$:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Const \cdot f(\alpha) \quad (5)$$

Modeli reakcije se klasifikuju na osnovu oblika izotermalnih krivih (ubrzavajući, usporavajući i sigmoidan) (slika 9) ili na osnovu pretpostavke mehanizma kao što su nukleacija, geometrijsko sažimanje, difuzija i modeli bazirani na redu reakcije [123] (tabela 1, slika 10).



Slika 9. Grafički prikaz zavisnosti $f(\alpha)$ u funkciji α za neke reakcione modele iz tabele 1 [119].



Slika 10. Glavni tipovi integralnih kinetičkih krivih dobijenih pri izotermnim uslovima: ubrzavajući (1), usporavajući (2) i sigmoidni (3) oblik [119].

Na osnovu slike 10, jasno možemo razlikovati tri tipa heterogene kinetike i to su ubrzavajući, usporavajući i autokatalitički tip. Za usporavajući tip, brzina stalno opada sa tokom reakcije. Usporavajuća kinetička kriva je skoro linearna u početnom delu, dok sa napredovanjem reakcije dolazi do njenog savijanja i dostizanja platoa kada vredost stepena konverzije postane 1. Ovakav trend je prisutan kod modela difuzije i modela geometrijskog sažimanja. Kod ubrzavajućeg kinetičkog tipa, brzina se stalno povećava u toku reakcije, što je karakterističan trend za modele reda reakcije (stepeni zakon). Autokatalitički model opisuje procese čija brzina prolazi kroz maksimum, što je karakteristika modela nukleacije i rasta (slika 10). Ubrzavajući i autokatalitički tip

krivih pokazuje malu promenu na niskim vrednostima stepena konverzije, ponekad sa posebnim platoom, koji se drugačije zove indukcionim periodom. Nakon indukcionog perioda, krive počinju da se savijaju, pri čemu se kod ubzavajućeg modela njihov rastući karakter krive ne menja do kraja reakcije, dok kod autokatalitičkog pri nekom stepenu konverzije dolazi do prelaska na usporavajući tip, što samoj krivoj daje sigmoidan oblik, karakterističan za neizotermički režim zagrevanja [119, 120].

Kada govorimo o identifikaciji određenog kinetičkog modela (slika 9), pre nego kinetičkog tipa (slika 10), analizom slike 10 jasno se uočava da mnogi modeli ne pokazuju značajnu razliku u određenim opsezima stepena konverzije. Uzevši u obzir da su svi modeli uglavnom idealizovani, eksperimentalni podaci često se ne podudaraju dovoljno tačno sa navedenim modelima. Neretko se dešava da se eksperimentalni podaci nalaze negde između dva modela ili da se sa jednim modelom slažu pri nižim vrednostima stepena konverzije, a sa drugim na višim, ili pak, da ne prate ni jedan reakcioni model unutar određenog opsega vrednosti stepena konverzije [120]. Tada identifikacija reakcionog modela postaje pravi problem, koji je u slučaju neizotermičkog režima dodatno teži jer brzina reakcije više nije konstantna.

Temperaturna zavisnost brzine procesa predstavlja se Arenijusovom zavisnošću:

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

gde je E_a energija aktivacije, A predeksponencijalni faktor, a R je univerzalna gasna konstanta. Eksperimentalno određene kinetičke parametre pravilno je zvati prividnim, efektivnim ili ukupnim jer oni mogu odstupati od vrednosti elementarnih stupnjeva. To znači da npr. eksperimentalno dobijenu vrednost energije aktivacije nazivamo prividnom energijom jer ona je zapravo funkcija kinetičkih parametara pojedinačnih stupnjeva (reakcije u čvrstom stanju se uvek odigravaju u više stupnjeva), a po vrednosti je bliska energiji aktivacije najsporijeg stupnja [124].

Unošenjem jednačine (6) u jednačinu (4) dobijamo jednačinu:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (7)$$

U predstavljenom obliku se jednačina (7) može koristiti u izotermalnim uslovima, dok je za njenu primenu u neizotermičkim neophodno uzeti u obzir da je pri konstantnoj

brzini zagrevanja $\beta = dT/dt$, čijom se smenom u jednačinu (7) i potom transformacijom dobija osnovni oblik za diferencijalne kinetičke metode:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (8)$$

Integraljenjem se dobija izraz:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT = \frac{AE_a}{R\beta} p(x) \quad (9)$$

pri čemu se integral sa desne strane $p(x)$ u literaturi naziva „temperaturski integral” i on nema analitičko rešenje [125].

Korišćenjem nelinearnih programa zagrevanja poput paraboličnih ili hiperboličnih [126 a] ili ne-Arenijusovskih temperaturskih funkcija konstante brzine [126 b] tačno rešavanje temperaturskog integrala je moguće, mada ova metoda nije široko zastupljena. Glavni pristupi koji se koriste za njegovo rešavanje su: numerička integracija, prevođenje u aproksimativan oblik koji može biti integrisan, ili rednim razvojem funkcije odnosno aproksimiranjem $p(x)$ razvojem funkcije u red.

Kompletna kinetička analiza podrazumeva određivanje kinetičkog tripleta (A , E_a i $f(\alpha)$), i ona se može ostvariti bilo primenom izoternskog bilo neizoternskog režima. Mane i prednosti prisutne su u oba slučaja, mada je izoternski pristup stariji. Poznavanje matematičke relacije koja povezuje kinetičke parametre je značajno za određivanje vremena života materijala [119]. Vreme života materijala izračunava se prema relaciji:

$$t_f = \frac{g(\alpha)}{A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (10)$$

pri čemu kinetički triplet može biti određen izoternskim ili neizoternskim eksperimentima. Procenjeno vreme života materijala predstavlja vreme potrebno da se na određenoj temperaturi dostigne stepen konverzije do 5% ($\alpha = 0,05$) [127]. Poznavanje vremena života materijala je vrlo bitno za njegovu dalju tehnološku primenu.

2.4.3. Određivanje energije aktivacije i predeksponencijalnog faktora

Danas postoje brojne termičke metode za određivanje Arenijusovih parametara (A , E_a), primenom izotermkih ili neizotermkih uslova. Od samog početka neizotermka kinetika bila je predmet brojnih diskusija, a glavni razlog leži u pojmu elementarne reakcije. U teoriji čvrstog stanja koncept elementarne reakcije uveo je Luis (engl. *Lewis*) za objašnjenje autokatalitičke kinetike degradacije srebro(I)-oksida [128]. Tek u kasnijim dvadesetim godinama XX veka je složenost procesa dobila na važnosti kada su Mekdonald i Hinšelvud [129] (engl. *MacDonald, Hinshellwood*) ukazali da je termička degradacija srebro(I)-oksalata dvostepeni proces koji obuhvata nukleaciju srebra i njegov rast. Formiranje nukleusa ne mora da bude proces koji se odvija u jednom koraku, jer se brzina rasta nukleusa duž kristalografskih osa može razlikovati [130]. Na osnovu toga možemo zaključiti da se reakcije u čvrstom stanju vrlo retko odvijaju u jednom stupnju, već su pre splet različitih fizičkih i hemijskih stupnjeva poput razlaganja, reakcije sa gasovima, faznog prelaza, difuzije, apsorpcije i desorpcije [131].

Termički stimulisane reakcije u čvrstom stanju obično uključuju više procesa koji doprinose ukupnoj brzini reakcije koju registrujemo termičkim eksperimentima. Ako proces uključuje više pojedinačnih stupnjeva različitih energija aktivacije, doprinos tih stupnjeva dovodi do toga da ukupna brzina reakcije varira i sa temperaturom i sa stepenom napredovanja reakcije, odnosno energija aktivacije jeste funkcija i temperature i stepena konverzije. Stoga ne možemo očekivati iste vrednosti Arenijusovih parametara primenom izotermkih i neizotermkih metoda koje se obično odvijaju na različitim temperaturama [132, 133].

Za izračunavanje ukupnih kinetičkih parametara pri neizotermkim merenjima, A , E_a najčešće se koriste Kisindžerova [134] i Ozavina metoda [135]. Ove metode zasnivaju se na činjenici da se kod termički aktiviranih procesa maksimum pika pomera ka višim temperaturama sa povećanjem brzine zagrevanja. Kod obe metode koristi se pravolinijska logaritamska zavisnost (od $1/T_{max}$) koja za Kisindžerovu metodu ima oblik:

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{RT} \quad (11)$$

dok je kod Ozavine metode predstavljena izrazom:

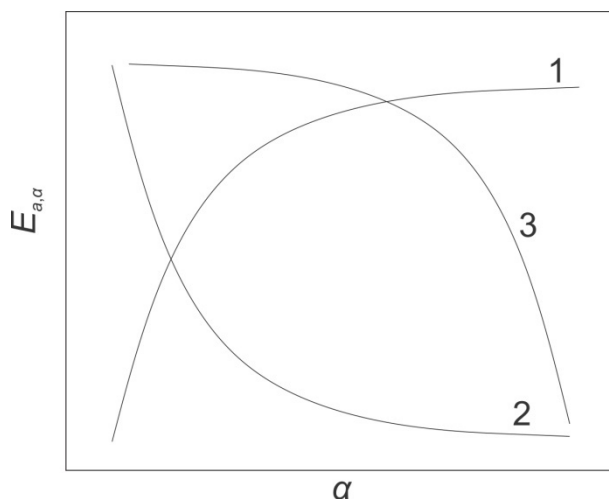
$$\ln \beta = \ln \frac{AE_a}{R} - 5,331 - 1,052 \frac{E_a}{RT} \quad (12)$$

gde je T_{max} temperatura maksimuma pika za datu brzinu zagrevanja. Razlike u obliku Kisindžerove i Ozavine metode, posledica su primene različitih funkcija za aproksimaciju temperaturskog integrala. Ozavina metoda rešavanja temperaturskog integrala bazirana je na korišćenju Dojlove aproksimacije temperaturskog integrala uz pretpostavku da je brzina reakcije mala pri niskim temperaturama. Primena obe metode pouzdana je samo ako se vrednost stepena konverzije koji odgovara maksimumu pika ne menja sa brzinom zagrevanja i ako se proces odvija u jednom stupnju.

Objavljivanjem ICTAC (engl. *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*) preporuka [119, 136], brojne nedoumice vezane za eksperimentalan rad umnogome su rasvetljene i date su preporuke za što pouzdaniju interpretaciju eksperimentalnih podataka. Od objavljivanja ovih preporuka, zastupljenost snimanja na različitim brzinama zagrevanja (najmanje na tri različite brzine zagrevanja), kao i upotreba izokonverzionih metoda u literaturi je u značajnom porastu. Izokonverziona metode se baziraju na izokonverzionom principu, po kojem je brzina reakcije pri konstantnom stepenu konverzije samo funkcija temperature. To se može predstaviti sledećim izrazom za $\alpha = \text{const}$:

$$\left[\frac{\partial \ln(d\alpha/dt)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} = \left[\frac{\partial \ln k(T)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} + \left[\frac{\partial \ln f(\alpha)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} \quad (13)$$

Kao rezultat primene izokonverzionih metoda dobijaju se $E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti koje su važne za interpretaciju mehanizma posmatranog procesa [137]. S tim u vezi, neophodno je izvršiti bar tri do pet merenja pri različitim brzinama zagrevanja. Značajna promena prividne, efektivne energije aktivacije sa stepenom konverzije ukazuje na to da je proces složen i da se za njegovo opisivanje ne mogu koristiti kinetičke jednačine izvedene za procese koji se odvijaju u jednom stupnju (tabela 1). Analizom zavisnosti efektivne energije aktivacije od stepena konverzije može se odrediti mehanizam reakcije, zahvaljujući određenim oblicima $E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti za simulirane podatke i to za paralelne [137], nezavisne [138], uzastopne [139], reverzibilne reakcije [140], kao i reakcije koje su složene zbog difuzije [141]. Na slici 11 predstavljeni su najkarakterističnije $E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti [140].



Slika 11. Karakteristični oblici $E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti za složene procese koji uključuju: paralelne reakcije (1), reverzibilne reakcije (2) i reakcije koje su složene zbog difuzije (3).

Izokonverzione metode se često nazivaju „*model free*” jer za njihovu primenu nije potrebno znati model po kojem se reakcija odvija, ali je važno imati na umu da je ovaj termin širi. Metode Kisindžera i Ozave takođe su „*model free*”, ali ne spadaju u izokonverzione metode.

Razlikujemo dve grupe izokonverzionih metoda: integralne i diferencijalne. Kod integralnih metoda, temperaturski integral u jednačini (9) rešava se korišćenjem aproksimacija ili numeričkom integracijom. Kod rešavanja temperaturskog integrala pretpostavlja se da vrednost $E_{a,\alpha}$ ostaje nepromenjena u celom opsegu integracije, pa se u slučaju većih promena $E_{a,\alpha}(\alpha)$ unosi sistematska greška, što nije slučaj kod diferencijalnih metoda. Kod integralnih metoda to se eliminiše integracijom u uskim temperaturskim intervalima. Za razliku od integralnih metoda, diferencijalne ne koriste aproksimacije pa je za očekivati da su pouzdanije. Problem kod primene diferencijalnih metoda vezan je za njihovu veliku osetljivost na eksperimentalne uslove poput određivanja bazne linije, preko inercije samog mernog instrumenta, ili kada toplota posmatrane reakcije značajno zavisi od brzine zagrevanja, tako da one mogu generisati nekada velike greške efektivnih vrednosti $E_{a,\alpha}$ [142]. Među najzastupljenije diferencijalne metode spada Fridmenova (engl. *Friedman*) [143], mada se ređe koristi i Ortegina (engl. *Ortega*) [144] metoda.

Kod integralnih metoda koriste se različite aproksimacije temperaturskog integrala (jednačina 9), pa u zavisnosti od primenjene aproksimacije razlikujemo sledeće metode:

KAS (engl. *Kissinger-Akahira-Sunose*) [134, 145], Starink (engl. *Starink*) [142] ili FWO metode (engl. *Flynn-Wall-Ozawa*) [135, 146].

U daljem toku disertacije, termin prividne vrednosti energije aktivacije, odnosiće se na vrednosti određene metodama baziranim na pomeraju maksimuma pika (Kisindžerova i Ozavina metoda), dok se vrednost energije aktivacije na posmatranom stepenu konverzije naziva efektivnom ($E_{a,e}$).

2.4.4. Određivanje konverzije funkcije

Mnogo matematičkih modela je razvijeno za interpretaciju eksperimentalnih podataka kod izotermnog i neizotermnog režima. Matematičke alate za interpretaciju eksperimentalnih rezultata možemo podeliti u dve kategorije: metode utalnjanja na osnovu kinetičkih modela [147] (engl. *model-fitting*) i izokonverzije metode.

Metode utalnjanja na osnovu kinetičkih modela koriste se zato što daju mogućnost direktnog određivanja kinetičkog tripleta (A , E_a i $f(\alpha)$). Kod ovih metoda, eksperimentalni podaci se utalnjavaju prema kinetičkim jednačinama prikazanim u tabeli 1, do dobijanja visoke vrednosti korelacionog koeficijenta. Neretko se dešava da više kinetičkih modela daje visok faktor korelacije linearne zavisnosti, što ga ne čini dovoljnim kriterijumom za selekciju [148]. Upravo nemogućnost određivanja jedinstvenog reakcionog modela dovodi do sve manje zastupljenosti ove metode u korist izokonverzionih metoda.

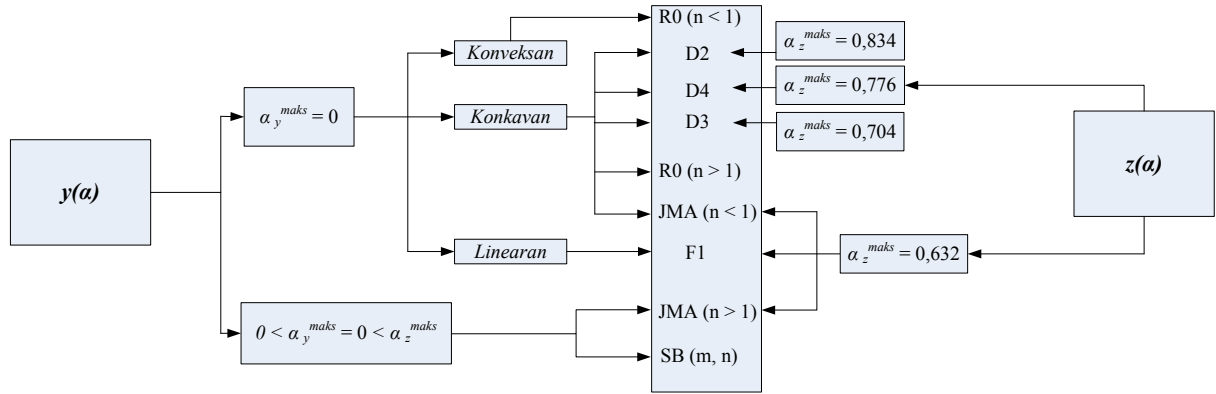
Izokonverzije metode ne daju mogućnost istovremenog određivanja svih članova kinetičkog tripleta. Stoga je poslednjih godina prisutan nov pristup koji spaja prednosti obe metode, a bazira se na korišćenju izokonverzionih metoda za selekciju reakcionog modela. Kada je odgovarajući model izabran, parametri E_a i A mogu se izračunati primenom metode utalnjanja eksperimentalnih podataka za izabrani model. Za dobijanje kinetičkih parametara najčešće koristi Koats-Redfern [149] (engl. *Coats-Redfern*), Horovic-Mecger [150] (engl. *Horowitz-Metzger*) ili Mecalum-Taner [151] (engl. *MacCallum-Tanner*) metoda, mada u literaturi ima i drugih metoda nešto manje zastupljenih od pomenutih.

U cilju odabira pouzdanog modela, može biti značajna i primena Malekove metode [152, 153]. Prema Malekovojoj metodi, za ispitivanje podesnog modela koriste se funkcije $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ koje su u neizotermalnim uslovima date izrazima (14) i (15):

$$y(\alpha) = \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \exp\left(\frac{E_a}{RT} \right) = Af(\alpha) \quad (14)$$

$$z(\alpha) = \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) T^2 \quad (15)$$

Na osnovu predstavljenih jednačina ove funkcije se računaju iz eksperimentalnih podataka i zatim iz praktičnih razloga normiraju, u opsegu vrednosti od 0 do 1. Na osnovu položaja krivih i njihovog oblika vrši se odabir odgovarajućeg modela (slika 12).



Slika 12. Vrednosti stepena konverzije koji odgovaraju položajima maksimuma funkcija $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ za različite kinetičke modele [154].

Na slici 12 oznaka JMA predstavlja Džonson-Mel-Avrami model [152] (engl. *Johnson-Mehl-Avrami*) koji je predstavljen jednačinom (16). Kinetički parametar m koji figureše u JMA modelu određuje se prema jednačini (17).

$$f(\alpha) = m(1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{1 - \left(\frac{1}{m}\right)} \quad (16)$$

$$m = \frac{1}{1 + \ln(1 - \alpha_y^{\text{maks}})} \quad (17)$$

Skraćenica SB, koja je predstavljena takođe na slici 12 odnosi se na Šestak-Bergrenov model [155] (tabela 1) i njen opšti oblik dat je jednačinom (18):

$$f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n [-\ln(1 - \alpha)]^p \quad (18)$$

SB model je empirijski dat preko m , n i p parametara i odgovarajućim transformacijama mogu se izvesti svi kinetički modeli predstavljeni u tabeli 1 [156]. Međutim, SB empirijski model najčešće se koristi u skraćenom dvoparametarskom obliku ($p=0, f(\alpha) = \alpha^m(1-\alpha)^n$), tako da Praut-Tompkinsonov model predstavlja njegov granični slučaj ($m=n=1$) (tabela 1). Uvođenjem dvoparametarskog oblika u jednačinu (8) i njenim logaritmovanjem dobija se zavisnost (19).

$$\ln\left[\frac{d\alpha}{dt}\exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)\right] = \ln A + n\ln[\alpha^q(1-\alpha)] \quad (19)$$

Crtaњem zavisnosti $\ln[(d\alpha/dt)\exp(E_a/RT)]$ u funkciji $n\ln[\alpha^q(1-\alpha)]$, gde je $q = \alpha_y^{\text{maks}}/(1-\alpha_y^{\text{maks}}) = m/n$, a α_y^{maks} stepen koverzije u kom funkcija $y(\alpha)$ dostiže maksimum. Iz nagiba i odsečka mogu se odrediti parametri m i n , pri čemu je neophodno da koeficijent linearne korelacije ima visoku vrednost, jer tada ovaj model dobro opisuje kinetiku ispitivanog procesa. Dvoparametarski SB model ima fizičkog smisla jedino za $m \leq 1$ [156].

Interpretacija kinetičkih parametara m i n u funkciji prirode posmatranog procesa je dostupna za retke slučajeve u literaturi, poput radova koji se bave kinetikom kristalizacije amorfnih legura gde se pominje da visoka vrednost drugog kinetičkog eksponenta (n) se odnosi na rastuću složenost reakcije [155]. Posebno je teško izvršiti interpretaciju kinetičkih parametara m i n za procese degradacije koordinacionih jedinjenja s obzirom na vrlo mali broj studija u ovoj oblasti.

2.4.5. Provera tačnosti kinetičkog tripleta

Kada se odredi kinetički triplet neophodno je izvršiti njegovu proveru. Za verifikaciju kinetičkog tripleta koriste se: Master plot [157] (engl. *Master plot*) i Perez-Makeda [158] (engl. *Pérez–Maqueda*) metode. Master plot metoda bazira se na izrazu (20) pri čemu su $f(0,5)$ $T_{0,5}$ vrednosti konverzije funkcije i temperature na $\alpha = 0,5$. Ovom metodom poredi se kriva izračunata pomoću kinetičkog tripleta sa teorijskom.

$$\frac{f(\alpha)}{f(0,5)} = \frac{d\alpha/dt}{(d\alpha/dt)_{0,5}} \frac{\exp(E_a/RT)}{\exp(E_a/RT_{0,5})} \quad (20)$$

U izrazu (20) teorijska kriva predstavljena je levom stranom jednačine za određeni kinetički model, dok se desna strana primenjuje na eksperimentalne podatke dajući eksperimentalnu tzv. „master krivu”. Teorijska i eksperimentalna kriva treba da se poklapaju kada posmatrani kinetički model odgovara ispitivanom procesu.

Perez-Makedina metoda bazira se na nezavisnosti tačno određenog kinetičkog tripleta od brzine zagrevanja. Odnosno, za svaku brzinu zagrevanja primenom bilo diferencijalne bilo integralne metode utačnjavanja na osnovu kinetičkih modela, tačno određen kinetički triplet pokazuje linearnu zavisnost sa visokim koeficijentom korelacije. Za te potrebe najčešće se primenjuje jednačina oblika (21):

$$\ln \left(\frac{\beta \frac{d\alpha}{dt}}{f(\alpha)} \right) = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (21)$$

I na kraju, ukoliko postoji dobro slaganje preklapanjem izračunate i eksperimentalne krive onda to predstavlja dodatni pokazatelj ispravno određenog kinetičkog tripleta.

2.5. Pregled literature u oblasti kinetike degradacije koordinacionih jedinjenja

Kao i kod drugih kristalnih supstanci, zagrevanjem se koordinaciona jedinjenja tope, isparavaju, razlažu ili prolaze kroz fazne transformacije. Složenost njihovog sastava ogleda se u velikom broju prisutnih tipova veza koje se ostvaruju unutar i između koordinacionih sfera. Stoga se kompleksnost hemijskih promena koje se dešavaju tokom razlaganja dodatno povećava sa rastućim brojem liganada [159].

Na termičku stabilnost koordinacionog jedinjenja utiče hemijska priroda svih njegovih činioca uključujući centralni atom, ligande, ko-katjon i moguće nekovalentne interakcije. Kao i kod ostalih čvrstih jedinjenja, prisutan je uticaj veličine čestica, predtretmana, prisustvo i koncentracija nečistoća i nesavršenosti, kao i uticaj atmosfere. Takođe ne treba zaboraviti i mogućnost topljenja koja u većini studija nije adekvatno razmatrana [159, 160].

Opšte uzevši, proces termičke degradacije koordinacionih jedinjenja počinje ili raskidanjem veze između jona metala i ispraljivog liganda, koji izlazi iz sistema kao ceo molekul ili fragment (poput vode, amonijaka ili amina) ili degradacijom samog liganda

(poput fragmentacije helata, zatim sa nestabilnim ligandima poput oksima, ketona, pirazola) [160, 161]. U prvom slučaju govorimo o procesima termičke disocijacije [161, 162] i tada je termička stabilnost kompleksa uslovljena jačinom veze između centralnog atoma i liganda. U drugom slučaju, termička stabilnost kompleksa zavisi od jačine veze koja se raskida tokom degradacije liganda.

Do sada je u oblasti koordinacione hemije, termička analiza uspešno korišćena pri određivanju formula jedinjenja, za dobijanje osnovnih podataka o termičkoj stabilnosti posmatranog koordinacionog jedinjenja, kao i za identifikaciju degradacionih stupnjeva [163].

Prve kinetičke studije degradacije koordinacionih jedinjenja bavile su se proučavanjem procesa dehidracije aaminskih kompleksa Co(III), Cr(III), Rh(III) i Ir(III) koji kao anjone sadrže halogenide i cijanide [164]. Obrada eksperimentalnih podataka zasnivala se na već dobro poznatoj tabeli kinetičkih modela (tabela 1), pri čemu je zaključeno da su niske vrednosti E_a (koje su se kretale u opsegu 104–130 kJ mol⁻¹), pokazatelj disocijativog mehanizma i da je odlučujući faktor za „lakoću” dehidracije način pakovanja konstituenata. Nešto kasnije, detaljnija studija procesa dehidracije više Cu(II) kompleksa sa homogenom i heterogenom koordinacionom sferom [165] ukazala je da su niže vrednosti Arenijusovih parametara indikacija manjih strukturnih razlika između reaktanta i proizvoda, kao i da što su više vrednosti razlike anizotropnog temperaturnog parametra između donorskog atoma i jona metala to su više vrednosti E_a za proces dehidracije. Najsveobuhvatniju studiju procesa dehidracije brojnih kristalohidrata i mehanizama dao je A. Gelvej [166] (engl. *A. Galeway*), koji je na osnovu strukturnih faktora procese dehidracije podelio u šest grupa koje sadrže različiti broj podgrupa sa karakterističnim primerima dehidracije predstavnika svake od grupa.

Proces dezaminacije heksaaminskih kompleksa prelaznih metala [167-169] spada u najviše kinetički razmatrane procese. Tako je npr. u $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$ [170] proces dezaminacije u vakuumu reverzibilan sa $E_a = 71 \text{ kJ mol}^{-1}$, dok je u drugom koraku degradacija $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$ u temperaturnom intervalu od 513 – 553 K imala bliske vrednosti Arenijusovih parametara, kao i u slučaju degradacije NH_4ClO_4 . Izotermskim ispitivanjem kinetike degradacije kompleksa nikla(II) [171] koji kao ligande sadrži

piridin, 3-pikolin ili hinolin, dobijeno je da energija aktivacije opada sa porastom zapremine liganda.

Koordinaciona jedinjenja koja kao ligande sadrže polidentatne ligande odlikuju se višom termičkom stabilnošću [161, 172], pa se kompleksi sa salicilaldehidom ili acetilacetonatom degradiraju bez topljenja. Kompleksi koji sadrže etilendiamin su stabilniji od onih koji sadrže piridin ili amonijak. Dosadašnje kinetičke studije pretežno su kvalitativnog ili semi-kvantitativnog karaktera i ograničene na svega nekoliko kompleksa. U literaturi nema sistematskih studija kinetike degradacije koordinacionih jedinjenja.

Kada pogledamo zastupljenost karboksilata, u literaturi je prisutan veliki broj mahom izotermičkih studija kinetike degradacije karboksilata metala i to najviše formata, oksalata, malonata, skvarata, tj. kompleksa sa anjonima alifatičnih karboksilnih kiselina [159, 173, 174].

Najveći broj radova u oblasti neizotermičke kinetike kompleksnih jedinjenja temelji se na izračunavanju kinetičkih parametara primenom metode utičnjavanja na osnovu kinetičkog modela [30, 175-181], gde se kinetički parametri (E_a , A) određuju korišćenjem Koats-Redfernove i Horovic-Mecgerove metode [182-187]. Takođe je zastupljeno i određivanje kinetičkih parametara, pomoću Kisindžerove i Ozavine metode [188-192]. Iz navedenih radova nije moguće izvesti nikakvu sistematiku, s obzirom na to da su procesi mahom površno analizirani bez ozbiljne korelacije sa strukturom, uz dominantnu zastupljenost modela R2, D3 i D4 za različite procese degradacije.

Pored navedenog, prisutne su u sve većoj meri i izokonverzione metode koje su u manjem broju slučajeva potpomognute utičnjavanjem eksperimentalnih podataka prema kinetičkim modelima, tako da rezultat nije samo visok faktor linearne korelacije već i konzistentnost vrednosti prividne energije aktivacije dobijene primenom oba pristupa [193-197].

Važno je naglasiti da se većina radova ne bavi pitanjem složenosti degradacionih stupnjeva i u tom smislu koristi izokonverzione metode, već se mahom dobijene $E_{a,\alpha}$ (α) zavisnosti proglašavaju elementarnim stupnjevima čime je primena kinetičkih modela (tabela 1) opravdana [196, 197]. Zanimljivo je pomenuti i ispitivanje kinetike degradacije četiri Cu(II)-kompleksa i tri Zn(II)-kompleksa sa *bis*-(1-metilimidazol-2-il)-

-ketonom (važnim u proučavanju metaloenzima) gde su rezultati izokonverzionih metoda jasno ukazali na postojanje složenog reakcionog mehanizma u slučaju dva od sedam kompleksa, ali autori nisu tome pridali veću važnost [194].

Ima svega par izuzetaka [76, 198-202] koji prema Vijazovkinovom (engl. *Vyazovkin*) algoritmu interpretiraju mehanizam degradacije koordinacionih jedinjenja. Tako je opadajući pa rastući oblik $E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti pri dezaminaciji *tris*(etilendiamin)nikal(II)-sulfata objašnjen procesom koji karakteriše prisustvo reverzibilne reakcije praćene ireverzibilnom [198 a]. Degradacije Co(II)-kompleksa sa tri *vic*-dioksimskim ligandima [199], Ni(II)-, Cu(II)- i Co(II)-kompleksa sa *N*-pirolidin-*N*0-(2-hlorobenzoil)tiouream [203], kao i degradacije Ni(II)- i Co(II)-kompleksa sa barbiturnom kiselinom [200], proglašene su složenim procesima, koje se odvijaju u više stupnjeva usled značajnih promena efektivnih energija aktivacije sa stepenom konverzije. Nešto detaljnija korelacija sa strukturom i Vijazovkinovim algoritmom [137] sa aspekta složenosti procesa degradacije predstavljena je kod Co(II)-, Cd(II)- i Zn(II)-kompleksa sa *N*-benziloksikarbonilglicinato ligandom [202]. Utisak koji se stiče na osnovu dosadašnjih podataka u literaturi jeste da u slučajevima gde je variranje $E_{a,\alpha}(\alpha)$ do oko 10 % od ukupne vrednosti efektivne energije aktivacije, posmatrani procesi degradacije se smatraju elementarnim [196, 197, 202 b].

S obzirom na to da su kinetički modeli primenjivi za reakcije koje se odvijaju u jednom stupnju, svi prethodni rezultati u oblasti kinetike degradacije zasnovani na primeni samo ovih modela mogu se smatrati nepouzdanim.

Na osnovu napred izloženog jasno se nameće zaključak da uprkos velikom broju metoda razvijenih za određivanje kinetičkih parametara za reakcije u čvrstom stanju, broj metoda za analizu složenih procesa je ograničen [204]. Primena postupka dekonvolucije složenih pikova na individualne stupnjeve predstavlja potpuno nov pristup analizi kinetike kompleksnih procesa degradacije koordinacionih jedinjenja [77, 205, 206].

Dekonvolucije složenih DTG ili DSC pikova u cilju izolacije elementarnih stupnjeva primenjivane su pri proučavanju termičke degradacije polimera sa siloksanima koji se procesom pirolize prevode u silikon-oksidnu keramiku [207], kod termičke degradacije hidro-magnezita [117], pri procesima kristalizacije amorfnih legura [208], kod reakcije

pirolize poli(vinilalkohola) [209], kao i pri termičkoj degradaciji neorganskih soli i kristalohidrata [210, 211].

Vrlo je ilustrativan primer dekonvolucije cink-karbonata [210], gde su procesi dehidratacije i dekarboksilacije razdvajani (DTG kriva) primenom devet različitih asimetričnih matematičkih funkcija. Određene vrednosti kinetičkih parametara bile su veoma slične, bez obzira na odabir funkcije za postupak dekonvolucije. Uticaj faktora simetrije kao kriterijuma odabira funkcije na postupak dekonvolucije razmatran je kod kinetike kristalizacije amorfne legure gvožđa (DSC kriva) [208], gde je proces kristalizacije razdvajan primenom vektorskog proizvoda Gausove i Lorencove funkcije (simetrična) i Frejzer-Suzuki funkcije (asimetrična), a razlike u dobijenim rezultatima su bile u granici greške.

U literaturi postoje svega dve publikacije degradacije koordinacionih jedinjenja sa dekonvolucijom i to su termička razgradnja Zn-2-benzoatnog kompleksa sa kofeinom [206] i Co(II)-kompleksa sa *N*-benziloksikarbonilglicinom [205]. Stoga, može se zaključiti da primena dekonvolucije kao metoda za proučavanje kinetike degradacije koordinacionih jedinjenja predstavlja novu metodu u razmatranju složenih procesa.

Studije koje se bave ispitivanjem detaljne kinetike degradacije kompleksa sa anjonima benzenpolikarboksilnih kiselina nisu zastupljene u literaturi. Imajući u vidu njihov veliki značaj u izgradnji MOF-materijala i kao prekursora za dobijanje različitih funkcionalnih materijala u ovoj disertaciji izvršena je detaljna kinetička analiza pet kompleksa sa anjonima benzenpolikarboksilnih kiselina. Njihova raznolikost i brojnost bila je neophodna u cilju sistematskog proučavanja uticaja strukture na termičku i termodinamičku stabilnost posmatranih sistema. Ovo je prvi put da se na sveobuhvatan i detaljan način pristupa izučavanju mehanizma i kinetike termičke degradacije ovih materijala.

3. Eksperimentalni deo

3.1. Sinteza kompleksa

Svi reagensi su p.a. čistoće i upotrebljavani su bez dopunskog prečišćavanja. Osim navedenih hemikalija korišćeni su i rastvarači: etanol i etar. Kompleks cinka sa 2,2'-dipiridilaminom i anjonom izoftalne kiseline nije sintetisan, već je za analizu korišćen prethodno sintetisani prah prema proceduri u radu [79]. Sinteza ostalih kompleksa izvršena je prema sledećim postupcima:

[Cu₂(bipy)₂(pht)₂]·4H₂O: U 200 cm³ rastvora Cu(NO₃)₂ koncentracije 0,2 mol dm⁻³ (0,01 mol) polako je dodavano 10 cm³ etanolskog rastvora sa 1,56 g (0,01 mol) 2,2'-bipiridina (*bipy*) na sobnoj temperaturi. Nakon toga ukapavano je 100 cm³ rastvora Na₂*pht* koncentracije 0,01 mol dm⁻³ uz stalno mešanje na magnetnoj mešalici. Kada je cela količina Na₂*pht* rastvora dodata, došlo je do zamućenja i formiranja taloga. Mešanje je nastavljeno još 45 minuta. Posle 48 h talog je proceden i ispiran destilovanom vodom i etrom (prinos 78,3 %). Ovako pripremljen plavi mikrokristalni prah bio je vrlo rastresit i delimično rastvoran u etanolu. Pri deset puta manjim koncentracijama prekursora dolazi do formiranja monokristala, umesto mikrokristalnog praha, nakon 72 h .

Na₂[Cu(*pht*)₂]·2H₂O: U rastvor pripremljen energičnim mešanjem na magnetnoj mešalici NaOH (0,100 mol) i H₂*pht* (0,0500 mol) u 33 cm³ vode ukapano je 50 cm³ rastvora Cu(NO₃)₂ (0,0100 mol) na sobnoj temperaturi. Do taloženja je došlo odmah po dodatku cele količine rastvora Cu(NO₃)₂, i dobijeni talog je profiltriran posle 24 h i ispiran nekoliko puta malim količinama etra i sušen na sobnoj temperaturi (prinos 88,2 %). Dobijeno jedinjenje je rastvorljivo u vodi.

K₂[Cu(*pht*)₂]·2H₂O: U rastvoru pripremljenom mešanjem 0,0250 mol H₂*pht* i 0,0250 mol K₂CO₃ u 100 cm³ vode, na magnetnoj mešalici, došlo je do izdvajanja CO₂. Rastvoru je nakon toga ukapano 5 cm³ rastvora Cu(NO₃)₂ koncentracije 1 mol dm⁻³ (0,005 mol) uz konstantno mešanje na magnetnoj mešalici. Nakon dodatka celokupne količine bakar(II)-nitrata, reakciona smeša je zagrevana i profiltrirana pri čemu je dobijen rastvor plave boje. Rastvor je ostavljen da uparava na sobnoj temperaturi i

nakon 24 h došlo je do obrazovanja igličastih kristala (prinos 48,4 %). Kristali su rastvorljivi u vodi.

$[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Sinteza praha izvršena je mešanjem 100 cm³ vodenog rastvora Ni(NO₃)₂ koncentracije 0,4 mol dm⁻³ i 2,7 cm³ etilendiamina, *en*, (0,04 mol) na magnetnoj mešalici. Ovoj smeši na sobnoj temperaturi ukapano je 80 cm³ vodenog rastvora Na₄*pyr* koncentracije 0,25 mol dm⁻³. Nakon dodatka polovine količine rastvora Na₄*pyr* došlo je do pojave taloga. Nakon dodavanja celokupne količine rastvora, mešanje je nastavljeno nekih 30 minuta. Posle 24 h proceden talog je ispiran etanolom i etrom (prinos 78,2 %). Kada je koncentracija prekursora četiri puta manja, pri istom postupku dolazi do obrazovanja monokristala nakon 72 h.

3.2. Priprema uzoraka i uslovi merenja

Za ispitivanje termičke stabilnosti i kinetike degradacije kompleksnih jedinjenja korišćena je termogravimetrijska metoda (TG). Merenja su vršena na uređaju Q600 SDT (TA Instruments) u neizotermkim uslovima pri konstantnim brzinama zagrevanja 5 – 30 °C min⁻¹ i pri protoku nosećeg gasa od 100 cm³ min⁻¹. Degradacija svih kompleksa posmatrana je u atmosferi azota izuzev 2,2'-dipiridilamin-izoftalato-cinka(II) čija degradacija je ispitivana i u vazduhu. Mase uzoraka kretale su se u intervalu 6 – 8 mg, dok su merenja vršena u otvorenim nosačima od alumine.

Za termogravimetrijska merenja zajedno sa masenom spektroskopijom (TG-MS) termovaga je bila spregnuta sa ThermoStar GSD 300T masenim spektrometrom (Balzers Instruments). Masena detekcija rađena je u tzv. MID (engl. *Multiple Ion Detection*) modu. Merenja su izvedena u struji azota ili argona brzinom zagrevanja 10 °C min⁻¹ (za komplekse: $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Zn}(\text{dipy})_2(\text{ipht})_n$) i 20 °C min⁻¹ (za komplekse Na₂[Cu(*pht*)₂]₂·2H₂O i K₂[Cu(*pht*)₂]₂·2H₂O).

Informacije o strukturi polaznih mikrokristalnih kompleksa i ostataka nastalih njihovom degradacijom dobijeni su na osnovu XRPD (engl. *X-ray powder diffraction pattern*) analize i FT-IR (engl. *Fourier-transform infrared*) spektroskopije. Difraktogrami praha dobijeni su sa difraktometara: Philips PW1710 ili Ital Structures APD 2000, koristeći CuK α zračenje ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), sa korakom

snimanja $0,02^\circ$ i vremenom zadržavanja 0,5 s. Infracrveni spektri snimani su na instrumentu Bomem MB-100, Hartmann Braun FT-spektrofotometru u oblasti $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Uzorci su analizirani u obliku tablete pripremljene sa KBr.

Podaci za rendgensku strukturnu analizu monokristalnog uzorka $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ prikupljeni su na Gemini S difraktometru (ranije Oxford Diffraction, sada Agilent Technologies, Ltd.). Difraktometar poseduje četvorokružni goniometar izrađen u κ -geometriji, površinski osetljiv detektor *Sapphire 3* sa CCD čipom, i dve rendgenske cevi kao izvore zračenja, jednu sa molibdenskom anodom (Mo $K\alpha$, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) i drugu sa bakarnom anodom (Cu $K\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), snage 2 kW.

Monohromatsko zračenje iz obe cevi se dobija pomoću grafitnog monohromatora i dalje se usmerava ka optičkom centru goniometra. Intenziteti su korigovani na apsorpciju korišćenjem multiskenirajuće korekcije.

Struktura $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ je rešena direktnom metodom (SIR92) [212] i utaćnjavana primenom metode najmanjih kvadrata F^2 u programu *SHELXL-2013* [213] i *WinGX* [214]. Svi atomi osim atoma vodonika su utaćnjavani na anizotropnom nivou.

Tabela 2. Kristalografski podaci i rezultati utaćnjavanja za $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [76].

Bruto formula	$\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_{12}$
<i>Mr</i>	839,74
Temperatura (K)	295
Talasna dužina (Å)	1,5418
Kristalni sistem	Monoklinični
Prostorna grupa	$P2_1/n$
<i>a</i> (Å)	15,6629(2)
<i>b</i> (Å)	12,8727(2)
<i>c</i> (Å)	8,8367(1)
α (°)	90
β (°)	100,602(2)
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	1751,39(4)
<i>Z</i>	2
ρ_{calc} (g cm ⁻³)	1,592
μ (mm ⁻¹)	2,117
<i>F</i> (000)	860
Veličina kristala (mm ³)	$0,29 \times 0,05 \times 0,04$
<i>R</i> _{int}	0,016
Faktor slaganja, <i>S</i>	1,042
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0,0310, 0,0893
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (ukupan broj refleksija)	0,0336 0,0916

Ispitivanje reverzibilnosti procesa dehidracije izvedeno je za kompleks $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ gde je odmerena masa od 1 g mikrokristalnog praha prvo zagrevana u peći na 105 °C tokom 2 h, zatim ostavljena da se ohladi u eksikatoru i nakon toga ponovo odmerena. Tako pripremljen dehidatisani kompleks podvrgnut je XRPD analizi, nakon čega je ostavljen da stoji na vazduhu do dostizanja konstantne mase apsorbovanjem vlage iz atmosfere. Za dostizanje početne mase, uzorku je trebalo oko 48 h. Ovaj postupak ponovljen je pet puta na istom uzorku, pri čemu se gubitak mase tokom procesa dehidracije kretao u intervalu od 8,85 – 8,92 % (izrač. 8,58 %), dok je masa dobijena nakon rehidracije varirala između 8,64 i 9,04 %. Za $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ eksperimentalno su određivane apsorpcione izoterme azota merenjem na uređaju Micromeritics ASAP 2020. Uzorak je pre početka snimanja bio degasiran u trajanju od 10 h na 30 °C pri redukovanom pritisku. Specifična površina izračunata je pomoću BET metode (engl. *Brunauer–Emmett–Teller*) sa linearnog dela apsorpcione izoterme za azot. Određivanje apsorpcione izoterme ugljen(IV)-oksida, izvršeno je na Sorptomatic uređaju (Thermo Electron Corporation), nakon degasiranja uzorka tokom noći pod visokim vakuumom na 95 °C.

Ranija istraživanja vezana za $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pokazala su da ima svojstvo reverzibilne termičke dehidracije [108 e], a postupak praćenja vršen je u pet ciklusa uz snimanje XRPD praha nakon svake dehidracije, odnosno rehidracije.

Ispitivanje ovog svojstva za njegov analog $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ prvo je izvedeno ostavljanjem uzorka na ambijentalnim uslovima. Međutim nakon 48 h, kao ni nakon par dana, mikrokristalni prah nije dostigao prvobitnu masu. Tek stajanjem 30 dana na vazduhu struktura se rehidratirala u potpunosti. Nakon toga, dehidratirani $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2]$ stavljen je u eksikator u kom je atmosfera bila zasićena vodenom parom. Nakon 2 h stajanja boja kompleksa je bila ponovo intenzivno plava usled rehidracije, dok je difraktogram uzorka snimljen nakon 4 h stajanja kada je masa mikrokristalnog praha dostigla prvobitnu masu. Eksperimentalno merenje apsorpcione moći ova dva koordinaciona polimera nije izvršeno, ali je njihova apsorpcija simulirana primenom teorijskih proračuna (u odeljku 3.4).

3.3. Obrada eksperimentalnih rezultata

Kvalitativna i kvantitavna analiza difraktograma mikrokristalnih uzoraka rađena je u programu *PowderCell* [215], dok je veličina kristalita određivana na osnovu Šererove jednačine [216].

Vrednosti entalpije određene su iz DSC krivih koje su snimljene pri brzini zagrevanja $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Površina pika DSC krive direktno je srazmerna standardnoj entalpiji posmatranog procesa. Takođe je određena molarna entalpija, jer su korišćeni kompleksi definisanog sastava i poznate molarne mase. Termička stabilnost kompleksnih jedinjenja ispitana je analiziranjem DTG krivih. Svi procesi degradacije posmatranih jedinjenja su složeni i radi uvida u mehanizam i kinetiku njihove termičke degradacije DTG pikovi su razloženi na pojedinačne stupnjeve. Za razlaganje korišćeno je više programskih paketa i to: *Origin 8.5*, *PeakFit 4.12* kao i programski paket *Fityk 0.9.8*. [217].

Za postupak dekonvolucije korišćene su funkcije date izrazima:

$$y = a_0 \left[(1 - a_3) \exp \left(- \ln(2) \left(\frac{x - a_1}{a_2} \right)^2 \right) + \frac{a_3}{1 + \left(\frac{x - a_1}{a_2} \right)^2} \right] \quad (22)$$

$$y = \frac{a_0}{1 + a_3 \left(\frac{T - a_1}{a_2} \right)^2 \exp \left[(1 - a_3) \frac{1}{2} \left(\frac{T - a_1}{a_2} \right)^2 \right]} \quad (23)$$

$$y = a_0 \exp \left[- \ln 2 \left[\frac{\ln \left(1 + 2a_3 \left(x - \frac{a_1}{a_2} \right) \right)}{a_3} \right]^2 \right] \quad (24)$$

gde parametar a_0 predstavlja amplitudu, a_1 središte pika, a_2 je parametar širine na poluvisini, a a_3 parametar oblika. Korišćena je Pseudo-Fojkt (engl. *Pseudo-Voight*) funkcija prikazana jednačinom (22), zatim funkcija predstavljena vektorskim proizvodom Gausove i Lorencove funkcije data jednačinom (23) kao i Frejzer-Suzuki (engl. *Fraser-Suzuki*) funkcija data jednačinom (24).

U postupku razlaganja složenih pikova neophodno je podjednako voditi računa o prirodi procesa kao i zadovoljavanju matematičkih kriterijuma. Pod prirodom procesa podrazumeva se broj stupnjeva u degradaciji. Da bi razlaganje pikova bilo na zadovoljavajućem nivou potrebno je da se postignu visoki koeficijenti korelacije za podudarnost eksperimentalne i izračunate krive. Pored navedenog, neophodno je da vrednost efektivne $E_{a,a}$ bude nezavisna od stepena napredovanja procesa. Prilikom računanja efektivnih energija aktivacije izokonverzionim metodama, primenjen je programski paket *ThermV* [218].

Dekonvolucija na pojedinačne stupnjeve, kao i dalja kinetička analiza određene su pod pretpostavkom da se u posmatranom intervalu brzina zagrevanja mehanizam degradacije ne menja.

Termodinamički parametri aktivacije određeni su na osnovu Eyringove (engl. *Eyring*) jednačine [219, 220] koja proizilazi iz teorije prelaznog stanja. Na osnovu ove teorije moguće je odrediti entropiju aktivacije ΔS^\ddagger iz izraza:

$$A = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \quad (25)$$

gde je A preeksponencijalni faktor, k_B Bolcmanova (engl. *Boltzmann*) i h Plankova (engl. *Planck*) konstanta. S obzirom na to da sve vreme posmatramo reakciju u čvrstom stanju, entalpiju aktivacije dobijamo aproksimacijom $\Delta H^\ddagger = E_a$, tako da je Gibsova (engl. *Gibbs*) energija aktivacije: $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$.

3.4. Kvantno-mehanički proračuni

Izračunavanje apsorpcionog kapaciteta za $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ određeno je korišćenjem molekulske dinamike, MD, i GCMC (engl. *Grand Canonical Monte Carlo-GCMC*) simulacije. MD proračuni korišćeni su da simuliraju širenje kristalne rešetke do kojeg dolazi pri uvođenju molekula gasa, dok je geometrijska optimizacija ćelije vršena u $4 \times 4 \times 4$ superćeliji *GULP* softverskog paketa [221]. GCMC proračun dobijen pomoću *Music* softvera [222] korišćen je za izračunavanje gasne apsorpcione izoterme i odgovarajućih energija vezivanja u fiksiranoj kristalnoj rešetki $4 \times 4 \times 4$ superćelije na 77 K i $8 \times 8 \times 8$ superćelije na 298 K. Svi proračuni su sprovedeni

pomoću univerzalnog polja sila [223] (engl. *Universal Force Field-UFF*). Površina dostupna rastvaraču (engl. *Solvent accessible surface area-SASA*) dobijena je izračunavanjem Konolijeve površine za molekule vode kao rastvarača (radius od 1,4 Å) [224] i onda ponavljanjem istog procesa na rezultujuću površinu molekula vodonika (radius od 1,485 Å).

Za kompleks $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ proces dehidracije analiziran je pomoću DFT (engl. *Density Functional Theory*) [205] izračunavanja simuliranjem vodenog rastvora sa konitunualnim dielektričnim modelom pomoću *Gaussian 09* [225] i *Orca 2.9* [226] programskih paketa. Strukture su potpuno optimizovane pomoću C-PCM metoda solvatacije sa Klamt-ovim [227] radijusom kao što je implementirano u programu *Gaussian 09*. Za strukturnu optimizaciju primenjene su: hibridna HF/DFT metoda sa kombinacijom troparametarske Bekeove (engl. *Becke*) [228] razmene i Li-Jang-Par (engl. *Lee-Yang-Parr*) (B3LYP) [229], kao i kombinacija Bekeove razmene sa Perdeovim (engl. *Perdew*) (BP86) [230] nelokalizovanim funkcionalnim korelacijama.

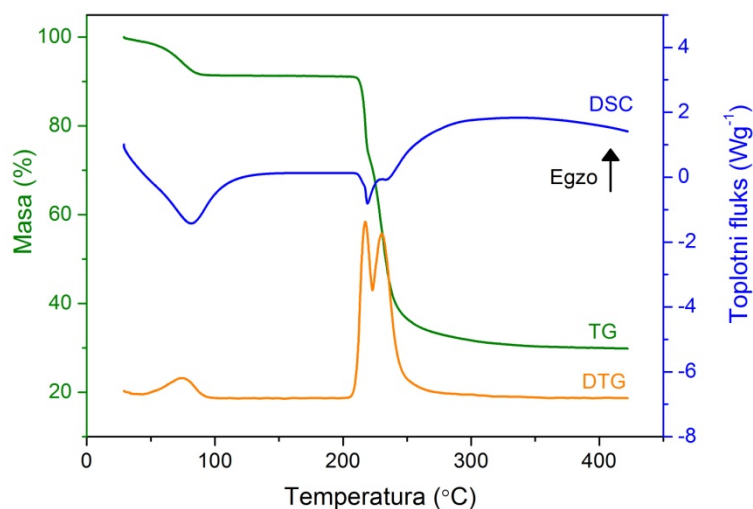
Orca [226] softverski paket korišćen je za ograničeno relaksirano površinsko skeniranje na istom teoretskom nivou kao u programu *Gaussian 09* (B3LYP and BP86) [225], na osnovu COSMO solvacionog modela i koristeći razmenu i funkcionalnu korelaciju PBE (*Perdew, Burke and Ernzerhof PBE*) [231]. 6-311G* bazni set je korišćen za nikel i 6-31G* za ostale atome za proračun u *Gaussianu 09*. Energetske barijere za individualne stupnjeve izlaska vode izračunate su kao prosečna vrednost dobijena korišćenjem različitih gore pomenutih (B3LYP, BP86 and PBE) metoda.

Model sistem se bazirao na strukturi $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [74], pri čemu je optimizacija pomenute strukture pokazala odlično slaganje sa prethodno eksperimentalno određenom [205]. Nedavno je objavljen i rad u kome je ovaj proces modelovanja detaljnije objašnjen, a rezultati opsežnih modelovanja sistema ukazali su da se njime može pružiti detaljniji uvid u ponašanje realnog sistema za proces dehidracije [232].

4. Rezultati i diskusija

4.1. Termička stabilnost i mehanizam termičke razgradnje $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Proces termičkog razlaganja kompleksa $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ odvija se u tri stupnja pri čemu su drugi i treći slabo razdvojeni. Sva tri procesa razlaganja kompleksa manifestuju se endotermnim efektima na DSC krivoj (slika 13). Prvi stupanj, koji se odvija ispod $100\text{ }^\circ\text{C}$ predstavlja proces dehidracije i tada iz strukture izlaze četiri molekula vode (tabela 3). S obzirom na relativno nisku temperaturu završetka procesa dehidracije, možemo zaključiti da su molekuli kristalne vode u strukturi slabo vezani.



Slika 13. TG-DSC-DTG krive na $\beta = 15\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ u atmosferi azota za $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Četiri molekula vode u strukturi $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ grade osam vodoničnih veza (slika 5) i uzevši u obzir eksperimentalno određenu vrednost entalpije dehidracije prosečna vrednost energije potrebne za raskidanje jedne vodonične veze iznosi oko 17 kJ mol^{-1} (tabela 3), što je u saglasnosti sa vrednošću dobijenom za komplekse prelaznih metala sa anjonima tereftalne kiseline [67].

Degradacija dehidratisanog kompleksa se odvija u bar dva stupnja, što se jasno uočava iz slabo razdvojenih DTG pikova (slika 13). Proces degradacije dehidratisanog kompleksa verovatno počinje raskidanjem veze između Cu(II)-jona i N iz *bipy*-liganda, jer je prosečna dužina Cu–N veze u posmatranom kompleksu nešto duža u poređenju sa prosečnom dužinom Cu–O veze pa je samim tim i slabija. Slična situacija je uočena u kompleksu $[Dy(BA)_3bipy]_2$, gde je *BA* anjon benzoeve kiseline, kod koga proces degradacije počinje prvo izlaskom *bipy* liganda, pa tek onda fragmentacijom karboksilat-jona [233]. Proces dezaminacije je endoterman sa minimumom na oko 219 °C na DSC krivoj, što je za oko 50 °C viša temperatura u poređenju sa degradacijom samog *bipy* molekula [234]. Izlaskom jednog *bipy* molekula počinje sukcesivna razgradnja kompleksa, koja se nastavlja izlaskom preostalog *bipy* i CO₂, kao i anhidrida ftalne kiseline sve do 420 °C (tabela 3). Izdvajanje CO₂ ili CO (dekarboksilacija) je prisutno u svim procesima degradacije kompleksa ili soli sa karboksilat-jonima [70 d, 76, 235-237].

Tabela 3. Termogravimetrijski podaci razlaganja $[Cu_2(bipy)_2(pht)_2] \cdot 4H_2O$ na $\beta = 15 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ u atmosferi azota.

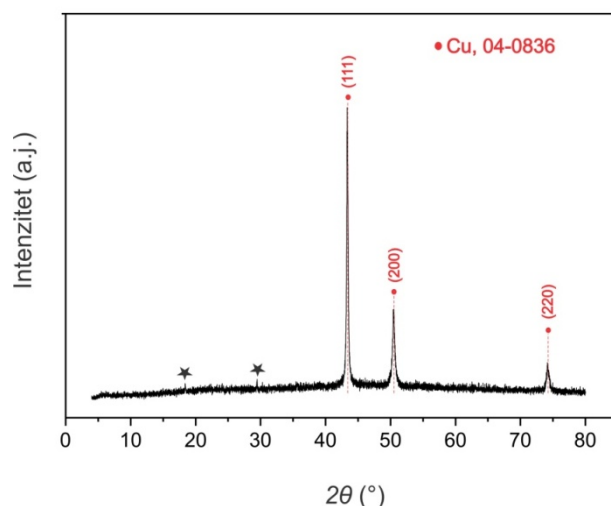
Proces	Dehidratacija	Degradacija I	Degradacija II
Oblast razgradnje (°C)	30–100	100-221	221–420
Maksimum DSC pikova (°C)	81,5	218,7	233,7
Gubitak mase (%), (izr.(%))	8,6 (8,6)	18,6 (18,6)	42,4 (41,4)
Fragment	4H ₂ O	C ₁₀ H ₈ N ₂	CO ₂ + C ₈ H ₄ O ₃ + C ₁₀ H ₈ N ₂
ΔH (kJ mol ⁻¹)	133,3	52,4	
Prosečna vrednost energije za raskidanje jedne vodonične veze (kJ mol ⁻¹)	16,6		

Iako se praktično na 330 °C završava degradacija $[Cu_2(bipy)_2(pht)_2] \cdot 4H_2O$ (plato na DTG krivoj), blagi nagib na TG krivoj do kraja posmatranog temperaturnog intervala jasno ukazuje da se proces izlaska gasovitih proizvoda nastavlja. Zagrevanjem posmatranog kompleksa do 800 °C, pri istim uslovima, dobija se ostatak od 24,9 %

ukupne mase jedinjenja, što je veća vrednost od očekivane za CuO (izrač. 18,9 %), Cu₂O (izrač. 17,0 %) ili Cu (izrač. 15,1 %) [76].

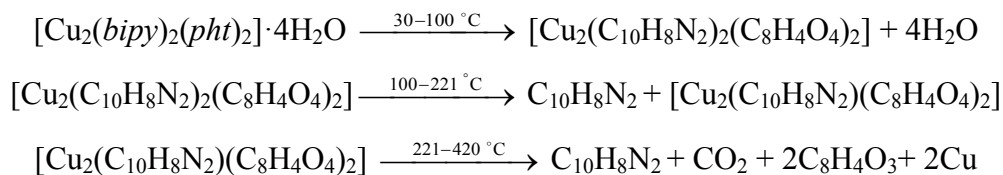
Snimanjem XRPD ostatka degradacije kompleksa na 330 °C utvrđeno je prisustvo metalnog bakra kao i amorfne faze (slika 14). Takođe je uočeno i prisustvo dve vrlo slabe refleksije na 18,3° i 29,4° 2θ neidentifikovane faze (označene zvezdicom na slici 14).

Formiranje metala pri procesu razlaganja kompleksa u inertnoj atmosferi i ranije je identifikovano i to pri razlaganju kako soli karboksilata metala poput Ni(CH₃COO)₂·4H₂O [174], Cu₃C₆(CO₂)₆ [236], tako i u slučaju ternarnih kompleksa Ni(II)-karboksilata (ftalat, sukcinat, maleat i salicilat) sa imidazolom [237].



Slika 14. Difraktogram ostatka razlaganja [Cu₂(bipy)₂(pht)₂]₂·4H₂O na 330 °C u atmosferi azota (na slici je prikazan broj PDF (engl. *powder diffraction file*) kartice na osnovu koje je izvršena kvalitativna analiza).

Na osnovu TG krive, kao i difraktograma ostatka, pretpostavljen je sledeći mehanizam degradacije kompleksa:



Degradacija kompleksa [Cu₂(bipy)₂(pht)₂]₂·4H₂O je termički aktiviran proces što se jasno vidi sa slike 15, gde sa porastom brzine zagrevanja dolazi do pomeranja TG, DSC i DTG krivih ka višim temperaturama. U tabeli 4 predstavljeni su kinetički i

termodinamički podaci razgradnje kompleksa. Ukupni kinetički parametri određeni na osnovu metoda Kisindžera [134] i Ozave [135] u odličnoj su saglasnosti za sva tri stupnja razlaganja kompleksa. Određena vrednost prividne energije aktivacije procesa dehidratacije približna je literaturnoj vrednosti za bakar(II)-format-tetrahidrat ($E_a = 80 \text{ kJ mol}^{-1}$), kao i bakar(II)-ftalat-monohidrat ($E_a = 92 \text{ kJ mol}^{-1}$), koje pak spadaju među najniže vrednosti za karboksilato-bakar(II)-komplekse [165].

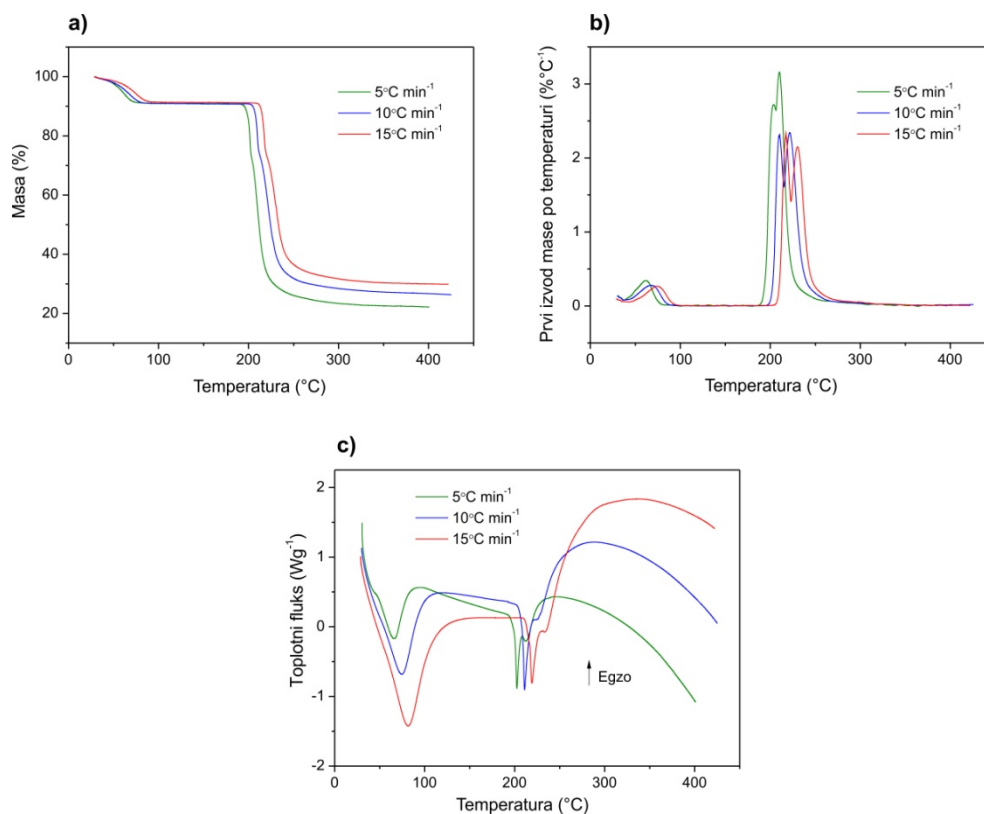
Tabela 4. Termodinamički i ukupni kinetički parametri (E_a i A) razlaganja $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ na $\beta = 15 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ u atmosferi azota.

Proces	Dehidratacija	Degradacija I	Degradacija II
E_a (kJ mol ⁻¹) (Kisindžer; Ozava)	84,0 ± 8,0; 85,3 ± 8,0	151,5 ± 12,2; 151,6 ± 10,2	101,7 ± 8,2; 104,4 ± 8,9
ln A , min ⁻¹ (Kisindžer; Ozava)	29,4 ± 10,3; 29,4 ± 9,3	37,3 ± 17,5; 37,4 ± 13,3	24,0 ± 11,1; 24,9 ± 9,0
ΔS^\ddagger (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	-4,4	27,0	-83,8
ΔG^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	85,6	138,2	144,2

Prividna energija aktivacije koja odgovara izdvajanju dva *bipy* molekula kompleksa $[\text{Dy}(\text{BA})_3\text{bipy}]_2$ [233], skoro je iste vrednosti kao u slučaju prividne vrednosti energije aktivacije drugog degradacionog stupnja (tabela 3).

Zanimljivo je osvrnuti se na vrednosti termodinamičkih parametara, posebno negativnih vrednosti ΔS^\ddagger u slučaju degradacije II (tabela 4). Negativna vrednost promene entropije prelaznog stanja ukazuje da je u aktiviranom stanju prisutna manja neuređenost u poređenju sa početnim i ovakve reakcije su uglavnom spore [237, 238]. Veća uređenost sistema u prelaznom stanju može nastati usled polarizacije veza u aktiviranom stanju, koje se javljaju usled prenosa naelektrisanja između metalnog centra i liganda. Vrednost ΔS^\ddagger za degradaciju II (tabela 4) je mnogo negativnija u poređenju sa prvim stupnjem. Sličan trend je uočen i kod degradacije serije kompleksa $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{BPBI})\text{X}]$, (X= Cl, Br, I i SCN; *DH*-monoanjon dimetilglioksim; *BPBI* je 1-benzil-2-fenilbenzimidazol) gde su takođe vrednosti ΔS^\ddagger naknadnih degradacionih stupnjeva bivale sve negativnije. Izuzetak u posmatranoj seriji bio je kod kompleksa $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{BPBI})\text{Cl}]$, gde je veća vrednost ΔS^\ddagger drugog stupnja u poređenju sa prvim pripisana procesu hemisorpcije gasova [238]. Pozitivne vrednosti ΔG^\ddagger zastupljene su u

literaturi za procese degradacije koordinacionih jedinjenja [196-195, 202, 205] i ukazuju na činjenicu da posmatrani stupanj degradacije nije spontan, već se odvija na povišenoj temperaturi kada vrednost ΔG^\ddagger postaje negativna.



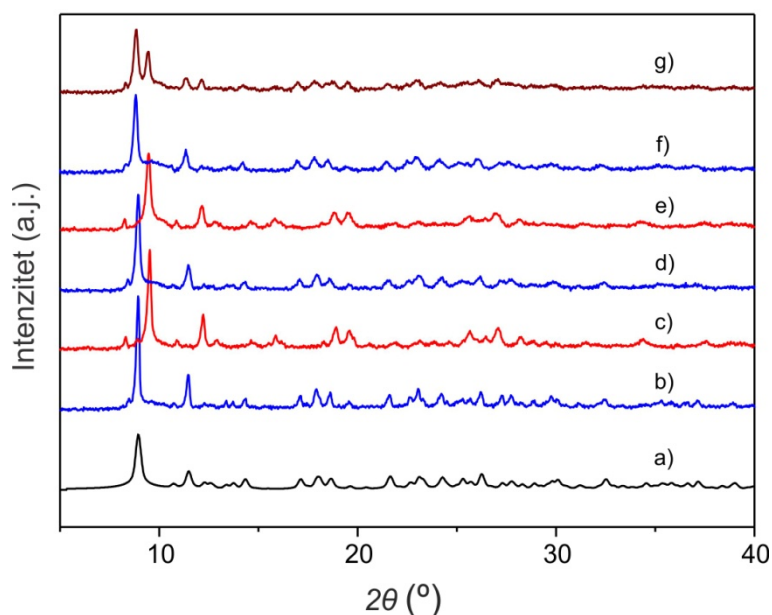
Slika 15. a) TG; b) DTG; c) DSC krive $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ u atmosferi azota.

4.1.1. Reverzibilna termička dehidracija

$[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ima svojstvo reverzibilne termičke dehidracije [76]. Dehidratirani kompleks se stajanjem 48 h na ambijentalnim uslovima potpuno rehidriše. Promene u strukturi su praćene rendgenskom difrakcionom analizom (slika 16). Difraktogram početnog mikrokristalnog praha odgovara difraktogramu monokristala izuzev što je kod praha prisutna preferentna orijentacija koja je paralelna ravni (-101) (slika 16). Parametri jedinične ćelije su izračunati na osnovu najintenzivnijih i dobro razdvojenih difrakcionih maksimuma u opsegu $5 - 40^\circ 2\theta$ (tabela 5).

Poređenjem difraktograma polaznog mikrokristalnog uzorka i dehidratisanog uzorka, uočava se da su refleksije dehidratisanog uzorka pomerene ka većim 2θ vrednostima usled smanjenja zapremine jedinične ćelije koje iznosi oko 12,5 %. Zapremina kanala izračunata iz strukturnih podataka iznosi oko 14,7 % što je blisko smanjenju zapremine jedinične ćelije pri dehidrataciji [76].

Sa povećanjem broja ciklusa dehidratacije-rehidratacije uočava se postepeno širenje difrakcionih maksimuma. Širenje difrakcionih maksimuma ukazuje na smanjenje veličine kristalita i povećanje mikronaprezanja kristalne rešetke. Visoka osetljivost kompleksa na odustvo dovoljne količine vlage u vazduhu posebno je izražena na poslednjem difraktogramu (slika 16 g). Naime, prethodno dehidratisani uzorak ostavljen je da stoji na sobnoj temperaturi tokom suvih letnjih dana, da bi nakon 48 h bio podvrgnut XRPD analizi. Na difraktogramu poslednjeg uzorka uočava se istovremeno prisustvo početne i dehidratisane faze usled nedovoljne količine vlage u vazduhu što dodatno potvrđuje lakoću procesa dehidratacije $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.



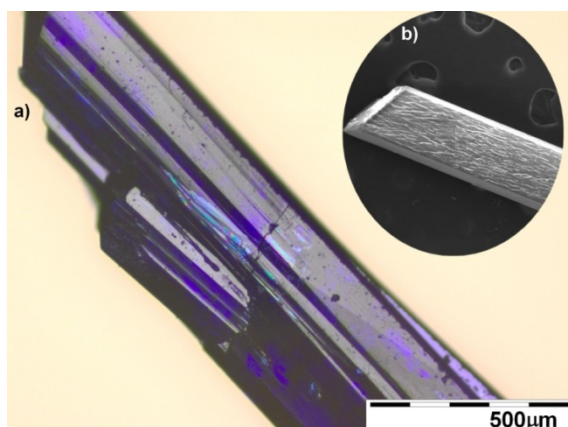
Slika 16. XRPD $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: **a)** generisan difraktogram iz kristalografskih podataka monokristala; **b)** polazni mikrokristalni prah; **c)** dehidratisan prvi put; **d)** rehidratisan prvi put; **e)** dehidratisan peti put; **f)** rehidratisan peti put; **g)** istovremeno prisustvo dve faze tokom toplih i suvih letnjih dana.

Ovaj rezultat ukazuje da se ravnoteža: $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O} (\text{s}) \rightleftharpoons [\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] (\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O} (\text{g})$ nalazi negde oko sobne temperature i da lako može biti pomerena u zavisnosti od atmosferskih uslova. Kompleks zadržava strukturu sa vrlo malim promenama parametara jedinične ćelije, stoga možemo konstatovati da se ponaša kao molekulska sito tokom procesa dehidratacije i naknadne rehidratacije.

Objašnjenje reverzibilnosti procesa dehidratacije vezano je za strukturu kompleksa, gde su vodonične veze koje ostvaruju molekuli nekoordinirane vode dugačke i slabe, sa izuzetkom jedne vodonične veze koja je „normalne” dužine. Stabilnost dehidratirane strukture potiče od prisustva π - π interakcija koje se ostvaraju između piridinskih prstenova *bipy*-liganda.

Tabela 5. Parametri jedinične ćelije i veličina kristalita hidratiranog i dehidratiranog $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

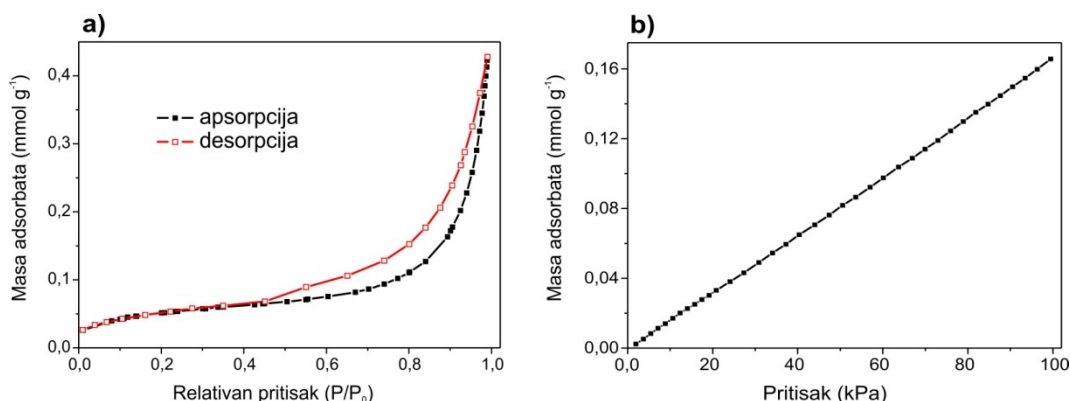
Uzorak	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	β (°)	<i>V</i> (Å ³)	$\langle D \rangle$ (nm)
$[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$						
Monokristal	15,6629(2)	12,8727(2)	8,8367(1)	100,602(2)	1751,39(4)	–
Polazni prah	15,697(3)	12,886(1)	8,840(1)	100,26(1)	1759,0(4)	86(2)
Rehidratiran jedanput	15,686(3)	12,866(2)	8,876(2)	100,41(2)	1761,8(6)	69(2)
Peti put rehidratiran	15,660(2)	13,171(2)	8,731(1)	99,23(2)	1759,5(4)	57(1)
$[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2]$						
Dehidratiran jedanput	14,787(5)	12,088(2)	8,776(2)	100,90(3)	1540,4(7)	89(3)
Peti put dehidratiran	14,721(3)	12,105(2)	8,756(3)	100,14(4)	1535,9(7)	47(1)



Slika 17. a) Monokristal $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; **b)** $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2]$ dehidratiran pri pripremi za snimanje na SEM-u.

Uticaj dehidratacije na morfologiju kompleksa u formi monokristala ispitan je i pomoću mikroskopije. Polazni kompleks snimljen je optičkim mikroskopom (slika 17 a), dok je tokom pripreme za snimanje na SEM-u uzorak dehidratiran usled primenjenog vakuuma (slika 17 b). Poređenjem dehidratiranog i početnog uzorka, vidi se da pri dehidrataciji kompleks zadržava svoj početni oblik i kompaktnost, ali je vidljivo i prisustvo malih pukotina na njegovoj površini koje su prisutne zbog naglog izlaska vode iz jedinjenja (slika 17 b).

S obzirom na to da se izlaskom molekula vode oslobađa prostor za apsorpciju gasa, bilo je od interesa ispitati apsorptivnost posmatranog kompleksa (slika 18). Apсорpciona izoterma za N₂ (slika 18 a) pripada tipu II, dok tačka histerezisa ukazuje na kapilarnu kondenzaciju. Analiza podataka pokazala je da je u strukturi apsorbovana mala količina azota (oko 0,45 mmol g⁻¹), kao i da strukturu odlikuje niska vrednost BET površine (4,36 m² g⁻¹). Stoga se nameće zaključak da nije došlo do inkluzije azota u mikropore. Slična situacija prisutna je u mikroporoznom Cu(I) kompleksu sa dianjonom 2,3-pirazindikarboksilne kiseline [111], gde je ova pojava objašnjena razlikom u polarosti molekula azota i vode. Za razliku od apsorpcije azota, apsorbovana količina CO₂ bila je još manja (oko 0,16 mmol g⁻¹) (slika 18 b). Niska apсорpciona moć [Cu₂(bipy)₂(pht)₂]₂·4H₂O gasova N₂ i CO₂ je očekivana s obzirom na to da su efektivni kinetički prečnici oba gasa slični i značajno veći od onog za vodu [239]. Stoga, kompleks [Cu₂(bipy)₂(pht)₂]₂·4H₂O nije dobar kandidat za apсорpciju CO₂, pogotovo kada se uporedi sa rezultatima objavljenim u [240].



Slika 18. a) N₂ izoterma; b) CO₂ izoterma.

Kompleks $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ odlikuje visok afinitet prema molekulima vode. U literaturi su opisane samo dve slične 0D strukture sa manje-više reverzibilnom dehidratacijom i rehidratacijom. Prvi je $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L})\text{Cl}]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kompleks koji kao ligand sadrži Šifovu bazu, gde je H_2L N,N'-(2-hidroksi)propilen-*bis*(2-imino-3-oksimino)-butan [109 d], koji se pri dehidrataciji amorfizuje i regeneriše rehidratacijom. Slično binuklearni $[\text{Cu}_2(\text{l-bpypz})_2\text{Br}_{1,25}(\text{H}_2\text{O})_{0,75}]\text{Br}_{0,75} \cdot 2,25\text{H}_2\text{O}$, koji sadrži veliki planarni ligand 3,5-di(2-piridil)pirazol (*Hbpypz*) [111] dehidratiraju se u dva stupnja i rehidratiraju pri čemu dolazi do promene strukture.

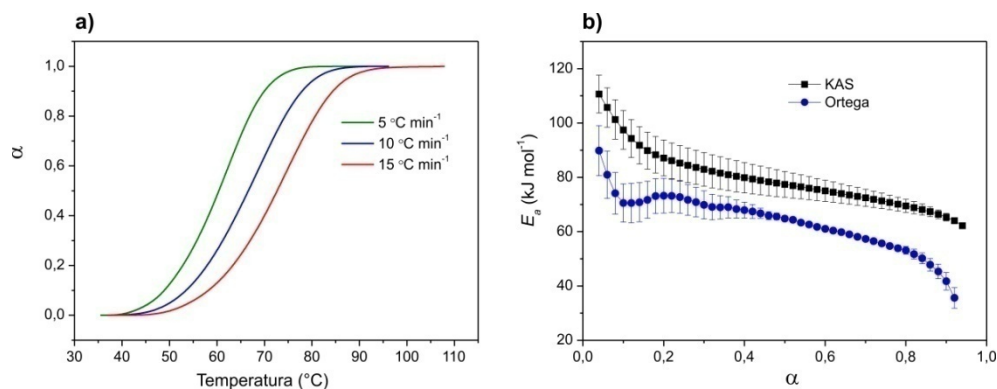
Stoga je kompleks $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ jedinstven MOF materijal koji ispoljava tzv. „*single-crystal-to-single-crystal*” transformaciju i zadržava strukturu nakon uklanjanja molekula vode. Njegovo svojstvo zadržavanja 0D strukture tokom ciklične dehidratacije i rehidratacije omogućeno je prisustvom fleksibilnih MOF-baziranih π - π interakcija. Takođe, ovo je jedini primer u literaturi 0D strukture koja pri dehidrataciji zadržava strukturu sa visokom selektivnošću ka molekulima vode.

4.1.2. Kinetika termički aktivirane dehidratacije

DTG krive za proces dehidratacije dobijene na različitim vrednostima brzine zagrevanja (5, 10 i 15 °C min⁻¹) prevedene su u stepen napredovanja reakcije u zavisnosti od temperature. Kontinualno pomeranje $\alpha(T)$ ka višim temperaturama sa većim vrednostima brzine zagrevanja posledica je termičke aktivacije procesa dehidratacije (slika 19 a). $\alpha(T)$ zavisnosti koriste se za primenu integralne izokonverzije KAS metode [134, 145], dok se u diferencijalnom obliku koriste u slučaju primene izokonverzije Ortega metode [144].

Mehanizam procesa dehidratacije $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ razmatran je primenom izokonverzionih metoda (slika 19 b). Opadajuća zavisnost efektivne energije aktivacije sa stepenom konverzije dobijena za proces dehidratacije primenom obe metode karakteristična je za reverzibilne procese [137], pri čemu su varijacije u vrednostima efektivne energije aktivacije sa stepenom konverzije nešto veće za rezultate dobijene primenom Ortogine metode [144].

$E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti procesa dehidracije kompleksa $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, odlikuje konkavan karakter u intervalu $0,18 < \alpha < 0,92$, iako sam početak procesa ima konveksan oblik koji u ovom slučaju nije reprezentativan ako uzmemo u obzir osetljivost kompleksa u ambijetalnim uslovima.



Slika 19. a) $\alpha(T)$ zavisnosti za proces dehidracije; **b)** $E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti procesa dehidracije $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ izračunate primenom različitih izokonverzionih metoda.

U intervalu $0,15 < \alpha < 0,85$ vrednosti efektivne energije aktivacije izračunate na osnovu KAS metode iznose oko $80 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$, dok su iste određene primenom Ortegine metode u posmatranom opsegu za oko 10 kJ mol^{-1} niže (slika 19 b). Veća osetljivost na eksperimentalne uslove očekivana je za primenu Ortega diferencijalne metode s obzirom da ona ne koristi aproksimacije kao što je slučaj za KAS metodu [134, 145].

Iako postoji više razloga koji idu u prilog primeni integralnih izokonverzionih metoda [136], ne treba potceniti ni značaj diferencijalnih metoda koje u kombinaciji sa prvim mogu da pruže bolji uvid u prirodu procesa. Upravo zahvaljujući većoj osetljivosti, konkavni karakter $E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti dobijen primenom Ortega metode je izraženiji (slika 19 b).

Konverzionna funkcija za proces dehidracije $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ je ispitivana pomoću metode utičnjavanja na osnovu kinetičkih modela za reakcije u čvrstom stanju (tabela 1). Prvo su eksperimentalne $\alpha(T)$ zavisnosti za svaku brzinu zagrevanja utičnjavane prema kinetičkim modelima predstavljenim u tabeli 1. Za modele koji su pokazali najveću linearnost pri ovom postupku primenjena je Koats-Redfernova jednačina radi određivanja Arenijusovih parametara (tabela 6). S obzirom na to da više

kinetičkih modela pokazuje visok koeficijent korelacije, odabir modela koji najbolje opisuje kinetiku dehidracije kompleksa izveden je poređenjem vrednosti prividne energije aktivacije iz tabele 6 sa rezultatima dobijenim primenom izokonverzionih metoda. Na osnovu rezultata predstavljenih u tabeli 6, nameće se zaključak da je model koji najbolje opisuje kinetiku dehidracije kompleksa model F0/R1 [74]. Ovaj kinetički model pokazuje najbolje slaganje i sa Arenijusovim parametrima izračunatim primenom Kisindžerove i Ozavine metode na brzini zagrevanja od $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Na sličan način izvršen je i odabir odgovarajućeg kinetičkog modela za proces dehidracije natrijum-nedokromil-trihidrata [148].

Tumačenje procesa dehidracije sistematski je predstavio A. Galvej [166]. Ispitivanjem uticaja procesa dehidracije na strukturu $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (slike 16 i 17), utvrđeno je da dehidratirani kompleks zadržava početnu strukturu uz neznatnu promenu parametara jedinične ćelije. Prema Galveju postoje dve kategorije jedinjenja kod kojih je zastupljen ovakav tip dehidracije i to su: zeoliti i pojedini kristalohidrati. Kinetički model koji najbolje opisuje proces dehidracije kompleksa $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ je nultog reda, inače karakterističan za kristalohidrate [241].

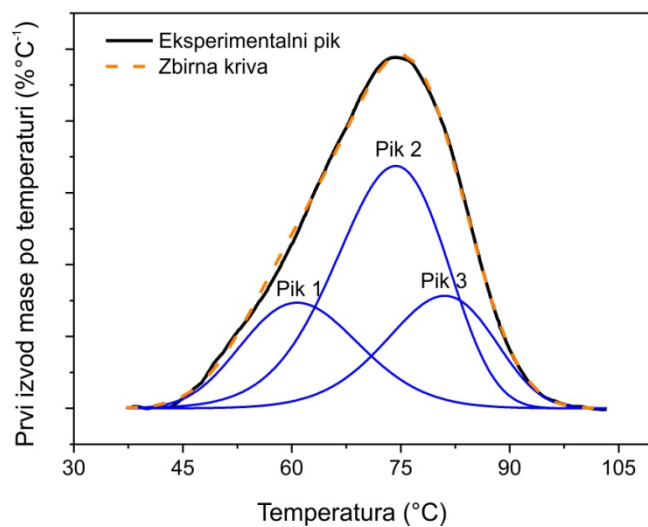
Kod zeolita kinetika dehidracije je difuziono kontrolisana, dok u slučaju pojedinih kristalohidrata, kao i kompleksa $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kontrolisana je površinskom desorpcijom [166]. U literaturi je poznat samo jedan primer $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [166] gde je dehidracija kontrolisana površinskom desorpcijom, stoga analizirani kompleks predstavlja zapravo jedini kompleks koji spada u ovu kategoriju.

S obzirom na oblik izokonverzionih krivih (slika 19) i prisustvo četiri molekula vode koji učestvuju u nastanku vodoničnih veza (sedam slabih i jedna normalne dužine), proces dehidracije $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ je očekivano složen, što znači da voda napušta sistem stupnjevito, odnosno u više pojedinačnih koraka.

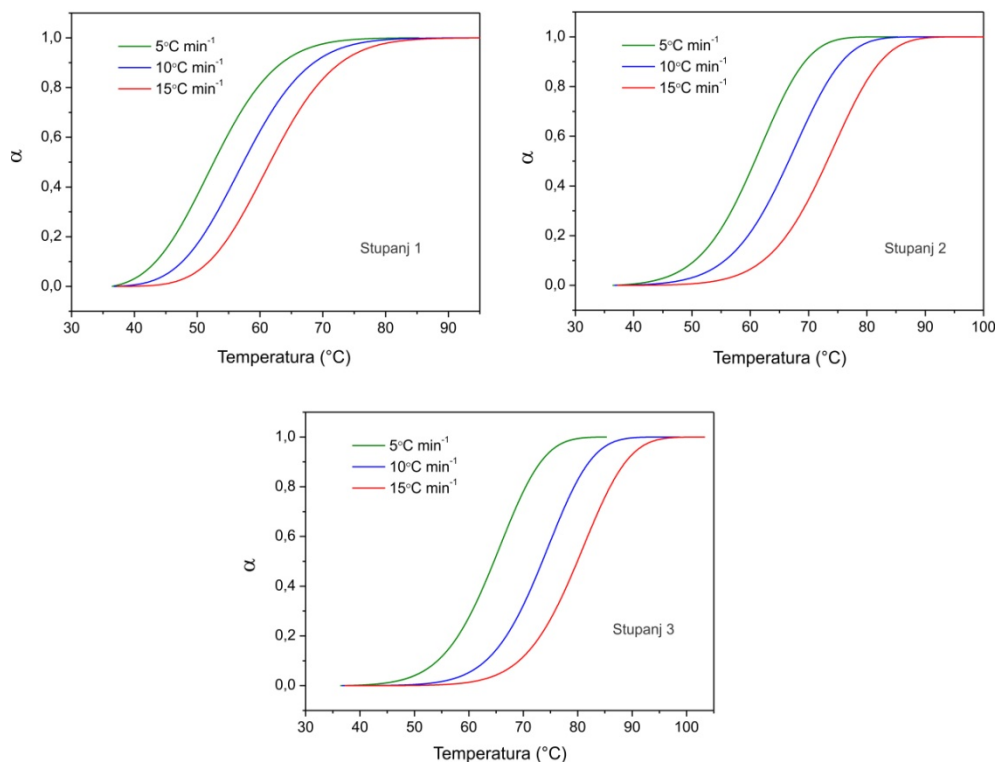
Dalja istraživanja bila usmerena u pravcu izolovanja individualnih stupnjeva procesa dehidracije primenom postupka dekonvolucije. Za postupak dekonvolucije korišćena je asimetrična Frejzer-Suzuki funkcija [204], a proces dehidracije je razdvojen na tri stupnja (slika 20).

Tabela 6. Vrednosti kinetičkih parametara (E_a i A) određeni za različite modele pomoću Koats-Redfernove metode [149].

Model	$\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$			$\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$			$\beta = 15 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$		
	$\ln A_{\beta i}$ (min^{-1})	$E_{a\beta i}$ (kJ mol^{-1})	R^2	$\ln A_{\beta i}$ (min^{-1})	$E_{a\beta i}$ (kJ mol^{-1})	R^2	$\ln A_{\beta i}$ (min^{-1})	$E_{a\beta i}$ (kJ mol^{-1})	R^2
A2	$20,0 \pm 0,4$	$59,3 \pm 1,1$	0,969	$44,2 \pm 0,4$	$63,5 \pm 1,0$	0,971	$17,2 \pm 0,3$	$50,7 \pm 0,8$	0,965
A3	$11,8 \pm 0,3$	$37,7 \pm 0,7$	0,990	$10,4 \pm 0,2$	$32,9 \pm 0,8$	0,991	$10,2 \pm 0,2$	$31,9 \pm 0,5$	0,988
A4	$7,6 \pm 0,2$	$26,7 \pm 0,6$	0,997	$6,7 \pm 0,2$	$23,3 \pm 0,5$	0,997	$6,6 \pm 0,1$	$22,5 \pm 0,4$	0,995
B1	$74,6 \pm 9,0$	$210,4 \pm 25,0$	0,988	$66,0 \pm 7,5$	$188,3 \pm 22,0$	0,988	$64,5 \pm 7,4$	$186,4 \pm 21,8$	0,986
P2	$11,9 \pm 1,0$	$38,4 \pm 2,7$	0,987	$38,0 \pm 0,8$	$44,9 \pm 2,4$	0,987	$10,2 \pm 0,8$	$32,6 \pm 2,2$	0,989
P3	$6,2 \pm 0,6$	$23,8 \pm 1,8$	0,977	$5,4 \pm 0,6$	$20,5 \pm 1,6$	0,976	$5,4 \pm 0,5$	$19,8 \pm 1,5$	0,980
P4	$3,3 \pm 0,5$	$16,4 \pm 1,4$	0,970	$2,8 \pm 0,4$	$13,9 \pm 1,2$	0,969	$2,9 \pm 0,4$	$13,4 \pm 1,1$	0,974
P2/3	$17,3 \pm 1,3$	$53,1 \pm 3,6$	0,992	$42,8 \pm 1,1$	$57,9 \pm 3,2$	0,993	$14,9 \pm 1,0$	$45,4 \pm 2,9$	0,993
R2	$34,4 \pm 1,5$	$100,8 \pm 4,2$	0,959	$30,2 \pm 1,4$	$89,2 \pm 3,8$	0,961	$29,2 \pm 1,2$	$86,9 \pm 3,3$	0,953
F0/R1	$28,1 \pm 1,9$	$82,4 \pm 4,2$	0,991	$24,6 \pm 1,7$	$72,8 \pm 4,9$	0,992	$23,9 \pm 1,5$	$71,0 \pm 4,4$	0,988



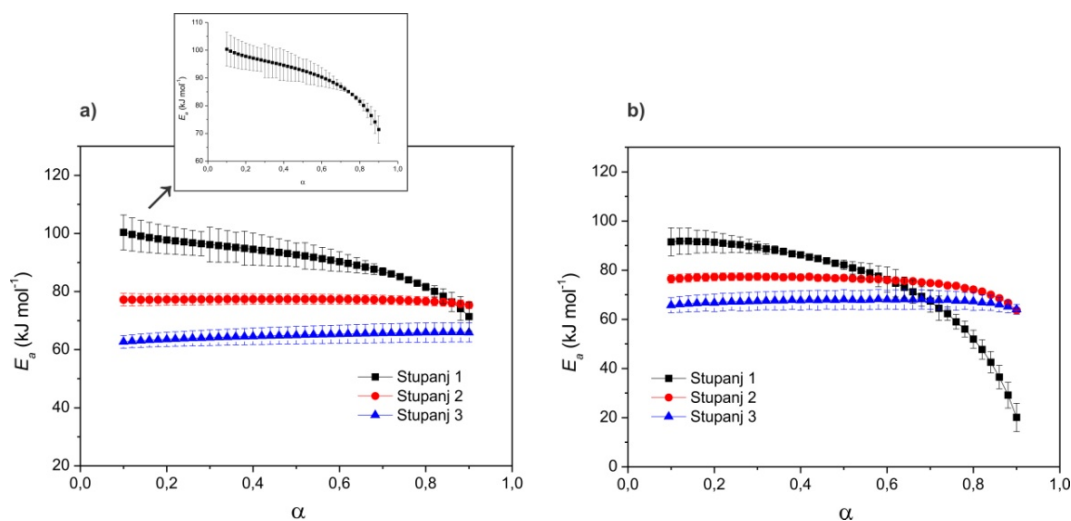
Slika 20. Dekonvolucija procesa dehidracije $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ na pojedinačne stupnjeve na $\beta = 15^\circ\text{C min}^{-1}$.



Slika 21. $\alpha(T)$ krive izdvojenih stupnjeva dehidracije $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Odnos površina pojedinačnih stupnjeva dehidracije iznosi 1: 2: 1, odnosno stupnjevi 1 i 3 odgovaraju izlasku jednog, a stupanj 2 gubitku dva molekula vode. Površine izdvojenih stupnjeva su postupkom integracije i naknadnom normalizacijom prevedene u stepen napredovanja reakcije u funkciji temperature, tj. $\alpha(T)$ krive (slika 21). Određene $\alpha(T)$ krive su za sve stupnjeve sigomoidnog oblika i kontinualno se pomeraju ka višim temperaturama sa porastom brzine zagrevanja, usled termičke aktiviranosti procesa.

Izdvojeni stupnjevi dehidracije analizirani su primenom izokonverzionih metoda, i to KAS [134, 144] i Ortega [145] (slika 22). Vrednosti efektivne energije aktivacije sa stepenom napredovanja reakcije variraju za prvi stupanj (oko 12 % vrednosti $E_{a, \alpha}$ u opsegu $0,3 < \alpha < 0,7$), dok su za stupnjeve 2 i 3 praktično konstantne u celom opsegu stepena konverzije sa prosečnom vrednošću za stupanj 2 od $77,0 \pm 1,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ (KAS); $76,4 \pm 2,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Ortega) i za stupanj 3 od $64,2 \pm 2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ (KAS); $65,7 \pm 2,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Ortega). Stoga možemo zaključiti da su stupnjevi 2 i 3 elementarni. Oblik $E_{a, \alpha}(\alpha)$ zavisnosti stupnja 1 ukazuje na prisustvo reverzibilnog stupnja koji je pri kraju ($\alpha > 0,7$) dodatno složeniji usled spore difuzije proizvoda dehidracije [141], odnosno molekula vode, koji napušta sistem (slika 22).



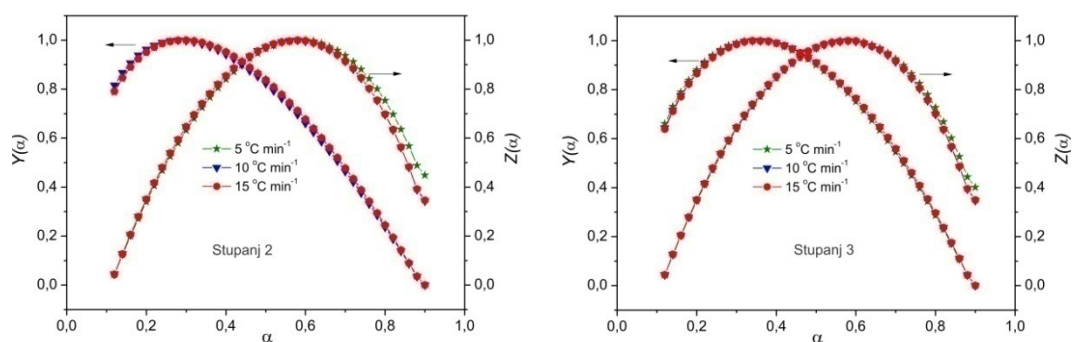
Slika 22. $E_{a, \alpha}(\alpha)$ zavisnosti elementarnih stupnjeva procesa dehidracije izračunate primenom: **a)** KAS metode; **b)** Ortega metode.

Tabela 7. Vrednosti E_a i A za individualne stupnjeve dehidracije $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Metoda	Stupanj 2		Stupanj 3	
	E_a (kJ mol ⁻¹)	ln A (min ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)	ln A (min ⁻¹)
Kisindžer	79,1 ± 6,4	27,6 ± 14,4	65,9 ± 3,8	22,4 ± 10,2
Ozava	80,6 ± 5,9	28,3 ± 13,2	68,2 ± 3,2	23,4 ± 9,4

Poređenjem površine razdvojenih stupnjeva DTG krivih sa površinom DSC pika koja odgovara ukupnoj vrednosti entalpije dehidracije (tabela 3), određeno je da prosečna vrednost entalpije raskidanja vodonične veze za stupanj 1 i 3 iznosi oko 16,2 kJ mol⁻¹, a za stupanj 2 oko 17,4 kJ mol⁻¹. Određene vrednosti energije vodonične veze pojedinačnih procesa su u odličnoj saglasnosti sa eksperimentalno utvrđenom vrednošću od 16,6 kJ mol⁻¹ (tabela 3). Ovako dobra slaganja pokazuju da je dominantni proces koji definiše napuštanje proizvoda iz sistema u stvari raskidanje vodoničnih veza.

Vrednosti Arenijusovih parametara izdvojenih stupnjeva dehidracije određeni su primenom Kisindžerove [134] i Ozavine metode [135]. Određene vrednosti primenom obe metode su u odličnoj saglasnosti (tabela 7).



Slika 23. Karakteristične funkcije $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ individualnih stupnjeva dehidracije $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

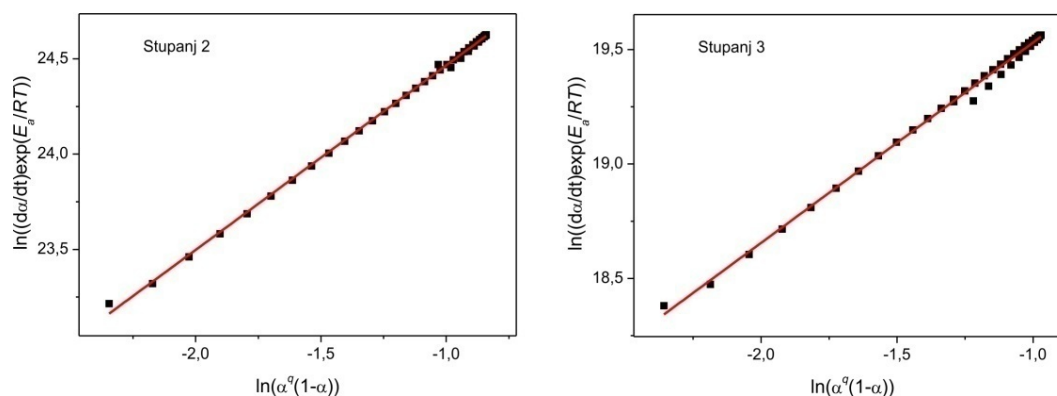
U cilju određivanja konverzionih funkcija individualnih stupnjeva dehidracije, korišćen je Malekov kriterijum [152, 153], a dobijeni rezultati predstavljeni su na slici 23. Karakteristične Malekove funkcije, $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$, određene prema jednačinama 14 i 15 su konkavnog oblika sa jasno definisanim maksimumima za oba stupnja dehidracije. Položaj

maksimuma $z(\alpha)$ na $\alpha = 0,632$ predstavlja „otisak prsta” JMA modela. S obzirom na to da su položaji maksimuma Malekove funkcije $z(\alpha)$ na svim posmatranim brzinama zagrevanja niže ($\alpha_z^{\max} \approx 0,6$) (tabela 8) za opis kinetike preporučuje primena empirijskog modela Šestak-Bergrena [155].

Tabela 8. Prosečne vrednosti položaja maksimuma karakterističnih $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ funkcija za individualne stupnjeve dehidracije $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Individualni stupanj	Stupanj 2	Stupanj 3
α_y^{\max}	0,300	0,340
α_z^{\max}	0,587	0,580

Relevantnost dvoparametarskog Šestak-Bergrenovog modela ($\alpha^m(1-\alpha)^n$) ispitana je crtanjem zavisnosti $\ln[(d\alpha/dt)\exp(E_a/RT)] = n\ln[\alpha^q(1-\alpha)]$ (slika 24).

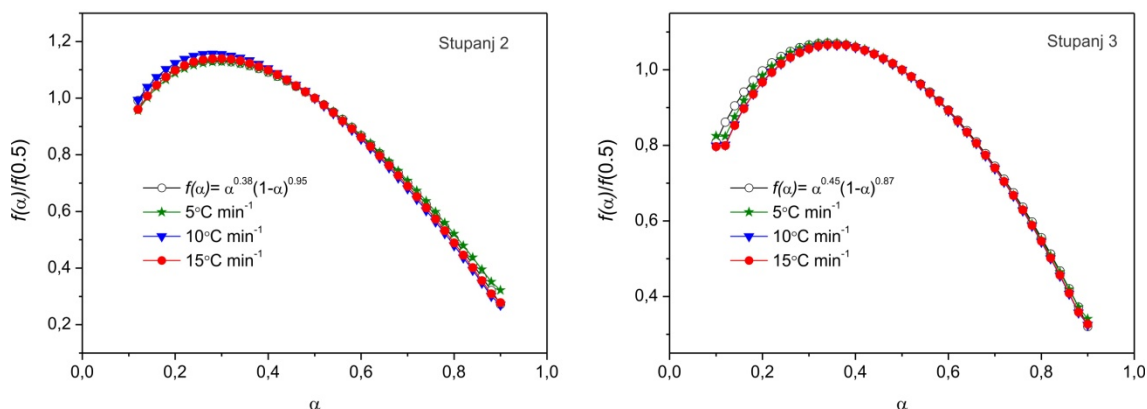


Slika 24. Primena linearne zavisnosti na $\beta = 15 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ preko koje se određuju parametri m i n Šestak-Bergrenovog modela za individualne stupnjeve dehidracije $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

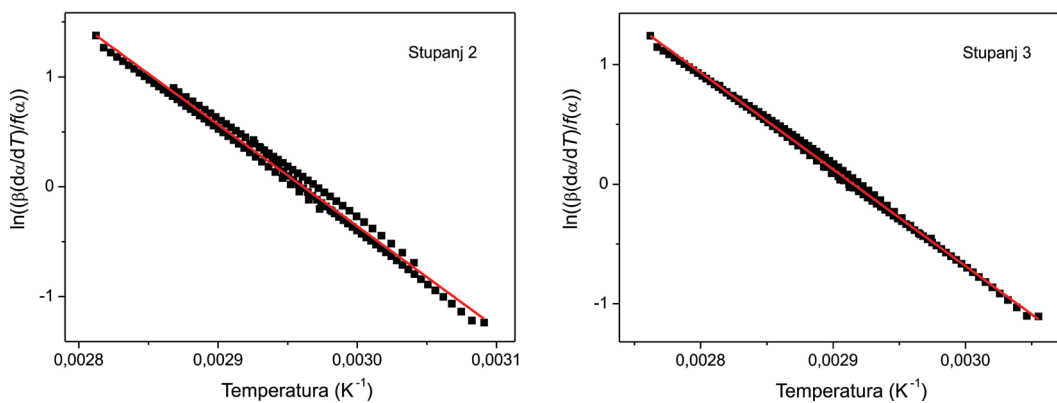
Na svim brzinama zagrevanja i za oba stupnja dehidracije dobijeni su visoki koeficijenti korelacije, bliski 1, što znači da ovaj model može da opiše kinetku pojedinačnih stupnjeva dehidracije. Konverzije funkcije koje odgovaraju elementarnim stupnjevima 2 i 3 predstavljene su u tabeli 9.

Tabela 9. Konverziona funkcije za pojedinačne stupnjeve dehidracije $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

$f(\alpha)$	Stupanj 2	Stupanj 3
$\alpha^m(1-\alpha)^n$	$\alpha^{0,38}(1-\alpha)^{0,95}$	$\alpha^{0,45}(1-\alpha)^{0,87}$



Slika 25. Master plot metoda za individualne stupnjeve dehidracije $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.



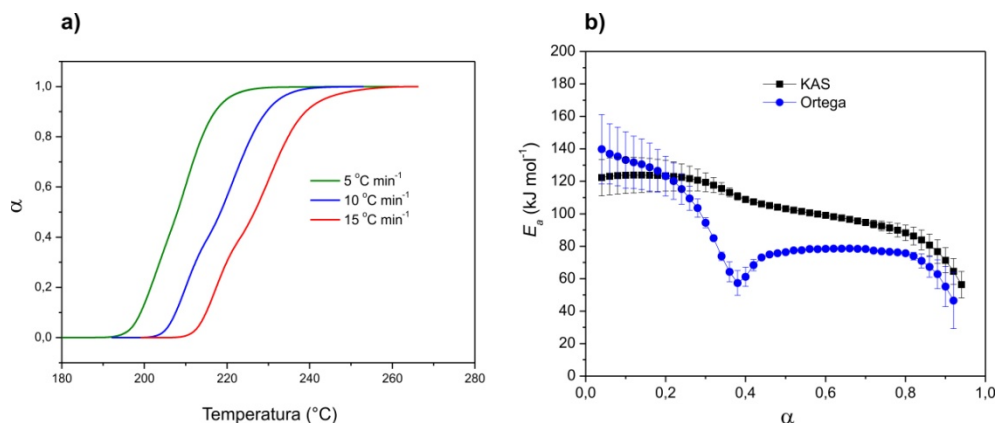
Slika 26. Perez-Makeda metoda za individualne stupnjeve dehidracije $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Određeni kinetički tripleti pojedinačnih stupnjeva provereni su primenom Master plot [157] i Perez-Makeda [158] metoda. Testiranjem kinetičkog tripleta individualnih stupnjeva pomoću Master plot metode (jednačina 19) dobijeno je odlično slaganje teorijske i eksperimentalne „master” krive (slika 25) za oba stupnja na svim brzinama zagrevanja, što je pokazatelj dobro određenih kinetičkih tripleta. Takođe, rezultati određeni primenom

Perez-Makeda metode (prema jednačini 20) za sve brzine zagrevanja odgovaraju linearnim zavisnostima sa visokim koeficijentima korelacije što dodatno ukazuje na ispravnost određenih kinetičkih tripleta (slika 26).

4.1.3. Kinetika termički aktivirane degradacije

Degradacija dehidratiranog kompleksa odvija se u najmanje dva stupnja što se jasno vidi po slaboj razdvojenosti DTG pikova (slika 15 b). Transformacijom DTG pikova na različitim brzinama zagrevanja (prema jednačini 3) dobijene su $\alpha(T)$ krive sigmoidnog oblika koje se kontinualno pomeraju ka višim temperaturama sa porastom brzine zagrevanja (slika 27 a). Promena trenda (nagiba) na $\alpha(T)$ krivama ukazuje na složenost procesa degradacije.



Slika 27. a) $\alpha(T)$ zavisnosti za proces degradacije $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;
b) $E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti procesa degradacije izračunate primenom različitih izokonverzionih metoda.

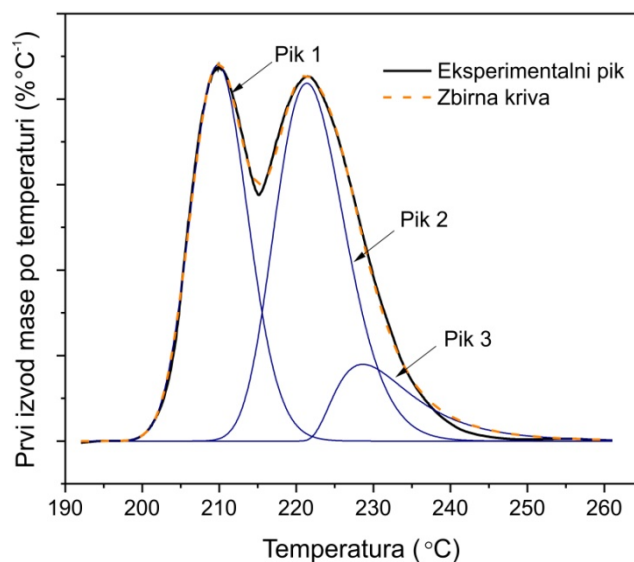
Mehanizam degradacije $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ razmatran je pomoću izokonverzionih metoda [134, 144, 145], pri čemu je utvrđeno da efektivna energija aktivacije degradacije dosta varira sa stepenom napredovanja reakcije (slika 27 b). Posebno je izraženo variranje efektivne energije aktivacije sa stepenom napredovanja degradacije za rezultate dobijene

preko Ortega metode, dok su u slučaju primene KAS metode varijacije efektivne energije aktivacije sa stepenom konverzije manje (slika 27 b).

Za interval $0,1 < \alpha < 0,4$ ako pogledamo rezultate KAS metode efektivna energija aktivacije menja se od 124 kJ mol^{-1} ($\alpha = 0,1$) do 107 kJ mol^{-1} ($\alpha = 0,4$), dok je njena promena u istom intervalu dobijena primenom Ortege od 133 kJ mol^{-1} ($\alpha = 0,1$) do 60 kJ mol^{-1} ($\alpha = 0,4$).

Vrednosti efektivne energije aktivacije menjaju se sa stepenom napredovanja reakcije, te stoga možemo konstatovati da je posmatrani proces degradacije složen i da sadrži više individualnih stupnjeva [130]. Izražen opadajući konkavni oblik $E_{a, \alpha}(\alpha)$ zavisnosti vezan je za difuzioni režim i prisustvo gasovitih proizvoda koji difunduju kroz čvrsti ostatak [130].

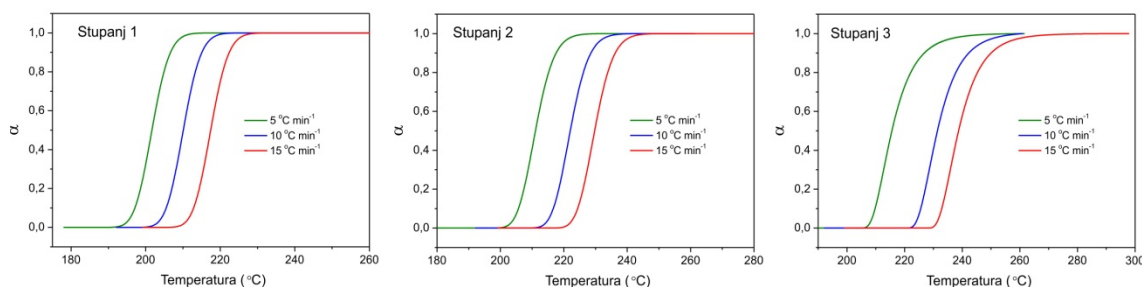
Konkavni oblik $E_{a, \alpha}(\alpha)$ zavisnosti je takođe dobijen za izdvajanje dva *bipy* molekula pri degradaciji kompleksa $[\text{Dy}(\text{BA})_3\text{bipy}]_2$, pri čemu je srednja vrednost efektivne energije aktivacije iznosila oko 150 kJ mol^{-1} [233]. Zanimljivo je istaći i da su autori, taj proces proglasili elementarnim, iako su vrednosti efektivne energije aktivacije sa stepenom konverzije pokazivale jasan trend i oblik koji je ukazivao na složenost mehanizma dezaminacije.



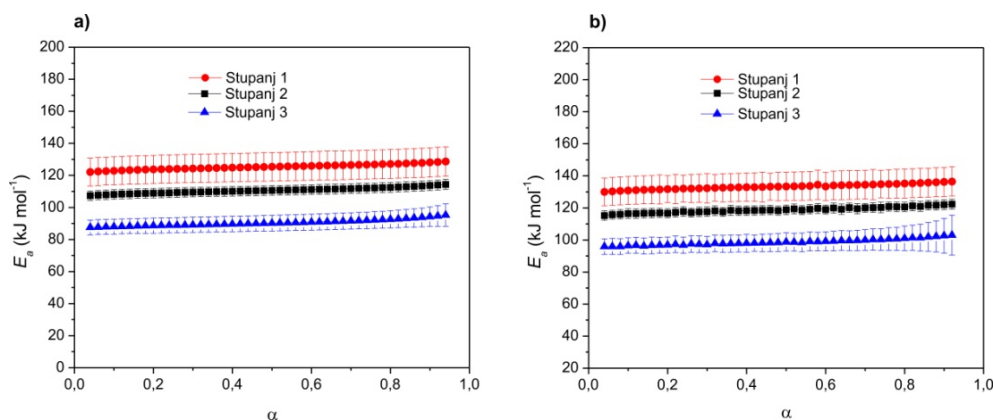
Slika 28. Dekonvolucija procesa degradacije $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ na elementarne stupnjeve na $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$.

U cilju identifikacije pojedinačnih procesa degradacije kompleksa, primenjen je postupak razlaganja DTG pikova metodom dekonvolucije, pri čemu je korišćena Frejzer-Suzuki funkcija [204]. Složeni proces degradacije razdvojen je na tri stupnja (slika 28) i za sve razdvojene procese degradacije određene su $\alpha(T)$ zavisnosti na različitim brzinama zagrevanja (slika 29).

Dobijene $\alpha(T)$ krive su dalje korišćene za izračunavanje efektivne energije aktivacije sa stepenom napredovanja reakcije primenom KAS i Ortega metode (slika 30), prema postupku opisanom u poglavlju 2.4.3.



Slika 29. $\alpha(T)$ zavisnosti za individualne stupnjeve degradacije $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.



Slika 30. E_a , $\alpha(\alpha)$ zavisnosti elementarnih stupnjeva procesa degradacije $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ izračunate primenom: **a)** KAS metode; **b)** Ortega metode.

Za sva tri stupnja pokazano je da su vrednosti efektivne energije aktivacije nezavisne od stepena napredovanja reakcije, na osnovu čega je zaključeno da su izdvojeni stupnjevi

elementarni. Srednje vrednosti efektivne energije aktivacije dobijene primenom izokonverzionih metoda iznose: za prvi $125,4 \pm 8,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (KAS), $133,1 \pm 8,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Ortega), za drugi $110,5 \pm 3,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (KAS), $118,5 \pm 3,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Ortega); i za treći individualni stupanj $90,4 \pm 5,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (KAS), $98,7 \pm 5,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Ortega).

Vrednosti efektivne energije aktivacije određene preko Ortega metode nešto su više u poređenju sa rezultatima KAS metode (slika 30). S obzirom na to da su izdvojeni procesi elementarni, za sva tri stupnja izračunati su kinetički parametri pomoću Kisindžerove i Ozavine metode (tabela 10). Rezultati izokonverzionih metoda pokazuju odlično slaganje sa vrednostima prividne energije aktivacije određene pomoću Kisindžerove [134] i Ozavine metode [135].

Tabela 10. Vrednosti E_a i A za individualne stupnjeve degradacije $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ izračunate primenom Kisindžerove i Ozavine metode.

Metoda	Kisindžer		Ozava	
	E_a (kJ mol ⁻¹)	ln A (min ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)	ln A (min ⁻¹)
Stupanj 1	$127,6 \pm 11,2$	$31,3 \pm 13,1$	$128,9 \pm 10,1$	$31,7 \pm 12,1$
Stupanj 2	$111,1 \pm 4,6$	$26,4 \pm 10,6$	$113,4 \pm 4,3$	$27,1 \pm 9,6$
Stupanj 3	$87,9 \pm 6,8$	$20,2 \pm 10,9$	$91,3 \pm 6,6$	$21,4 \pm 8,9$

Prividne energije aktivacije individualnih stupnjeva su u odličnoj korelaciji sa rezultatima izokonverzionih metoda (slika 27 b), koje jasno pokazuju da vrednosti energije aktivacije opadaju od 124 kJ mol^{-1} na početku, da bi dostigle minimalnu vrednost na kraju intervala od oko 80 kJ mol^{-1} ($\alpha = 0,8$).

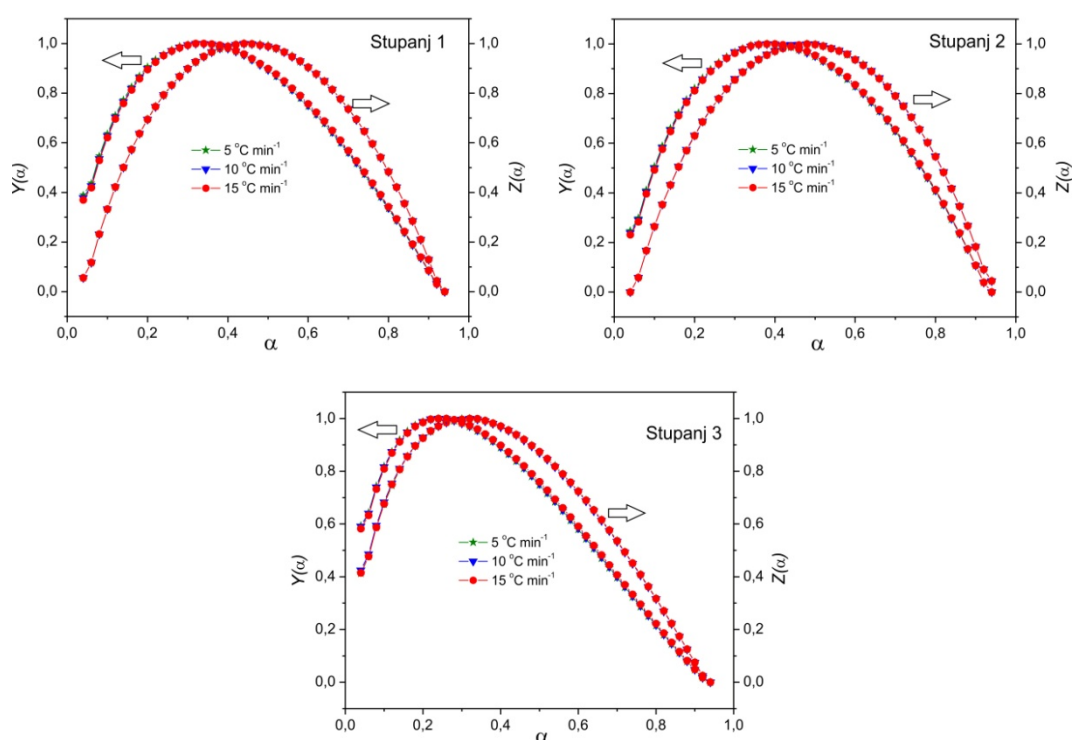
Tabela 11. Prosečne vrednosti položaja maksimuma karakterističnih $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ funkcija za individualne stupnjeve degradacije $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Individualni stupanj	Degradacija		
	1	2	3
α_y^{max}	0,327	0,380	0,240
α_z^{max}	0,440	0,487	0,320

Za određivanje konverzije funkcije elementarnih stupnjeva primenjen je Malekov kriterijum [152, 153] i dobijeni rezultati prikazani su na slici 31. Karakteristične Malekove

funkcije, $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$, imaju identičan konkavan oblik za sve posmatrane brzine zagrevanja, dok su položaji njihovih maksimuma predstavljene u tabeli 11.

Na osnovu oblika i položaja maksimuma karakterističnih funkcija (slika 12) [154] konverzionna funkcija se najbolje opisuje Šestak-Bergrenovim modelom (tabela 1). Stoga je određivanje kinetičkih parametara m i n izvršeno pomoću Šestak-Bergrenove metode [155] na način opisan u odeljku 2.4.4. Određene konverziona funkcije individualnih stupnjeva degradacije predstavljene su u tabeli 12.



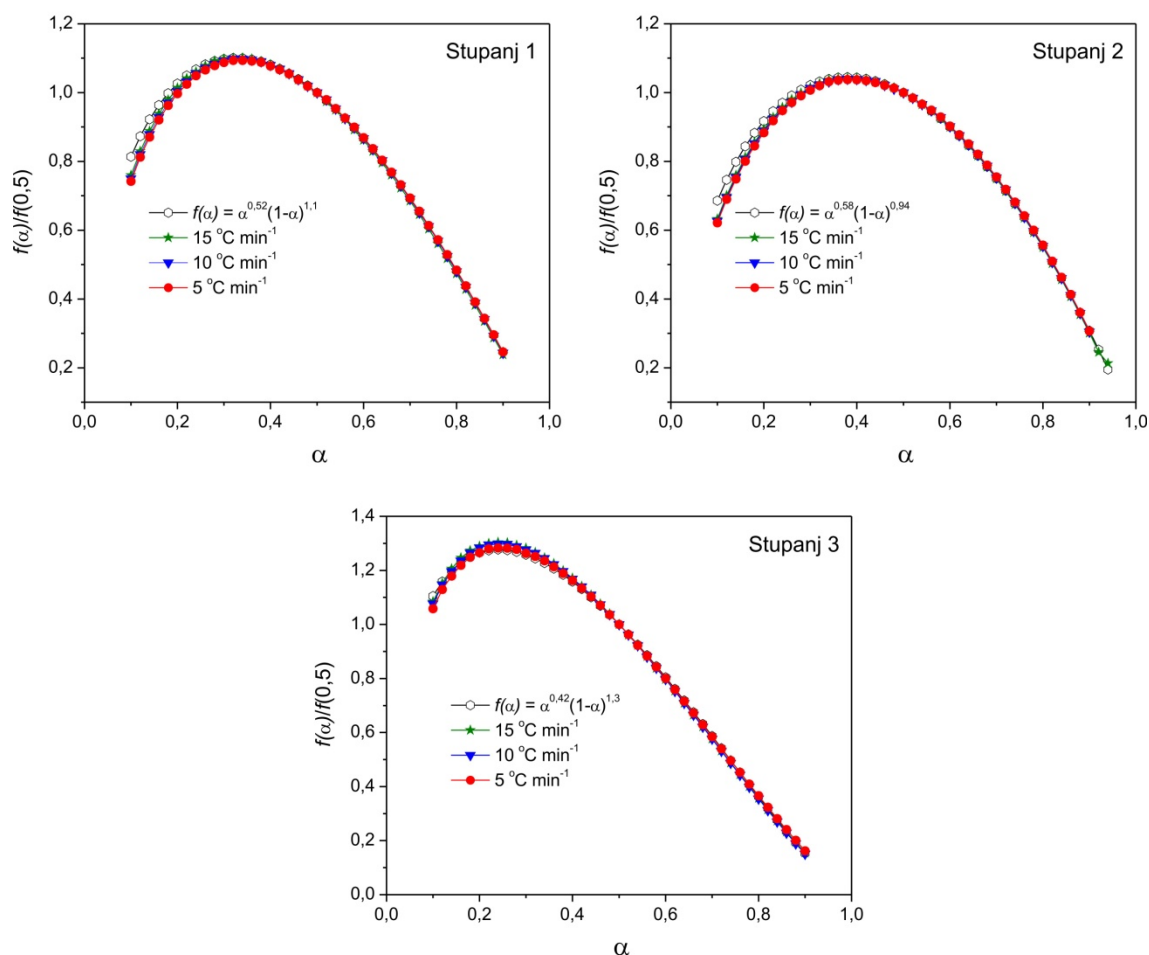
Slika 31. Karakteristične funkcije $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ individualnih stupnjeva degradacije $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 12. Konverziona funkcije za pojedinačne stupnjeve degradacije $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

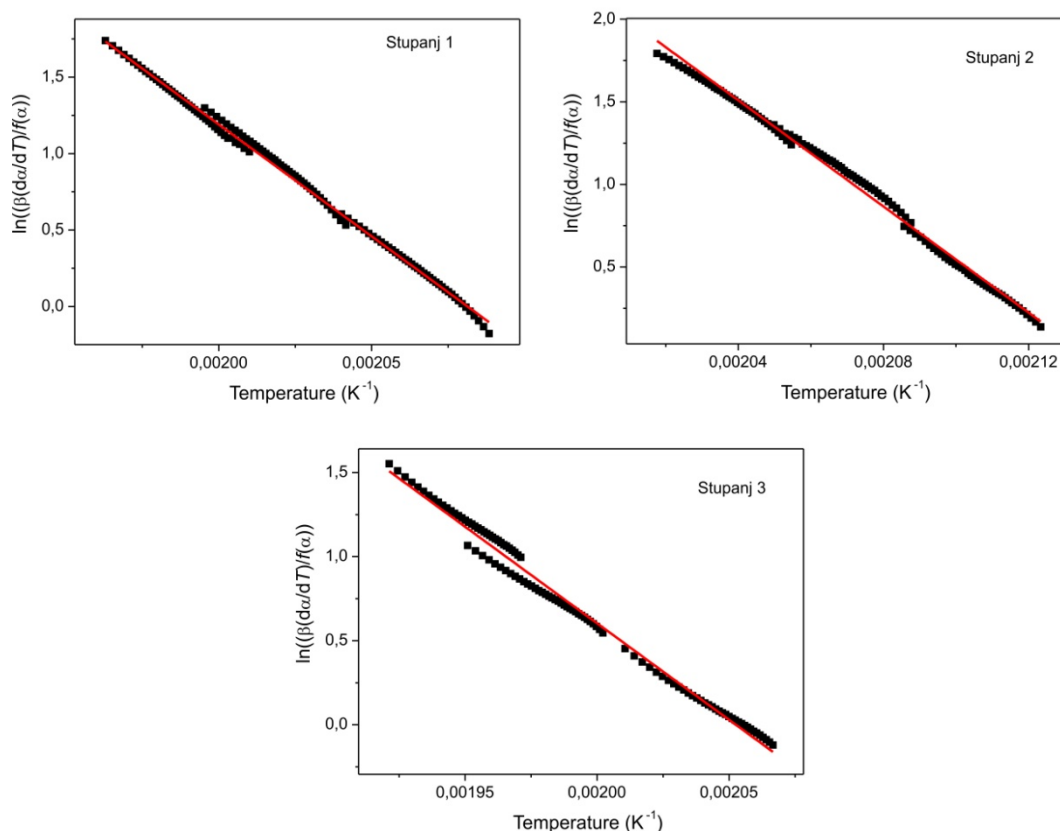
$f(\alpha)$	stupanj 1	stupanj 2	stupanj 3
$\alpha^m(1-\alpha)^n$	$\alpha^{0,52}(1-\alpha)^{1,1}$	$\alpha^{0,58}(1-\alpha)^{0,94}$	$\alpha^{0,42}(1-\alpha)^{1,3}$

Pouzdanost određenog kinetičkog tripleta za sva tri elementarna stupnja proverena je Master plot metodom [157], gde su primenom jednačine 19 dobijene teorijske i eksperimentalne „master” krive (slika 32). Odlično slaganje između teorijske i eksperimentalnih krivih pokazatelj je dobro određenih kinetičkih tripleta.

Dodatna provera određenih kinetičkih tripleta izvršena je pomoću Perez-Makedine [158] metode (jednačina 20). Njenom primenom dobijena je linearna zavisnost sa visokim koeficijentima korelacije ($R^2 > 0,995$) za sve individualne stupnjeve pri različitim brzinama zagrevanja, čime je dokazana tačnost određenog kinetičkog tripleta (slika 33).



Slika 32. Master plot metoda za individualne stupnjeve degradacije $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.



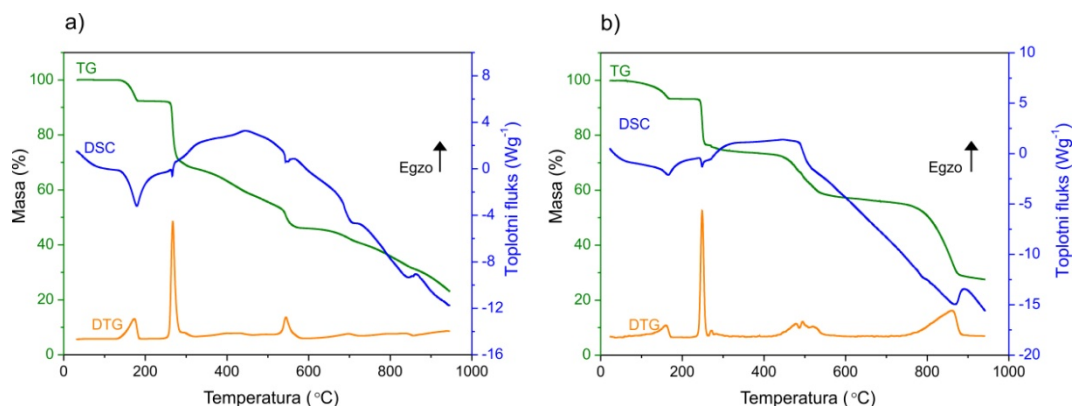
Slika 33. Perez-Makeda metoda za individualne stupnjeve degradacije $[Cu_2(bipy)_2(pht)_2] \cdot 4H_2O$.

4.2. Termička stabilnost i mehanizam termičke razgradnje $Na_2[Cu(pht)_2] \cdot 2H_2O$ i $K_2[Cu(pht)_2] \cdot 2H_2O$

S obzirom na velike sličnosti u strukturi ova dva kompleksa (poglavlje 2.2.2.), njihova termička degradacija kao i termodinamika i kinetika njihove razgradnje biće predstavljene na uporedan način.

Termička degradacija $Na_2[Cu(pht)_2] \cdot 2H_2O$, odigrava se u pet koraka (slika 34 a), pri čemu se peti stupanj odvija u relativno širokom temperaturskom intervalu (tabela 13), dok se kompleks $K_2[Cu(pht)_2] \cdot 2H_2O$, razlaže u četiri dobro definisana stupnja (tabela 14) (slika 34 b). Razlaganje oba kompleksa počinje gubitkom dva molekula nekoordinirane vode po formulskoj jedinici. Dehidratirani kompleksi su stabilni narednih $70\text{ }^\circ\text{C}$

($\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 186 – 255 °C; $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 176 – 240 °C na $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$).
 Proces dehidracije je praćen endotermnim efektom na odgovarajućim DSC krivama (slika 34).



Slika 34. TG-DSC-DTG krive na $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ u atmosferi azota za:
a) $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; **b)** $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 13. Termogravimetrijski podaci razlaganja $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksa na $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ u atmosferi azota.

Proces	Dehidracija	Dekarbo-ksilacija I	Dekarbo-ksilacija II	Degradacija I	Degradacija II
Oblast razgradnje (°C)	30–86	186–324	324–463	463–578	578–930
Maksimum DSC pikova (°C)	179	266	446,4	543,6	705; 844
Gubitak mase (%), (izr. (%))	7,62 (7,60)	24,6 (24,5)	9,7 (9,3)	10,6 (11,9)	23,2 (21,9)
Fragment	$2\text{H}_2\text{O}$	$2\text{CO}_2 + \text{CO}$	CO_2	$-\text{C}_4\text{H}_2$	$\text{CO} + -\text{C}_6\text{H}_4$
ΔH (kJ mol^{-1})	153,9	3,8	-37,4	10,3	66,6
Prosečna vrednost energije za raskidanje jedne vodonične veze (kJ mol^{-1})	38,5				

Iz površina DSC pikova određene su vrednosti molarne entalpije dehidracije, a s obzirom na to da svaki molekul vode u strukturi obrazuje dve vodonične veze za komplekse

izračunate su i prosečne vrednosti energije potrebne za raskidanje jedne vodonične veze (tabele 13 i 14).

U poređenju sa $K_2[Cu(pht)_2] \cdot 2H_2O$, odnosno K-kompleksom, prosečna energija potrebna za raskidanje vodonične veze u $Na_2[Cu(pht)_2] \cdot 2H_2O$, odnosno Na-kompleksu, je za oko 14 kJ mol^{-1} viša. Izračunate vrednosti su nešto više, nego što je slučaj kod $[Cu_2(bipy)_2(pht)_2] \cdot 4H_2O$ [76] i serije kompleksa prelaznih metala sa *tpht*-jonima [67].

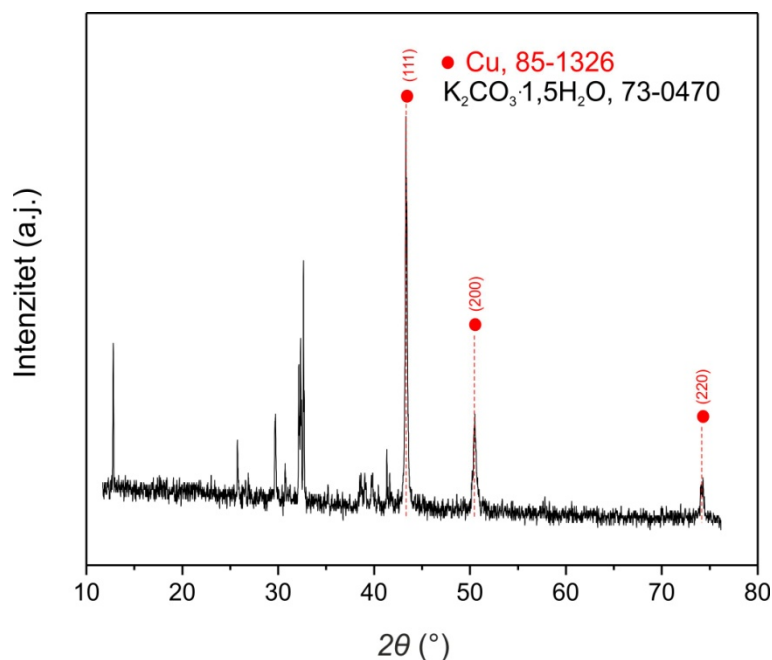
Procesom dekarboksilacije počinje narušavanje strukture oba dehidratizirana kompleksa uz izdvajanje CO i CO₂ gasova (tabela 13) ili samo CO₂ gasa (tabela 14), što je uobičajen korak kod svih soli karboksilata metala kao i njihovih kompleksa [70 d, 76, 235-237].

Tabela 14. Termogravimetrijski podaci razlaganja $K_2[Cu(pht)_2] \cdot 2H_2O$ kompleksa na $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ u atmosferi azota.

Proces	Dehidratacija	Dekarboksilacija	Degradacija I	Degradacija II
Oblast razgradnje (°C)	30–176	176–272	272–586	568–930
Maksimum DSC pika (°C)	166	249	485,4	865,5
Gubitak mase (%), (izr. (%))	6,70 (7,12)	17,5 (17,4)	18,3 (18,6)	29,5 (28,9)
Fragment	2H ₂ O	2CO ₂	–C ₄ H ₂ + CO ₂	–C ₆ H ₄ + CO + CH ₂ O + C
ΔH (kJ mol ⁻¹)	98,2	50,0	–127,0	77,0
Prosečna vrednost energije za raskidanje jedne vodonične veze (kJ mol ⁻¹)	24,6			

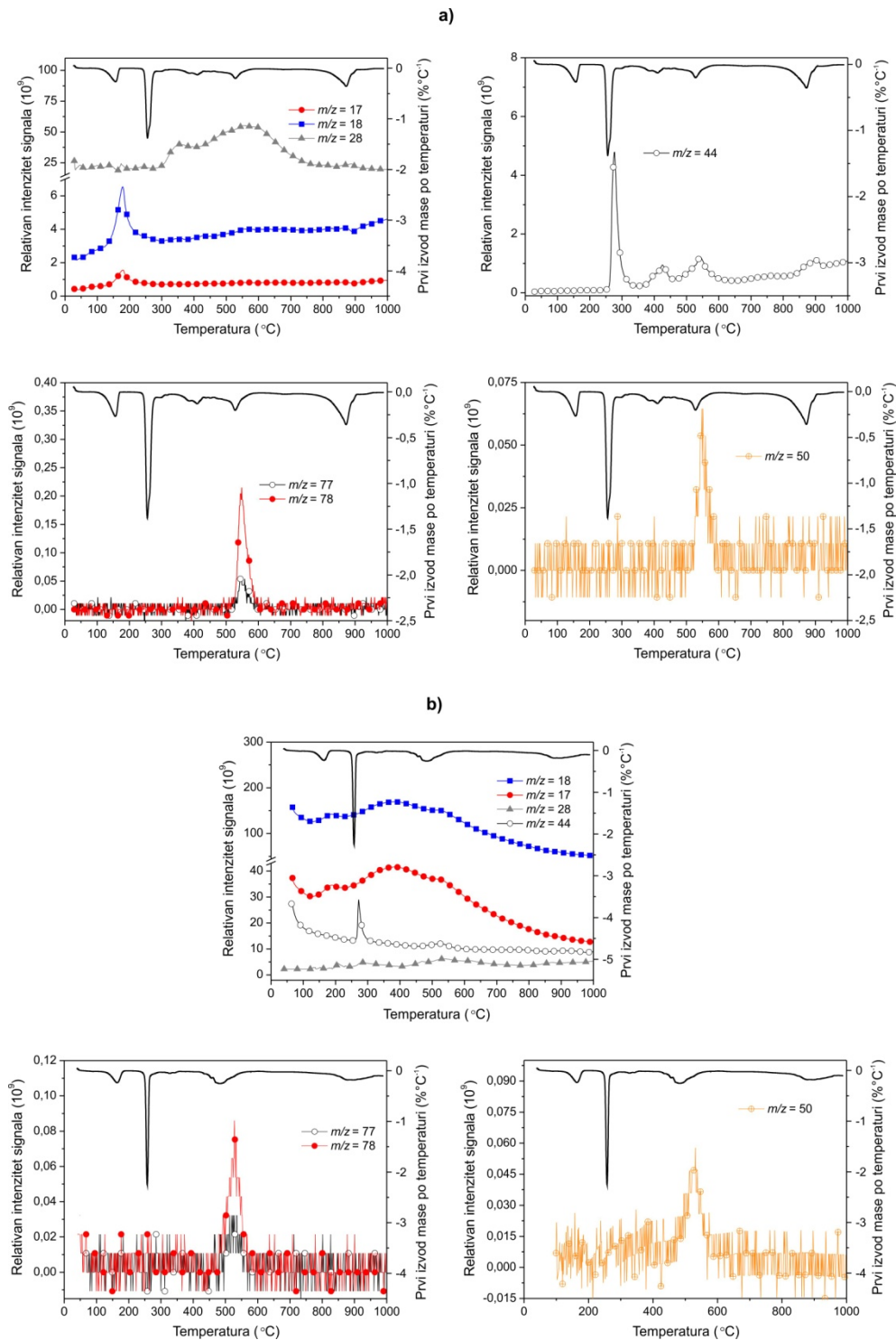
Treći korak u razlaganju oba kompleksa u kojem se nastavlja izdvajanje CO₂ (tabele 13 i 14) manifestovan je na DSC krivama egzotermnim efektom, naročito izraženim kod K-kompleksa. Proces razlaganja (dekarboksilacije) bakar(II)-oksalata u atmosferi azota takođe je egzoterman proces čija promena entalpije iznosi -33 kJ mol^{-1} [193 b], što je bliska vrednost promeni entalpije trećeg stupnja degradacije Na-kompleksa. Završetkom trećeg stupnja degradacije na DTG krivama opaža se plato od 30 °C za Na-kompleks i čak

160 °C u slučaju K-kompleksa. Ova razlika u dužini platoa posledica je razlike u termičkoj stabilnosti nastalog proizvoda, odnosno natrijum- i kalijum-karbonata. Uzevši u obzir dužinu DTG platoa, proizvod nastao pri razlaganju K-kompleksa izolovan je i podvrgnut rendgenskoj difrakciji. Kvalitativna analiza difraktograma ostataka $K_2[Cu(pht)_2] \cdot 2H_2O$ na 530 °C ukazala je na prisustvo kalijum-karbonata (koji se hidratiseo verovatno na putu od vađenja iz peći do stavljanja u eksikator), kao i metalnog bakra (slika 35).



Slika 35. Difraktogram ostatka $K_2[Cu(pht)_2] \cdot 2H_2O$ na 530 °C. Brojevi PDF kartica na osnovu kojih je izvršena kvalitativna analiza prikazane su na slici.

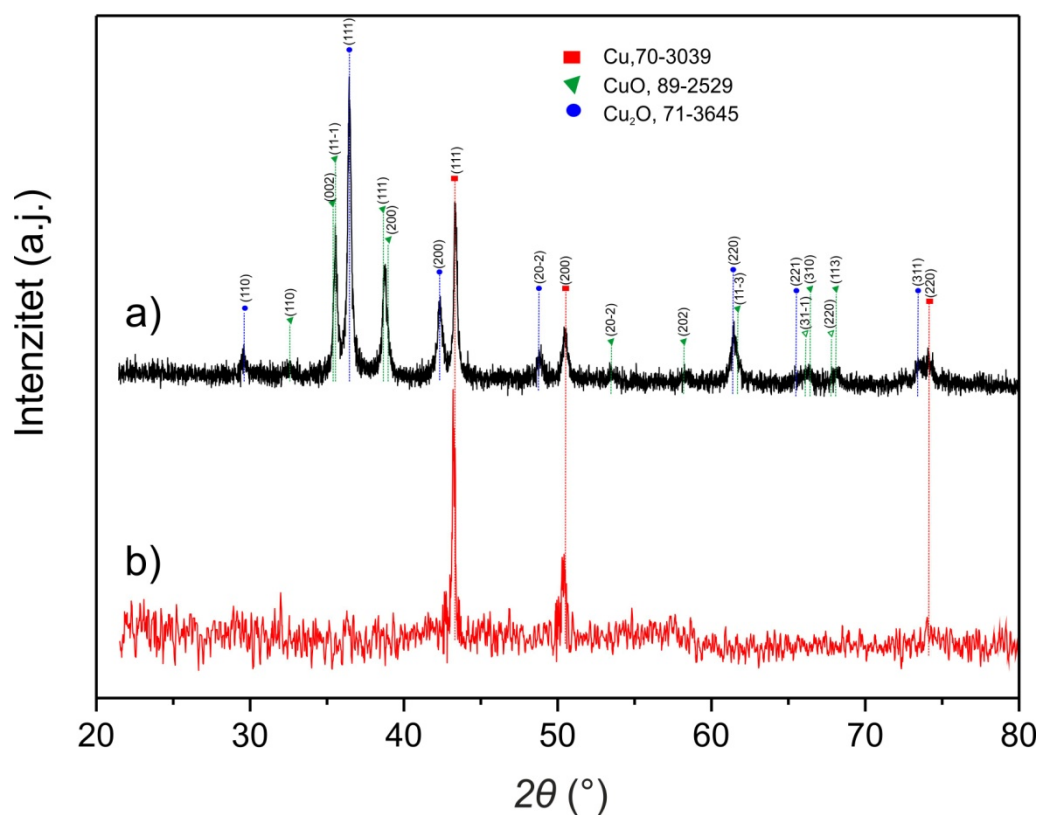
Degradacija polimernih diftalatokuprata(II) praćena je pomoću TG-MS spektroskopije (slika 36). Izdvajanje fragmenta $m/z = 17$ i 18 (koji pripadaju OH i H_2O) tokom razlaganja kompleksa odgovara molekulima vode. Ovi fragmenti prisutni su tokom celog procesa degradacije, a posebno su izraženi kod K-kompleksa (slika 36 b). Prisustvo fragmenata vode nakon završetka procesa dehidratacije sugerise da je voda i međuproizvod procesa daljeg razlaganja zahvaljujući tome što je *pht*-ligand bogat izvor kiseonika i vodonika [77].



Slika 36. TG-MS spektar u atmosferi argona:
a) $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; **b)** $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

TG-MS rezultati su potvrdili da proces degradacije dehidratiranih kompleksa počinje izdvajanjem CO_2 (fragment $m/z = 44$). Dekarboksilacija kod Na-kompleksa praćena je i izdvajanjem CO (fragment $m/z = 28$) sve do $800\text{ }^\circ\text{C}$, koje kasni oko $30\text{ }^\circ\text{C}$ u odnosu na CO_2 i značajno je većeg intenziteta (slika 36 a). U slučaju $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ intenzitet CO_2 (fragment $m/z = 44$) je šest puta veći nego što je kod Na-kompleksom, dok je CO (fragment $m/z = 28$) značajno slabijeg intenziteta (slika 36 b).

Iznad $500\text{ }^\circ\text{C}$ kod oba kompleksa identifikovani su u tragovima fragmenti $m/z = 77, 78$ koji potiču od raspadanja *pht*-jona, pri čemu je uočen i C_4H_2^+ (fragment $m/z = 50$), koji potiče od raspada fenilnog prstena (slika 36).

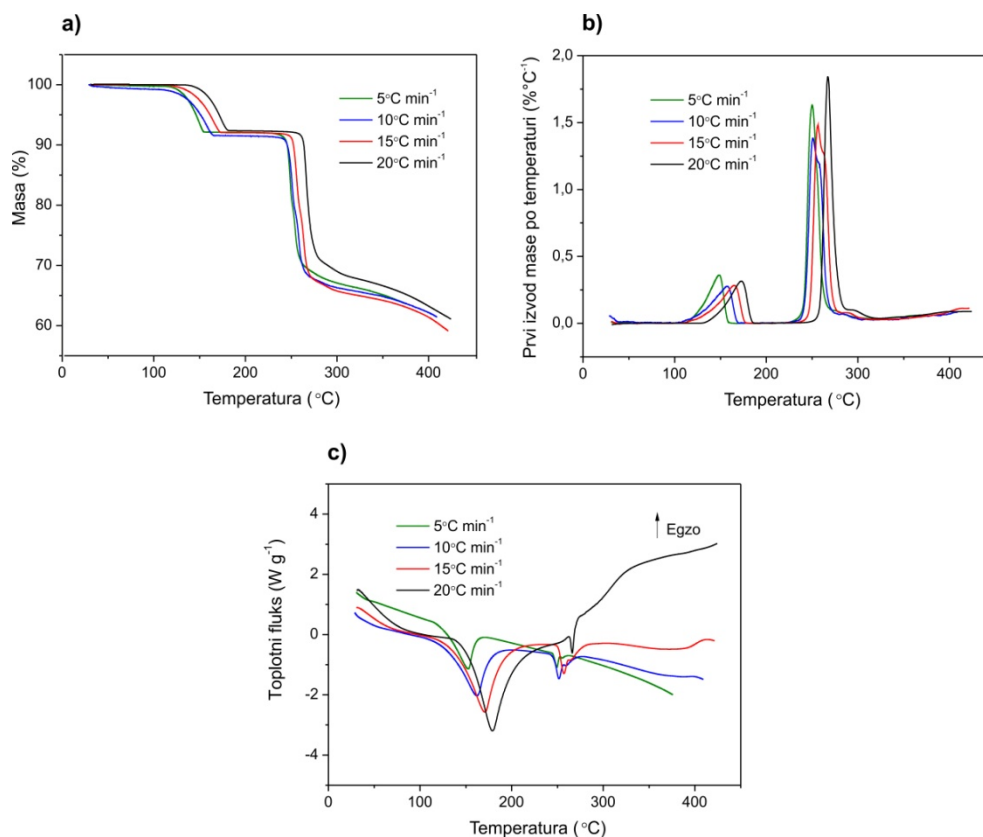


Slika 37. XRPD ostatka na $930\text{ }^\circ\text{C}$: **a)** $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; **b)** $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Brojevi PDF kartica na osnovu kojih je izvršena kvalitativna analiza prikazane su na slici.

Na $930\text{ }^\circ\text{C}$, degradacija K-kompleksa je praktično gotova, dok je kod Na-kompleksa na TG krivoj prisutan primetan nagib (slika 34 a). XRPD analizom ostatka na $930\text{ }^\circ\text{C}$ u slučaju

kompleksa $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ identifikovano je prisustvo čak tri faze: metalni bakar, bakar(I)-oksid i bakar(II)-oksid (slika 37). U slučaju $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, difraktogram ostatka ukazao je na prisustvo samo metalnog bakra, što znači da je kalijum-karbonat, formiran nakon trećeg stupnja degradacije (slika 35), se u daljem toku reakcije razložio i ispario.

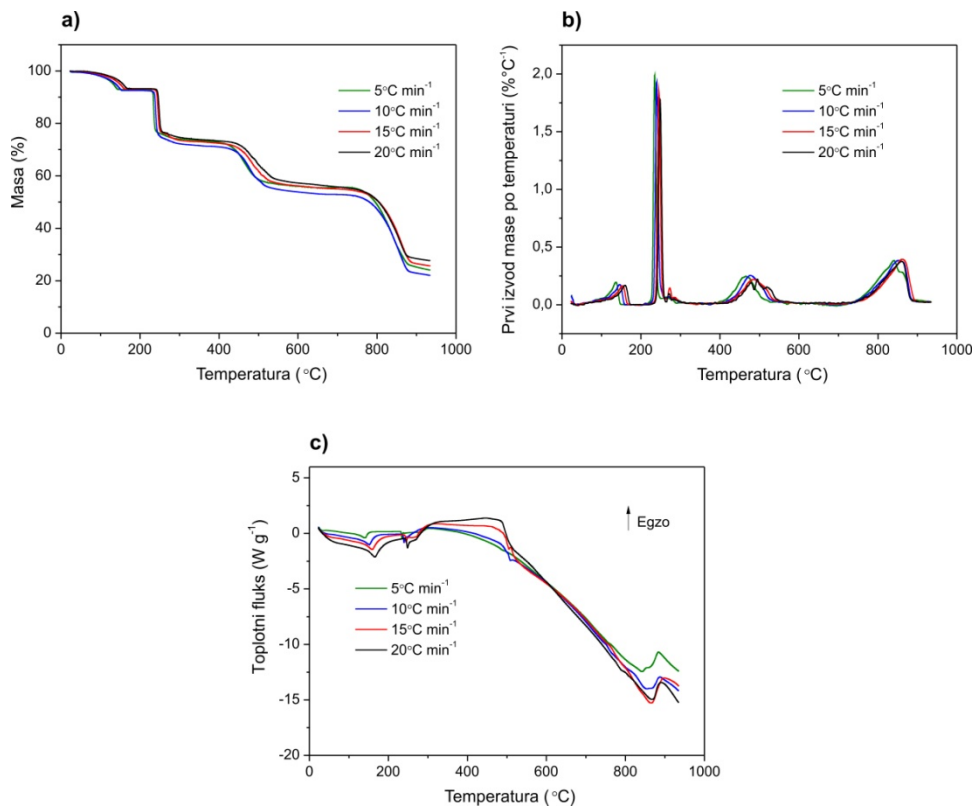
Slična situacija verovatno je prisutna i kod $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, uzevši u obzir da u ostatku nije prisutna ni jedna faza koja sadrži natrijum (slika 37). Termička degradacija prelaznih kompleksa u inertnoj atmosferi često kao ostatak ima upravo odgovarajući metal [76, 234].



Slika 38. a) TG; b) DTG; c) DSC krive u atmosferi azota za $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

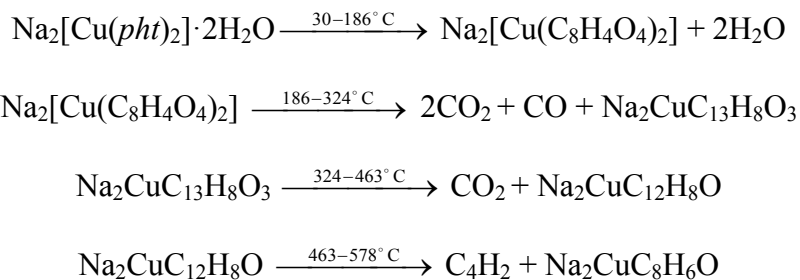
Na slikama 38 i 39 predstavljene su TG, DSC i DTG krive za $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na različitim brzinama zagrevanja. Sa porastom brzine zagrevanja svi karakteristični pikovi se pomeraju ka višim temperaturama što je pokazatelj termički

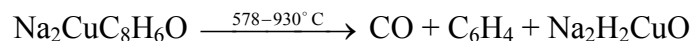
aktiviranog procesa razlaganja kompleksa. Odstupanje od ovog trenda prisutno je u četvrtom stupnju razlaganja $K_2[Cu(pht)_2] \cdot 2H_2O$ (slika 39), tj. degradaciji II (tabela 14), koja se odvija u visokoj temperaturskoj oblasti u kojoj dolazi do izdvajanja brojnih gasovitih proizvoda, odnosno odvijanja niz reakcija različitih entalpija. Stoga ovaj korak nije razmatran sa aspekta kinetike i termodinamike.



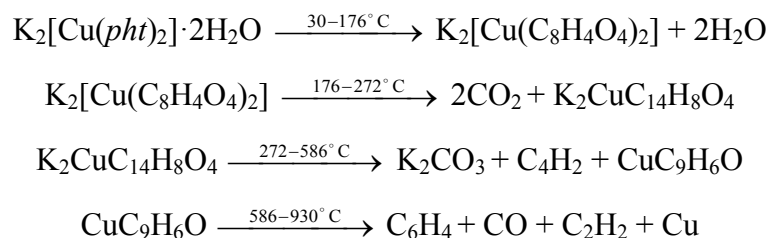
Slika 39. a) TG; b) DTG; c) DSC krive u atmosferi azota za $K_2[Cu(pht)_2] \cdot 2H_2O$.

Na osnovu napred iznetih razmatranja, pretpostavljen je sledeći mehanizam degradacije Na- i K-kompleksa:





Pored navedenih stupnjeva, sa početkom izdvajanja CO dolazi do odvijanja reakcije oksidacije $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$, ali usled nedovoljne količine kiseonika u sistemu, njegovo dalje izdvajanje redukuje Cu(II)-jon do Cu(I)-jona i metalnog bakra, što je i identifikovano u ostatku na 930°C (slika 37). Za razliku od Na-kompleksa, obrazovanje kalijum-karbonata pri degradaciji K-kompleksa je uočeno kao međuproizvod (slika 35) koji se raspada prema reakciji $\text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{K}_2\text{O}$.



Sa aspekta kinetike i termodinamike razmatran je samo prvi stupanj razlaganja $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ koji odgovara procesu dehidratacije (tabela 15), dok proces dekarboksilacije nije razmatran, jer se njegov mehanizam u posmatranom opsegu brzina zagrevanja razlikuje. U ovom slučaju je uticaj homogenosti pakovanja od velikoj značaja jer je proces dekarboksilacije dehidratiranog Na-kompleksa praćen izdvajanjem CO_2 i CO (tabela 13), pri čemu se vrlo verovatno odvija i sekundarna reakcija ($\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$).

Pri brzinama od 5 i $20^\circ\text{C min}^{-1}$ uočava se prisustvo jednog asimetričnog pika, dok se na 10 i $15^\circ\text{C min}^{-1}$ naziru dva slabo razdvojena pika, što ukazuje na složenost posmatranog procesa (slika 38 b). Vrlo je verovatno da su pojedinačni procesi različito termički aktivirani u posmatranom opsegu brzina zagrevanja.

Primenom metoda Kisindžera [134] i Ozave [135], dobijene su vrednosti kinetičkih parametara koje u velikoj meri odstupaju od linearnosti, kao i niske vrednosti koeficijenta korelacije.

Kinetički i termodinamički parametri svih degradacionih stupnjeva $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ izuzev poslednjeg, predstavljeni su u tabeli 16. Ukupni kinetički parametri procesa

dehidracije određeni preko metoda Kisindžera [134] i Ozave [135] u odličnoj su saglasnosti, pri čemu je energija aktivacije oko 10 kJ mol^{-1} viša u slučaju $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, što može biti posledica razlike u dužini veza. U kompleksu $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dužina veze između Na^+ -jona i H_2O iznosi $2,29 \text{ \AA}$, dok je kod $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ voda podeljena između dva K^+ -jona na rastojanjima od $2,62$ i $3,19 \text{ \AA}$ [83].

Tabela 15. Termodinamički i ukupni kinetički parametri (E_a i A) dehidracije $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ u atmosferi azota.

Proces	Dehidracija
E_a (kJ mol^{-1}) (Kisindžer; Ozava)	$95,9 \pm 9,4$; $98,4 \pm 9,2$
$\ln A$ (min^{-1}) (Kisindžer; Ozava)	$26,3 \pm 12,5$; $27,1 \pm 11,4$
ΔS^\ddagger ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	$-64,1$
ΔG^\ddagger (kJ mol^{-1})	$124,9$

Vrednosti prividne energije aktivacije generalno spadaju u niže u poređenju sa literaturnim vrednostima dehidracije karboksilatobakar(II)-kompleksa [165]. Doduše u literaturi su prisutne i vrlo niske vrednosti prividne energije dehidracije za bakar(II)-komplekse sa kumarinom i 1,10-fenantrolinom, koje iznose svega $3,15 \text{ kJ mol}^{-1}$ [242]. Promena aktivacione entropije reakcije za oba kompleksa je negativna, pri čemu je nešto negativnija za K-kompleks, što je posledica veće uređenosti prelaznog stanja u poređenju sa početnim (diskutovano u 4.1.)

Kod K-kompleksa ukupni kinetički parametri procesa dekarboksilacije određeni preko metoda Kisindžera [134] i Ozave [135] pokazuju odlično slaganje, a njihova primena za posmatrani opseg brzina zagrevanja imala je visok stepen linearnosti i samim tim visoku vrednost koeficijenta korelacije (tabela 16). Pozitivne vrednosti promene aktivacione Gibsove energije su dobijene za sve stupnjeve razlaganja K-kompleksa, kao i dehidraciju Na-kompleksa što nagoveštava da posmatrani procesi nisu spontani, već se odvijaju na višoj temperaturi kada ΔG^\ddagger postaje negativno.

Tabela 16. Termodinamički i ukupni kinetički parametri (E_a i A) razlaganja $K_2[Cu(pht)_2] \cdot 2H_2O$ na $\beta = 20$ °C min^{-1} u atmosferi azota.

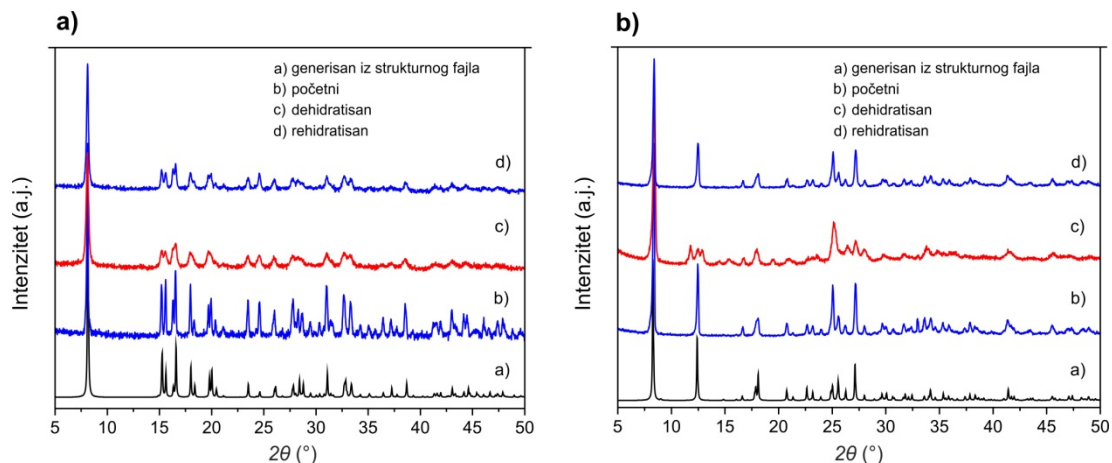
Proces	Dehidracija	Dekarboksilacija	Degradacija I
E_a (kJ mol ⁻¹) (Kisindžer; Ozava)	82,3 ± 5,1; 84,8 ± 5,0	210,9 ± 2,4; 210,7 ± 2,2	220,7 ± 20,1; 221,7 ± 19,8
ln A (min ⁻¹) (Kisindžer; Ozava)	23,0 ± 10,2; 23,9 ± 9,4	49,8 ± 10,3; 49,3 ± 9,8	34,6 ± 14,5; 34,8 ± 13,6
ΔS^\ddagger (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	-91,3	128,8	0,950
ΔG^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	132,4	143,6	219,9

4.2.1. Reverzibilna termička dehidracija

Reverzibilna termička dehidracija $Na_2[Cu(pht)_2] \cdot 2H_2O$ poznata je od ranije [106 e] i tada su uticaji dehidracije i rehidracije na kristalnu strukturu praćeni pomoću XRPD analize. U cilju dobijanja materijala sa istim odlikama, sintetisan je $K_2[Cu(pht)_2] \cdot 2H_2O$ kompleks, koji ima isto svojstvo, ali za razliku od Na-kompleksa, pri procesu dehidracije K-kompleks trpi strukturnu transformaciju [77].

Početni, dehidratirani i rehidratirani uzorci oba kompleksa podvrgnuti su XRPD analizi (slika 40) na osnovu koje je utvrđeno da uklanjanje kristalne vode dovodi do širenja refleksija kod oba kompleksa, usled značajnog smanjenja veličine kristalita (tabela 17).

U slučaju $Na_2[Cu(pht)_2] \cdot 2H_2O$ promena parametra jedinične ćelije pri dehidraciji (tabela 17) u odnosu na početnu strukturu nije značajna (slika 40 a), dok difraktogram dehidratiranog $K_2[Cu(pht)_2] \cdot 2H_2O$ sadrži dodatne refleksije, koje potiču od nove faze ili su posledica sniženja simetrije polazne strukture (slika 40 b). S obzirom na to da dehidratirani K-kompleks ima strukturu sličnu polaznom, parametri jedinične ćelije dehidratiranog kompleksa utaćnjavani su na osnovu podataka za monokristal pri čemu je utvrđeno da pri procesu dehidracije dolazi do smanjenja zapremine jedinične ćelije za oko 2,2 % (tabela 17).



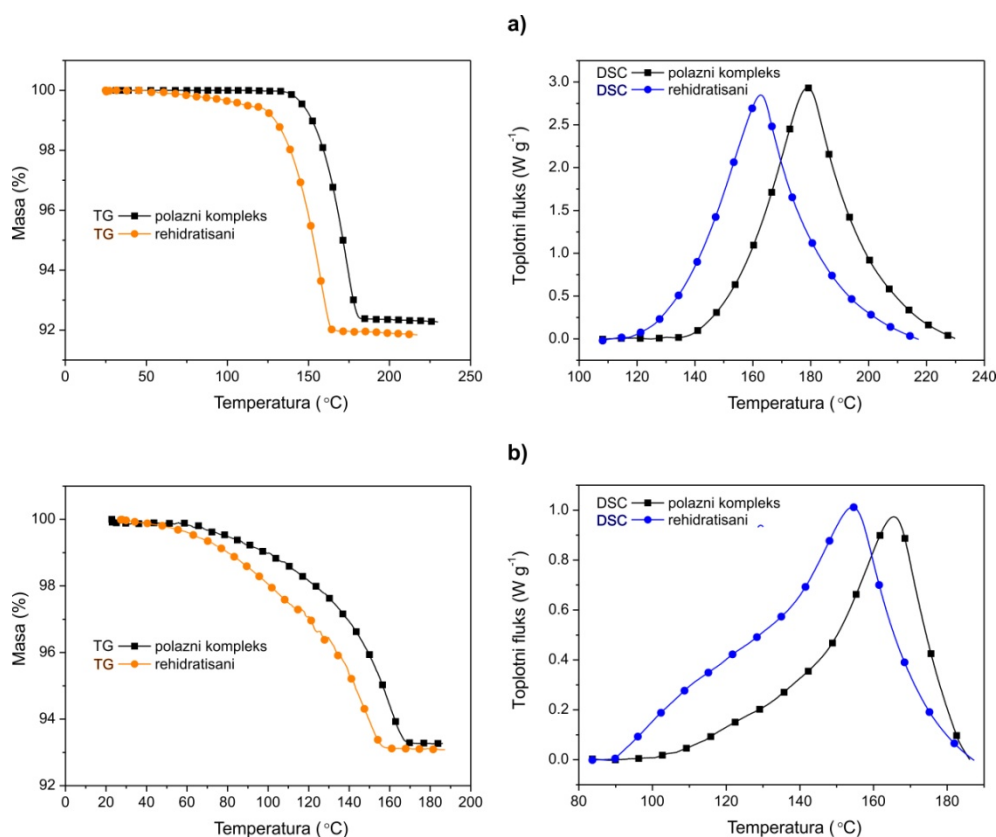
Slika 40. XRPD kompleksa: **a)** Na₂[Cu(pht)₂]·2H₂O; **b)** K₂[Cu(pht)₂]·2H₂O.

Tabela 17. Parametri jedinične ćelije i veličina kristalita hidratiranih i dehidriranih kompleksa.

Uzorak	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>β</i> (°)	<i>V</i> (Å ³)	< <i>D</i> > (nm)
Na₂[Cu(pht)₂]·2H₂O						
Monokristal	11,070(10)	6,650(8)	12,143(11)	101,6(1)	875(2)	
Polazni prah	11,079(1)	6,657(6)	12,218(2)	101,7(8)	882(1)	92(9)
Dehidratisan	11,142(3)	6,669(1)	12,162(4)	101,6(1)	885(2)	45(2)
Rehidratisan	11,091(2)	6,697(1)	12,167(2)	102,1(1)	884(2)	80(9)
K₂[Cu(pht)₂]·2H₂O						
Monokristal	12,065(15)	21,327(16)	7,825(9)	113,9(1)	1841(3)	–
Polazni prah	12,063(1)	21,298(2)	7,823(1)	113,6(2)	1842(4)	64(8)
Dehidratisan	12,083(3)	21,017(3)	7,773(1)	114,1(4)	1802(4)	32(3)
Rehidratisan	12,072(1)	21,278(2)	7,824(5)	113,5(2)	1843(2)	59(9)

Dehidrirani Na-kompleks se stajanjem na ambijentalnim uslovima lako rehidriše u potpunosti, dostižući prvobitnu masu, dok je kod K-kompleksa potpuna rehidracija na ambijentalnim uslovima zabeležena tek nakon mesec dana. Međutim, stajanjem u atmosferi zasićenoj vodenom parom K-kompleks se potpuno rehidriše za 4 h vraćajući prvobitnu strukturu (slika 40 b). Detaljan literaturni prikaz uslova rehidracije dehidriranih kompleksa predstavljen je u poglavlju 2.3. U poređenju sa navedenim primerima koji se kreću od ekstremnih, poput višednevnog držanja dehidriranog kompleksa u vodi [106 f]

do najzastupljenijeg višerasovnog držanja u atmosferi zasićenoj vodenom parom, ovde razmatrani kompleksi se rehidrišu pod mnogo blažim uslovima i većom brzinom [77]. Pri tom, razmatrane komplekse odlikuje zadržavanje kristaliničnosti, što u većini literaturnih primera nije slučaj (diskutovano u poglavlju 2.3.).



Slika 41. TG i DSC kriva polaznih i rehidrisanih kompleksa:
a) $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{phen})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; **b)** $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{phen})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Početni i rehidrisani kompleksi podvrgnuti su termičkoj analizi (slika 41). Rezultati termičke analize za oba kompleksa (početni i rehidrisani uzorak) pokazali su da su u procesu rehidratacije kompleksi vezali prvobitnu količinu vode. Manji pomeraj DSC krivih ka nižim temperaturama prisutan je kod oba rehidrisana kompleksa i posledica je heterogene prirode reakcije rehidratacije kao i smanjenja veličine kristalita (slika 41).

Pri procesu dehidratacije dolazi do oslobađanja slobodne zapremine za potencijalnu apsorpciju molekula gasa. U cilju ispitivanja razlika u fleksibilnosti njihovih struktura,

simulirana je apsorpcija različitih gasova kvantno-mehaničkim proračunima i molekulskom dinamikom (tabela 18) (slike 42 i 43).

Tabela 18. Podaci simulacije širenja kristalne rešetke pri uvođenju H₂ u kristalne strukture dehidratisanih kompleksa.

Količina H ₂ , (mas. %)	Na ₂ [Cu(<i>pht</i>) ₂]			K ₂ [Cu(<i>pht</i>) ₂]		
	Relativna zapremina, (%)	Površina dostupna rastvaraču (SASA) (m ² g ⁻¹)	Prosečna energija vezivanja H ₂ (kJ mol ⁻¹)	Relativna zapremina, (%)	Površina dostupna rastvaraču (SASA) (m ² g ⁻¹)	Prosečna energija vezivanja H ₂ , (kJ mol ⁻¹)
0	100,00	0,00	–	100,00	0,00	–
0,4	103,93	0,00	–10,99	101,83	0,00	–8,91
0,8	110,97	1,08	–9,76	99,85	0,00	–8,47
1,2	108,51	2,08	–7,74	101,39	0,00	–8,82
2,0	114,53	26,67	–8,04	102,74	0,00	–6,09
2,5	121,87	79,37	–7,98			
3,2	129,62	197,73	–7,29			
4,0	142,55	868,60	–6,69			

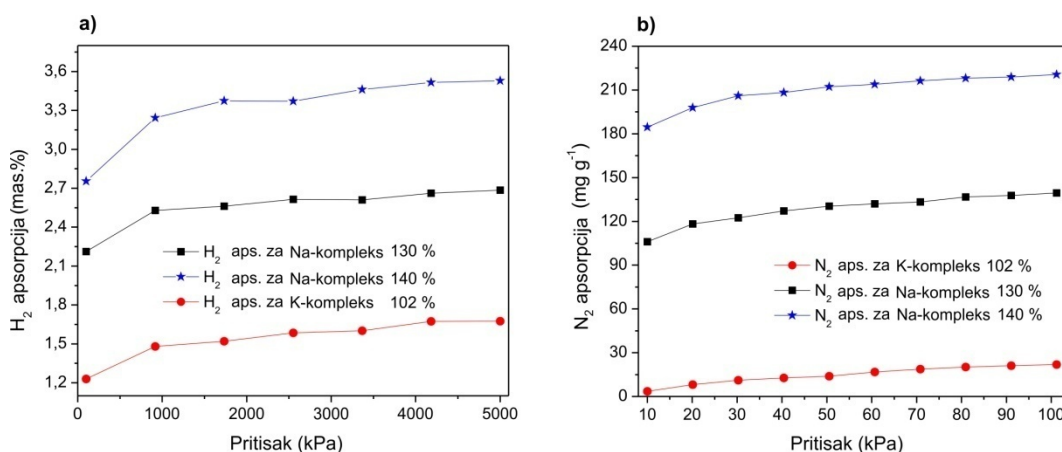
Simulirana je apsorpcija vodonika, azota, metana, azot(II)-oksida i ugljenik(IV)-oksida u dehidratisanim kompleksima prema postupku opisanom u poglavlju 3.4. Različite količine molekula vodonika uvedene su u obe strukture u cilju ispitivanja širenja kristalne rešetke usled prisustva uvedenog vodonika (tabela 18). Sukcesivne strukture su zatim kreirane postepenim povećavanjem količine vodonika koristeći prethodno optimizovanu strukturu kao početnu pretpostavku. Granična vrednost energije vezivanja vodonika ispod koje apsorpcija nije razmatrana iznosila je 6 kJ mol⁻¹.

Za K-kompleks površina dostupna molekulima rastvarača (engl. *Solvent Accessible Surface Area-SASA*) nije uočena ni u jednoj tački unutar strukture, što znači da ovaj kompleks može da apsorbuje samo na površini kristalnih zrna. Na-kompleks poseduje površinu dostupnu molekulima rastvarača (apsorbenta) nakon širenja kristalne rešetke od 10 % i povećava se sa povećanjem zapremine kristalne rešetke. Ovakav rezultat ukazuje da se molekuli gasa mogu interkalirati između slojeva u kristalnoj strukturi. Pored toga, prosečna energija vezivanja vodonika je generalno viša za Na-kompleks, što je dodatni pokazatelj njegove bolje apsorpcione moći.

Slojevita struktura Na-kompleksa dozvoljava uvođenje čak 4 mas. % H₂ u rešetku pri čemu dolazi do njenog širenja za više od 40 %. Ova količina vodonika uvedena u strukturu dehidratiranog Na-kompleksa je viša u poređenju sa MOF-om UiO66 (Zr(IV)-tereftalat) [16] koji ima sličnu SASA površinu.

U strukturu dehidratiranog K-kompleksa bilo je moguće uvesti samo 2 mas. % H₂, što je dovelo do širenja rešetke manjeg od 3 %. Za dodavanje većih količina vodonika rešetka dehidratiranog kompleksa se fizički nije mogla prilagoditi ukazujući na dostignut limit njene fleksibilnosti. Rezultati simulacije uvođenja vodonika u strukture jasno oslikavaju velike razlike u strukturnoj fleksibilnosti ova dva dehidratirana kompleksa.

Na osnovu izračunatih apsorpcionih izoterma vidi se da dehidratirani K-kompleks može apsorbovati samo oko 1,7 mas. %, dok dehidratiran Na-kompleks apsorbuje do 3,5 mas. % H₂ na 77 K i pritisku od 5000 kPa.

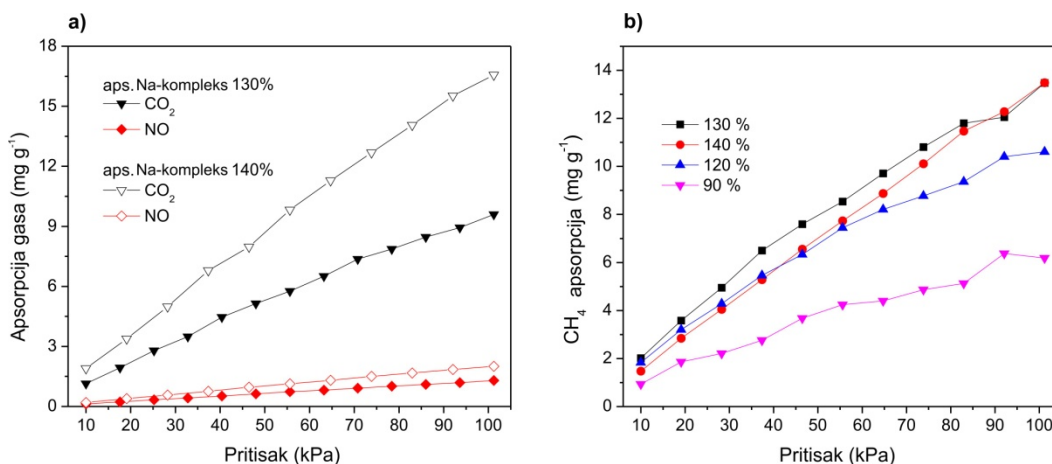


Slika 42. Izračunata apsorpciona izoterma na 77 K za:
a) H₂ (100–5000 kPa); **b)** N₂ (10–100 kPa).

Razlike u apsorpcionoj moći dehidratiranih kompleksa su dodatno izražene pri apsorpciji azota, gde dehidratirani Na-kompleks pokazuje 15 puta veću apsorpciju (slika 42).

Superiornost dehidratiranog Na-kompleksa nad dehidratiranim K-kompleksom potvrđena je pri apsorpciji CO₂, NO i CH₄ na 298 K (slika 43), dok je za iste gasove u slučaju K-kompleksa proračun pokazao zanemarljivu apsorpciju ovih gasova.

Rigidnost strukture dehidratisanog K-kompleksa u određenoj meri doprinose i π - π interakcije između aromatičnih prstenova, koje dodatno zbližavaju lance redukujući potencijalni prostor za apsorpciju. Njihov uticaj je očit kada se osvrnemo na sakupljanje jedinične ćelije duž b – ose (tabela 17).



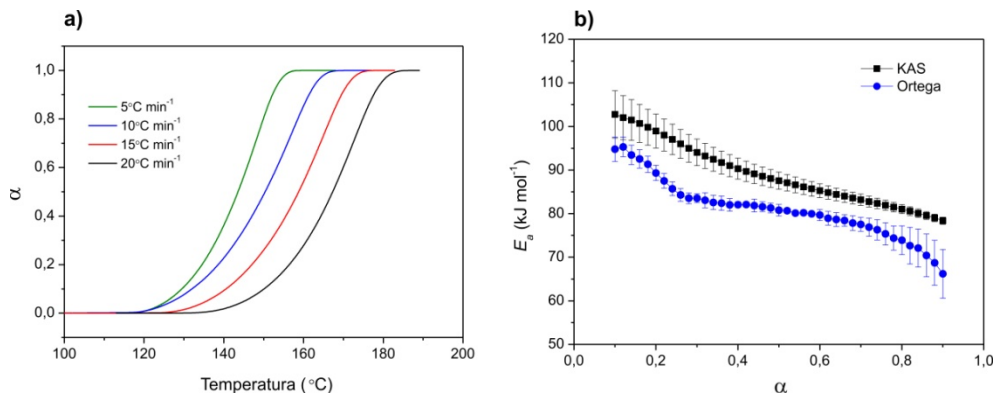
Slika 43. Apsorpciona izoterma za dehidratisani Na-kompleks izračunata za: **a)** CO₂ i NO na 298 K (10–100 kPa); **b)** CH₄ na 298 K (10–100 kPa).

4.2.2. Kinetika termički aktivirane dehidratacije

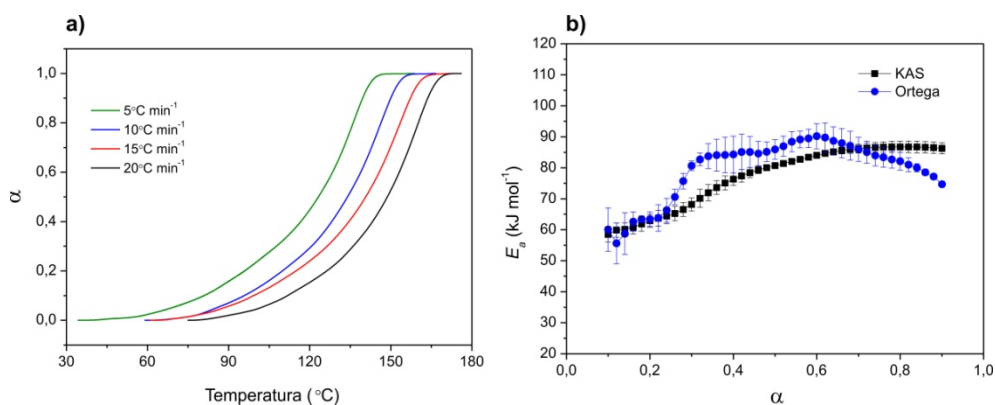
Proces dehidratacije za Na₂[Cu(*pht*)₂]·2H₂O kompleks manifestuje se na DTG krivoj u vidu jednog asimetričnog pika (slike 34 a i 38 b), dok u slučaju K-kompleksa predstavlja preklapanje dva pika (slika 34 b i 39 b). Iz DTG pikova određen je stepen konverzije za različite brzine zagrevanja (slike 44 a i 45 a). Dobijene $\alpha(T)$ krive se pomeraju ka višim temperaturama sa porastom brzine zagrevanja što je dodatna potvrda da je proces termički aktiviran. Mehanizam dehidratacije za oba kompleksa analiziran je primenom KAS [134, 144] i Ortega [145] izokonverzionih metoda (slike 44 b i 45 b).

$E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnost za Na₂[Cu(*pht*)₂]·2H₂O (slika 44 b) u celom opsegu stepena konverzije ima opadajući konveksno-konkavni karakter, što je posledica složenih reakcija sa promenom limitirajućeg stupnja od raskidanja vodoničnih veza na difuzivni korak izlaska

molekula vode. Opadajući konveksan karakter krive koji je prisutan od početka procesa ukazuje na prisustvo reverzibilnog stupnja tokom procesa dehidracije [137].



Slika 44. a) $\alpha(T)$ krive za proces dehidracije $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; **b)** $E_{a,\alpha}(\alpha)$ za proces dehidracije izračunate primenom različitih izokonverzionih metoda.



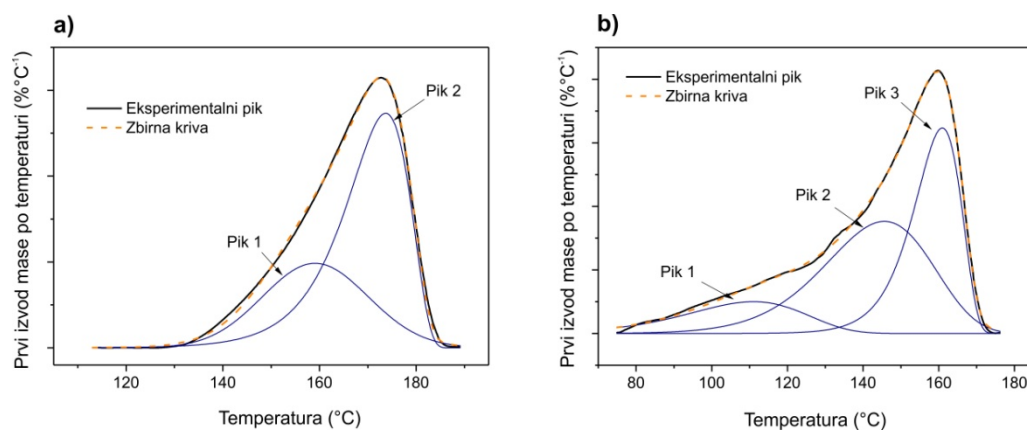
Slika 45. a) $\alpha(T)$ krive za proces dehidracije $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; **b)** $E_{a,\alpha}(\alpha)$ za proces dehidracije izračunate primenom različitih izokonverzionih metoda.

Opadajući karakter $E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti dobijen je za proces dehidracije kalijum-*bis*(oksalato)kuprata(II)-dihidrata gde je opadajući karakter zavisnosti pokazatelj porasta brzine procesa, do kojeg dolazi usled uticaja pritiska vodene pare na uzorak nastao u toku dehidracije [193 a].

Složenost procesa dehidracije $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (slika 45 b) posebno je izražen usled prisustva čak tri maksimuma na $E_{a,\alpha}(\alpha)$ krivoj dobijenoj primenom Ortega metode. Ovi

maksimumi prisutni su i kod rezultata dobijenih primenom KAS metode, ali su slabije izraženi. Početni rastući trend kod obe $E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti upućuje na proces koji obuhvata paralelne reakcije, dok za $\alpha > 0,6$ difuzija postaje dominantna, tj. mehanizam dehidracije u tom opsegu postaje kontrolisan procesom difuzije [137, 141].

S obzirom na to da efektivna energija aktivacije značajno varira sa stepenom konverzije (slike 44 b i 45 b), proces dehidracije za oba kompleksa je složen i sastoji se iz više pojedinačnih stupnjeva [130].

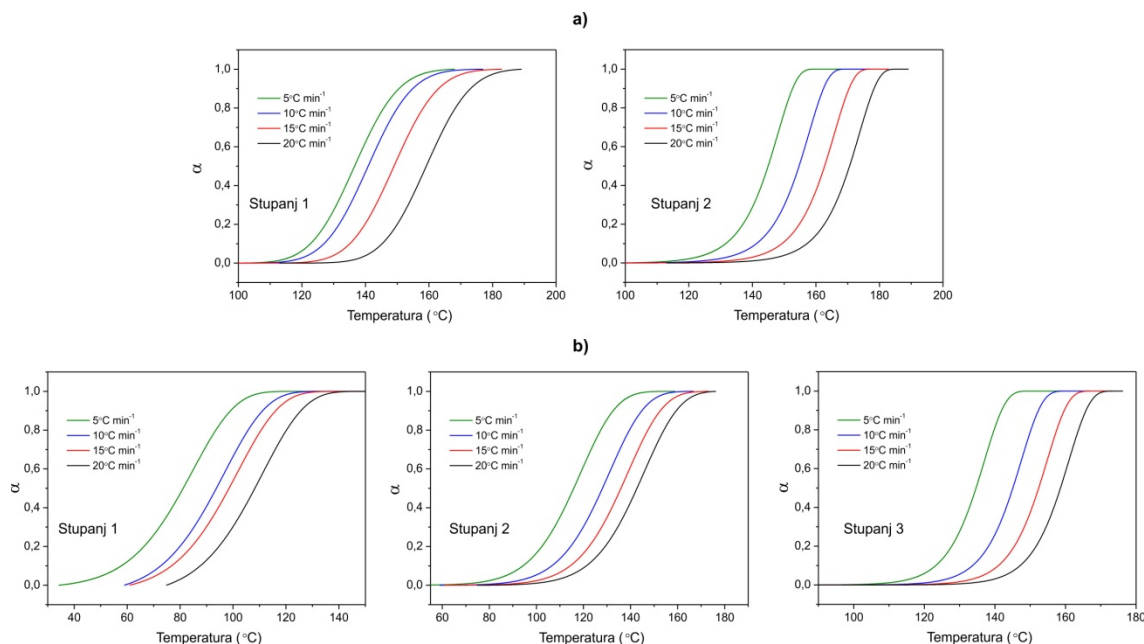


Slika 46. Dekonvolucija procesa dehidracije na elementarne stupnjeve na $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ za: **a)** $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; **b)** $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Izolovanje pojedinačnih stupnjeva koji učestvuju u dehidraciji izvršeno je postupkom dekonvolucije primenom Frejzer-Suzuki funkcije za svaku brzinu zagrevanja [77, 204]. Složeni proces dehidracije $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ razložen je na dva, a u slučaju $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na tri stupnja (slika 46). Za razdvojene procese dehidracije određen je stepen konverzije individualnih stupnjeva u funkciji temperature, na različitim brzinama zagrevanja (slika 47).

Pikovi 1 i 2 (slika 46 a) i pikovi 2 i 3 (slika 46 b) dobijeni razlaganjem procesa dehidracije odgovaraju postepenom izlasku dva molekula vode iz strukture kompleksa. Prvi pik koji je dobijen dekonvolucijom procesa dehidracije $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (slika 46 b) može se pripisati adsorbovanoj vlazi, koja se uočava kao izrazito dugačak rep levog

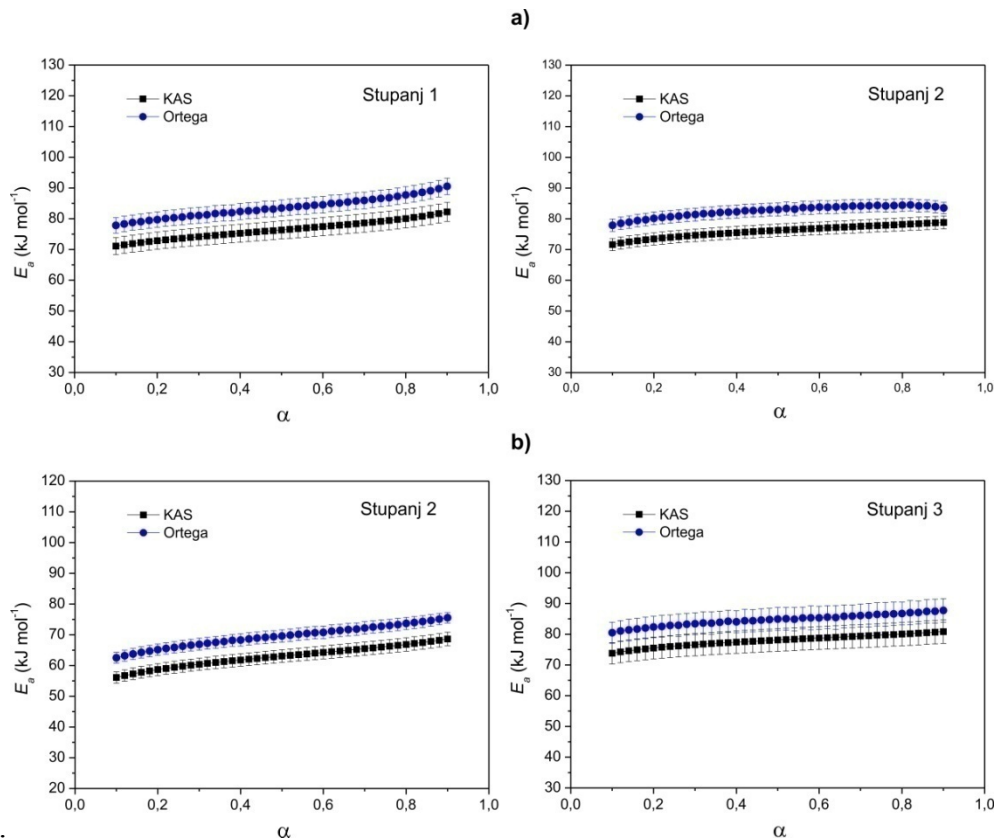
kraja prvog DTG pika (slike 34 b i 38 b) i dodatno doprinosi njegovoj asimetriji. Stoga on nije razmatran sa aspekta kinetike [77].



Slika 47. $\alpha(T)$ zavisnosti za individualne stupnjeve dehidracije:
a) $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; **b)** $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Odnos površina izolovanih pikova je blizak, ukazujući na to da dve komponente iste mase napuštaju sistem. Izolovani stupnjevi za oba kompleksa podvrgnuti su izokonverzionim metodama [134, 144, 145] (slika 48), pri čemu je dobijeno da su u intervalu od $0,15 < \alpha < 0,85$ vrednosti efektivne energije aktivacije praktično nezavisne od stepena konverzije (variraju $< 1,5 \%$). Stoga se nameće zaključak da su izdvojeni stupnjevi elementarni.

Vrednosti efektivnih energija aktivacije pojedinačnih stupnjeva procesa dehidracije za Na-kompleks (slika 48 a) iznose: za prvi $75,1 \pm 2,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (KAS); $82,2 \pm 2,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Ortega); a za drugi $77 \pm 1,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ (KAS); $84,2 \pm 2,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Ortega). Bliske vrednosti oba individualna stupnja dehidracije Na-kompleksa su razlog postojanja jednog širokog endoternog pika na DSC krivoj (slike 34 a i 38 c).



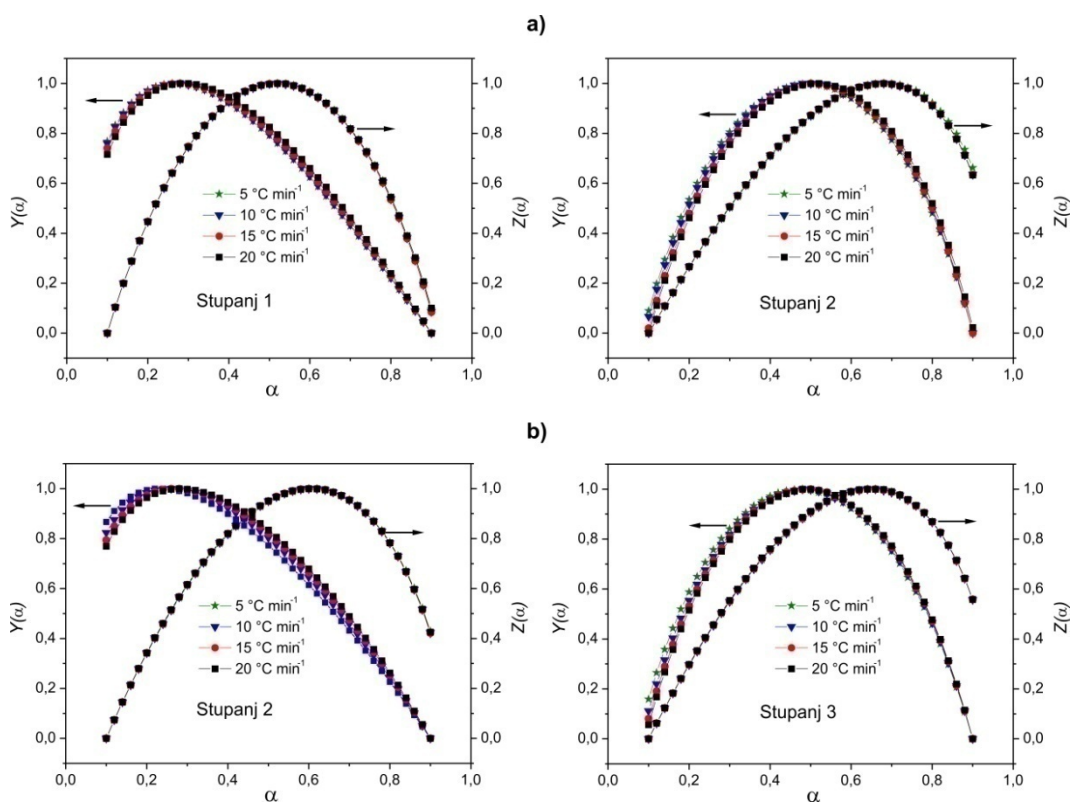
Slika 48. $E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti elementarnih stupnjeva procesa dehidracije određene KAS i Ortega izokonverzionim metodama za: **a)** $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; **b)** $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 19. Vrednosti E_a i A za individualne stupnjeve dehidracije kompleksa izračunate primenom Kisindžerove [134] i Ozavine metode [135].

Kompleks		Kisindžer		Ozava	
		E_a (kJ mol ⁻¹)	$\ln A$ (min ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)	$\ln A$ (min ⁻¹)
$\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Stupanj 1	$76,2 \pm 2,8$	$21,2 \pm 11,1$	$79,1 \pm 2,2$	$22,4 \pm 10,8$
	Stupanj 2	$88,2 \pm 6,3$	$24,0 \pm 10,5$	$90,7 \pm 5,8$	$24,9 \pm 9,9$
$\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Stupanj 2	$64,2 \pm 2,1$	$18,3 \pm 9,6$	$67,4 \pm 1,9$	$19,7 \pm 6,6$
	Stupanj 3	$79,2 \pm 3,7$	$22,0 \pm 10,2$	$81,9 \pm 3,5$	$23,1 \pm 8,8$

Prosečna vrednost efektivne energije aktivacije dehidracije $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dobijene na osnovu izokonverzionih metoda (slika 48 b) za drugi stupanj je $62,9 \pm 2,1$ kJ mol⁻¹ (KAS); $69,5 \pm 2,4$ kJ mol⁻¹ (Ortega); a za treći $77,9 \pm 1,8$ kJ mol⁻¹ (KAS); $84,6 \pm 1,8$ kJ mol⁻¹ (Ortega).

Vrednosti efektivne energije aktivacije određene izokonverzionim metodama pokazuju odlično slaganje sa vrednostima prividne energije aktivacije određene pomoću Kisindžerove i Ozavine metode (tabela 19).



Slika 49. Karakteristične $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ funkcije individualnih stupnjeva dehidracije:
a) $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; **b)** $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Prividne vrednosti energije aktivacije pojedinačnih stupnjeva, pokazuju odlično slaganje sa $E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnostima (slike 44 b i 45 b), gde je kod Na-kompleksa prisutno opadanje efektivne energije aktivacije u celom opsegu stepena konverzije od 105 kJ mol^{-1} do 78 kJ mol^{-1} , dok je kod K-kompleksa zabeležen porast od 60 kJ mol^{-1} do 90 kJ mol^{-1} .

Određivanje konverzije funkcije pojedinačnih stupnjeva dehidracije izvršeno je preko Malekovog kriterijuma [152, 153] koji je opisan u poglavlju 2.4.4. Karakteristične $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ funkcije na posmatranim brzinama zagrevanja (slika 49) za individualne

stupnjeve dehidracije oba kompleksa imaju konkavan oblik. Položaji maksimuma karakterističnih $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ funkcija predstavljene su u tabeli 20.

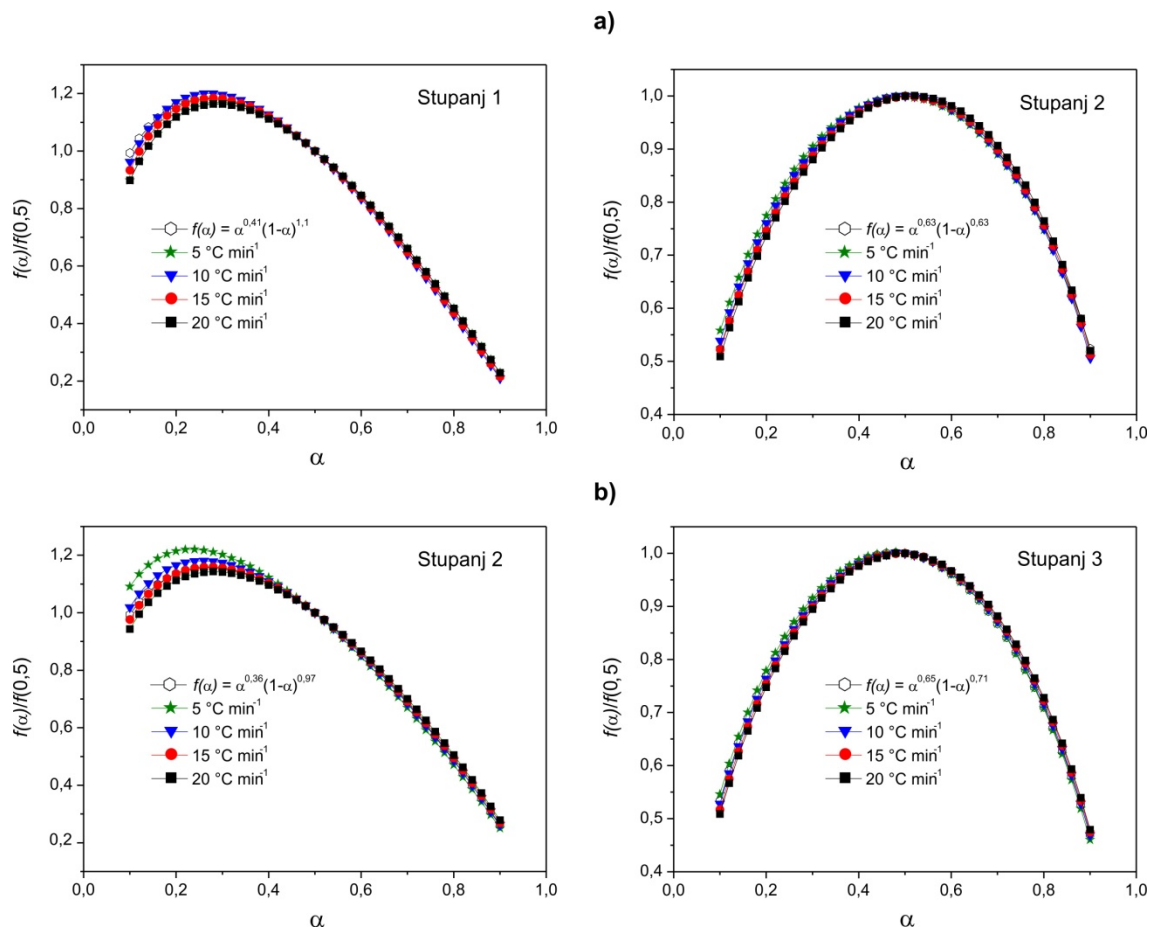
Tabela 20. Prosečne vrednosti položaja maksimuma karakterističnih $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ funkcija za individualne stupnjeve dehidracije kompleksa.

Kompleks	Na ₂ [Cu(<i>pht</i>) ₂]·2H ₂ O		K ₂ [Cu(<i>pht</i>) ₂]·2H ₂ O	
	Stupanj 1	Stupanj 2	Stupanj 2	Stupanj 3
α_y^{\max}	0,27	0,50	0,27	0,48
α_z^{\max}	0,52	0,68	0,60	0,66

Uzevši u obzir oblik i vrednosti položaja maksimuma karakterističnih $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ funkcija, konverzionna funkcija odgovara Šestak-Bergrenovom modelu (tabela 1). Određivanje vrednosti kinetičkih parametara m i n koji figurišu u ovom modelu za sve stupnjeve dehidracije obavljeno je na način opisan u odeljku 2.4.4., a oblici konverzionih funkcija individualnih stupnjeva dehidracije za oba kompleksa predstavljene su u tabeli 21. Sličnost određenih konverzionih funkcija jasno oslikava sličnu kinetiku dehidracije, pri čemu su nešto više vrednosti kinetičkih parametara (E_a , m i n) kao i viša vrednost entalpije za Na-kompleks posledica njegove veće termičke stabilnosti.

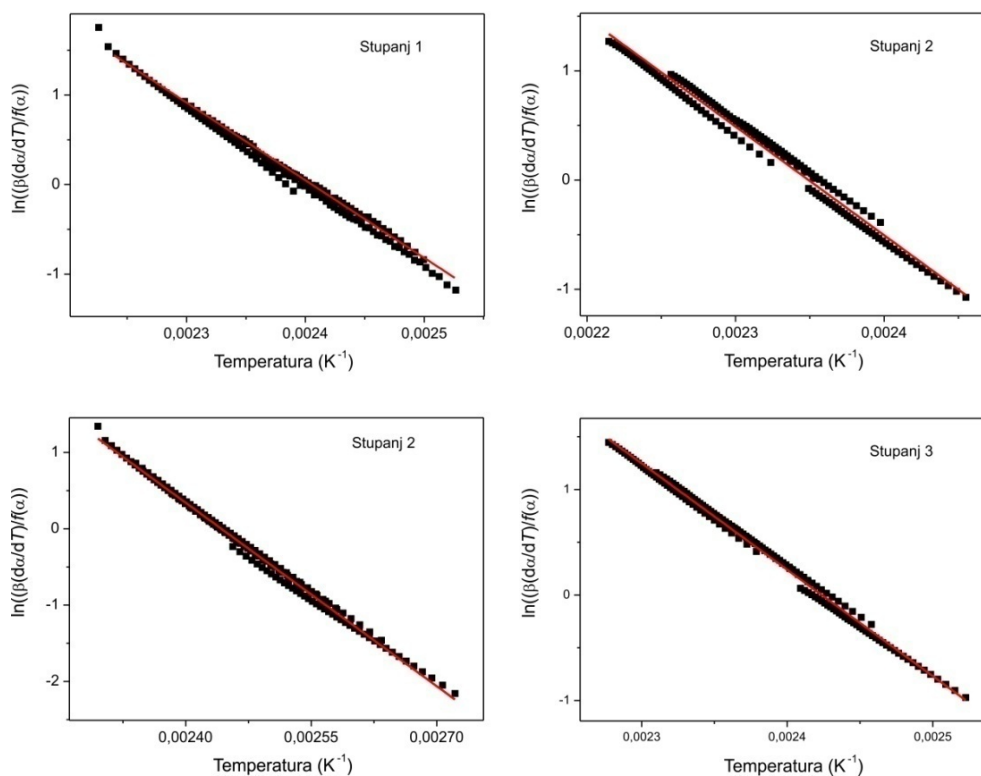
Tabela 21. Konverziona funkcije za pojedinačne stupnjeve degradacije oba kompleksa.

Na ₂ [Cu(<i>pht</i>) ₂]·2H ₂ O		
$f(\alpha)$	Stupanj 1	Stupanj 2
$\alpha^m(1-\alpha)^n$	$\alpha^{0,41}(1-\alpha)^{1,1}$	$\alpha^{0,63}(1-\alpha)^{0,63}$
K ₂ [Cu(<i>pht</i>) ₂]·2H ₂ O		
$f(\alpha)$	Stupanj 2	Stupanj 3
$\alpha^m(1-\alpha)^n$	$\alpha^{0,36}(1-\alpha)^{0,97}$	$\alpha^{0,65}(1-\alpha)^{0,71}$



Slika 50. Master plot metoda za individualne stupnjeve dehidracije kompleksa: **a)** $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; **b)** $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

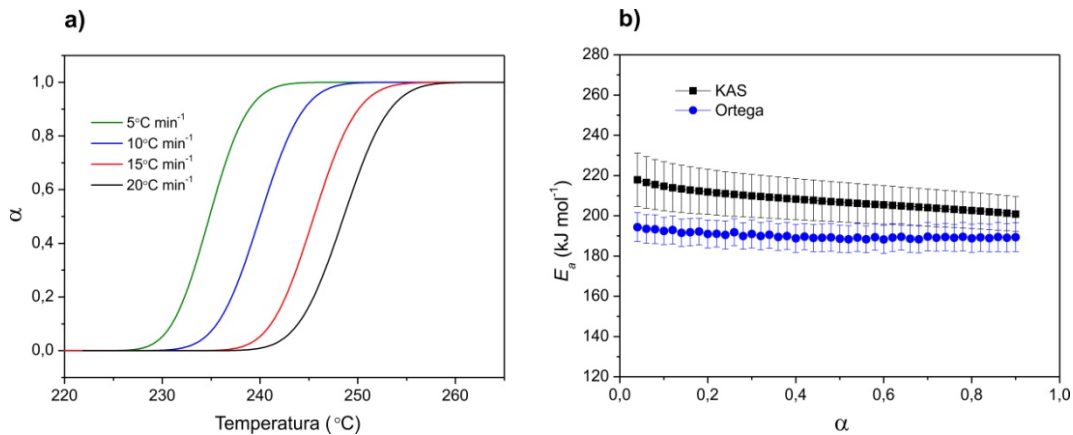
Verifikacija određenih kinetičkih tripleta elementarnih stupnjeva dehidracije izvršena je pomoću Master plot metode [157], poređenjem teorijske krive dobijene na osnovu jednačine 19 sa eksperimentalnim „master” krivama (slika 50). Tačnost kinetičkog tripleta potvrđena je i Perez-Makedinom metodom [158], gde je dobijena linearna zavisnost sa visokim koeficijentima korelacije ($R^2 > 0,995$) za individualne stupnjeve dehidracije oba kompleksa (slika 51).



Slika 51. Perez-Makeda metoda za individualne stupnjeve dehidracije:
a) $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; **b)** $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

4.2.3. Kinetika termički aktivirane dekarboksilacije i degradacije

Drugi stupanj razlaganja $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ predstavlja proces dekarboksilacije, kada iz sistema izlazi dva molekula CO_2 (tabela 14). DTG pikovi koji odgovaraju ovom procesu na različitim brzinama zagrevanja ($\beta = 5 - 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) prevedeni su u stepen napredovanja reakcije u funkciji temperature. Određene $\alpha(T)$ krive su sigmoidnog oblika, karakterističnog za neizotemske procese i kontinualno se pomeraju ka višim temperaturama sa porastom brzine zagrevanja nagoveštavajući da je posmatrani proces termički aktiviran (slika 52 a). Mehanizam dekarboksilacije K-kompleksa ispitan je primenom KAS [134, 144] i Ortega [145] izokonverzionih metoda (slika 45 b).



Slika 52. a) $\alpha(T)$ krive za proces dekarboksilacije $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; **b)** $E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti procesa dekarboksilacije izračunate primenom različitih izokonverzionih metoda.

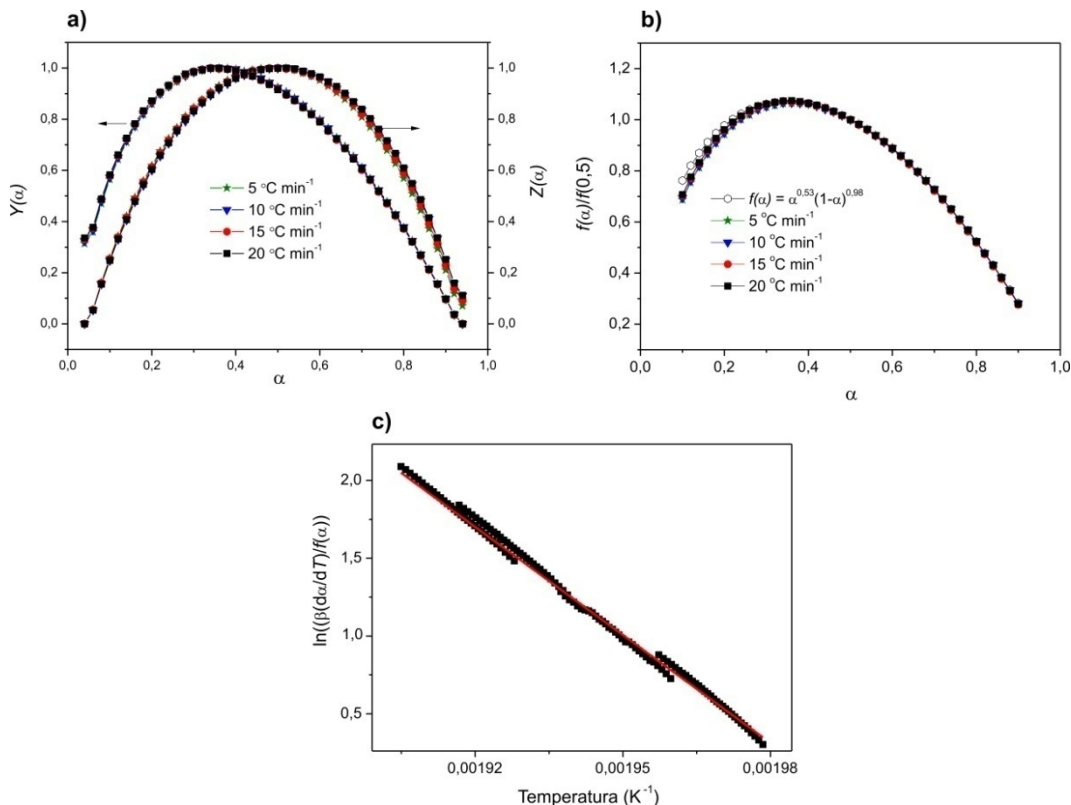
Na osnovu rezultata dobijenih primenom obe izokonverzije metode, u intervalu $0,15 < \alpha < 0,85$ vrednosti efektivne energije aktivacije se ne menjaju značajno sa stepenom napredovanja reakcije, stoga se može smatrati da se proces odigrava u jednom stupnju [103]. Sa napredovanjem reakcije vrednosti efektivne energije aktivacije izračunate primenom obe metode praktično su konstante u celom opsegu stepena konverzije (slika 52 b) i iznose $207,4 \pm 9,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ (KAS); $190,2 \pm 6,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Ortega).

Vrednosti efektivne energije aktivacije izračunate preko izokonverzionih metoda saglasne su sa vrednostima prividne energije aktivacije određene pomoću Kisindžerove [134] i Ozavine [135] metode (tabela 16). Dobijena vrednost je približna vrednosti dekarboksilacije kalcijum-karbonata, koja u atmosferi azota iznosi oko 190 kJ mol^{-1} [243], dok se čak i oblik $E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti određen primenom FWO [135, 146] metode podudara sa oblikom $E_{a,\alpha}(\alpha)$ krive za proces dekarboksilacije K-kompleksa (slika 52 b).

Prvi korak u određivanju konverzije funkcije procesa dekarboksilacije jeste Malekov kriterijum [152, 153] (slika 12), koji nam na osnovu oblika karakterističnih $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ funkcija kao i vrednosti položaja njihovih maksimuma ukazuje na reakcioni model. Za posmatrani proces, karakteristične $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ funkcije imaju konkavan oblik sa istim vrednostima maksimuma za sve brzine zagrevanja koji iznose: $\alpha_y^{\text{max}} = 0,35$ i $\alpha_z^{\text{max}} = 0,52$.

Na osnovu oblika i položaja $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ funkcija (slika 53 a), može se zaključiti da se konverzionu funkciju posmatranog procesa najbolje opisuje Šestak-Bergrenovim modelom

(tabela 1). Određivanje kinetičkih parametara m i n vrši se slično prema postupku opisanom u odeljku 2.4.4. Konverzionna funkcija procesa dekarboksilacije predstavljena je u tabeli 22.

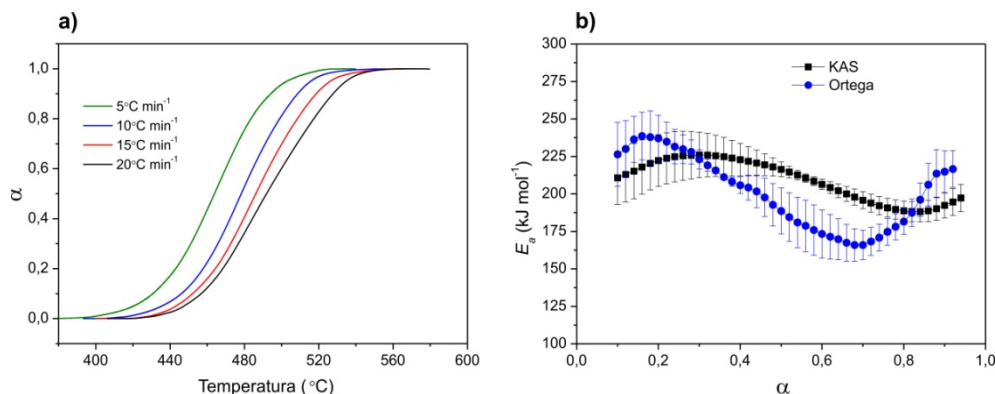


Slika 53. Dekarboksilacija $K_2[Cu(pht)_2] \cdot 2H_2O$: **a)** Karakteristične $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ funkcije; **b)** Master plot metoda; **c)** Perez-Makeda metoda.

Tabela 22. Konverzionna funkcija dekarboksilacije $K_2[Cu(pht)_2] \cdot 2H_2O$.

$f(\alpha)$	dekarboksilacija
$\alpha^m(1-\alpha)^n$	$\alpha^{0,53}(1-\alpha)^{0,98}$

Provere kinetičkog tripleta procesa dekarboksilacije izvršene su primenom Master plot [157] i Perez-Makeda [158] metoda, pri čemu je dobijeno potpuno slaganje „master” krivih sa teorijskom, kao i visoka linearnost i visok koeficijent korelacije za drugu metodu (slika 53). Na osnovu provere kinetičkog tripleta pomoću obe metode potvrđena je njegova tačnost, odnosno dokazano je da određeni kinetički triplet adekvatno opisuje proces dekarboksilacije K-kompleksa.



Slika 54. a) $\alpha(T)$ krive za proces degradacije I $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; **b)** $E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti procesa degradacije I izračunate primenom različitih izokonverzionih metoda.

U trećem koraku razlaganja $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dolazi do oksidacije i nastajanja kalijum-karbonata u smeši (slika 35). DTG pikovi na različitim brzinama zagrevanja degradacije I su integracijom i naknadnim normiranjem prevedeni u $\alpha(T)$ krive (slika 54 a). Dobijene $\alpha(T)$ krive su sigmoidnog oblika i pomeraju se sa porastom brzine zagrevanja ka višim temperaturama usled termički aktiviranog procesa. Uvid u mehanizam degradacije I ispitan je izokonverzionim metodama i to KAS [134, 144] i Ortega [145] (slika 54 b). Kao i u dosadašnjim primerima, $E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti određene primenom Ortega metode su izraženije nego što je to slučaj sa rezultatima na osnovu KAS metode, stoga će mehanizam biti diskutovan na osnovu oblika $E_{a,\alpha}(\alpha)$ Ortega zavisnosti.

Na samom početku procesa opaža se porast efektivne energije aktivacije od $226,4 \pm 20,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ za $\alpha = 0,1$ da bi već na $\alpha = 0,16$ dostigla maksimalnu vrednost od $238,6 \pm 15 \text{ kJ mol}^{-1}$. Rastući karakter $E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti na početku procesa nagoveštava da proces degradacije I uključuje seriju paralelnih stupnjeva u kojima odlaze CO_2 i fragment C_4H_2 .

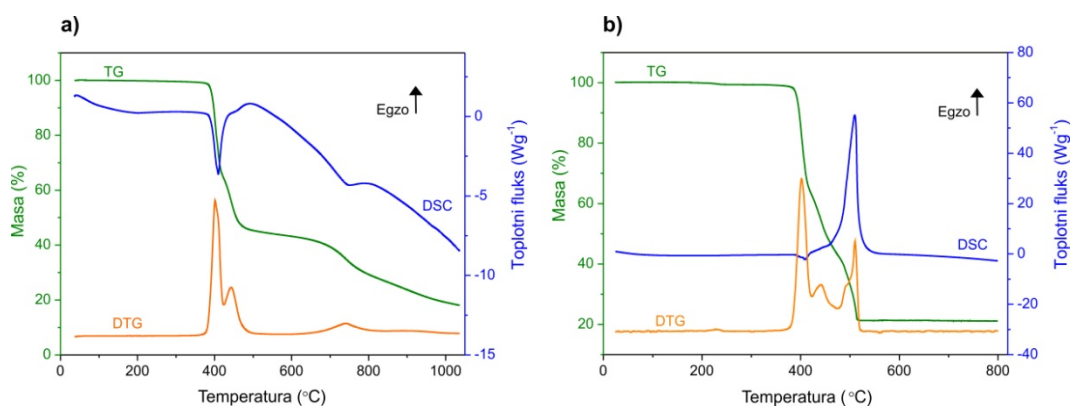
U daljem toku degradacije I, u intervalu od $0,16 < \alpha < 0,7$ dolazi do promene oblika $E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti na opadajući konkavni sa dostizanjem minimalne vrednosti efektivne energije aktivacije od $165,6 \pm 10,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ za $\alpha = 0,7$ usled promene limitirajućeg stupnja koji je dodatno komplikovan zbog difuzije oslobođenih gasova kroz čvrsti ostatak [141]. Za

$\alpha > 0,7$ opaža se rastući karakter $E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti sve do kraja procesa sa vrednošću od $216,6 \pm 12,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ za $\alpha = 0,9$ (slika 54 b).

Porast efektivne energije aktivacije pri kraju procesa degradacije posledica je uticaja gasovitih proizvoda koji podižu ukupan pritisak u reakcionom sistemu [244] i tako favorizuju povratnu reakciju koja pomera ukupan proces degradacije ka višim temperaturama što se manifestuje povećanjem efektivne energije aktivacije. Sličan trend prisutan je i kod KAS $E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti sa nešto manjim varijacijama vrednosti efektivne energije aktivacije sa stepenom napredovanja reakcije.

4.3. Termička stabilnost i mehanizam termičke razgradnje $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$

Termička stabilnost $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$ ispitana je u atmosferi azota i vazduha (slika 55). Kompleks $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$ odlikuje visoka termička stabilnost, jer njegova degradacija počinje tek na 376 °C u obe atmosfere, a odvija se u tri koraka u atmosferi azota i u četiri koraka u atmosferi vazduha (tabela 23). Uprkos sličnoj termičkoj stabilnosti, tok degradacije $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$ u različitim atmosferama je različit (slika 55).



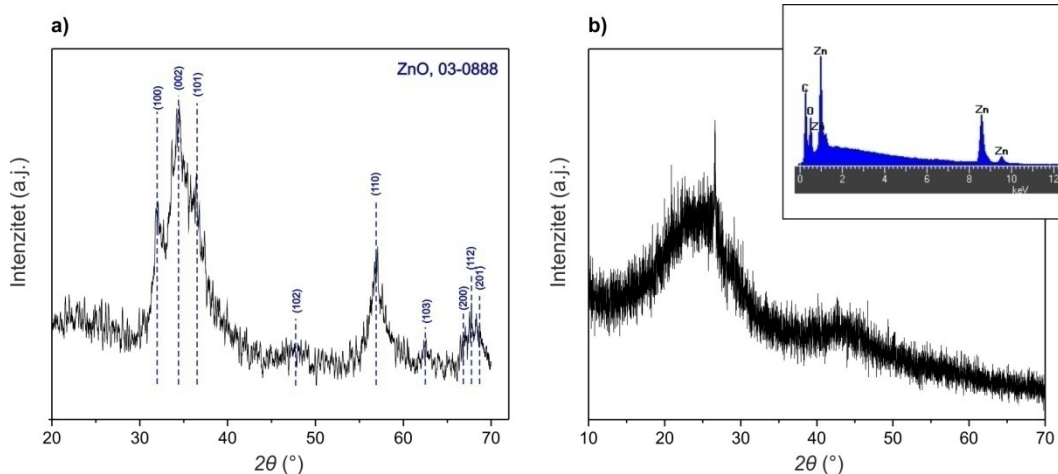
Slika 55. TG-DSC-DTG krive na $\beta = 20 \text{ °C min}^{-1}$ za $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$:
a) u atmosferi azota; **b)** u atmosferi vazduha.

Termička degradacija kompleksa se u azotu odvija u tri jasno uočljiva stupnja od kojih su prva dva slabo razdvojena i završavaju se na oko 500 °C (slika 55 a). Dugačak plato u

narednih 220 °C ukazuje na stabilnost nastalog proizvoda, čija degradacija počinje na 620 °C i kontinualno se odigrava sa daljim porastom temperature. TG kriva u azotu, za razliku od TG krive u vazduhu, ne dostiže konstantnu masu čak ni na temperaturi od 970 °C (slika 55 a).

Tabela 23. Termogravimetrijski podaci razlaganja $[Zn(dipya)(ipht)]_n$ na $\beta = 20 \text{ °C min}^{-1}$ u različitim atmosferama.

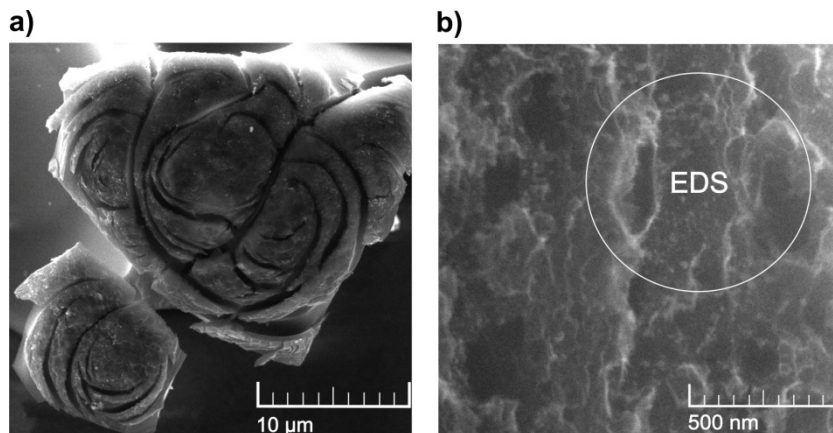
Atmosfera	Oblast razgradnje (°C)	Maksimum DSC pikova (°C)	Gubitak mase (%), (izr. (%))	Fragment	ΔH (kJ mol ⁻¹)
N ₂	30–413	409	30,8 (30,5)	CO ₂ + –C ₅ H ₄ N	146,2
	413–483	460	23,0 (23,2)	–C ₅ H ₄ N ₂	
	480–970	743	25,9 (26,2)	–C ₆ H ₅ + CO	39,0
Vazduh	30–411	409	30,5 (30,5)	CO ₂ + –C ₅ H ₄ N	183,9
	411–486	510	30,1 (30,2)	–C ₅ H ₄ N ₂ + CO	–946,2
	486–530		18,7 (19,2)	–C ₆ H ₅	



Slika 56. Difraktogram ostatka razlaganja $[Zn(dipya)(ipht)]_n$ u atmosferi azota na: **a)** 530 °C; **b)** 970 °C (umetak: EDS spektar ostatka). Na slici je prikazan broj PDF kartice na osnovu koje je izvršena kvalitativna analiza.

XRPD analiza ostatka u azotu dobijena zagrevanjem ($\beta = 20 \text{ °C min}^{-1}$) do 530 i 970 °C prikazana je na slici 56. Ostatak u azotu na 970 °C je bio u vidu crno-sivog filma

ravnomerno raspoređenog po dnu i zidovima tigla od alumine, stoga je njegovo skidanje bilo moguće samo grebanjem radi snimanja na FESEM-u (slika 57).

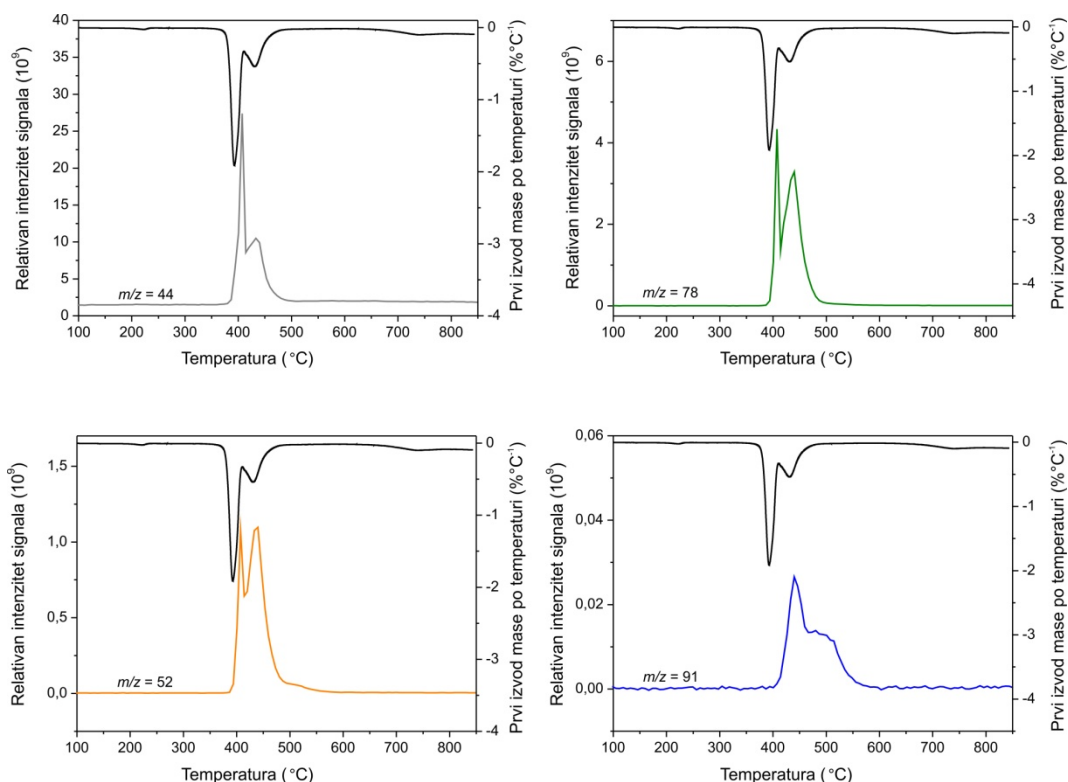


Slika 57. FESEM slike $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$ ostatka degradacije na $970\text{ }^\circ\text{C}$ u atmosferi azota pri različitom uvećanju. Površina korišćena za EDS analizu označena je krugom.

FESEM slika ostatka u azotu pri manjem uvećanju (slika 57 a) prikazuje mikrostrukturu u obliku cveta. Pri većem uvećanju ostatak izgleda kao aglomerisana homogena masa ili polimerni kompozit (slika 57 b). Difraktogram ostatka na $530\text{ }^\circ\text{C}$ ukazuje na prisustvo kristalita ZnO distribuiranih u amorfnom matriksu (slika 56 a), dok ostatak dobijen daljim zagrevanjem pokazuje samo prisustvo amorfne mase (slika 56 b). Napredovanje kristalizacije je onemogućeno što može da bude posledica oslobađanja gasovitih proizvoda degradacije, čijim izlaskom dolazi do urušavanja strukture. EDS analizom identifikovano je prisustvo Zn, O kao i C u polimernom matriksu (slika 57 b).

U cilju detaljnije diskusije mehanizma termičke degradacije ovog kompleksa u atmosferi azota primenjena je kombinovana TG-MS tehnika (slika 58). Najintenzivniji signal uočen je za fragment $m/z = 44$ koji odgovara izdvajanju CO_2 , što je karakteristično za dekarboksilaciju *ipht*-liganda [250]. Pored toga, identifikovani su fragment $m/z = 52$ (C_4H_4^+) i fragmenti $m/z = 78$ ($-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$) i $m/z = 91$ ($-\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_2$) koji potiču od *dipya*. Inače, reakcija stupnjevite dezaminacije karakteristična je za ternarne komplekse sa *dipya*-ligandom [245, 246]. Takođe su prisutni fragmenti $m/z = 92, 93$, slabijeg inteziteta u poređenju sa fragmentom $m/z = 91$, pri čemu su oblici i maksimumi pikova za sve tri mase

identični i jedino se razlikuju po intezitetu, stoga se nameće zaključak da je u pitanju isti fragment. Na osnovu fragmentacije može se smatrati da degradacija $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$ u atmosferi azota počinje dekarboksilacijom, koja zapravo inicira dalju fragmentaciju karboksilat-jona uz izdvajanje fragmenata $m/z = 50, 51, 52$ koji su takođe istog oblika sa razlikama u intenzitetu, pri čemu je fragment $m/z = 52$ (C_4H_4^+) među njima najintenzivniji i verovatno potiče od raspada fenilnog jezgra (slika 58).



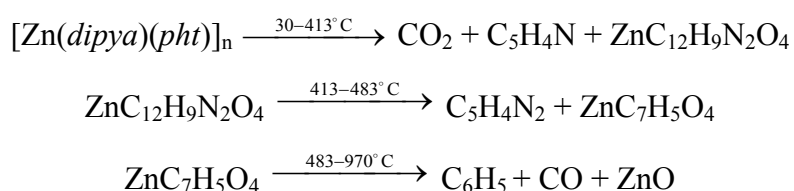
Slika 58. TG-MS spektri u atmosferi azota za $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$ na $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Prisustvo CO (fragment $m/z = 28$) u MS spektru nije uočeno. Ovo je verovatno posledica brze reakcije oksidacije CO do CO_2 , usled prisustva tragova kiseonika u atmosferi azota, što se može uočiti prisustvom slabog egzotermnog efekta na DSC krivoj sa maksimumom na $495 \text{ }^\circ\text{C}$ (slika 55 a).

Ovakvo termičko ponašanje posledica je jačina veza u strukturi ovog kompleksa. Naime, poznato je da termičko razlaganje Zn-kompleksa sa benzenpolikarboksilat-jonima i aminskim ligandima u najvećem broju slučajeva počinje raskidanjem Zn–N veze koja je po

pravilu slabija od Zn–O veze [233, 245, 246]. Međutim, u $[Zn(dipya)(ipht)]_n$, prosečna jačina veze Zn–O je slabija od Zn–N veze [79], usled čega se ranije i raskida, tako da degradacija ovog kompleksa započinje raskidanjem Zn–O veze. Slična situacija prisutna je kod degradacije Co(II)-kompleksa sa *dipya* i 2-hidroksifenonom kao i heterometalnog Cu(II)-Mn(II) kompleksa sa *dipya* i *tpht* ligandima [247].

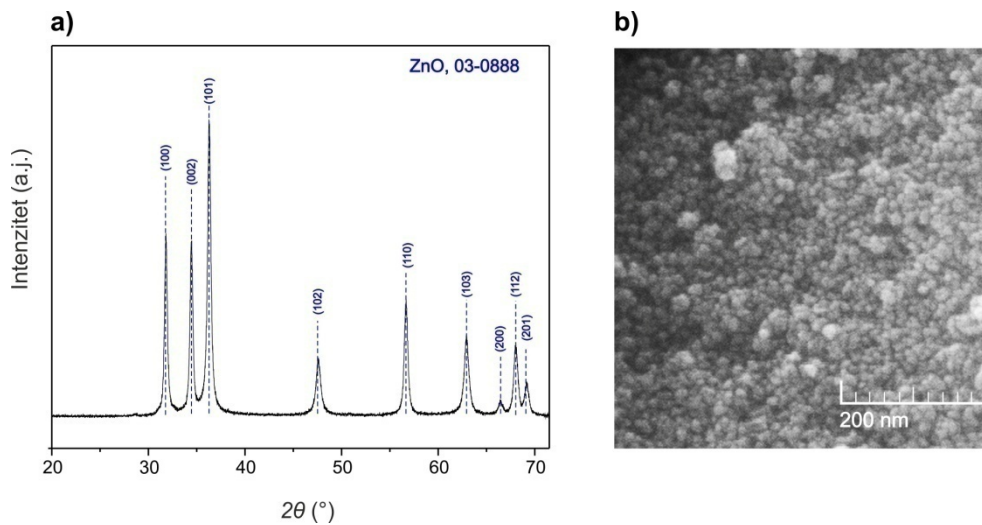
Na osnovu napred iznetih razmatranja, zajedno sa gubicima mase prema termogravimetrijskoj analizi, mehanizam degradacije $[Zn(dipya)(ipht)]_n$ u azotu može biti predstavljen:



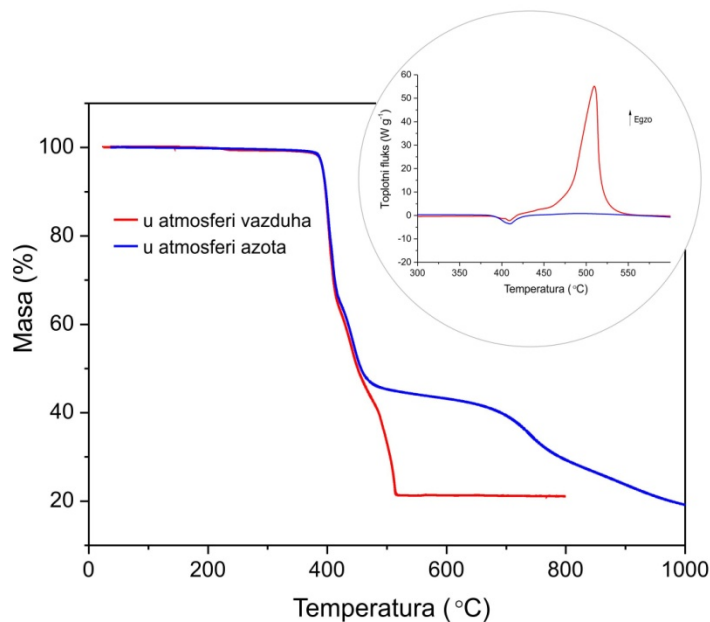
Pored navedenih stupnjeva, prisustvo CO_2 i C_4H_4 ukazuje na odvijanje reakcije oksidacije $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$ i sekundarne fragmentacije $\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_4$.

Termička degradacija $[Zn(dipya)(ipht)]_n$ u atmosferi vazduha usled prisustva značajnih količina kiseonika, na osnovu DSC krive (slika 55 b), jeste stupnjevit proces koji uključuje jedan širok i jedan jasno definisan egzoterman maksimum u temperaturskom opsegu 370–580 °C (tabela 23). Izražena asimetrija oba DSC pika ukazuje na složenost posmatranih procesa koji uključuju više pojedinačnih stupnjeva, što se jasno vidi i na DTG krivoj, prisustvom četiri preklapljena procesa (slika 55 b).

Termička degradacija $[Zn(dipya)(ipht)]_n$ se u vazduhu (oksidaciona atmosfera) odvija znatno brže i završava se na 530 °C, sa ZnO kao ostatkom (pronađeno: 21,3 %; izračunato: 20,3 %). XRPD i FESEM analiza ostatka pokazala je da je dobijeni proizvod nanostruktuiran ZnO čiji kristaliti veličine oko 25 nm obrazuju sferična zrna (slika 59). U poređenju sa degradacijom *tris*(etilendiamin)cink-tetracijanocinkata koja za rezultat ima veličinu ZnO kristalita od čak 200 nm [250 b], proizvod degradacije $[Zn(dipya)(ipht)]_n$ ima oko osam puta manju veličinu čestice.



Slika 59. a) Difraktogram ostatka razlaganja $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$ u vazduhu 530 °C. Na slici je prikazan broj PDF kartice na osnovu koje je izvršena kvalitativna analiza; b) FESEM slika ostatka u vazduhu na 530 °C.

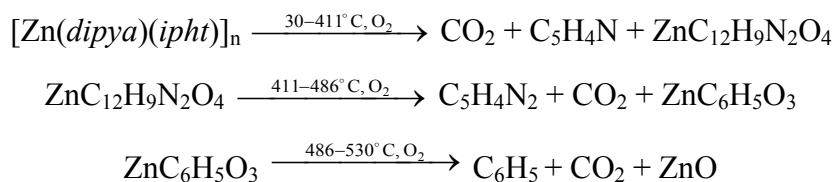


Slika 60. Uporedan prikaz TG i DSC (umetak) razlaganja $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$ na $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Uporedni prikaz termičkih TG i DSC krivih (slika 60), pokazuje da je od sobne temperature do 413 °C gubitak mase skoro identičan u obe atmosfere (tabela 23), kao i prisustvo endoternog efekta sa minimumom na 409 °C na odgovarajućim DSC krivama

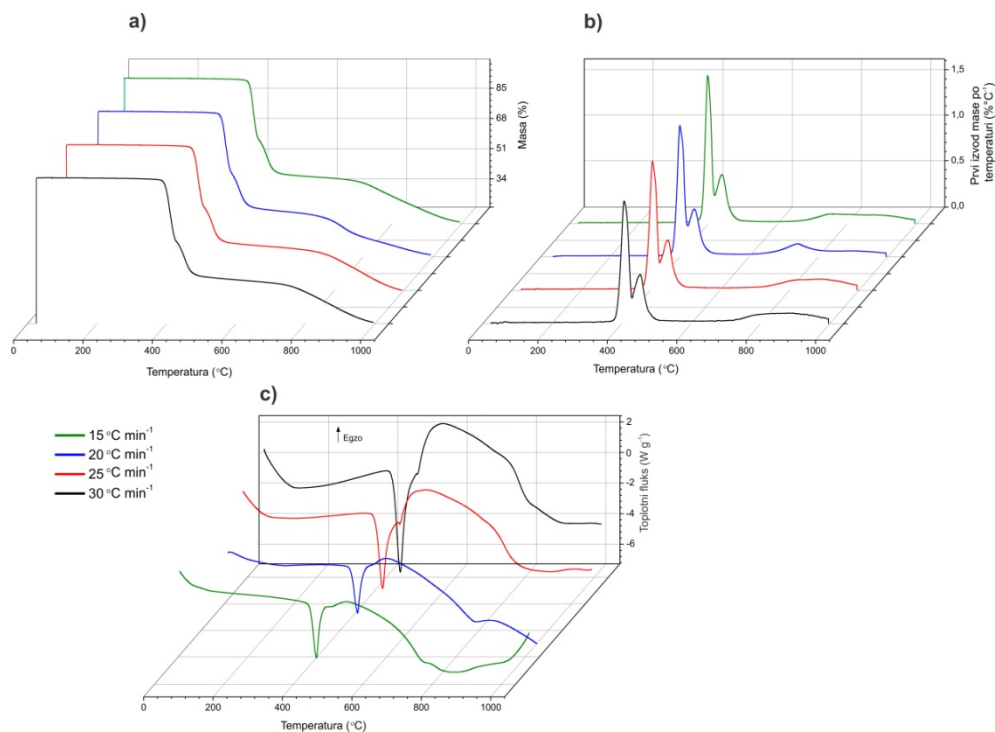
(slika 60, umetak). Nakon 413 °C oksidacioni uticaj atmosfere postaje dominantan i ubrzava termičku degradaciju kompleksa rezultujući formiranjem ZnO na 530 °C (slika 59 a). Prvi stupanj degradacije u obe atmosfere, koji odgovara izlasku CO₂ i manjeg dela *dipya* liganda (tabela 23), ne zavisi od prirode atmosfere, što znači da je na nižim temperaturama proces pirolitički, a ne oksidacioni.

Drugi DSC pik u vazduhu je egzoterman usled sagorevanja organskog liganda sa maksimumom na 510 °C (slika 55 b). Uloga oksidacionih uslova važna je sa dva aspekta: prvo, temperatura nastajanja čistog ZnO se pomera ka nižim temperaturnim opsezima i drugo, oksidacijom nastali gasoviti proizvodi lakše napuštaju reakcioni sistem ubrzavajući nastajanje sferičnih zrna ZnO visokog stepena kristaliničnosti (slika 59 b). Stoga, mehanizam degradacije [Zn(*dipya*)(*ipht*)]_n u vazduhu može biti predstavljen na sledeći način:



Na slikama 61 i 62 predstavljene su TG, DTG i DSC krive za [Zn(*dipya*)(*ipht*)]_n na različitim brzinama zagrevanja. U azotu, sa porastom brzine zagrevanja svi karakteristični pikovi do 600 °C pomeraju se ka višim temperaturama usled termički aktiviranog procesa razlaganja kompleksa (slika 61), dok poslednji degradacioni stupanj ne pokazuje takav trend. Ovo je verovatno posledica izdvajanja gasovitih proizvoda procesima koji nisu podjednako termički aktivirani i odvijaju se u širokom temperaturnom intervalu (tabela 23), stoga ovaj stupanj i nije razmatran sa aspekta kinetike i termodinamike. Međutim, u vazduhu je evidentna termička aktivacija svih prisutnih stupnjeva (slika 62) usled pomeranja karakterističnih pikova u oblast viših temperatura.

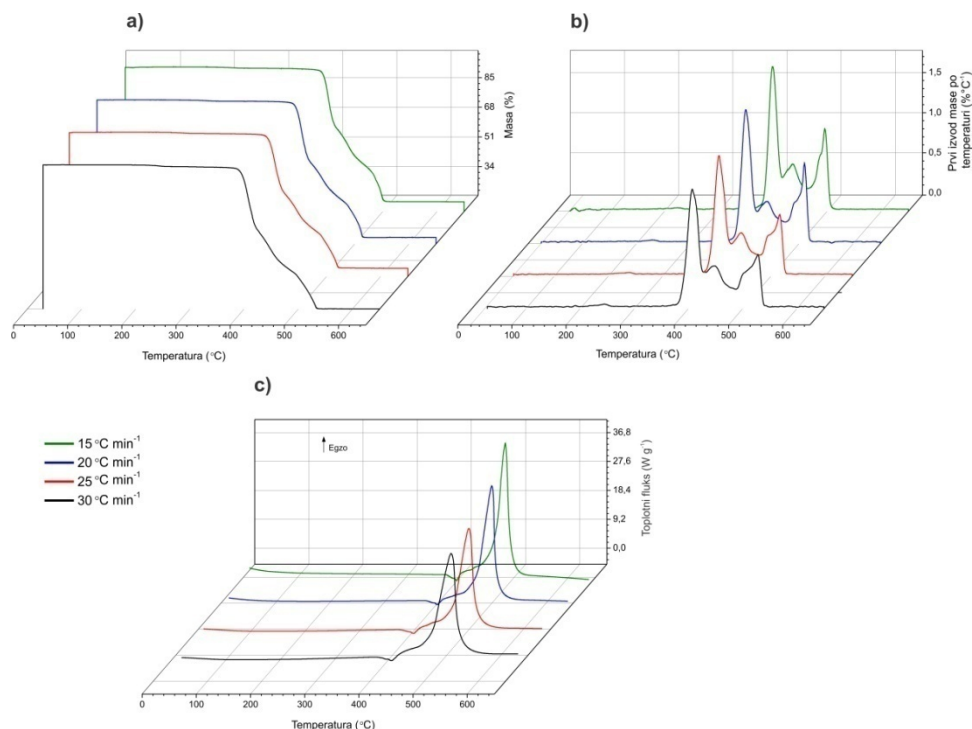
Za obe atmosfere, na osnovu pomeraja maksimuma pikova na DTG krivama, izračunate su vrednosti ukupnih Arenijusovih parametara primenom metoda Kisindžera [134] i Ozave [135], dok su termodinamički parametri prelaznog stanja određeni na osnovu Eyringove jednačine [219, 220] (tabela 24).



Slika 61. a) TG; b) DTG; c) DSC krive u atmosferi azota za $[Zn(dipya)(ipht)]_n$.

Tabela 24. Termodinamički i ukupni kinetički parametri (E_a i A) razlaganja $[Zn(dipya)(ipht)]_n$ na $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ u različitim atmosferama.

Atmosfera	Stupanj	E_a (kJ mol ⁻¹) (Kisindžer; Ozava)	$\ln A$ (min ⁻¹) (Kisindžer; Ozava)	ΔS^\ddagger (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^\ddagger (kJ mol ⁻¹)
N ₂	1	303,5 ± 11,4; 299,1 ± 10,8	54,5 ± 12,5; 53,8 ± 11,6	167,2	189,4
	2	210,9 ± 9,6; 211,7 ± 9,1	35,8 ± 11,8; 35,5 ± 11,2	11,6	202,6
Vazduh	1	284,1 ± 9,0; 280,7 ± 8,5	51,0 ± 12,0; 50,5 ± 11,8	138,6	191,1
	2	254,9 ± 10,6; 253,6 ± 9,8	43,1 ± 12,8; 42,9 ± 10,6	72,2	203,3
	3	105,6 ± 10,0; 105,5 ± 9,8	15,4 ± 10,5; 15,9 ± 9,7	-160,2	231,1



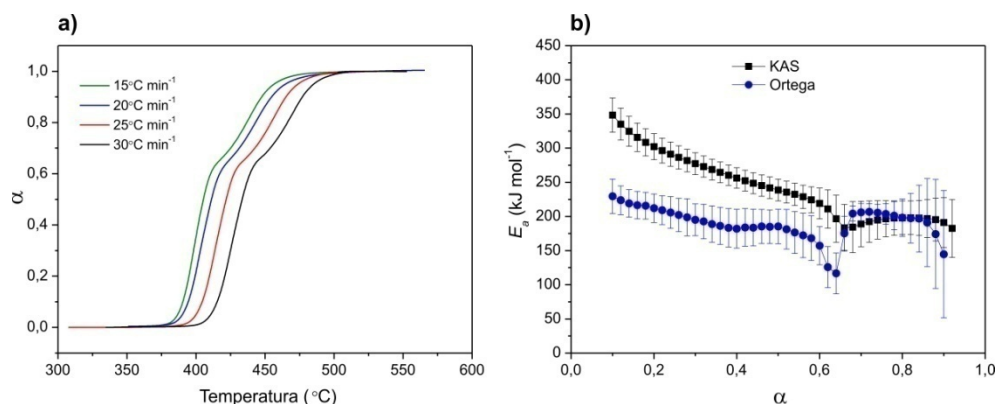
Slika 62. a) TG; b) DTG; c) DSC krive u atmosferi vazduha za $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$.

Odlično slaganje vrednosti Arenijusovih parametara dobijeno je za sve stupnjeve degradacije $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$ primenom obe metode (tabela 24), pri čemu su vrednosti prividne energije aktivacije za prvi stupanj degradacije u obe atmosfere relativno bliske. U obe atmosfere se sa napredovanjem procesa degradacije uočava trend opadanja ukupne energije aktivacije usled najveće stabilnosti polaznog kompleksa u odnosu na formirane proizvode.

U trećem stupnju degradacije u vazduhu dobijena je negativna vrednost promene entropije prelaznog stanja (tabela 24), što znači da je u aktiviranom stanju prisutna manja neuređenost u poređenju sa početnim stanjem [237, 238] (diksutovano u 4.1). Pozitivne vrednosti ΔG^\ddagger određene za sve degradacione stupnjeve ukazuju da posmatrani stupnjevi degradacije nisu spontani [196-195, 202, 205], stoga se odvijaju na povišenoj temperaturi, kada vrednost ΔG^\ddagger postaje negativna.

4.3.1. Kinetika termički aktivirane degradacije u azotu

Stepen napredovanja degradacije $[\text{Zn}(\text{dipy})_2(\text{ipht})]_n$ u funkciji temperature predstavljen je na slici 63 a. Dobijene $\alpha(T)$ krive su sigmoidnog oblika i kontinualno se pomeraju sa povećanjem brzine zagrevanja u oblast viših temperatura. Višestruke promene nagiba na $\alpha(T)$ krivama ukazuju na stupnjevitost posmatranog procesa, kao i rezultati izokonverziona analize (slika 63 b) [134, 144, 145].



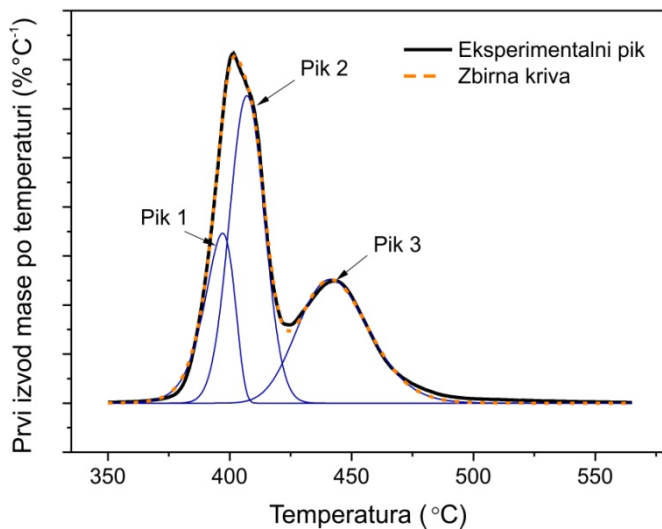
Slika 63. a) $\alpha(T)$ krive degradacije $[\text{Zn}(\text{dipy})_2(\text{ipht})]_n$ za eksperimentalne pikove 1 i 2 na različitim brzinama; **b)** $E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti degradacije izračunate primenom različitih izokonverzionih metoda.

Značajne promene vrednosti efektivnih energija aktivacije sa stepenom napredovanja reakcije dobijene su za prva dva koraka degradacije $[\text{Zn}(\text{dipy})_2(\text{ipht})]_n$. U intervalu $0,1 < \alpha < 0,7$ opadajući konveksan karakter $E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti pokazuje promenu efektivne energije aktivacije od $353,4 \pm 21,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (KAS); $248,6 \pm 10,2$ (Ortega) za $\alpha = 0,1$ do $191,0 \pm 19,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ (KAS) za $\alpha = 0,7$ i $126,5 \pm 13,4$ (Ortega) za $\alpha = 0,64$. Sličan karakter $E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti dobijen je pri razlaganju cink-tereftalata, čiju degradaciju odlikuje radikalski mehanizam, tačnije istovremeno odvijanje dekarboksilacije, dehidrogenizacije i deoksidacije u atmosferi azota [251].

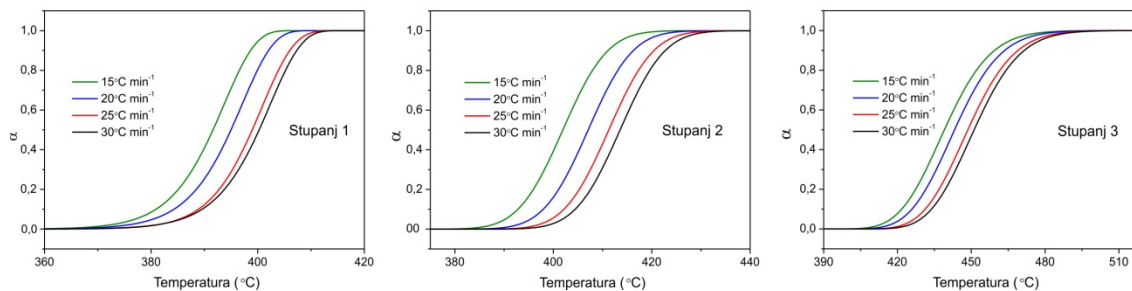
U cilju izolovanja individualnih stupnjeva degradacije primenjen je postupak dekonvolucije eksperimentalnih DTG pikova na svim posmatranim brzinama zagrevanja

($\beta = 15, 20, 25$ i 30 C min^{-1}) pomoću Frejzer-Suzuki funkcije [173]. U azotu, prva dva degradaciona stupnja razdvojena su na tri pojedinačna stupnja (slika 64).

Površine izdvojenih pikova u azotu odgovaraju pretpostavljenoj fragmentaciji, tj. površina stupnja 1 odgovara izlasku CO_2 , stupnja 2 izlasku manjeg fragmenta *dipya* ($-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), a stupanj 3 izlasku preostalog dela aaminskog liganda ($-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2$) (tabela 23). Izolovani pikovi su integracijom i naknadnim normiranjem prevedeni u stepen napredovanja individualnih procesa u funkciji temperature, tj. $\alpha(T)$ krive. Određene $\alpha(T)$ krive su za sve procese sigmoidnog oblika uz prisutno kontinualno pomeranje ka višim temperaturama sa porastom brzine zagrevanja (slika 65).

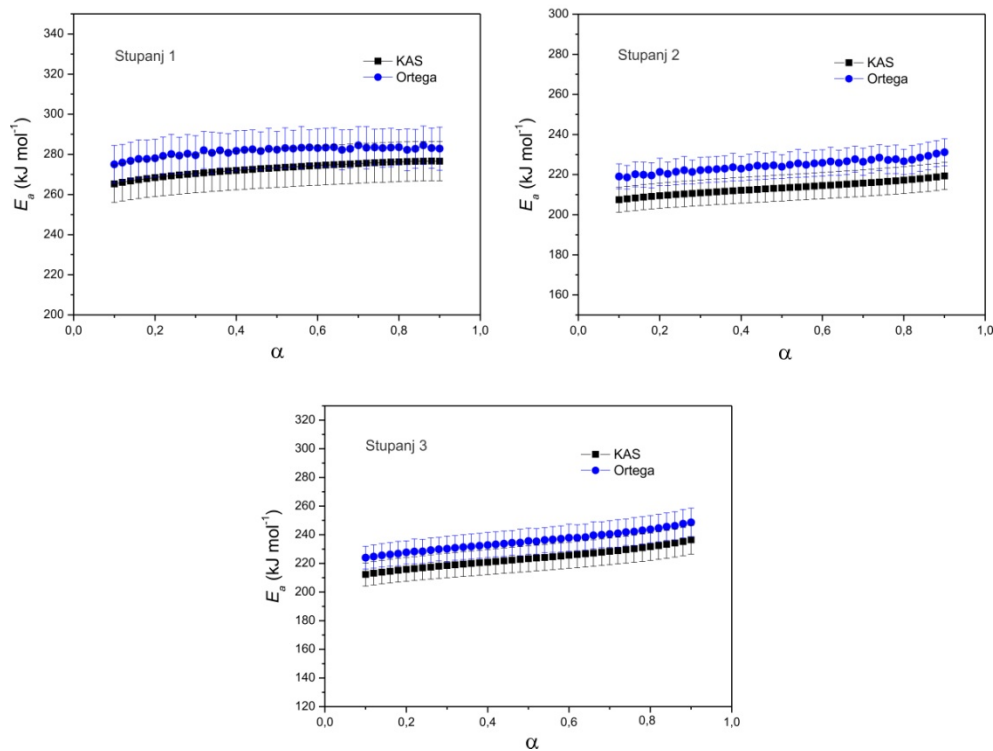


Slika 64. Dekonvolucija degradacije $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$ pomoću Frajzer-Suzuki funkcije na $\beta = 20 \text{ °C min}^{-1}$ u azotu.



Slika 65. $\alpha(T)$ krive za izolovane stupnjeve degradacije $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$ u azotu.

Izolovani stupnjevi analizirani su KAS [134, 144] i Ortega [145] izokonverzionim metodama, pri čemu su određene $E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti (slika 66), u intervalu $0,15 < \alpha < 0,85$, praktično konstantne (variraju $< 3\%$ vrednosti efektivne energije aktivacije). Izolovane stupnjeve možemo smatrati elementarnim [130]. Arenijusovi parametri određeni pomoću metoda Kisindžera i Ozave (tabela 25) pokazuju odlično slaganje za sve pojedinačne stupnjeve.

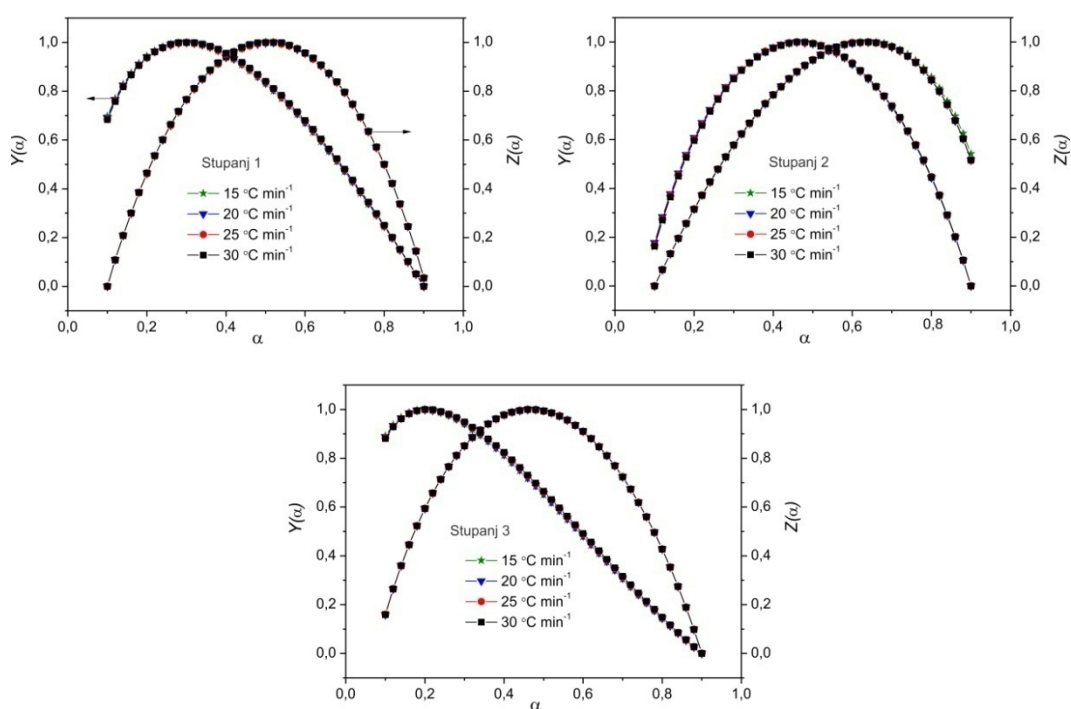


Slika 66. $E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti procesa individualnih stupnjeva degradacije $[\text{Zn}(\text{dipy})_2(\text{ipht})_2]_n$ u azotu.

Tabela 25. Vrednosti E_a i A za individualne stupnjeve degradacije $[\text{Zn}(\text{dipy})_2(\text{ipht})_2]_n$ kompleksa izračunate primenom Kisindžerove [134] i Ozavine metode [135].

Individualni stupanj	Kisindžer		Ozava	
	E_a (kJ mol ⁻¹)	$\ln A$ (min ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)	$\ln A$ (min ⁻¹)
Stupanj 1	$276,4 \pm 19,1$	$50,0 \pm 13,8$	$273,4 \pm 18,2$	$59,5 \pm 10,2$
Stupanj 2	$213,3 \pm 11,5$	$37,8 \pm 12,2$	$213,5 \pm 10,9$	$37,9 \pm 10,1$
Stupanj 3	$222,0 \pm 17,8$	$37,4 \pm 13,2$	$222,4 \pm 16,3$	$37,5 \pm 12,9$

Određivanje konverzione funkcije izdvojenih pojedinačnih stupnjeva, kao i za prethodne komplekse, bazirano je na primeni Malekovog algoritma [152, 153] (opisan u poglavlju 2.4.4.), koji se kao kriterijum za odabir adekvatnog modela konverzione funkcije oslanja na oblik karakterističnih $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ funkcija i položaj njihovih maksimuma. Za sva tri individualna stupnja karakteristične Malekove funkcije, $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$, imaju konkavni oblik na svim posmatranim brzinama zagrevanja (slika 67), dok su vrednosti položaja njihovih maksimuma predstavljene u tabeli 26.



Slika 67. Karakteristične $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ funkcije degradacije $[Zn(dipya)(ipht)]_n$ u azotu.

Tabela 26. Prosečne vrednosti položaja maksimuma karakterističnih $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ funkcija za individualne stupnjeve degradacije $[Zn(dipya)(ipht)]_n$ u azotu.

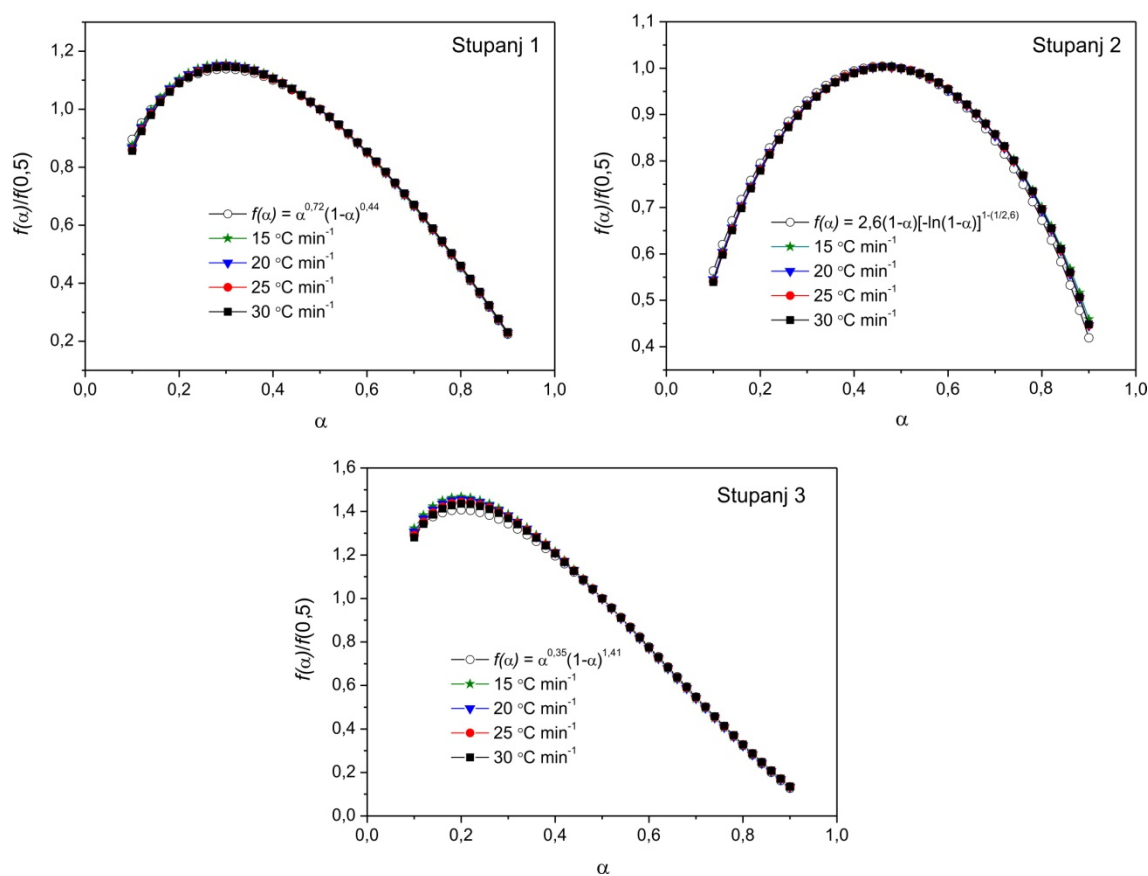
Individualni stupanj	Degradacija		
	1	2	3
α_y^{\max}	0,300	0,460	0,200
α_z^{\max}	0,500	0,632	0,460

U slučaju stupnja 1 i 3 vrednosti maksimuma Malekove funkcije $z(\alpha)$ na svim posmatranim brzinama zagrevanja pomerene su ka nižim oblastima stepena konverzije

($\alpha_z^{\max} \approx 0,5$), dok je za stupanj 2 položaj maksimuma $z(\alpha)$ tačno na $\alpha = 0,632$. Stoga se stupanj 1 i 3 najbolje opisuju dvoparametarskim Šestak-Bergrenovim empirijskim modelom [155], a stupanj 2 JMA modelom (slika 12, odeljak 2.4.4.).

Tabela 27. Konverziona funkcije za pojedinačne stupnjeve degradacije $[\text{Zn}(\text{dipy})_2(\text{ipht})]_n$ u azotu.

Individualni stupanj	$f(\alpha)$	konverziona funkcija
1	$\alpha^m(1-\alpha)^n$	$\alpha^{0,72}(1-\alpha)^{0,44}$
2	$m(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1-(1/m)}$	$2,6(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1-(1/2,6)}$
3	$\alpha^m(1-\alpha)^n$	$\alpha^{0,35}(1-\alpha)^{1,41}$



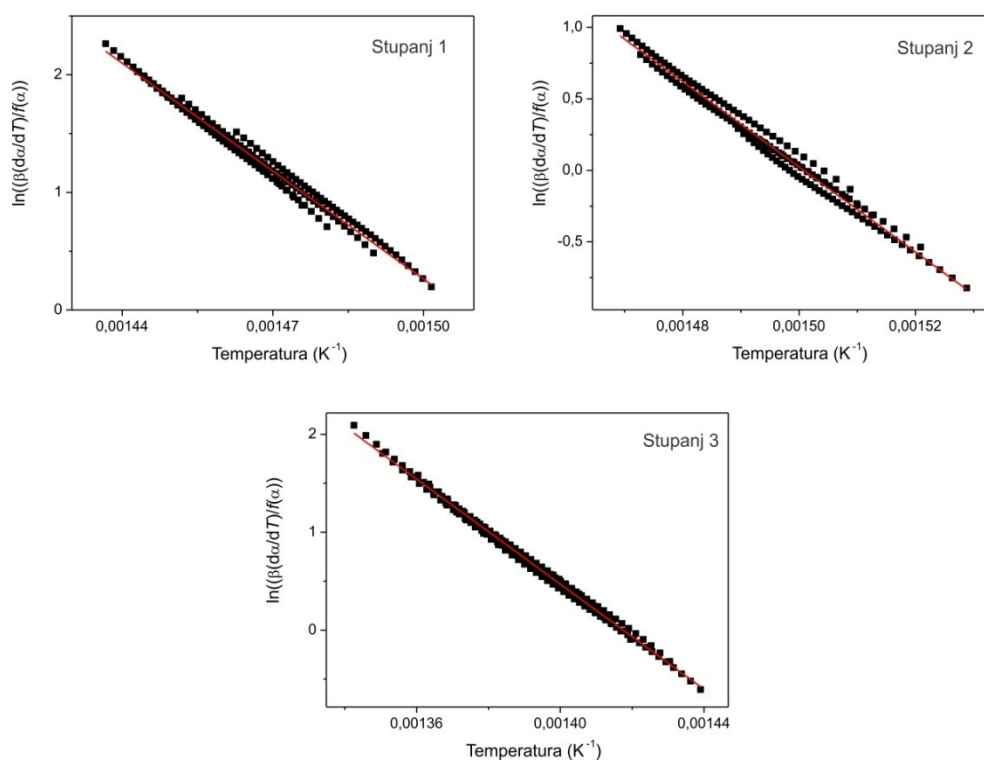
Slika 68. Master plot krive za individualne stupnjeve degradacije $[\text{Zn}(\text{dipy})_2(\text{ipht})]_n$ u azotu.

Određivanje vrednosti kinetičkih m i n parametara Šestak-Bergrenove [155] metode izvedeno je prema postupku opisanom u odeljku 2.4.4., dok je kinetički parametar m koji

figuriše u JMA modelu izračunat prema jednačini 17. Konverzije funkcije određene za individualne stupnjeve degradacije $[Zn(dipya)(ipht)]_n$ u azotu predstavljene su u tabeli 27.

Ispitivanje tačnosti određenih kinetičkih tripleta za sve individualne stupnjeve izvedeno je pomoću Master plot metode [157], gde se teorijska i eksperimentalna tzv. „master” kriva porede na osnovu jednačine 19 (slika 68). Slaganje eksperimentalne i teorijskih krivih je odlično, što ukazuje na valjanost određenih kinetičkih tripleta.

Pored Master plot metode, primenjena je i Perez-Makeda metoda [158] koja se bazira na jednačini 20, gde je za sve individualne stupnjeve dobijena linearna zavisnost, sa visokim koeficijentom korelacije pri svim ispitivanim brzinama zagrevanja (slika 69). Ovako je tačnost određenih kinetičkih tripleta dodatno potvrđena.

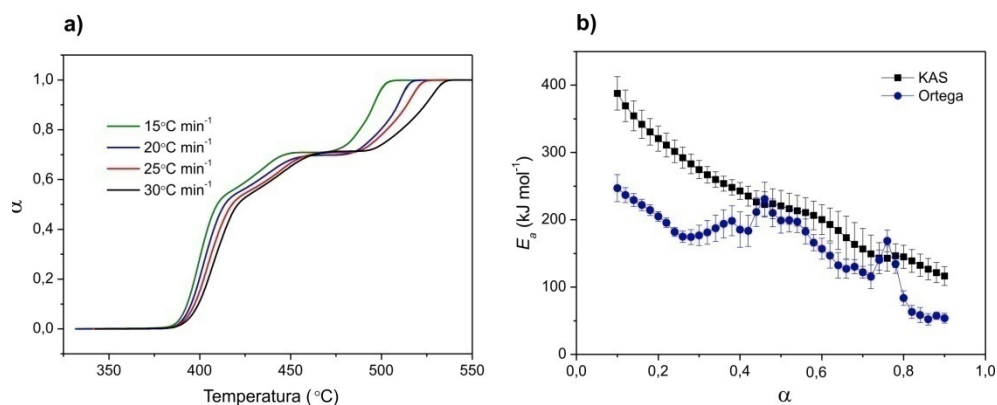


Slika 69. Perez-Makeda metoda za individualne stupnjeve degradacije $[Zn(dipya)(ipht)]_n$ u azotu.

4.3.2. Kinetika termički aktivirane degradacije u vazduhu

Iz DTG krivih određen je stepen konverzije pri različitim brzinama zagrevanja i prikazan je na slici 70. Oblici rezultujućih $\alpha(T)$ krivih su sigmoidni, što je očekivano za neizotermske procese, i konutinalno se pomeraju u oblast viših temperatura sa povećanjem brzine zagrevanja, ukazujući na termičku aktiviranost procesa i u ovoj atmosferi. Na posmatranim $\alpha(T)$ krivama prisustvo višestrukih promena nagiba posledica je preklopljenih pikova na DTG krivama, tj. stupnjevitosti posmatranog procesa (slika 62).

Međutim, u cilju uporedne analize početka degradacije u vazduhu sa degradacijom u azotu (slika 63 b) rezultati KAS [134, 144] i Ortega [145] izokonverzionih metoda predstavljene su na slici 70 b.



Slika 70. a) $\alpha(T)$ krive za ukupnog procesa degradacije $[\text{Zn}(\text{dipy})(\text{ipht})]_n$; **b)** $E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti degradacije izračunate primenom različitih izokonverzionih metoda.

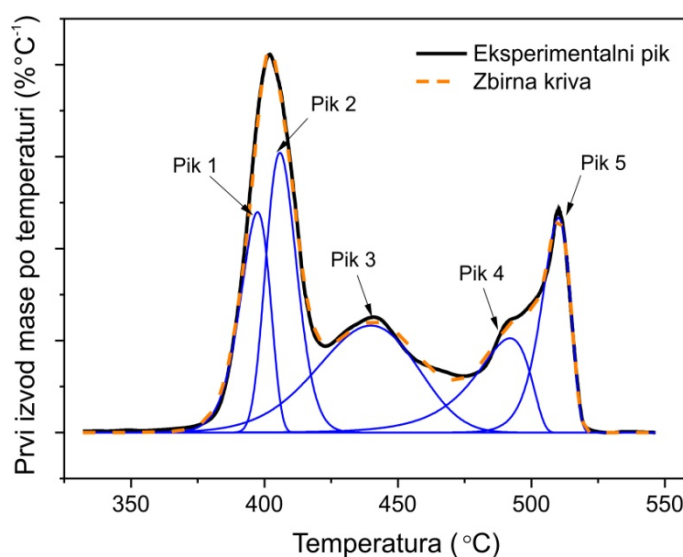
Vrednosti efektivne energije aktivacije variraju sa stepenom napredovanja procesa degradacije i to od $387,0 \pm 25,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ za $\alpha = 0,1$ do $116,4 \pm 12,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ za $\alpha = 0,9$ (KAS); od $247,1 \pm 20,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ za $\alpha = 0,1$ do $53,1 \pm 5,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ za $\alpha = 0,9$ (Ortega) (slika 70 b).

Početak degradacije prati isti trend $E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti kao u azotu, što se moglo očekivati, s obzirom na sličan početni stupanj degradacije. Promena trenda $E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti sa pojavom minimuma i maksimuma u intervalu $0,2 < \alpha < 0,8$ ukazuje na složen proces sa

promenom sporog stupnja, koji od raskidanja hemijskih veza na početku prelazi u difuziju oslobođenih fragmenata pri kraju procesa [137, 141].

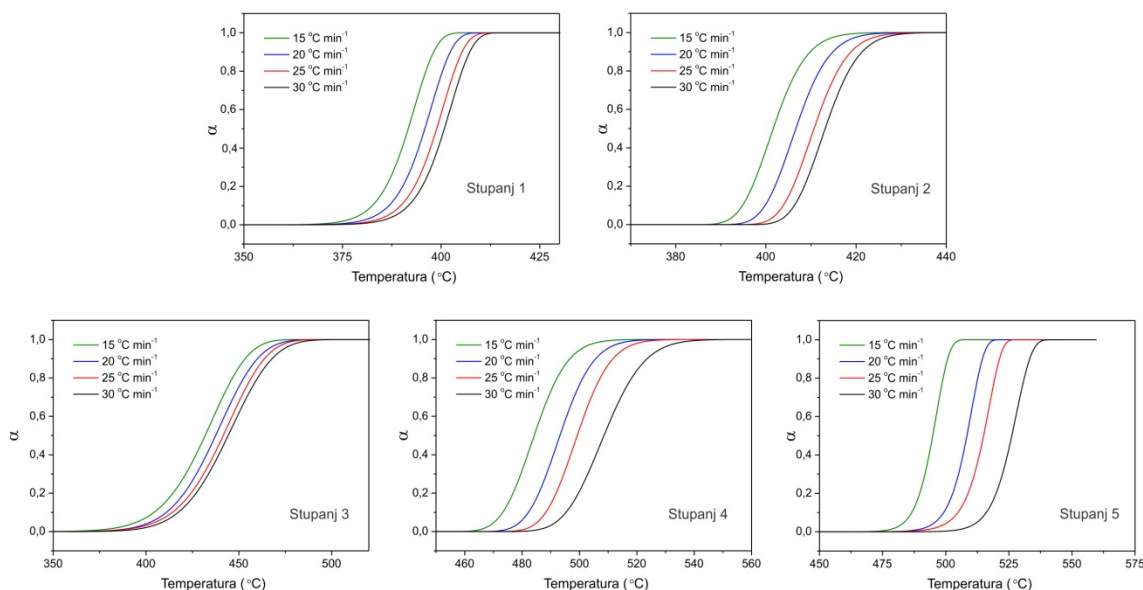
Dekonvolucijom eksperimentalnih DTG pikova u intervalu 370 – 530 °C, za svaku posmatranu brzinu zagrevanja, pomoću Frejzer-Suzuki funkcije [173] (slika 71) izdvojeno je pet stupnjeva.

Izolovani pikovi su prevedeni u stepen napredovanja individualnih procesa u funkciji temperature, tj. $\alpha(T)$ krive. Dobljene $\alpha(T)$ krive su sigmoidnog oblika i kontinualno se pomeraju ka višim temperaturama sa porastom brzine zagrevanja (slika 72). Izdvojeni stupnjevi podvrgnuti su izokonverzionim metodama i to KAS [134, 144] i Ortega [145], a dobijeni rezultati predstavljeni su na slici 73.

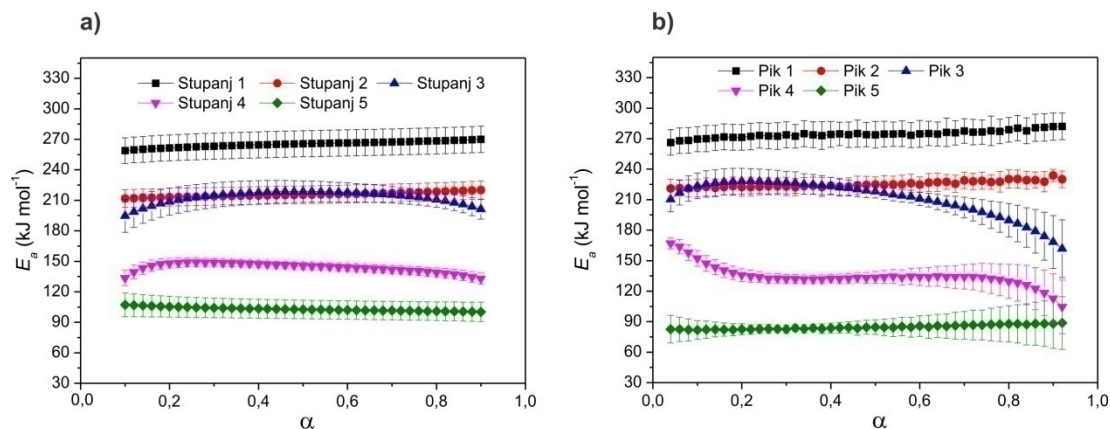


Slika 71. Dekonvolucija degradacije $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$ pomoću Frajzer-Suzuki funkcije na $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ u vazduhu.

$E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti izolovanih pikova degradacije u vazduhu za sve izdvojene stupnjeve su praktično konstante u celom opsegu stepena konverzije, odnosno vrednosti efektivne energije aktivacije sa stepenom konverzije variraju manje od 10 % vrednosti efektivne energije aktivacije. Stoga sve izolovane stupnjeve degradacije možemo smatrati elementarnim [130].



Slika 72. $\alpha(T)$ krive za izolovane stupnjeve degradacije $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$ u vazduhu.



Slika 73. $E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti procesa individualnih stupnjeva degradacije $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$ u vazduhu izračunate primenom: **a)** KAS metode; **b)** Ortega metode.

U literaturi postoji svega dva primera dekonvolucije složenih procesa koji se preklapaju u celom opsegu degradacije [252, 253] i to za proces degradacije hlorogene kiseline (estar koefinske i hininske kiseline) [252], gde je degradacija u azotu razdvojena na pet, a u vazduhu na šest stupnjeva, korišćenjem softvera koji se zasniva na kombinaciji Gausove i Frejzer-Suzuki funkcije. Drugi primer je degradacija $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [253] gde je korišćena takođe Frejzer-Suzuki funkcija, a proces razdvojen na četiri stupnja. Izolovani stupnjevi su podvrgnuti izokonverzionim metodama i u slučaju degradacije hlorogene

kiseline u azotu dobijeno je da su tri od pet u stvari individualni stupnjevi, dok su kod degradacije $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sva četiri stupnja proglašena individualnim iako su varijacije dobijenih $E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti bile značajne.

Dekonvolucija procesa četiri preklapljenog DTG pika degradacije $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$ predstavlja prvi primer u literaturi uspešnog izolovanja više individualnih stupnjeva. Vrednosti Arenijusovih parametara određeni pomoću metoda Kisindžera i Ozave za izdvojene stupnjeve, pokazuju odlično slaganje (tabela 28).

Tabela 28. Vrednosti E_a i A za individualne stupnjeve degradacije $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$ kompleksa u vazduhu izračunate primenom Kisindžerove [134] i Ozavine metode [135].

Metoda	Kisindžer		Ozava	
	E_a (kJ mol ⁻¹)	ln A (min ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)	ln A (min ⁻¹)
Stupanj 1	268,6 ± 13,2	48,6 ± 12,8	265,9 ± 12,6	48,2 ± 10,7
Stupanj 2	216,1 ± 8,8	38,4 ± 11,7	216,2 ± 8,4	38,5 ± 9,3
Stupanj 3	244,7 ± 21,2	41,4 ± 14,4	243,9 ± 20,1	41,3 ± 12,3
Stupanj 4	136,2 ± 11,8	20,8 ± 12,6	141,6 ± 10,6	22,0 ± 9,8
Stupanj 5	101,6 ± 7,8	14,7 ± 10,6	104,4 ± 7,5	15,2 ± 10,5

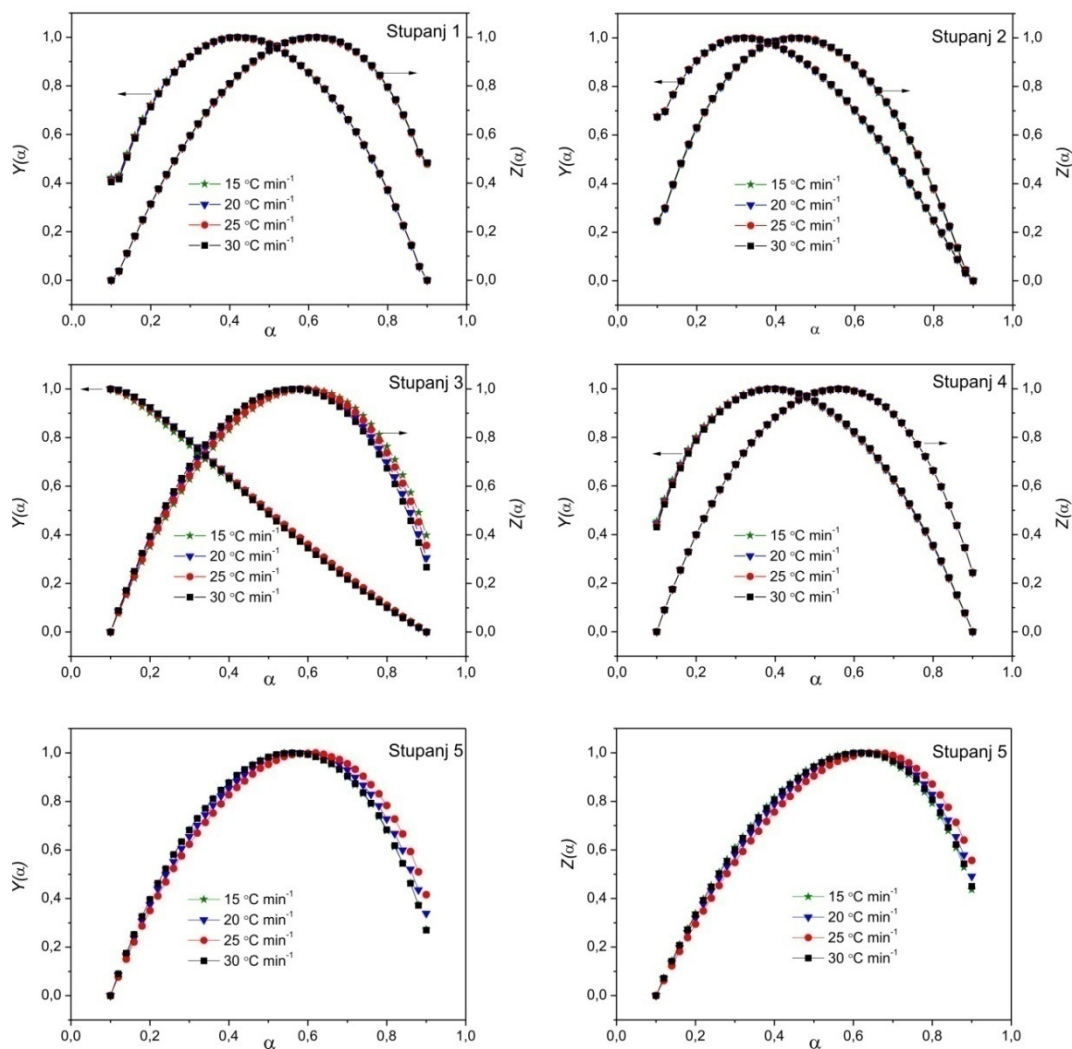
Određivanjem Arenijusovih parametara individualnih stupnjeva kinetički triplet nije kompletiran. Stoga je za određivanje poslednjeg člana tripleta, konverzije funkcije, primenjen Malekov algoritam [152, 153]. Malekove karakteristične funkcije, $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$, izračunate su prema jednačinama 14 i 15 (odjeljak 2.4.4.) (slika 74).

Tabela 29. Prosečne vrednosti položaja maksimuma karakterističnih $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ funkcija za individualne stupnjeve degradacije $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$ u vazduhu.

Individualni stupanj	Degradacija				
	1	2	3	4	5
α_y^{max}	0,422	0,321	0,120	0,390	0,600
α_z^{max}	0,632	0,450	0,580	0,560	0,632

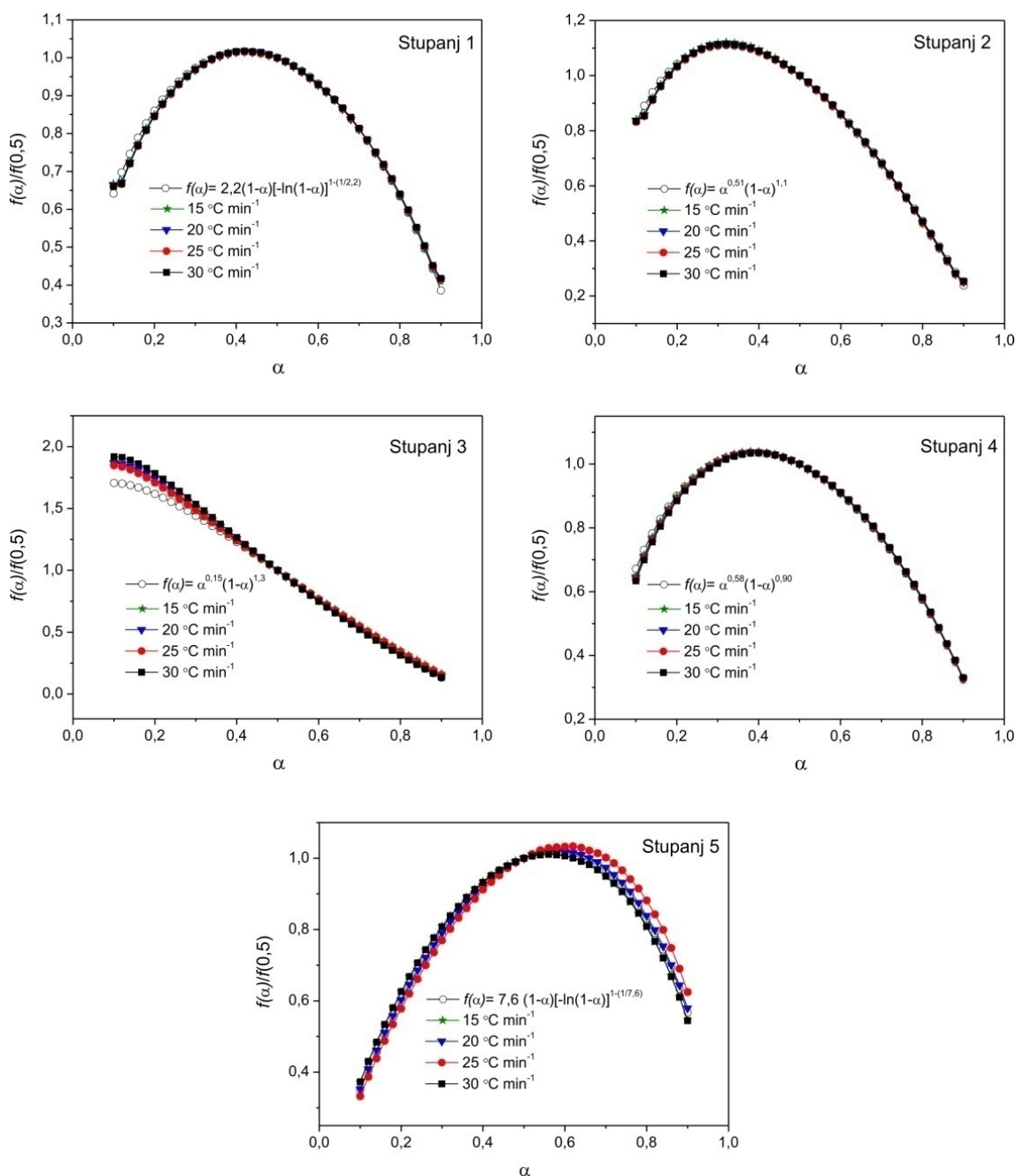
Za sve stupnjeve $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ funkcije imaju identičan konkavni oblik na svim posmatranim brzinama zagrevanja, dok su vrednosti položaja njihovih maksimuma predstavljene u tabeli 29. Položaj maksimuma $z(\alpha)$ na $\alpha = 0,632$ dobijen za stupnjeve 1 i 5

ukazuje da se oni najbolje opisuju JMA modelom [152], dok se konverzije funkcije ostala tri stupnja mogu predstaviti Šestak-Bergrenovim modelom [155].



Slika 74. Karakteristične $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ funkcije degradacije $[Zn(dipya)(ipht)]_n$ u vazduhu.

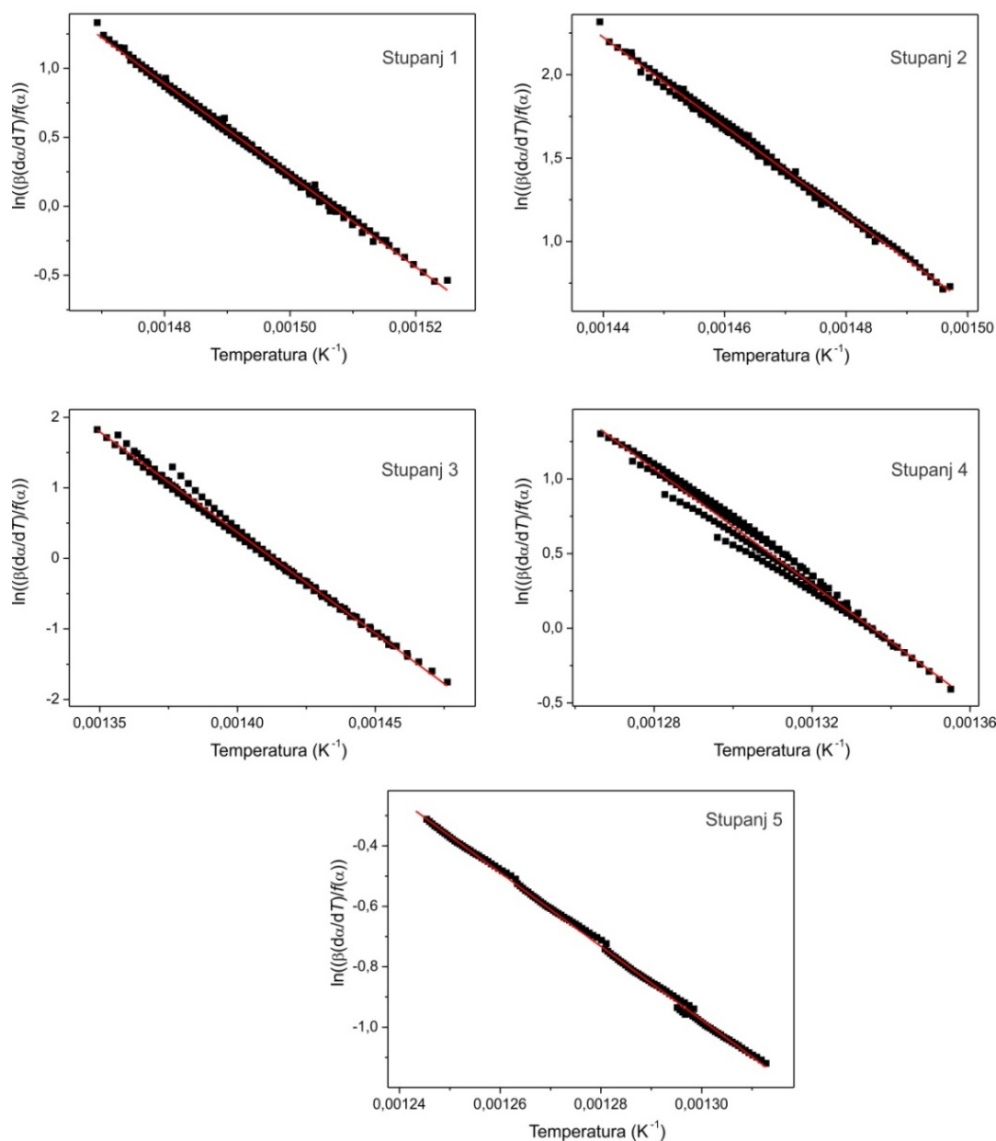
Određivanje kinetičkih parametara m i n dvoparametrskog Šestak-Bergrenovog modela kao i kinetičkog parametra m koji figuriše u JMA modelu izvedeno je na način predstavljen u odeljku 2.4.4. Konverzije funkcije individualnih stupnjeva degradacije $[Zn(dipya)(ipht)]_n$ u vazduhu predstavljene su u tabeli 30.



Slika 75. Master plot metoda za individualne stupnjeve degradacije $[Zn(dipy)(ipht)]_n$ u vazduhu.

Ispravnost određenih kinetičkih tripleta individualnih stupnjeva degradacije kompleksa analizirana je pomoću Master plot metode [157], poređenjem teorijske i eksperimentalne

„master” krive (slika 75). Dobijeno je vrlo dobro slaganje između teorijske i eksperimentalnih krivih što je pokazatelj dobro određenih kinetičkih tripleta.



Slika 76. Perez-Makeda metoda za individualne stupnjeve procesa degradacije $[Zn(dipya)(ipht)]_n$ u vazduhu.

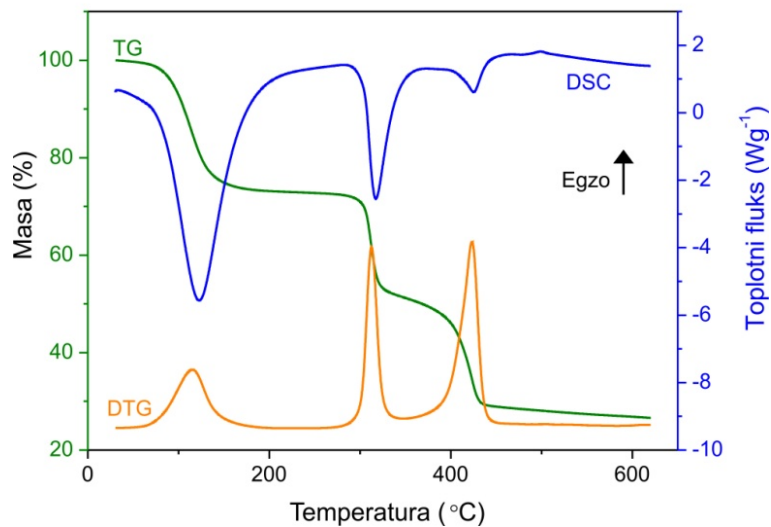
Provera validnosti određenih kinetičkih tripleta individualnih stupnjeva, ispitana je i pomoću Perez--Makedine metoda [158]. Za sve individualne stupnjeve dobijena je linearna zavisnost sa visokim korelacionim koeficijentima za različite brzine zagrevanja (slika 76), čime je dokazana tačnost određenih kinetičkih tripleta.

Tabela 30. Konverziona funkcije za pojedinačne stupnjeve degradacije $[\text{Zn}(\text{dipy})_2(\text{ipht})]_n$ u vazduhu.

Individualni stupanj	$f(\alpha)$	konverziona funkcija
1	$m(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1-(1/m)}$	$2,2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1-(1/2,2)}$
2	$\alpha^m(1 - \alpha)^n$	$\alpha^{0,51}(1 - \alpha)^{1,1}$
3	$\alpha^m(1 - \alpha)^n$	$\alpha^{0,15}(1 - \alpha)^{1,3}$
4	$\alpha^m(1 - \alpha)^n$	$\alpha^{0,58}(1 - \alpha)^{0,9}$
5	$m(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1-(1/m)}$	$7,6(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1-(1/7,6)}$

4.4. Termička stabilnost i mehanizam termičke razgradnje $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Termičko razlaganje $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (slika 77) odvija se u tri stupnja. Proces razlaganja $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ u temperaturskom intervalu 30 – 450 °C praćen je pojavom tri endotermna efekta na DSC krivoj.



Slika 77. TG-DSC-DTG krive na $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ u atmosferi azota za $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Proces dehidratacije završava se do 180 °C, kada iz strukture izlazi deset molekula vode (tabela 31). Dehidratirani kompleks odlikuje izuzetna stabilnost u intervalu 180 – 280 °C, što se vidi po postojanju platoa na TG i DTG krivama (slika 77).

Između drugog i trećeg koraka degradacije ne postoji lepo definisan plato na DTG krivoj, stoga je bilo neophodno primeniti proces dekonvolucije u cilju određivanja tačne površine DTG pikova. To je izvršeno primenom Pseudo-Fojkt funkcije (jednačina 22), i tada je određeno da površina drugog DTG pika u stvari odgovara izlasku dva molekula *en* (tabela 31).

Treći degradacioni stupanj odgovara procesu dekarboksilacije, kada dolazi do oslobađanja CO₂ i CO i raspadanja benzenskog prstena [251], što je karakteristično za ovakve sisteme kao i karboksilate metala poput Ni(CH₃COO)₂·4H₂O [174], Cu₃C₆(CO₂)₆ [236], kao i u slučaju ternarnih kompleksa Ni(II)-karboksilata (ftalat, sukcinat, maleat i salicilat) sa imidazolom [237].

Tabela 31. Termogravimetrijski podaci razlaganja [Ni₂(*en*)₂(H₂O)₆(*pyr*)]·4H₂O na $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

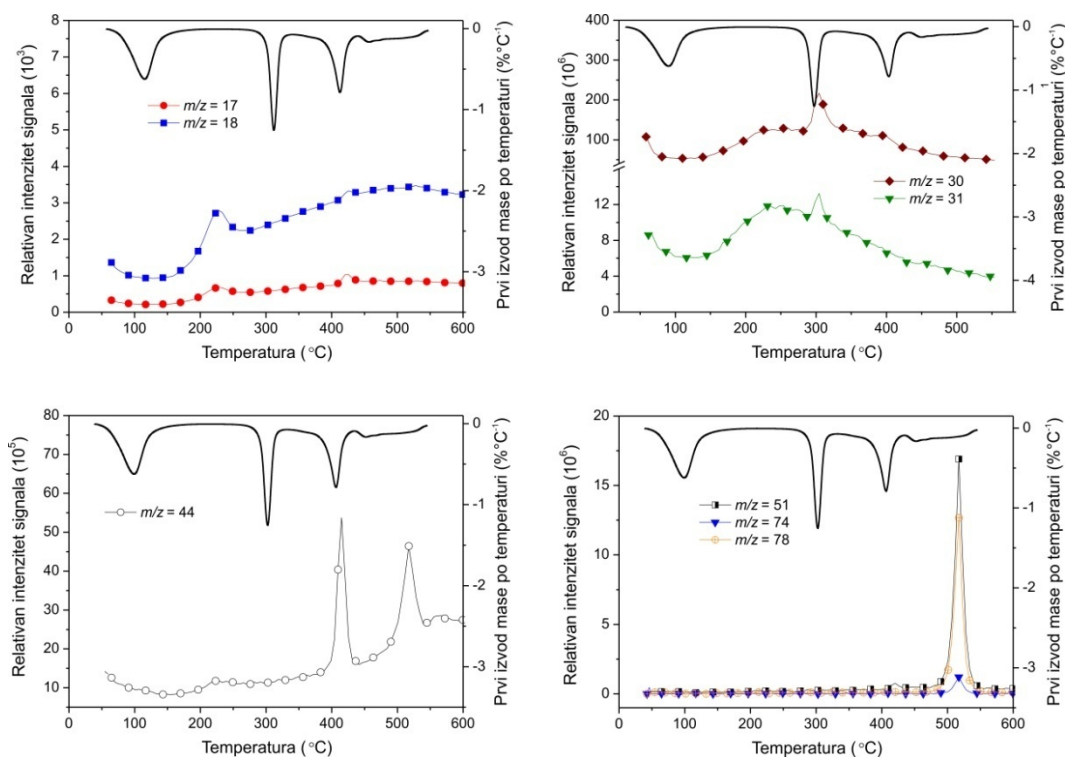
Proces	Dehidratacija	Degradacija I	Degradacija II
Oblast razgradnje (°C)	32,7 – 180	180 – 350	350 – 450
Maksimum DSC pikova (°C)	122,2	317,8	425,2
Gubitak mase (%), (izr. (%))	26,9 (26,9)	22,2 (17,9)	22,5 (25,9)
Fragment	10H ₂ O	2C ₂ H ₈ N ₂	C ₆ H ₂ + CO ₂ + 2CO
ΔH (kJ mol ⁻¹)	667,6	133,2	20,8

Degradacija [Ni₂(*en*)₂(H₂O)₆(*pyr*)]·4H₂O praćena je pomoću TG-MS spektroskopije (slika 78) u atmosferi argona u cilju detaljnijeg ispitivanja mehanizma.

Najintenzivniji fragmenti $m/z = 17, 18$ koji potiču od molekula vode i OH grupa se izdvajaju, a i stvaraju kao međuproizvod u toku degradacije zbog visokog sadržaja vodonika i kiseonika u sistemu. Etilendiamin u drugom stupnju degradacije [Ni₂(*en*)₂(H₂O)₆(*pyr*)]·4H₂O, napušta sistem u dva fragmenta $m/z = 30, 31$ koji odgovaraju delovima *en* (–CH₃NH i –CH₃NH₂), pri čemu je intenzitet fragmenta $m/z = 30$ značajno veći (slika 78). Izdvajanje *en* u atmosferi argona pri degradaciji

$[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{en})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ počinje izlaskom fragmenta $m/z = 15$ (pripisan NH_4^+ -jonu), i odmah nakon toga počinje fragmentacija acetat-jona, odnosno dezaminacija i degradacija acetat-jona su u velikoj meri preklapljeni [254], što je u značajno manjoj meri prisutno u $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

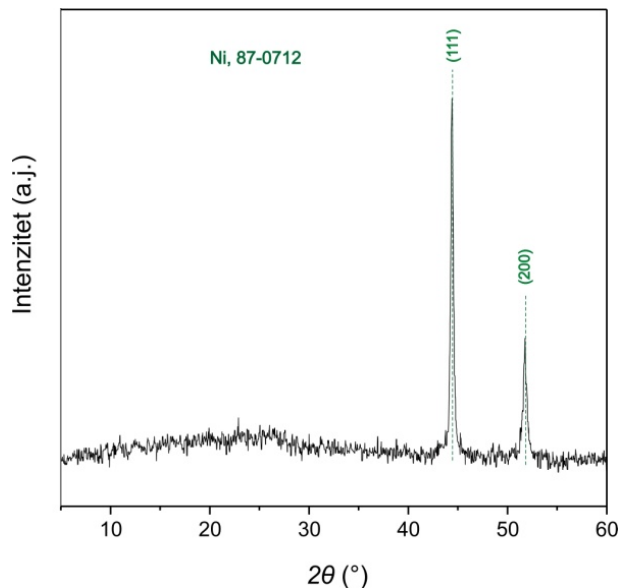
Proces dekarboksilacije počinje izdvajanjem CO_2 (fragment $m/z = 44$) na oko 400°C kojim praktično započinje degradacija *pyr*-jona, gde su kao najintenzivniji fragmenti koji potiču od degradacije *pyr*-jona uočeni $m/z = 51, 74$ i 78 (slika 78).



Slika 78. TG-MS spektar u atmosferi argona za $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ na $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$.

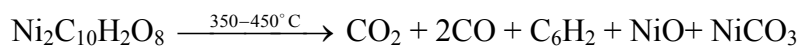
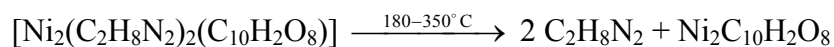
Ukupan gubitak mase na 450°C iznosi 71,6 % što upućuje da je u sistemu prisutna nestehiometrijska smeša NiO i NiCO_3 . S obzirom na postojanje blagog nagiba TG krive, čini se da degradacija u tom trenutku još uvek nije poptuna. Ostatak dobijen razlaganjem kompleksa zagrevanjem na 800°C podvrgnut je XRPD analizi, po kojoj on sadrži metalni nikal (slika 79). Sličan ostatak dobijen je i degradacijom $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, gde je

izdvajanje ugljen-monoksida tokom fragmentacije liganda imalo ulogu redukcionog agensa u poslednjem stupnju termičke degradacije [174].



Slika 78. Difraktogram ostatka degradacije $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ na $800\text{ }^\circ\text{C}$ u azotu. Na slici je prikazan broj PDF kartice na osnovu koje je izvršena kvalitativna analiza.

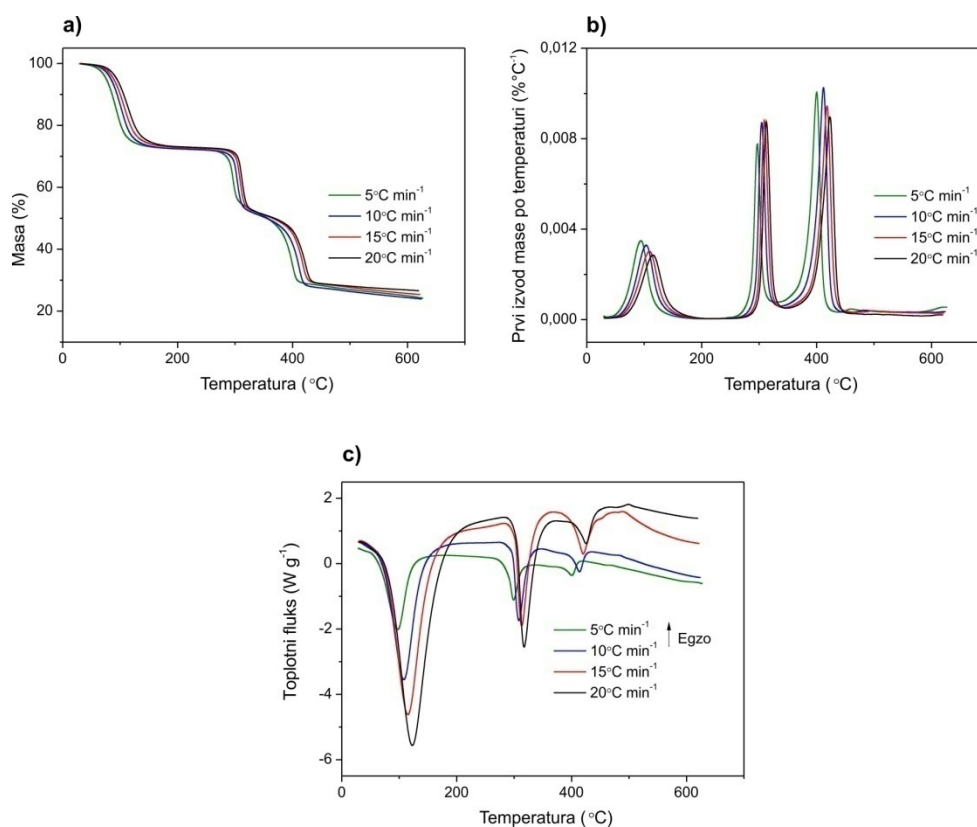
Na osnovu TG i TG-MS analize, pretpostavljen mehanizam degradacije $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ može biti predstavljen:



Razlaganje kompleksa $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ na različitim brzinama zagrevanja, predstavljeno je na slici 79. Sa porastom brzine zagrevanja, TG, DSC i DTG karakteristične krive se pomeraju se ka višim temperaturama, što jasno pokazuje da je proces razlaganja posmatranog kompleksa termički aktiviran. U tabeli 32 predstavljeni su kinetički i termodinamički podaci za sva tri stupnja razlaganja kompleksa.

Tabela 32. Termodinamički i ukupni kinetički parametri (E_a i A) razlaganja $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ na $\beta = 20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Proces	Dehidracija	Degradacija I	Degradacija II
E_a (kJ mol^{-1}) (Kisindžer; Ozava)	$73,8 \pm 4,8$; $76,1 \pm 4,8$	$233,3 \pm 3,1$; $230,9 \pm 3,1$	$221,2 \pm 6,8$; $221,1 \pm 6,8$
$\ln A$ (min^{-1}) (Kisindžer; Ozava)	$23,1 \pm 9,2$; $24,1 \pm 8,9$	$48,4 \pm 15,4$; $47,9 \pm 14,8$	$38,3 \pm 11,1$; $38,2 \pm 11,0$
ΔS^\ddagger ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	-123,1	47,1	12,4
ΔG^\ddagger (kJ mol^{-1})	111,1	166,7	199,5



Slika 79. a) TG; b) DTG; c) DSC krive u atmosferi azota za $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Ukupni kinetički parametri procesa dehidracije kompleksa $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ izračunati su pomoću Kisindžerove [134] i Ozavine metode [135] (tabela 32). Vrednost molarne entalpije dehidracije kompleksa je u opsegu vrednosti dehidracije sličnih nikal(II)-karboksilata [70 d, 174]. Visoka vrednost entalpije

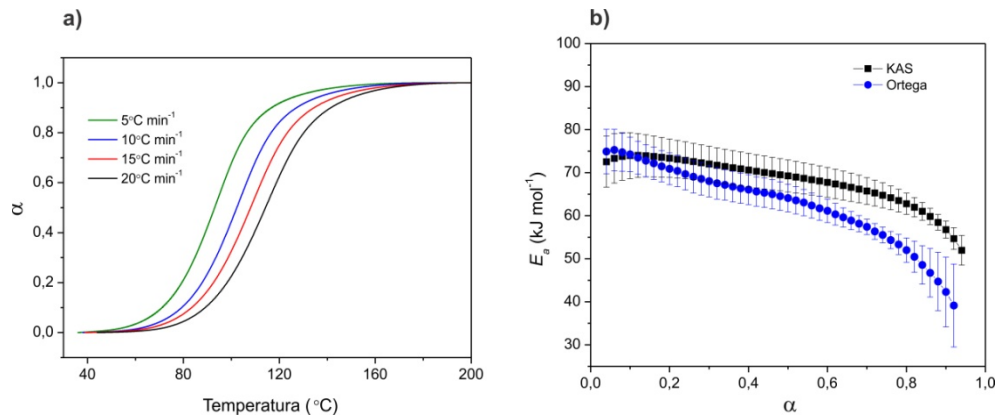
dehidracije je očekivana s obzirom na veliki broj molekula vode koje učestvuju u šest koordinacionih i dvadeset vodoničnih veza. Uzevši u obzir ranije određenu srednju vrednost entalpije jedne vodonične veze ($\approx 16 \text{ kJ mol}^{-1}$) u sličnim sistemima [67], oduzimanjem od eksperimentalne ΔH vrednosti (tabela 31), uz postojanje šest koordiniranih molekula vode po dimernoj jedinici kompleksa, srednja vrednost entalpije Ni-OH₂ veze u kompleksu iznosi oko 42 kJ mol^{-1} . Ova vrednost je značajno niža u poređenju sa ranije proučavanim nikal(II)-kompleksom sa acetilacetonatom [255] i vrlo bliska vrednosti određenoj u $[\text{Ni}_2(\text{dipy})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [70 d]. Pored toga, negativna vrednosti ΔS^\ddagger ukazuje da je aktivirano stanje manje neuređeno u poređenju sa početnim (diskutovano u 4.1.).

4.4.1. Kinetika termički aktivirane dehidracije

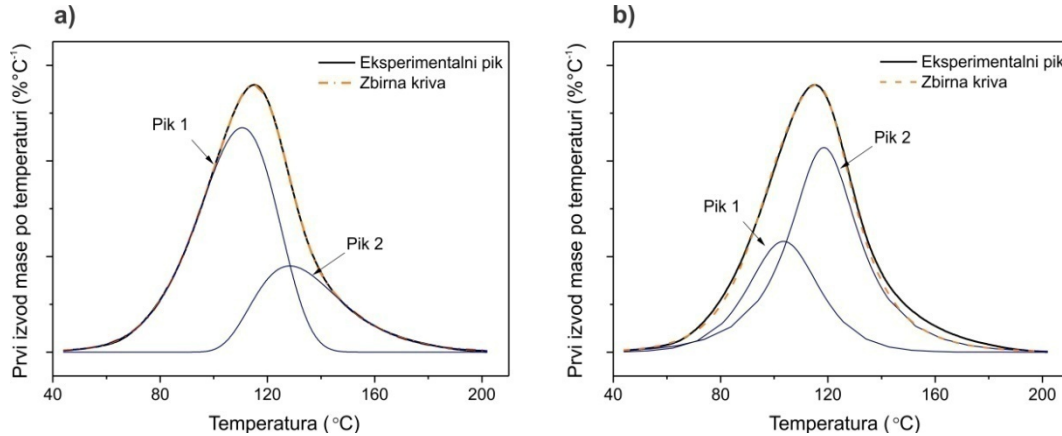
Na slici 80 a predstavljene su krive napredovanja procesa dehidracije u funkciji temperature za različite brzine zagrevanja. One su sigmoidnog oblika i pomeraju se ka višim temperaturama sa porastom brzine zagrevanja usled termičke aktiviranosti procesa dehidracije. $E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti određene primenom KAS [134, 144] i Ortega metoda [145] predstavljene su na slici 80 b.

Vrednosti efektivne energije aktivacije variraju sa stepenom napredovanja procesa dehidracije i to od $74,0 \pm 4,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ do $51,9 \pm 4,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (KAS); od $75,3 \pm 4,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ do $39,2 \pm 4,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Ortega). Stoga se može zaključiti da je proces dehidracije složen, odnosno da se sastoji iz više pojedinačnih stupnjeva [130].

$E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti (slika 80 b) na početku procesa su opadajućeg konveksnog oblika u opsegu $0,2 < \alpha < 0,4$, dok sa daljim napredovanjem procesa oblik zavisnosti efektivne energije aktivacije u funkciji stepena konverzije prelazi u konkavni. Ovo je posledica promene limitirajućeg stupnja od raskidanja hemijskih i vodoničnih veza na difuziju oslobođenih molekula. Opadajući konkavni oblik $E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti ukazuje na prisustvo reverzibilnog stupnja tokom procesa dehidracije kompleksa [137].



Slika 80. a) $\alpha(T)$ za proces dehidracije $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; **b)** $E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti procesa dehidracije izračunate primenom različitih izokonverzionih metoda.



Slika 81. Dekonvolucija procesa dehidracije na elementarne stupnjeve na $\beta = 20^{\circ}\text{C min}^{-1}$: **a)** Frejzer-Suzuki funkcije; **b)** vektorskog proizvoda Gausove i Lorencove funkcije.

Primenjena je dekonvolucija složenog procesa dehidracije, kao pogodan postupak za analizu složenih procesa posebno u slučaju koordinacionih jedinjenja (slika 81). Kao funkcije korišćene su Frejzer-Suzuki i vektorski proizvod Gausove i Lorencove funkcije, ali bez većeg uspeha. Bez obzira na to što je mnogo bolje razdvajanje u smislu vrednosti koeficijenta korelacije dobijeno primenom Frejzer-Suzuki funkcije, oba pokušaja nisu rezultirala dobijanjem individualnih stupnjeva. Razlog za to verovatno leži u njihovoj međusobnoj kinetičkoj zavisnosti. Naime, proces dehidracije u takvim slučajevima

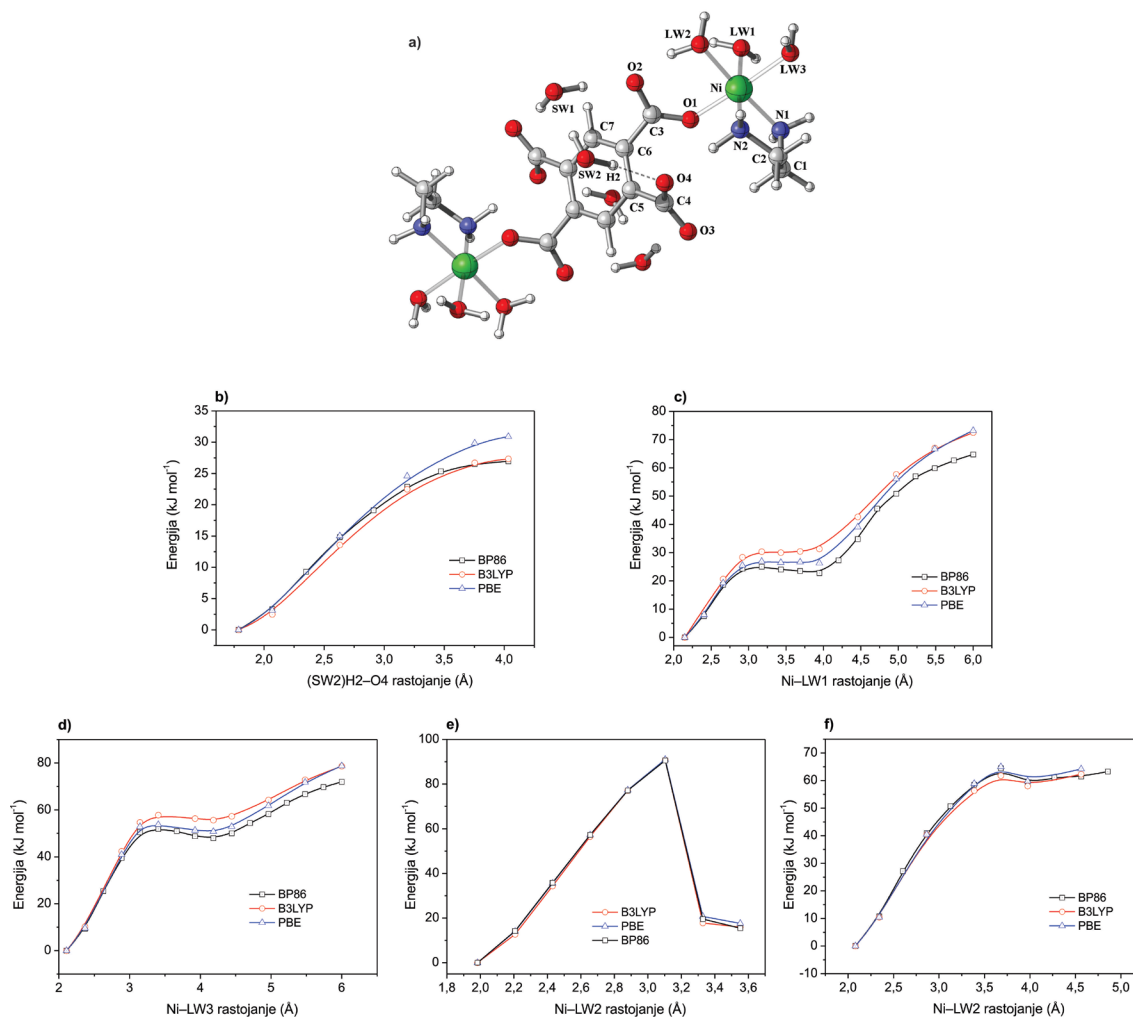
odlikuje vrlo složen mehanizam koji uključuje više međusobno zavisnih stupnjeva bliskih energija aktivacije koji se odigravaju u relativno uskom temperaturnom intervalu.

U cilju boljeg razumevanja procesa i pružanja uvida u prirodu individualnih stupnjeva, izvršene su DFT kalkulacije (detalji postupka izračunavanja su predstavljeni Eksperimentalnom delu u poglavlju 3.4.). Na osnovu termodinamičkih i kinetičkih rezultata dobijenih pomoću DFT izračunavanja, molekuli vode u $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mogu biti podeljeni u dve grupe. Prva grupa obuhvata četiri molekula vode koja su vezana samo preko vodoničnih veza tzv. SW (engl. *solvent waters*) tj. molekuli kristalne vode. Drugu grupu čine molekuli vode koordinirani za atome nikla tzv. LW (engl. *ligand waters*) odnosno molekuli vode koji imaju ulogu liganda. U modelovanom sistemu, svaki molekul kristalne vode je angažovan sa dve vodonične veze i to: jedna sa susednim molekulom vode iz iste grupe i druga sa karboksilat-grupom. Energetska barijera za raskidanje svake vodonične veze koju ostvaruju molekuli kristalne vode iznosi od 25-30 kJ mol^{-1} i može biti smatrana aktivacionom energijom tog procesa. U isto vreme, izračunata vrednost entalpije za otpuštanje nekoordiniranih molekula vode iznosi 32 kJ mol^{-1} .

Ova vrednost je u saglasnosti sa prethodno pomenutom srednjom efektivnom eksperimentalnom vrednošću jedne vodonične veze od ($\approx 16 \text{ kJ mol}^{-1}$) [67], čime je opravdana pouzdanost modelovanog sistema. U kristalnoj strukturi kompleksne jedinice leže duž kristalografske ravni $(-1 \ 0 \ 2)$, dok nekoordinirani molekuli vode popunjavaju prostor između njih. Rastojanje između tih ravni je oko 5 Å na početku procesa dehidratacije. Kada kristalna voda napusti kompleks, molekuli vode putuju kroz intersticijski prostor prolazeći kroz seriju potencijalnih „bunara”, koji su posledica formiranja novih vodoničnih veza sa ostalim molekulima kompleksa. Ovo olakšava ukupan proces izlaska vode snižavajući njegovu entalpiju. Izlaskom kristalne vode iz intersticijskog prostora, kristalna rešetka kompleksa se kontrahuje i rastojanje između kristalografskih ravni $(-1 \ 0 \ 2)$ trebalo bi biti delimično redukovano [256].

Sledeći stupanj je izlazak koordinirane vode iz kompleksa. Na osnovu DFT kinetičkih izračunavanja (slike 82 c, d, e) izlazak svih koordiniranih molekula vode odigrava se kroz nastajanje aktivirajućeg kompleksa. Oblici potencijalne krive na slici 82 c i d su slični sa maksimuma na 3,2 i 6 Å, kao i jednim minimumom na 3,5 Å. Na slici 82 e maksimum na

oko 3,2 Å je vrlo izražen i odgovara energetskej barijeri od oko 90 kJ mol⁻¹. Stoga, energija aktivacije ovih procesa odgovara raskidanju Ni–O koordinacione veze i odlasku koordiniranih molekula vode u intersticijski prostor.



Slika 82. a) Izračunata centrosimetrična struktura $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sa oznakama atoma (atomi vodonika nisu označeni radi jasnijeg prikaza; SW-molekuli kristalne vode; LW-molekuli koordinirane vode); **b)** Izračunate vrednosti energetskih barijera izlaska bilo kog nekoordiniranog molekula vode i korak po korak izlaska koordiniranih molekula (**c**, **d** i **e**, **f**) Energetska barijera za izlazak poslednjeg molekula koordinirane vode iz polimerizovanog sistema.

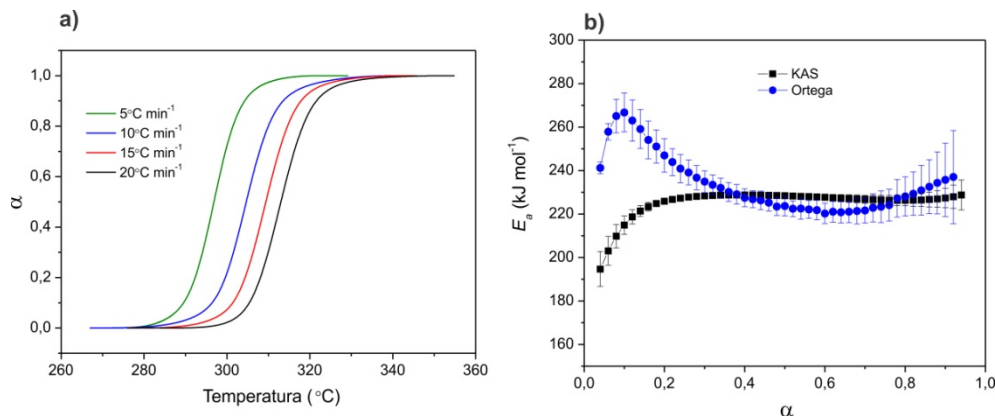
Energetska barijera disocijacije Ni–O koordinacione veze se progresivno povećava od 30 do skoro 90 kJ mol⁻¹ u monomernom model sistemu odražavajući tendenciju metalnog centra da ojača vezu sa preostalim ligandima vode usled nepotpune koordinacione sfere.

Deo potencijalne krive, nakon formiranja aktivirajućeg kompleksa, treba biti posmatran kao energija potrebna za difuziju koordiniranih molekula vode do površine. Energija potrebna za sukcesivno stvaranje i raskidanje vodoničnih veza koje nastaju nakon što molekuli koordinirane vode napuste metalni centar u stvari je energija potrebna za njihovu difuziju (slika 82 d). Prisustvo nekoordiniranih molekula vode u intersticijskom prostoru blokira ulaz koordiniranih molekula vode u taj prostor. U pravom sistemu difuzija ima značajnu ulogu u ovim procesima i njen glavni uticaj se ogleda u pomeranju ravnoteže u pravcu reaktanta, tj. usporavanja procesa dehidratacije pri izlasku molekula koordinirane vode. Razlike u eksperimentalno izračunatoj vrednosti prividne energije aktivacije procesa dehidratacije (tabela 31) i vrednosti od 90 kJ mol⁻¹ (slika 82 e) potrebnoj za izlazak poslednjeg molekula koordinirane vode može biti objašnjena model sistemom koji uključuje polimerizaciju [232, 256]. Naime, kao što je prikazano na slici 82 f, energetska barijera za izlazak koordiniranog molekula vode iz polimerizovanog sistema je niža. Poslednji korak u procesu dehidratacije jeste nastajanje vakancija u koordinacionoj sferi nikla, praćeno poslednjom kontrakcijom rešetke, koje oba niklena centra zbližava sa susednim karboksilat-grupama obezbeđujući tako uslove za njihovu interakciju. Tokom ovog koraka, u zavisnosti od brzine zagrevanja, sistem može pretrpeti polimerizaciju u ravni (na manjim brzinama zagrevanja), zadržavajući relativno uređenu kristalnu strukturu, sa različitim dimenzijama rešetke ili proći kroz nasumičnu polimerizaciju koja dovodi do amorfizacije strukture (na većim brzinama zagrevanja) [232].

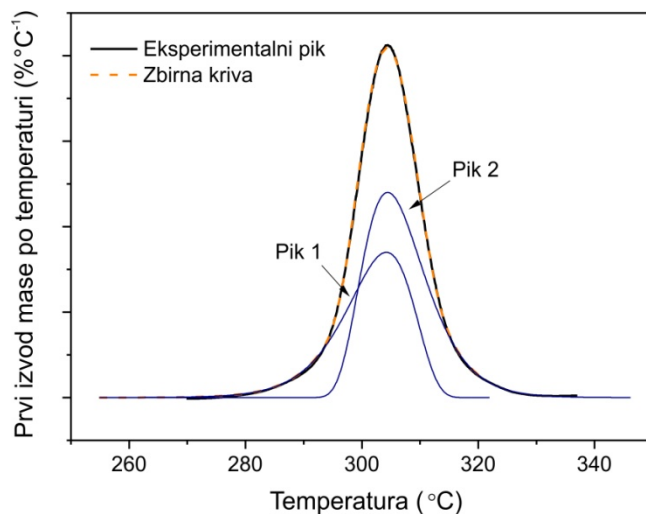
4.4.2. Kinetika termički aktivirane degradacije

Drugi stupanj razlaganja kompleksa nikla vezan je za izlazak dva molekula *en* iz sistema (tabela 31), tako ovaj korak razlaganja možemo zvati dezaminacija. Izračunate $\alpha(T)$ krive (slika 83 a) korišćene su za izračunavanje $E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti pomoću KAS metode [134,

144], dok su za primenu Ortegine metode [145] krive morale biti prethodno diferencirane (slika 83 b).



Slika 83. a) $\alpha(T)$ krive za proces dezaminacije $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; **b)** $E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti procesa dezaminacije izračunate primenom različitih izokonzervacionih metoda.

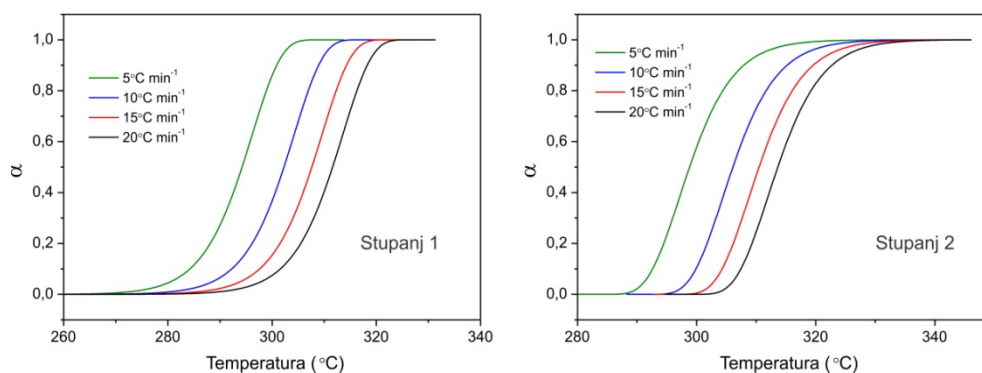


Slika 84. Dekonvolucija procesa dezaminacije $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ na elementarne stupnjeve na $\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ primenom Frejzer-Suzuki funkcije [256].

U intervalu $0,2 < \alpha < 0,8$ posebno je izražen konveksan karakter $E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti izračunate primenom Ortegine metode. Konveksan oblik $E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti karakteriše složen proces sa promenom sporog stupnja [137], pri čemu drugi stupanj odlikuje viša vrednost aktivacione energije. Ako posmatramo $E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnost (Ortega), videćemo da se vrednosti

efektivnih energija aktivacije kreću od $248,6 \pm 12,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ na početku, $\alpha = 0,1$, do $220,3 \pm 4,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ za $\alpha = 0,6$. Promena vrednosti efektivne energije aktivacije sa stepenom napredovanja reakcije u slučaju KAS metode je nešto manja, ali se uprkos tome može zaključiti da je posmatrani stupanj degradacije složen [130].

Izdvajanje individualnih stupnjeva procesa dezaminacije izvedeno je dekonvolucijom eksperimentalnog pika pomoću Frejzer-Suzuki funkcije, na dva pika (slika 84). Odnos površina razdvojenih pikova je ekvivalentan što znači da su mase koje napuštaju sistem iste. Razdvajanje je urađeno za sve četiri posmatrane brzine zagrevanja, a izolovani pikovi su integracijom i naknadnim normiranjem prevedeni u stepen napredovanja individualnih procesa u funkciji temperature (slika 85).



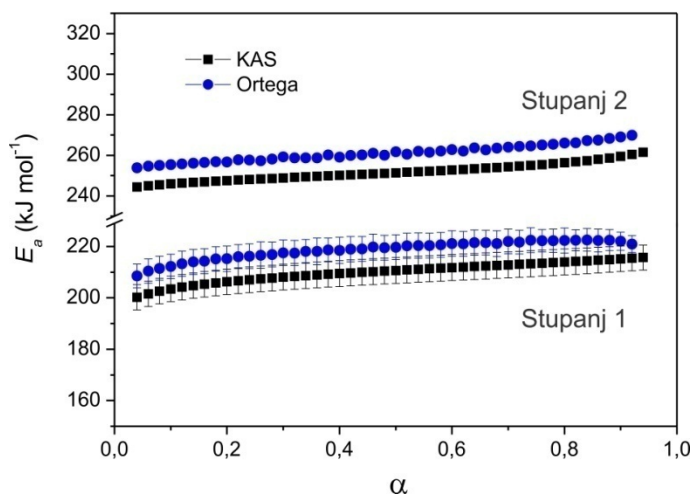
Slika 85. $\alpha(T)$ krive za individualne stupnjeve dezaminacije $[\text{Ni}_2(en)_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 33. Vrednosti E_a i A za individualne stupnjeve dezaminacije $[\text{Ni}_2(en)_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ izračunate primenom Kisindžerove i Ozavine metode.

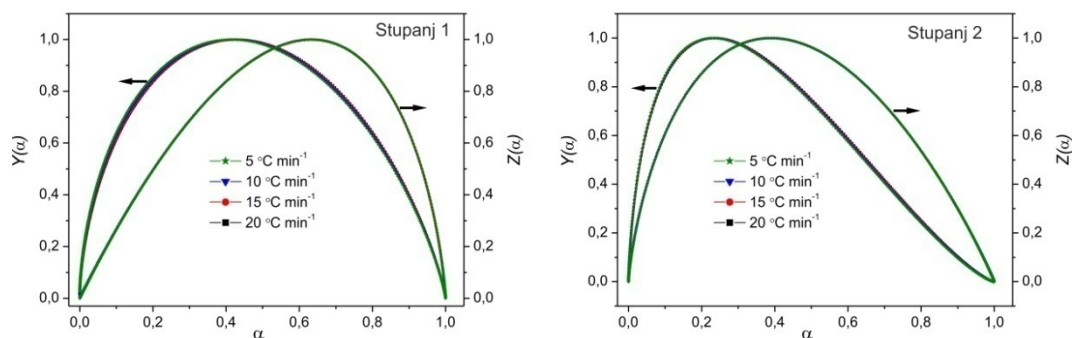
Metoda	Prvi stupanj		Drugi stupanj	
	E_a (kJ mol^{-1})	$\ln A$ (min^{-1})	E_a (kJ mol^{-1})	$\ln A$ (min^{-1})
Kisindžer	$213,3 \pm 5,6$	$44,1 \pm 11,3$	$250,6 \pm 2,2$	$52,1 \pm 10,8$
Ozava	$211,9 \pm 5,3$	$43,9 \pm 11,2$	$247,3 \pm 2,1$	$51,5 \pm 10,6$

Razdvojeni stupnjevi su zatim podvrgnuti izokonverzionim metodama (slika 86). $E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti oba stupnja su praktično konstantne u celom opsegu stepena napredovanja procesa, što znači da su razdvojeni stupnjevi elementarni. Za oba elementarna stupnja izračunate su vrednosti Arenijusovih parametara primenom Kisindžerove [134] i

Ozavine metode [135] (tabela 33). Vrednosti dobijene primenom izokonverzionih metoda u saglasnosti su sa ukupnim kinetičkim parametrima dobijenim za pojedinačne stupnjeve dezaminacije.



Slika 86. $E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti za individualne stupnjeve dezaminacije $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ izračunate primenom različitih izokonverzionih metoda.



Slika 87. Karakteristične $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ funkcije dezaminacije $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 34. Prosečne vrednosti položaja maksimuma karakterističnih $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ funkcija za individualne stupnjeve dezaminacije $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

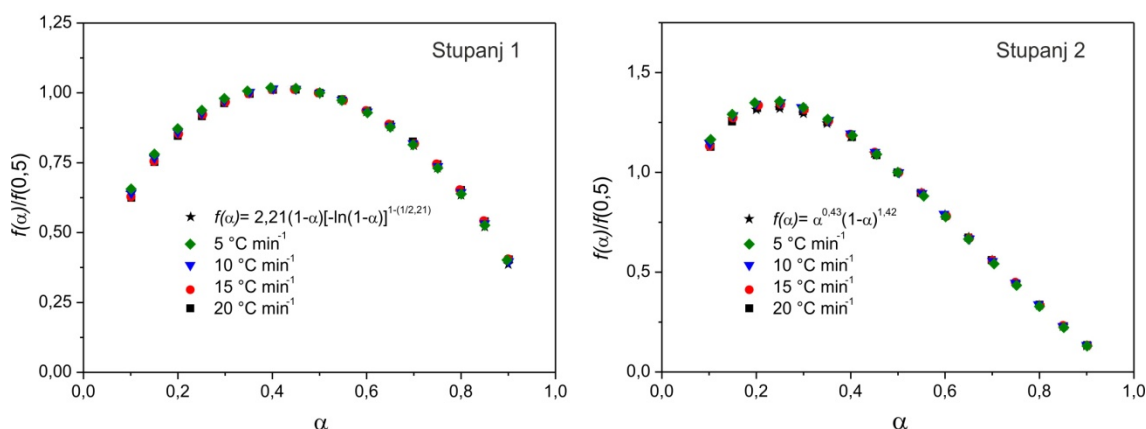
Individualni stupanj	Stupanj 1	Stupanj 2
α_y^{\max}	0,422	0,234
α_z^{\max}	0,632	0,391

Za određivanje konverzije funkcije individualnih stupnjeva primenjen je Malekov algoritam [152, 153], koji se bazira na odabiru pogodnog modela na osnovu oblika i vrednosti maksimuma karakterističnih $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ funkcija (vidi odeljak 2.4.4.). Karakteristične $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ funkcije su identične na posmatranim brzinama zagrevanja (slika 87) i imaju konkavan oblik, dok su vrednosti njihovih maksimuma predstavljene u tabeli 34.

Tabela 35. Konverzije funkcije za pojedinačne stupnjeve dezaminacije $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Individualni stupanj	$f(\alpha)$	dezaminacija
1	$m(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1-(1/m)}$	$2,21(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1-(1/2,21)}$
2	$\alpha^m(1-\alpha)^n$	$\alpha^{0,43}(1-\alpha)^{1,42}$

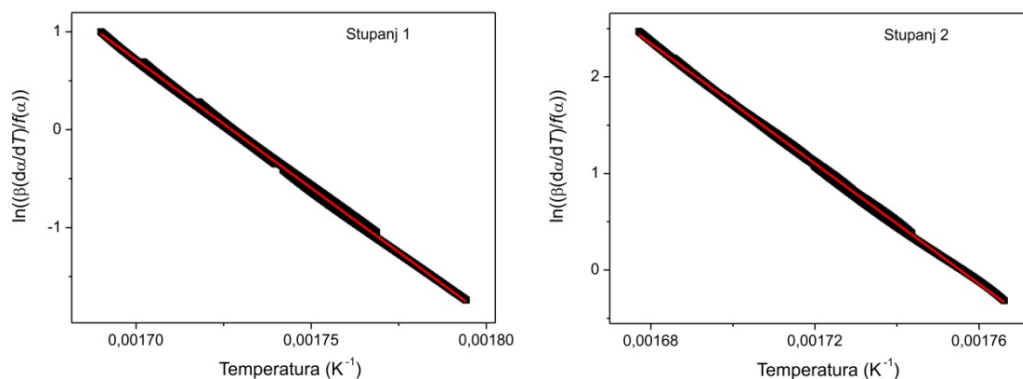
Prvi stupanj dezaminacije na osnovu vrednosti maksimuma karakterističnih funkcija (tabela 34) ukazuje na to da bi ovaj individualni stupanj mogao biti opisan JMA modelom (slika 12, odeljak 2.4.4.), dok za drugi stupanj konverzionu funkciju najbolje opisuje Šestak-Bergrenov model (tabela 1). Postupak određivanja SB modela je već objašnjen u odeljku 2.4.4.



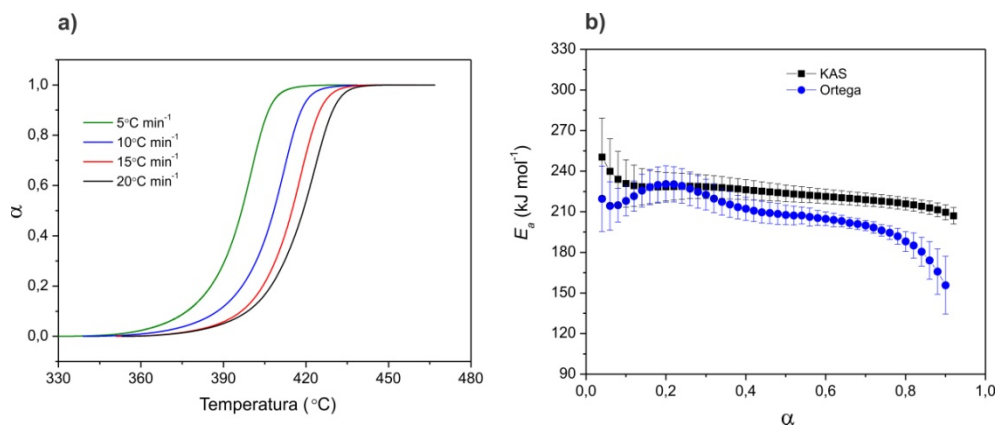
Slika 88. Master plot metoda za individualne stupnjeve procesa dezaminacije $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Provera tačnosti određenog kinetičkog tripleta izvršena je primenom Master plot [157] (slika 88) i Perez-Makeda metoda [158] (slika 89). Rezultati dobijeni pomoću obe metode potvrdili su tačnost određenih tripleta za pojedinačne stupnjeve dezaminacije. Potpuno

poklapanje teorijske krive sa „master” krivama na svim posmatranim brzinama dobijeno je za oba individualna stupnja. Visoka linearnost kao i visok korelacioni koeficijent ostvareni su primenom jednačina 19 i 20 na eksperimentalne podatke čime je tačnost određenog kinetičkog tripleta za oba individualna stupnja procesa dezaminacije $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dodatno potvrđena.



Slika 89. Perez-Makeda metoda za individualne stupnjeve procesa dezaminacije $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.



Slika 90. a) $\alpha(T)$ krive za proces degradacije II $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; b) $E_{a,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti procesa degradacije II izračunate primenom različitih izokonverzionih metoda.

Proces fragmentacije liganda predstavlja drugi degradacioni stupanj $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (tabela 31). Ukupni kinetički i termodinamički parametri ovog

procesa dati su u tabeli 32. Površine DTG pikova za sve četiri brzine prevedene su u $\alpha(T)$ zavisnosti (slika 90 a), pri čemu se termička aktiviranost jasno uočava.

Mehanizam degradacije II analiziran je pomoću izokonverzionih metoda (slika 90 b). Konkavno-konveksan karakter $E_{\alpha,\alpha}(\alpha)$ zavisnosti u oba slučaja (KAS, Ortega) posledica je procesa kod kojeg dolazi do promene sporog stupnja [137]. Za $\alpha > 0,5$ difuzija postaje dominantna, odnosno stupanj koji određuje mehanizam procesa od tog momenta je difuziono kontrolisan [137, 256]. Fragmentacija *pyr*-liganda podrazumeva izdvajanje brojnih gasovitih proizvoda, pri čemu je nestehiometrijska smeša NiO i NiCO₃ verovatno intermedijer. Ovo je jasan pokazatelj složenosti reakcionog mehanizma degradacije II, jer gasovi koji se izdvajaju naknadno učestvuju u reakciji. S obzirom na nemogućnost korelacije eksperimentalnih i kinetičkih rezultata za ovaj stupanj, nije vršena dalja analiza.

4.5. Sličnosti i razlike u mehanizmu i kinetici termičke razgradnje Cu(II)-, Zn(II)- i Ni(II)-kompleksa

U disertaciji je prikazana obimna studija kristalnih struktura, termički indukovanih strukturnih transformacija kako sa termodinamičkog, tako i sa kinetičkog aspekta tri ternarna i dva binarna kompleksa metala d-bloka (Cu, Zn i Ni) sa anjonima ftalne, izoftalne i piromelitne kiseline. Četiri od ispitivanih kompleksa sadrže različito vezanu vodu, kristalnu ($[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ili koordiniranu i kristalnu ($[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), dok je kompleks $[\text{Zn}(\text{dipy})_2(\text{ipht})]_n$ bezvodan. Raznovrsnost polaznih struktura odabranih kompleksa napravljena je u cilju uporedne analize mehanizma i kinetike njihove termičke degradacije.

Najvišu termičku stabilnost sa početkom degradacije na 370 °C pri brzini zagrevanja 20 °C min⁻¹ u obe atmosfere (azot i vazduh), ima $[\text{Zn}(\text{dipy})_2(\text{ipht})]_n$ što je očekivano s obzirom da je jedino ovaj kompleks bezvodan.

Sva tri ispitivana kompleksa bakra(II) sadrže *pht*-jon, jedan kompleks sadrži dodatniaminski ligand (*bipy*), a druga dva sadrže dodatni katjon (Na⁺ ili K⁺), usled čega poseduju različitu kristalnu strukturu. Zanimljivo je da i pored iste koordinacije *pht*-jona (helatno i

mostovno), različite konformacije karboksilat-grupa kod posmatranih kompleksa uslovljavaju različitu dimenzionalnost, tako da su konačne strukture: 0D diskretne jedinice ($[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 1D lančaste ($\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) i 2D slojevite ($\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Termička stabilnost zavisi od dimenzionalnosti kristalnih pakovanja (0-2D). Takođe je kod svih ispitivanih kompleksa bakra(II) utvrđena reverzibilna termička dehidracija koja se odvija stepenjvito i to u sledećim temperaturnim intervalima: 37,4 – 100 °C za $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 132 – 186 °C za $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i 86,7 – 173 °C za $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Najnižu termičku stabilnost ima $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, gde dehidracija počinje praktično na sobnoj temperaturi (37,4 °C) sa prosečnom energijom aktivacije 21 kJ mol⁻¹. Dehidracija kompleksa $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ počinje na oko 87 °C sa prosečnom energijom aktivacije 41 kJ mol⁻¹, dok se $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ odlikuje najvišom termičkom stabilnošću sa početkom dehidracije na čak 132 °C i prosečnom energijom aktivacije 48 kJ mol⁻¹.

Određivanje kinetičkog modela po kojem se odvija dehidracija $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ izvršeno je primenom metode utajavanja na osnovu liste kinetičkih modela reakcija u čvrstom stanju. Kriterijum za odabir adekvatnog modela po kojem se proces odvija bilo je, pored visoke vrednosti koeficijenta korelacije, i slaganje vrednosti efektivne energije aktivacije za odabran kinetički model (izračunat primenom Koats-Redfernove jednačine) sa srednjom vrednošću efektivne energije aktivacije određene na osnovu izokonverzionih metoda. Uočena složenost procesa dehidracije zahtevala je razlaganje, odnosno dekonvoluciju DTG pikova u cilju izdvajanja pojedinačnih koraka. Primena dekonvolucije u slučaju dehidracije $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ rezultovala je izdvajanjem tri stupnja dehidracije, gde je prvi reverzibilan i odgovara izlasku prvog molekula vode, i praćen je odlaskom preostala tri molekula u dva individualna stupnja. Dominantni stupanj pri dehidraciji $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ jeste raskidanje veza, sa rastućim uticajem difuzije vode sa napredovanjem procesa njenog oslobađanja. Ovaj zaključak takođe se podudara sa postojanošću jedinjenja u monokristalnom obliku, gde njegova stabilnost i odsustvo defekata ukazuju da je sa aspekta mehanizma proces dehidracije kontrolisan desorpcijom.

Odlazak kristalne vode se kod oba diftalatokuprata(II) (kako sa Na-, tako i sa K-jonima) odvija postupno, pri čemu su postupkom dekonvolucije eksperimentalnih DTG pikova izdvojena uspešno po dva individualna stupnja za oba kompleksa. Naknadnom kinetičkom analizom dobijene su konverziona funkcije koje se opisuju Šestak-Bergrenovim modelom ($f(\alpha) = \alpha^m(1 - \alpha)^n$) sa međusobno vrlo bliskim vrednostima kinetičkih parametara m i n za oba stupnja dehidracije (za $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ stupanj 1: $m = 0,41$ i $n = 1,1$; stupanj 2: $m = n = 0,63$; za $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ stupanj 1: $m = 0,36$ i $n = 0,97$; stupanj 2: $m = 0,65$ i $n = 0,71$). Sličnost konverzionih funkcija individualnih stupnjeva dehidracije $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ukazuje na sličnu kinetiku dehidracije. Nešto više vrednosti kinetičkih parametara m i n za Na-kompleks, kao i vrednosti prividne energije aktivacije, posledica su njegove više termičke stabilnosti i slojevite strukture.

Za razliku od Cu(II)-kompleksa koji sadrže samo molekule nekoordinirane vode, $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sadrži šest molekula koordinirane i četiri molekula nekoordinirane tj. kristalne vode. Proces dehidracije ovog kompleksa je složeniji u poređenju sa Cu(II)-kompleksima usled prisustva velikog broja molekula vode. Primena dekonvolucije eksperimentalnih DTG pikova dehidracije bilo simetričnim, bilo asimetričnim matematičkim funkcijama nije dala zadovoljavajuće rezultate. Sa druge strane, relativno niska vrednost prividne energije aktivacije dehidracije od svega 74 kJ mol^{-1} (određena Kisindžerovom metodom) posledica je prisustva više pojedinačnih stupnjeva različitih energija aktivacije koji se odvijaju u relativno uskom temperaturskom opsegu ($44,5 - 180 \text{ }^\circ\text{C}$). S obzirom na veliki broj molekula vode, uvid u kinetiku i termodinamiku procesa dehidracije razmatran je pomoću DFT proračuna.

Termička stabilnost dehidratisanih kompleksa sledi isti trend ($[\text{Zn}(\text{dipy})_2(\text{ipht})]_n > [\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{pyr})] > \text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] > \text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] > [\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2]$) kao što je to slučaj sa početnim jedinjenjima. Termička degradacija $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2]$ počinje na $252 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2]$ na $235 \text{ }^\circ\text{C}$, dok je najniža temperatura početka degradacije određena za $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2]$ na $209 \text{ }^\circ\text{C}$. Od dehidratisanih kompleksa, najstabilniji je $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{pyr})]$, kod kojeg degradacija počinje na $285 \text{ }^\circ\text{C}$. Viša termička stabilnost ovog kompleksa posledica je polimerizacije koja stabilise formiranu strukturu.

Razmatranjem strukturnih parametara (dužine veza) i MS spektara može se zaključiti da degradacija termički najnestabilnijeg dehidratisanog kompleksa $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2]$ počinje raskidanjem veze između Cu^{2+} -jona i N iz *bipy*-liganda, jer je prosečna dužina Cu–N veze u posmatranom kompleksu nešto veća u poređenju sa prosečnom dužinom Cu–O veze. Isti slučaj prisutan je i kod $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{pyr})]$, gde prvo dolazi do dezaminacije, a potom do fragmentacije *pyr*-jona, što je potvrđeno i MS spektrima. Međutim, degradacija $[\text{Zn}(\text{dipy})_2(\text{ipht})]_n$ počinje na 376 °C i to najverovatnije raskidanjem veze između Zn^{2+} -jona i O iz monodentatno koordinirane karboksilat-grupe, s obzirom na to da je prosečna dužina Zn–O veze veća, a samim tim i slabija nego što je Zn–N veza (N iz *dipy*).

U sva tri slučaja ternarnih kompleksa, mehanizam degradacije je složen proces manifestovan slabo razdvojenim i preklopljenim DSC i DTG pikovima, pa je utvrđivanje mehanizama termičke degradacije zahtevalo dekonvoluciju složenih pikova u cilju određivanja pojedinačnih stupnjeva. Pored ovoga, izokonverziona metode pokazale su da su ovi procesi okarakterisani promenom sporog stupnja, kao posledica rastućeg uticaja difuzije oslobođenih fragmenata sa napredovanjem procesa, što se i može očekivati kod heterogenih reakcija u čvrstom stanju. Pored potpune parametarizacije (određivanje Arenijusovih parametara, E_a i A), pojedinačni stupnjevi degradacije dehidratisanih kompleksa opisani su odgovarajućom konverzionom funkcijom kao trećim članom kinetičkog tripleta. Uz male izuzetke pokazano je da je to Šestak-Bergrenova jednačina ($f(\alpha) = \alpha^m(1 - \alpha)^n$) sa različitim vrednostima kinetičkih parametara m i n (tabela 36).

Kao konačni ostatak razlaganja kompleksa $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dobija se odgovarajući d-metal u atmosferi azota, tj. bakar i nikal, redom. Međutim, u slučaju $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nakon termičke degradacije nastaje smeša Cu i oksida, Cu_2O i CuO .

U slučaju degradacije $[\text{Zn}(\text{dipy})_2(\text{ipht})]_n$ mehanizam i morfologija ostatka zavise od primenjene atmosfere u kojoj se degradacija odvija. Konačni proizvod u atmosferi vazduha na relativno niskoj temperaturi od 530 °C jeste nanostrukturirani ZnO visoke kristaliničnosti, dok se na istoj temperaturi u azotu uočava prisustvo kristalita ZnO u amorfnom matriksu, da bi daljim zagrevanjem do 970 °C ostatak bio amorfan, sa prisutnim Zn, O i C u amorfnoj masi. U inertnoj atmosferi proces degradacije $[\text{Zn}(\text{dipy})_2(\text{ipht})]_n$ se ne završava do 970 °C.

Tabela 36. Kinetički tripleti za pojedinačne stupnjeve degradacije analiziranih kompleksa. Predstavljene Arenijusovi parametri izolovanih stupnjeva izračunati su preko Kisindžerove metode [134].

Kompleks	Proces	Stupanj	E_a (kJ mol ⁻¹)	ln A (min ⁻¹)	$f(\alpha)$
[Cu ₂ (bipy) ₂ (pht) ₂]·4H ₂ O u azotu	dehidratacija	1	84,0 ± 8,0	29,4 ± 10,3	1
	degradacija	1	127,6 ± 11,2	31,3 ± 13,1	$\alpha^{0,52}(1-\alpha)^{1,1}$
		2	111,1 ± 4,6	26,4 ± 10,6	$\alpha^{0,58}(1-\alpha)^{0,94}$
		3	87,9 ± 6,8	20,2 ± 10,9	$\alpha^{0,42}(1-\alpha)^{1,3}$
Na ₂ [Cu(pht) ₂]·2H ₂ O u azotu	dehidratacija	1	76,2 ± 2,8	21,2 ± 11,1	$\alpha^{0,41}(1-\alpha)^{1,1}$
		2	88,2 ± 6,3	24,0 ± 10,5	$\alpha^{0,63}(1-\alpha)^{0,63}$
K ₂ [Cu(pht) ₂]·2H ₂ O u azotu	dehidratacija	1	64,2 ± 2,1	18,3 ± 9,6	$\alpha^{0,36}(1-\alpha)^{0,97}$
		2	79,2 ± 3,7	22,0 ± 10,2	$\alpha^{0,65}(1-\alpha)^{0,71}$
	dekarboksilacija	1	210,9 ± 2,4	49,8 ± 10,3	$\alpha^{0,53}(1-\alpha)^{0,98}$
[Zn(dipya)(ipht)] _n u azotu	degradacija	1	276,4 ± 19,1	50,0 ± 13,8	$\alpha^{0,72}(1-\alpha)^{0,44}$
		2	213,3 ± 11,5	37,8 ± 12,2	$2,6(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{1-(1/2,6)}$
		3	222,0 ± 17,8	37,4 ± 13,2	$\alpha^{0,35}(1-\alpha)^{1,41}$
[Zn(dipya)(ipht)] _n u vazduhu	degradacija	1	268,6 ± 13,2	48,6 ± 12,8	$2,2(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{1-(1/2,2)}$
		2	216,1 ± 8,8	38,4 ± 11,7	$\alpha^{0,51}(1-\alpha)^{1,1}$
		3	244,7 ± 21,2	41,4 ± 14,4	$\alpha^{0,15}(1-\alpha)^{1,3}$
		4	136,2 ± 11,8	20,8 ± 12,6	$\alpha^{0,58}(1-\alpha)^{0,9}$
		5	101,6 ± 7,8	14,7 ± 10,6	$7,6(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{1-(1/7,6)}$
[Ni ₂ (en) ₂ (H ₂ O) ₆ (pyr)]·4H ₂ O	dezaminacija	1	213,3 ± 5,6	44,1 ± 11,3	$2,21(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{1-(1/2,21)}$
		2	250,6 ± 2,2	52,1 ± 10,8	$\alpha^{0,43}(1-\alpha)^{1,42}$

5. Zaključak

Kompleksi metala d-bloka sa različitim ligandima su relativno novo polje inženjerstva materijala koje poslednje dve decenije karakteriše nagli razvoj, posebno u pogledu njihove velike funkcionalnosti, ali i proučavanja novih kristalnih struktura. Sa tog aspekta naročito su interesantni mešovito-ligandni kompleksi sa benzenpolikarboksilat-jonima koji nalaze primenu u mnogim oblastima savremene tehnologije, farmaceutike, medicine i ekologije. Primena ovih materijala kao prekursora za brzo i jednostavno dobijanje raznovrsnih nanomaterijala željenih svojstava od posebnog je interesa u savremenim tehnologijama. Pri ovome treba voditi računa da su odgovarajuća funkcionalna svojstva kompleksa vezana prvenstveno za strukturu ovih materijala, što zahteva njihovu detaljnu karakterizaciju sa aspekta strukture, termičke stabilnosti, strukturnih transformacija i kinetike u uslovima povišene temperature, vlage i pritiska. S tim u vezi, u ovoj disertaciji je prvi put na sistematski način izvršena korelacija termičke stabilnosti, mehanizma, termodinamike i kinetike degradacije sa kristalnom strukturom pet kompleksa metala d-bloka koji sadrže anjone benzenpolikarboksilnih kiselina u širokom temperaturskom intervalu 20 – 1000 °C.

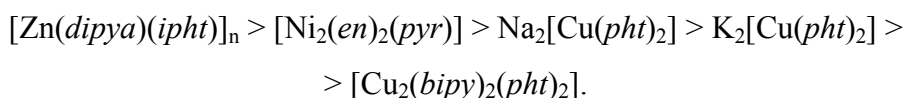
- Razmatrani su kompleksi metala d-bloka (Cu, Ni i Zn) sa anjonima ftalne, izoftalne i piromelitne kiseline, dok su tri kompleksa sadržavala i aminske ligande: etilendiamin (*en*), bipyridin (*bipy*) i 2,2'-dipiridilamin (*dipy*). Odabrani kompleksi imaju različit sadržaj i vrstu vode: bezvodni ($[Zn(dipy)(ipht)]_n$), sa nekoordiniranom ($[Cu_2(bipy)_2(pht)_2] \cdot 4H_2O$, $Na_2[Cu(pht)_2] \cdot 2H_2O$ i $K_2[Cu(pht)_2] \cdot 2H_2O$), nekoordiniranom i koordiniranom ($[Ni_2(en)_2(H_2O)_6(pyr)] \cdot 4H_2O$).
- U ovoj disertaciji uspešno su primenjene kako eksperimentalne (TG/DTA/DSC, XRPD, TG-MS, FT-IR, FESEM i BET), tako i računске metode (DFT, MD), kao i dekonvolucione tehnike (primena Frejzer-Suzuki funkcije i vektorskog proizvoda Gausove i Lorencove funkcije) u cilju detaljnog ispitivanja mehanizma i kinetike termičke degradacije posmatranih kompleksa.
- Korelacijom termičkog ponašanja sa strukturnim karakteristikama uz primenu savremenih tehnika karakterizacije materijala i postupaka dekonvolucije kao alata

za razlaganje složenih procesa degradacije utvrđen je detaljan mehanizam, termodinamika i kinetika termički indukovane razgradnje ovih kompleksa. Kod svih razmatranih procesa degradacije zaključeno je da se TG, DTG i DSC krive sa porastom brzine zagrevanja pomeraju ka višim temperaturama što dokazuje da su svi ispitivani procesi termički aktivirani. U razmatranim intervalima brzina zagrevanja nisu primećene promene mehanizma procesa degradacije kompleksa sa promenom brzine zagrevanja.

- Pokazano je da termička stabilnost ispitivanih kompleksa zavisi od sadržaja i načina vezivanja vode u ispitivanim materijalima gde molekuli vode, kao najslabije vezani konstituenti, prvi napuštaju sistem pri termičkom tretmanu.
- U svim ispitivanim slučajevima termička degradacija započinje izlaskom najslabije vezane nekoordinirane vode, pri čemu je svaki stupanj dehidracije opisan temperaturom početka i završetka, prividnom energijom aktivacije, kao i odgovarajućim termodinamičkim funkcijama prelaznog stanja.
- Komplekse $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ karakteriše fleksibilna struktura gde se kristalna voda reverzibilno gubi pri zagrevanju i vraća pri hlađenju u prisustvu vodene pare, bilo da se nalaze u standardnim atmosferskim uslovima, bilo u atmosferi zasićenoj vodenom parom. Pri ovome treba naglasiti da $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pri dehidraciji zadržavaju polaznu strukturu uz vrlo malu promenu parametara jedinične ćelije, dok $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ prolazi kroz strukturnu transformaciju usled čega se značajno sporije rehidriše. Stoga fleksibilne strukture $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ predstavljaju izvanredna sita i kandidate za skladištenje različitih gasova.
- U slučaju $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ gubitak nekoordinirane vode prati odlazak koordinirane vode, koji se odvija u uskom temperaturnom intervalu. DFT proračunom je pokazano da je aktivaciona barijera za izlazak nekoordiniranih molekula vode u intervalu $25 - 30 \text{ kJ mol}^{-1}$, dok izlazak koordiniranih molekula vode karakteriše progresivan rast energetske barijere disocijacije Ni–O od 30 do skoro 90 kJ mol^{-1} .

- S obzirom na to da dehidracija obuhvata gubitak više molekula vode po formulskoj jedinici, svi procesi dehidracije su stupnjeviti, tj. odvijaju se u više elementarnih stupnjeva. Kod $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ izlazak nekoordiniranih molekula vode odvija se u tri stupnja, dok je dominantni proces koji određuje izlazak molekula vode iz sistema raskidanje vodoničnih veza. Kinetika dehidracije polimernih diftalatokuprata(II) je vrlo slična i za oba kompleksa se odvija u dva stupnja, pri čemu su prividne energije aktivacije oba individualna stupnja dehidracije $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vrlo bliskih vrednosti.

- Strukture dehidratiranih i bezvodnih kompleksa karakteriše različita termička stabilnost, tako da njihova degradacija prati sledeći trend:



- Degradacioni procesi počinju procesima dekarboksilacije ili dezaminacije u zavisnosti od jačine veze između jona metala i liganda (O,O ili N,N-donorskog), pa tako degradacija dehidratiranih $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pht})_2]$ i $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{pyr})]$ počinje procesom dezaminacije, dok u slučaju $[\text{Zn}(\text{dipy})_2(\text{ipht})]_n$, $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2]$ i $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pht})_2]$ degradacija počinje procesom dekarboksilacije.
- I pored slične termičke stabilnosti, mehanizam i konačni ostatak termičke degradacije zavise od strukture kompleksa, kao i atmosfere u kojoj se degradacija odvija. Ispitivanjem termičke stabilnosti $[\text{Zn}(\text{dipy})_2(\text{ipht})]_n$ zaključeno je da se ovaj kompleks može primeniti kao prekursor za dobijanje nanokristalnog ZnO čiji su kristaliti veličine oko 25 nm.
- Elementarni stupnjevi kod svih ispitivanih materijala dobijeni dekonvolucijom složenih DTG pikova u predloženom mehanizmu okarakterisani su kinetičkim tripletom (Arenijusovi parametri i konverzionna funkcija).
- Dobijeni Arenijusovi parametri individualnih stupnjeva povezani su sa strukturom kompleksa, odnosno jačinom veza, dok kinetiku svih stupnjeva dehidracije i degradacije razmatranih kompleksa najbolje opisuje autokatalitički model Šestak-Bergrena ($f(\alpha) = \alpha^m(1 - \alpha)^n$) sa odgovarajućim vrednostima kinetičkih parametara m i n .

6. Literatura

- [1] V.C. Gibson, E.L. Marshall, „Metal complexes as catalysts for polymerization reactions“, u: J.A. Meyer, T.J. McCleverty (urednici), „Comprehensive coordination chemistry II, Vol. 9“, Elsevier, Amsterdam, NL; Boston, USA, 2003, str. 411–446.
- [2] C. Pettinari, F. Marchetti, D. Martini, „Metal Complexes as hydrogenation catalysts“, u: J.A. Meyer, T.J. McCleverty (urednici), „Comprehensive coordination chemistry II, Vol. 9“, Elsevier, Oxford, UK, 2003, str. 75–139.
- [3] P. Gregory, „Metal Complexes as speciality dyes and pigments“, u: J.A. Meyer, T.J. McCleverty (urednici), „Comprehensive coordination chemistry II, Vol. 9“, Elsevier, Oxford, UK, 2003, str. 549–580.
- [4] N. Farrell, „Metal complexes as drugs and chemotherapeutic agents“, u: J.A. Meyer, T.J. McCleverty (urednici), „Comprehensive coordination chemistry II, Vol. 9“, Elsevier, Oxford, UK, 2003, str. 809–840.
- [5] E. Tóth, L. Helm, A. Merbach, „Metal complexes as MRI contrast enhancement agents“, u: J.A. Meyer, T.J. McCleverty (urednici), „Comprehensive coordination chemistry II, Vol. 9“, Elsevier, Oxford, UK, 2003, str. 841–881.
- [6] G. Barone, A. Terenzi, A. Lauria, A.M. Almerico, J.M. Leal, N. Busto, B. García, *Coordin. Chem.Rev.* **257** (2013) 2848.
- [7] O.M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **378** (1995) 703.
- [8] M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Chem. Rev.* **112** (2012) 675.
- [9] N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **112** (2012) 933.
- [10] S.S.Y. Chui, S.M.F. Lo, J.P.H. Charmant, A.G. Orpen, I.D. Williams, *Science* **283** (1999) 1148.
- [11] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Nature* **402** (1999) 276.
- [12] P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris, C. Serre, *Chem. Rev.* **112** (2012) 1232.
- [13] S.M. Cohen, *Chem. Rev.* **112** (2012) 970.
- [14] Y. Sun, H.C. Zhou, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **16** (2015) 054202.
- [15] B. Li, M. Chrzanowski, Y. Zhang, S. Ma, *Coordin. Chem. Rev.* **307** (2016) 106.

- [16] J.L.C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Micropor. Mesopor. Mat.* **73** (2004) 3.
- [17] S.R. Batten, N.R. Champness, X.M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M.P. Suh, J. Reedijk, *CrystEngComm.* **14** (2012) 3001.
- [18] L.G. Donaruma, B.P. Block, K.L. Loening, N. Plate, T. Tsuruta, K.C. Buschbeck, W.H. Powell, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.* **57** (1985) 149.
- [19] J. Goldsmith, A.G. Wong-Foy, M.J. Cafarella, D.J. Siegel, *Chem. Mater.* **25** (2013) 3373.
- [20] J. Duan, W. Jin, S. Kitagawa, *Coordin. Chem. Rev.* **332** (2017) 48.
- [21] M. Giménez-Marqués, T. Hidalgo, C. Serre, P. Horcajada, *Coordin. Chem. Rev.* **307** (2016) 342.
- [22] A. Schoedel, M. Li, D. Li, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Chem. Rev.* **116** (2016) 12466.
- [23] H. Jasuja, Y. Jiao, N.C. Burtch, Y.G. Huang, K.S. Walton, *Langmuir* **30** (2014) 14300.
- [24] S.N. Zhao, X.Z. Song, S.Y. Song, H. Zhang, *Coordin. Chem. Rev.* **337** (2017) 80.
- [25] L. Patron, I Mindru, G. Marinescu, „Magnetic nanomaterials: Nonconventional synthesis and chemical design”, u J.A. Schwarz, C.I. Contescu and K Putyera (urednici), Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Marcel Dekker, Inc. 2004, str. 1683.
- [26] Z. Fereshteh, M. Salavati-Niasari, *Adv. Colloid Interfac.* **243** (2017) 86.
- [27] O. Carp, M. Brezeanu, E. Segal, *J. Therm. Anal.* **47** (1996) 1709.
- [28] G. Marinescu, L. Patron, O. Carp, L. Diamandescu, M. Brezeanu, A. Meghea, N. Stanica, J.C. Grenier, J. Etourneau, *J. Mater. Chem.* **12** (2002) 3458.
- [29] O. Carp, L. Patron, I. Mindru, G. Marinescu, L. Diamandescu, A. Banuta, *J. Therm. Anal.* **74** (2003) 789.
- [30] M. Badea, R. Olar, E. Cristurean, D. Marinescu, M. Brezeanu, C. Calina-Soradi, E. Segal, *J. Therm. Anal.* **59** (2000) 977.
- [31] N. Deb, *J. Therm. Anal.* **107** (2012) 561.
- [32] L. Patron, O. Carp, I. Mindru, G. Marinescu, J. Hanss, A. Reller, *J. Therm. Anal.* **92** (2008) 307.
- [33] O. Carp, L. Patron, A. Ianculescu, J. Pasuk, and R. Olar, *J. Alloy Compd.* **351** (2003) 314.

- [34] O. Carp, L. Patron, A. Ianculescu, D. Crisan, N. Dragan, R. Olar, *J. Therm. Anal.* **72** (2003) 253.
- [35] T.V. Albu, S. Plostinaru, L. Patron, E. Segal, *J. Therm. Anal.* **50** (1997) 425.
- [36] O. Carp, L. Patron, E Segal, *Rev. Roum. Chim.* **51** (2006) 5.
- [37] M.Y. Masoomi, A. Morsali, *Coord. Chem. Rev.* **256** (2012) 2921.
- [38] C.H. Yan, Z.G. Xu, F.X. Cheng, Z.M. Wang, L.D. Sun, C.S. Liao, J.T. Jia, *Solid State Commun.* **111** (1999) 287.
- [39] O. Carp, L. Patron, A. Reller, *Mater. Chem. Phys.* **101** (2007) 142.
- [40] M. Brezeanu, E. Tatu, S. Bocai, O. Brezeanu, E Segal, L. Patron, *Thermochim. Acta* **78** (1984) 351.
- [41] L. Patron, V. Pocol, O. Carp, E. Modrojan, M. Brezeanu, *Mater. Res. Bull.* **36** (2001) 1269.
- [42] I. Mindru, L. Patron, O. Carp, G. Marinescu, M. Brezeanu, E. Segal, *Rev. Roum. Chim.* **45** (2000) 601.
- [43] S. Chandrasekhar, S.W. Charles, K. O'Grady, S. Morup, J. Wonterghem, *J. Adv. Ceram.* **2** (1987) 651.
- [44] N.K. Singh, S.K. Tiwari, K.N. Singh, *Int. J. Hydrogen Energ.* **23** (1998) 775.
- [45] O. Carp, L. Patron, A. Ianculescu, J. Pasuk, R. Olar, *J. Alloy Compd.* **351** (2003) 314.
- [46] V. Pocol, L. Patron, O. Carp, M. Brezeanu, E. Segal, D. Crisan, *J. Therm. Anal.* **55** (1999) 143.
- [47] C. Marcilly, P. Courty, B. Delmon, *J. Am. Ceram. Soc.* **53** (1970) 56.
- [48] N.N. Mallikarjuna, A. Lagashetty, A. Venkataraman, *J. Therm. Anal.* **74** (2003) 819.
- [49] B.N. Sivasankar, S. Govindarajan, *Mater. Res. Bull.* **31** (1996) 47.
- [50] Y. Guo, R. Weiss, R. Boese, M. Epple, *Thermochim. Acta* **446** (2006) 101.
- [51] S. Tripathi, S.K. Sachan, G. Anantharaman, *Polyhedron* **119** (2016) 55.
- [52] J.W. Steed, D.R. Turner, K.J. Wallace, Core concepts in supramolecular chemistry and nanochemistry. Chichester, England: John Wiley 2007.
- [53] R.C. Mehrotra, R. Bohra, „Metal Carboxylates”, Academic press, London, 1983.
- [54] W.H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* **62** (1940) 1011.

- [55] R.P. Sharma, S. Kumar, P. Venugopalan, V. Ferretti, A. Tarushi, G. Psomas, M. Witwicki, *RSC Adv.* **6** (2016) 88546.
- [56] W.D. Horrocks, J.N. Ishley, R.R. Whittle, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 3265.
- [57] J.N. Van Niekerk, F.R.L. Schoening, J.H. Talbot, *Acta Crystallogr.* **6** (1953) 720.
- [58] a) R.J. Doedens, *Prog Inorg Chem.* **21** (1976) 209; b) J. Catterick, P. Thornton, *Adv. Inorg Chem. Radiochem.* **2G** (1977) 291.
- [59] R. Kiriya, H. Ibamoto, K. Matsuo, *Acta Crystallogr.* **7** (1954) 482.
- [60] R.D. Mounts, T. Ogura, Q. Fernando, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 802.
- [61] M.B. Cingi, A.M.M. Lanfredi, A. Tiripicchio, M.T. Camellini, *Acta Crystallogr. B* **35** (1979) 312.
- [62] D.A. Langs, C.R. Hare, *Chem. Commun.(London)* (1967) 890.
- [63] S.G. Baca, *Int. Res. J. Pure Appl. Chem.* **2** (2012) 1.
- [64] R. Zibaseresht, R.M. Hartshorn, *Aust. J. Chem.* **58** (2005) 345.
- [65] J. Kim, B. Chen, T.M. Reineke, H. Li, M. Eddaoudi, D.B. Moler, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 8239.
- [66] A.M. Donia, *Thermochim. Acta* **320** (1998) 187.
- [67] J. Rogan, D. Poleti, *Thermochim. Acta* **413** (2004) 227.
- [68] F. Yang, Y. Hou, W. Wu, Q. Wang, M. Niu, S. Ren, *Fuel Process. Technol.* **160** (2017) 207.
- [69] a) Y.P. Zhao, Y. Li, C.Y. Cui, Y. Xiao, R. Li, S.H. Wang, F.K. Zheng, G.C. Guo, *Inorg. Chem.* **55** (2016) 7335; b) T.A. Fernandes, V. André, A.M. Kirillov, M.V. Kirillov, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **426** (2017) 357; c) S. Hazra, A.P.C. Ribeiro, M.F. Guedes da Silva, C.A.N. de Castro, A.J.L. Pombeiro, *Dalton Trans.* **45** (2016) 13957; d) C.M. Yue, D.Z. Gao, X.G. Wang, *Russ. J. Coord. Chem.* **42** (2016) 96; e) D. Sun, R. Cao, Y. Liang, Q. Shi, M. Hong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 1847.
- [70] a) R. Köferstein, C. Robl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **640** (2014) 310; b) R. Cao, D. Sun, U. Liang, M. Hong, K. Tatsumi, Q. Shi, *Inorg. Chem.* **41** (2002) 2087; c) L. J. Zhang, J.Q. Xu, Z. Shi, X.L. Zhao, T.G. Wang, *J. Solid State Chem.* **32** (2003) 32; d) J. Rogan, D. Poleti, Lj. Karanović, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **632** (2006) 133.

- [71] a) C.R. Groom, F.H. Allen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** (2014) 662; b) C.R. Groom, I.J. Bruno, M.P. Lightfoot, S.C. Ward, *Acta Crystallogr. B* **72** (2016) 171.
- [72] D. Poleti, B. Prelesnik, R. Herak, Đ. Stojaković, *Acta Crystallogr. C* **44** (1988) 242.
- [73] S. Bourrelly, P.L. Llewellyn, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, G.J. Ferey, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 13519.
- [74] V.H. Nguyen, N.P.T. Nguyen, T.T.N. Nguyen, T.T.T. Le, V.N. Le, Q.C. Nguyen, T.Q. Ton, T.H. Nguyen, T.P.T. Nguyen, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* **2** (2011) 025008.
- [75] Y. Yan, S. Yang, A.J. Blake, M. Schroder, *Acc. Chem. Res.* **47** (2014) 296.
- [76] J. Zdravković, D. Poleti, J. Rogan, D.M. Minić, *Polyhedron* **80** (2014) 256.
- [77] J.D. Zdravković, D.D. Poleti, J.R. Rogan, V.A. Blagojević, K. Mészáros Szécsényi, D.M. Minić, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **126** (2017) 323.
- [78] V.A. Blagojević, V. Lukić, N.N. Begović, A.M. Maričić, D.M. Minić, *Int. J. Hydrogen Energ.* **41** (2016) 22171.
- [79] L. Radovanović, J. Rogan, D. Poleti, M. Milutinović, M.V. Rodić, *Polyhedron* **112** (2016) 18.
- [80] B. Prelesnik, D. Poleti, Đ. Stojaković, R. Herak, *Zeit. Kristallogr.* **194** (1991) 41.
- [81] D. Poleti, Lj. Karanović, B. Prelesnik, *Acta Crystallogr. C* **49** (1993) 1249.
- [82] F.R. Allen, *Acta Crystallogr. B* **58** (2002) 380.
- [83] M. Biagini-Cingi, A.M. Manotti-Lanfredi, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *Acta Crystallogr. B* **34** (1978) 774.
- [84] M. Biagini-Cingi, A.M. Manotti-Lanfredi, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *Acta Crystallogr. B* **34** (1978) 406.
- [85] M. Biagini-Cingi, A.M. Manotti-Lanfredi, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *Acta Crystallogr. B* **34** (1978) 412.
- [86] M.B. Cingi, A.M.M. Lanfiredi, A. Tiripicchio, M.T. Camellini, *Acta Crystallogr. B* **33** (1977) 659.
- [87] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **32** (1976) 751.
- [88] J. Rogan, D. Poleti, Lj. Karanović, Z. Jagličić, *J. Mol. Struct.* **985** (2011) 371.
- [89] J. Rogan, D. Poleti, Lj. Karanović, *Acta Crystallogr. C* **67** (2011) m230.

- [90] L. Radovanović, J. Rogan, D. Poleti, M.V. Rodić, N. Begović, *Inorg. Chim. Acta* **445** (2016) 46.
- [91] D.L. Ward, D.C. Luehrs, *Acta Cryst. C* **39** (1983) 1370.
- [92] H. Lin, H. Hu, X. Wang, B. Mu, J. Li, *J. Coord. Chem.* **63** (2010) 1295.
- [93] P. Kanchanalai, R.P. Lively, M.J. Realff, Y. Kawajiri, *Ind. Eng. Chem. Res.* **52** (2013) 11132.
- [94] S.S. Kaye, J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 6506.
- [95] a) K. Sumida, D.L. Rogow, J.A. Mason, T.M. McDonald, E.D. Bloch, Z.R. Herm, T.H. Bae, J.R. Long, *Chem. Rev.* **112** (2012) 724; b) J.R. Li, Y. Ma, M.C. McCarthy, J. Sculley, J. Yu, H.K. Jeong, P.B. Balbuena, H.C. Zhou, *Coord. Chem. Rev.* **255** (2011) 1791; c) M.P. Suh, H.J. Park, T.K. Prasad, D.W. Lim, *Chem. Rev.* **112** (2012) 782.
- [96] N.A. Khan, J.W. Jun, J.H. Jeong, S.H. Jhung, *Chem. Commun.* **47** (2011) 1306.
- [97] a) B.V. de Voorde, B. Bueken, J. Denayer, D. De Vos, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 5766; b) Q. Yang, D. Liu, C. Zhong, J.R. Li, *Chem. Rev.* **113** (2013) 8261.
- [98] T. Uemura, N. Yanai, S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.* **38** (2009) 1228.
- [99] M. Kurmoo, *Chem. Soc. Rev.* **38** (2009) 1353.
- [100] Z. Hu, B.J. Deibert, J. Li, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 5815.
- [101] A. Dhakshinamoorthy, H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 5262.
- [102] S. Kitagawa, R. Matsuda, *Coord. Chem. Rev.* **251** (2007) 2490.
- [103] P.M. Schoenecker, C.G. Carson, H. Jasuja, C.J.J. Flemming, K.S. Walton, *Ind. Eng. Chem. Res.* **51** (2012) 6513.
- [104] S.K. Henninger, F. Jeremias, H. Kummer, C. Janiak, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012** (2012) 2625.
- [105] N.C. Burtch, H. Jasuja, K.S. Walton, *Chem. Rev.* **114** (2014) 10575.
- [106] a) Y. Cheng, A. Kondo, H. Noguchi, H. Kajiro, K. Urita, T. Ohba, K. Kaneko, H. Kanoh, *Langmuir* **25** (2009) 4510; b) X.Y. Wang, M. Scanacella, S.C. Sevov, *Chem. Mater.* **19** (2007) 4506; c) S.K. Chawla, M. Arora, K. Nattinen, K. Rissanen, J.V. Yakhmi, *Mendeleev Commun.* **16** (2006) 20; d) B. Rather, M. Zaworotko, *J. Chem. Commun.* **9** (2003) 830; e) D. Poleti, B. Prelesnik, Đ. Stojaković, R. Herak, *J. Serb. Chem. Soc.* **50** (1985) 389; f) G. Beobide, O. Castillo, A. Luque, U. Garcia-Couceiro, J.P. Garcia-Teran, P.

- Roman, *Inorg. Chim. Acta* **359** (2006) 2583; g) C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogues, G. Marsolier, D. Louer, G. Ferey, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 13519; h) K. Takaoka, M. Kawano, M. Tominaga, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (2005) 2151; i) T.K. Maji, R. Matsuda, S. Kitagawa, *Nat. Mater.* **6** (2007) 142.
- [107] J. Canivet, A. Fateeva, Y. Guo, B. Coasne, D. Farrusseng, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 5594.
- [108] J. Liu, P.K. Thallapally, B.P. McGrail, D.R. Brown, J. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 2308.
- [109] a) L. Pan, N. Ching, X. Huang, J. Li, *Chem. Eur. J.* **7** (2001) 4431; b) M. Li, L. Yuan, H. Li, J. Sun, *Inorg. Chem. Commun.* **10** (2007) 1281; c) W.H. Zhu, Z.M. Wang, S. Gao, *Inorg. Chem.* **46** (2007) 1337; d) R. Saha, S. Biswas, I.M. Steele, K. Dey, A.D. Jana, S. Kumar, *Inorg. Chim. Acta* **399** (2013) 200.
- [110] T. Washizaki, R. Ishikawa, K. Yoneda, S. Kitagawa, S. Kaizaki, A. Fuyuhiko, S. Kawata, *RSC Advances* **2** (2012) 12169.
- [111] S. Mohapatra, H. Sato, R. Matsuda, S. Kitagawa, T.K. Maji, *CrystEngCommun.* **14** (2012) 4153.
- [112] R.C. Ropp, „Solid State Chemistry”, Elsevier, Amsterdam, 2003.
- [113] D. Braga, F. Grepioni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 4002.
- [114] N. Koga, Y. Yamane, *J. Therm. Anal.* **93** (2008) 963.
- [115] N. B. Hannay, „Treatise in Solid State Chemistry – Reactivity of Solids”, Vol. 5, Plenum Press, New York, 1976.
- [116] P.G. Fox, J. Soria-Ruiz, *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **314** (1970) 429.
- [117] a) V.V. Boldyrev, *Thermochim. Acta* **443** (2006) 1; b) T.T. Zhou, F.L. Huang, *J. Phys. Chem. B* **115** (2011) 278.
- [118] a) C. James, J. Samuel, *Radiat. Eff. Defects Solids* **163** (2008) 85; b) A.M. Dessouki, G.A.E. Shobaky, K.A.E. Barawi, *Thermochim. Acta* **99** (1986) 181; c) S.M.K. Nair, C. James, *Thermochim. Acta* **96** (1985) 27; d) T. Jayashri, G. Krishnan, *J. Radioanal. Nucl. Ch.* **277** (2008) 693.
- [119] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N.Sbirrazzuoli, *Thermochim. Acta* **520** (2011) 1.

- [120] S. Vyazovkin, „Isoconversional kinetics of thermally stimulated processes”, Berlin/Heidelberg: Springer; 2015.
- [121] B.L. Kirsch, E.K. Richman, A.E. Riley, S.H. Tolbert, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 12698.
- [122] M. Bertmer; R.C. Nieuwendaal, A.B. Barnes, S.E. Hayes, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 6270.
- [123] A. Khawam, D.R. Flanagan, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 17315.
- [124] S. Vyazovkin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** (2016) 18643.
- [125] A.K. Galwey, M.E. Brown, „Thermal decomposition of ionic solids: Chemical properties and reactivities of ionic crystalline phases”, Elsevier, Amsterdam, 1999, str. 139-171.
- [126] a) S. Vyazovkin, *J. Comput. Chem.* **18** (1997) 393; b) J.H. Flynn, *Thermochim. Acta* **300** (1997) 83.
- [127] V. Georgieva, D. Zvezdova, L. Vlaev, *J. Therm. Anal. Calorim.* **111** (2013) 763.
- [128] G. Lewis, *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* **40** (1905) 719.
- [129] J.Y. MacDonald, C.N. Hinshellwood, *J. Chem. Soc.* **128** (1925) 2764.
- [130] S. Vyazovkin, *Int. Rev. Phys. Chem.* **19** (2000) 45.
- [131] D. Dollimore, S. Lerdkanchanaporn, K.S. Alexander, *Thermochim. Acta* **290** (1996) 73.
- [132] S. Vyazovkin, *Thermochim. Acta* **355** (2000) 155.
- [133] S. Vyazovkin, C.A. White, *Chem. Mater.* **11** (1999) 3386.
- [134] H.E. Kissinger, *Anal. Chem.* **29** (1957) 1702.
- [135] T. Ozawa, *J. Therm. Anal.* **2** (1970) 301.
- [136] S. Vyazovkin, S.K. Chrissafis, M.L. Di Lorenzo, N. Koga, M. Pijolat, B. Roduit, N. Sbirrazzuoli, J.J. Suñol, *Thermochim. Acta* **590** (2014) 1.
- [137] S.V. Vyazovkin, A.I. Lesnikovich, *Thermochim. Acta* **165** (1990) 273.
- [138] S.V. Vyazovkin, V.I. Goryachko, A.I. Lesnikovich, *Thermochim. Acta* **197** (1992) 41.
- [139] S. Vyazovkin, *Thermochim. Acta* **236** (1994) 1.
- [140] S. Vyazovkin, W. Linert, *Int. J. Chem. Kinet.* **27** (1995) 73.

- [141] S. Vyazovkin, *Thermochim. Acta* **223** (1993) 201.
- [142] M.J. Starink, *Thermochim. Acta* **404** (2003) 167.
- [143] H.L. Friedman, *J. Polym. Sci. C* **6** (1964) 183.
- [144] A. Ortega, *Thermochim. Acta* **474** (2008) 81.
- [145] T. Akahira, T. Sunose, *J. Sci. Educ. Technol.* **16** (1971) 22.
- [146] J.H. Flynn, L.A. Wall, *Polym Lett.* **4** (1966) 323.
- [147] S. Vyazovkin, C.A. Wight, *Thermochim. Acta* **53** (1999) 340.
- [148] D. Zhou, E.A. Schmitt, G.G.Z. Zhang, D. Law, S. Vyazovkin, C.A. Wight, D.J.W. Grant, *J. Pharm. Sci.* **92** (2003) 1367.
- [149] A.W. Coats, J.P. Redfern, *Nature* **201** (1964) 68.
- [150] H.H. Horowitz, G. Metzger, *Anal. Chem.* **35** (1963) 1464.
- [151] J.R. McCallum, J. Tanner, *Eur. Polym. J.* **6** (1970) 1033.
- [152] J. Malek, *Thermochim. Acta* **355** (2000) 239.
- [153] J. Malek, *Thermochim. Acta* **200** (1992) 257.
- [154] J.M. Criado, J. Malek, A. Ortega, *Thermochim. Acta* **147** (1989) 377.
- [155] J. Šesták, G. Berggren, *Thermochim. Acta* **3** (1971) 1.
- [156] J. Málek, J.M. Criado, J. Šesták, J. Militky, *Thermochim. Acta* **153** (1989) 429.
- [157] F. Gotor, M.J. Criado, J. Málek, N. Koga, *J. Phys. Chem. A* **104** (2000) 10777.
- [158] A.L. Pérez-Maqueda, M.J. Criado, J.F. Gotor, J. Málek, *J. Phys. Chem. A* **106** (2002) 2862.
- [159] C.H. Bamford, C.F.H. Tipper, u: M.E. Brown, D. Dollimore, A.K. Galwey (Eds.), „Comprehensive Chemical Kinetics”, Vol. 22, Elsevier, Amsterdam, 1980.
- [160] S.N. Zhao, X.Z. Song, S.Y. Song, H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **337** (2017) 80.
- [161] O. Carp, *Rev. Roum. Chim.* **51** (2006) 479.
- [162] V.A. Logvinenko, L.I. Myachina, G.V. Gavrilova, *J. Therm. Anal. Calorim.* **29** (1984) 1095.
- [163] S. Materazzi, „Coordination Compounds and inorganics” u: M. Brown, P. Gallagher (Eds), 1st ed. „Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry”, Vol. 5, Elsevier, Amsterdam, 2008, str. 439-502.
- [164] M. Serra, A. Escuer, M. Monfort, J. Ribas, *Thermochim. Acta* **92** (1985) 493.

- [165] H. Langfelderova, *J. Therm. Anal. Calorim.* **41** (1994) 955.
- [166] A.K. Galwey, *Thermochim. Acta* **355** (2000) 181.
- [167] K. Nagase, N. Tanaka, *Bull. Soc. Chem. Jpn.* **46** (1973) 2435.
- [168] G. Beech, *J. Chem. Soc. A* **0** (1969) 1903.
- [169] A.N. Nelwamondo, D.J. Eve, M.E. Brown, *Thermochim. Acta* **318** (1998) 177.
- [170] R.A.F. Sherriff, A.K. Galwey, *J. Chem. Soc. A* **1** (1967) 705.
- [171] E. Jbna, V. Jesenik, T. Sramko, J. Gazo, *J. Therm. Anal.* **5** (1973) 57.
- [172] M. Wesolowski, *Thermochim. Acta* **31**(1979) 133.
- [173] P.S. Bassi, P.C. Kalsi, C.M. Khajuria, *J. Therm. Anal.* **18** (1980) 77.
- [174] M.A. Mohamed, A.K. Galwey, *Thermochim. Acta* **217** (1993) 263.
- [175] R. Gomaji Chaudharya, P. Alib, N.V. Gandharec, J.A. Tannaa, H.D. Juneja, *Arab. J. Chem.* doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.03.008.
- [176] M. Ferbinteanu, F. Cimpoesu, M.D. Stanescu, M. Andruh, M. Badescu, E. Segal, *Thermochim. Acta* **221** (1993) 231.
- [177] D. Fatih, M. Bedrettin, K. Ismet, *Chin. J. Chem.* **28** (2010) 1114.
- [178] Y. Zhao-He, L. Xiao-Yan, W. Ya-Juan, *J. Therm. Anal.* **48** (1997) 917.
- [179] H.D. Wang, Y. Chenc, Y.T. Li, X.C. Zeng, *Thermochim. Acta* **142** (2004) 97.
- [180] H.Q. Li, X. Zhao, X.C. Hu, G.L. Zhao, *J. Coord. Chem.* **61** (2008) 3493.
- [181] J.J. Zhang, R.F. Wang, J.B. Li, H.M. Liu, *J. Therm. Anal. Calorim.* **65** (2001) 241.
- [182] R.R. Zaky, T.A. Yousef, *J. Mol. Struct.* **1002** (2011) 76.
- [183] T.A. Yousef, O.A. El-Gammal, S.E. Ghazy, G.M.A. El-Reash, *J. Mol. Struct.* **1004** (2011) 271.
- [184] S. Chandra, M. Tyagi, M. Refat, *J. Serb. Chem. Soc.* **74** (2009) 907.
- [185] O.A. El-Gammal, G.A. El-Reash, S.F. Ahmed, *J. Mol. Struct.* **1007** (2012) 1.
- [186] R.R. Amin, Y.B. Yamany, M. Abo-Aly, A.M. Hassan, *Nat. Sci.* **3** (2011) 783.
- [187] N. Doca, G. Vlase, T. Vlase, G. Ilia, *J. Therm. Anal. Calorim.* **94** (2008) 441.
- [188] L. Wang, J. Guo, T. Zhang, J. Zhang, L. Yang, X. Qiao, R. Wu, W. Yu, *Chin. J. Chem.* **25** (2007) 623.
- [189] Y. Cui, T. Zhang, J. Zhang, L. Yang, J. Zhang, X. Hu, *Struct. Chem.* **19** (2008) 269.

- [190] Y. Cui, J. Zhang, T. Zhang, L. Yang, Y. Zhang, Y. Shu, *Chin. J. Chem.* **26** (2008) 2029.
- [191] J. Zhang, L. Wei, Y. Cui, T. Zhang, Z. Zhou, L. Yang, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **637** (2011) 1527.
- [192] J.J. Liu, Z.L. Liu, J. Cheng, *J. Solid State Chem.* **197** (2013) 198.
- [193] a) K. Muraleedharan, S. Kripa, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **107** (2014) 298; b) K. Muraleedharan, S. Kripa, *J. Therm. Anal. Calorim.* **115** (2014) 1969.
- [194] S. Vecchioa, S. Materazzi, L.W. Wo, S. De Angelis Curtis, *Thermochim. Acta* **568** (2013) 31.
- [195] J. L, Z. Feng-Xing, R. Yan-Wei, H. Yong-Qian, N. Ye-Fei, *Thermochim. Acta* **406** (2003) 77.
- [196] S.K. Padhi, *Thermochim. Acta* **448** (2006) 1.
- [197] a) A. Kropidłowska, A. Rotaru, M. Strankowski, B. Becker, E. Segal, *J. Therm. Anal. Calorim.* **91** (2008) 903; b) S. Vecchio, R.D. Rocco, *J. Therm. Anal. Calorim.* **97** (2009) 805; c) T.T. Su, H. Jiang, H. Gong, *Thermochim. Acta* **435** (2005) 1; d) S.D.A. Curtis, M. Kubiak, K. Kurdziel, S. Materazzi, S. Vecchio, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **87** (2010) 175.
- [198] K.S. Rejitha, S. Mathew, *J. Therm. Anal. Calorim.* **93** (2008) 213.
- [199] O. Sahin, E. Tas, H. Dolas, *J. Therm. Anal. Calorim.* **89** (2007) 123.
- [200] X. Li, Y. Wu, D. Gu, F. Gan, *Thermochim. Acta* **493** (2009) 85.
- [201] K.S. Rejitha, S. Mathew, *J. Therm. Anal. Calorim.* **106** (2011) 267.
- [202] a) M.T. Šumar-Ristović, D.M. Minić, D. Poleti, Z. Miodragović, Đ. Miodragović, K.K. Anđelković, *J. Therm. Anal. Calorim.* **102** (2010) 83; b) M.T. Šumar-Ristović, K.K. Anđelković, D.M. Minić, D. Poleti, *Thermochim. Acta* **525** (2011) 25; c) D.M. Minić, M.T. Šumar-Ristović, Đ.U. Miodragović, K.K. Anđelković, D. Poleti, *J. Therm. Anal. Calorim.* **107** (2012) 1167.
- [203] F.M. Emen, N. Kulcu, *J. Therm. Anal. Calorim.* **109** (2012) 1321.
- [204] A. Perejón, P.E.S. Jimenez, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, *J. Phys. Chem. B* **115** (2011) 1780.
- [205] M. Šumar-Ristović, D.M. Minić, V.A. Blagojević, K. Anđelković, *Sci Sinter.* **46** (2014) 37.

- [206] L. Findoráková, R. Svoboda, *Thermochim. Acta* **543** (2012) 113.
- [207] G.D. Soraru, L. Pederiva, M. Latournerie, R. Raj, *J. Am. Ceram. Soc.* **85** (2002) 2181.
- [208] M.M. Vasić, V.A. Blagojević, N.N. Begovića, T. Žák, V.B. Pavlović, D.M. Minić, *Thermochim. Acta* **614** (2015) 129.
- [209] M.T. Taghizadeh, N. Yeganeh, M. Rezaei, *J. Therm. Anal. Calorim.* **118** (2014) 1733.
- [210] N. Koga, Y. Goshi, S. Yamada, L.A. Pérez-Maqueda, *J. Therm. Anal. Calorim.* **111** (2013) 1463.
- [211] S. Kullyakool, K. Siriwong, P. Noisong, C. Danvirutai, *J. Therm. Anal. Calorim.* **127** (2017) 1963.
- [212] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M.C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **27** (1994) 435.
- [213] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **64** (2008) 112.
- [214] L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **45** (2012) 849.
- [215] W. Kraus, G. Nolze, PowderCell for Windows, V2.4, Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Germany, 2000.
- [216] H.P. Klug, L.E. Alexander, „X-ray diffraction procedures”, 2nd ed., Wiley, New York, 1974, str. 687.
- [217] M. Wojdyr, *J. Appl. Cryst.* **43** (2010) 1126.
- [218] V. Blagojević, <https://sourceforge.net/projects/thermv/>
- [219] M.G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **31** (1935) 875.
- [220] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **3** (1935) 107.
- [221] a) J.D. Gale, *Philos. Mag. B* **73** (1996) 3; b) J.D. Gale, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 5423.
- [222] A. Gupta, S. Chempath, M.J. Sanborn, L.A. Clark, R.Q. Snurr, *Mol. Simulat.* **29** (2003) 29.
- [223] A.K. Rappe, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard III, W.M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 10024.
- [224] F.M. Richards, *Annu. Rev. Biophys. Bioeng.* **6** (1977) 151.

- [225] M.J. Frisch, G.W. Trucks, J.A. Pople, Gaussian 09, revision B.2, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2009.
- [226] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2** (2012) 73.
- [227] S. Sinnecker, A. Rajendran, A. Klamt, M. Diedenhofen, F. Neese, *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 2235.
- [228] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **38** (1988) 3098.
- [229] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 785.
- [230] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 8822.
- [231] a) J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865; b) J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 1396.
- [232] N.N. Begović, V.A. Blagojević, S.B. Ostojić, A.M. Radulović, D. Poleti, D.M. Minić, *Mat. Chem. Phys.* **149-150** (2015) 105.
- [233] L. Tian, N. Ren, J.J. Zhang, S.J. Sun, H.M. Ye, J.H. Bai, R.F. Wang, *J. Chem. Eng. Data* **54** (2009) 69.
- [234] A. Sadeek, S.M.A. El-Hamid, W.H. El-Shwiniy, *Res. Chem. Intermed.* **42** (2016) 3183.
- [235] D. Poleti, D.R. Stojaković, *Thermochim. Acta* **205** (1992) 225.
- [236] A.K. Galeway, M.A. Mohamed, *Thermochim. Acta* **239** (1994) 221.
- [237] E.M. Abd Alla, M.I. Abdel-Hamid, *J. Therm. Anal. Calorim.* **62** (2000) 769.
- [238] K.M. Yusuff, A.R. Karthikeyan, *Thermochim. Acta* **207** (1992) 193.
- [239] S. Matterucci, Y. Yampolskii, B.D. Freeman, I. Pinnau, u: Y. Yampolskii, B.D. Freeman, I. Pinnau (Eds.), „Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation”, John Wiley & Sons Ltd, Chichester 2006, str.1-48.
- [240] N.B. McKeown, *J. Mater. Chem.* **20** (2010) 10588.
- [241] M. Olszak-Humienik, J. Mozejko, *Thermochim. Acta* **405** (2003) 171.
- [242] G. J. Kharadi, *J. Therm. Anal. Calorim.* **107** (2012) 651.
- [243] J.P. Sanders, J.P. Gallagher, *Thernochim. Acta* **388** (2002) 115.
- [244] N.Z. Lyakhov, M. Maciejewski, A. Reller, *J. Solid State Chem.* **58** (1985) 398.
- [245] D. Czakis-Sufikowska, J. Radwwiska-Doczekalska, *J. Thermal Anal.* **43** (1995) 33.
- [246] C.C. Wang, C.H. Yang, G.H. Lee, H.L. Tsai, *Eur. J. Inorg. Chem.* **7** (2005) 1334.

- [247] a) M. Lalia-Kantouri, K. Parinos, M. Gdaniec, K. Chrissafis, W. Ferenc, C.D. Papadopoulos, A. Czapik, J. Sarzynski, *J. Therm. Anal. Calorim.* **116** (2014) 249; b) L. Radovanović, J. Rogan, D. Poleti, M. V. Rodić, Z. Jagličić, *J. Serb. Chem. Soc.* **82** (2017) 1247.
- [248] W. Brzyska, D. Wanczowska-Fonfara, *J. Therm. Anal.* **35** (1989) 727.
- [249] V. Logvinenko, L. Yudanov, N. Yudanov, G. Chekhova, *J. Therm. Anal. Calorim.* **74** (2003) 395.
- [250] a) L. Zhang, Y.Y. Qin, Z.J. Li, Q.P. Lin, J.K. Cheng, J. Zhang, Y.G. Yao, *Inorg. Chem.* **47** (2008) 8286; b) Y. Guo, R. Weiss, R. Boese, M. Epple, *Thermochim. Acta* **446** (2006) 101.
- [251] Y. Jing, W. Jiming, *China Pet. Process. Pe.* **19** (2017) 1.
- [252] S.K. Owusu-Ware, B.Z. Chowdhry, S.A. Leharne, M.D. Antonijević, *Thermochim. Acta* **565** (2013) 27.
- [253] F. Ouanji, M. Khachani, S. Aarsalane, M. Kacimi, M. Halim, A. El Hamidi, *Monatsh. Chem.* **147** (2016) 1693.
- [254] V. Zelenak, Z. Vargova, K. Gyoryova, E. Veernikova, V. Balek, *J. Therm. Anal. Calorim.* **82** (2005) 747.
- [255] M.A.V. Ribeiro da Silva, M.L.C.C.H. Ferrão, *Pure Appl. Chem.* **60** (1988) 1225.
- [256] J. Zdravković, D. Poleti, J. Rogan, N.N. Begović, V.A. Blagojević, M. Vasić, D.M. Minić, *J. Therm. Anal. Calorim.* **123** (2016) 1715.

BIOGRAFIJA

Jelena Zdravković (devojačko Tanasijević) rođena je 25. 8. 1985. godine u Smederevu. Gimnaziju, prirodno-matematičkog smera završila je 2004. godine u Beogradu, nakon čega je upisala Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu. Diplomirala je 2010. godine na odseku Organska hemijska tehnologija i polimerno inženjerstvo, sa prosečnom ocenom 8,32.

Doktorske studije upisala je školske 2010/11. na Tehnološko-metalurškom fakultetu, na smeru Hemijsko inženjerstvo, a naredne godine prešla na smer Inženjerstvo materijala, pod mentorstvom dr Dejana Poletija, redovnog profesora na Katedri za opštu i neorgansku hemiju. Od januara 2011. godine zaposlena je u Inovacionom centru Tehnološko-metalurškog fakulteta kao istraživač-pripravnik. Angažovana je na projektu III45007 „0-3D nanostrukture za primenu u elektronici i obnovljivim izvorima energije: sinteza, karakterizacija, procesiranje“, pod pokroviteljstvom Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije. Jelena Zdravković je bila i učesnik bilateralnog projekta između Republike Srbije i Republike Hrvatske, pod nazivom „Sinteza i fotokatalitička svojstva nanostrukturnih materijala na bazi TiO₂“. U novembru 2016. godine reizabrana je u zvanje istraživač-saradnik. Od 28. 12. 2017. odlukom Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, za mentora doktorske disertacije, imenovana je dr Jelena Rogan, vanredni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

U okviru istraživačkih aktivnosti na projektu kandidat se bavi termičkom analizom koordinacionih jedinjenja elemenata d-bloka sa aromatičnim N,N- i O,O-donorskim ligandima.

Od školske 2015/2016. godine je angažovana u nastavi, za izvođenje eksperimentalnih vežbi iz predmeta Opšta hemija I i Opšta hemija II na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu.

Autor je devet naučnih radova objavljenih u međunarodnim časopisima, od kojih su pet u kategoriji M21, dva u kategoriji M22 i dva rada u kategoriji M23, kao i četiri tehnička rešenja i značajnog broja radova saopštenih na međunarodnim i domaćim konferencijama.

Od toga, tri rada objavljena u vodećim međunarodnim časopisima odnose se na problematiku izloženu u doktorskoj disertaciji.

Jelena Zdravković je član Srpskog hemijskog društva, Srpskog kristalografskog društva kao i Društva za keramičke materijale Srbije. Govori i piše engleski i francuski jezik.

Radovi objavljeni u međunarodnim časopisima koji se odnose na problematiku izloženu u doktorskoj disertaciji:

1. **J. D. Zdravković**, D. D. Poleti, J. R. Rogan, V. A. Blagojević, K. Mészáros Szécsényi, D. M. Minić, The influence of alkaline cations on the mechanism and kinetics of dehydration of polymeric phthalatocuprate(II) dihydrates, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 126 (2017) 323-331 (IF 3,471 ISSN 0165-2370).
2. **J. Zdravković**, D. Poleti, J. Rogan, N. N. Begović, V. A. Blagojević, M. Vasić, D. M. Minić, Thermal degradation and step-by-step kinetic analysis of binuclear hexaaqua-bis(ethylenediamine)-(μ_2 -pyromellitato)dinickel(II) tetrahydrate, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 123 (2016) 1715-1726 (IF 2,042; ISSN 1388-6150).
3. **J. Zdravković**, D. Poleti, J. Rogan, D. M. Minić, Bis(2,2'-bipyridine)-bis(μ_3 -phthalato)-dicopper(II) tetrahydrate as molecular sieve with zero-dimensional structure, *Polyhedron*, 80 (2014) 256-264 (IF 2,011; ISSN 0277-5387).

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Јелена Здравковић

број индекса 4046/2010

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

„Механизам и кинетика термички активираних разградње комплекса прелазних метала са анјонима ароматичних поликарбоксилних киселина ”

-
-
- резултат сопственог истраживачког рада,
 - да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
 - да су резултати коректно наведени и
 - да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Јелена Здравковић

Број индекса: 4046/2010

Студијски програм: Инжењерство материјала

Наслов рада: „Механизам и кинетика термички активираних разградње комплекса прелазних метала са анјонима ароматичних поликарбоксилних киселина ”

Ментор: Проф. др Јелена Роган, ванредни професор Технолошко-металуршког факултета, Универзитета у Београду

Потписани/а _ Јелена Здравковић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

„Механизам и кинетика термички активираних разградње комплекса прелазних метала са анјонима ароматичних поликарбоксилних киселина ”

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, _____

1. Ауторство - Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.