

# Strukturne transformacije u kompleksima kobalta, nikla i bakra s odabranim $\alpha$ -aminokiselinama i njihovim derivatima

---

**Vušak, Darko**

**Doctoral thesis / Disertacija**

**2020**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:924195>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-05**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Darko Vušak

**STRUKTURNE TRANSFORMACIJE U  
KOMPLEKSIMA KOBALTA, NIKLA I BAKRA S  
ODABRANIM  $\alpha$ -AMINOKISELINAMA I NJIHOVIM  
DERIVATIMA**

DOKTORSKI RAD

Mentorica: prof. dr. sc. Biserka Prugovečki

Zagreb, 2020.





University of Zagreb  
FACULTY OF SCIENCE

Darko Vušak

**STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN COMPLEXES  
OF COBALT, NICKEL AND COPPER WITH  
SELECTED  $\alpha$ -AMINO ACIDS AND THEIR  
DERIVATIVES**

DOCTORAL THESIS

Supervisor: Dr. Biserka Prugovečki, Professor

Zagreb, 2020.





Ova doktorska disertacija izrađena je na Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, pod mentorstvom prof. dr. sc. Biserke Prugovečki.

Doktorska disertacija izrađena je uz potporu projekata Hrvatske zaklade za znanost: „Esencijalni metalni ioni u proteinima iz *Helicobacter pylori* i modelnim spojevima – struktura i funkcija/svojstvo“ (HRZZ-IP-2014-09-4274; voditeljica: prof. dr. sc. Dubravka Matković-Čalogović) i „Fiziološki i stereokemijski važni kompleksi bakra(II) s aminokiselinama: molekularno modeliranje kombinirano s eksperimentalnim istraživanjima“ (HRZZ-IP-2014-09-3500; voditeljica: dr. sc. Jasmina Sabolović).



## Zahvale

Prije svega, htio bih se zahvaliti svojoj mentorici, prof. dr. sc. Biserki Prugovečki na vođenju kroz ovaj istraživački rad. Hvala Vam na prenesenom znanju i na podršci, posebno u početku kad eksperimenti nisu završavali pozitivnim ishodom. Bili ste moralna podrška kad je trebalo, a također, ne manje važno, dali ste mi prostora da budem kreativan u istraživačkom radu, što je ponekad dovelo do ne baš očekivanih, ali izuzetno zanimljivih rezultata. Hvala Vam na tome što ste uvijek bili dostupni kako biste pomogli u nekim istraživanjima, pisanju radova, pripremama za konferencije ili jednostavno administrativnim formalnostima. Hvala Vam i na organizaciji suradnje s drugim znanstvenicima u Hrvatskoj i inozemstvu, što je omogućilo da se ovaj rad dovede na višu razinu.

Hvala i prof. dr. sc. Dubravki Matković-Čalogović na prenesenom znanju, posebice kristalografskom, na pomoći i savjetima kod pisanja radova i analizi rezultata, na svim konstruktivnim kritikama te na ispravljenim članovima u pisanju na engleskom jeziku.

Hvala dr. sc. Marijeti Kralj i dr. sc. Lidiji Uzelac na biološkim ispitivanjima uzoraka spojeva priređenih u sklopu ove disertacije. Hvala doc. dr. sc. Željku Skoki na izvođenju eksperimenata tempereturno ovisne difrakcije rendgenskog zračenja na prahu. Hvala Maji Devčić Bogdanović na prikupljanju difrakcijskih podataka nestabilnih praškastih uzoraka. Hvala i prof. dr. sc. Urlichu Griesseru na pomoći u eksperimentima temperaturno ovisne mikroskopije pri niskim temperaturama. Hvala i zaposlenicima sinkrotrona Elettra na tehničkoj podršci tijekom izvođenja eksperimenata, posebno na popravcima kvarova.

Hvala i svim ZOAK-ovcima i ostalim kolegama s Kemijskog odsjeka na kolegijalnosti, druženjima, razgovorima, zbilja je lijepo raditi u takvom okruženju.

Hvala svim profesorima na prenesenom znanju i iskustvima, posebno na diplomskom studiju, koji je bio vrlo dobra priprema za skoro sve izazove koji su me čekali u izradi doktorskog rada.

Hvala Ivici na pomoći i savjetima, posebno u početku mog rada te na zanimljivim uvidima oko nastavnih aktivnosti. Hvala i prof. dr. sc. Željki Soldin, ne samo na konstruktivnim kritikama oko ovog rada, već i na posudbi autoklava 2015. godine. Taj autoklav je omogućio sintezu spoja **12c·2CH<sub>3</sub>OH**, što je otvorilo sasvim nova područja istraživanja.

Hvala Ireni što me udomila na dvije godine u laboratoriju i posudbi svog posuđa, koje sam, nadam se sve vratio.

Hvala dr. sc. Jasmini Sabolović i Jeleni na odličnoj suradnji i na svim poslanim plavim i ljubičastim prahovima. Svakako sam kroz rad s njima mnogo naučio o kristalizaciji, analizi kristalnih struktura, i nekim tehnikama kojima se ne bavim, a dale su zanimljive rezultate.

Hvala Vinku na pomoći u nastavi i administrativnim poslovima, i što se s tobom lako dogovoriti oko svega. Hvala i Mladenu na raznolikim filozofskim raspravama i zajedničkim praktičnim ispitivanjima fundamentalnih prirodnih zakona.

Hvala Katarini, Matei i Vedranu B. te Ivani M. na svim sljemenskim avanturama, a posebice na druženjima na vrhu i u podnožju. Hvala Katarini i na raspravama te slušanju doktorandskih problema. Hvala Vladi, Marinu i Petru na svim smislenim, i ne toliko smislenim raspravama. Hvala i Mateji na snabdijevanju energijom (hranom) i čistim kisikom (uredskim zelenilom).

Hvala Inki na marljivom radu tijekom izrade diplomskog rada i svim razgovorima o nastavnom životu i ostalim temama. Hvala ti na armadi lađica, do kraja doktorata sve su „potonule“.

Hvala i ostalim studentima, posebno Lidiji (više nije studentica), Aleksandru, Katarini i Miji na upornosti i predanom radu s „tvrdoglavim“ spojevima i na svim postavljenim pitanjima.

Hvala mojim radnim cimerima u -029 Ivani, Nikoli, Kristini i Dini na ugodnoj atmosferi, nekad radnoj, nekad terapijskoj. Hvala i na uvijek dovoljnoj količini kafeina, na poticajnim raspravama, u kojima sam ponekad i dobio odgovor na svoje nedoumice. Posebno, još jednom, hvala Kristini, koje je nerijetko dijelila iste teško riješive znanstvene probleme, a dijelili smo i labos koji nakon naših doktorata više nije isti i zbilja mu je potreban novi početak.

Hvala Luani i Tinu koji su mi dali potpuno novo viđenje znanosti, koja s vama postaje jedan od alata u kreiranju jedinstveno lijepih uradaka. Hvala i Vedranu V., odličnom suputniku na putu kemija→umjetnost.

Hvala Moniki, Sanji i Natali na slušanju svih problema i što ste mi, sa svim vašim problemima, pomogle da bolje vidim koliko je meni dobro. Čak i kad ne ide sve po planu, ipak je najvažnije imati pozitivno okruženje i prijatelje koji su uvijek tu (makar bili u Poljskoj, Švedskoj, Italiji,...). Hvala i svim ostalim prijateljima na druženjima, dok je to bilo moguće, razgovorima i podršci.

Hvala obitelji, posebno mami, tati, Vatroslavu i Vitomiru na podršci i svojoj pomoći u ovih 30 godina!

Darko

20. 11. 2020.

# Sadržaj

SAŽETAK .....	IX
ABSTRACT .....	X
§ 1. UVOD .....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED .....	3
2.1. Koordinacijski spojevi prijelaznih metala s aminokiselinama .....	3
2.2. Sinteza i kristalne strukture koordinacijskih spojeva kobalta, nikla i bakra s $\alpha$ -aminokiselinama i derivatima $\alpha$ -aminokiselina .....	5
2.2.1. Kristalne strukture koordinacijskih spojeva kobalta, nikla i bakra s $\alpha$ -aminokiselinama .....	7
2.2.2. Kristalne strukture koordinacijskih spojeva prijelaznih metala s amidima $\alpha$ -aminokiselina .....	15
2.2.3. Cis-trans izomerizacija u bis(aminokarboksilatnim) koordinacijskim spojevima prijelaznih metala .....	20
2.3. Ternarni koordinacijski spojevi kobalta, nikla i bakra s aminokiselinama i heterocikličkim bazama .....	23
2.4. Svojstva i potencijalne primjene koordinacijskih spojeva prijelaznih metala s aminokiselinama .....	32
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	34
3.1. Materijali .....	34
3.2. Sinteza i kristalizacija spojeva .....	35
3.2.1. Koordinacijski spojevi kobalta(II), nikla(II) i bakra(II) s $\alpha$ -aminokiselinama i njihovim derivatima .....	36
3.2.1.1. Priprava koordinacijskih spojeva kobalta(II), nikla(II) i bakra(II) s glicinamidom (HGlyam) .....	36
3.2.1.2. Priprava koordinacijskih spojeva kobalta(II) i nikla(II) s 2,2'-iminodiacetamidom (Idaa) .....	40
3.2.1.3. Priprava koordinacijskih spojeva nikla(II) i bakra(II) s D-allo- (D-allo-Hlle) i L-izoleucinom (L-Hlle) .....	43
3.2.1.4. Priprava koordinacijskog spoja bakra(II) s L-homoserinom (L-HHser) .....	47
3.2.2. Ternarni koordinacijski spojevi bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama .....	47
3.2.2.1. Priprava koordinacijskih spojeva bakra(II) s glicinom (HGly) i heterocikličkom bazom (2,2'-bipiridin, bipy; 1,10-fenantrolin, phen) .....	47
3.2.2.2. Priprava koordinacijskih spojeva bakra(II) s L-serinom (L-HSer) i heterocikličkom bazom (2,2'-bipiridin, bipy; 1,10-fenantrolin, phen) .....	50
3.2.2.3. Priprava koordinacijskih spojeva bakra(II) s L-homoserinom (L-HSer) i heterocikličkom bazom (2,2'-bipiridin, bipy; 1,10-fenantrolin, phen) .....	55

3.2.2.4.	Priprava koordinacijskog spoja bakra(II) s oksalatnim ionima (ox) i 2,2'-bipiridinom (bipy), $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SO}_4\text{-H-NO}_3)(\mu\text{-ox})(\text{bipy})_2]_n$ ( <b>15</b> ) .....	57
3.2.2.5.	Pokušaji sinteza koordinacijskih spojeva bakra(II) s drugim aminokiselinama i derivatima aminokiselina.....	58
<b>3.3.</b>	<b>Strukturne transformacije u čvrstom stanju .....</b>	<b>59</b>
3.3.1.	Izmjena otapala i izomerizacija $\text{cis-}[\text{Cu}(\text{D-allo-Ile})(\text{L-Ile})(\text{H}_2\text{O})]_{0,7}\text{-cis-}[\text{Cu}(\text{L-Ile})_2(\text{H}_2\text{O})]_{0,3}$ ( <b>7c</b> ) $\rightleftharpoons$ $\text{trans-}[\text{Cu}(\text{D-allo-Ile})(\text{L-Ile})]_n$ ( <b>7e</b> ).....	60
3.3.2.	Ternarni koordinacijski spojevi bakra(II) s L-serinom (L-HSer) i 2,2'-bipiridinom (bipy).....	62
3.3.3.	Ternarni koordinacijski spojevi bakra(II) s L-serinom (L-HSer) i 1,10-fenantrolinom (phen) ...	62
<b>3.4.</b>	<b>Analitičke metode.....</b>	<b>64</b>
3.4.1.	Spektroskopske metode.....	64
3.4.2.	Termičke metode.....	64
3.4.3.	Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku.....	65
3.4.4.	Difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnim kristalima.....	66
<b>§ 4.</b>	<b>REZULTATI I RASPRAVA.....</b>	<b>68</b>
<b>4.1.</b>	<b>Koordinacijski spojevi kobalta(II), nikla(II) i bakra(II) s <math>\alpha</math>-aminokiselinama i njihovim amidima.....</b>	<b>68</b>
4.1.1.	Priprava i strukturna analiza koordinacijskih spojeva kobalta(II), nikla(II) i bakra(II) s glicinamidom (HGlyam).....	68
4.1.1.1.	Sinteza i kristalizacija koordinacijskih spojeva kobalta(II), nikla(II) i bakra(II) s glicinamidom (HGlyam).....	69
4.1.1.2.	Termogravimetrijska analiza koordinacijskih spojeva kobalta(II), nikla(II) i bakra(II) s glicinamidom (HGlyam).....	71
4.1.1.3.	Kristalne strukture koordinacijskih spojeva kobalta(II), nikla(II) i bakra(II) s glicinamidom.....	71
4.1.1.4.	Temperaturno ovisan polimorfni prijelaz u koordinacijskom spoju $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HGlyam})_2]_2$ .....	80
4.1.2.	Koordinacijski spojevi kobalta(II) i nikla(II) s 2,2'-iminodiacetamidom (Idaa) .....	87
4.1.2.1.	Sinteza i kristalizacija koordinacijskih spojeva kobalta(II) i nikla(II) s 2,2'-iminodiacetamidom (Idaa) .....	87
4.1.2.2.	Kristalne strukture koordinacijskih spojeva kobalta(II) i nikla(II) s 2,2'-iminodiacetamidom (Idaa). .....	89
4.1.3.	Koordinacijski spojevi nikla(II) i bakra(II) s D-allo- i/ili L-izoleucinom (D-allo-HIle i L-HIle)..	97
4.1.3.1.	Sinteza i kristalizacija koordinacijskih spojeva kobalta(II), nikla(II) i bakra(II) s D-allo- i/ili L-izoleucinom (D-allo-HIle i L-HIle).....	97
4.1.3.2.	Termogravimetrijska analiza spoja $\text{cis-}[\text{Cu}(\text{D-allo-Ile})(\text{L-Ile})(\text{H}_2\text{O})]_{0,7}\text{-cis-}[\text{Cu}(\text{L-Ile})_2(\text{H}_2\text{O})]_{0,3}$ .....	101
4.1.3.3.	Kristalne strukture koordinacijskih spojeva nikla(II) i bakra(II) s D-allo i L-izoleucinom (D-allo-HIle i L-HIle) .....	101
4.1.3.4.	Cis-trans strukturne transformacije u čvrstom stanju $\text{cis-}[\text{Cu}(\text{D-allo-Ile})(\text{L-Ile})(\text{H}_2\text{O})]_{0,7}\text{-cis-}[\text{Cu}(\text{L-Ile})_2(\text{H}_2\text{O})]_{0,3}$ ( <b>7c</b> ) $\rightleftharpoons$ $\text{trans-}[\text{Cu}(\text{D-allo-Ile})(\text{L-Ile})]_n$ ( <b>7e</b> ).....	107

4.1.4. <i>DL</i> -hidroksiglicin i koordinacijski spoj bakra s <i>L</i> -homoserinom, $\text{trans-}[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{L-Hser})]_n$ .....	112
4.1.4.1. Sinteza i kristalizacija <i>DL</i> -hidroksiglicina ( <b><i>DL-HGlyOH</i></b> ) i $\text{trans-}[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{L-Hser})]_n$ .....	112
4.1.4.2. Kristalna struktura $\text{trans-}[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{L-Hser})]_n$ .....	113
<b>4.2. Ternarni koordinacijski spojevi bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama</b>	<b>116</b>
4.2.1. Sinteza i kristalizacija ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama.....	118
4.2.1.1. Ternarni koordinacijski spojevi bakra(II) s glicinom ( <i>HGly</i> ) i heterocikličkim bazama (2,2'-bipiridin, <i>bipy</i> ; 1,10-fenantrolin, <i>phen</i> ).....	119
4.2.1.3. Ternarni koordinacijski spojevi bakra(II) s <i>L</i> -homoserinom ( <i>L-HHser</i> ) i heterocikličkim bazama (2,2'-bipiridin, <i>bipy</i> ; 1,10-fenantrolin, <i>phen</i> ).....	126
4.2.1.4. Parametar $\eta$ u mehanokemijskim sintezama ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama.....	129
4.2.2. Komparativna strukturna karakterizacija ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama.....	130
4.2.2.1. Geometrija i struktura kompleksne vrste.....	130
4.2.2.2. Supramolekulske arhitekture i poroznost.....	134
4.2.3. Izmjena otapala u ternarnim koordinacijskim spojevima bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama.....	143
4.2.3.1. Izmjena otapala u ternarnim spojevima bakra(II) s <i>L</i> -serinom i 2,2'-bipiridinom.....	143
4.2.3.2. Izmjena otapala u ternarnim spojevima bakra(II) s <i>L</i> -serinom i 1,10-fenantrolinom.....	143
4.2.4. Oksidacija aminokiselina.....	149
4.2.4.1. Sinteza i strukturna karakterizacija spoja $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SO}_4\text{-H-NO}_3)(\mu\text{-ox})(\text{bipy})]_n$ .....	151
<b>4.3. Biološka ispitivanja.....</b>	<b>154</b>
<b>§ 5. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>155</b>
<b>§ 6. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>163</b>
<b>§ 7. DODATAK.....</b>	<b>XI</b>
<b>7.1. Tablice i slike.....</b>	<b>xi</b>
<b>7.2. Kristalne strukture organskih spojeva.....</b>	<b>lviii</b>
7.2.1. Kristalne strukture soli glicinamida.....	lviii
7.2.2. Kristalne strukture soli 2,2'-iminodiacetamida.....	lxi
7.2.3. Kristalna struktura <i>DL</i> -hidriksiglicina.....	lxiv
<b>7.3. Popis filmova.....</b>	<b>lxvii</b>
<b>§ 8. ŽIVOTOPIS.....</b>	<b>LXVIII</b>







Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Doktorska disertacija

## SAŽETAK

### STRUKTURNE TRANSFORMACIJE U KOMPLEKSIMA KOBALTA, NIKLA I BAKRA S ODABRANIM $\alpha$ -AMINOKISELINAMA I NJIHOVIM DERIVATIMA

Darko Vušak

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska

Istražene su reakcije kobaltovih(II), niklovih(II) te bakrovih(II) soli s glicinamidom (HGlyam), D-*allo*- i L-izoleucinom te L-homoserinom s ciljem priređivanja bis(didentatnih) koordinacijskih spojeva. Priređeno je i strukturno karakterizirano 17 bis(didentatnih) i jedan tris(didentatni) koordinacijski spoj te je proučena *cis-trans* izomerizacija u otopini i u čvrstom stanju. Utvrđena je značajna uloga metalnog iona u kristalizaciji određenog izomera, a također ključan čimbenik može biti anion, otapalo, atmosfera, temperatura i pH-vrijednost otopine. Dodatno je proučen temperaturno ovisan reverzibilan polimorfni prijelaz u spoju *cis*-[Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(HGlyam)<sub>2</sub>]I<sub>2</sub> čiji kristali pokazuju zanimljivo svojstvo samocijeljenja. U reakcijama s 2,2'-iminodiacetamidom priređeno je i strukturno karakterizirano 7 bis(tridentatnih) spojeva kobalta(II) i nikla(II). Priređena su i strukturno karakterizirana 22 ternarna koordinacijska spoja bakra(II) s  $\alpha$ -aminokiselinama (glicin, L-serin i L-homoserin) i heterocikličkim bazama (2,2'-bipiridin i 1,10-fenantrolin). U nekoliko slučajeva uspješno je određen mehanizam međupretvorbe različitih solvata u čvrstom stanju, što je prvo takvo istraživanje na ovoj skupini spojeva.

(172+LXXIII stranica, 155 slika, 15 tablica, 213 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi:  $\alpha$ -aminokiseline / *cis-trans* izomerizacija / čvrsto stanje / koordinacijski spojevi / polimorfija / solvatomorfija / strukturne transformacije

Mentorica: prof. dr. sc. Biserka Prugovečki

Rad prihvaćen: 08. listopada 2020.

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Željka Soldin, PMF, Zagreb
2. dr. sc. Krešimir Molčanov, v. zn. sur., IRB, Zagreb
3. prof. dr. sc. Mario Cetina, TTF, Zagreb





University of Zagreb  
Faculty of Science  
**Department of Chemistry**

Doctoral Thesis

## ABSTRACT

### STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN COMPLEXES OF COBALT, NICKEL AND COPPER WITH SELECTED $\alpha$ -AMINO ACIDS AND THEIR DERIVATIVES

Darko Vušak

Division of General and Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science,  
Horvatovac 102a, 10000 Zagreb

Reactions of cobalt(II), nickel(II), and copper(II) salts with glycinamide (HGlyam), *D-allo*- and *L*-isoleucine, and *L*-homoserine were investigated and 17 bis(bidentate) and one tris(bidentate) coordination compounds were prepared and structurally characterized. *Cis-trans* isomerization of bis(bidentate) compounds in solution and solid-state was studied. The role of a metal ion in the crystallization of a certain isomer was determined, however, in some cases the key factor was anion, solvent, atmosphere, temperature, or pH of the solution. In addition, temperature dependent reversible polymorphic transition, with self-healing property of *cis*-[Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(HGlyam)<sub>2</sub>]I<sub>2</sub> crystals was studied. In reactions involving 2,2'-iminodiacetamide 7 new bis(tridentate) coordination compounds with cobalt(II) and nickel(II) were prepared and structurally characterized. Moreover, 22 ternary coordination compounds of copper(II) with  $\alpha$ -amino acids (glycine, *L*-serine, *L*-homoserine) and heterocyclic bases (2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline) were synthesized and structurally characterized. For some compounds, the mechanism of interconversion of different solvatomorphs in the solid-state was successfully determined, which is the first such study on this group of compounds.

(172+LXXIII pages, 155 figures, 15 tables, 213 references, original language: Croatian)

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

Keywords:  $\alpha$ -amino acids / *cis-trans* isomerization / coordination compounds / polymorphism / solid-state / solvatomorphism / structural transformations

Supervisor: Dr. Biserka Prugovečki, Professor

Thesis accepted: October 8th, 2020.

Reviewers :

Dr. Željka Soldin, Professor, Faculty of Science, Zagreb

Dr. Krešimir Molčanov, Senior Research Associate, Ruđer Bošković Institute, Zagreb

Dr. Mario Cetina, Professor, Faculty of Textile Technology, Zagreb



## § 1. UVOD

Esencijalni metali imaju ključnu ulogu u funkcioniranju organizma jer u interakciji s biološkim molekulama (malim i makromolekulama) utječu na njihovu aktivnost. Primjerice, kobalt se nalazi u kobalaminu (vitamin B<sub>12</sub>) koji djeluje kao koenzim u reakciji izmjene kovalentno vezanog vodikovog atoma.<sup>1</sup> Uloga bakra u organizmu je naširoko istraživana zbog njegove dvojake uloge u ljudskom organizmu. Naime, on je esencijalan metal te sudjeluje u procesima prijenosa tvari u stanicama i međustaničnom prostoru, kroz interakciju s aminokiselinama i drugim biološki važnim tvarima. S druge strane, otkriveno je kako bakar ima ključnu ulogu u razvoju nekih bolesti, poput Wilsonove ili Parkinsonove bolesti.<sup>2</sup> Nikal je esencijalan za neke niže organizme, ali može biti vrlo toksičan za ljude. Njegova toksičnost proizlazi iz interakcije s biološki važnim molekulama poput aminokiselina, peptida, proteina i drugih molekula.<sup>3,4</sup>

Strukturna istraživanja koordinacijskih spojeva prijelaznih metala s aminokiselinama mogu se podijeliti u nekoliko smjerova ovisno o tipu kompleksa i potencijalnoj funkciji. Od tri naslovna metala, kobalta, nikla i bakra, najistraženiji bis(aminokarboksilatni) koordinacijski spojevi su s bakrom(II). Naime s bakrom(II) su strukturno karakterizirani bis(aminokarboksilatni) koordinacijski spojevi sa svim standardnim aminokiselinama, osim s L-cisteinom. Kobaltovi i niklovi spojevi su nešto slabije istraženi te s nekoliko standardnih aminokiselina (glutaminska kiselina, glutamin, arginin, histidin i izoleucin s niklom, odnosno glutamin i arginin s kobaltom) nema objavljenih kristalnih struktura u kristalografskoj bazi CSD (engl. *Cambridge Structural Database*).<sup>5</sup> Ovi spojevi mogu poslužiti kao modelni spojevi za proučavanje interakcije esencijalnih metala s proteinima i drugim biološki važnim molekulama.<sup>6,7</sup> Osim aminokiselina, za takva proučavanja mogu poslužiti i njihovi derivati, poput amida, dipeptida i tripeptida. Ipak, vrlo je malo objavljenih kristalnih struktura koordinacijskih spojeva s primarnim amidima standardnih aminokiselina. Tako je s glicinamidom i L-fenilalaninamidom objavljeno po 5 kristalnih struktura s različitim prijelaznim metalima i po jedna kristalna struktura s L-alaninamidom i L-valinamidom.<sup>5</sup> U tom je slučaju važno proučavanje različitih izomera kompleksa jer su primjerice u bakrovim(II) kompleksima i *cis*- i *trans*- izomer prisutni u vodenim otopinama.<sup>8</sup>

Ternarni bakrovi(II) kompleksi s aminokiselinama i heterocikličkim bazama istraživani su uglavnom zbog njihove izražene antitumorske aktivnosti te su dio vrlo opširno istraživane

skupine spojeva kasiopejina (engl. *Casiopeinas*).<sup>9-11</sup> Pokazano je da ovi kompleksi stupaju u interakciju s molekulom DNA te se mogu vezati na mali utor i/ili interkalirati između parova baza, čime se sprječava daljnja replikacija molekule DNA.<sup>12</sup> Svaka od komponenata ternarnog kompleksa je važna za biološku aktivnost. Bakar je kao esencijalan metal manje toksičan od primjerice prijelaznih metala druge i treće prijelazne serije, koji se često koriste u pripravi spojeva s antitumorskom aktivnosti. Heterociklička baza omogućuje lakšu interkalaciju između parova baza, dok aminokiselina može utjecati na selektivnost prema određenim staničnim linijama, ovisno o ogranku.<sup>11</sup>

Jedan od ciljeva ovog rada bio je priprava i strukturna karakterizacija novih koordinacijskih spojeva esencijalnih metala kobalta(II), nikla(II) i bakra(II) s odabranim standardnim  $\alpha$ -aminokiselinama i njihovim derivatima. Priređeni su bis(aminokiselinski) spojevi kobalta(II), nikla(II) i/ili bakra(II) s *D-allo*-izoleucinom, *L*-izoleucinom, *L*-homoserinom, glicinamidom i/ili 2,2'-iminodiacetamidom. Ispitan je utjecaj različitih uvjeta (temperatura, pH, atmosfera) i određenih tvari (metalni ioni, otapala, anioni) na kristalizaciju pojedinog izomera, polimorfa ili solvata koordinacijskog spoja. Gdje je bilo moguće posebno je proučena *cis-trans* izomerizacija u čvrstom stanju jer se pokazalo da se svi korišteni ligandi koji se didentatno koordiniraju na metal vežu u ekvatorijalnoj ravnini kompleksne vrste (oktaedarske ili kvadratno-piramidalne geometrije).<sup>13-15</sup>

Također je priređen niz ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s  $\alpha$ -aminokiselinama (glicinom, *L*-serinom i *L*-homoserinom) i heterocikličkim bazama (2,2'-bipiridinom i 1,10-fenantrolinom). Kako bi istraživanje bilo sistematično, korišteni su isključivo sulfati kao protuioni, stoga razlike u interakcijama kompleksih vrsta, sposobnosti vezanja molekula otapala (vode i/ili metanola) u kristalnim pakiranjima potječu isključivo zbog aminokiseline i/ili heterocikličke baze. Kako su dobivene različite kristalne forme istih koordinacijskih spojeva u vidu polimorfa ili različitih solvata, tj. solvatomorfa, ispitana je mogućnost strukturne transformacije u čvrstom stanju, odnosno stabilnost pojedinih solvata, s obzirom na različitu okolinu kristala (otapalo, atmosfera) ili dovođenjem mehaničke energije (mljevenje).

Ispitana je biološka aktivnost odabranih koordinacijskih spojeva prema određenim tumorskim staničnim linijama *in vitro*.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Koordinacijski spojevi prijelaznih metala s aminokiselinama

Prvi koordinacijski spoj bakra(II) s aminokiselinom u čvrstom stanju priredio je Jean-Baptiste Boussingault 1841. godine proučavajući reakcije bakra, srebra i olova sa želatinskim šećerom (glicinom, HGly).<sup>16</sup> Zagrijavanjem vodene otopine želatinskog šećera s bakrovim(II) oksidom dobio je azurno plavu otopinu iz koje su iskristalizirali plavi kristali. Opazio je i da zagrijavanjem kristala pri temperaturi od 120 °C dolazi do gubitka vode. Iz elementne analize, uzimajući u obzir relativne atomske mase koje danas koristimo<sup>i</sup>, lako se može izračunati empirijska formula dehidratiziranog spoja koja glasi  $C_4H_8N_2O_4Cu$ , što odgovara formuli kompleksa  $[Cu(Gly)_2]$  (tablica 1). U istom radu opisane su sinteze spojeva srebra i olova ekvivalentne formule pri čemu su u oba slučaja dobiveni bezbojni kristali. Međutim, kristalne strukture koordinacijskih spojeva  $[M(Gly)_x]$  ( $M = Ag, Pb$ ) do danas nisu određene te je prema elementnoj analizi koju je načinio J. B. Boussingault upitno jesu li to čisti bis(glicinato)metal( $x$ ) kompleksi (metal = Ag ili Pb;  $x = I$  ili II).

**Tablica 1.** Elementna analiza koju je načinio J. B. Boussingault.

maseni udio metal	w(C) / %	w(H) / %	w(N) / %	w(O) / %	w(M) / %	Empirijska formula
Cu	23,2	3,6	13,7	28,9	30,6	$C_4H_8N_2O_4Cu$
Ag	13,66	2,21	8,07	20,54	55,50	$C_2H_4NO_{2,5}Ag^{ii}$
Pb	13,29	2,04	7,78	16,65	60,24	$C_4H_7N_2O_4Pb^{ii}$

<sup>i</sup> Naime, Boussingault je koristio relativne atomske mase Jeana-Baptistea Dumasa: ugljik 37,5, vodik 6,24, dušik 88,5, kisik 100 te bakar 395,7. Iz tih vrijednosti se može izračunati kako su omjeri relativnih atomskih masa približno jednaki današnjima, osim ugljika, za koji je uzeta upola manja relativna atomska masa od one koju danas koristimo.

<sup>ii</sup> Približna formula.



Interes znanstvenika za koordinacijske spojeve bakra(II) nastavio se i kroz 20. stoljeće. Već 1912. godine Philip Adolph Kober i Kanematsu Sugiura<sup>17</sup> objavili su pregledni rad u kojem je opisana sinteza kompleksa bakra(II) s nizom aminokiselina, jednostavnih peptida i peptona. U radu, s obzirom na topljivost aminokiselina i konačnog bakrovog(II) kompleksa<sup>iii</sup> u vodi, dijele se sinteze na tri slučaja: (i) topljive aminokiseline i peptidi te bakrovi(II) spojevi; (ii) netopljive aminokiseline i peptidi te slabo topljivi bakrovi(II) spojevi; (iii) netopljive aminokiseline i peptidi te netopljivi bakrovi(II) spojevi. Također, u radu su preporučili odvijanje reakcija uz hlađenje u ledenoj kupelji, iako su neki njihovi suvremenici reakcije provodili uz zagrijavanje. Argument Kobera i Sugiure je bio taj da se tijekom sinteze odvijaju egzotermne reakcije neutralizacije kojima pogoduje niža temperatura, a također hlađenjem se umanjuje vjerojatnost da dođe do raspada reaktanata, posebice većih peptida. Više od pola stoljeća kasnije načinjena su mjerenja termodinamičkih parametara kompleksiranja aminokiselina na metalne ione u vodenim otopinama. John E. Letter Jr. i John E. Bauman Jr.<sup>18</sup> odredili su konstante stabilnosti kompleksa tipa  $[ML_x]^{2-x}$  ( $M = Cu, x = 1, 2; M = Ni, x = 1, 2, 3; L = \text{aminokarboksilat}$ ) u vodenoj otopini. Utvrđeno je kako su takvi kompleksi vrlo stabilni te im se vrijednosti  $\log K$  kreću u rasponu 5,5 – 8,5 za bakrove(II), odnosno 2,5 – 5,5 za niklove(II) komplekse. Laura Gasque i suradnici<sup>19</sup> proučavali su, osim stabilnosti binarnih sustava  $[M(L)_x]^{2-x}$  i  $[M(\text{phen})_y]^{2+}$ , i stabilnosti ternarnih sustava  $[M(L)_x(\text{phen})_y]^{2-x}$  ( $M = Cu \text{ ili } Ni; HL = \text{pentan-2,4-dion, salicilaldehid, glicin ili tirozin; phen} = 1,10\text{-fenantrolin}$ ). Ternarni kompleksi su se pokazali znatno stabilnijima te su dobivene  $\log K$  vrijednosti za  $[Cu(L)(\text{phen})]^+$  u rasponu 15,30 – 17,40, dok su konstante stabilnosti niklovih(II) kompleksa  $[Ni(L)(\text{phen})]^+$  nešto niže te iznose 12,59 – 14,36. Vezanjem dodatnog liganda (1,10 fenantrolin ili aminokarboksilat) dobivaju se kompleksi veće stabilnosti s  $\log K$  vrijednostima 19,75 – 22,19 za komplekse  $[Ni(L)(\text{phen})_2]^+$ , odnosno 14,67 – 18,46 za komplekse  $[Ni(L)_2(\text{phen})]$ . U većini znanstvenih radova u kojima su određivane konstante stabilnosti ili konstante nastajanja sličnih kompleksa zanemaren je utjecaj koordinirane vode te mogućnost ostvarivanja različitih geometrija i izomerije kompleksa, što dodatno komplicira proučavanje sustava.

Većina istraživanja koordinacijskih spojeva metala s aminokiselinama u prvoj polovici 20. stoljeća načinjena je u otopini, pri čemu su se istraživale interakcije metala s biološki važnim

---

<sup>iii</sup> U vrijeme kad je napisan rad, kompleksi su se još nazivali solima.

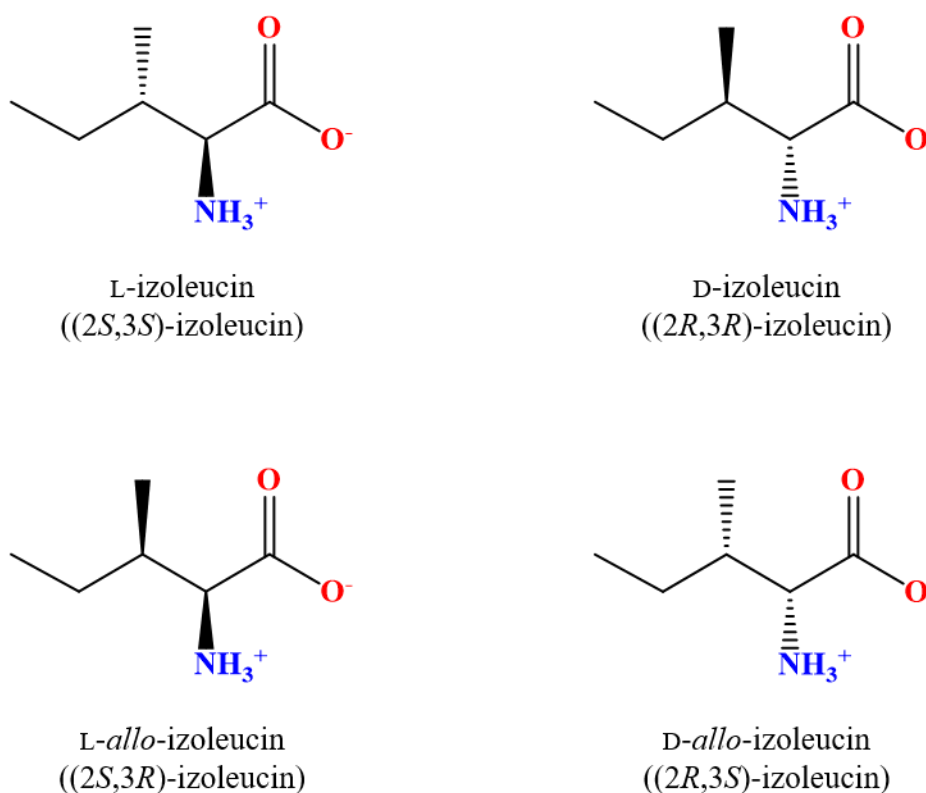
molekulama, kao što su proteini i peptidi.<sup>20-22</sup> P. A. Kober i Arthur B. Haw<sup>22</sup> proučavali su elektronske spektre vodenih otopina bakra(II) i biološki važnih molekula (aminokiselina, peptida i peptona), a kasnije su P. A. Kober<sup>21</sup> te Clifford G. Pope i Muriel F. Stevens<sup>20</sup> razvili volumetrijske metode određivanja količine aminokiselina u vodenim otopinama. C. G. Pope i M. F. Stevens su na taj način proučavali kinetiku hidrolize proteina. Prvi strukturno okarakterizirani kompleks prijelaznih metala s aminokiselinom bio je diakvabis(glicinato)nikal(II) 1945. godine,<sup>23</sup> ali je trebalo proći još dvadesetak godina do rendgenske strukturne analize većeg broja koordinacijskih spojeva s aminokiselinama.

## 2.2. Sinteza i kristalne strukture koordinacijskih spojeva kobalta, nikla i bakra s $\alpha$ -aminokiselinama i derivatima $\alpha$ -aminokiselina

Kod ove skupine koordinacijskih spojeva, kao i općenito u kemiji čvrstog stanja, razvoj strukturnih istraživanja pratio je razvoj metoda analize tvari u čvrstom stanju, posebice rendgenske strukturne analize. Naime, velik broj strukturnih istraživanja sve do pred kraj druge polovice 20. stoljeća proveden je isključivo korištenjem spektroskopskih metoda, ponekad u kombinaciji s termičkim metodama, koje nisu mogle dati jednoznačne kristalne i molekulske strukture. Često je korištena infracrvena spektroskopija (engl. *Infrared Spectroscopy*, IR spektroskopija) i to metoda KBr pastile. KBr može donijeti dodatne probleme u analizi jer je moguća reakcija bromida s ionima prijelaznih metala u čvrstom stanju pri čemu mogu nastati novi spojevi tijekom same analize. Danas je ovaj problem IR spektroskopije riješen metodom atenuirane totalne reflektancije (engl. *Attenuated Total Reflectance*, ATR). Mnoge strukture spojeva analiziranih na spomenute načine nisu riješene ni dan danas, čak niti uz dostupnost moćnijih instrumenata, a razlozi su vjerojatno otežano dobivanje čistog i kristalnog produkta ili jednostavno zbog smanjenog interesa znanstvene zajednice za ove „jednostavne“ koordinacijske spojeve.

Jedan primjer znanstvenih nedoumica su bis(aminokarboksilatni) koordinacijski spojevi bakra(II) s L- i DL-izoleucinom. Bakrov(II) kompleks s L-izoleucinom strukturno je okarakteriziran relativno rano. Charles M. Weeks i suradnici<sup>24</sup> 1969. godine su odredili kristalnu i molekulsku strukturu ovog spoja te je određeno kako se radi o *cis*- izomeru s molekulom vode koordiniranom u apikalnom položaju kvadratno-piramidalnog koordinacijskog spoja bakra(II). Na istom spoju te još nekoliko tada poznatih bis(aminokarboksilatnih) koordinacijskih spojeva su načinjena spektroskopska mjerenja, IR<sup>25-</sup>

<sup>29</sup> i ESR/EPR (elektronska spinska, odnosno paramagnetska rezonancija)<sup>30,31</sup> u čvrstom stanju. Ti su rezultati u sprezi s kristalnom strukturom omogućili lakše određivanje *cis*- i *trans*- izomera sličnih kompleksa za koje još nije određena kristalna struktura. Međutim, analize kompleksa bakra(II) s DL-izoleucinom davale su oprečne rezultate. Niti u jednom od objavljenih radova nije precizno navedeno koji od četiri stereoisomera izoleucina su korišteni, već je navedeno samo da je korišten DL-izoleucin. Tako napisan naziv spoja može se odnositi na smjesu sva četiri izomera, smjesu dvaju izomera koji imaju različitu kiralnost samo na C<sup>α</sup> atomu ili smjesu dvaju izomera kojima su oba optički aktivna centra suprotne kiralnosti, odnosno D-izoleucin (2*R*,3*R*), D-HIle, i L-izoleucin (2*S*,3*S*), L-HIle, ili D-*allo*-izoleucin (2*R*,3*S*), D-*allo*-HIle, i L-*allo*-izoleucin (2*S*,3*R*), L-*allo*-HIle, (slika 1).

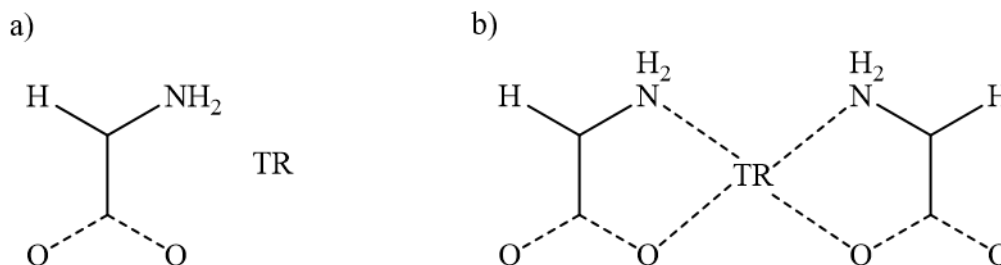


**Slika 1.** Strukturne formule četiri izomera izoleucina prikazane u zwitterionskom obliku.

Takaji Yasui i Yoichi Shimura<sup>27</sup> te Albert W. Herlinger i suradnici<sup>26</sup> opisali su IR spektar svjetloplavog praha kompleksa bakra(II) s DL-izoleucinom te su utvrdili kako se radi o monohidratu *cis*-geometrije. Terézia Szabó-Plánka<sup>28</sup> je opisala IR spektar bezvodnog kompleksa bakra(II) s DL-izoleucinom te je utvrdila kako se radi o *trans*- izomeru u kojem

vjerojatno postoji aksijalna interakcija s bakrovim(II) ionima. R. J. Hooper i suradnici<sup>25</sup> u svom su istraživanju opisali kako sintezom nastaje svijetloplavi produkt. Zagrijavanjem tog produkta pri temperaturi od oko 100 °C u vakuumu dobiva se bezvodni ljubičasti prah, koji hlađenjem i izlaganjem atmosferi ponovno prelazi u svijetloplavi kristalni prah. Ipak, potpuni opis svih tih rezultata, kao i kristalne strukture svijetloplavog i ljubičastog te dva nova spoja dani su u sklopu ove doktorske disertacije (Rezultati, poglavlje 4.1.3).

2.2.1. *Kristalne strukture koordinacijskih spojeva kobalta, nikla i bakra s  $\alpha$ -aminokiselinama*  
Pretragom kristalografske baze podataka (engl. *Cambridge Structural Database*, CSD, verzija 2020.20) u kojoj je objavljeno oko 1 078 435 jedinstvenih skupova podataka,<sup>32</sup> ukupno je 2650 skupova podataka u kojima su  $\alpha$ -aminokiselina i prijelazni metal (slika 2a), od čega je 542 skupa podataka bis(aminokarboksilata) s prijelaznim metalima u kojima su barem dvije  $\alpha$ -aminokiseline vezane didentatno preko amino- i karboksilne skupine (slika 2b). Od tog broja 162 skupa podataka je s bakrom, 104 s niklom i 146 s kobaltom. Međutim, mnoge od tih struktura ili ne sadrže standardne aminokiseline, nego njihove derivate, ili sadrže dodatne metale i/ili druge didentatne ligande, a neki od tih skupova podataka se odnose na istu kristalnu strukturu ponovno objavljenu od drugih autora.

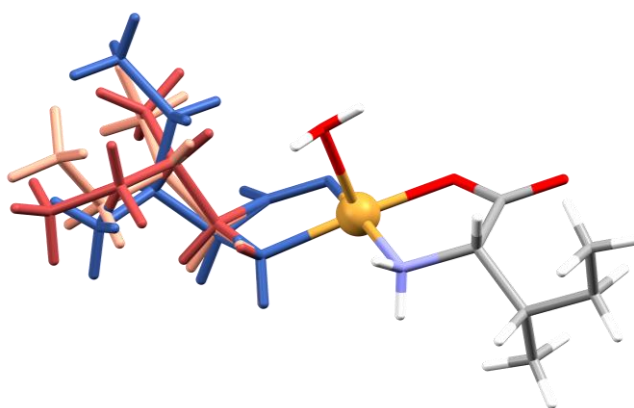


**Slika 2.** Fragmenti korišteni za pretragu CSD baze: a) prijelazni metal (oznaka TR) i fragment  $\alpha$ -aminokarboksilata; b) dva fragmenta  $\alpha$ -aminokarboksilata kelatno vezana na prijelazni metal (TR). Iscrtkane linije označavaju bilo koji red veze (u programu ConQuest<sup>33</sup> opcija reda veze „Any“).

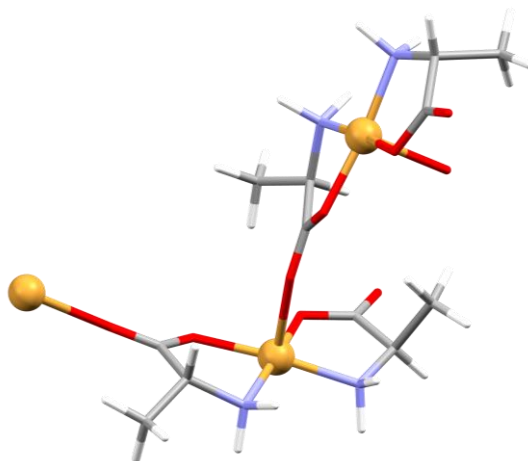
Općenito, najviše su istraživani koordinacijski spojevi s aminokiselinom glicinom. Gledajući metale kobalt, nikal i bakar, najviše strukturno okarakteriziranih bis(aminokarboksilatnih) kompleksa je s bakrom(II). Nije određena jedino kristalna struktura koordinacijskog spoja bakra(II) s cisteinom.<sup>5</sup> Razlog tome su standardni redukcijski potencijali cisteina i bakra u vodenoj otopini. Naime, standardni redukcijski potencijal L-cistina u L-cistein

(pri 25 °C i pH = 7) je negativniji (-0,33 V)<sup>34</sup> od standardnog redukcijskog potencijala  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  (0,159 V), stoga će pri tim uvjetima bakrovi(II) ioni spontano oksidirati L-cistein u L-cistin.<sup>35</sup> Određeno je i kako standardni redukcijski potencijal L-cistina u L-cistein postaje pozitivniji pri nižim pH-vrijednostima, no istovremeno dolazi i do protonacije aminokiseline, što onemogućuje vezanje na  $\text{Cu}^{2+}$  ione.<sup>34</sup> Čini se da bi sinteza bakrovog(I) kompleksa s cisteinom bila moguća, ali kristalna struktura takvog spoja još nije poznata.

U kristalnim strukturama bis(aminokarboksilatnih) koordinacijskih spojeva bakra(II) koordinacijsko okruženje oko bakrovog(II) atoma je kvadratno-piramidalno ili oktaedarsko s premošćujućim karboksilatnim skupinama. Kvadratno-piramidalni koordinacijski spojevi su u pravilu *cis*- izomeri pri čemu su oba aminokarboksilata vezana u ekvatorijalnoj ravnini, dok apikalnu poziciju u većini *cis*- izomera zauzima molekula vode (slika 3). Od 21 kristalne strukture bis(aminokarboksilatnih) kompleksa u kristalografskoj bazi CSD, koje nisu dio ovoga rada te ne sadrže druge metale osim bakra, 13 kristalnih struktura ima koordiniranu molekulu vode u apikalnom položaju.<sup>15,24,36-43</sup> U 4 strukture taj položaj zauzima karboksilatna skupina susjednog kompleksa<sup>44-47</sup> (slika 4) te je u jednoj strukturi, bis(argininato) kompleks, vezan tiocijanatni ion.<sup>48</sup> U ostale tri strukture koordinacijsko okruženje bakrovih(II) atoma je oktaedarsko te su u aksijalnim položajima vezane ili dvije molekule vode<sup>49</sup> ili molekula vode i karboksilatna skupina susjednog kompleksa.<sup>50,51</sup>



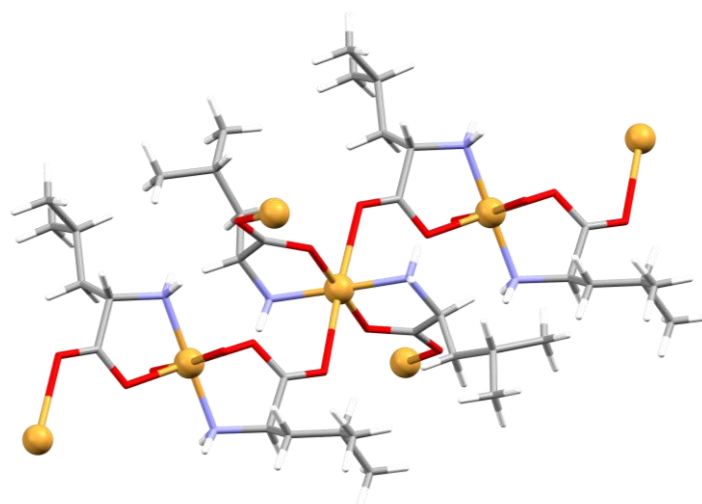
**Slika 3.** Monoklinski polimorf bis(L-izoleucinato)bakra(II) s trostrukim neredom na jednom od ogranaka L-izoleucina (CSD kod ALEUCU03).<sup>39</sup> Atom bakra(II) prikazan je narančastom kuglicom. Atomi ogranaka u neredu prikazani su različitim bojama (plavom, svijetlocrvenom i crvenom).



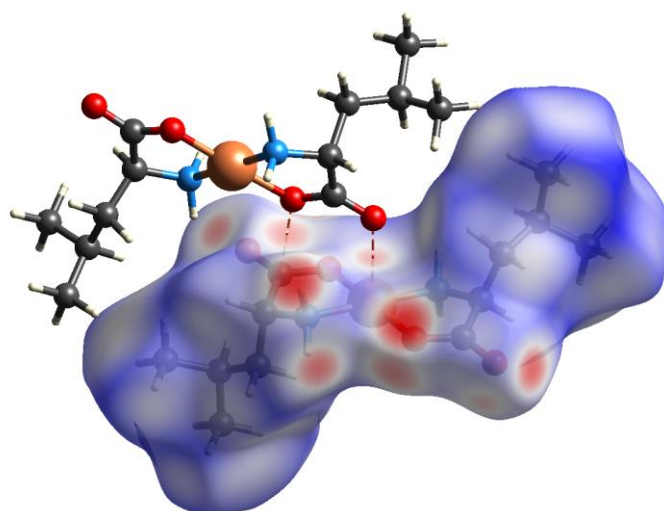
**Slika 4.** Kvadratno-piramidalni kompleks *catena*-[*cis*-bis(D-alaninato)bakar(II)] (CSD kod CALNCU10).<sup>44</sup> Povezivanjem kompleksnih vrsta preko karboksilne skupine ostvaruje se polimerizacija. Atomi bakra(II) prikazani su narančastim kuglicama.

*Trans*- izomeri su nerijetko koordinacijski polimeri u kojima je bakrov(II) atom oktaedarski koordiniran pri čemu su u ekvatorijalnoj ravnini koordinirani aminokarboksilati, a u aksijalnim položajima karboksilatne skupine susjednih kompleksa. Na slici 5 prikazana je kristalna struktura koordinacijskog spoja bakra s D- i L-leucinom (D-HLeu i L-HLeu). Ako uzmemo u obzir sve prijelazne metale, u CSD bazi nalazi se 36 *trans*-bis(aminkarboksilatnih) koordinacijskih polimera prijelaznih metala. Od tog broja 32 kristalne strukture, osim N–H···O vodikovih veza, sadrže i bliske C–O<sub>karboksilat</sub>···C–O<sub>karboksilat</sub> kontakte, koji se mogu okarakterizirati kao dipol–dipol interakcije, a udaljenosti su kraće od zbroja van der Waalsovih polumjera,  $d(\text{O} \cdots \text{C}) = 2,805\text{--}3,208 \text{ \AA}$ ,<sup>iv</sup> uz jednu iznimku gdje ta udaljenost iznosi 3,311 Å. Na slici 6 je prikazana Hirshfeldova površina u 2D koordinacijskom polimeru *trans*-[Cu( $\mu$ -D-Leu)( $\mu$ -L-Leu)]<sub>n</sub>.<sup>52</sup>

<sup>iv</sup> Zbroj van der Waalsovih polumjera atoma kisika i ugljika iznosi 3,220 Å.



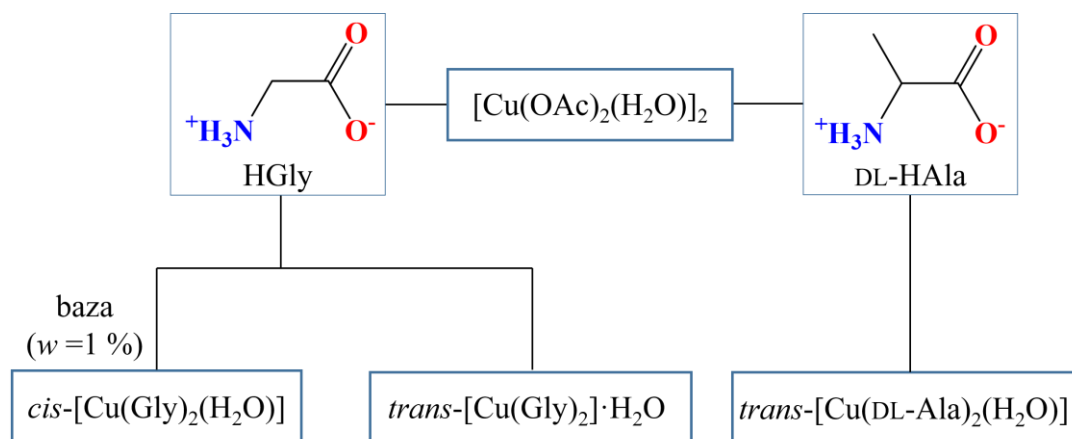
**Slika 5.** 2D koordinacijski polimer s oktaedarskom geometrijom oko bakrovog(II) atoma u kristalnoj strukturi spoja  $trans-[Cu(\mu\text{-D-Leu})(\mu\text{-L-Leu})]_n$ . Atomi bakra(II) prikazani su narančastim kuglicama.



**Slika 6.** Hirshfeldova površina i  $Cu-O_{\text{karboksilat}}$  te  $O_{\text{karboksilat}} \cdots C_{\text{karboksilat}}$  kontakti u spoju  $trans-[Cu(\mu\text{-D-Leu})(\mu\text{-L-Leu})]_n$ . Relativno skraćenje  $O_{\text{karboksilat}} \cdots C_{\text{karboksilat}}$  kontakta je 11,5 %.<sup>52</sup>

U sklopu istraživanja *cis-trans* izomerizacije, nekoliko istraživačkih grupa istražilo je sintezu kompleksa u čvrstom stanju.<sup>53,54</sup> Prvu mehanokemijsku sintezu koordinacijskog spoja s aminokiselinom načinili su Shi Chen i suradnici 1997. godine suhim mljevenjem (engl. *neat grinding*, NG) bakrovog(II) acetata monohidrata i glicina (množinski omjer 1:2) u ahatnom tarioniku pri čemu je dobiven već poznati  $trans-[Cu(\text{Gly})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Malom promjenom uvjeta, dodatkom male količine baze (oko 1 %) dobiven je  $cis-[Cu(\text{Gly})_2(\text{H}_2\text{O})]$  (slika 7). Utvrđeno je

i kako dodatak nekih baza (bezvodni kalijev i natrijev karbonat i bezvodni hidroksidi zemnoalkalijskih metala  $M(OH)_2$  ( $M = Mg$  ili  $Ca$ ) inhibira konverziju reaktanata u produkt. Načinjen je i eksperiment s DL-alaninom (DL-HAla), umjesto glicina, te je u svim slučajevima dobiven isključivo *trans*-[Cu(DL-Ala)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)].<sup>54</sup>



baza = NaOH, KOH, LiOH·3H<sub>2</sub>O, Ba(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O

**Slika 7.** Mehanokemijska sinteza *cis* i *trans* izomera koordinacijskih spojeva bakra(II) s glicinom i DL-alaninom. Prilagođeno prema ref. 54.

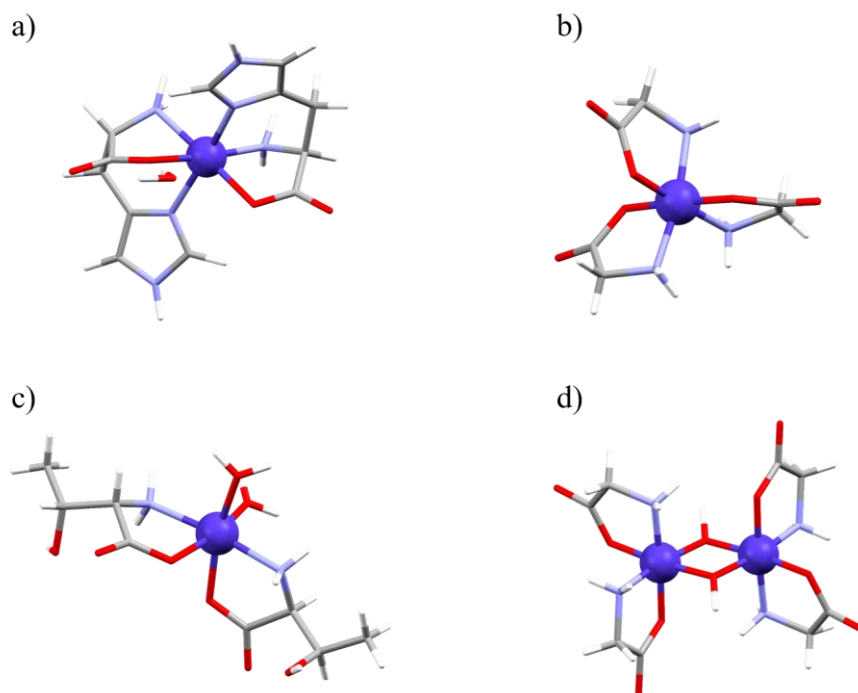
Koordinacijski spojevi s niklom i kobaltom se razlikuju od bakrovih(II) kompleksa prije svega u geometriji. Naime, od 57 skupova podataka u bazi CSD, u kojima su barem dva aminokarboksilata koordinirana na kobalt, odnosno 54 skupa podataka s niklom, u svim skupovima podataka osim u strukturi *catena*-bis(L-serinato)nikla(II)<sup>55</sup> radi se o oktaedarskim kompleksima, neovisno o metalu i oksidacijskom stanju kobalta i nikla.<sup>5</sup>

Koordinacijski spojevi kobalta u kojima su barem dva aminokarboksilata kelatno vezana na kobalt mogu se podijeliti na četiri skupine kristalnih struktura (gledajući samo strukture u kojima je samo aminokarboksilat kelatno vezana na kobaltove ione):

- bis(aminokarboksilati) s tridentatno vezanim aminokarboksilatima na kobalt (slika 8a)
- tris(aminokarboksilati), u kojima su po tri aminokarboksilata kelatno vezana na kobalt (slika 8b)
- bis(aminokarboksilati) u kojima su dva aminokarboksilata kelatno vezana na kobalt (slika 8c)
- dinuklearni kompleksi (slika 8d)

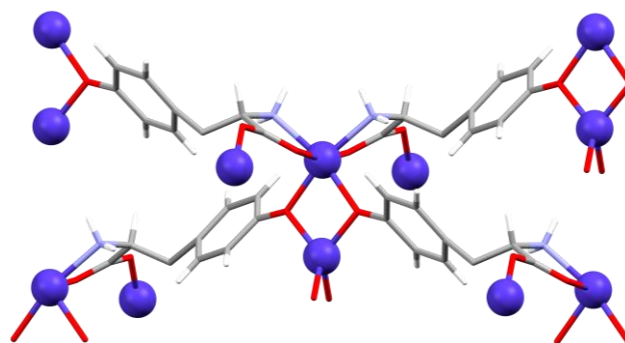


Najbrojnija je skupina u kojoj su aminokarboksilati tridentatno vezani na kobalt preko amino-skupine, karboksilatne skupine i bočnog ogranka (atom dušika, kisika ili sumpora). Čini se da su tris(aminokarboksilati) kobalta te dinuklearni kompleksi karakteristični za kobalt(III). U dinuklearnim kompleksima na svaki kobaltov(III) ion kelatno su vezana dva aminokarboksilata, a kobaltovi(III) atomi su premošćeni s dva hidroksidna iona.



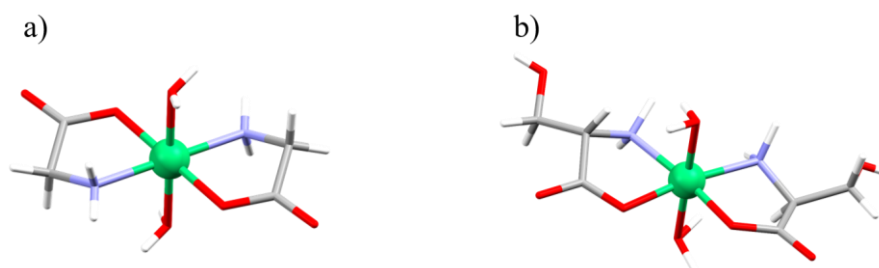
**Slika 8.** Četiri tipa koordinacije aminokiselina na kobaltove atome: a) bis(L-histidinato)kobalt(II) monohidrat,  $[\text{Co}(\text{L-His})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (CSD kod COHIST10);<sup>56</sup> b) tris(glicinato)kobalt(III),  $[\text{Co}(\text{Gly})_3]$  (CSD kod SEZMEQ);<sup>57</sup> c) diakvabis(L-treoninato)kobalt(II),  $[\text{Co}(\text{L-Thr})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (CSD kod AJELIK);<sup>58</sup> d) di- $\mu$ -hidroksotetrakis(glicinato)dikobalt(III) monohidrat,  $[\text{Co}(\text{Gly})_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (CSD kod LIBMOZ).<sup>59</sup> Atomi kobalta prikazani su plavim kuglicama.

Priređeno je i nekoliko bis(aminokarboksilatnih) koordinacijskih polimera. Bo Zhou i suradnici<sup>60</sup> priredili su 3D koordinacijske polimere kobalta(II), cinka i miješanog metalnog centra Co/Zn s L-tirozinom (L-HTyr). U ta tri spoja hidroksilna skupina bočnog ogranka tirozina je deprotonirana te, uz karboksilatnu skupinu, premošćuje po dva metalna centra. Također, jedan je metalni centar oktatedarski koordiniran s po dvije amino-skupine, karboksilatne skupine i bočnim ogrankom, dok je drugi simetrijski neovisan metalni centar tetraedarski koordiniran s po dvije karboksilatne skupine i dva bočna ogranka tirozina (slika 9). Utvrđeno je i kako je između dva atoma kobalta(II) prisutna feromagnetska interakcija.



**Slika 9.** Polimerna struktura koordinacijskog spoja  $[\text{Co}_2(\mu\text{-L-Tyr})_2]_n$  (CSD kod FEQRIE).<sup>60</sup> Atomi kobalta(II) prikazani su plavim kuglicama.

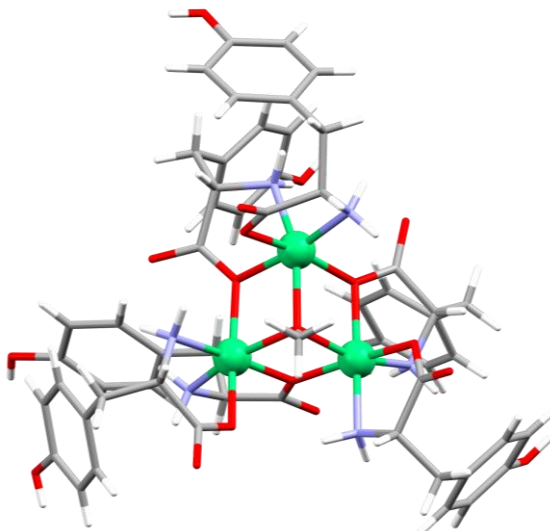
Većina niklovih kompleksa oktaedarske je geometrije s dva kelatno koordinirana aminokarboksilata preko amino-skupine i jednog atoma kisika karboksilata, koje su u jednoj ravnini i međusobno u *trans*- položaju, a još su koordinirane dvije molekule vode koje su također u *trans*- položaju (slika 10a). *Cis*- izomeri su rjeđi, ali postoji nekoliko primjera te se radi uglavnom o koordinacijskim polimerima. Ipak, poznata je jedna kristalna struktura u kojoj su koordinirane dvije molekule vode koje se nalaze u *trans*- položaju, dok su koordinirani aminokarboksilati u *cis*- položaju – diakvabis(L-serinato)nikal(II) monohidrat (slika 10b). Četiri su skupa podataka u kojima su dvije molekule vode ili imidazola koordinirane na metalni centar u *cis*- položaju.



**Slika 10.** Kristalna i molekulska struktura: a) *trans*-diakvabis(glicinato)nikla(II) (CSD kod NIGLYC03)<sup>61</sup> i b) *cis*-diakvabis(L-serinato)nikla(II) (CSD kod ALSRNI10).<sup>47</sup> Atomi nikla(II) prikazani su zelenim kuglicama.

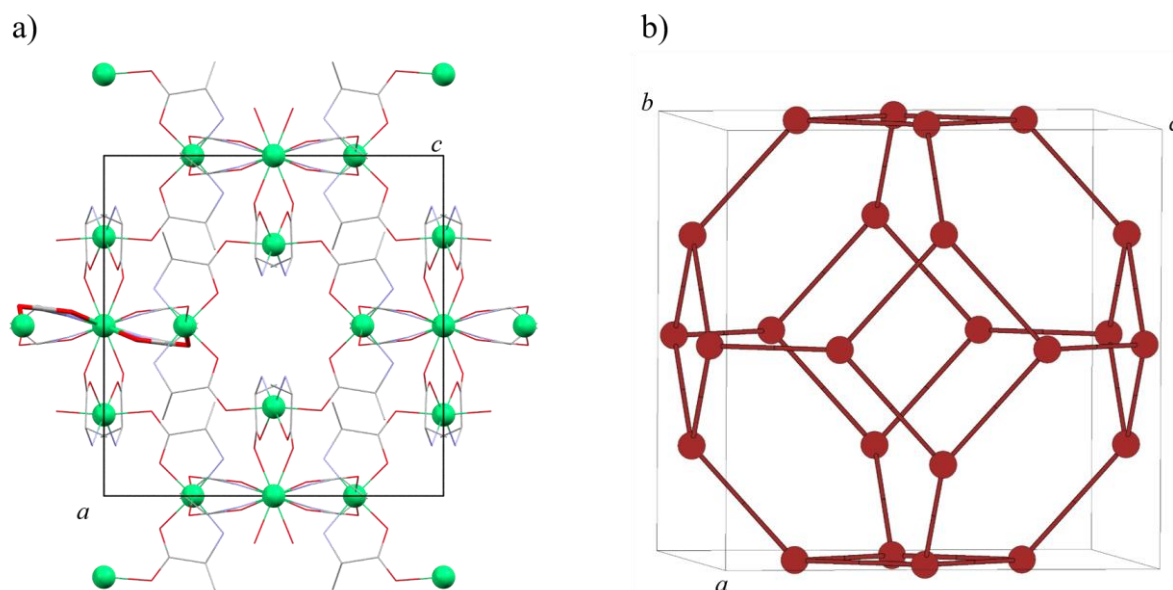
Ipak, nekoliko bis(aminokarboksilata) ima malo kompliciraniju strukturu. Vrlo zanimljiv trinuklearni koordinacijski spoj nikla s L-tirozinom priredili su Weerinradah Tapala i suradnici (CSD kod IDIQET).<sup>62</sup> U tom koordinacijskom spoju svaki niklov atom koordiniran je kelatno

s dva L-tirozinatna iona, od kojih jedan kisikov atom karboksilatne skupine djeluje kao most između dva niklova atoma. Koordiniran je i metoksidni ion koji premošćuje tri niklova atoma upotpunjujući strukturu polukubana (slika 11). Prosječno oksidacijsko stanje nikla tako je 2,33. U strukturi se nalaze i kristalizacijske molekule metanola koje formiraju 3D kanale te sačinjavaju 42,9 % volumena jedinične ćelije.



**Slika 11.** Kristalna struktura trinuklearnog kompleksa nikla i tirozina (CSD kod IDIQET). Kristalizacijske molekule metanola su uklonjene radi preglednosti. Atomi nikla prikazani su zelenim kuglicama.

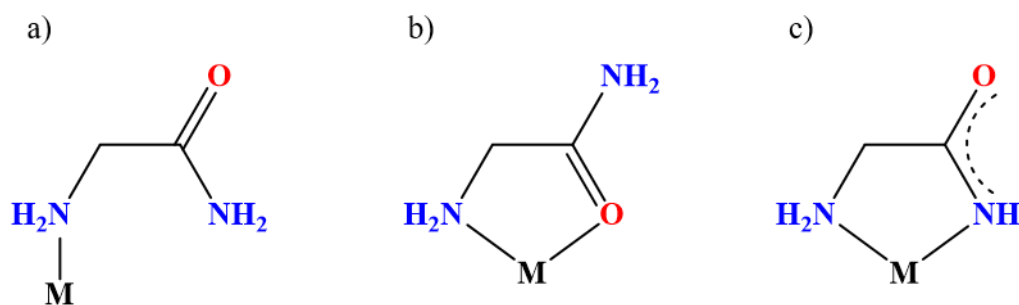
E Yang i suradnici<sup>63</sup> priredili su 3D metaloorgansku mrežu (engl. *Metal-Organic Framework*, MOF) nikla(II) i L-, odnosno D-alanina (L-HAla, odnosno D-HAla). Spojevi su sintetizirani solvotermalno koristeći niklov(II) nitrat heksahidrat, D- ili L-alanin, kalijev tetrakis(1-imidazolil)borat te *N,N*-dimetilformamid kao otapalo. Reakcijska smjesa je zagrijana u autoklavu na 120 °C 6 dana. Nakon hlađenja su dobiveni kristali  $[\text{Ni}(\mu\text{-L-Ala})_2]_n$ . U strukturi niklovi(II) atomi koordinirani su alaninatnim ionima, te premošćeni preko karboksilatne skupine. Ovaj polimer ima topologiju nalik na zeolite (slika 12) te je utvrđeno kako postoji feromagnetska interakcija između niklovih(II) iona.



**Slika 12.** Jedinična ćelija kristalne strukture  $[\text{Ni}(\mu\text{-L-Ala})_2]_n$  (CSD kod HUCYAH): a) (010) ravnina jedinične ćelije (atomi nikla(II) prikazani su zelenim kuglicama.); b) topološka reprezentacija čvorova (niklovih(II) atoma) u jediničnoj ćeliji, izračunatih u programu ToposPro.<sup>64,65</sup>

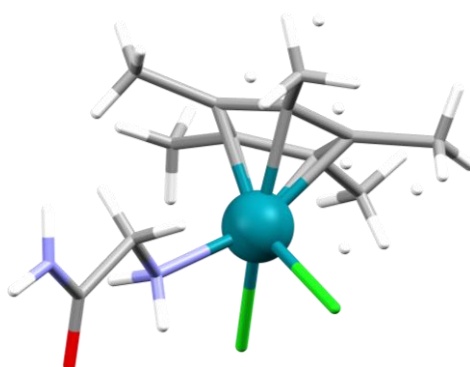
### 2.2.2. Kristalne strukture koordinacijskih spojeva prijelaznih metala s amidima $\alpha$ -aminokiselina

Iako bi strukturno izučavanje kompleksa esencijalnih metala s amidima aminokiselina trebao biti logičan korak u proučavanju interakcija ovih metala s proteinima, vrlo je malo takvih strukturnih istraživanja. Glicinamid (HGlyam), najjednostavniji primarni amid  $\alpha$ -aminokiselina, je kao ligand bio poznat već 1901. godine kad je Hugo Schiff istraživao biuret-reakciju glicinamida s otopinom bakrovih(II) iona.<sup>66</sup> Međutim, do danas je određeno samo 5 kristalnih struktura kompleksnih spojeva s glicinamidom (HGlyam), ne ubrajajući strukture određene u sklopu ovog rada. S obzirom na svojstva metala te uvjete sinteze, poznata su tri načina vezanja glicinamida i to kao monodentatni ligand preko dušikovog atoma amino-skupine (slika 13a), didentatni ligand vezanjem preko atoma dušika amino-skupine i amidnog atoma kisika (slika 13b) ili didentatno preko oba atoma dušika (amidnog i iz amino-skupine) u potpuno deprotoniranom obliku (Glyam<sup>-</sup>, slika 13c).



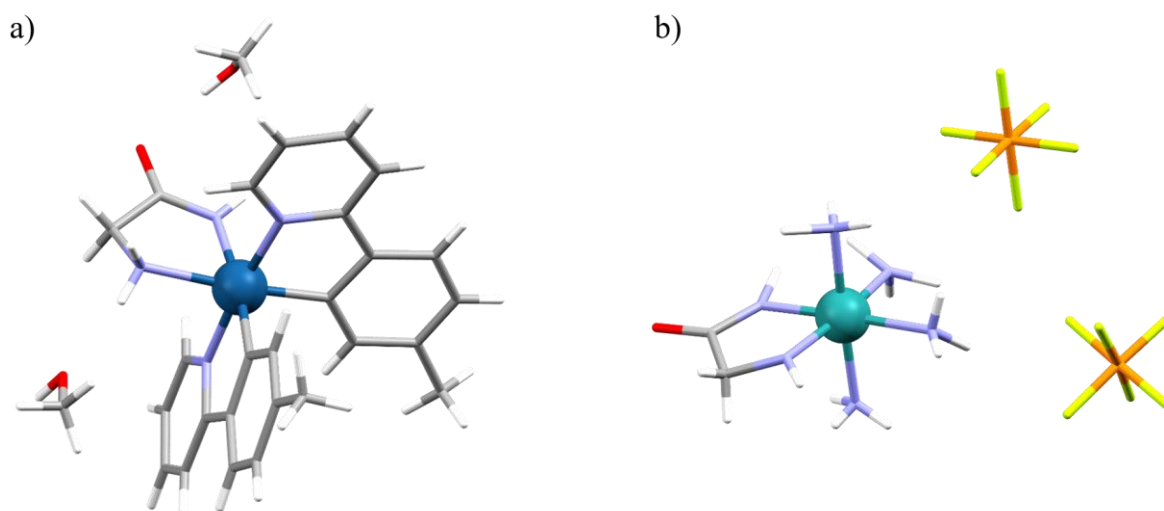
**Slika 13.** Načini vezanja glicinamida u kompleksima: a) monodentatno preko aminskog atoma dušika, b) didentatno preko aminskog atoma dušika i amidnog atoma kisika i c) u anionskom obliku didentatno preko aminskog i amidnog atoma dušika.

Jedini kompleks glicinamida s metalom prve prijelazne serije nalazi se u spoju  $[\text{Mn}(\text{HGlyam})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  (CSD kod LUZQUS).<sup>67</sup> Spoj je analog Berlinskog modrila te pokazuje slična ferimagnetična svojstva ( $T_C = 71 \text{ K}$ ). To je ujedno i jedini kompleks u kristalografskoj bazi CSD u kojem je glicinamid vezan na metalni centar preko dušikovog atoma amino-skupine i amidnog kisikovog atoma. Wolfgang Beck i suradnici priredili su dva kompleksna spoja rodija s glicinamidom,  $[\text{RhCl}_2(\text{HGlyam})(\text{Cp}^*-\eta^5)]$  ( $\text{Cp}^*$  = pentametilciklopentadienil; CSD kod PEWCEZ)<sup>68</sup> (slika 14) i  $[\text{RhCl}(\text{HGlyam})_2(\text{Tp})][\text{RhCl}_3(\text{Tp})]$  ( $\text{Tp}$  = hidridotris(pirazolil)borat; CSD kod RUFLAF),<sup>69</sup> u kojima je glicinamid povezan monodentatno preko dušikovog atoma amino-skupine.



**Slika 14.** Kristalna i molekulska struktura kompleksa  $[\text{RhCl}_2(\text{HGlyam})(\text{Cp}^*-\eta^5)]$  (CSD kod PEWCEZ).<sup>68</sup> Atom rodija prikazan je tirkiznom kuglicom.

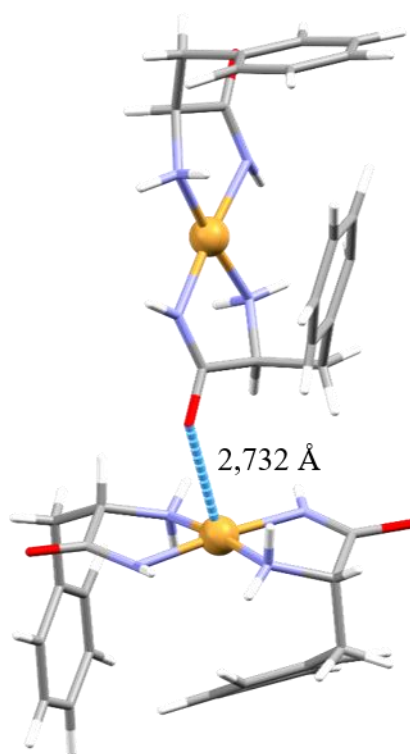
W. Beck i suradnici priredili su i kompleks iridija,  $[\text{Ir}(\text{Glyam})(\text{ptpy})_2]$  (CSD kod GIPVOS), u kojem je deprotonirani glicinamid kelatno vezan na iridijev(III) ion, uz 2-(4-metilfenil)piridinom (ptpy) (slika 15a).<sup>70</sup> Na sličan način glicinamidatni ion veže se na rutenij u kompleksu rutenija(III) s glicinamidatom i amonijakom,  $[\text{Ru}(\text{Glyam})(\text{NH}_3)_4](\text{PF}_6)_2$  (slika 15b; kod u CSD bazi DOXDID).<sup>71</sup> Budući da dosad nije bio poznat niti jedan bis(glicinamidni) kompleks s kelatno vezanim glicinamidom, teško je predvidjeti koji geometrijski izomeri (*cis*- ili *trans*-) te koja geometrija kompleksa bi bili preferirani u kompleksima tog tipa.



**Slika 15.** Kristalne i molekulske strukture koordinacijskih spojeva s deprotoniranim glicinamidom: a)  $[\text{Ir}(\text{Glyam})(\text{ptpy})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ , b)  $[\text{Ru}(\text{Glyam})(\text{NH}_3)_4](\text{PF}_6)_2$ . Atom iridija je prikazan plavom, a atom rutenija tirkiznom kuglicom

Glicinamid je proučavan u sklopu istraživanja inhibicije replikacije virusa humane imunodeficijencije (engl. *Human Immunodeficiency Virus*, HIV) tip-1 (HIV-1). Elin Andersson i suradnici<sup>72</sup> istražili su aktivnost metabolita netoksičnog amida tripeptida, glicil-prolil-glicinamida, za kojeg je ranije utvrđeno da inhibira replikaciju virusa HIV-1. U istraživanju je određeno da su metaboliti ovog peptida spojevi: glicil-prolin, glicin, prolil-glicinamid, prolin i glicinamid. Mjerenja  $IC_{50}$  vrijednosti na uzorcima *in vitro* pokazala su kako glicinamid ( $IC_{50} = 23 \mu\text{mol dm}^{-3}$ ) inhibira replikaciju virusa gotovo jednako uspješno kao i glicil-prolil-glicinamid ( $IC_{50} = 14 \mu\text{mol dm}^{-3}$ ). Ostali metaboliti nisu pokazali izraženu inhibiciju replikacije virusa HIV-1. Također, nije uočeno razvijanje rezistencije na djelovanje glicinamida, što ukazuje da bi ovaj spoj ili neki njegov derivat mogao imati primjenu u medicini.

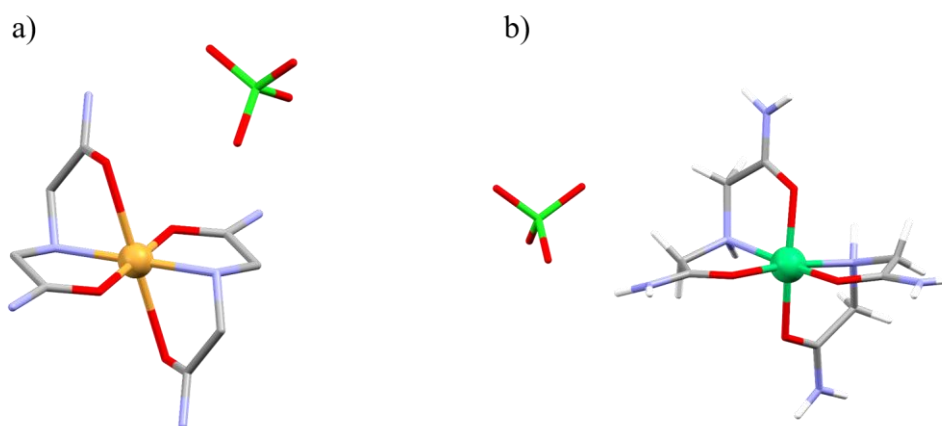
Fenilalaninamid (HPheam) je također korišten za pripremu kompleksnih spojeva. Kao i u slučaju glicinamida, određena je kristalna struktura kompleksa samo jednog metala prve prijelazne serije, bakra. Rosangela Marchelli i suradnici su 1985. godine odredili kristalnu strukturu  $trans$ -[Cu( $\mu$ -Pheam) $_2$ ] $_n$  (Pheam = fenilalaninamidatni ion; CSD kod DILGIO).<sup>73</sup> To je i jedina struktura s primarnim amidima aminokiselina koja ima dva kelatno koordinirana amida. U ovom je slučaju dobiven  $trans$ - izomer u kojem su dva amida u ekvatorijalnoj ravnini koordinirana preko oba atoma dušika (amidnog i iz amino-skupine), dok je amidni atom kisika susjednog kompleksa koordiniran u apikalnom položaju, čineći 1D koordinacijski polimer (slika 16).



**Slika 16.** Kristalna i molekulska struktura *catena*-( $trans$ -bis(fenilalaninamidato)bakra(II)) (CSD kod DILGIO). Naznačena je udaljenost bakrovog(II) iona i amidnog atoma kisika iz susjedne molekule. Atomi bakra(II) prikazani su narančastim kuglicama.

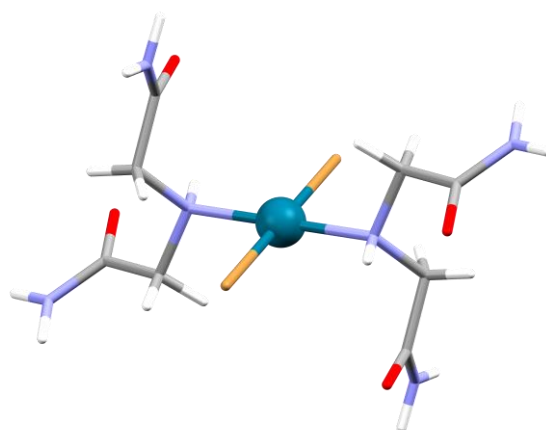
Priredena su i tri kompleksna spoja s fenilalaninamidatnim ionom i *p*-cimenom (1-metil-4-(1-metil)benzen) s rutenijem(II)<sup>74,75</sup> i osmijem(II).<sup>76</sup> Takashi Komorita i suradnici<sup>77</sup> odredili su i po jednu kristalnu strukturu kompleksa deprotoniranog L-alaninamida, odnosno L-valinamida, s platinom(II), [PtCl(L-aaa)(DMSO)] $\cdot n$ H $_2$ O (L-aaa = L-alaninamidatni ili L-valinamidatni ion;  $n = 1$ , odnosno 0).

2,2'-iminodiacetamid (Idaa), najjednostavniji je potencijalni tridentatni amid koji je derivat  $\alpha$ -aminokiselina. Ipak, u CSD bazi objavljene su samo 3 kristalne strukture s ovim spojem i sve tri su kompleksi. Za usporedbu, objavljeno je 180 kristalnih struktura koje sadrže 2,2'-iminodioctenu kiselinu, od čega je 14 kristalnih struktura soli, a ostalo su kompleksi s velikim brojem metala periodnog sustava elemenata.<sup>5</sup> Sve tri kristalne strukture s Idaa opisao je Masao Sekizaki. Bakrov(II) i niklov(II) kompleks, općenite formule  $[M(\text{Idaa})_2](\text{ClO}_4)_2$  ( $M = \text{Cu}, \text{Ni}$ ), oktaedarske su geometrije te su dvije molekule 2,2'-iminodiacetamida tridentatno vezane na metalni centar preko iminskog dušikovog atoma i dva atoma kisika iz amidnih skupina. Dobiveni su različiti izomeri ova dva kompleksa. Bakrov(II) kompleks (CSD kod IMACUP) ima *trans*- konfiguraciju s obzirom na sve koordinirane atome pri čemu je *N,O* kelat u ekvatorijalnoj ravnini, a drugi par amidnih atoma kisika u aksijalnim položajima (slika 17a).<sup>78</sup> Niklov(II) kompleks (CSD kod IDACNI) ima *trans*- konfiguraciju s obzirom na jedan par kisikovih atoma, a *cis*- konfiguraciju s obzirom na drugi par kisikovih atoma te s obzirom na dušikove atome (slika 17b).<sup>79</sup> Oba kompleksa su kristalizirala kao perkloratne soli, stoga je teško utvrditi koliko anion utječe na koordinaciju Idaa, ali se iz ove dvije strukture čini da metalni ion ima određeni utjecaj na način koordinacije Idaa. U kompleksu paladija  $[\text{PdBr}_2(\text{Idaa})_2]$  (CSD kod BELZIB), dvije molekule Idaa su koordinirane monodentatno preko dušikovog atoma imino-skupine, a koordinirana su još i dva bromidna iona tvoreći kvadratnu geometriju oko atoma paladija (slika 18).<sup>80</sup>



**Slika 17.** Asimetrične jedinice kristalnih struktura: a)  $[\text{Cu}(\text{Idaa})_2](\text{ClO}_4)_2$ , b)  $[\text{Ni}(\text{Idaa})_2](\text{ClO}_4)_2$ . Kristalna struktura bakrovog(II) kompleksa prikazana je bez vodikovih atoma. Atom bakra(II) prikazan je narančastom, a nikla(II) zelenom kuglicom.





**Slika 18.** Kristalna struktura kompleksa  $[\text{PdBr}_2(\text{Idaa})_2]$ . Atom platine(II) prikazan je plavom kuglicom.

### 2.2.3. *Cis-trans* izomerizacija u bis(aminokarboksilatnim) koordinacijskim spojevima prijelaznih metala

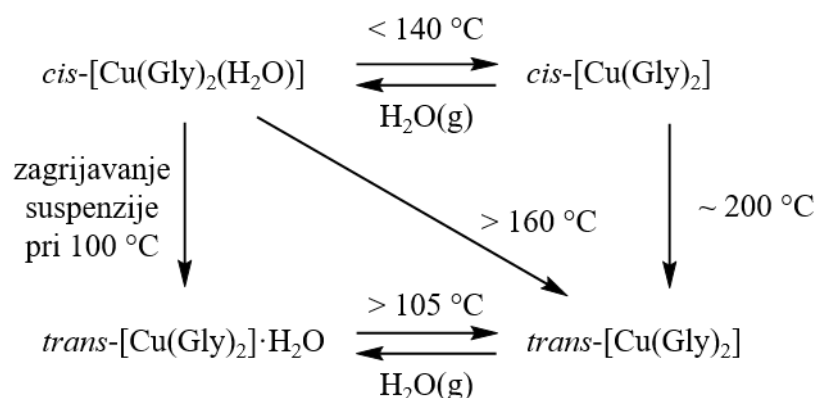
*Cis-trans* izomerizacija i eventualno izomerizacije oktaedarskih kompleksa s aminokiselinama uglavnom su istraživane u otopinama.<sup>81</sup> Međutim, u otopinama je često nekoliko izomera (i nekoliko različitih kompleksnih vrsta) u ravnoteži, dok u procesu kristalizacije uglavnom prevlada samo jedan oblik. Robert D. Gillard i Stuart H. Laurie shematski su prikazali procese koji se odvijaju u otopini tijekom kristalizacije kompleksa bakra(II) s aminokiselinama (slika 19). Razjašnjavanje procesa izomerizacije u čvrstom stanju može dovesti i do priprave izomera koji ne kristaliziraju iz otopine, što bi bio važan znanstveni doprinos, ne samo s ciljem sinteze određenog izomera, već i radi rasvjetljavanja strukturnih karakteristika cijele skupine spojeva. Gillard i Laurie navode kako su kristalografska istraživanja u čvrstom stanju dala naznake da su u otopini prisutni i *cis*- i *trans*- izomeri.<sup>v</sup> Procesi izomerizacije u čvrstom stanju, ukoliko su mogući za pojedini spoj, i dalje su nepoznanica za većinu kompleksa u ovoj skupini spojeva.

---

<sup>v</sup> Na temelju elektronskih spektara otopina dotad se pretpostavljalo da su *trans*- izomeri  $\text{Cu}(\text{aa})_2$  kompleksa jedini prisutni u otopinama. Nakon što je riješena kristalna struktura *cis*- $[\text{Cu}(\text{L-Ala})_2]$  postalo je jasno da spektroskopski rezultati nisu dali potpunu sliku.



izlaganjem *trans*-[Cu(Gly)<sub>2</sub>] vodenoj pari ili zagrijavanjem suspenzije *cis*-[Cu(Gly)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] na vodenoj kupelji, čime je također postignuta izomerizacija, ali vjerojatno preko otopinske faze.



**Slika 20.** Shema izomerizacije bis(glicinatnih) kompleksa. Prilagođeno prema ref. 13 i 84.

Michael A. Hitchman i suradnici, u sklopu istraživanja ESR i elektronskih spektara, iz otopine su kristalizirali *trans*-bis(L-alaninato)bakar(II).<sup>85</sup> Zagrijavanjem suspenzije *trans*-izomera Sandra M. Moussa i suradnici<sup>45</sup> priredili su *cis*-izomer. Marijana Marković i suradnici<sup>15</sup> priredili su već poznati *cis*-akvabis(L-valinato)bakar(II), *cis*-[Cu(L-Val)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)],<sup>86</sup> te su kristalni uzorak zagrijali do 90 °C, što je dovelo do gubitka vode. Prekristalizacijom tako priređenog uzorka iz vode kristalizira *trans*-[Cu(L-Val)<sub>2</sub>].

Kao što je već opisano u poglavlju 2.1, R. J. Hooper i suradnici<sup>25</sup> opisali su termičku reverzibilnu *cis-trans* izomerizaciju kompleksa bakra(II) s DL-izoleucinom, ali nije razjašnjeno o kojim se točno spojevima radi.

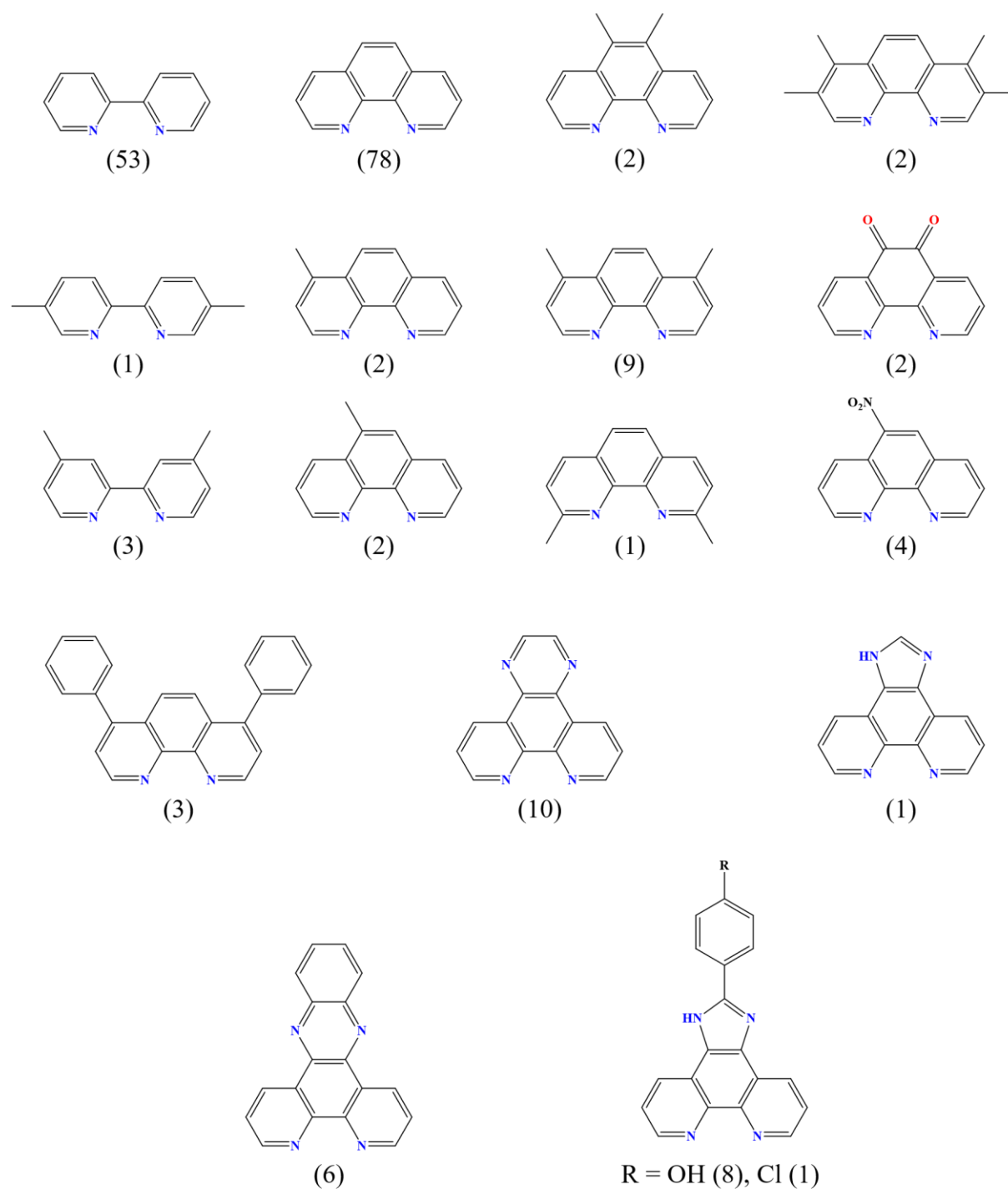
Nenad Judaš<sup>14</sup> je istražio mogućnosti termičke *cis-trans* izomerizacije na nizu bakrovih(II) bis(aminokiselinskih) kompleksnih spojeva s aminokiselinama: glicin, L-alanin, L-valin, L-leucin, L-izoleucin, L-tirozin, L-triptofan, L-metionin, L-cistein. Proveo je eksperimente termogravimetrije i razlikovne pretražne kalorimetrije na uzorcima koordinacijskih spojeva zagrijavajući uzorke do temperature 200–600 °C. Niti u jednom pokusu, osim glicinatnog kompleksa, nije opažena promjena koja bi se mogla okarakterizirati kao *cis-trans* izomerizacija.

Kristina Smokrović i suradnici<sup>87</sup> istražili su postoji li preferencija bakrovih(II) iona prema *cis*- ili *trans*- koordinaciji određenih L-aminokiselina (L-histidin, L-HHis; L-fenilalanin, L-HPhe; L-triptofan, L-HTrp; L-glutamin, L-HGln; L-asparagin, L-HAsn; L-prolin, L-HPro) u čvrstom stanju. Načinili su niz mehanokemijskih sinteza uz dodatak tekućine ili suhim mljevenjem koristeći bakrov(II) hidroksid i aminokiseline u zwitterionskom obliku kao

reaktante, kako u reakcijskoj smjesi ne bi bilo prisutno dodatnih iona, već bi jedini nusprodukt reakcije bila voda. Rezultati su pokazali kako svi ispitivani bis(aminokarboksilati) osim bis(L-histidinato)bakra(II) preferiraju *trans*- koordinaciju. U istom istraživanju ispitano je postoji li kompeticija istih aminokiselina prema vezanju na bakar(II) u čvrstom stanju. Načinjen je niz mehanokemijskih sinteza u kojima je korištena ekvimolarna smjesa po dvije aminokiseline. Zaključeno je da određene aminokiseline imaju veći afinitet prema vezanju na bakar(II) u odnosu na druge, pri čemu tvore komplekse tipa  $[Cu(aa1)_2]$  i to prema sljedećem nizu: L-Trp > L-Phe  $\approx$  L-Pro > L-Asn > L-Gln, dok histidin često formira miješane komplekse tipa  $[Cu(aa1)(aa2)]$  (aa1 i aa2 su različiti aminokarboksilati).

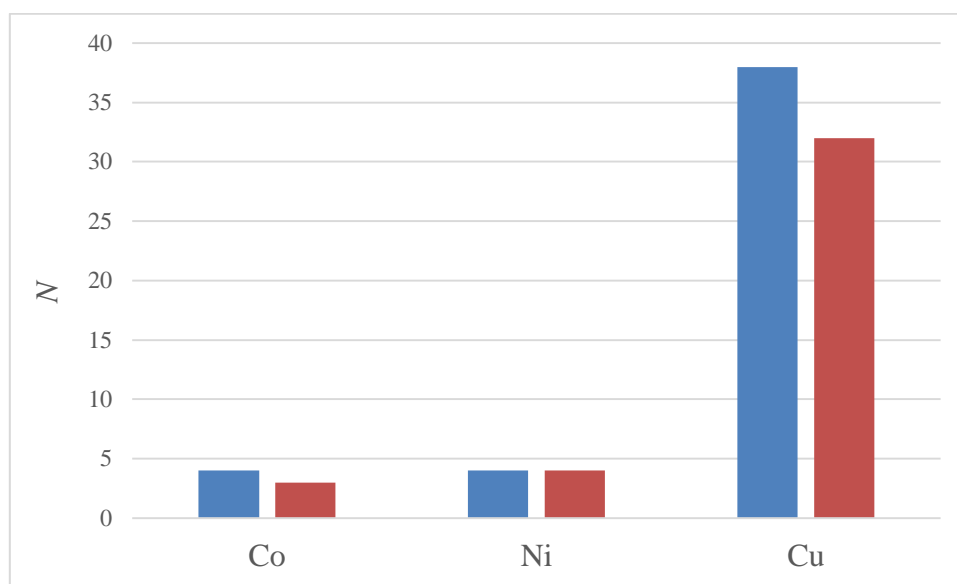
### 2.3. Ternarni koordinacijski spojevi kobalta, nikla i bakra s aminokiselinama i heterocikličkim bazama

Koordinacijski spojevi s heterocikličkim bazama i aminokiselinama istražuju se četrdesetak godina, ponajviše zbog njihove izražene biološke aktivnosti. Među objavljenim kristalnim strukturama bakra(II) s aminokiselinom i heterocikličkim bazama koje su derivati 2,2'-bipiridina (bipy), prevladavaju kristalne strukture s 2,2'-bipiridinom i 1,10-fenantrolinom (phen). Objavljeno je i nekoliko desetaka struktura s drugim derivatima 2,2'-bipiridina. Strukturne formule korištenih heterocikličkih baza, derivata 2,2'-bipiridina, prikazane su na slici 21.

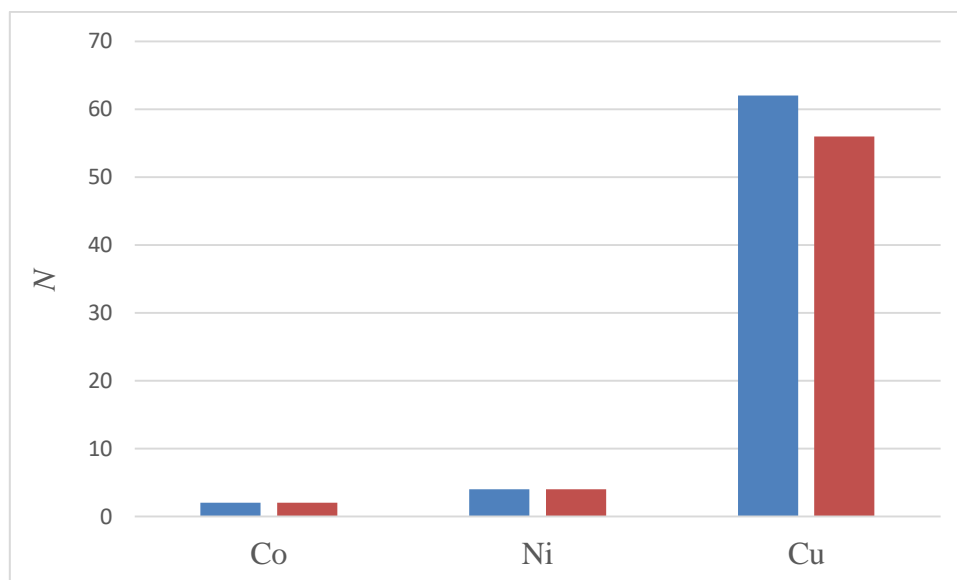


**Slika 21.** Heterocikličke baze korištene za pripremu kompleksa u kombinaciji s bakrom(II) i aminokiselinama. U zagradama je naveden broj skupova podataka u kristalografskoj bazi CSD kompleksa bakra(II) s pojedinom heterocikličkom bazom i aminokiselinama.

Na slikama 22 i 23 dan je prikaz broja kristalnih struktura ternarnih koordinacijskih spojeva objavljenih u kristalografskoj bazi CSD s obzirom na metalni atom (Co, Ni ili Cu) te heterocikličku bazu (1,10-fenantrolin ili 2,2'-bipiridin), uz  $\alpha$ -aminokiseline kao treću komponentu. Iz podataka moguće je zaključiti kako su izostala sustavna izučavanja ove vrste spojeva u čvrstom stanju. Spojevi kobalta i nikla ove vrste vrlo su slabo strukturno istraženi te je određeno tek po 4 kristalne strukture sa svakim od ova dva metala uz 2,2'-bipiridin i  $\alpha$ -aminokiselinu te 2 kristalne strukture s kobaltom i 4 s niklom uz 1,10-fenantrolin i  $\alpha$ -aminokiselinu. Bakrovi(II) kompleksi su malo bolje strukturno istraženi te je određeno 38 jedinstvenih kristalnih struktura s 2,2'-bipiridinom i  $\alpha$ -aminokiselinom (od čega 30 sa standardnim aminokiselinama) i 56 jedinstvenih kristalnih struktura s 1,10-fenantrolinom kao heterocikličkom bazom i  $\alpha$ -aminokiselinom (48 sa standardnim aminokiselinama). Niti u jednom od objavljenih radova nisu karakterizirane više od dvije kristalne strukture. Od aniona koji se nalaze u strukturama (ne računajući aminokarboxilate) prevladavaju kloridi, perklorati i nitrati uz poneku strukturu s tetrafluoroboratom, heksafluorofosfatom te sulfatom.

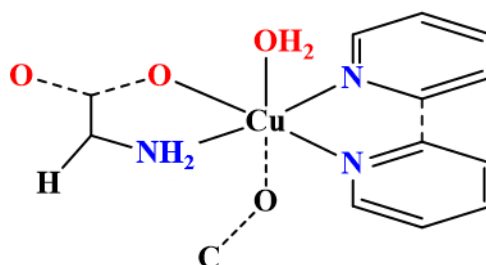


**Slika 22.** Plavom bojom prikazan je broj kristalnih struktura, objavljenih u CSD bazi, koje sadrže metal (Co, Ni ili Cu),  $\alpha$ -aminokiselinu i 2,2'-bipiridin, dok je crvenom bojom označen broj radova u kojima su te strukture obavljene.



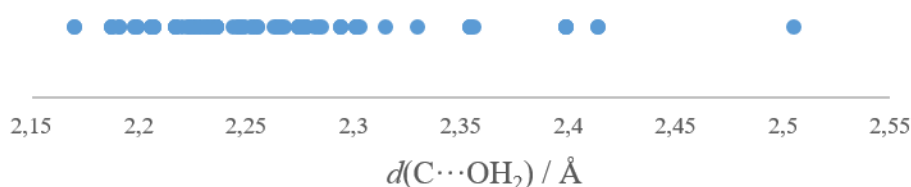
**Slika 23.** Plavom bojom prikazan je broj kristalnih struktura, objavljenih u CSD bazi, koje sadrže metal (Co, Ni ili Cu), aminokiselinu i 1,10-fenantrolin, dok je crvenom bojom označen broj radova u kojima su te strukture obavljene.

U ranijim publikacijama s ovim spojevima, znanstvenike je uglavnom zanimalo način koordinacije liganada na metal, stoga se nije ulazilo u dublju analizu kristalnog pakiranja i vodikovih veza ili drugih interakcija.<sup>88,89</sup> Primjerice, Luciano Antolini i suradnici<sup>88</sup> priredili su koordinacijski spoj bakra(II) s L-asparaginskom kiselinom (L-HAsp) i 2,2'-bipiridinom (bipy) u sklopu njihovih istraživanja utjecaja aspartata na geometriju bakrovih(II) kompleksa. Priređen je kompleks formule  $[\text{Cu}(\text{L-Asp})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . U istraživanju je utvrđeno da je koordinacijsko okruženje bakrovog(II) atoma kvadratno-piramidalne geometrije, uz bliski kontakt još jednog atoma kisika karboksilatne skupine susjednog kompleksa (3,019(5) Å) u *trans*-položaju u odnosu na koordinirnu molekulu vode (slika 24).



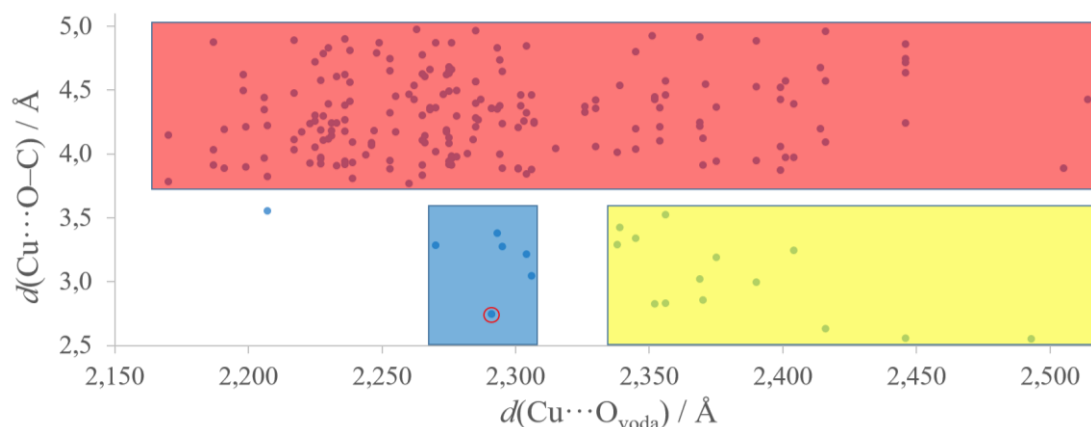
**Slika 24.** Kvadratno-piramidalna koordinacija bakrovog(II) atoma u fragmentu ternarnog kompleksa bakra s aminokarboksilatnom i heterocikličkom bazom, s bliskim kontaktom karboksilatne skupine u aksijalnom položaju. Ovaj fragment je korišten za pretragu baze i analizu udaljenosti  $\text{Cu} \cdots \text{O}-\text{C}$ , odnosno  $\text{Cu} \cdots \text{O}_{\text{voda}}$ .

Budući da je danas poznato mnogo više kristalnih struktura ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama, može se reći da ipak postoji određena interakcija karboksilata u aksijalnom položaju kompleksa  $[\text{Cu}(\text{aa})(\text{H}_2\text{O})(\text{NN})]$  (kao na slici 24; aa = aminokarboksilat, NN = heterociklička baza). Naime, duljina veze bakrovog(II) iona s apikalnom molekulom vode dulja je (2,368(5) Å) negoli je to uobičajeno za ovu vrstu kompleksnih spojeva u kojima ne postoji bliski kontakt  $\text{Cu}\cdots\text{O}$  u *trans*- položaju u odnosu na koordiniranu molekulu vode (slika 25). Pogleda li se kako se mijenjaju udaljenosti  $\text{Cu}\cdots\text{O}_{\text{voda}}$  u odnosu na  $\text{Cu}\cdots\text{O}-\text{C}$  fragment (slika 24) mogu se uočiti neke pravilnosti (slika 26). Za graf su uzeti podatci iz 68 skupova podataka iz baze CSD koji imaju didentatno vezanu heterocikličku bazu i aminokiselinu te u apikalnom položaju molekulu vode.<sup>7,46,48–100</sup> Zanimljivo, postoji određena praznina  $\text{Cu}\cdots\text{O}-\text{C}$  udaljenosti između 3,55 i 3,75 Å što bi moglo biti indikativno da je pri kraćim udaljenostima od 3,55 Å moguća interakcija karboksilata i bakrovih(II) iona. Također postoji praznina u  $\text{Cu}\cdots\text{O}_{\text{voda}}$  udaljenostima između otprilike 2,306 i 2,338 Å, a mogući razlog tome je mali broj podataka, odnosno kristalnih struktura ovoga tipa. Zanimljivo, u kristalnim strukturama u kojima je udaljenost  $\text{Cu}\cdots\text{O}_{\text{voda}}$  veća od 2,338 Å može se primjetiti negativna korelacija udaljenosti  $\text{Cu}\cdots\text{O}-\text{C}$  i  $\text{Cu}\cdots\text{O}_{\text{voda}}$  (slika 26, žuti pravokutnik). Kako bi se podatci s kraćim  $\text{Cu}\cdots\text{O}_{\text{voda}}$  udaljenostima (plavi pravokutnik sa slike 26) mogli povezati s podacima označenim žutim pravokutnikom, potreban je veći broj podataka. Čini se kako udaljenosti u jednoj kristalnoj strukturi odstupaju od te pravilnosti (označeno crvenim kružićem u plavom pravokutniku na slici 26). Ta kristalna struktura je specifična jer je kao heterociklička baza korišten 5-nitro-1,10-fenantrolin. Ova heterociklička baza bi mogla značajno povećati kiselost bakrovog(II) iona zbog svojih elektron-odvlačećih svojstava, što bi omogućilo manju razliku u udaljenosti struktura, posebice u području udaljenosti  $\text{Cu}\cdots\text{O}_{\text{voda}}$  većih od 2,40 Å te dodatne eksperimente i teorijske proračune.



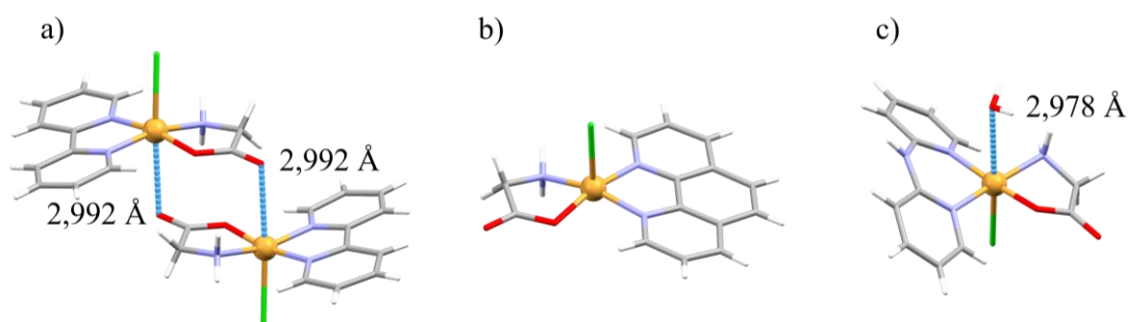
**Slika 25.**  $\text{Cu}\cdots\text{O}_{\text{voda}}$  udaljenosti svih 114 simetrijski neovisnih kompleksa u kristalnim strukturama u kojima ne postoji dodatni  $\text{Cu}\cdots\text{O}$  kontakt kraći od 3,5 Å (32 skupa podataka). Vrijednosti iznad 2,35 Å odgovaraju trima kristalnim strukturama. Napomena: 13 kristalnih struktura u ovom skupu određeno je pri temperaturama znatno nižima od sobne temperature (103 – 173 K).





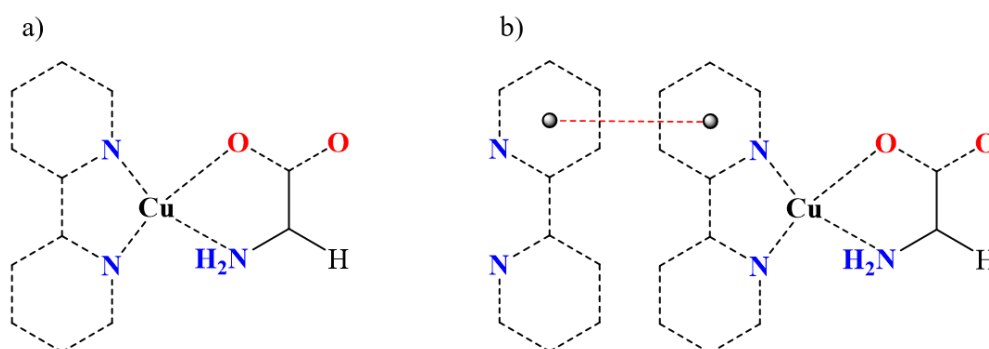
**Slika 26.** Rasap udaljenosti Cu...O–C u odnosu na Cu...O<sub>voda</sub> u kristalnim strukturama ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama.

U jednom od rijetkih sustavnih strukturnih istraživanja, Masahiro Yodoshi i suradnici,<sup>143</sup> uz ispitivanja interakcije kompleksa s molekulom DNA, odredili su tri kristalne strukture kompleksa bakra(II) s glicinom, kloridima te tri heterocikličke baze: 2,2'-bipiridin, 1,10-fenantrolin i bipiridilamin. Iako su razlike u strukturi i veličini heterocikličke baze relativno male, svaki od dobivenih kompleksa ima različitu koordinaciju bakra(II) na aksijalnom položaju. U ekvatorijalnoj ravnini na bakar(II) didentatno su koordinirani heterociklička baza i glicinatni ion, dok je u sve tri strukture na jednom aksijalnom položaju koordiniran klorid. U kompleksu s 2,2-bipiridinom kompleksi tvore dimere povezujući se međusobno karboksilatnom skupinom glicinata, čime se upotpunjuje koordinacijska sfera (slika 27a). Ako se 2,2'-bipiridin zamijeni 1,10-fenantrolinom, bakar(II) će ostvariti koordinacijski broj 5 u kvadratno-piramidalnoj geometriji (slika 27b).



**Slika 27.** Kompleksne vrste u spojevima bakra(II), glicina, klorida i heterocikličke baze: a) 2,2'-bipiridin (CSD kod BPGLYC01), b) 1,10-fenantrolin (CSD kod VEXMAN), c) bipiridilamin (CSD kod VESGIK).

Bipiridilamin kao ligand nema planarnu geometriju kao prethodne dvije heterocikličke baze te bakar(II) u koordinacijskom spoju s bipiridilaminom, glicinom i kloridima ostavaruje kvadratno-piramidalnu geometriju s bliskim kontaktom molekule vode (2,978 Å) u *trans*-položaju u odnosu na koordinirani klorid (slika 27c). U sve tri kristalne strukture kompleksi se međusobno povezuju  $\pi$ -interakcijama s  $Cg \cdots Cg^{vi}$  udaljenostima od 4,05(6) Å u bipiridinskom kompleksu, odnosno 3,46(10) Å u fenantrolinskom kompleksu. Zbog gubitka planarnosti, bipiridilamin se ne povezuje na isti način, ali kompleksi slaganjem bipiridilamina tvore dimere, što se može pripisati slabim  $\pi$ - ( $d(Cg \cdots Cg)$  4,220 Å;  $\angle(\text{prsten-prsten}) = 28,5^\circ$ ) ili C–H $\cdots\pi$  interakcijama. Čini se da je povezivanje  $\pi$ -interakcijama uobičajeno za ovakve ternarne koordinacijske spojeve bakra(II), međutim, mali broj autora detaljno ulazi u opis vodikovih veza i  $\pi$ -interakcija te kristalnog pakiranja. Pretragom CSD baze,<sup>5</sup> od 189 skupova podataka ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s aminokiselinama (fragment na slici 28a) u 127 se nalazi  $Cg \cdots Cg$  udaljenost kraća od 5 Å (fragment na slici 28b) što je indicacija  $\pi$ -interakcija.<sup>144</sup>

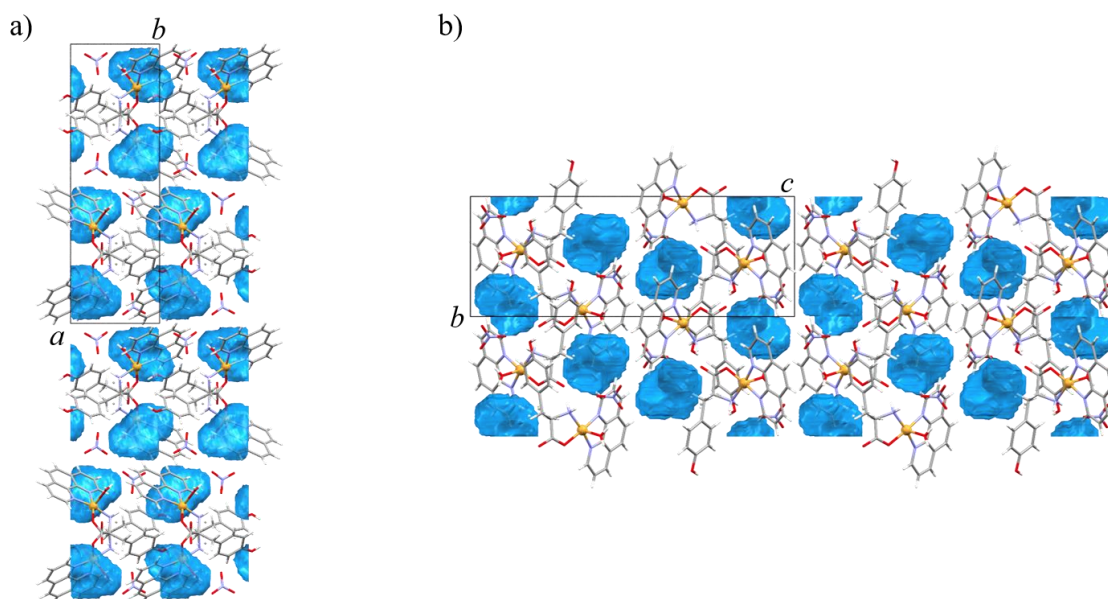


**Slika 28.** Fragment korišteni za pretragu CSD baze: a) kristalnih struktura ternarnih koordinacijskih spojeva; b) udaljenosti centroida u ternarnim koordinacijskim spojevima. Crvenom bojom označena je udaljenost dva centroida (sivi kružići), koja je ograničena na maksimalno 5 Å.

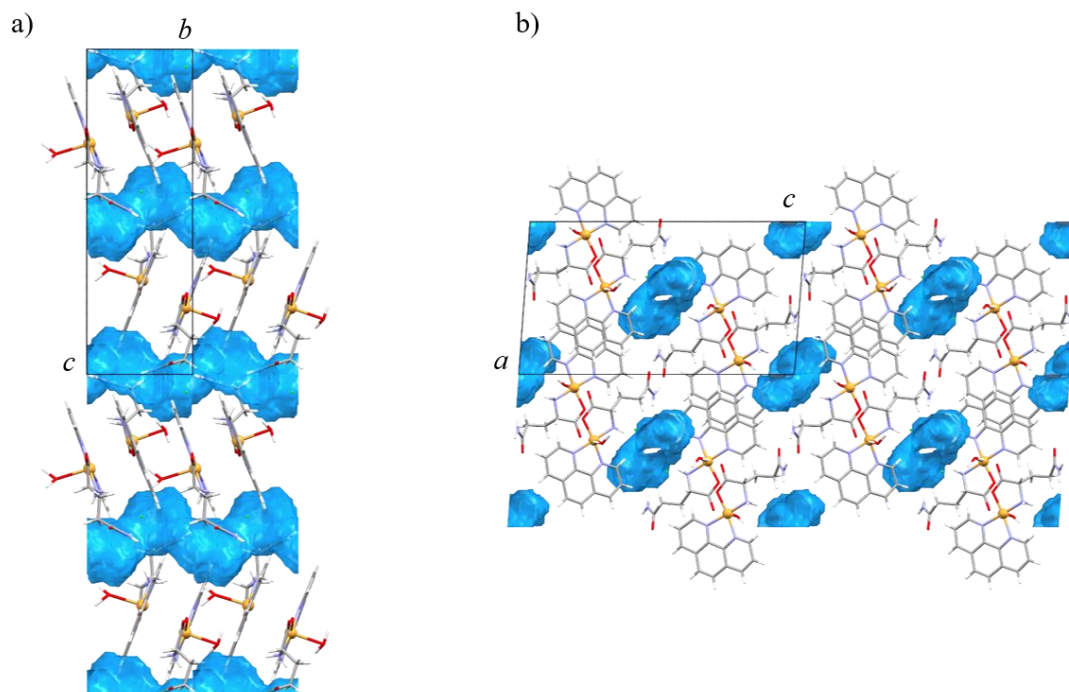
Većina objavljenih kristalnih struktura ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama sadrži molekule vode, koordinirane (164 skupa podataka) i/ili kristalizacijske (132 skupa podataka). U nekoliko kristalnih struktura prisutne su kristalizacijske molekule malih alkohola (metanol,<sup>126,145–148</sup> etanol,<sup>133</sup> propanol<sup>149</sup>), a samo u dvije je molekula alkohola (u oba slučaja molekula metanola) koordinirana na bakar(II).<sup>150,151</sup> U nekoliko kristalnih struktura otapalo nije modelirano. Kristalizacijske molekule otapala tvore

<sup>vi</sup> Cg – centroid

različite motive, ovisno o udjelu otapala, te se pakiraju u džepove (slika 29)<sup>102</sup> ili kanale (slika 30).<sup>152</sup>

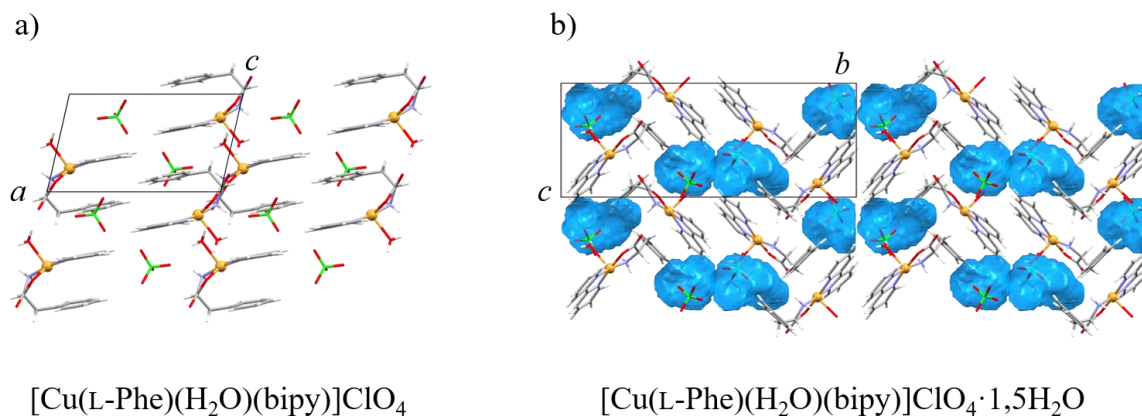


**Slika 29.** Kristalno pakiranje kristalizacijskih molekula vode u džepove u kristalnoj strukturi spoja  $[\text{Cu}(\text{L-Tyr})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Prikaz u kristalografskim ravninama: a) (001) i b) (100). Slika je napravljena prema podacima iz ref 102 (CSD kod GAGMUZ).



**Slika 30.** 1D kanali u kristalnoj strukturi spoja  $[\text{Cu}(\text{L-Gln})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Prikaz u kristalografskim ravninama: a) (001) i b) (100). Slika je napravljena prema podacima iz ref 152 (CSD kod PECCEG).

Kompleksi s istom kombinacijom liganada pri različitim uvjetima mogu tvoriti i različite solvate. Tako su primjerice dobivena dva L-fenilalaninatna (L-Phe) kompleksa  $[\text{Cu}(\text{L-Phe})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]\text{ClO}_4$  – bez kristalizacijskog otapala<sup>105,153</sup> i seskvihidrat.<sup>103</sup> Spoj bez kristalizacijskog otapala kristaliziran je iz smjese otapala voda/etanol te sadrži samo koordinirane molekule vode (slika 31a). Seskvihidrat je kristaliziran iz smjese otapala voda/metanol te sadrži džepove kristalizacijskih molekula vode, uz koordinirane molekule vode (slika 31b). Mogućnost kristalizacije ovih spojeva s otapalom otvara mogućnost potencijalne primjene kao adsorbensa ili za molekulsko prepoznavanje (i enantioselektivnu separaciju), međutim, takvih istraživanja dosad nije bilo na ovoj skupini spojeva.



**Slika 31.** Kristalno pakiranje: a)  $[\text{Cu}(\text{L-Phe})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]\text{ClO}_4$  (CSD kod YEQQUG)<sup>105,153</sup> u kristalografskoj ravnini (010) i b)  $[\text{Cu}(\text{L-Phe})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  (CSD kod RIGWEJ)<sup>103</sup> u kristalografskoj ravnini (100).

## 2.4. Svojstva i potencijalne primjene koordinacijskih spojeva prijelaznih metala s aminokiselinama

Iako se bis(aminokarboksilatni) koordinacijski spojevi istražuju već više od 160 godina, i dalje su u fokusu istraživanja zbog zanimljivih svojstava, a samim time i potencijalnih primjena. Povijesno su istraživani kao modelni spojevi za izučavanje interakcija metala i proteina,<sup>154,155</sup> međutim, danas raste potražnja za novim materijalima za industrijske primjene, poput katalizatora, ili u medicini. Određeni aminokarboksilati bakra(II) pokazali su katalitička svojstva.<sup>156</sup> Primjerice, metalo-organske mreže nikla(II) i bakra(II) s L-asparagniskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom, odnosno 1,2-bis(4-piridil)etanom pokazala su enantiosektivna katalitička svojstva u metanolizi *cis*-2,3-epoksibutana.<sup>157</sup>

Većina istraživanja ternarnih koordinacijskih spojeva metala s aminokiselinama i heterocikličkim bazama dosad je bila usmjerena prema biološkoj aktivnosti ovih spojeva. Nakon što je u drugoj polovici prošlog stoljeća otkriveno da cisplatin ima vrlo izražena antitumorska svojstva,<sup>158</sup> uspješno je klinički testiran te se i danas koristi u terapiji, često u kombinaciji s drugim lijekovima.<sup>159</sup> Nakon tog otkrića, očekivano je krenuo nagli razvoj metalnih kompleksa s potencijalnom antitumorskom aktivnosti. Uz platinu, često su istraživani organometalni spojevi te kompleksi mnogih metala<sup>160</sup> poput: kositra,<sup>161,162</sup> titanija,<sup>163,164</sup> galija,<sup>160,165</sup> zlata,<sup>160,166,167</sup> rutenija,<sup>165,167</sup> paladija,<sup>168</sup> rodija,<sup>169,170</sup> cinka,<sup>160</sup> bakra<sup>134,10</sup> i dr.<sup>160</sup>

Makoto Chikira i suradnici<sup>12</sup> istražili su načine vezanja ternarnih kompleksa bakra(II), 1,10-fenantrolina i aminokiselina na molekulu DNA te kompleksa  $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  da bi se proučio utjecaj veličine aromatskog liganda. Mjerenja EPR-a pokazala su da je dodatni aromatski prsten u 1,10-fenantrolinu ključan za pojačanu biološku aktivnost koju su pokazali kompleksi  $[\text{Cu}(\text{aa})(\text{phen})]^+$  (aa = aminokarboksilat). Naime, većina kompleksa s 2,2'-bipiridinom veže se na mali utor molekule DNA, dok se fenantrolinski kompleksi mogu uspješno interkalirati između parova baza, tako narušavajući strukturu dvostruke uzvojnice. Fenantrolinski kompleksi se mogu vezati i na mali utor molekule DNA, ovisno o koordiniranoj aminokiselini. Slični rezultati dobiveni su QSAR analizom biološke aktivnosti ove skupine koordinacijskih spojeva.<sup>171</sup> Lena Ruiz-Azuara i suradnici načinili su niz istraživanja u kojima su istraživali koordinacijske spojeve bakra(II) s različitim *O,O* i *N,O* ligandima, uključujući aminokiseline i njihove derivate. L. Ruiz-Azuara je i patentirala nitratne soli po 14 ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s aminokiselinama i 2,2'-bipiridinom, odnosno 1,10-fenantrolinom i njihovim derivatima kao potencijalne antitumorske lijekove.<sup>172</sup>

Nekoliko istraživanja načinjeno je s ciljem dizajniranja poroznih funkcionalnih materijala. Istraživanja su išla u smjeru pripreve koordinacijskih polimera koji će ograničiti oblik okosnice strukture te veličinu pora u koje se smještaju molekule gosta.<sup>173,174</sup> Ben-Yong Lou i suradnici utvrdili su da aminokiselinski ogranak (DL-Ala ili DL-Phe) značajno utječe na arhitekturu 1D koordinacijskog polimera.<sup>175</sup> K. Smokrović i suradnici<sup>176</sup> pripravili su metanolni i etanolni solvat 2D koordinacijskih mreža bakra(II), 4,4'-bipiridina i L-leucinata, odnosno L-izoleucinata otopinskom metodom, ali i mehanokemijski uz dodatak tekućine. U ovom slučaju ogranak aminokiseline nije utjecao na arhitekturu koordinacijskog spoja te je pokazano da se desolvatirani spojevi mogu uspješno resolvatirati u čvrstom stanju te regenerirati.

Cai-Xia Ren i suradnici naveli su određene prednosti korištenjem aminokiselina kao liganada u ovakvim sustavima:

- aminokiseline tvore kelatne prstene prilikom koordinacije na metalni centar te tako grade izoretikularne spojeve
- raznolikost ogranaaka aminokiselina omogućuje podešavanje strukture, odnosno interakcija unutar pora (jer su nekoordinirajući ogranci usmjereni prema unutrašnjosti pora)
- prisutnost karboksilatne skupine kao akceptora, odnosno amino-skupine kao donora vodikove veze omogućuje supramolekulsko povezivanje podjedinica, učvršćujući strukturu materijala te se tako povećava stabilnost i umanjuje vjerojatnost urušavanja strukture nakon izlaska otapala.<sup>177</sup>

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Materijali

Za sintezu kompleksnih spojeva korišteni su:

- aminokiseline i njihovi derivati: glicin, D-*allo*-L-izoleucin, L-izoleucin, L-serin, L-homoserin, glicinamid-hidroklorid, 2,2'-iminodiacetamid-hidroklorid, L-serinamid-hidroklorid;
- heterocikličke baze: 2,2'-bipiridin i 1,10-fenantrolin (bezvodni i monohidrat)
- spojevi bakra: bakrov(II) hidroksid, bezvodni bakrov(II) sulfat te hidrati bakrovog(II) sulfata – monohidrat, trihidrat i pentahidrat, bakrov(II) klorid dihidrat, bakrov(II) nitrat trihidrat;
- spojevi kobalta: kobaltov(II) hidroksid, kobaltov(II) klorid heksahidrat, kobaltov(II) bromid, kobaltov(II) jodid, kobaltov(II) acetat dihidrat i tetrahidrat;
- spojevi nikla: niklov(II) hidroksid, niklov(II) acetat tetrahidrat, niklov(II) klorid heksahidrat, niklov(II) bromid, niklov(II) jodid;
- otapala: voda, metanol, etanol ( $w = 96 \%$ ), acetonitril, piridin, glicerol, aceton;
- ostali spojevi: kalijev jodid, amonijev klorid, vodena otopina amonijaka ( $w = 25 \%$ ), natrijev hidroksid, kalijev hidroksid, natrijev hidrogenkarbonat, klorovodična kiselina, dušična kiselina, sumporna kiselina, glioksilna kiselina ( $w = 50 \%$ ), oksalna kiselina dihidrat, kalijev acetat, magnezijev klorid, kalijev karbonat, magnezijev nitrat, natrijev nitrat, kalijev klorid.

### 3.2. Sinteza i kristalizacija spojeva

Cilj ovog rada bio je je sintetizirati i strukturno karakterizirati nove kompleksne spojeve kobalta(II), nikla(II) i bakra(II) s odabranim standardnim aminokiselinama i njihovim derivatima te proučiti njihova fizikalna, kemijska i biološka svojstva. Isprobano je nekoliko vrsta sinteza (otopinska, solvotermalna, mehanokemijska), a osim sinteze spojeva, pokušalo se pronaći uvjete u kojima određeni spoj nastaje u čistoj formi (bez nusprodukata) te uvjete u kojima je moguće dobiti jedinične kristale. Također, uvjeti pripreve spojeva su mijenjani s ciljem dobivanja različitih izomera, polimorfa i/ili solvatomorfa te je proučena mogućnost strukturnih transformacija u čvrstom stanju, gdje je to bilo moguće.

Otopinske sinteze su uglavnom rađene pri povišenoj temperaturi, uz refluks ili zagrijavanjem otvorene posude (čaše, tikvice, epruvete). Solvotermalne sinteze provedene se u čeličnom autoklavu s teflonskom posudicom volumena 25 mL. Autoklav je zagrijavan u sušioniku, u pravilu pri temperaturi od 120 °C. Mehanokemijske sinteze su provedene koristeći vibracijski mlin Retch MM200, uz frekvenciju 25 Hz, u čeličnim i/ili teflonskim posudicama volumena 14 mL s po jednom kuglicom promjera 8 mm.

Ovisno o korištenom ligandu prilagođene su metode sinteze i početni reaktanti. Tako su za pripremu kompleksa kobalta(II), nikla(II) i bakra(II) s glicinamidom i 2,2'-iminodiacetamidom korišteni halogenidi, hidroksidi ili acetati metala, a kao otapalo je korištena voda. Zbog izrazito dobre topljivosti produkata ovih reakcija, kristalizacija je trajala nekoliko dana do nekoliko godina. Naime, isparavanjem otapala u velikom broju slučajeva je dobivena viskozna smjesa ili staklasti produkt. U takvim slučajevima je kristalizacija ovisila o relativnoj vlažnosti zraka, pri čemu je pri manjoj relativnoj vlažnosti zraka (otprilike  $RH < 50\%$ ) u pravilu dobivena staklasta smjesa, dok je pri većoj relativnoj vlažnosti dobivena viskozna, ali i dalje tekuća smjesa, iz koje je bila moguća kristalizacija. Za pripremu bakrovih(II) kompleksa s *D-allo* i *L*-izoleucinom te *L*-homoserinom, najpogodnijim se pokazao bakrov(II) hidroksid, ali su korišteni i drugi bakrovi(II) spojevi kao polazni reaktanti.

Za pripremu spojeva s heterocikličkim bazama, kao polazni spojevi, uz heterocikličku bazu i aminokiselinu ili amid aminokiseline, korišteni su različiti hidrati bakrovog(II) sulfata i bakrov(II) hidroksid. U nekim slučajevima je kao baza umjesto bakrovog(II) hidroksida korišten natrijev hidrogenkarbonat ili vodena otopina amonijaka. Kao otapala su uglavnom korišteni voda i metanol zbog slabe topljivosti bakrovog(II) sulfata u drugim organskim otapalima.



### 3.2.1. Koordinacijski spojevi kobalta(II), nikla(II) i bakra(II) s $\alpha$ -aminokiselinama i njihovim derivatima

#### 3.2.1.1. Priprava koordinacijskih spojeva kobalta(II), nikla(II) i bakra(II) s glicinamidom (HGlyam)

Sinteza glicinamida-hidroklorida, **H<sub>2</sub>GlyamCl**. Glicinamid-hidroklorid sintetiziran je u istraživačkoj grupi prof. dr. sc. Dubravke Matković-Čalogović reakcijom kloracetamida i koncentrirane vodene otopine amonijaka.<sup>178</sup>

Priređeno je 12 koordinacijskih spojeva kobalta(II), nikla(II) i bakra(II) s glicinamidom:

- *cis*-[Co(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(HGlyam)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (**1a**),
- *cis*-[Co(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(HGlyam)<sub>2</sub>]Br<sub>1,06</sub>Cl<sub>0,94</sub> (**1b**),
- *cis*-[Co(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(HGlyam)<sub>2</sub>]I<sub>2</sub> (**1c**)
- *cis*-[Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(HGlyam)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (**2a**),
- *cis*-[Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(HGlyam)<sub>2</sub>]Br<sub>0,94</sub>Cl<sub>1,06</sub> (**2b**),
- *cis*-[Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(HGlyam)<sub>2</sub>]I<sub>2</sub> (**2c<sub>RT</sub>** i **2c<sub>LT</sub>**),
- NH<sub>4</sub>[Ni( $\mu$ -HGlyam)<sub>3</sub>KI<sub>3</sub>]I·H<sub>2</sub>O (**2d**),
- *trans*-[CuCl<sub>2</sub>(HGlyam)<sub>2</sub>] (**3a**),
- *trans*-[CuBr<sub>1,3</sub>Cl<sub>0,7</sub>(HGlyam)<sub>2</sub>] (**3b**)
- *cis*-{[Cu<sup>II</sup>(HGlyam)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Cu<sup>I</sup>I<sub>6</sub>]}<sub>n</sub> (**3c**),
- *trans*-[Cu(Glyam)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O (**3d**).

Koordinacijski spojevi kobalta(II), nikla(II) i bakra(II) s glicinamidom te kloridima i bromidima (**1a**, **1b**, **2a**, **2b**, **3a** i **3b**) sintetizirani su na ekvivalentan način sljedećim postupkom: odgovarajući metalni halogenid (1,0 mmol), H<sub>2</sub>GlyamCl (0,22 g, 2,0 mmol) i NaHCO<sub>3</sub> (0,15 g, 1,8 mmol) otopljeni su u 10 mL vode; otopina je miješana pri sobnoj temperaturi do prestanka razvijanja mjehurića te je ostavljena da otapalo polako isparava. Dobiveni kristali ofiltrirani su preko Hirschovog lijevka te isprani hladnom vodom (dva puta po 1 mL). Koordinacijski spojevi s jodidima (**1c**, **2c<sub>RT</sub>** i **3c**) su sintetizirani na sličan način uz male izmjene u izboru reaktanata. U svim sintezama korišten je H<sub>2</sub>GlyamCl onečišćen amonijevim kloridom, što se pokazalo presudnim u kristalizaciji ovih spojeva (detaljniji postupci sinteza opisani su u daljnjem tekstu).

Sve uspješne kristalizacije koordinacijskih spojeva kobalta(II), nikla(II) i bakra(I,II) s glicinamidom provedene su pri temperaturi 19±1 °C. Kompleksi kobalta(II), nikla(II) i bakra(II) s glicinamidom i kloridima (**1a**, **2a**, **3a**), odnosno bromidima i kloridima (**1b**, **2b**, **3b**), te bakrov kompleks s glicinamidom i jodidima (**3c**) prethodno su sintetizirani u grupi prof. dr. sc. Matković-Čalogović, a produkti strukturno karakterizirani tijekom izrade ove doktorske

disertacije. Detaljniji postupci sinteza pojedinih koordinacijskih spojeva s glicinamidom opisani su u daljnjem tekstu.

*Sinteza cis-[Co(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(HGlyam)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (1a).*

Spoj je pripremljen prema gore opisanom postupku, iz kobaltovog(II) klorida heksahidrata (0,24 g, 1,0 mmol). Nakon nekoliko tjedana, dobiveni su ružičasti kristali (0,16 g, 51 %) iz kojih je izdvojen jedinični kristal za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Difrakcijom rendgenskog zračenja na prahu (slika D1) je potvrđeno da se radi o čistom uzorku spoja **1a**. Elementna analiza za C<sub>4</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>Co: C 15,30, H 5,14, N 17,84 %. Nađeno: C 15,42, H 4,66, N 17,83 %. Izdvojene vrpce u IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) spektru: 3424(w), 3277(s), 3245(s), 3129(m), 2956(w), 2929(w), 2781(w), 1665(vs), 1595(s), 1461(m), 1422(m), 1343(w), 1313(w), 1196(w), 1134(vs), 1043(s), 944(w), 858(w), 767(w), 656(s), 601(s), 545(w), 488(w).

*Sinteza cis-[Co(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(HGlyam)<sub>2</sub>]Br<sub>1,06</sub>Cl<sub>0,94</sub> (1b).*

Spoj je pripremljen prema gore opisanom postupku, iz kobaltovog(II) bromida (0,22 g, 1,0 mmol). Nakon nekoliko tjedana, dobiveni su ružičasti kristali (0,18 g, 50 %) iz kojih je izdvojen jedinični kristal za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Difrakcijom rendgenskog zračenja na prahu (slika D2) je potvrđeno da se radi o čistom uzorku spoja **1b**. Elementna analiza za C<sub>4</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>1,06</sub>Cl<sub>0,94</sub>Co: C 13,32, H 4,47, N 15,53 %. Nađeno: C 13,31, H 3,98, N 15,34 %. Izdvojene vrpce u IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) spektru: 3428(w), 3272(s), 3243(s), 3144(m), 2951(w), 2925(w), 2771(w), 1659(vs), 1586(s), 1455(m), 1417(m), 1340(w), 1312(w), 1193(w), 1129(s), 1040(s), 939(w), 856(w), 754(w), 635(s), 587(s), 542(w), 488(w).

*Sinteza cis-[Co(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(HGlyam)<sub>2</sub>]I<sub>2</sub> (1c).*

Kobaltov(II) acetat dihidrat (0,11 g, 0,5 mmol), H<sub>2</sub>GlyamCl (0,11 g, 1,0 mmol) i kalijev jodid (0,17 g, 1,0 mmol) otopljeni su u 10 mL vode. Nakon nekoliko mjeseci dobiveno je nekoliko narančastih kristala, dovoljne kvalitete za analizu difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Na slici D3 prikazan je difraktogram praha izračunat iz kristalne strukture. Izdvojene vrpce u IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) spektru: 3275(s), 3241(s), 3127(s), 2958(w), 2931(w), 2785(w), 1662(s), 1583(s), 1462(m), 1418(m), 1343(w), 1314(w), 1194(w), 1135(m), 1044(m), 944(w), 859(w), 767(w), 659(w), 598(m), 546(w), 497(w).

*Sinteza cis-[Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(HGlyam)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (2a).*

Spoj je pripremljen prema gore opisanom postupku, iz niklovog(II) klorida heksahidrata (0,24 g, 1,0 mmol). Nakon nekoliko tjedana, dobiveni su svijetloplavi kristali (0,18 g, 57 %) iz kojih je izdvojen jedinični kristal za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Difrakcijom rendgenskog zračenja na prahu (slika D4) je potvrđeno da se radi o čistom uzorku spoja **2a**. Elementna analiza za C<sub>4</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>Ni: C 15,31, H 5,14, N 17,86 % Nađeno: C 15,27, H 4,68, N 17,74 %. Izdvojene vrpce u IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) spektru: 3432(w), 3285(s), 3250(s), 3114(m), 2958(w), 2933(w), 2786(w), 1677(vs), 1595(s), 1463(m), 1422(m), 1341(w), 1313(w), 1193(w), 1134(s), 1042(s), 946(w), 860(w), 768(w), 659(s), 605(s), 548(w), 495(w).

*Sinteza cis-[Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(HGlyam)<sub>2</sub>]Br<sub>0,94</sub>Cl<sub>1,06</sub> (2b).*

Spoj je pripremljen prema gore opisanom postupku, iz niklovog(II) bromida (0,22 g, 1,0 mmol). Nakon nekoliko tjedana, dobiveni su svijetloplavi kristali (0,19 g, 54 %) iz kojih je izdvojen jedinični kristal za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Difrakcijom rendgenskog zračenja na prahu (slika D5) je potvrđeno da se radi o čistom uzorku spoja **2b**. Elementna analiza za C<sub>4</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>0,94</sub>Cl<sub>1,06</sub>Ni: C 13,51, H 4,53, N 15,75 %. Nađeno: C 13,66, H 4,06, N 15,81 %. Izdvojene vrpce u IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) spektru: 3437(w), 3280(s), 3247(w), 3142(m), 2956(w), 2927(w), 2778(w), 1663(vs), 1592(s), 1458(m), 1418(m), 1338(w), 1312(w), 1191(w), 1131(s), 1040(s), 941(w), 858(w), 755(w), 640(s), 592(s), 544(w), 495(w).

*Sinteza cis-[Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(HGlyam)<sub>2</sub>]I<sub>2</sub> (2c<sub>RT</sub> i 2c<sub>LT</sub>).*

Niklov(II) jodid (0,31 g, 1,0 mmol), H<sub>2</sub>GlyamCl (0,22 g, 2,0 mmol) i NaHCO<sub>3</sub> (0,15 g, 1,8 mmol) otopljeni su u 10 mL vode. Nakon nekoliko mjeseci dobiveni su svijetloplavi kristali u smjesi s bezbojnim kristalima. Hlađenjem kristala **2c<sub>RT</sub>** na temperaturu ispod 210 K, dobiva se niskotemperaturni polimorf **2c<sub>LT</sub>** (na slici D6 prikazan je difraktogram praha spoja izračunat iz kristalne strukture). Difrakcijom rendgenskog zračenja na prahu (slika D7) je potvrđeno da se radi o uzorku spoja **2c<sub>RT</sub>** u smjesi sa solima: NaCl, KI, KCl i NH<sub>4</sub>Cl. Kristale spoja **2c<sub>RT</sub>** moguće je ručno izdvojiti pod mikroskopom te je načinjena difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Izdvojene vrpce u IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) spektru za spoj **2c<sub>RT</sub>**: 3342(s), 3322(s), 3272(s), 3181(s), 2936(w), 2759(w), 1644(s), 1594(s), 1576(s), 1460(m), 1409(m), 1339(w), 1318(w), 1299(w), 1192(w), 1118(m), 1037(m), 933(w), 846(w), 765(w), 685(w), 598(m), 556(m), 507(m).

*Sinteza  $NH_4[Ni(\mu-HGlyam)_3KI_3]I \cdot H_2O$  (2d).*

Niklov(II) hidroksid (0,046 g, 0,5 mmol),  $H_2GlyamCl$  (0,11 g, 1,0 mmol) i kalijev jodid (0,17 g, 1,0 mmol) otopljeni su u 10 mL vode uz blago zagrijavanje. Neizreagirani niklov(II) hidroksid je ofiltriran, a filtrat je ostavljen stajati u otvorenoj posudici za evaporaciju. Nakon otprilike godine dana, dobivene su plave heksagonske prizme u malom iskorištenju (nekoliko kristalića) iz kojih je izdvojen jedinični kristal za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu.

*Sinteza  $trans-[CuCl_2(HGlyam)_2]$  (3a).*

Spoj je pripremljen prema gore opisanom postupku, iz bakrovog(II) klorida dihidrata (0,17 g, 1,0 mmol). Nakon nekoliko tjedana, dobiveni su plavi kristali (0,21 g, 74 %) iz kojih je izdvojen jedinični kristal za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Difrakcijom rendgenskog zračenja na prahu (slika D8) je potvrđeno da se radi o čistom uzorku spoja **3a**.

Spoj se može prirediti i mehanokemijskom sintezom. U posudicama za mljevenje pomiješaju se bakrov(II) hidroksid (0,488 g, 0,5 mmol) i glicinamid-hidroklorid (0,110 g, 1,0 mmol). Mljevenje se provodi 15 min bez dodatka tekućine. Difrakcijom rendgenskog zračenja na prahu (slika D9) je potvrđeno da se radi o uzorku spoja **3a**. Elementna analiza za  $C_4H_{16}N_4O_2Cl_2Cu$ : C 17,00, H 4,28, N 19,82 %. Nađeno: C 17,18, H 3,81, N 19,82 %. Izdvojene vrpce u IR (ATR,  $cm^{-1}$ ) spektru: 3290(m), 3217(w), 3144(m), 2987(w), 2953(w), 2757(w), 1674(m), 1632(vs), 1579(vs), 1462(m), 1416(m), 1343(m), 1290(w), 1180(w), 1122(vs), 1101(vs), 1056(m), 948(m), 857(w), 777(m), 692(s), 651(s), 563(m), 509(m), 460(m).

*Sinteza  $trans-[CuBr_{1,3}Cl_{0,7}(HGlyam)_2]$  (3b).*

Spoj je pripremljen prema gore opisanom postupku, iz bakrovog(II) bromida (0,22 g, 1,0 mmol). Nakon nekoliko tjedana, dobiveni su plavi kristali (0,22 g, 65 %) iz kojih je izdvojen jedinični kristal za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Difrakcijom rendgenskog zračenja na prahu (slika D10) je potvrđeno da se radi o čistom uzorku spoja **3b**. Elementna analiza za  $C_4H_{16}N_4O_2Br_{1,3}Cl_{0,7}Cu$ : C 14,11, H 3,55, N 16,46 %. Nađeno: C 13,97, H 4,18, N 16,18%. Izdvojene vrpce u IR (ATR,  $cm^{-1}$ ) spektru: 3282(m), 3209(w), 3137(m), 2981(w), 2949(w), 2746(w), 1669(m), 1633(vs), 1572(vs), 1456(m), 1415(m), 1339(m),

1290(w), 1177(w), 1118(vs), 1100(vs), 1055(m), 946(m), 852(w), 755(m), 677(s), 646(s), 560(m), 506(m), 460(m).

*Sinteza cis- $\{[Cu^{II}(HGlyam)_2]_2[Cu^I_2I_6]\}_n$  (**3c**).*

Bakrov(II) klorid dihidrat (0,17 g, 1,0 mmol), H<sub>2</sub>GlyamCl (0,22 g, 2,0 mmol) i NaHCO<sub>3</sub> (0,15 g, 1,8 mmol) otopljeni su u 10 mL vode. Nakon prestanka razvijanja plina, dodan je kalijev jodid (0,35 g, 2,0 mmol) te je došlo do promjene boje otopine iz tamnoplave u maslinasto zelenu. Nakon nekoliko minuta došlo je do nastanka smeđih sitnih kristala (0,22 g, 67 %) iz kojih je izdvojen jedinični kristal za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Kristali su profiltrirani preko Hirschvogog lijevka. Difrakcijom rendgenskog zračenja na prahu (slika D11) je potvrđeno da se radi o čistom uzorku spoja **3c**. Izdvojene vrpce u IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) spektru: 3380(m), 3310(vs), 3267(vs), 3201(s), 3119(s), 2953(w), 2912(w), 1672(m), 1644(vs), 1555(vs), 1457(m), 1401(m), 1321(w), 1293(w), 1174(w), 1108(s), 1054(m), 1034(m), 929(w), 852(w), 687(w), 620(m), 583(m), 548(m), 480(m).

*Sinteza trans- $[Cu(Glyam)_2] \cdot H_2O$  (**3d**).*

Bakrov(II) hidroksid (0,048 g, 0,5 mmol), H<sub>2</sub>GlyamCl (0,11 g, 1,0 mmol) i kalijev hidroksid (0,22 g, 4,0 mmol) otopljeni su u 10 mL vode. Nakon isparavanja otapala dobiveni su ljubičasti kristali u smjesi s neidentificiranim nečistoćama. Kristale spoja **3d** moguće je ručno izdvojiti pod mikroskopom te je izdvojen jedinični kristal **3d** za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu.

*3.2.1.2. Priprava koordinacijskih spojeva kobalta(II) i nikla(II) s 2,2'-iminodiacetamidom (Idaa)*

Kristalizacije koordinacijskih spojeva kobalta(II) i nikla(II) s 2,2'-iminodiacetamidom provedene su pri temperaturi 19±1 °C.

*Sinteza 2,2'-iminodiacetamida-hidroklorida, **HIdaaCl**.*

Čisti  $\beta$ -H<sub>2</sub>GlyamCl (bez primjesa amonijevog klorida) otopi se u vodi. Nakon nekoliko dana iz otopine kristaliziraju velike bezbojne iglice (dugačke i do nekoliko centimetara) 2,2'-iminodiacetamida-hidroklorida, **HIdaaCl**. Jedinični kristal **HIdaaCl** je podvrgnut eksperimentu difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Uzorak kristala je analiziran i difrakcijom rendgenskog zračenja na prahu (slika D12).

Sintetizirano je i strukturno okarakterizirano 7 koordinacijskih spojeva kobalta(II) i nikla(II) s 2,2'-iminodiacetamidom:

- $[\text{Co}(\text{Idaa})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**4a**),
- $[\text{Co}(\text{Idaa})_2]\text{Br}_{1,2}\text{Cl}_{0,8} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**4b**),
- $[\text{Co}(\text{Idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  (**4c**),
- $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Idaa})]$  (**4d**),
- $[\text{Ni}(\text{Idaa})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**5a**),
- $[\text{Ni}(\text{Idaa})_2]\text{I}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**5b**),
- $[\text{Ni}(\text{Idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  (**5c**).

Svi koordinacijski spojevi kobalta(II) i nikla(II) sintetizirani su iz vodenih otopina, međutim, samo su spojevi s kloridima (**4a** i **5a**) i bromidima (**4b**) dobiveni korištenjem **HIdaaCl** kao polaznog reaktanta. Koordinacijski spojevi s drugim halogenidima (**4c**, **5b** i **5c**) i spoj s koordiniranim kloridima (**4d**) dobiveni su korištenjem  $\beta\text{-H}_2\text{GlyamCl}$  kao polaznog reaktanta. Nisu dobiveni koordinacijski spojevi s bakrom i 2,2'-iminodiacetamidom. U slučaju kad je uzet  $\text{H}_2\text{GlyamCl}$  ili **HIdaaCl** kao polazni reaktant u reakciji s bakrovim(II) ionima dobiven je glicinamidni koordinacijski spoj *trans*- $[\text{CuCl}_2(\text{HGlyam})_2]$ , **3a**. Spojevi su u pravilu kristalizirali iz vrlo viskozne otopine u smjesi s kristalima anorganskih soli, stoga je većina dobivenih spojeva analizirana samo difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu.

#### *Sinteza $[\text{Co}(\text{Idaa})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4a**).*

Kobaltov(II) klorid heksahidrat (0,12 g, 0,5 mmol), **HIdaaCl** (0,17 g, 1,0 mmol) i  $\text{NaHCO}_3$  (0,084 g, 1,0 mmol) otope se u 10 mL vode. Nakon nekoliko tjedana, dobiveni su ružičasti kristali u viskoznoj otopini i smjesi s bezbojnim kristalima. Izdvojen je ružičasti jedinični kristal za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Difrakcijom rendgenskog zračenja na prahu (slika D13) je potvrđeno da se radi o čistom uzorku spoja **4a**.

#### *Sinteza $[\text{Co}(\text{Idaa})_2]\text{Br}_{1,2}\text{Cl}_{0,8} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4b**).*

Kobaltov(II) bromid (0,22 g, 1,0 mmol), **HIdaaCl** (0,44 g, 2,6 mmol) i  $\text{NaHCO}_3$  (0,34 g, 4,0 mmol) otope se u 10 mL vode. Nakon približno dvije godine dobiveni su ružičasto-crveni kristali iz kojih je izdvojen jedinični kristal za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu.

*Sinteza [Co(idaa)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub>I (4c).*

Kobaltov(II) klorid heksahidrat (3,57 g, 15 mmol) otopi se u 5,0 mL vode. U drugoj posudi otope se  **$\beta$ -H<sub>2</sub>GlyamCl** (0,55 g, 5,0 mmol) i kalijev jodid (1,68 g, 10 mmol) u 6,0 mL vode. U semimikroeprevetu stavi se 0,17 mL otopine kobaltovog(II) klorida kojoj se doda 2–4 kapi glicerola. Takva otopina se zatim nadsloji s 1,17 mL otopine  **$\beta$ -H<sub>2</sub>GlyamCl** i kalijevog jodida te se semimikro epruveta zatvori parafilmom. Otopine se s vremenom izmješaju difuzijom te se dobiva tamnosmeđa otopina iz koje nakon 3 mjeseca kristaliziraju male tamnosmeđe pločice. Kristali su dovoljne kvalitete za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Difrakcijom rendgenskog zračenja na prahu (slika D14) je potvrđeno da se radi o uzorku spoja **4c**, uz moguće malo onečišćenje s KCl. Izdvojene vrpce u IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) spektru: 3350(vs), 3285(s), 3195(vs), 2927(m), 2885(m), 1662(s), 1596(m), 1489(m), 1476(m), 1416(m), 1337(m), 1298(m), 1239(m), 1105(s), 1070(m), 1039(w), 986(m), 939(m), 862(w), 843(w), 728(m), 683(m), 565(m), 508(w), 482(w).

*Sinteza [CoCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(Idaa)] (4d) i H<sub>2</sub>GlyamI.*

Kobaltov(II) jodid (0,16 g, 0,5 mmol) i H<sub>2</sub>GlyamCl (0,110 g, 1,0 mmol) otope se u 10 mL vode te je dobivena narančasta otopina koja je nakon nekoliko dana poprimila ružičastu boju. Isparavanjem otapala dobivena je smjesa zelenih kristala **H<sub>2</sub>GlyamI** i ljubičastih kristala **4d**. Zeleni kristali **H<sub>2</sub>GlyamI** se raspadaju nakon nekoliko tjedana. Jedinični kristal **H<sub>2</sub>GlyamI** i kristal **4d** izdvojeni su za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu

*Sinteza [Ni(Idaa)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (5a).*

Niklov(II) klorid heksahidrat (0,12 g, 0,5 mmol), **HIdaaCl** (0,17 g, 1,0 mmol) i NaHCO<sub>3</sub> (0,084 g, 1,0 mmol) otope se u 10 mL vode. Nakon nekoliko tjedana, dobiveni su plavi kristali u viskoznoj otopini i smjesi s bezbojnim kristalima. Izdvojen je plavi jedinični kristal za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu.

*Sinteza [Ni(Idaa)<sub>2</sub>]I<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (5b).*

Niklov(II) klorid heksahidrat (0,12 g, 0,5 mmol), H<sub>2</sub>GlyamCl (0,11 g, 1,0 mmol), kalijev jodid (0,17 g, 1,0 mmol) i NaHCO<sub>3</sub> (0,084 g, 1,0 mmol) pomiješani su u čvrstom stanju i ostavljeni na Petrijevoj zdjelici u prostoriji relativno velike vlažnosti zraka (*RH* > 60 %). Nakon nekog vremena smjesa je vezala vodenu paru iz zraka te je dio reaktanata otopljen. Nakon dvije i pol

godine dobiveni su plavi kristali, u smjesi s neizreagiranim reaktantima, iz kojih je izdvojen jedinični kristal za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu.

#### *Sinteza [Ni(Ids)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>I (5c).*

Niklov(II) klorid heksahidrat (5,47 g, 23 mmol) otopi se u 5,0 mL vode. U drugoj posudi otope se  **$\beta$ -H<sub>2</sub>GlyamCl** (0,55 g, 5,0 mmol) i kalijev jodid (1,68 g, 10 mmol) u 6,0 mL vode. U semimikroeprevetu stavi se 0,11 mL otopine niklovog(II) klorida kojoj se doda 2–4 kapi glicerola. Takva otopina se zatim nadsloji s 1,17 mL otopine  **$\beta$ -H<sub>2</sub>GlyamCl** i kalijevog jodida te se semimikro epruveta zatvori parafilmom. Otopine se s vremenom izmješaju difuzijom te se dobiva tamnosmeđa otopina iz koje nakon 3 mjeseca kristaliziraju tamnosmeđe pločice. Jedinični kristal **5c** izdvojen je za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Difrakcijom rendgenskog zračenja na prahu (slika D15) je potvrđeno da se radi o uzorku spoja **5c** s primjesom KCl. Izdvojene vrpce u IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) spektru: 3355(vs), 3285(s), 3193(vs), 2931(m), 2883(m), 1664(s), 1600(m), 1488(m), 1476(m), 1418(m), 1336(m), 1298(m), 1238(m), 1105(s), 1069(m), 1037(w), 994(m), 940(m), 862(w), 844(w), 725(m), 689(m), 563(m), 510(w), 481(w).

#### *3.2.1.3. Priprava koordinacijskih spojeva nikla(II) i bakra(II) s D-allo- (D-allo-HIle) i L-izoleucinom (L-HIle)*

Sintetizirano je 6 spojeva sa stereoizomerima izoleucina, od kojih 5 novih, te su strukturno okarakterizirani:

- [Ni(L-Ile)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (**6**),
- *cis*-[Cu(L-Ile)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] (**7a**),
- *cis*-[Cu(D-*allo*-Ile)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] (**7b**),
- *cis*-[Cu(D-*allo*-Ile)(L-Ile)(H<sub>2</sub>O)]<sub>0,7</sub>-*cis*-[Cu(L-Ile)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>0,3</sub> (**7c**),
- *cis*-[Cu(D-*allo*-Ile)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>0,75</sub>-*cis*-[Cu(D-*allo*-Ile)(L-Ile)(H<sub>2</sub>O)]<sub>0,25</sub> (**7d**),
- *trans*-[Cu(D-*allo*-Ile)(L-Ile)]<sub>n</sub> (**7e**).

Spoj **7a** već je poznat u literaturi,<sup>24</sup> ali je priređen za potrebe eksperimenata *cis-trans* izomerizacije bakrovih(II) koordinacijskih spojeva s D-*allo* i L-izoleucinom.



*Sinteza [Ni(L-Ile)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (6).*

Niklov(II) acetat tetrahidrat (0,13 g, 0,5 mmol) i L-izoleucin (0,13 g, 1,0 mmol) otopljeni su u 10 mL vode pri čemu je dobivena svijetloplava otopina. Nakon nekoliko dana iskristalizirale su svijetloplave pločice iz kojih je izdvojen jedinični kristal za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Isti spoj dobiven je i iz metanolne otopine, ali se ne dobivaju jedinični kristali dovoljne kvalitete za difrakciju rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Difrakcijom rendgenskog zračenja na prahu (slika D16) je potvrđeno da se radi o čistom uzorku spoja **6**.

*Pokušaj sinteze kobaltovog koordinacijskog spoja s L-izoleucinom*

Kobaltov(II) acetat tetrahidrat (0,13 g, 0,5 mmol) i L-izoleucin (0,13 g, 1,0 mmol) otopljeni su u 10 mL vode pri čemu je dobivena ružičasta otopina. Uparavanjem je dobivena smjesa reaktanata.

*Sinteza rompskog polimorfa cis-[Cu(L-Ile)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] (7a).*

Spoj je sintetiziran prema proceduri iz literaturnih izvora.<sup>39</sup> L-izoleucin (1,5 g, 11,4 mmol) otopi se u 10 mL vodene otopine NaOH ( $c = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ ) pri temperaturi 60 °C. U tako dobivenu otopinu polako se dokapava vodena otopina bakrovog(II) klorida dihidrata (26 mL,  $c = 0,20 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Otopina se ostavi stajati jedan dan na sobnoj temperaturi pri čemu kristalizira plavi prah spoja **7a**.

*Sinteza 7a, cis-[Cu(D-allo-Ile)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] (7b) i cis-[Cu(D-allo-Ile)(L-Ile)(H<sub>2</sub>O)]<sub>0,7</sub>-cis-[Cu(L-Ile)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>0,3</sub><sup>vii</sup> (7c).*

Bakrov(II) klorid dihidrat (85,2 mg, 0,5 mmol) je otopljen u 1,0 mL vode te je dodano tri kapi glicerola i pomiješano. U drugoj posudi D-allo,L-izoleucin (131,2 mg, 1,0 mmol), otopljen je u 1,0 mL vode uz dodatak tri kapi koncentrirane otopine amonijaka. Tako priređena bistra otopina izoleucina nadslojena je u semimikro epruveti na otopinu bakrovog(II) klorida. U tako dobivenoj smjesi nakon dva tjedna dobiveni su kristali spojeva **7a**, **7b** i **7c**. Kristale je moguće razlikovati po boji i habitusu, kristali spoja **7a** su tamnoplave prizme, **7b** tamnoplave pločice, a

---

<sup>vii</sup> Stehiometrijski omjer pojedinih kompleksnih vrsta je izračunat kao prosjek stehiometrijskog omjera u nekoliko kristala.

**7c** svijetloplave pločice (fotografije kristala svih spojeva **7a-e** su prikazane u Rezultatima na slici 60). Jedinični kristali spoja **7b** su izdvojeni za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu, dok kristali spoja **7c** dobiveni ovim postupkom nisu bili adekvatne kvalitete za takav eksperiment.

*Sinteza 7a, 7c i cis-[Cu(D-allo-Ile)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>0,75</sub>-cis-[Cu(D-allo-Ile)(L-Ile)(H<sub>2</sub>O)]<sub>0,25</sub> (7d).*

Priredi se zasićena otopina spoja **7c** u smjesi metanola i vode (1:1 v/v). Nakon otprilike tjedan dana kristaliziraju spojevi **7a** (tamnoplave prizme) i **7d** (tanke svijetloplave pločice). Ako se kao otapalo koristi smjesa etanola i vode (4:1 v/v), kristaliziraju spojevi **7a** i **7c**. Jedinični kristali spoja **7d** su izdvojeni za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu, dok kristali spoja **7c** dobiveni ovim postupkom nisu bili adekvatne kvalitete za takav eksperiment.

*Sinteza trans-[Cu(D-allo-Ile)(L-Ile)]<sub>n</sub> (7e).*

U suspenziju D-allo,L-Ile (160,0 mg, 1,2 mmol) u acetonu (20 mL) postupno se dodaje vodena otopina NaOH (1,1 mL,  $c = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ , 1,1 mmol), a zatim suvišak bakrovog(II) hidroksida (71,3 mg, 0,73 mmol). U tako dobivenu smjesu, doda se 5 kapi koncentrirane otopine klorovodične kiseline ( $w = 36,5 \%$ ) što dovodi do promjene boje otopine u zelenu. Dodatkom otopine NaOH (0,2 mL,  $c = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ , 0,2 mmol) te miješanjem reakcijske smjese dolazi do pojave ljubičastog taloga.

*Sinteza 7c i 7e.*

Bakrov(II) klorid dihidrat (85,2 mg, 0,5 mmol) otopi se u 5,0 mL vode. U drugoj čaši otope se D-allo,L-HIle (131,2 mg, 1,0 mmol) i NaOH (32,0 mg, 0,8 mmol) u 5,0 mL. Tako priređene otopine se pomiješaju te kroz nekoliko sekundi dolazi do nastanka sitnih kristalića **7c**. Ako se poveća količina NaOH (80 – 200 mg, 2,0 – 4,5 mmol) dolazi do istovremene kristalizacije **7c** i **7e**, a nastaje i bakrov(II) oksid.

Alternativno, bakrov(II) klorid dihidrat (55,0 mg, 0,323 mmol) otopi se u 0,5 mL vode u semimikro epruveti te se doda 3 kapi glicerola. U drugoj posudi otopi se D-allo,L-HIle (83,0 mg, 0,633 mmol) u 1 mL vodene otopine NaOH ( $c = 2,0 \text{ mol dm}^{-3}$ , 2,0 mmol) te se polako nadsloji na otopinu bakrovog(II) klorida. Nakon tjedan dana dobivena je smjesa kristala **7c** i **7e**. Jedinični kristali **7c** i **7e** su bili dovoljne kvalitete i izdvojeni su za eksperiment difrakcije

rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Ipak, kristali spoja **7c** najbolje kvalitete dobiveni su kristalizacijom u pločama za kristalizaciju proteina, u eksperimentu ispitivanja ovisnosti kristalizacije ovih spojeva o pH-vrijednosti otopine (poglavlje 3.3). Smjesa **7c** i **7e** priređena je i na druge načine u grupi dr. sc. J. Sabolović.<sup>179</sup>

Difraktogrami praha izračunati iz kristalnih struktura spojeva **7b–e** prikazani su u dodatku, na slici D17.

#### *Mehanokemijska sinteza 7c i 7e.*

D-*allo*,L-HIle (145,5 mg, 1,1 mmol) i bakrov(II) hidroksid (54,1 mg, 0,55 mmol) stave se u čeličnu posudicu za mljevenje uz dodatak 50  $\mu$ L otapala ( $\eta = 0,25 \mu\text{L mg}^{-1}$ ). Eksperiment je načinjen i bez dodatka otapala. Mljevenje je provedeno 450 min, uz frekvenciju 25 Hz. U slučaju dodatka vode, dobiva se **7c**<sup>viii</sup>, dok dodatkom metanola ili etanola nastaje **7e**. Mljevenjem bez dodatka tekućine dobiva se amorfan produkt ljubičaste boje, nalik na prah **7e**.

Budući da **7c** ne sadrži stehiometrijski omjer dijastereoizomera izoleucina, načinjen je još jedan eksperiment s ciljem dobivanja čistog (ili gotovo čistog) spoja **7c**. L-HIle (36,5 mg, 0,28 mmol), D-*allo*,L-HIle (109,0 mg, 0,83 mmol) i bakrov(II) hidroksid (54,1 mg, 0,55 mmol) stave se u čeličnu posudicu za mljevenje te je dodano 50  $\mu$ L vode ( $\eta = 0,25 \mu\text{L mg}^{-1}$ ). Nakon 450 min mljevenja, dobiven je **7c**. Difrakcijom rendgenskog zračenja na prahu (slika D18) potvrđeni su produkti reakcija.

Izdvojene vrpce u IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ) spektru za spoj **7c**: 3292(m), 3252(m), 3163(m), 2961(m), 2931(m), 2875(m), 1668(w), 1615(s), 1592(s), 1461(w), 1385(m), 1381(m), 1345(m), 1314(w), 1255(w), 1220(w), 1150(m), 1122(m), 1098(m), 1068(w), 1037(w), 1012(w), 993(m), 963(w), 903(w), 878(w), 833(w), 811(m), 801(m), 786(w), 667(m), 633(m), 592(m), 574(m), 531(w), 5228w), 472(w).

Izdvojene vrpce u IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ) spektru za spoj **7e**: 3295(m), 3243(m), 3130(w), 2963(m), 2938(m), 2877(m), 1620(s), 1570(s), 1471(w), 1453(w), 1393(m), 1383(s), 1373(m), 1344(w), 1331(m), 1304(m), 1257(w), 1218(w), 1145(s), 1114(m), 1093(m), 1063(w), 1055(w), 1032(w), 1023(w), 1001(w), 982(w), 967(w), 927(w), 904(w), 884(w), 831(w), 816(m), 806(m), 800(m), 778(m), 704(m), 610(m), 573(m), 524(w), 488(w).

---

<sup>viii</sup> Uz **7c** nastaje i neidentificirana faza, vjerojatno kompleks sa suviškom D-*allo*-Ile.

#### 3.2.1.4. Priprava koordinacijskog spoja bakra(II) s L-homoserinom (L-HHser)

Sinteza  $trans-[Cu(\mu-L-Hser)(L-Hser)]_n$  (**8**).

Bakrov(II) hidroksid (48,8 mg, 0,5 mmol) i L-homoserin (119,2 mg, 1,0 mmol) stave se u čašu te se doda 10,0 mL vode. Smjesa se zagrijava uz miješanje oko 30 min. Neizreagirani bakrov(II) hidroksid se ofiltrira te se filtrat ostavi stajati. Nakon nekoliko tjedana dobiveni su veliki tamnoplavi kristali spoja **8** iz kojih je izdvojen jedinični kristal za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu.

#### 3.2.2. Ternarni koordinacijski spojevi bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama

Otopinska sinteza spojeva provedena je na nekoliko načina – zagrijavanjem otopine u čaši, refluksiranjem te zagrijavanjem u autoklavu. Općenito, pomiješani su reaktanti u čvrstom stanju: bakrov(II) hidroksid (0,25 mmol), odgovarajući hidrat bakrovog(II) sulfata (0,25 mmol), heterociklička baza (2,2'-bipiridin (bipy) ili 1,10-fenantrolin (phen); 0,5 mmol), aminokiselina (HGly, L-HSer ili L-HHser; 0,5 mmol) te je dodano otapalo (voda, metanol ili njihova smjesa). Sinteze su detaljnije opisane za svaki pojedini spoj.

##### 3.2.2.1. Priprava koordinacijskih spojeva bakra(II) s glicinom (HGly) i heterocikličkom bazom (2,2'-bipiridin, bipy; 1,10-fenantrolin, phen)

Sintetizirano je i strukturno okarakterizirano 5 ternarnih koordinacijskih spojeva s glicinom i heterocikličkom bazom:

- $[Cu(Gly)(H_2O)(bipy)][Cu(Gly)(SO_4)(bipy)] \cdot 6H_2O$  (**9a**·**6H<sub>2</sub>O**),
- $[Cu(Gly)(H_2O)(bipy)]_2SO_4 \cdot H_2O$  (**9b**·**H<sub>2</sub>O**),
- $[Cu(Gly)(H_2O)(bipy)]_2SO_4$  (**9b**),
- $[Cu(Gly)(H_2O)(phen)]_2SO_4 \cdot 6H_2O$  (**10a**·**6H<sub>2</sub>O**),
- $\{[Cu(\mu-Gly)(phen)]_2SO_4 \cdot 6CH_3OH\}_n$  (**10b**·**6CH<sub>3</sub>OH**).

Sinteza  $[Cu(Gly)(H_2O)(bipy)][Cu(Gly)(SO_4)(bipy)] \cdot 6H_2O$  (**9a**·**6H<sub>2</sub>O**).

Bakrov(II) hidroksid (24,4 mg, 0,25 mmol), bakrov(II) sulfat pentahidrat (62,4 mg, 0,25 mmol), 2,2'-bipiridin (78,1 mg, 0,5 mmol) i glicin (37,5 mg, 0,5 mmol) otopljeni su u 10,0 mL vode. Otopina je zagrijava 15 minuta pri temperaturi vrenja, potom i filtrirana. Iz matičnice su nakon nekoliko dana iskristalizirale tamnoplave prizme iz kojih je izdvojen jedinični kristal za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Kristali se postupno raspadaju izvan otopine.

*Sinteza [Cu(Gly)(H<sub>2</sub>O)(bipy)]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (9b·H<sub>2</sub>O).*

Bakrov(II) hidroksid (24,4 mg, 0,25 mmol), bakrov(II) sulfat pentahidrat (64,9 mg, 0,25 mmol), 2,2'-bipiridin (78,1 mg, 0,5 mmol) i glicin (37,5 mg, 0,5 mmol) otopljeni su u 10,0 mL metanola. Otopina je zagrijavana 15 minuta pri temperaturi vrenja, a potom i filtrirana. Iz matičnice su nakon nekoliko dana iskristalizirale tamnoplave prizme iz kojih je izdvojen jedinični kristal za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Kristali su stabilni izvan otopine pri sobnoj temperaturi.

*Sinteza [Cu(Gly)(H<sub>2</sub>O)(bipy)]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (9b)*

Bakrov(II) hidroksid (24,4 mg, 0,25 mmol), bezvodni bakrov(II) sulfat (39,9 mg, 0,25 mmol), 2,2'-bipiridin (78,1 mg, 0,5 mmol) i glicin (37,5 mg, 0,5 mmol) otopljeni su u 10,0 mL metanola. Otopina je zagrijavana 15 minuta na temperaturi 100 °C, a potom i filtrirana. Iz matičnice su nakon nekoliko dana iskristalizirale tamnoplave prizme iz kojih je izdvojen jedinični kristal za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Kristali su stabilni izvan otopine pri sobnoj temperaturi.

*Sinteza [Cu(Gly)(H<sub>2</sub>O)(phen)]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O (10a·6H<sub>2</sub>O).*

Bakrov(II) hidroksid (24,4 mg, 0,25 mmol), bakrov(II) sulfat pentahidrat (62,4 mg, 0,25 mmol), 1,10-fenantrolin monohidrat (99,1 mg, 0,5 mmol) i glicin (37,5 mg, 0,5 mmol) otopljeni su u 10,0 mL vode. Otopina je zagrijavana 15 minuta na temperaturi 100 °C, potom i filtrirana. Iz matičnice su nakon nekoliko dana iskristalizirale tamnoplave prizme iz kojih je izdvojen jedinični kristal za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Kristali su stabilni izvan otopine pri sobnoj temperaturi.

*Sinteza {[Cu(μ-Gly)(phen)]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·6CH<sub>3</sub>OH}<sub>n</sub> (10b·6CH<sub>3</sub>OH).*

Bakrov(II) hidroksid (24,4 mg, 0,25 mmol), bezvodni bakrov(II) sulfat (39,9 mg, 0,25 mmol), bezvodni 1,10-fenantrolin (99,1 mg, 0,5 mmol) i glicin (37,5 mg, 0,5 mmol) stavljeni su u čelični autoklav s teflonskom posudicom te je dodano 10,0 mL metanola. Otopina je zagrijavana 30 minuta na temperaturi 120 °C. Nakon hlađenja iz matičnice su iskristalizirali plavi igličasti kristali iz kojih je izdvojen jedinični kristal za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Kristali su izrazito nestabilni izvan otopine pri sobnoj temperaturi te se potpuno raspadnu za nekoliko sekundi.

*Mehanokemijska sinteza spoja 9a·6H<sub>2</sub>O.*

Pomiješani su bakrov(II) hidroksid (24,4 mg, 0,25 mmol), bezvodni bakrov(II) sulfat (39,9 mg, 0,25 mmol), 2,2'-bipiridin (78,1 mg, 0,5 mmol) i glicin (37,5 mg, 0,5 mmol) te je dodana voda kao otapalo (36  $\mu$ L, 2 mmol;  $\eta = 0,2 \mu\text{L mg}^{-1}$ ). Mljevenje je provođeno 30 minuta, uz frekvenciju 25 Hz. Difrakcijom rendgenskog zračenja na prahu (Rezultati, slika 77) je potvrđeno da se radi o uzorku spoja **9a·6H<sub>2</sub>O**.

*Mehanokemijska sinteza spoja 9b.*

Pomiješani su bakrov(II) hidroksid (24,4 mg, 0,25 mmol), bezvodni bakrov(II) sulfat (39,9 mg, 0,25 mmol), 2,2'-bipiridin (78,1 mg, 0,5 mmol) i glicin (37,5 mg, 0,5 mmol) te je dodan metanol kao otapalo (36  $\mu$ L;  $\eta = 0,2 \mu\text{L mg}^{-1}$ ). Mljevenje je provođeno 30 minuta, uz frekvenciju 25 Hz. Difrakcijom rendgenskog zračenja na prahu (Rezultati, slika 77) je potvrđeno da se radi o uzorku spoja **9b**.

*Mehanokemijska sinteza spoja 10a·6H<sub>2</sub>O.*

Pomiješani su bakrov(II) hidroksid (24,4 mg, 0,25 mmol), bezvodni bakrov(II) sulfat (39,9 mg, 0,25 mmol), 1,10-fenantrolin monohidrat (99,1 mg, 0,5 mmol) i glicin (37,5 mg, 0,5 mmol) te je dodana voda kao otapalo (36  $\mu$ L, 2 mmol;  $\eta = 0,2 \mu\text{L mg}^{-1}$ ). Mljevenje je provođeno 30 minuta, uz frekvenciju 25 Hz. Difrakcijom rendgenskog zračenja na prahu (Rezultati, slika 77) je potvrđeno da se radi o uzorku spoja **10a·6H<sub>2</sub>O**.

3.2.2.2. Priprava koordinacijskih spojeva bakra(II) s L-serinom (L-HSer) i heterocikličkom bazom (2,2'-bipiridin, bipy; 1,10-fenantrolin, phen)

Sintetizirano je i strukturno okarakterizirano 10 ternarnih koordinacijskih spojeva s L-serinom i heterocikličkom bazom:

- $[\text{Cu}(\text{L-Ser})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**11a**·**6H<sub>2</sub>O**),
- $\alpha$ - $[\text{Cu}(\text{L-Ser})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]_2\text{SO}_4$  ( **$\alpha$ -11a**),
- $\beta$ - $[\text{Cu}(\text{L-Ser})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]_2\text{SO}_4$  ( **$\beta$ -11a**)
- $[\text{Cu}(\text{L-Ser})(\text{bipy})(\text{CH}_3\text{OH})]_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$  (**11b**·**3CH<sub>3</sub>OH**)
- $[\text{Cu}(\text{L-Ser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (**12a**·**10H<sub>2</sub>O**),
- $[\text{Cu}(\text{L-Ser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**12a**·**6H<sub>2</sub>O**),
- $[\text{Cu}(\text{L-Ser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**12a**·**4H<sub>2</sub>O**),
- $[\text{Cu}(\text{L-Ser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\text{L-Ser})(\text{phen})(\text{CH}_3\text{OH})]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (**12b**·**3H<sub>2</sub>O**·**CH<sub>3</sub>OH**),
- $[\text{Cu}(\text{L-Ser})(\text{phen})(\text{CH}_3\text{OH})]_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  (**12c**·**2CH<sub>3</sub>OH**),
- $[\text{Cu}(\text{L-Ser})(\text{phen})(\text{CH}_3\text{OH})]_2\text{SO}_4 \cdot 2,5\text{CH}_3\text{OH}$  (**12c**·**2,5CH<sub>3</sub>OH**).

*Sinteza  $[\text{Cu}(\text{L-Ser})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**11a**·**6H<sub>2</sub>O**).*

Bakrov(II) hidroksid (24,4 mg, 0,25 mmol), bakrov(II) sulfat pentahidrat (62,4 mg, 0,25 mmol), 2,2'-bipiridin (78,1 mg, 0,5 mmol) i L-serin (37,5 mg, 0,5 mmol) otopljeni su u 10,0 mL vode. Otopina je zagrijavana 15 minuta na temperaturi 100 °C, potom i uparena do jedne trećine početnog volumena. Hlađenjem iz otopine kristalizira smjesa tamnoplavih iglica (**11a**·**6H<sub>2</sub>O**) i spojeva s oksalatnim ionima (ox), svijetloplave  $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\mu\text{-ox})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , CSD kod BISWOP<sup>180</sup> i tamnoplave  $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]_2(\mu\text{-ox})[\text{Cu}(\text{ox})(\text{bipy})]\text{SO}_4\}_n$ , CSD kod JINWOS<sup>181</sup> prizme. Ako se u sintezi umjesto bakrovog(II) sulfata pentahidrata koristi bakrov(II) nitrat trihidrat, osim  $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\mu\text{-ox})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kao nusprodukt nastaju i tamnoplave prizme nitratnog kompleksa  $\{[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]_2(\mu\text{-ox})\}$ , CSD kod BISDOW<sup>182</sup>).<sup>ix</sup> Svi kristali su stabilni izvan otopine pri sobnoj temperaturi. Ako se sinteza provodi bez uparavanja otopine, nakon nekoliko dana kristaliziraju samo oksalatni kompleksi –  $\{[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\mu\text{-$

<sup>ix</sup> Oksalatni ioni su nastali katalitičkom oksidacijom aminokiseline (vidi poglavlje 4.2.4).

$ox)] \cdot 2H_2O)_n$  i  $[Cu(H_2O)(bipy)]_2(\mu-ox)[Cu(ox)(bipy)]SO_4$ , odnosno  $[Cu(NO_3)(H_2O)(bipy)]_2(\mu-ox)_n$ .

Isti spojevi kristaliziraju ako se kao reaktanti koriste bakrov(II) sulfat pentahidrat (124,8 mg, 0,50 mmol), 2,2'-bipiridin (78,1 mg, 0,50 mmol), L-serin (37,5 mg, 0,5 mmol) i natrijev hidrogenkarbonat (42,0 mg, 0,50 mmol) te im se doda 10,0 mL vode. Sinteza se provodi u autoklavu zagrijavanjem 30 minuta pri temperaturi 120 °C. Hlađenjem dolazi do kristalizacije plavih iglica (**11a**·**6H<sub>2</sub>O**, većinski produkt) i svijetloplavih prizmi ( $[Cu(bipy)_2(\mu-ox)] \cdot 2H_2O$ ). Jedinični kristal **11a**·**6H<sub>2</sub>O** izdvojen je za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu.

*Sinteza  $\alpha$ -[Cu(L-Ser)(H<sub>2</sub>O)(bipy)]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $\alpha$ -**11a**).*

Bakrov(II) hidroksid (24,4 mg, 0,25 mmol), bakrov(II) sulfat pentahidrat (62,4 mg, 0,25 mmol), 2,2'-bipiridin (78,1 mg, 0,5 mmol) i L-serin (37,5 mg, 0,5 mmol) otopljeni su u 10,0 mL metanola. Otopina je zagrijavana 15 minuta na temperaturi vrenja. Hlađenjem iz otopine kristaliziraju tamnoplave iglice iz kojih je izdvojen jedinični kristal za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu.

Isti spoj kristalizira ako se kao reaktanti koriste bakrov(II) sulfat pentahidrat (124,8 mg, 0,50 mmol), 2,2'-bipiridin (78,1 mg, 0,50 mmol), L-serin (37,5 mg, 0,5 mmol) i natrijev hidrogenkarbonat (42,0 mg, 0,50 mmol) te im se doda 10 mL metanola. Sinteza se provodi u autoklavu zagrijavanjem 30 minuta pri temperaturi 120 °C. Hlađenjem dolazi do kristalizacije plavih iglica.

*Sinteza  $\beta$ -[Cu(L-Ser)(H<sub>2</sub>O)(bipy)]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $\beta$ -**11a**) i [Cu(L-Ser)(bipy)(CH<sub>3</sub>OH)]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·3CH<sub>3</sub>OH (**11b**·**3CH<sub>3</sub>OH**).*

Bezvodni bakrov(II) sulfat (80,0 mg, 0,50 mmol), 2,2'-bipiridin (78,1 mg, 0,50 mmol), L-serin (37,5 mg, 0,5 mmol) i natrijev hidrogenkarbonat (42,0 mg, 0,50 mmol) te im se doda 10 mL metanola. Sinteza se provodi u autoklavu zagrijavanjem 30 minuta pri temperaturi 120 °C. Hlađenjem dolazi do kristalizacije dvije vrste plavih iglica, koje nije moguće razlikovati golim okom. Kristali  $\beta$ -**11a** su stabilni izvan otopine pri sobnoj temperaturi, dok se kristali **11b**·**3CH<sub>3</sub>OH** raspadnu za nekoliko sekundi. Jedinični kristali oba spoja izdvojena su za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Po boji i habitusu je gotovo nemoguće razlikovati kristale ova dva spoja (plave iglice). Budući da se razlikuju prema



stabilnosti, uzorak kristala se može izvaditi iz otopine i promotriti koji će kristali ostati neraspadnuti te je na taj način moguće izdvojiti uzorak  **$\beta$ -11a**.

*Sinteza*  $[Cu(L-Ser)(H_2O)(phen)]_2SO_4 \cdot 10H_2O$  (**12a·10H<sub>2</sub>O**),  $[Cu(L-Ser)(H_2O)(phen)]_2SO_4 \cdot 6H_2O$  (**12a·6H<sub>2</sub>O**) i  $[Cu(L-Ser)(H_2O)(phen)]_2SO_4 \cdot 4H_2O$  (**12a·4H<sub>2</sub>O**).

Etanolna otopina (2,0 mL) 1,10-fenantrolina monohidrata (0,40 g, 2,02 mmol) dokapava se u vodenu otopinu (2,0 mL) bakrovog(II) sulfata pentahidrata (0,50 g, 2,00 mmol), pri čemu je nastao svijetloplavi talog. U tako dobivenu smjesu doda se otopina (1,0 mL) L-serina (0,21 g, 2,00 mmol) u klorovodičnoj kiselini ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), a zatim se dokapava otopina amonijaka (15,0 mL,  $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Smjesa se refluksira 30 minuta te se dobije tamnoplava otopina. Sporim isparavanjem nakon tjedan dana kristaliziraju tamnoplave prizme **12a·10H<sub>2</sub>O** te plave iglice **12a·6H<sub>2</sub>O** i/ili **12a·4H<sub>2</sub>O**. Kao nusprodukt ovim postupkom nastaju i svijetloplave prizme spojeva  $[Cu(SO_4)(phen)_2] \cdot xH_2O$  ( $x = 4,5$  ili  $6,75$ ). Ako se matičnica upari odmah nakon sinteze kristaliziraju samo **12a·6H<sub>2</sub>O** i/ili **12a·4H<sub>2</sub>O**.<sup>x</sup> Kristali **12a·10H<sub>2</sub>O** se brzo raspadaju (unutar jedne minute), dok su kristali **12a·6H<sub>2</sub>O** i **12a·4H<sub>2</sub>O** relativno stabilni i nemoguće ih je razlikovati po boji ili habitusu. Kristali **12a·10H<sub>2</sub>O** i **12a·4H<sub>2</sub>O** dobivenih na ovaj način izdvojeni su za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu.

Isti spojevi kristaliziraju ako se kao reaktanti koriste bakrov(II) sulfat pentahidrat (124,8 mg, 0,50 mmol), 1,10-fenantrolin monohidrat (99,1 mg, 0,50 mmol), L-serin (52,5 mg, 0,5 mmol) i natrijev hidrogenkarbonat (42,0 mg, 0,50 mmol) te im se doda 10 mL vode. Sinteza se provodi u autoklavu zagrijavanjem 30 minuta pri temperaturi 120 °C. Hlađenjem dolazi do kristalizacije plavih iglica **12a·6H<sub>2</sub>O** i/ili **12a·4H<sub>2</sub>O** (većinski produkt) i svijetloplavih prizmi  $[Cu(SO_4)(phen)_2] \cdot xH_2O$  ( $x = 4,5$  ili  $6,75$ ).<sup>183</sup>

#### *Sinteza 12a·6H<sub>2</sub>O.*

Od stabilnih hidrata spojeva s L-serinom i 1,10-fenantrolinom, jedino je **12a·6H<sub>2</sub>O** dobiven u čistom obliku. Bakrov(II) sulfat pentahidrat (62,4 mg, 0,25 mmol), bakrov(II) hidroksid (24,4 mg, 0,25 mmol), 1,10-fenantrolin monohidrat (99,1 mg, 0,50 mmol) i L-serin (52,5 mg, 0,5

---

<sup>x</sup> Ponekad nastaje samo  $[Cu(ser)(H_2O)(phen)]_2SO_4 \cdot 4H_2O$ , a nekad smjesa  $[Cu(ser)(H_2O)(phen)]_2SO_4 \cdot 6H_2O$  i  $[Cu(ser)(H_2O)(phen)]_2SO_4 \cdot 4H_2O$ . Mogući razlozi su da mala varijacija u temperaturi ili koncentraciji tvari, ili različiti atmosferski uvjeti (temperatura, relativna vlažnost zraka) utječu na nastanak produkta, međutim, nije točno utvrđeno što je točan uzrok.

mmol) pomiješaju se s otprilike 10 mL smjese voda/metanol (3:7 v/v). Smjesa se zagrijava 15–30 minuta pri temperaturi vrenja ove smjese. Hlađenjem se dobivaju tamnoplave iglice **12a·6H<sub>2</sub>O** (0,27 g, 58 %) iz kojih je izdvojen jedinični kristal za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Isti spoj dobiva se i ako se kao otapalo koristi piridin.

*Sinteza **12a·6H<sub>2</sub>O** i  $[Cu(L-Ser)(H_2O)(phen)][Cu(L-Ser)(phen)(CH_3OH)]SO_4 \cdot 3H_2O \cdot CH_3OH$  (**12b·3H<sub>2</sub>O·CH<sub>3</sub>OH**).*

Bakrov(II) sulfat pentahidrat (62,4 mg, 0,25 mmol), bakrov(II) hidroksid (24,4 mg, 0,25 mmol), 1,10-fenantrolin monohidrat (99,1 mg, 0,50 mmol) i L-serin (52,5 mg, 0,5 mmol) pomiješaju se s 10,0 mL metanola. Smjesa se zagrijava 15–30 minuta pri temperaturi vrenja ove smjese. Hlađenjem se dobivaju tamnoplave iglice **12a·6H<sub>2</sub>O** i svijetloplave iglice **12b·3H<sub>2</sub>O·CH<sub>3</sub>OH**. Čisti spoj **12b·3H<sub>2</sub>O·CH<sub>3</sub>OH** može se dobiti prekrizacijom **12a·6H<sub>2</sub>O** iz metanola.

*Sinteza  $[Cu(L-Ser)(phen)(CH_3OH)]_2SO_4 \cdot 2CH_3OH$  (**12c·2CH<sub>3</sub>OH**).*

Bezvodni bakrov(II) sulfat (39,9 mg, 0,25 mmol), bakrov(II) hidroksid (24,4 mg, 0,25 mmol), 1,10-fenantrolin monohidrat (99,1 mg, 0,50 mmol) i L-serin (52,5 mg, 0,5 mmol) pomiješaju se s 10,0 mL metanola. Smjesa se zagrijava 15–30 minuta pri temperaturi vrenja ove smjese ili u autoklavu pri 120 °C. Hlađenjem se dobivaju tamnoplave prizme **12c·2CH<sub>3</sub>OH** iz kojih je izdvojen jedinični kristal za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu.

Isti spoj dobiva se i ako se umjesto bezvodnog bakrovog(II) sulfata upotrijebi bakrov(II) sulfat monohidrat (44,4 mg, 0,25 mmol), ali se u tom slučaju mora koristiti bezvodni 1,10-fenantrolin (90,1 mg, 0,5 mmol).

*Sinteza  $[Cu(L-Ser)(phen)(CH_3OH)]_2SO_4 \cdot 2,5CH_3OH$  (**12c·2,5CH<sub>3</sub>OH**).*

Bezvodni bakrov(II) sulfat (39,9 mg, 0,25 mmol), bakrov(II) hidroksid (24,4 mg, 0,25 mmol), bezvodni 1,10-fenantrolin (90,1 mg, 0,50 mmol) i L-serin (52,5 mg, 0,5 mmol) pomiješaju se s 10,0 mL metanola. Smjesa se zagrijava 30 minuta u autoklavu pri 120 °C. Hlađenjem se dobivaju plave iglice **12c·2,5CH<sub>3</sub>OH** iz kojih je izdvojen jedinični kristal za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu.

*Mehanokemijska sinteza  $\alpha$ -11a.*

Pomiješani su bezvodni bakrov(II) sulfat (79,4 mg, 0,5 mmol), bakrov(II) hidroksid (48,8 mg, 0,5 mmol), 2,2'-bipiridin (155,7 mg, 1,0 mmol) i L-serin (105,1 mg, 1,0 mmol) te se doda 40  $\mu$ L ( $\eta = 0,1 \mu\text{L mg}^{-1}$ ) metanola. Dobiven je plavi prah  **$\alpha$ -11a**. Ako se umjesto bezvodnog bakrovog(II) sulfata koristi pentahidrat, s ili bez dodatka otapala, dobiva se suspenzija te nije moguće provesti mehanokemijsku sintezu. Difrakcijom rendgenskog zračenja na prahu (Rezultati, slika 79) je potvrđeno da se radi o uzorku spoja  **$\alpha$ -11a**.

*Mehanokemijska sinteza  $11b \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ .*

Pomiješani su bezvodni bakrov(II) sulfat (39,9 mg, 0,25 mmol), bakrov(II) hidroksid (24,4 mg, 0,25 mmol), 2,2'-bipiridin (78,1 mg, 0,5 mmol) i L-serin (52,5 mg, 0,5 mmol) te se doda 40  $\mu$ L ( $\eta = 0,2 \mu\text{L mg}^{-1}$ ) metanola. Dobiven je vlažan plavi prah  **$11b \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$** . Sušenjem se spoj raspada. Difrakcijom rendgenskog zračenja na prahu (Rezultati, slika 79) je potvrđeno da se radi o uzorku spoja  **$11b \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$** .

*Mehanokemijska sinteza  $12a \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .*

Pomiješani su bakrov(II) sulfat pentahidrat (62,4 mg, 0,25 mmol), bakrov(II) hidroksid (24,4 mg, 0,25 mmol), 1,10-fenantrolin monohidrat (99,1 mg, 0,50 mmol) i L-serin (52,5 mg, 0,5 mmol) te se doda 24 – 48  $\mu$ L ( $\eta = 0,1\text{--}0,2 \mu\text{L mg}^{-1}$ ) otapala (voda ili metanol). Bez obzira na vrstu i količinu dodanog otapala dobiva se čisti spoj  **$12a \cdot 6\text{H}_2\text{O}$** . Difrakcijom rendgenskog zračenja na prahu (Rezultati, slika 79) je potvrđeno da se radi o uzorku spoja  **$12a \cdot 6\text{H}_2\text{O}$** . Izdvojene vrpce u IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ) spektru: 3367(s), 3254(s), 3112(s), 3059(s), 2955(m), 2932(m), 2853(m), 1615(s), 1605(s), 1520(m), 1495(w), 1462(w), 1431(m), 1395(m), 1367(m), 1347(m), 1325(w), 1314(w), 1289(w), 1260(w), 1243(w), 1226(w), 1185(m), 1152(w), 1102(s), 1091(m), 1065(s), 1034(m), 994(w), 972(w), 955(w), 874(w), 860(m), 853(m), 784(w), 738(w), 722(m), 646(w), 603(w), 575(w), 556(w).

3.2.2.3. *Priprava koordinacijskih spojeva bakra(II) s L-homoserinom (L-HSer) i heterocikličkom bazom (2,2'-bipiridin, bipy; 1,10-fenantrolin, phen)*

Sintetizirano je i strukturno okarakterizirano 7 ternarnih koordinacijskih spojeva s L-homoserinom i heterocikličkom bazom:

- $\{[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ , (**13**·**4H<sub>2</sub>O**),
- $\{[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**13**·**3H<sub>2</sub>O**),
- $\{[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**13**·**2H<sub>2</sub>O**),
- $[\text{Cu}(\text{L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**14a**·**6H<sub>2</sub>O**),
- $\{[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{phen})]\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**14b**·**6H<sub>2</sub>O**)
- $\{[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**14c**·**3H<sub>2</sub>O**)
- $\{[\text{Cu}(\text{L-Hser})(\text{phen})(\text{CH}_3\text{OH})][\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{phen})]\text{SO}_4 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}\}_n$  (**14d**·**6CH<sub>3</sub>OH**).

*Sinteza  $\{[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ , (**13**·**4H<sub>2</sub>O**).*

Bakrov(II) hidroksid (24,4 mg, 0,25 mmol), bakrov(II) sulfat pentahidrat (62,4 mg, 0,25 mmol), 2,2'-bipiridin (78,1 mg, 0,5 mmol) i L-homoserin (59,6 mg, 0,5 mmol) otope se u 10,0 mL vode. Smjesa se zagrijava 30 minuta te se tamnoplava otopina profiltrira. Nakon nekoliko dana iz matičnice kristaliziraju tamnoplave pločice iz kojih je izdvojen jedinični kristal za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Kristali su nestabilni na zraku izvan otopine.

*Sinteza  $\{[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ , (**13**·**3H<sub>2</sub>O**).*

Bakrov(II) hidroksid (24,4 mg, 0,25 mmol), bakrov(II) sulfat pentahidrat (62,4 mg, 0,25 mmol), 2,2'-bipiridin (78,1 mg, 0,5 mmol) i L-homoserin (59,6 mg, 0,5 mmol) otope se u 10 mL smjese voda/metanol (1:1 v/v). Smjesa se zagrijava 30 minuta te se tamnoplava otopina profiltrira. Nakon nekoliko dana iz matičnice kristaliziraju plave iglice iz kojih je izdvojen jedinični kristal za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu.

*Sinteza  $\{[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ , (**13**·**2H<sub>2</sub>O**).*

Bakrov(II) hidroksid (24,4 mg, 0,25 mmol), bezvodni bakrov(II) sulfat (39,9 mg, 0,25 mmol), 2,2'-bipiridin (78,1 mg, 0,5 mmol) i L-homoserin (59,6 mg, 0,5 mmol) otope se u 10,0 mL metanola. Smjesa se zagrijava 30 minuta te se tamnoplava otopina profiltrira. Nakon nekoliko dana iz matičnice kristaliziraju plave iglice iz kojih je izdvojen jedinični kristal za eksperiment

difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Kristali su nestabilni na zraku izvan otopine.

*Sinteza*  $[Cu(L-Hser)(H_2O)(phen)]_2SO_4 \cdot 6H_2O$  (**14a**·**6H<sub>2</sub>O**) i  $\{[Cu(\mu-L-Hser)(H_2O)(phen)][Cu(\mu-L-Hser)(phen)]SO_4 \cdot 6H_2O\}_n$  (**14b**·**6H<sub>2</sub>O**).

Bakrov(II) hidroksid (24,4 mg, 0,25 mmol), bakrov(II) sulfat pentahidrat (62,4 mg, 0,25 mmol), fenantrolin monohidrat (99,1 mg, 0,5 mmol) i L-homoserin (59,6 mg, 0,5 mmol) otope se u 10,0 mL vode. Smjesa se zagrijava 30 minuta te se tamnoplava otopina profiltrira. Nakon nekoliko dana ili tjedana iz matičnice kristaliziraju tamnoplave iglice. U jednom eksperimentu kristalizirao je **14b**·**6H<sub>2</sub>O**, dok je ponavljanjem postupka kristalizirao **14a**·**6H<sub>2</sub>O**. Kristali **14a**·**6H<sub>2</sub>O** su stabilni, dok su kristali **14b**·**6H<sub>2</sub>O** nestabilni na zraku izvan otopine. Iz obje otopine izdvojeni su jedinični kristali za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu.

*Sinteza*  $\{[Cu(\mu-L-Hser)(phen)]_2SO_4 \cdot 3H_2O\}_n$  (**14c**·**3H<sub>2</sub>O**).

Bakrov(II) hidroksid (24,4 mg, 0,25 mmol), bakrov(II) sulfat pentahidrat (62,4 mg, 0,25 mmol), fenantrolin monohidrat (99,1 mg, 0,5 mmol) i L-homoserin (59,6 mg, 0,5 mmol) otope se u 10,0 mL smjese vode i metanola (1:1 v/v). Smjesa se zagrijava 30 minuta te se tamnoplava otopina profiltrira. Nakon nekoliko dana iz matičnice kristaliziraju tamnoplave pločice iz kojih je izdvojen jedinični kristal za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Kristali su nestabilni na zraku izvan otopine.

*Sinteza*  $\{[Cu(L-Hser)(CH_3OH)(phen)][Cu(\mu-L-Hser)(phen)]SO_4 \cdot 6CH_3OH\}_n$  (**14d**·**6CH<sub>3</sub>OH**).

Bakrov(II) hidroksid (24,4 mg, 0,25 mmol), bezvodni bakrov(II) sulfat (39,9 mg, 0,25 mmol), bezvodni 1,10-fenantrolin (90,1 mg, 0,5 mmol) i L-homoserin otope se u 10,0 mL metanola. Smjesa se zagrijava u autoklavu 30 minuta pri temperaturi 120 °C. Hlađenjem otopine kristaliziraju plave iglice iz kojih je izdvojen jedinični kristal za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Kristali su izrazito nestabilni na zraku izvan otopine (raspadnu se nakon što se izvade iz otopine).

*Mehanokemijska sinteza spoja 13·2H<sub>2</sub>O.*

Pomiješani su bezvodni bakrov(II) sulfat (39,9 mg, 0,25 mmol), bakrov(II) hidroksid (24,4 mg, 0,25 mmol), 2,2'-bipiridin (78,1 mg, 0,50 mmol) i L-serin (52,5 mg, 0,5 mmol) te se doda 24 – 48  $\mu\text{L}$  ( $\eta = 0,1\text{--}0,2 \mu\text{L mg}^{-1}$ ) otapala (voda ili metanol). Bez obzira na vrstu i količinu dodanog otapala dobiva se čisti spoj **13·2H<sub>2</sub>O**. Difrakcijom rendgenskog zračenja na prahu (Rezultati, slika 81) je potvrđeno da se radi o uzorku spoja **13·2H<sub>2</sub>O**.

*Mehanokemijska sinteza spoja 14b·6H<sub>2</sub>O.*

Pomiješani su bakrov(II) sulfat pentahidrat (62,4 mg, 0,25 mmol), bakrov(II) hidroksid (24,4 mg, 0,25 mmol), 1,10-fenantrolin monohidrat (99,1 mg, 0,50 mmol) i L-serin (52,5 mg, 0,5 mmol). Mljevenje je provođeno 30 min, uz frekvenciju 25 Hz. Dobiva se čisti spoj **14b·6H<sub>2</sub>O**. Isti spoj se dobiva ako se umjesto bakrovog(II) sulfata pentahidrata upotrijebi bezvodni bakrov(II) sulfat, ali je u tom slučaju potrebno dodati 36  $\mu\text{L}$  vode ( $\eta = 0,17 \mu\text{L mg}^{-1}$ ). Difrakcijom rendgenskog zračenja na prahu (Rezultati, slika 81) je potvrđeno da se radi o uzorku spoja **14b·6H<sub>2</sub>O**.

3.2.2.4. *Priprava koordinacijskog spoja bakra(II) s oksalatnim ionima (ox) i 2,2'-bipiridinom (bipy),  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SO}_4\text{-H-NO}_3)(\mu\text{-ox})(\text{bipy})_2]_n$  (**15**)*

Iz produkata raspada aminokiselina u otopini priređen je spoj  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SO}_4\text{-H-NO}_3)(\mu\text{-ox})(\text{bipy})_2]_n$  (**15**). Iz nekoliko sintetskih postupaka u kojima je korišten bakar(II) i 2,2'-bipiridin u kombinaciji s aminokiselinom (L-serin, L-histidin) u stehiometrijskom omjeru 1:1:1, u vodenoj otopini, dobiveni su prahovi neidentificiranih produkata. Ta smjesa je djelomično topljiva u koncentriranoj dušičnoj kiselini iz koje su nakon nekoliko mjeseci izrasle velike tamnoplave prizme spoja **15**.

Ipak, spoj **15** je moguće prirediti u kontroliranim uvjetima. Bakrov(II) sulfat pentahidrat (250,0 mg, 1,0 mmol), 2,2'-bipiridin (156,2 mg, 1,0 mmol) i oksalna kiselina dihidrat (63,0 mg, 0,5 mmol) otpe se u 10 mL koncentrirane dušične kiseline. Nakon nekoliko tjedana dobivene su velike tamnoplave prizme spoja **15**. Kristali su stabilni izvan otopine nekoliko sati do nekoliko dana.

3.2.2.5. *Pokušaji sinteza koordinacijskih spojeva bakra(II) s drugim aminokiselinama i derivatima aminokiselina*

*Pokušaj sinteze kompleksa bakra(II) s L-izoleucinom i heterocikličkim bazama (2,2'-bipiridin ili 1,10-fenantrolin)*

Bakrov(II) hidroksid (24,4 mg, 0,25 mmol), bezvodni bakrov(II) sulfat (39,9 mg, 0,25 mmol) ili bakrov(II) sulfat pentahidrat (62,4 mg, 0,25 mmol), 2,2'-bipiridin (78,1 mg, 0,5 mmol) ili 1,10-fenantrolin monohidrat (99,1 mg, 0,5 mmol) i L-izoleucin (65,5 mg, 0,5 mmol) otope se u 10,0 mL otapala (voda, metanol, piridin, te smjese ta tri otapala). Smjesa se zagrijava 30 minuta uz refluks ili u autoklavu pri temperaturi 120 °C. Hlađenjem otopine kristaliziraju tirkizne prizme i plave pločice. Rendgenskom difrakcijom na jediničnom kristalu je potvrđeno da su tirkizne prizme kompleks bakra(II) s bipiridinom  $[\text{Cu}(\text{bipy})_3]\text{SO}_4 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$  (CSD kod ROLLOU),<sup>184</sup> slučaju kad je korišten 2,2'-bipiridin, te kompleks bakra(II) s fenantrolinom  $[\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{phen})_2] \cdot 6,75\text{H}_2\text{O}$  (CSD kod JEFZEC),<sup>183</sup> u slučaju kad je korišten 2,2'-bipiridin. Utvrđeno je i kako su plave pločice kompleks *cis*- $[\text{Cu}(\text{L-Ile})_2(\text{H}_2\text{O})]$  (spoj **7a**). Kad je kao otapalo korišten čisti piridin, još je kristalizirao i kompleks  $[\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{py})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (CSD kod SEJLOI).<sup>185</sup>

*Pokušaj sinteze kompleksa bakra(II) s glicinamidom i heterocikličkim bazama (2,2'-bipiridin ili 1,10-fenantrolin)*

Bakrov(II) hidroksid (24,4 mg, 0,25 mmol), bezvodni bakrov(II) sulfat (39,9 mg, 0,25 mmol) ili bakrov(II) sulfat pentahidrat (62,4 mg, 0,25 mmol), 2,2'-bipiridin (78,1 mg, 0,5 mmol) ili 1,10-fenantrolin monohidrat (99,1 mg, 0,5 mmol) i glicinamid-hidroklorid (55,3 mg, 0,5 mmol) otope se u 10,0 mL otapala (voda, metanol, piridin, te različite smjese ta tri otapala). Smjesa se zagrijava 30 minuta uz refluks ili u autoklavu pri temperaturi 120 °C. Hlađenjem otopine kristaliziraju zelene i tirkizne prizme. Zelene prizme su koordinacijski polimer  $[\{\text{Cu}(\mu\text{-Cl})(\text{bipy})\}_2(\mu\text{-ox})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , tirkizne prizme  $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\mu\text{-ox})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (CSD kod BISWOP),<sup>180</sup> a moguće je da su dobiveni još neki spojevi koji nisu identificirani.

*Pokušaj sinteze kompleksa bakra(II) s L-serinamidom i heterocikličkim bazama (2,2'-bipiridin ili 1,10-fenantrolin)*

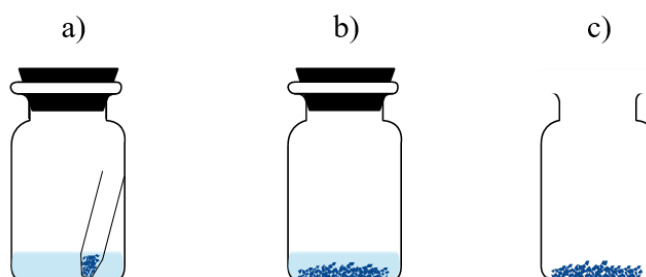
Bakrov(II) hidroksid (24,4 mg, 0,25 mmol), bezvodni bakrov(II) sulfat (39,9 mg, 0,25 mmol) ili bakrov(II) sulfat pentahidrat (62,4 mg, 0,25 mmol), 2,2'-bipiridin (78,1 mg, 0,5 mmol) ili 1,10-fenantrolin monohidrat (99,1 mg, 0,5 mmol) i L-serinamid-hidroklorid (70,3 mg, 0,5

mmol) otope se u 10,0 mL otapala (voda, metanol, piridin, te smjese ta tri otapala). Smjesa se zagrijava 30 minuta uz reflux ili u autoklavu pri temperaturi 120 °C. Hlađenjem otopine kristalizira nekoliko spojeva:  $[\{\text{Cu}(\mu\text{-Cl})(\text{bipy})\}_2(\mu\text{-ox})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\{[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\mu\text{-ox})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  i  $[\text{Cu}(\mu\text{-SO}_4)(\text{bipy})_2]_n$ , a moguće je da su dobiveni još neki spojevi koji nisu identificirani.

### 3.3. Strukturne transformacije u čvrstom stanju

Za proučavanje strukturnih transformacija korištene su metode starenja te mljevenje spojeva uz dodatak tekućine ili bez dodatka tekućine. Mljevenje je u ove svrhe provedeno uglavnom na stabilnim spojevima. Naime, jedino u slučajevima kad dođe do transformacije spoja koji je stabilan na zraku može se reći da je mljevenje potaknulo transformaciju, a ne primjerice spontani gubitak otapala.

Korišteno je nekoliko metoda starenja – starenje na zraku, u parama otapala (u slučaju vode i pri različitim relativnim vlažnostima) ili u tekućini. Općenito, jedinični kristali ili prah čistog kompleksa stavljeni su u posudu i ostavljeni stajati na zraku ili u posudu s otapalom te je posuda zatvorena, kao što je shematski prikazano na slici 32. Uzorci su u određenim vremenskim intervalima uzimani za analizu rendgenskom difrakcijom na prahu.



**Slika 32.** Standardne aparature za metode starenja: a) parama otapala, b) u otopini i c) na zraku.

Za eksperimente mljevenja uzeta je određena količina kristala ili praškastog uzorka spoja te je uzorak samljeven korištenjem vibracijskog mlina (s ili bez dodane tekućine) ili u nekim slučajevima u tarioniku (bez dodatka tekućine).



3.3.1. *Izmjena otapala i izomerizacija*  $\text{cis-}[\text{Cu}(\text{D-allo-Ile})(\text{L-Ile})(\text{H}_2\text{O})]_{0,7}\text{-cis-}[\text{Cu}(\text{L-Ile})_2(\text{H}_2\text{O})]_{0,3}$  (**7c**)  $\rightleftharpoons$   $\text{trans-}[\text{Cu}(\text{D-allo-Ile})(\text{L-Ile})]_n$  (**7e**)

*Starenje*

Prahovi spojeva **7c** i **7e** su stavljeni zasebno u posude ispunjene parama različitih otapala, i to redom: voda, metanol, etanol ( $w = 96\%$ ) te je u jednu posudu bez otapala stavljen  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  kako bi se osigurala atmosfera bez vlage. Nakon tri tjedna stajanja, uzorci su analizirani difrakcijom rendgenskog zračenja na prahu.

*Namakanje kristala*

Praškasti uzorak spoja **7c** stavi se u čisti metanol. Svijetloplavi prah vrlo brzo mijenja boju u ljubičastu.

Uzorak spoja **7e** stavi se u čistu vodu pri čemu dolazi do djelomičnog otapanja spoja. Boja uzorka se postupno (kroz mjesec dana) mijenja iz ljubičaste u svijetloplavu. **7e** ima vrlo izražen hidrofoban karakter, što se može vidjeti u filmu priloženom u dodatku (film 1).

*Mljevenje*

Uzorak spoja **7c** (150 mg, 0,44 mmol) stavi se u čeličnu posudicu za mljevenje te se doda 50  $\mu\text{L}$  ( $\eta = 0,33 \mu\text{L mg}^{-1}$ ) tekućine (voda, metanol, etanol ili acetonitril). Provedeno je i mljevenje s istom količinom uzorka bez dodatka tekućine. Mljevenje se provodilo 135 – 900 minuta, ovisno o vrsti dodane tekućine i brzini transformacije. U intervalima 45 – 90 min su uzimani uzorci za analizu difrakcijom rendgenskog zračenja na praškastom uzorku te je prije nastavka mljevenja nadodano 50  $\mu\text{L}$  tekućine.

U drugom eksperimentu uzeta je smjesa spojeva **7a** (54,6 mg, 0,16 mmol) i **7e** (121,4 mg, 0,375 mmol) tako da stehiometrijski omjer L-Ile i D-allo-Ile u početnoj smjesi bude približno jednak omjeru kao što je u spoju **7c**. Dodano je 50  $\mu\text{L}$  ( $\eta = 0,28 \mu\text{L mg}^{-1}$ ) vode ili metanola te je mljevenje provođeno 560 min. U intervalima 45 – 90 min su uzimani uzorci za analizu difrakcijom rendgenskog zračenja na praškastom uzorku te je prije nastavka mljevenja nadodano 50  $\mu\text{L}$  tekućine.

*Promjena temperature*

Uzorak spoja **7c** uzet je za istraživanje osjetljivosti na povišenje temperature. Difrakcijski podatci uzorka su prikupljeni pri temperaturama 100 – 160 °C na svakih 10 °C.

*Ovisnost kristalizacije o pH*

Načinjene su zasebno vodene otopine bakrovog(II) klorida dihidrata ( $c = 4,45 \text{ mol dm}^{-3}$ ) vodena otopina L-HIle ( $c = 0,445 \text{ mol dm}^{-3}$ ) i vodena otopina NaOH ( $c = 1,00 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Otopine bakrovog(II) klorida ( $4,6 \text{ }\mu\text{L}$ ) i L-HIle ( $90,0 \text{ }\mu\text{L}$ ) pomiješane su u množinskom omjeru 1:2 u 18 jažica. Zatim su dodavani određeni volumeni otopine NaOH i vode tako da ukupan volumen otopine uvijek bude  $200 \text{ }\mu\text{L}$ , ali uz promjenu količine NaOH. U tablici 2 su navedene količine bakrovog(II) klorida, L-HIle i NaOH u različitim jažicama.

**Tablica 2.** Količine dodanih tvari u svakoj jažici.

Br. jažice	$n(\text{CuCl}_2) / \mu\text{mol}$	$n(\text{L-HIle}) / \mu\text{mol}$	$n(\text{NaOH}) / \mu\text{mol}$
1	20,0	40,1	9
2	20,0	40,1	12
3	20,0	40,1	15
4	20,0	40,1	18
5	20,0	40,1	21
6	20,0	40,1	24
7	20,0	40,1	27
8	20,0	40,1	30
9	20,0	40,1	40
10	20,0	40,1	80
11	20,0	40,1	120
12	20,0	40,1	160
13	20,0	40,1	200
14	20,0	40,1	240
15	20,0	40,1	280
16	20,0	40,1	320
17	20,0	40,1	360
18	20,0	40,1	400

## 3.3.2. Ternarni koordinacijski spojevi bakra(II) s L-serinom (L-HSer) i 2,2'-bipiridinom (bipy)

**Izmjena otapala**  $[\text{Cu}(\text{L-Ser})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**11a**·6H<sub>2</sub>O) →  $\alpha$ - $[\text{Cu}(\text{L-Ser})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]_2\text{SO}_4$  ( **$\alpha$ -11a**) mljevenjem

Mala količina praškastog uzorka **11a**·6H<sub>2</sub>O mljevena je u tarioniku bez dodatka tekućine, otprilike 1 min.

**Izmjena otapala**  $\alpha$ - $[\text{Cu}(\text{L-Ser})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]_2\text{SO}_4$  ( **$\alpha$ -11a**) →  $[\text{Cu}(\text{L-Ser})(\text{bipy})(\text{CH}_3\text{OH})]_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$  (**11b**·3CH<sub>3</sub>OH) namakanjem kristala u metanolu

Prašasti uzorak spoja  **$\alpha$ -11a** natopljen je metanolom te su tako natopljenom uzorku sakupljeni difrakcijski podatci u  $2\theta$  području 5–30° s korakom od 0,02° i vremenom mjerenja od 0,2 s po pojedinom koraku.

**Izmjena otapala** **11b**·3CH<sub>3</sub>OH →  **$\alpha$ -11a** starenjem na zraku

Uzorak spoja **11b**·3CH<sub>3</sub>OH dobiven otopinskom ili mehanokemijskom sintezom ostavi se stajati na zraku. Difrakcijski podatci sakupljeni su u  $2\theta$  području 5–30° s korakom od 0,02° i vremenom mjerenja od 0,2 s po pojedinom koraku.

## 3.3.3. Ternarni koordinacijski spojevi bakra(II) s L-serinom (L-HSer) i 1,10-fenantrolinom (phen)

Budući da se **12a**·6H<sub>2</sub>O pokazao najstabilnijim od dobivenih solvata, taj je spoj korišten kao polazna supstanca u pokusima izmjene otapala, osim u slučaju praćenja raspada nestabilnog **12c**·2CH<sub>3</sub>OH.

**Izmjena otapala**  $[\text{Cu}(\text{L-Ser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**12a**·6H<sub>2</sub>O) ⇌  $[\text{Cu}(\text{L-Ser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**12a**·4H<sub>2</sub>O) starenjem na zraku

Kristali **12a**·6H<sub>2</sub>O su ostavljeni stajati na zraku nekoliko mjeseci. Difrakcijski podaci sakupljeni su u  $2\theta$  području 5 – 50° s korakom od 0,02° i vremenom mjerenja od 1 s po pojedinom koraku.

**Izmjena otapala**  $[\text{Cu}(\text{L-Ser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**12a**·6H<sub>2</sub>O) →  $[\text{Cu}(\text{L-Ser})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  (**12c**·2CH<sub>3</sub>OH) parama metanola

Kristali **12a**·6H<sub>2</sub>O stavljeni su u posudu ispunjenu parama metanola, kao što je prikazano na slici 32a. Kroz prvih 10 minuta starenja u parama difrakcijski podaci su sakupljeni svakih 60 s,

a potom svakih nekoliko sati i dana. Kako bi uzorak ostao u atmosferi metanola tijekom snimanja, uzorak je stavljen na silicijski nosač s nekoliko kapi metanola te je stavljena Kapton folija i sve je hermetički zatvoreno. Difrakcijski podaci sakupljeni su u  $2\theta$  području  $6,5 - 15^\circ$  s korakom od  $0,008^\circ$  i vremenom mjerenja od  $0,068$  s po pojedinom koraku za prvih 10 minuta, a za ostale difrakcijske eksperimente u  $2\theta$  području  $5 - 40^\circ$  s korakom od  $0,008^\circ$  i vremenom mjerenja od  $0,068$  s po pojedinom koraku.

#### **Izmjena otapala $12a \cdot 6H_2O \rightarrow 12c \cdot 2CH_3OH$ tekućim metanolom**

Kristali  $12a \cdot 6H_2O$  stavljeni su zasićenu metanolnu otopinu spoja  $12c \cdot 2CH_3OH$ , kao što je prikazano na slici 32b. Uzorci su analizirani u vremenskom razdoblju 1 – 3 dana. Kako bi uzorak tijekom snimanja ostao u nepromjenjenim uvjetima, uzorak je zajedno s otopinom stavljen na silicijski nosač te je stavljena Kapton folija i sve je hermetički zatvoreno. Difrakcijski podaci sakupljeni su u  $2\theta$  području  $5 - 40^\circ$  s korakom od  $0,008^\circ$  i vremenom mjerenja od  $0,068$  s po pojedinom koraku.

#### **Izmjena otapala $12c \cdot 2CH_3OH \rightarrow 12a \cdot 6H_2O$ starenjem na zraku**

Kristali  $12c \cdot 2CH_3OH$  ostavljeni su stajati na zraku, kao što je prikazano na slici 32c. Kroz prvih 10 minuta starenja na zraku difrakcijski podaci su sakupljeni svakih 60 s, a potom svakih nekoliko sati i dana. Difrakcijski podaci sakupljeni su u  $2\theta$  području  $6,5 - 15^\circ$  s korakom od  $0,008^\circ$  i vremenom mjerenja od  $0,068$  s po pojedinom koraku za prvih 10 minuta, a za ostale difrakcijske eksperimente u  $2\theta$  području  $5 - 40^\circ$  s korakom od  $0,008^\circ$  i vremenom mjerenja od  $0,068$  s po pojedinom koraku.

#### **Stabilnost $12a \cdot 6H_2O$ pri različitim relativnim vlažnostima zraka**

Prah  $12a \cdot 6H_2O$  je razdjeljen u 10 komora, kao što je prikazano na slici 32b. U 8 komora je stavljena zasićena otopina anorganskih spojeva, u jednu je stavljen prah fosforovog(V) oksida ( $RH = 0\%$ ), a u jednu čista voda ( $RH = 100\%$ ), kako bi se fiksirala relativna vlažnost atmosfere ( $RH$ ) u komori. Korištene su otopine: natrijevog hidroksida ( $RH = 9\%$ ), kalijevog acetata ( $RH = 23\%$ ), magnezijevog klorida ( $RH = 33\%$ ), kalijevog karbonata ( $RH = 43\%$ ), magnezijevog nitrata ( $RH = 55\%$ ), kobaltovog(II) klorida ( $RH = 65\%$ ), natrijevog nitrata ( $RH = 75\%$ ) i kalijevog klorida ( $RH = 85\%$ ).<sup>186</sup> Difrakcijski podatci sakupljeni su u  $2\theta$  području  $5 - 40^\circ$  s korakom od  $0,008^\circ$  i vremenom mjerenja od  $0,068$  s po pojedinom koraku.

### 3.4. Analitičke metode

Svim dolje navedenim analitičkim metodama okarakterizirani su čvrsti uzorci kompleksnih spojeva, koji su stabilni na zraku i izvan otopine. Analizama su podvrgnuti i neki nestabilni kompleksi, što je posebno naglašeno i opisano u narednim potpoglavljima.

Elementne analize načinjene su na Perkin-Elmer 2400 Series II CHNS analizatoru, na Institutu Ruđer bošković.

#### 3.4.1. Spektroskopske metode

Čvrsti uzorci priređenih kompleksa analizirani su infracrvenom spektroskopijom na uređaju Perkin Elmer Spectrum Two, koji je opremljen s dijamantnim UATR modulom. Za evaluaciju i analizu spektara korišten je program Spectrum te je korištena korekcija na ATR. Spektri su snimani u području valnih brojeva  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , uz rezoluciju od  $2 \text{ cm}^{-1}$ . IR spektroskopijom karakterizirani su stabilni uzorci koji su dobiveni u dovoljnoj količini za analizu.

#### 3.4.2. Termičke metode

**Termogravimetrijska analiza (TGA).** Termogravimetrijska analiza (TGA) izvršena je na uzorcima stabilnima na zraku u čvrstom stanju. Uzorci su snimani u posudicama od aluminijevog(III) oksida, volumena  $70 \mu\text{L}$ , s brzinom podizanja temperature između  $2$  i  $20 \text{ K min}^{-1}$ , ovisno o uzorku, a kao plin nosioc korišten je kisik. Mjerenja su provedena na uređaju Mettler-Toledo TGA/SDTA851e, dok je za evaluaciju termograma i izradu slika korišten program STARe Software v14.00.

**Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC).** Razlikovnom pretražnom kalorimetrijom analiziran je samo spoj  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})(\text{HGlyam})_2]\text{I}_2$  (**2c**) s ciljem razjašnjavanja polimornog prijelaza. Za uzorke su uzeti jedinični kristali i praškasti uzorak. Uzorci su snimani u struji dušika, u standardnim aluminijskim posudicama volumena  $40 \mu\text{L}$ . Eksperiment na praškastom uzorku proveden je sa ciklusom hlađenja od  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  do  $-70 \text{ }^\circ\text{C}$  te ciklusom grijanja nazad do temperature  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Eksperiment na jediničnom kristalu proveden je s naizmjenice 3 ciklusa hlađenja i grijanja od  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  do  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ , i obrnuto. Brzina promjene temperature u oba eksperimenta je podešena na  $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , a plin nosioc je bio dušik.

**Temperaturno ovisna mikroskopija (engl. *Hot-stage microscopy*).** Temperaturno ovisna mikroskopija načinjena je na uzorcima spoja  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})(\text{HGlyam})_2]\text{I}_2$  (polimorfni prijelaz **2c<sub>RT</sub> ⇌ 2c<sub>LT</sub>**) i na uzorku *cis*- $[\text{Cu}(\text{D-allo-Ile})(\text{L-Ile})(\text{H}_2\text{O})]_{0,7}$ -*cis*- $[\text{Cu}(\text{L-Ile})_2(\text{H}_2\text{O})]_{0,3}$  (**7c**) pri transformaciji u *trans*- $[\text{Cu}(\text{D-allo-Ile})(\text{L-Ile})(\text{H}_2\text{O})]$  (**7e**) (termička transformacija **7c** → **7e** + **7a**).

Uzorak spoja **2c** sniman je na nekoliko načina. Uzorak jediničnih kristala hlađen je i zagrijavan u dva ciklusa u temperaturnom rasponu od 0 do  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , i obrnuto<sup>xi</sup>. U jednom eksperimentu uzorak je sniman na satnom staklu u kapljici ulja, a u drugom bez ulja. Brzina promjene temperature podešena je na  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , a plin nosioc je bio dušik ili smjesa helija i dušika.

Uzorak spoja **7c** je praćen u rasponu  $30 - 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , uz brzinu podizanja temperature od  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Ovaj eksperiment proveden je na uređaju Mettler Toledo HS82 Hot Stage povezan s kontrolnim uređajem Mettler Toledo HS1 Hot Stage Controller.

#### 3.4.3. Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku

Difrakcija rendgenskog zračenja na stabilnim polikristalnim uzorcima izvedena je na PANalytical X'Change difraktometru za prah u Bragg-Brentano geometriji uz  $\text{CuK}\alpha$  zračenje ( $\lambda = 1,54056\text{ \AA}$ ) pri sobnoj temperaturi na nosaču od silicija. Difraktogrami su snimljeni u  $2\theta$  području  $5 - 30^{\circ}$ , uz korak pomicanja detektora od  $0,02^{\circ}$  te vremenom mjerenja od 0,5 s po pojedinom koraku.

Difrakcijski podatci pri povišenoj temperaturi prikupljeni su na difraktometru Philips PW1820 u Bragg-Brentano geometriji koristeći  $\text{CuK}\alpha$  zračenje ( $\lambda = 1.540\ 56\text{ \AA}$ ) u  $2\theta$  području  $5-60^{\circ}$ , uz korak od  $0,02^{\circ}$  te vrijeme mjerenja 1,0 s po pojedinom koraku.

Difrakcija rendgenskog zračenja tijekom proučavanja strukturnih transformacija u ternarnim koordinacijskim spojevima bakra(II) s L-serinom i 1,10-fenantrolinom izvedena je na laboratorijskom PANalytical X'Pert Pro difraktometru u refleksijskom načinu difrakcije s detektorom X'Celerator, uz  $\text{CuK}\alpha$  zračenje ( $\lambda = 1,54056\text{ \AA}$ ) pri sobnoj temperaturi. Uzorci su stavljeni na silicijske nosače zajedno s otopinom te zatvoreni Kapton folijom kako bi se usporilo isparavanje otapala te eventualni raspad kristala ili kristalizacija tvari. Transformacije stabilnog solvata ( $[\text{Cu}(\text{L-Ser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , **12a**·**6H<sub>2</sub>O**) u druge solvate praćene su na sljedeći način: uzorak je postavljen na nosač na koji je dodana mala količina čistog otapala te je nosač zatvoren Kapton folijom. Prilikom praćenja transformacija tvari u čvrstom stanju, difraktogrami su snimani u  $2\theta$  području  $6,5 - 15^{\circ}$ , svaku minutu kroz prvih 10 minuta

---

<sup>xi</sup> Nakon što je pronađena temperatura prijelaza početna temperatura za ciklus hlađenja je uzeta  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

eksperimenta, a potom svakih nekoliko sati ili dana u  $2\theta$  području  $3 - 40^\circ$ , uz korak pomicanja detektora od  $0,008^\circ$  te vremenom mjerenja od 0,05 s po pojedinom koraku.<sup>xii</sup>

#### 3.4.4. Difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnim kristalima

Difrakcijski podaci na jediničnim kristalima sakupljeni su na nekoliko uređaja. Osnovni podaci o njima dani su u tablici 3.

**Tablica 3.** Osnovne informacije o korištenim difraktometrima za jedinične kristale.

Naziv difraktometra	zračenje	detektor	T / K
<b>Oxford Diffraction Xcalibur 3 CCD</b>	Mo $K_\alpha$ ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ )	CCD (engl. <i>Charge Coupled Device</i> ); Sapphire3	100–293
<b>Rigaku XtaLAB Synergy</b>	Cu $K_\alpha$ ( $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ )	Hibridni brojač fotona (engl. <i>Hybrid Photon Counting Detector</i> ); HyPix 6000HE	100
<b>Elettra sinkrotron, linija XRD1</b>	sinkrotron ( $\lambda = 0,70000 \text{ \AA}$ )	CMOS (engl. <i>Complementary Metal-Oxide-Semiconductor</i> ); Dectris Pilatus 2M	100
<b>Elettra sinkrotron, linija XRD2</b>	sinkrotron ( $\lambda = 0,70000 \text{ \AA}$ )	CMOS; Dectris Pilatus 6M	100

<sup>xii</sup> Preliminarni eksperimenti izmjene otapala praćeni su u improviziranim ručno rađenim komorama – prerađenim kapilarama od Lindemannovog stakla, zataljenima na jednom kraju. Komora je napunjena uzorkom s malom količinom otopine te je zapečaćena voskom. Tako pripremljena komora stavljena je na kartonski nosač te učvršćena plastelinom, pri čemu je podešena visina kako bi uzorak bio u snopu rendgenskog zračenja (izvršena je kalibracija sa spojem čiji su položaji difrakcijskih maksimuma poznati). Korak pomicanja detektora je podešen na  $0,01^\circ$ , a vrijeme mjerenja 20 s po koraku. Uzorci su snimani u  $2\theta$  području  $6,8 - 11,5^\circ$  (ukupno vrijeme mjerenja  $> 2,5 \text{ h}$ ).

Difrakcijski podaci obrađeni su i reducirani u programskom paketu CrysAlisPRO.<sup>187</sup> Rješavanje, utočnjavanje i analiza kristalnih struktura provedena je u programskom paketu WinGX.<sup>188</sup> Sve kristalne strukture riješene su direktnim metodama programom SHELXS,<sup>189</sup> a utočnjene su metodom najmanjih kvadrata matrice  $F^2$  prema svim podacima programom SHELXL-2014/7.<sup>190</sup> Nevodikovi atomi u svim strukturama osim u  $13 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i  $13 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>xiii</sup> utočnjeni su anizotropno. Vodikovi atomi u ligandima i kristalizacijskim molekulama metanola smješteni su u izračunate položaje na temelju geometrije molekule i rezidualne elektronske gustoće, dok su vodikovi atomi u molekulama vode utočnjeni uz ograničenja duljine O–H veze (0,85 Å) i udaljenosti atoma H···H (1,39 Å). U spojevima koji sadrže nered, okupancije pojedinih atoma utočnjene su na temelju elektronske gustoće te je ukupna okupancija za pojedini položaj podešena na 1. Parametri pomaka parova/skupova ekvivalentnih atoma utočnjeni su na istu vrijednost. Niskotemperaturni polimorf  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})(\text{HGlyam})_2]\text{I}_2$  (**2c<sub>LT</sub>**) je riješen kao sraslac te su za rješenje uzeti difrakcijski podatci dvije najzastupljenije domene. Računi geometrijskih parametara kristalnih struktura i vodikovih veza i  $\pi$ -interakcija izračunati su u programu PLATON.<sup>191</sup> Grafički prikazi molekula načinjeni su u programima Mercury<sup>192</sup> i *CrystalExplorer17*.<sup>193</sup> Analiza Hirshfeldovih površina provedena je u programu *CrystalExplorer17*.<sup>193</sup>

---

<sup>xiii</sup> Nisu prikupljeni dovoljno kvalitetni difrakcijski podatci.



## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Koordinacijski spojevi kobalta(II), nikla(II) i bakra(II) s $\alpha$ -aminokiselinama i njihovim amidima

#### 4.1.1. Priprava i strukturna analiza koordinacijskih spojeva kobalta(II), nikla(II) i bakra(II) s glicinamidom (HGlyam)

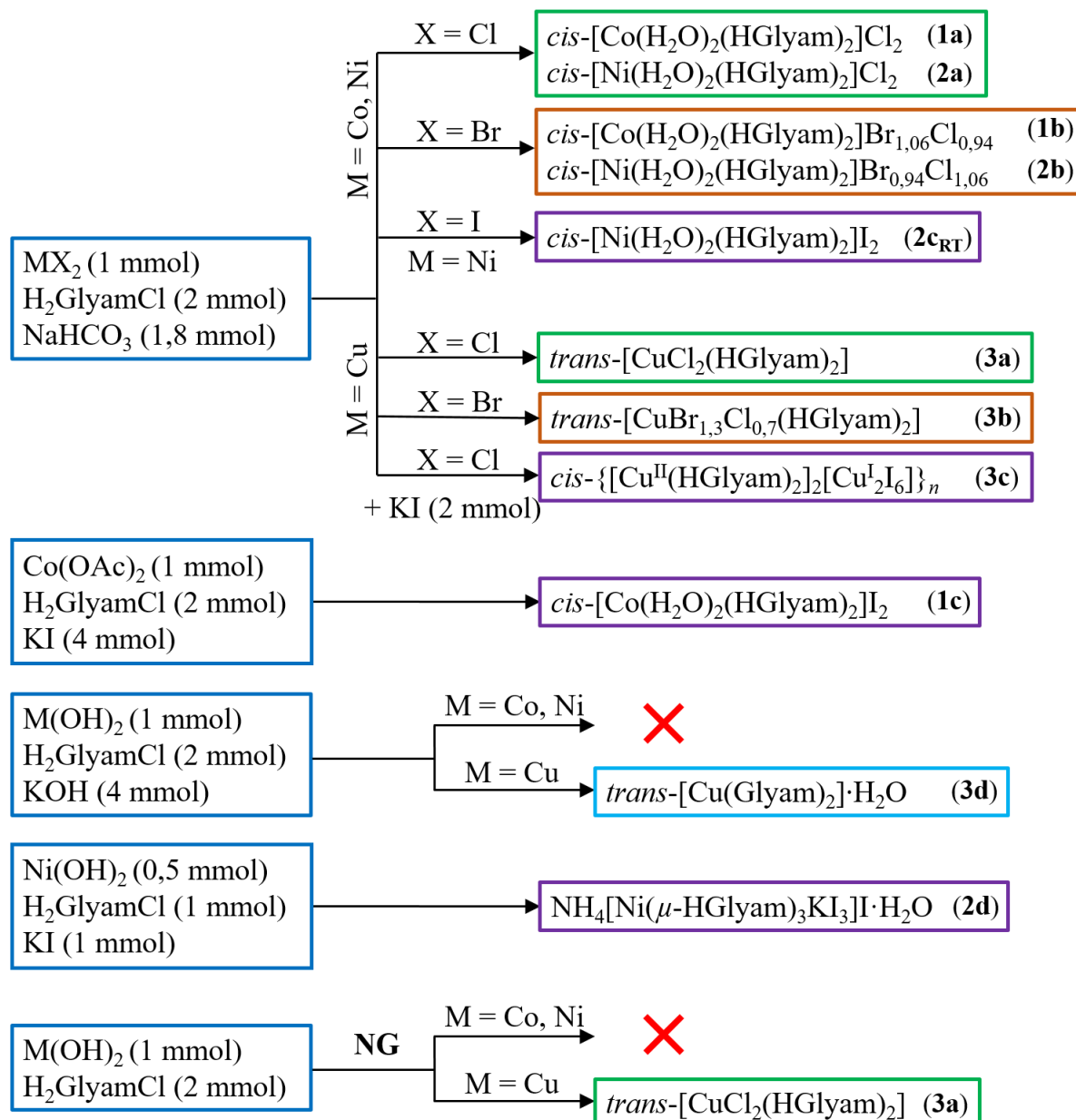
Kao što je već rečeno u Literaturnom pregledu, poznato je tek nekoliko kristalnih struktura koje sadrže glicinamid (HGlyam) kao ligand i to od metala prve prijelazne serije tek jedna kristalna struktura u kojoj je glicinamid vezan na mangan, koji služi kao poveznica između  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3+}$  jedinica. Glicinamid je sintetiziran u istraživačkoj grupi prof. dr. sc. D. Matković-Čalogović kao glicinamid-hidroklorid ( $\text{H}_2\text{GlyamCl}$ ) s određenom primjesom  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , što se pokazalo važnim čimbenikom u sintezi koordinacijskih spojeva. Sintetizirano je 11 novih koordinacijskih spojeva kobalta(II), nikla(II) i bakra(II) te jedan spoj s mješovitim oksidacijskim stanjem bakra s glicinamidom. Oznake i formule koordinacijskih spojeva navedeni su u tablici 4.

**Tablica 4.** Oznake i formule koordinacijskih spojeva s HGlyam i halogenidnim ionima.

Co	<i>cis</i> - $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HGlyam})_2]\text{Cl}_2$ ( <b>1a</b> )
	<i>cis</i> - $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HGlyam})_2\text{Br}_{1,06}\text{Cl}_{0,94}$ ( <b>1b</b> )
	<i>cis</i> - $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HGlyam})_2]\text{I}_2$ ( <b>1c</b> )
Ni	<i>cis</i> - $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HGlyam})_2]\text{Cl}_2$ ( <b>2a</b> )
	<i>cis</i> - $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HGlyam})_2]\text{Br}_{0,94}\text{Cl}_{1,06}$ ( <b>2b</b> )
	<i>cis</i> - $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HGlyam})_2]\text{I}_2$ ( <b>2c<sub>RT</sub></b> i <b>2c<sub>LT</sub></b> )
	$\text{NH}_4[\text{KI}_3(\mu\text{-HGlyam})_3\text{Ni}]\text{I}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ( <b>2d</b> )
Cu	<i>trans</i> - $[\text{CuCl}_2(\text{HGlyam})_2]$ ( <b>3a</b> )
	<i>trans</i> - $[\text{CuBr}_{1,3}\text{Cl}_{0,7}(\text{HGlyam})_2]$ ( <b>3b</b> )
	<i>cis</i> - $\{[\text{Cu}(\text{HGlyam})_2]_2[\text{Cu}_2\text{I}_6]\}_n$ ( <b>3c</b> )
	<i>trans</i> - $[\text{Cu}(\text{Glyam})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ( <b>3d</b> )

#### 4.1.1.1. Sinteza i kristalizacija koordinacijskih spojeva kobalta(II), nikla(II) i bakra(II) s glicinamidom (HGlyam)

Svi priređeni spojevi navedeni u tablici 4, sintetizirani su otopinskom sintezom (slika 33), pri sobnoj temperaturi te im je određena kristalna struktura. Kao otapalo je korištena voda. Kristalizacija je provedena metodom evaporacije pri sobnoj temperaturi. Iznimka su kristali **2c<sub>LT</sub>** koji nisu dobiveni iz otopine, već se radi o niskotemperaturnom polimorfu **2c<sub>RT</sub>**. Spoj **3a** sintetiziran je i mehanokemijski bez dodatka tekućine.



**Slika 33.** Shematski prikaz sintetskih postupaka za dobivanje koordinacijskih spojeva kobalta(II), nikla(II) i bakra(II) s glicinamidom. Crvenim križićem označeni su postupci u kojima nije dobiven koordinacijski spoj s glicinamidom. NG označava mehanokemijsku sintezu bez dodatka tekućine (engl. *neat grinding*).

Svi spojevi s kloridima i bromidima te spoj **3c** kristalizirali su nakon nekoliko dana do tjedana s vrlo dobrim iskorištenjem, dok su **1c** i **2c<sub>RT</sub>** kristalizirali nakon nekoliko mjeseci u vrlo maloj količini (dobivena je tek manja nakupina kristala spoja **1c**). Razlog malog iskorištenja **1c** i **2c<sub>RT</sub>** je vrlo dobra topljivost u vodi. Nakon isparavanja određene količine otapala, otopina prelazi u viskoznu smjesu. Ako je relativna vlažnost zraka u okolini dovoljno velika ( $> 60\%$ ), smjesa će ostati u tekućem stanju iz koje nakon nekoliko mjeseci dolazi do kristalizacije. Uz nedovoljnu količinu vlage (relativna vlažnost  $< 50\%$ ), smjesa postaje staklasta, tvrda, pa je prijenos mase onemogućen (ili smanjen na zanemarivu brzinu) te ne dolazi do kristalizacije kompleksa. Uz suviše veliku relativnu vlažnost zraka ( $> 75\%$ ) dolazi do adsorpcije veće količine vlage i otapanja spojeva. Uparavanjem na povišenoj temperaturi, dobiva se uljasta tekućina koja hlađenjem prelazi u staklastu smjesu. Dodana su i neka druga otapala (metanol, etanol, aceton), korištene druge metode kristalizacije (nadslojavanje, difuzija para), međutim, u tim slučajevima nije došlo do kristalizacije. **2c<sub>LT</sub>** dobiven je hlađenjem kristala **2c<sub>RT</sub>** na temperaturu nižu od  $-63\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ispitana je mogućnost sinteze pri visokim pH-vrijednostima kako bi eventualno došlo do deprotoniranja amidnog dušika. Kao reaktanti su korišteni hidroksidi metala. U postupcima u kojima su korišteni kobalt(II) i nikal(II) nije došlo do otapanja hidroksida, a samim time niti do reakcije, dok je reakcijom bakrovog(II) hidroksida, glicinamida-hidroklorida i kalijevog hidroksida (u množinskom omjeru 1:2:4) dobivena mala količina kristala **3d**. U pokušaju sinteze spoja  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Glyam})_2]\text{I}_2$ , dobiven je koordinacijski spoj  $\text{NH}_4[\text{Ni}(\mu\text{-HGlyam})_3\text{KI}_3]\text{I}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , **2d**. Do kristalizacije spoja došlo je nakon otprilike jedne godine.

Kako bi se istražila reaktivnost u čvrstom stanju, provedene su mehanokemijske sinteze s ciljem dobivanja spojeva s kloridima **1a**, **2a** i **3a**. Suhim mljevenjem dobiven je samo spoj s bakrom(II), **3a**, što je potvrđeno rendgenskom difrakcijom na polikristalnom uzorku (slika D9). U slučaju kobalta(II) i nikla(II) nije došlo do željene reakcije. Dodatkom male količine vode ( $\eta \leq 0,1\text{ mg } \mu\text{L}^{-1}$ ) u reakcijsku smjesu, nastala je suspenzija, što ukazuje na higroskopni karakter glicinamida i njegovih koordinacijskih spojeva. U smjesi s niklom(II), u kojoj su korišteni jodidni ioni, nakon nekog vremena kristalizirao je kompleks  $[\text{Ni}(\text{Idaa})_2]\text{I}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**5b**) (vidi poglavlje 4.1.2.2).

#### 4.1.1.2. Termogravimetrijska analiza koordinacijskih spojeva kobalta(II), nikla(II) i bakra(II) s glicinamidom (HGlyam)

Termogravimetrijskom analizom određena je stabilnost pojedinog kompleksa. Zbog male količine dobivenih produkata i problema s pročišćavanjem, spojevi **1c**, **2d** i **3d** nisu analizirani. U tablici 5 navedene su temperature gubitka vode i raspada kompleksa. Gubitak vode kod kobaltovih(II) i niklovi(II) kompleksa (**1a**, **1b**, **2a**, **2b**, **2c<sub>RT</sub>**) odvija se u temperaturnom rasponu 100 – 120 °C. Raspad dehidratiziranih kobaltovih(II) i niklovi(II) kompleksa odvija se u rasponu 220 – 265 °C, pri čemu su niklovi(II) kompleksi nešto stabilniji. Primjetno manje stabilni su bakrovi(II) kompleksi te se raspadaju u temperaturnom rasponu 160 – 195 °C. Stabilnost s obzirom na halogenide je uglavnom slična unutar kompleksa s istim metalom. Ipak, spoj **3c** značajno je stabilniji od bakrovih(II) kompleksa s kloridima i bromidima, što je razumljivo jer je spoj **3c** koordinacijski polimer te strukturno nije usporediv s **3a** i **3b**.

**Tablica 5.** Termogravimetrijska analiza koordinacijskih spojeva s glicinamidom.

Spoj	Gubitak vode			Početna temperatura raspada spoja / °C
	T / °C	w(teor.) / %	w(eksp.) / %	
<b>1a</b>	105 – 125	11,47	11,58	220
<b>1b</b>	110 – 130	9,97	10,31	230
<b>2a</b>	110 – 135	11,48	11,15	265
<b>2b</b>	105 – 135	10,13	10,03	260
<b>2c</b>	100 – 160	7,25	7,35	255
<b>3a<sup>a</sup></b>	/	/	/	160
<b>3b<sup>a</sup></b>	/	/	/	165
<b>3c<sup>a</sup></b>	/	/	/	195

<sup>a</sup> Spojevi **3a–c** ne sadrže vodu u kristalnoj strukturi.

#### 4.1.1.3. Kristalne strukture koordinacijskih spojeva kobalta(II), nikla(II) i bakra(II) s glicinamidom

Pripremljeni koordinacijski spojevi kobalta(II), nikla(II) i bakra(II) s glicinamidom se mogu svrstati u nekoliko skupina s obzirom na strukturne karakteristike, a niti jedan od spojeva nije nalik već poznatim strukturama s glicinamidom u CSD bazi:

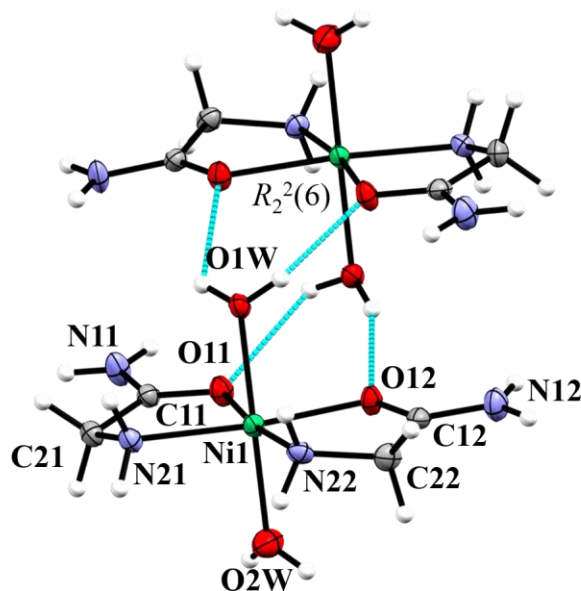
- spojevi kobalta(II) i nikla(II) s kloridima i bromidima (**1a**, **1b**, **2a**, **2b**);
- spojevi kobalta(II) i nikla(II) s jodidima (**1c** i **2c**);
- spojevi bakra(II) s kloridima i bromidima (**3a** i **3b**);
- spojevi **2d**, **3c** i **3d**.

U 11 kristalnih struktura koordinacijskih spojeva (od 12), koordinacijsko okruženje metala je oktaedarske geometrije. Kobaltovi(II) i niklovi(II) kompleksi sadrže dvije molekule glicinamida koordinirane u ekvatorijalnoj ravnini, koordinirane dvije molekule vode u aksijalnim položajima te se u strukturi nalaze dva nekoordinirana halogenidna iona. Bakrovi(II) spojevi nemaju koordinirane molekule vode, već su na aksijalnim položajima na bakar(II) koordinirana dva halogenidna iona. Zanimljivo, niti jedan od metala nije pokazao preferirano vezanje bromida u odnosu na kloride, i obrnuto, već su kristalizirali spojevi s nestehiometrijskim sastavom klorida i bromida, kao što je navedeno u tablici 4. Bakar(II) je u reakciji s glicinamidom i jodidnim ionima dao koordinacijski polimer *cis*- $\{[\text{Cu}(\text{HGlyam})_2]_2[\text{Cu}_2\text{I}_6]\}_n$  (**3c**), miješanog oksidacijskog stanja  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ .

Koordinacijski spojevi kobalta(II) i nikla(II) s glicinamidom i kloridima (**1a**, **2a**), odnosno sa smjesom bromida i klorida (**1b** i **2b**), izostrukturalni su, a općenita formula im je *cis*- $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HGlyam})_2]\text{X}_2$  (M = Co ili Ni; X = Cl ili Br/Cl). Po dvije molekule glicinamida vezane su za metal preko atoma dušika amino-skupine i atoma kisika amidne skupine u ekvatorijalnoj ravnini kompleksa, u *cis*- položaju. Na aksijalnim položajima vezane su dvije molekule vode, dok anioni nisu koordinirani već su vodikovim vezama povezani s kompleksnim kationima. Spojevi kristaliziraju u tetragonskom sustavu u prostoroj grupi  $I4_1cd$ . Kristalografski podatci navedeni su u dodatku, u tablici D1.

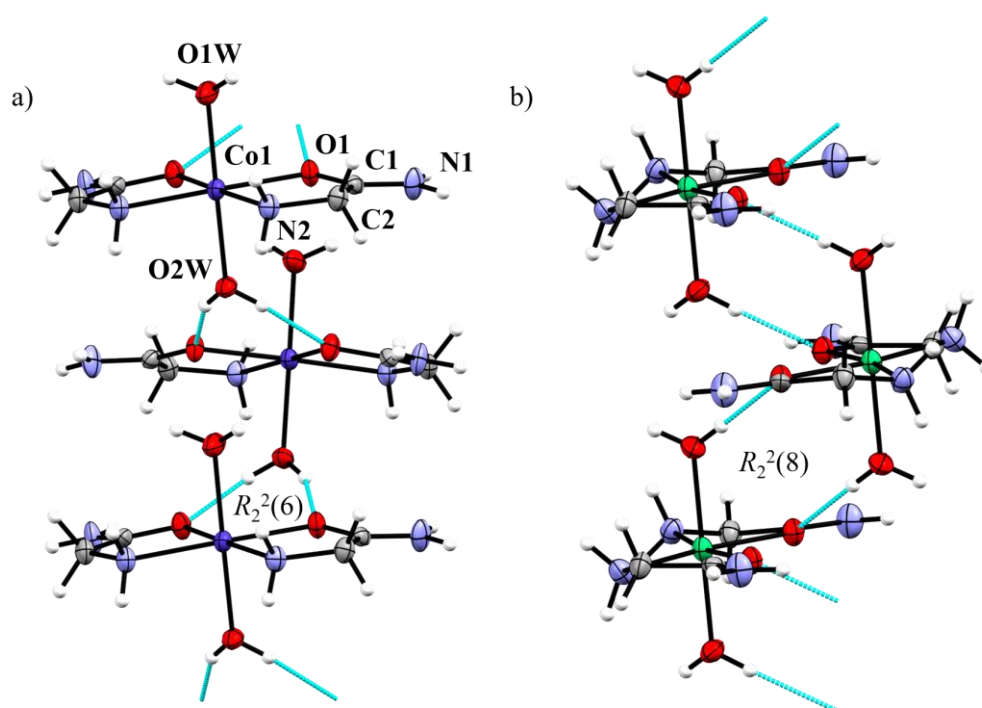
Kompleksni kationi u kristalnim strukturama spojeva **1a**, **1b**, **2a** i **2b** tvore dimere povezujući se  $\text{O1W}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{amid}}$  vodikovim vezama (slika 34) preko jedne od koordiniranih molekula vode motivom  $R_2^2(6)$  prema graph-set notaciji.<sup>194</sup> Druga molekula vode te amidna i amino-skupina tvore vodikove veze s halogenidnim ionima. Susjedni su dimeri međusobno zaokrenuti za kut od približno  $65^\circ$  te ne tvore vodikove veze, već su premošćeni halogenidnim ionima. Svaki je halogenidni ion (X = Cl, Br/Cl) vodikovim vezama povezan s pet susjednih kompleksnih kationa i to s dvije  $\text{N}_{\text{amid}}-\text{H}\cdots\text{X}$  (3,230(3) – 3,448(11) Å), jednom  $\text{O}_{\text{voda}}-\text{H}\cdots\text{X}$  (3,216(3) – 3,301(16) Å) i dvije  $\text{N}_{\text{amid}}-\text{H}\cdots\text{X}$  (3,289(19) – 3,484(15) Å) vodikove veze pri čemu čine 3D supramolekulsku strukturu (slika D19). Spojevi **1b** i **2b** sadrže nestehiometrijski omjer bromida i klorida, koji je približno jednak 1:1. Međutim, kristalografski parametri, kao i elementna analiza, ukazali su na to kako se ipak radi o nestehiometrijskom omjeru bromid/klorid 1,06:0,94 u kobaltovom(II) kompleksu, odnosno 0,94:1,06 u niklovom(II) kompleksu. Budući da su u sintetskom postupku korišteni bromidi metala (opće formule  $\text{MBr}_2$ ;

M = Co, Ni) i glicinamid-hidroklorid u stehiometrijskom omjeru 1:2, količina bromida i klorida u reakcijskoj smjesi bila je 1:1.



**Slika 34.** Dimer kompleksnih kationa povezan vodikovim vezama O1W–H···O u spoju **2b**. Vodikovi atom prikazani su sferama proizvoljnog polumjera, dok su nevodikovi prikazani elipsoidima pomaka, uz razinu vjerojatnosti 50 %.

Koordinacijski spojevi kobalta(II) i nikla(II) s glicinamidom i jodidima **1c**, odnosno **2c<sub>RT</sub>**, međusobno su izostrukturni i kristaliziraju u rompskom sustavu u prostornoj grupi *Pnma*. **2c<sub>LT</sub>** je niskotemperaturni polimorf spoja **2c<sub>RT</sub>**, a kristalizira u monoklinskom sustavu, u prostornoj grupi *I2/a*. Kao i kod spojeva s kloridima i bromidima radi se o *cis*- izomerima općenite formule *cis*-[M(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(HGlyam)<sub>2</sub>]I<sub>2</sub> (M = Co ili Ni). Kompleksni kationi u **1c**, **2c<sub>RT</sub>** i **2c<sub>LT</sub>** povezani su O<sub>voda</sub>–H···O<sub>amid</sub> (redom 2,789(5), 2,907(6) i 2,806(7) Å) vodikovim vezama u cik-cak lance duž kristalografske osi *a*. **1c** i **2c<sub>RT</sub>**, kao i prethodna skupina spojeva, imaju koordinirane dvije simetrijski neovisne molekule vode, od kojih jedna ostvaruje dvije vodikove veze sa susjednim kompleksnim kationom prstenastog motiva  $R_2^2(6)$ , a druga s jodidnim ionima (slika 35a). U spoju **2c<sub>LT</sub>** molekule vode su simetrijski ekvivalentne te svaka od njih ostvaruje po jednu vodikovu vezu sa susjedim kompleksnim kationom i jednu s jodidnim ionom. Na taj način se između dva kompleksna kationa ostvaruje povezivanje s motivom  $R_2^2(8)$ , u čemu sudjeluju po jedna molekula vode i jedna amidna skupina iz svakog kompleksnog kationa (slika 35b). Reverzibilni polimorfni prijelaz  $2c_{RT} \rightleftharpoons 2c_{LT}$  i opisi kristalnih struktura usko su povezani te su detaljnije opisani u poglavlju 4.1.1.4.

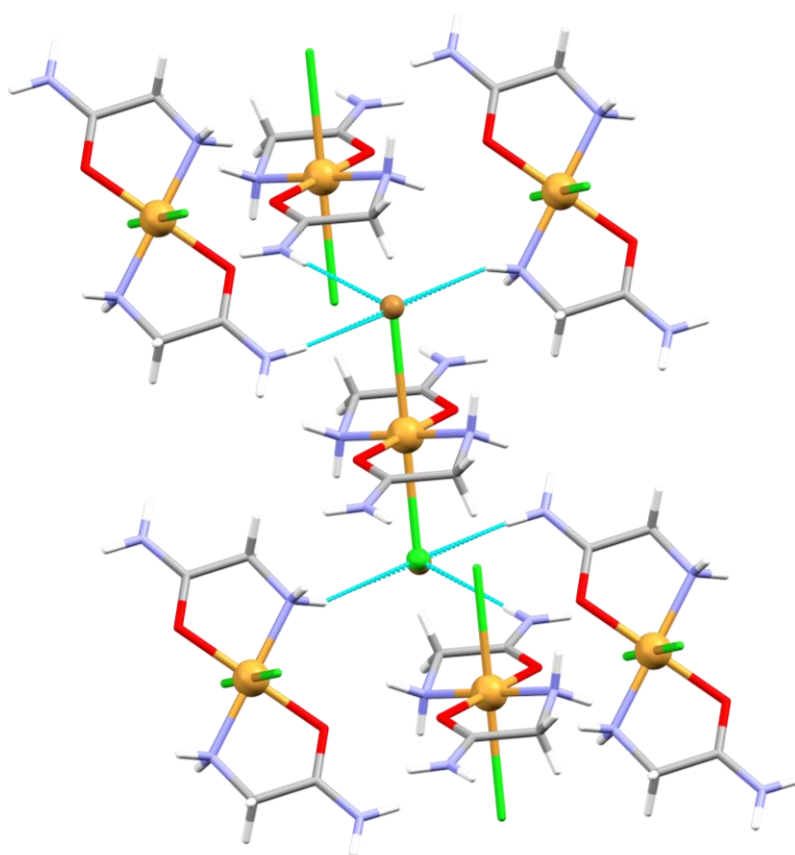


**Slika 35.** Povezivanje kompleksnih kationa vodikovim vezama u lance u spojevima a) **1c** i b) **2c<sub>LT</sub>**. Oznake atoma u spoju **2c<sub>LT</sub>** su analogne spoju **1c**, osim molekula vode koje su simetrijski ekvivalentne te je oznaka O1W. Vodikovi atom prikazani su sferama proizvoljnog polumjera, dok su nevodikovi prikazani elipsoidima pomaka, uz razinu vjerojatnosti 50 %.

Koordinacijski spojevi bakra(II) s glicinamidom te kloridima i smjesom bromida i klorida, **3a** i **3b**, izostrukturalni su te kristaliziraju u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi  $P2_1/n$ . Radi se o *trans*- izomerima općenite formule  $trans-[CuX_2(HGlyam)_2]$  ( $X = Cl$  ili  $Br/Cl$ ). Kompleksi imaju geometriju izduženog oktaedra, uslijed Jahn-Tellerove deformacije, pri čemu su u ekvatorijalnoj ravnini vezane dvije molekule glicinamida, dok se u aksijalnim položajima nalaze dva halogenidna iona (slika 36). Halogenidni ioni povezani su s tri susjedna kompleksa, i to s dvije  $N_{amid}-H\cdots X$  ( $3,2800(11) - 3,452(4)$  Å) i jednom  $N_{amin}-H\cdots X$  ( $3,3282(10) - 3,419(17)$  Å) ( $X = Cl$  ili  $Br/Cl$ ) vodikovom vezom. Pakiranje kompleksa se može opisati kao slojevita struktura, gdje su kompleksi između dva susjedna sloja međusobno zarotirani za kut od  $78,5^\circ$ , a svaki drugi sloj je koplanaran (slika 37).



**Slika 36.** Molekulska struktura spoja **3b** s oznakama atoma. Vodikovi atomi prikazani su sferama proizvoljnog polumjera, a nevodikovi atomi elipsoidima pomaka, uz razinu vjerojatnosti 50 %.



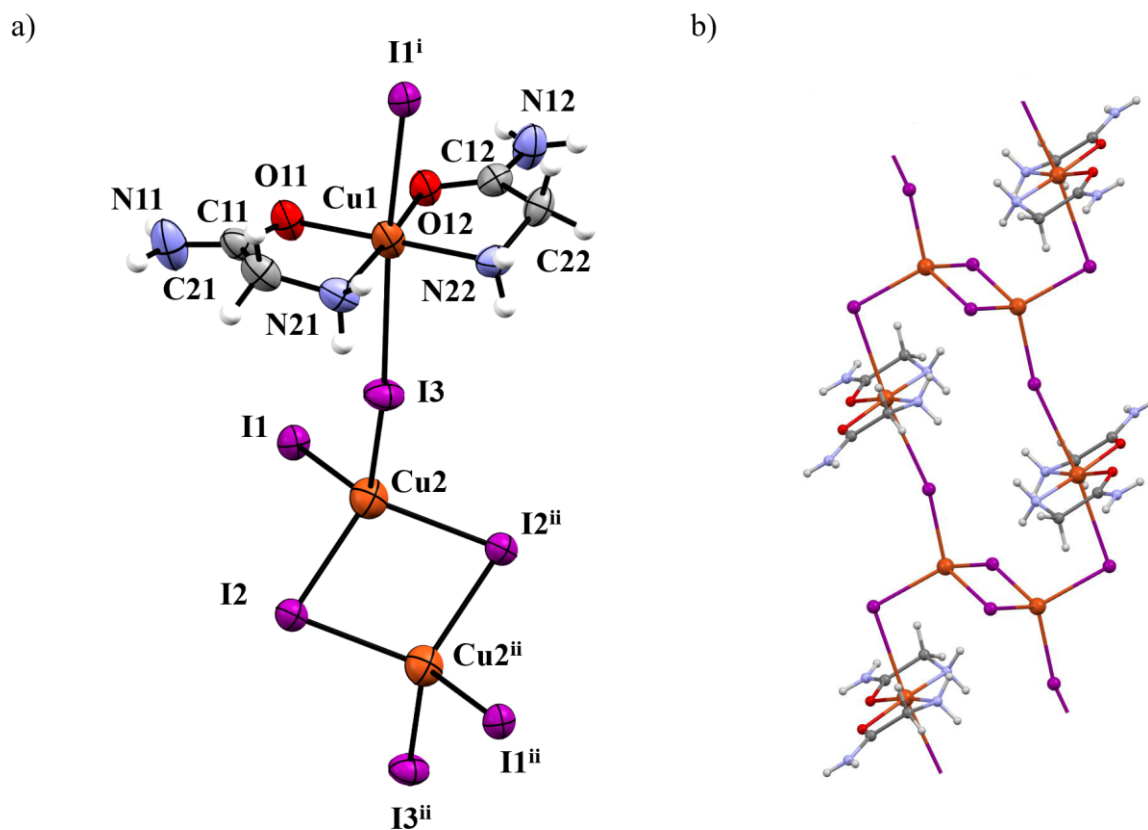
**Slika 37.** Povezivanje vodikovim vezama u kristalnoj strukturi spoja **3b**.



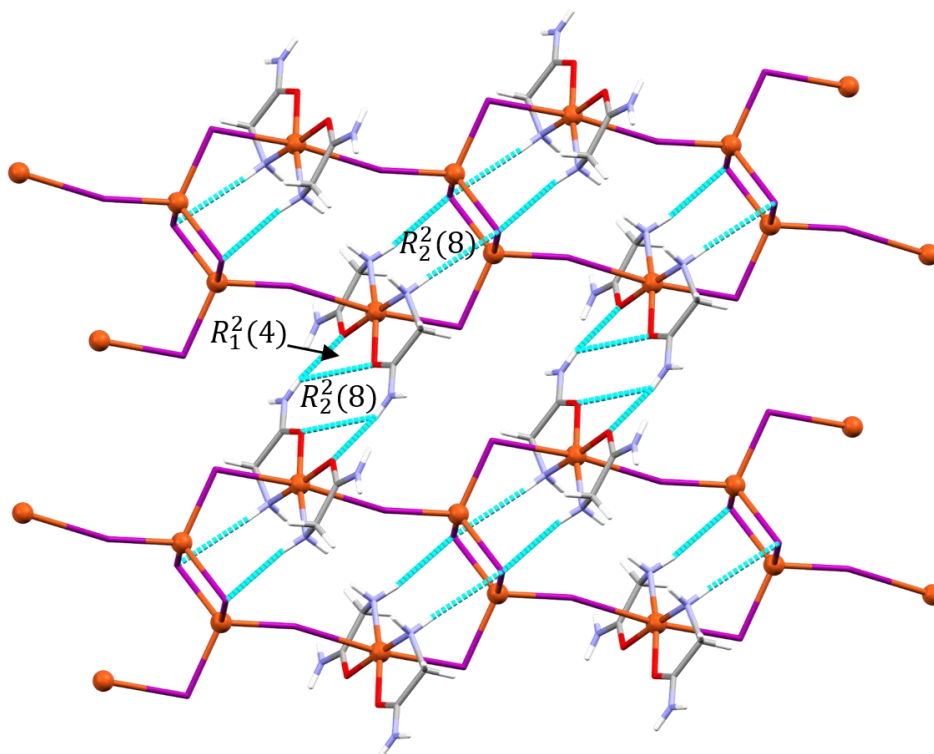
Bakrovi kompleksi koji sadrže bakar(II) i jodide u istoj kristalnoj strukturi relativno su rijetki. Tek je 86 skupova podataka u CSD bazi u kojima se nalazi bakrov(II) ion i slobodni jodidi, odnosno 133 skupa podataka s bakrovim(II) ionom i jodidima vezanim na bakar. Za usporedbu, u CSD bazi je 43 185 skupova podataka u kojima se nalaze bakrovi(II) ioni, a od te brojke 14 264 skupova podataka uz bakar(II) sadrži klor u nekom obliku (kao klorid ili u drugim ionima ili spojevima) i 2351 skupova podataka koji uz bakar(II) sadrže i brom.<sup>5</sup> Spoj **3c** kristalizira u triklinskom sustavu, u prostornoj grupi  $P\bar{1}$ . **3c** sadrži bakar u miješanom oksidacijskom stanju Cu<sup>I</sup>/Cu<sup>II</sup> te se sastoji od  $[\text{Cu}(\text{HGlyam})_2]^{2+}$  i  $[\text{Cu}_2\text{I}_6]^{4-}$  gradivnih jedinica međusobno povezanih u 1D koordinacijski polimer. Dvije molekule glicinamida vezane su na bakar(II) u ekvatorijalnoj ravnini u *cis*-položaju, dok su u aksijalnim položajima vezani jodidi iz  $[\text{Cu}_2\text{I}_6]^{4-}$  podjedinice (slika 38a). Zbog izraženog Jahn-Tellerovog efekta, geometrija Cu(II) podjedinice je izduženi oktaedar ( $d(\text{Cu}^{\text{II}}-\text{I}) = 3,1632(8)$  i  $3,2963(8)$  Å).<sup>xiv</sup> Prisutnost bakra(II) i  $[\text{Cu}_2\text{I}_6]^{4-}$  u istoj kristalnoj strukturi je izuzetno rijetko te su poznate samo dvije takve kristalne strukture (CSD kodovi ATAMIT<sup>195</sup> i MOLWEQ<sup>196</sup>). U ovom spoju  $[\text{Cu}_2\text{I}_6]^{4-}$  podjedinice premošćuju četiri  $[\text{Cu}(\text{HGlyam})_2]^{2+}$  podjedinice (slika 38b), što spoj **3c** čini prvim koordinacijskim spojem u kojem je opaženo takvo povezivanje. Geometrija oko bakra(I) u  $[\text{Cu}_2\text{I}_6]^{4-}$  podjedinici je tetraedarska s duljinama veza Cu–I od 2,6359(12) do 2,7228(9) Å, što je u skladu s literaturnim podacima. Tri su simetrijski neovisna jodida, od kojih I1 i I3 premošćuju  $[\text{Cu}(\text{HGlyam})_2]^{2+}$ , dok I2 premošćuje dva Cu(I) atoma (slika 38a). Susjedni lanci međusobno su povezani dvostrukim bifurkiranim vodikovim vezama  $\text{N}_{\text{amid}}-\text{H}\cdots\text{O}$  (3,219 i 3,266(7) Å),  $R_1^2(4)$  i  $R_2^2(8)$  motiva, a prisutne su unutarmolekulske  $\text{N}_{\text{amin}}-\text{H}\cdots\text{I}$  vodikove veze (3,625(7) i 3,708(7) Å) koje dodatno stabiliziraju polimerni lanac (slika 39).

---

<sup>xiv</sup> Zbroj van der Waalsovih polumjera bakra i joda iznosi 3,38 Å.

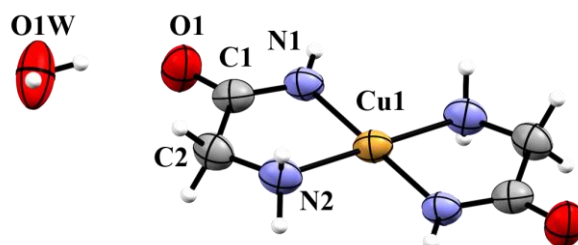


**Slika 38.** a) Fragment polimernog lanca u spoju **3c** s oznakama atoma. Simetrijski operatori:  $i = -x, y - 1, -z$ ;  $ii = x + 1, y - 1, z - 1$ . Vodikovi atomi prikazani su sferama proizvoljnog polumjera, a nevodikovi atomi elipsoidima pomaka, uz razinu vjerojatnosti 50 %. b) Povezivanje atoma u polimernom lancu spoja **3c**.



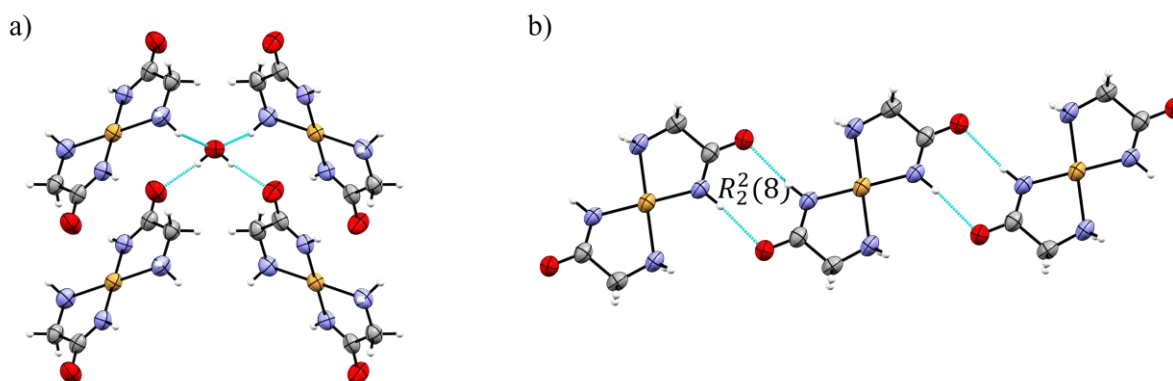
**Slika 39.** Vodikove veze u kristalnoj strukturi **3c**.

Pri visokoj pH-vrijednosti otopine dobiveni su ljubičasti kristali s anionskim oblikom glicinamida, *trans*-[Cu(Glyam)<sub>2</sub>] $\cdot$ H<sub>2</sub>O (**3d**). Ovaj je spoj jedini kompleks s anionskim oblikom glicinamida priređen u ovom radu, što je omogućilo vezanje dvije molekule glicinamida na bakar(II) preko dva dušikova atoma. Udaljenost Cu–N<sub>amid</sub> (1,910(3) Å), nešto je kraća od Cu–N<sub>amin</sub> (2,035(3) Å) i u skladu su s literaturnim podacima, a dva koordinirana glicinamida su u *trans*-položaju (slika 40). Geometriju kompleksa se može opisati kao kvadratnu koja teži ka geometriji izduženog oktaedra s vrlo izraženim Jahn-Tellerovim efektom (slika D20). Naime u aksijalnim položajima se nalaze kisikovi atomi susjednih kompleksa na udaljenosti 3,075(3) Å (zbroj van der Waalsovih polumjera bakra i kisika iznosi 2,92 Å).



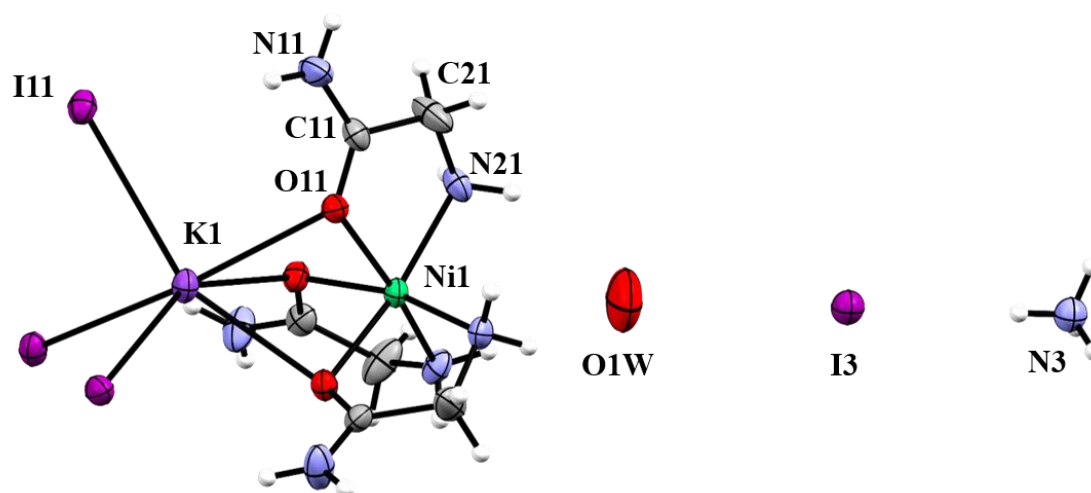
**Slika 40.** Molekulska struktura **3d** sa shemom numeriranja atoma. Vodikovi atomi prikazani su sferama proizvoljnog polumjera, a nevodikovi atomi elipsoidima pomaka, uz razinu vjerojatnosti 50 %.

Kristalizacijska molekula vode povezana je vodikovim vezama s četiri susjedna kompleksa, s dva kao akceptor,  $N_{\text{amin}}-H\cdots O1W$  (3,047(3) Å), i dva kao donor vodikove veze,  $O1W-H\cdots O1$  (2,691(4) Å) (slika 41a). Molekule vode na ovaj način povezuju dva sloja u kojima su kompleksi međusobno pod kutom od  $81,1^\circ$ , a između njih su džepovi vode (slika D21). Ovakva slojevitost sličnog je tipa kao i u strukturama **3a** i **3b** (slika 37). Kompleksi unutar sloja se međusobno povezuju u lance vodikovim vezama  $N_{\text{amid}}-H\cdots O1$  te su kompleksi zbog geometrije vodikove veze koplanarni (slika 41b).



**Slika 41.** Vodikove veze u **3d**: a) molekula vode u kontaktu s četiri kompleksa; b) povezivanje kompleksa u lance.

Spoj **2d** sastoji se od amonijevog kationa, dva simetrijski neovisna neutralna dinuklearna kompleksa, slobodnih jodidnih iona te molekule vode. Neutralni kompleks je dinuklearna jedinka u kojoj su tri molekule glicinamida vezane na niklov(II) ion preko dušikovitog atoma amino-skupine i kisikovog atoma amidne skupine, koji ujedno premošćuje niklov(II) i kalijev ion. Na kalijev ion su vezana još tri jodidna iona, formirajući tako trigonsku antiprizmu. Niklov(II) kompleks ima oktaedarsku geometriju, a radi se o facijalnom izomeru te su u strukturi prisutna oba optička izomera –  $\Delta$  i  $\Lambda$  (slika 42). Amino-skupine koje se nalaze na vanjskoj, „slobodnoj“ strani jednog simetrijski neovisnog kompleksa povezuju se vodikovim vezama s jodidnim ionima ekvivalentnog kompleksa te tako čine beskonačne supramolekulske lance (slika D22). Amino-skupine drugog simetrijski neovisnog kompleksa tvore vodikove veze sa spomenutom molekulom vode.

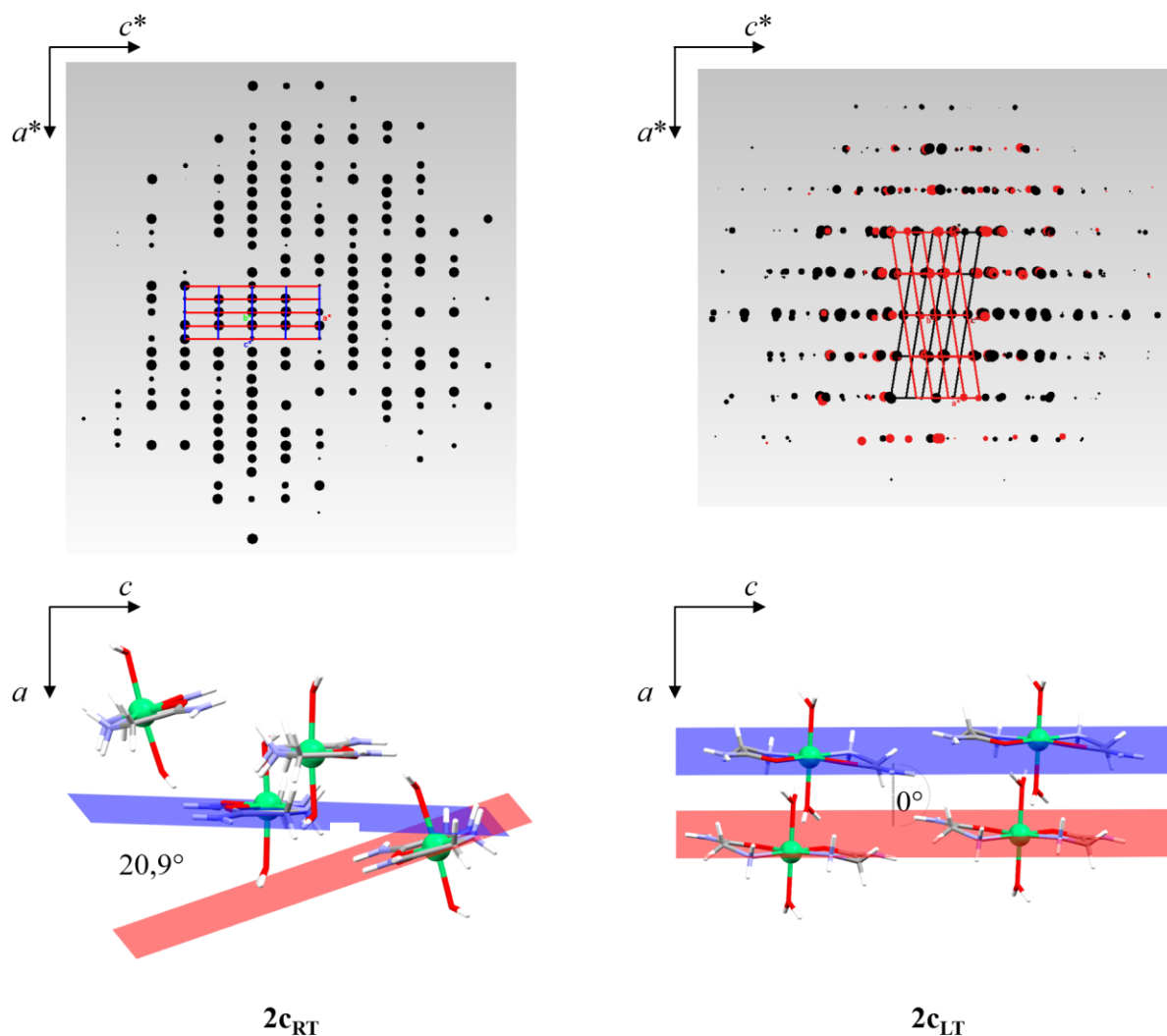


**Slika 42.** Prikaz jednog od simetrijski neovisnih kompleksa (*A* optički izomer) u **2d** te molekule vode, jodidnog iona i amonijevog kationa sa shemom numeriranja atoma. Nevodikovi atomi prikazani su elipsoidima pomaka, s razinom vjerojatnosti 50 %, dok su vodikovi atomi prikazani sferama proizvoljnog polumjera.

#### 4.1.1.4. Temperaturno ovisan polimorfni prijelaz u koordinacijskom spoju $[Ni(H_2O)_2(Hglyam)_2]I_2$

Uočeno je neobično ponašanje jediničnih kristala tijekom reverzibilnog polimorfnog prijelaza  $2c_{RT} \rightleftharpoons 2c_{LT}$ . Kristalizacijom iz otopine dobiva se rompski polimorf **2c<sub>RT</sub>**, koji je stabilan pri sobnoj temperaturi i sve do otprilike 210 – 220 K, dok snižavanjem temperature kristala, ispod 210 – 220 K dolazi do prijelaza u niskotemperaturni monoklinski polimorf **2c<sub>LT</sub>**. Kako bi se što potpunije okarakterizirao polimorfni prijelaz načinjen je niz eksperimenata – difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu, razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC) i temperaturno ovisna (*hot-stage*) mikroskopija.

**Difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu.** Uočeno je da tijekom polimorfnog prijelaza jedinični kristal puca u dijelove s domenama u dvije različite orijentacije. Difrakcijske slike pokazuju pojavu udvostručenih difrakcijskih maksimuma u niskotemperaturnom polimorfu. Također, tijekom prijelaza dolazi do rotacije jedinične ćelije za kut od  $\approx 8^\circ$  u dva suprotna smjera pri čemu nastaju dvije različite domene (slika 43). U uzorku su prisutne još neke domene, ali ukupnim podatcima analiziranih uzoraka doprinose manje od 10 %.

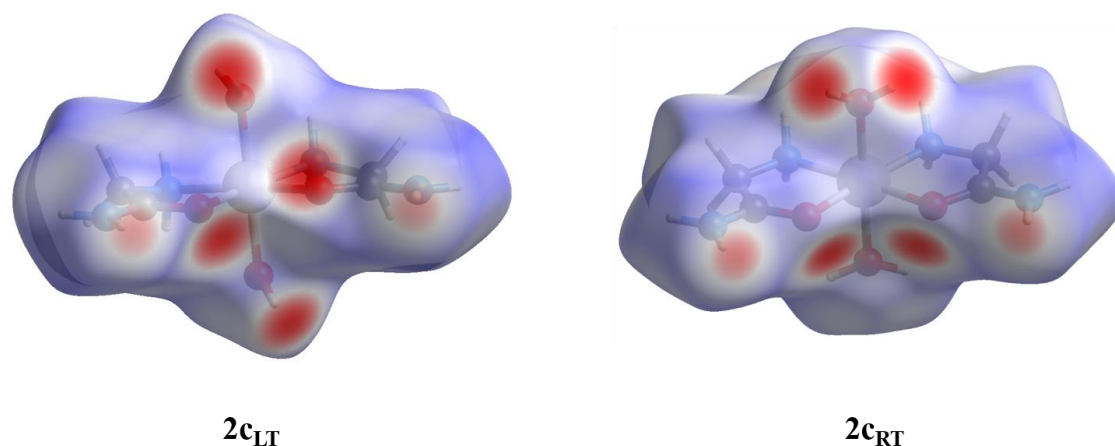


**Slika 43.** Ewaldova sfera pronađenih difrakcijskih maksimuma u  $2c_{RT}$  (lijevo gore) i  $2c_{LT}$  (desno gore) duž iste recipročne osi,  $b^*$ . Crnom bojom označena je dominantna domena, a crvenom bojom označena je druga domena po zastupljenosti u difrakcijskim podacima. Na donjim slikama prikazan je kut između ekvatorijalnih ravnina kompleksnih kationa. Kut između kompleksnih kationa u  $2c_{RT}$  varira s obzirom na kvalitetu i količinu prikupljenih podataka.

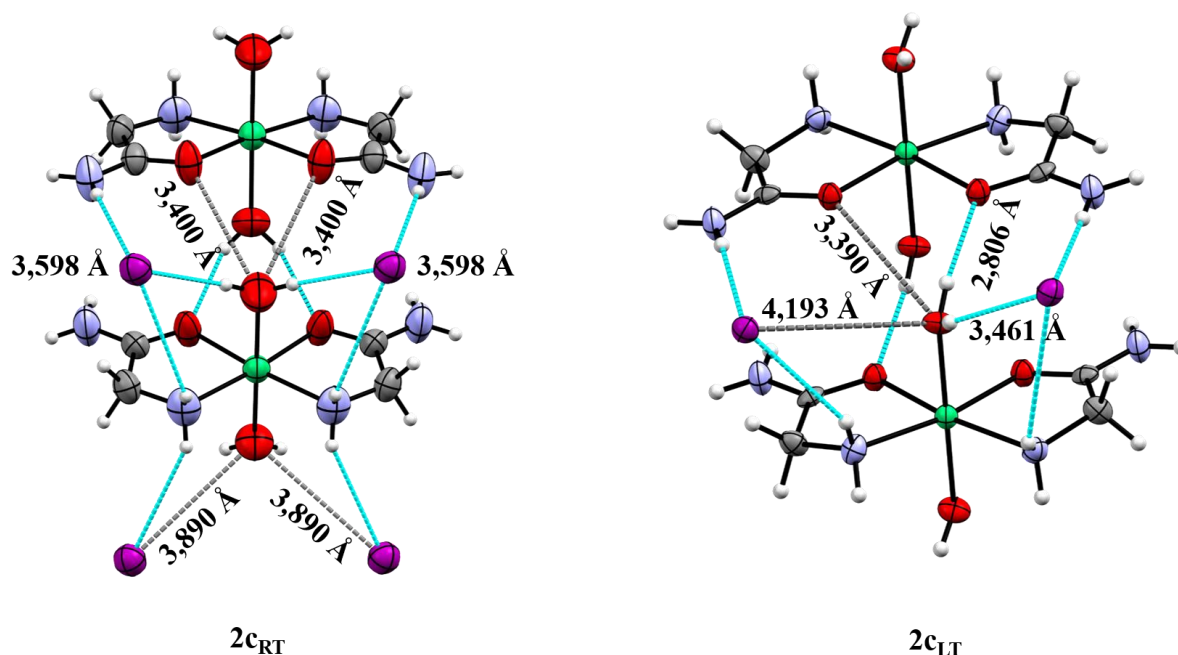
Zagrijavanjem tako dobivenog „slomljenog“ kristala iznad temperature polimornog prijelaza, dvije domene spajaju se ponovno u jedinični kristal (slika D23). Proces je reverzibilan, reproducibilan, odvija se bez obzira na veličinu i oblik kristala, ali uz malu varijaciju u temperaturi prijelaza u ovisnosti o kristalu. Zanimljivo, kobaltov(II) kompleks **1c**, koji je izostrukturnan s  $2c_{RT}$ , ne pokazuje polimorfni prijelaz, čak ni pri mnogo nižim temperaturama (do 110 K).

Rezultati dobiveni difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu mogu se objasniti analizom kristalnih struktura oba polimorfa. Jedna od najvećih promjena koja se zbiva tijekom prijelaza jest rotacija koordinirane molekule vode za približno  $90^\circ$ . U tom procesu dolazi do promjene povezanosti vodikovim vezama, što se najbolje može uočiti na Hirshfeldovoj površini kompleksnog kationa (slika 44). Iako u oba polimorfa kompleksni kation ostvaruje vodikove veze s istovrsnim atomima, mijenja se način međusobnog povezivanja kationa te povezivanja kationa s jodidnim ionima. Kao što je ranije navedeno, u sobnotemperaturnom polimorfu dvije su simetrijski neovisne molekule vode, pri čemu jedna od njih ostvaruje dvije vodikove veze s amidnim kisikovim atomima, a druga ostvaruje dvije vodikove veze s jodidnim ionima. U niskotemperaturnom polimorfu samo je jedna simetrijski neovisna molekula vode te tvori po jednu vodikovu vezu s jodidnim ionom i amidnim kisikom. Udjeli kontakata Hirshfeldove površine te dijagrami ovisnosti udaljenosti atoma izvan Hirshfeldove površine ( $d_e$ ) o udaljenosti atoma u unutrašnjosti Hirshfeldove površine ( $d_i$ ) prikazani su u dodatku, na slici D24.

Osim rotacije molekule vode, dolazi do još nekoliko važnih pomaka atoma. Kompleksni kationi u  $2c_{RT}$  naizmjenice su okrenuti pod kutom od  $\approx 19\text{--}21^\circ$ , dok su u  $2c_{LT}$  koplanarni (slika 43). Ova rotacija mogla bi objasniti pucanje kristala u dvije domene, koje su međusobno pod kutom od  $\approx 17,5^\circ$ , jer je jednaka vjerojatnost da dođe do rotacije kationa u jednom ili u drugom smjeru. Osim rotacije kationa, dolazi i do njihovog smicanja za  $\approx 0,8 \text{ \AA}$  u odnosu na susjedni kation. Svi ti pomaci utječu i na udaljenosti kompleksnih kationa od jodidnih iona, što se jasno vidi na slici 45.



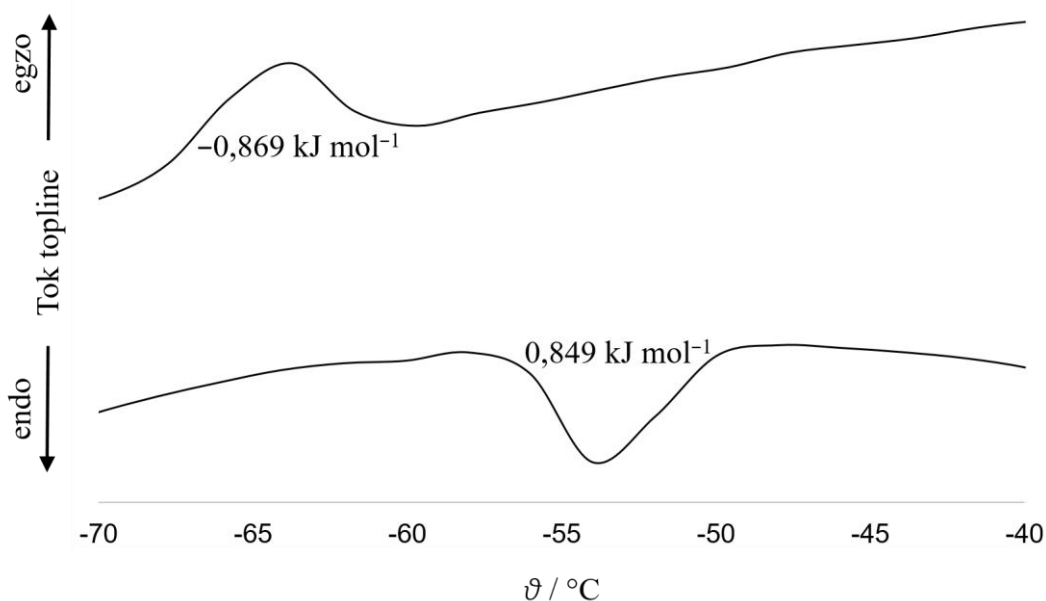
**Slika 44.** Hirshfeldove površine oko kompleksnog kationa u  $2c_{LT}$  i  $2c_{RT}$ . Crvenom bojom označeni su kontakti atoma čija je udaljenost manja od zbroja van der Waalsovih polumjera.



**Slika 45.** Vodikove veze i kontakti  $O_{\text{voda}} \cdots O_{\text{amid}}$  i  $O_{\text{voda}} \cdots I$  između dva susjedna kompleksna kationa i jodidnih iona u spojevima  $2c_{RT}$  i  $2c_{LT}$ . Tirkiznom bojom označene su vodikove veze, a sivom bliski kontakti susjednih atoma.

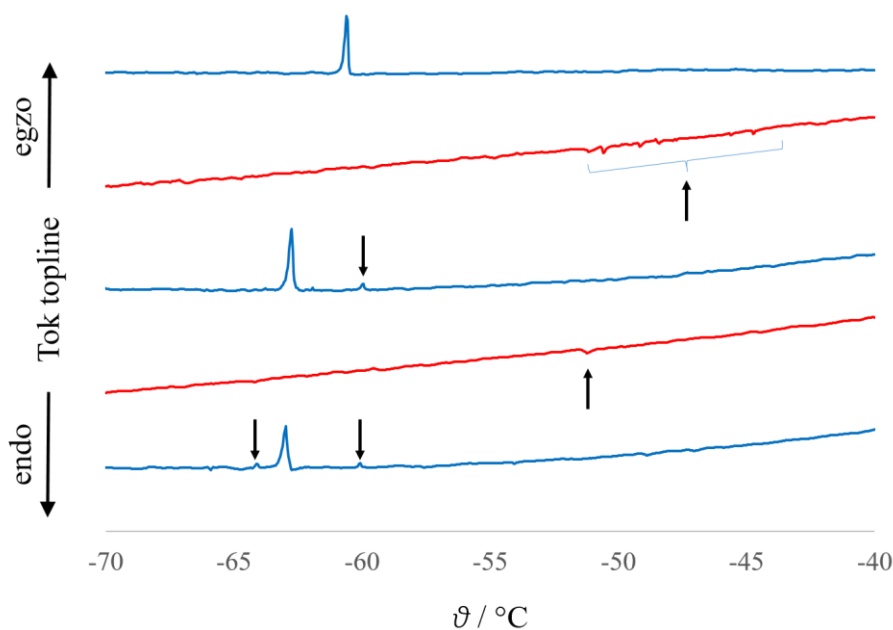
**Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC).** Načinjena su DSC mjerenja na praškastom uzorku i na jediničnom kristalu spoja  $2c_{RT}$ . DSC praškastog uzorka pokazuje široki maksimum (egzotermna promjena) tijekom hlađenja uzorka, odnosno minimum (endotermna promjena) tijekom ponovnog zagrijavanja, relativno male energije ( $-0,869 \text{ kJ mol}^{-1}$ , odnosno  $0,849 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Ekstrapolirana temperatura početka signala (engl. *onset temperature*) u slučaju hlađenja pokazuje promjenu pri temperaturi od otprilike  $-63 \text{ }^\circ\text{C}$  u procesu  $2c_{RT} \rightarrow 2c_{LT}$ , odnosno  $-55 \text{ }^\circ\text{C}$  u procesu  $2c_{LT} \rightarrow 2c_{RT}$  (slika 46). Ovi su rezultati u skladu s opaženim difrakcijskim podacima.





**Slika 46.** DSC krivulje uzorka praha **2cRT**. Gornjom krivuljom prikazani su podatci tijekom procesa hlađenja uzorka, a donjom krivuljom prikazani su podatci dobiveni ponovnim zagrijavanjem uzorka.

DSC na jediničnom kristalu načinjen je kako bi nadopunio podatke i pokušao objasniti kako promjena u unutrašnjoj strukturi utječe na makroskopska svojstva. Hlađenjem uzorka jediničnog kristala, pri temperaturi od  $-62\text{ °C}$  (211 K) pojavljuje se oštar egzotermni maksimum. Pri zagrijavanju tog kristala, do sobne temperature nije uočen signal koji bi se razlikovao od pozadinskog signala. U drugom ciklusu hlađenja istog kristala (nakon otprilike 100 min stajanja na temperaturi iznad temperature prijelaza), ponovno je bio vidljiv jedan oštar (pri temperaturi  $-64\text{ °C}$ ) i jedan slabiji ( $-60\text{ °C}$ ) egzoterman maksimum. Drugi ciklus zagrijavanja je bio istovjetan prvome, bez vidljivih signala, a treći ciklus hlađenja je opet dao jedan oštar egzoterman maksimum ( $-64\text{ °C}$ ) i nekoliko manjih (slika 47).



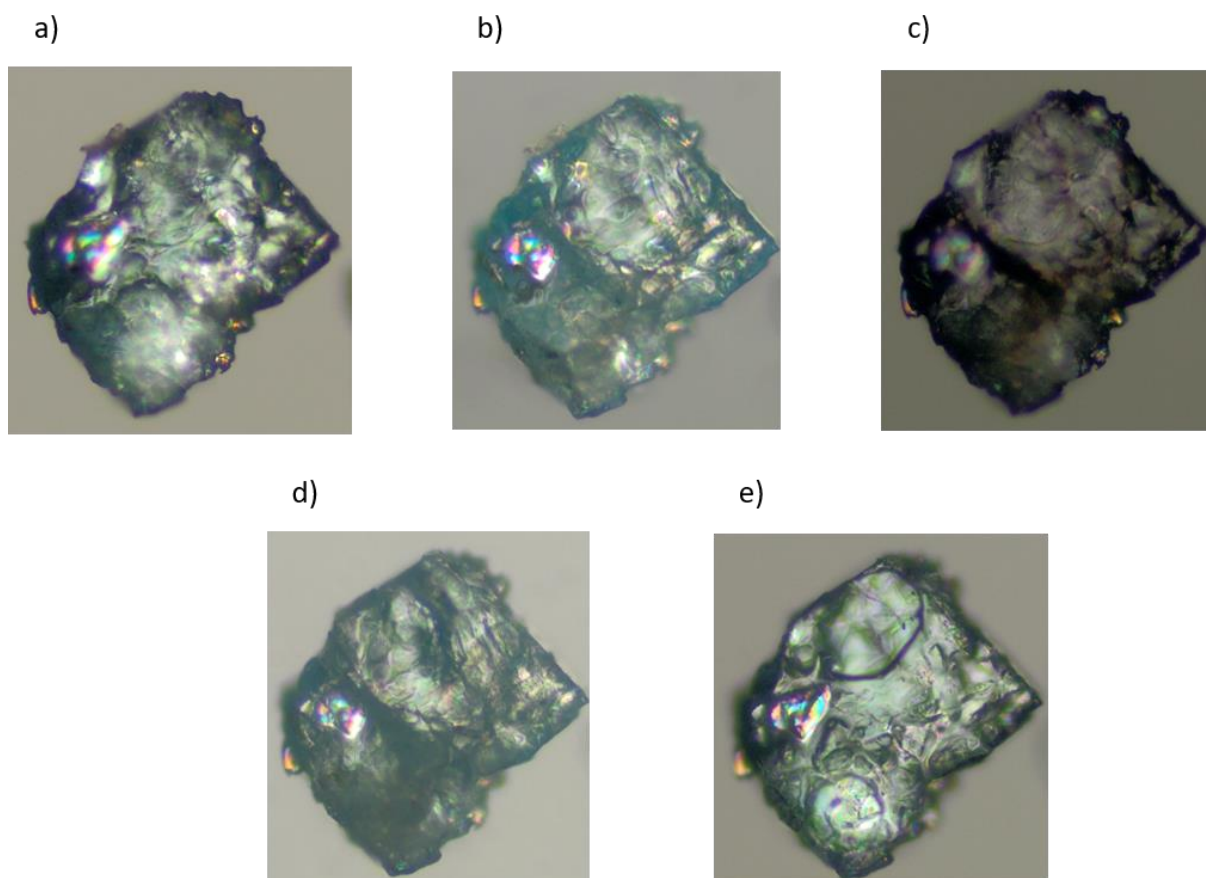
**Slika 47.** DSC krivulje uzorka jediničnog kristala  $2c_{RT}$ . Plavom bojom označeni su dijelovi eksperimenta s ciklusom hlađenja, a crvenom bojom ciklusi zagrijavanja. Kronološki slijed eksperimenta je odozgo prema dolje. Strelicama su označeni maksimumi/minimumi koji bi mogli odgovarati polimorfnim prijelazima manjih komadića kristala nastalih nakon prvog hlađenja.

**Temperaturno ovisna (*hot-stage*) mikroskopija.** Neobično ponašanje kristala tijekom polimorfnih prijelaza, u kojima difrakcijski podatci i DSC mjerenja ukazuju na to kako se kristal raspada na dva dijela tijekom hlađenja pa ponovno sastavlja zagrijavanjem, objašnjeno je ovom tehnikom. Načinjeno je nekoliko mjerenja na istom ili različitim kristalima, u kojima je uzorak hlađen do temperature  $-70\text{ °C}$  i zagrijavan na sobnu temperaturu u nekoliko ciklusa.

Na slici 48 mogu se uočiti promjene na kristalu tijekom eksperimenta u kojem je kristal postavljen na predmetno stakalce bez dodatka drugih tvari (poput ulja za ravnomjerno prenošenje topline). Cijeli eksperiment prikazan je u filmovima 2–5 u dodatku. Fotografije na slikama 48b, 48c i 48d načinjene su uz polariziranu svjetlost. Nakon prvog hlađenja i prijelaza  $2c_{RT} \rightarrow 2c_{LT}$  (slika 48b) može se uočiti promjena u morfologiji površine kristala. Zagrijavanjem takvog kristala također se mogu uočiti manje promijene (slika 48c). Drugi ciklus hlađenja uzrokovao je značajnije promjene te se može primijetiti pukotina na kristalu (slika 48d), koja pak nestaje ponovnim zagrijavanjem do sobne temperature (slika 48e). Posljednja fotografija može objasniti „cijeljenje“ kristala. Naime, izrazito dobra topljivost ovog spoja omogućava kondenzaciju vode na površini kristala, posebice u nastalim pukotinama veće specifične

površine, pri čemu dolazi do kristalizacije potpomognute kondenziranom vodom upravo duž nastalih pukotina.

Načinjen je set mjerenja na kristalima u kapljici ulja (filmovi 6–9 u dodatku). U takvom okruženju do cijeljenja kristala nije moglo doći, već je došlo do upravo suprotne promjene. Zbog naprezanja kristala, pri svakom sljedećem polimorfnom prijelazu, došlo je do daljnjeg pucanja na sve više i više fragmenata.



**Slika 48.** Fotografije jednog od kristala u različitim segmentima eksperimenta temperaturno ovisne (engl. *hot-stage*) mikroskopije: a) prije početka eksperimenta; b) nakon prvog hlađenja, do temperature  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , prijelaz  $2c_{RT} \rightarrow 2c_{LT}$ ; c) nakon prvog zagrijavanja, do temperature  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , prijelaz  $2c_{LT} \rightarrow 2c_{RT}$ ; d) nakon drugog hlađenja, do temperature  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , prijelaz  $2c_{RT} \rightarrow 2c_{LT}$ ; e) nakon drugog zagrijavanja, prijelaz  $2c_{LT} \rightarrow 2c_{RT}$ . Fotografija e) se razlikuje od posljednje sličice filma 5 jer je načinjena nakon kraja eksperimenta pri sobnoj temperaturi. Na fotografiji e) mogu se primijetiti dvije kapljice vode koje su kondenzirane na kontaktu kristala s pokrovnim stakalcem.

Na filmovima se može primijetiti kako se polimorfni prijelaz  $2c_{RT} \rightarrow 2c_{LT}$  odvija vrlo brzo ( $< 1$  s), dok se suprotan prijelaz  $2c_{LT} \rightarrow 2c_{RT}$  odvija postupno, kroz dulji vremenski period, što objašnjava DSC krivulje na jediničnom kristalu. Taj postupan prijelaz omogućava efikasno zacjeljivanje kristala jer kristal ima dovoljno vremena za kristalizaciju na centrima nukleacije. Kristalizacija, jednom kad započne, odvija se vrlo brzo, zbog čega se čini kako dijelovi kristala iskaču. Ovim istraživanjem je pokazano kako specifična kristalna struktura, funkcionalne skupine kompleksa te fizikalna svojstva spoja (topljivost u vodi) omogućuju ovaj neobičan polimorfni prijelaz kakav je možda i nezabilježen u literaturi.

#### 4.1.2. Koordinacijski spojevi kobalta(II) i nikla(II) s 2,2'-iminodiacetamidom (Idaa)

2,2'-iminodiacetamid (Idaa) je potencijalno tridentatni ligand s imino-skupinom i dvije amidne skupine kojima je moguće vezanje na metalni centar. Činjenica da su u kristalografskoj bazi poznate svega tri kristalne strukture koje sadrže Idaa očekivana je imajući u vidu da je ovaj ligand usko povezan s glicinamidom, koji je također slabo istražen. U nastavku istraživanja amida aminokiselina, istražen je 2,2'-iminodiacetamid kao potencijalan ligand za kobaltove(II) i niklove(II) te utjecaj halogenida, kako bi istraživanje bilo usporedivo s istraživanjem glicinamida.

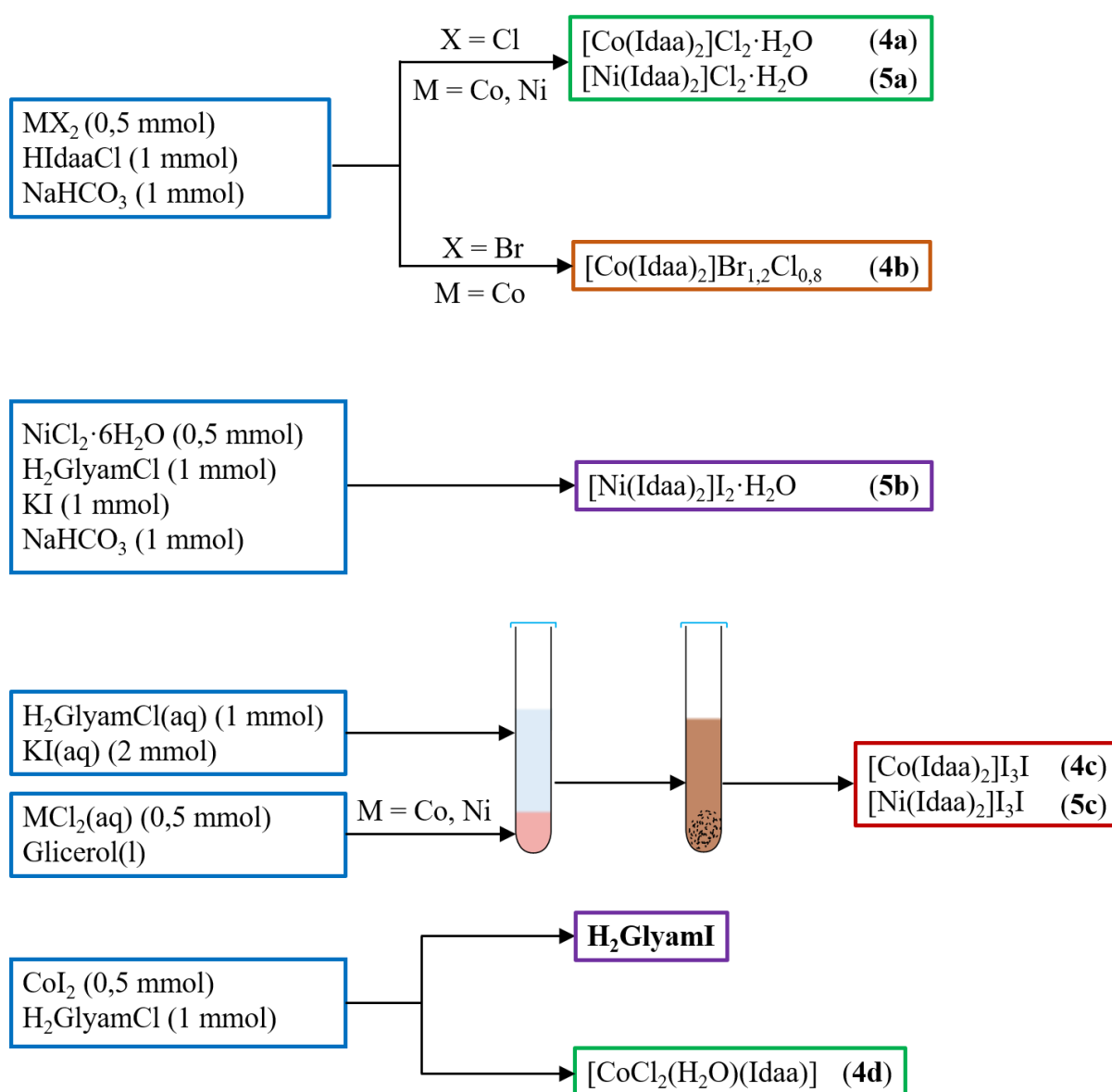
##### 4.1.2.1. Sinteza i kristalizacija koordinacijskih spojeva kobalta(II) i nikla(II) s 2,2'-iminodiacetamidom (Idaa)

2,2'-iminodiacetamid-hidroklorid sintetiziran je u pokušaju prekristalizacije glicinamida-hidroklorida u vodi. Stabilnost glicinamida u vodenoj otopini pokazala se ovisnom o količini nečistoća ( $NH_4Cl$ ). U slučaju određene količine amonijevog klorida u otopini, kristalizirao je  $H_2GlyamCl$ , dok je pri manjoj koncentraciji  $NH_4Cl$  ili korištenjem glicinamida-hidroklorida visoke čistoće (prethodno pročišćen ili kupljena kemikalija), došlo do kristalizacije 2,2'-iminodiacetamida hidroklorida ( $HIdaaCl$ ). Prekristalizacijom iz metanola kristalizirao je  $\beta$ - $H_2GlyamCl$ . Nitratna sol 2,2'-iminodiacetamida ( $HIdaaNO_3$ ) sintetizirana je ionskom supstitucijom. Kloridi su istaloženi srebrovim ionima, a zamijenili su ih nitrati te je spoj kristalizirao kao nitratna sol.

Priredeno je 7 koordinacijskih spojeva kobalta(II) i nikla(II) s 2,2'-iminodiacetamidom i halogenidnim ionima te su im određene kristalne strukture (tablica 6). Sinteze spojeva **4a–d** i **5a–c** shematski su prikazane na slici 49.

**Tablica 6.** Formule i oznake spojeva s 2,2'-iminodiacetamidom.

Co	[Co(Idaa) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O ( <b>4a</b> )
	[Co(Idaa) <sub>2</sub> ]Br <sub>1,2</sub> Cl <sub>0,8</sub> ·H <sub>2</sub> O ( <b>4b</b> )
	[Co(Idaa) <sub>2</sub> ]I <sub>3</sub> I ( <b>4c</b> )
	[CoCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(Idaa) <sub>2</sub> ] ( <b>4d</b> )
Ni	[Ni(Idaa) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O ( <b>5a</b> )
	[Ni(Idaa) <sub>2</sub> ]I <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O ( <b>5b</b> )
	[Ni(Idaa) <sub>2</sub> ]I <sub>3</sub> I ( <b>5c</b> )

**Slika 49.** Shematski prikaz pripreve koordinacijskih spojeva kobalta(II) i nikla(II) s 2,2'-iminodiacetamidom (Idaa).

Spojevi **4a** i **5a** sintetizirani su otopinskom sintezom, miješajući klorid kobalta(II) ili nikla(II) s **HIdaaCl** u stehiometrijskom omjeru 1:2, uz dodatak natrijevog hidrogenkarbonata, te otapanjem u vodi. Nakon nekoliko mjeseci dobiveni su kristali spojeva dovoljne kvalitete za rendgensku strukturnu analizu na jediničnom kristalu. Spoj **4b** dobiven je u ekvivalentnoj reakciji, gdje je kao polazni reaktant korišten kobaltov(II) bromid.

Spojevi **4c**, **4d** i **5c** dobiveni su iz otopina u kojima je kao polazni reaktant korišten glicinamid-hidroklorid, umjesto 2,2'-iminodiacetamida-hidroklorida. Spoj **5b** je dobiven miješanjem niklovog(II) jodida i glicinamida-hidroklorida u stehiometrijskom omjeru 1:2, uz dodatak natrijevog hidrogenkarbonata, u čvrstom stanju, ali je s vremenom reakcijska smjesa vezala veću količinu vode te se djelomično otopila. Do kristalizacije je došlo nakon više od dvije godine te je spoju određena kristalna struktura.

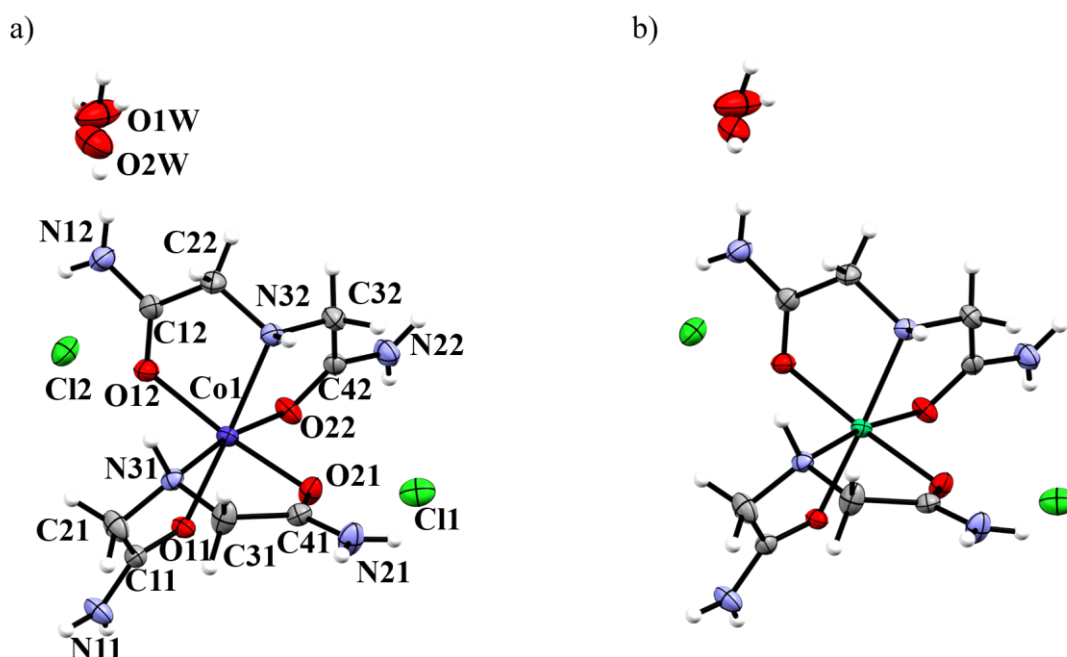
Spojevi **4c** i **5c** su dobiveni ekvivalentnim postupkom. Priređena je zasićena otopina kobaltovog(II) klorida (ružičasta otopina) ili niklovog(II) klorida (zelena otopina) te je u takvu otopinu dodan glicerol. Otopina je nadslojena s vodenom otopinom u kojoj se nalazio glicinamid-hidroklorid i kalijev jodid. Množinski omjer metal/glicinamid/jodidi iznosio je 1:2:2. Otopine su postupno mijenjale boju u smeđu te su nakon nekoliko mjeseci dobiveni sitni smeđi kristali u kojima je glicinamid dimerizirao u 2,2'-iminodiacetamid, a jodidi su se djelomično oksidirali u trijodidne ione.

Spoj **4d** dobiven je u smjesi s **HGlyamI** iz kobaltovog(II) jodida i glicinamida-hidroklorida. Iz otopine prvo kristalizira **HGlyamI**, a zatim i ljubičasti kristali spoja **4d**.

#### 4.1.2.2. *Kristalne strukture koordinacijskih spojeva kobalta(II) i nikla(II) s 2,2'-iminodiacetamidom (Idaa).*

U CSD bazi do sada poznata su tek dva koordinacijska spoja s 2,2'-iminodiacetamidom opće formule  $[M(\text{Idaa})_2]\text{ClO}_4$  ( $M = \text{Cu}, \text{Ni}$ ), i to po jedan *cis*- (bakar(II)) i *trans*- (nikal(II)) izomer s obzirom na dušikov atom imino-skupine. Poznat je i jedan kvadratni *trans*-kompleks s platinom, stoga su u ovoj disertaciji opisane prve kristalne strukture kobaltovih(II) kompleksa s ovim ligandom. U ovom radu, svih 7 novih kristalnih struktura su oktaedarske geometrije s tridentatno koordiniranim Idaa. Svi spojevi osim **4d** sastoje se od kompleksnog kationa  $[M(\text{Idaa})_2]^{2+}$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}$ ) i halogenidnih iona ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ), dok je **4d** neutralan kompleks –  $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Idaa})]$ . Kristalografski podatci spojeva s 2,2'-iminodiacetamidom navedeni su u dodatku, u tablici D2.

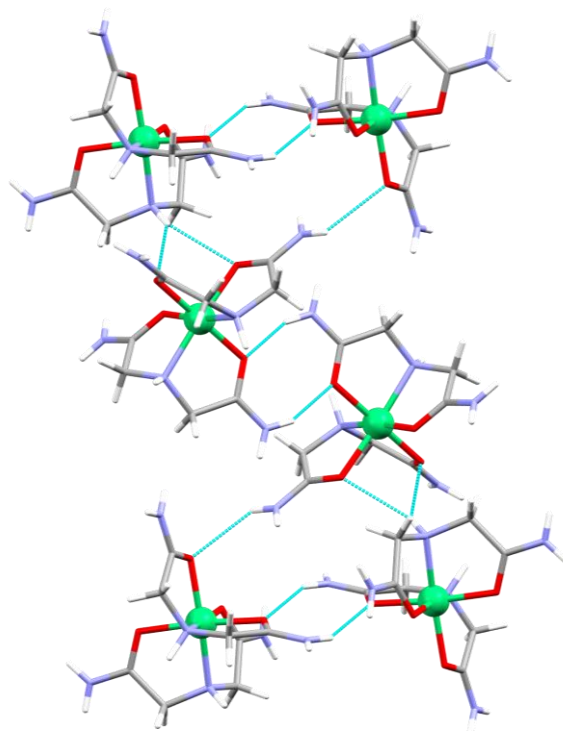
Spojevi **4a** i **5a** su izostrukturni, a kristaliziraju u monoklinskom sustavu, u prostornoj grupi  $P2_1/c$ . Asimetrična jedinica sastoji se od kompleksnog kationa  $[M(\text{Idaa})_2]^{2+}$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}$ ), u kojem su Idaa u *cis*-položaju s obzirom na dušikov atom imino-skupine, kloridnih iona i jedne molekule vode (slika 50). Molekula vode je modelirana kao nered, u dva položaja s udjelom dominantnijeg položaja od 85 % u spoju **4a**, odnosno 78 % u spoju **5a**. U oba slučaja dominantniji je položaj vode (O1W) u kojem voda ostvaruje dvije nabojem potpomognute vodikove veze s kloridima, dok u manje zastupljenom položaju (O2W) ostvaruje jednu vodikovu vezu s kloridom i jednu s drugom molekulom vode.



**Slika 50.** Asimetrične jedinice spojeva: a) **4a** i b) **5a**. Oznake atoma su ekvivalentne u **5a**, osim što je metal nikal(II). Vodikovi atomi prikazani su sferama proizvoljnog polumjera, a nevodikovi atomi elipsoidima pomaka, uz razinu vjerojatnosti 50 %.

Spojevi su bogati donorima i akceptorima vodikove veze, stoga se u kristalu formira kompleksna 3D mreža vodikovih veza. Od četiri simetrijski neovisne amidne skupine, u tri skupine dušik ostvaruje po jednu vodikovu vezu s kloridom i kisikom ( $\text{N}_{\text{amid}}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{amid}}$  ili  $\text{N}_{\text{amid}}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{voda}}$ ), dok jedan atom dušika (N11) ostvaruje vodikovu vezu s dva klorida. Dvije imino-skupine također ostvaruju različite vodikove veze. Imino-skupina s dušikom N31 ostvaruje vodikovu vezu s kloridom, a imino-skupina s dušikom N32 ostvaruje bifurkiranu vodikovu vezu s dva amidna kisikova atoma iz susjednog kompleksnog kationa. Oba kloridna

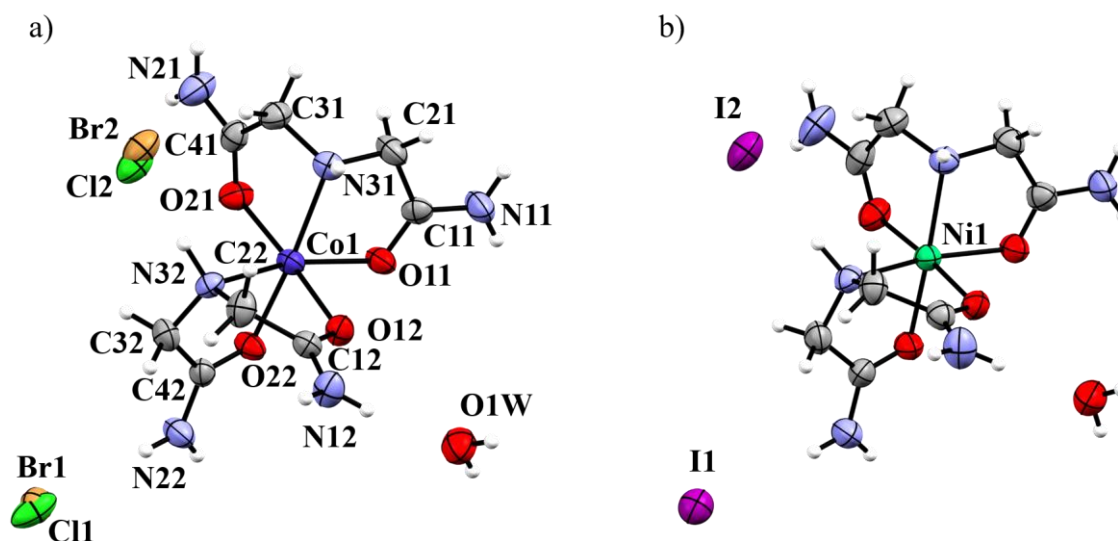
iona akceptori su 5 vodikovih veza. Kompleksni kationi, povezujući se međusobno bifurkiranom  $N_{\text{imin}}-H \cdots O_{\text{amid}}$  vodikovim vezama, tvore beskonačne 1D lance duž kristalografske osi  $c$ , a ti lanci se u cik-cak uzorku povezuju  $N_{\text{amid}}-H \cdots O_{\text{amid}}$  vodikovim vezama u 2D mreže (slika 51). Između lanaca kationa smještene su molekule vode i kloridni ioni u 2D mrežu paralelno s ravninom (100), što je prikazano na slici D25.



**Slika 51.** Formiranje 2D sloja kompleksa vodikovim vezama u kristalnoj strukturi spoja **5a**. Molekule vode i kloridni ioni uklonjeni su radi preglednosti.

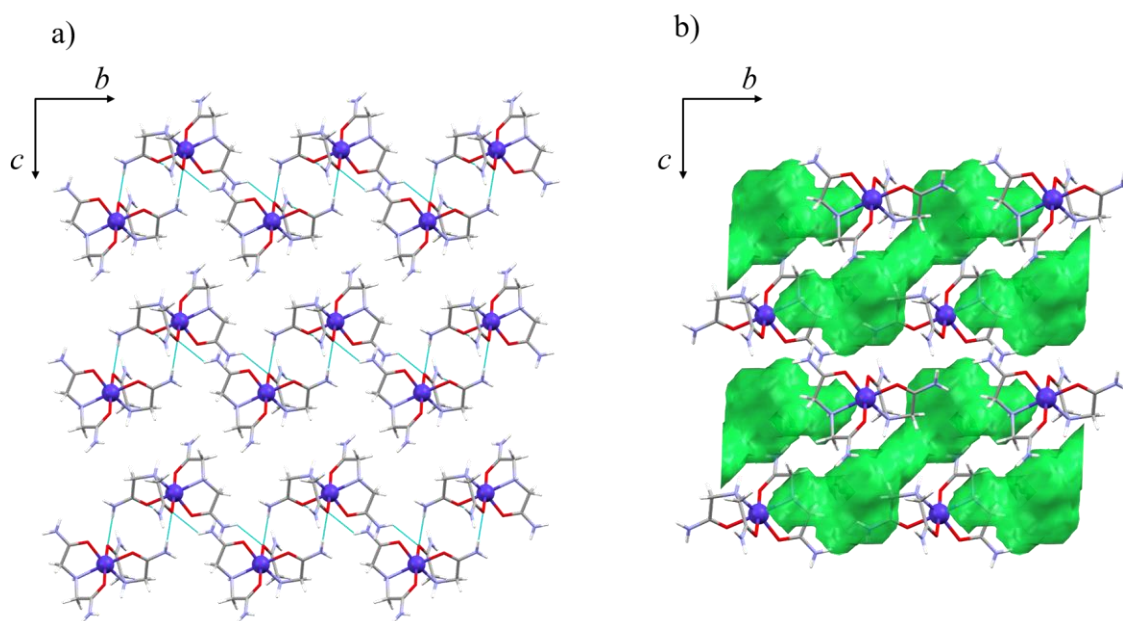
Spojevi **4b** i **5b** su izostrukturani te kristaliziraju u triklinskom sustavu, u prostornoj grupi  $P\bar{1}$ , kao *cis*-izomeri s obzirom na dušikov atom imino-skupine (slika 52). Slično kao u slučaju spojeva **1b**, **2b** i **3b**, koordinacijski spoj kobalta(II) s Idaa i bromidima kristalizira u smjesi s kloridima, pri čemu je dobiven spoj formule  $[Co(\text{Idaa})_2]Br_{1,2}Cl_{0,8} \cdot H_2O$  (**4b**). U ovoj je kristalnoj strukturi zanimljivo da u dva simetrijski neovisna položaja u kojima se nalaze halogenidni ioni postoji značajna razlika u zastupljenosti bromida, odnosno klorida. U položaju na kojem se nalaze Cl1 i Br1 klorid je zastupljeniji od bromida s omjerom 0,63:0,37, dok je u drugom položaju, u kojem se nalaze Br2 i Cl2, bromid dominantan s omjerom 0,83:0,17, prema podacima elektronske gustoće.





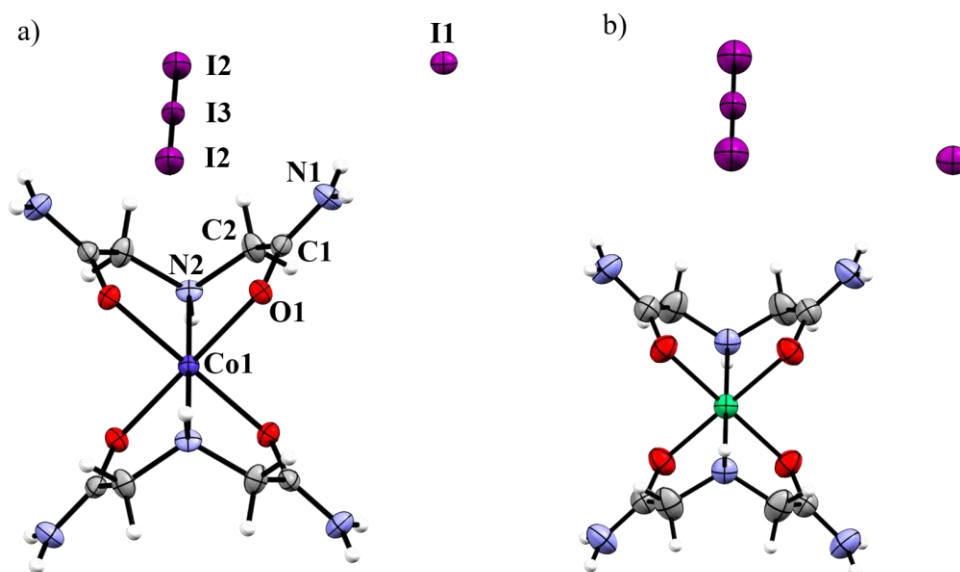
**Slika 52.** Asimetrična jedinica spoja: a) **4b**, b) **5b**. Shema numeriranja atoma u spoju **5b** ekvivalentna je spoju **4b**. Vodikovi atomi prikazani su sferama proizvoljnog polumjera, a nevodikovi atomi elipsoidima pomaka, uz razinu vjerojatnosti 50 %.

Dušikov atom imino-skupine, za razliku od spojeva **4a** i **5a**, ostvaruje vodikove veze samo s halogenidnim ionima. Kompleksni kationi povezuju se međusobno  $N_{\text{amid}}-H \cdots O_{\text{amid}}$  vodikovim vezama preko tri amidne skupine, formirajući 2D slojeve kompleksnih kationa. Između slojeva nalaze se džepovi halogenidnih iona i molekula vode koji vodikovim vezama premošćuju slojeve kationa (slika 53). Pokazano je da su koordinacijski spojevi kobalta(II) i nikla(II) s glicinamidom i 2,2'-iminodiacetamidom s istim halogenidima izostrukturni. Iz toga se može pretpostaviti kako bi kristalne strukture kobalta(II) s jodidima i nikla(II) sa smjesom bromida i klorida te 2,2'-iminodiacetamidom, ukoliko kristaliziraju pri sličnim uvjetima, bile izostrukturne spojevima **4b** i **5b**.

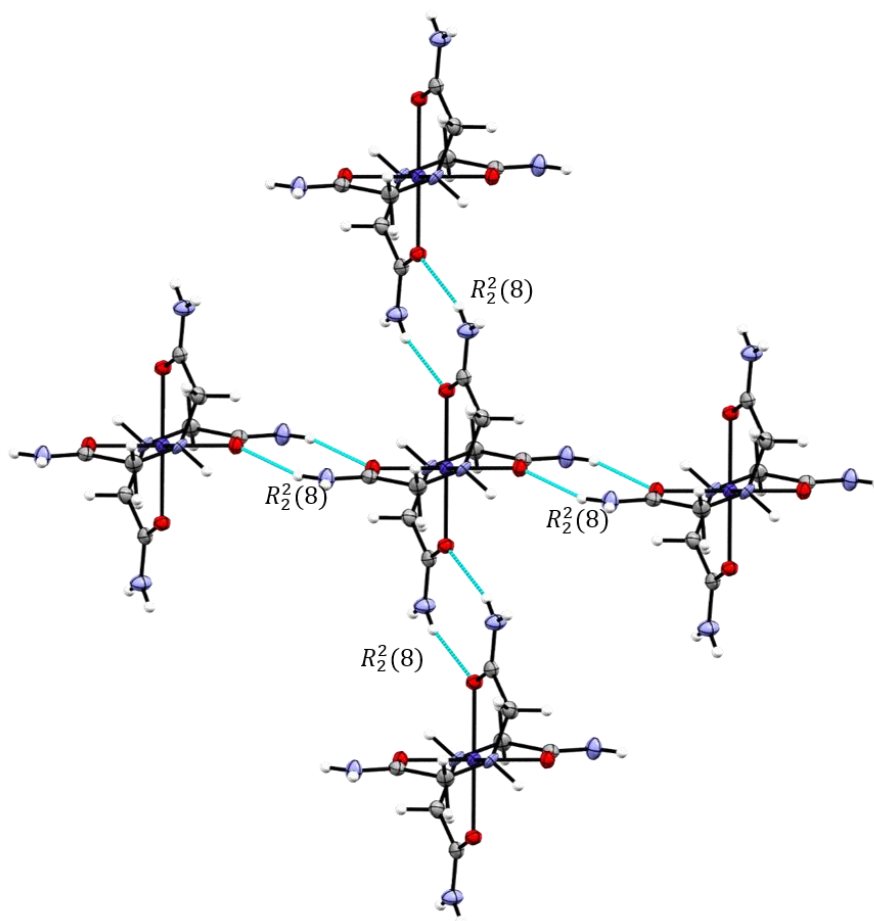


**Slika 53.** Vodikove veze u spoju **4b**. a) 2D slojevi kompleksnih kationa; b) džepovi halogenidnih iona i molekulavode. Zelenim plohama omeđeni su halogenidni ioni i molekule vode te su uklonjeni sa slike radi preglednosti.

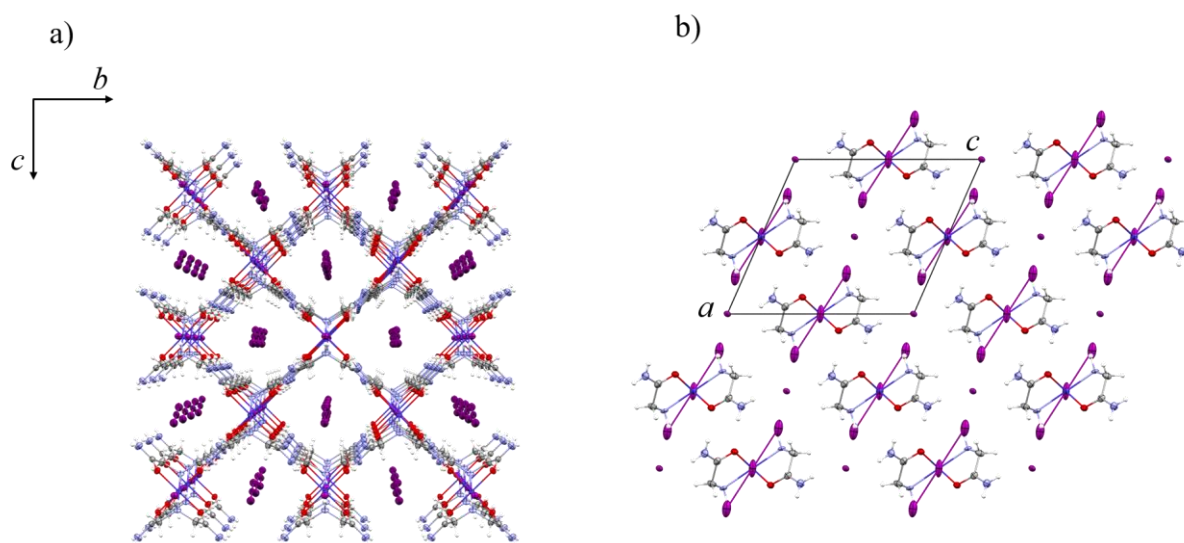
Utjecaj aniona na koordinaciju *Idaa* vidljiv je u spojevima **4c** i **5c**. Naime, ova dva kompleksa kristaliziraju kao *trans*-izomeri s obzirom na dušikov atom imino-skupine. Spojevi **4c** i **5c** su izostrukturni, a kristaliziraju u monoklinskom sustavu, u prostornoj grupi  $I2/m$ . Spojevi se sastoje od kompleksnog kationa  $[M(\text{Idaa})_2]^{2+}$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}$ ) te dva aniona – jodid i trijodid (slika 54). U CSD bazi pronađeno je 1592 kristalne strukture s trijodidnim ionom, od toga u njih 1549 trijodid nije koordiniran. Nešto rjeđe se pojavljuju trijodid i jodid (koordinirani i/ili nekoordinirani) u istoj kristalnoj strukturi, a takvih je poznato 210.<sup>5</sup> Kompleksni kationi međusobno se povezuju  $\text{N}_{\text{amid}}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{amid}}$  vodikovim vezama, motiva  $R_2^2(8)$ , te je svaki kation na taj način povezan s četiri susjedna kompleksna kationa (slika 55). Kompleksni kationi tako formiraju porozne slojeve, paralelne s ravninom  $(20\bar{2})$ , a u šupljine su smješteni trijodidni ioni koji nisu u bliskom kontaktu s okolnim kompleksnim kationima (slika 56). Trijodidni ioni su linearne građe, sa simetričnim I–I vezama duljine 2,9335(4) (**4c**) i 2,9347(2) Å (**5c**). Jodidni ioni služe kao most u povezivanju slojeva kompleksnih kationa, ali i kationa unutar jednog sloja, i to simetričnim  $\text{N}_{\text{amid}}-\text{H}\cdots\text{I}\cdots\text{H}-\text{N}_{\text{amid}}$  (3,6592(5) Å u **4c** i 3,6933(2) Å u **5c**) i  $\text{N}_{\text{imin}}-\text{H}\cdots\text{I}\cdots\text{H}-\text{N}_{\text{imin}}$  (3,5164(4) Å u **4c** i 3,5317(2) Å u **5c**) vodikovim vezama (slika 57).



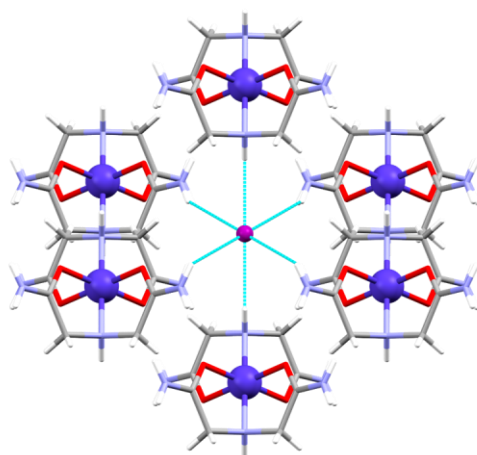
**Slika 54.** Molekulska struktura spojeva: a) **4c** i b) **5c**. Shema numeriranja atoma u spoju **5c** ekvivalentna je spoju **4c**. Vodikovi atomi prikazani su sferama proizvoljnog polumjera, a nevodikovi atomi elipsoidima pomaka, uz razinu vjerojatnosti 50 %.



**Slika 55.** Povezivanje kompleksnih kationa vodikovim vezama u kristalnoj strukturi spoja **4c**.



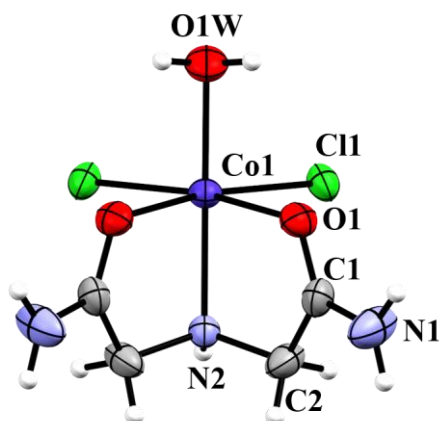
**Slika 56.** a) Kanali trijodidnih iona duž kristalografske osi *a* u kristalnoj strukturi spoja **4c**; b) slojevita struktura u ravnini (010), u kristalnoj strukturi spoja **4c**.



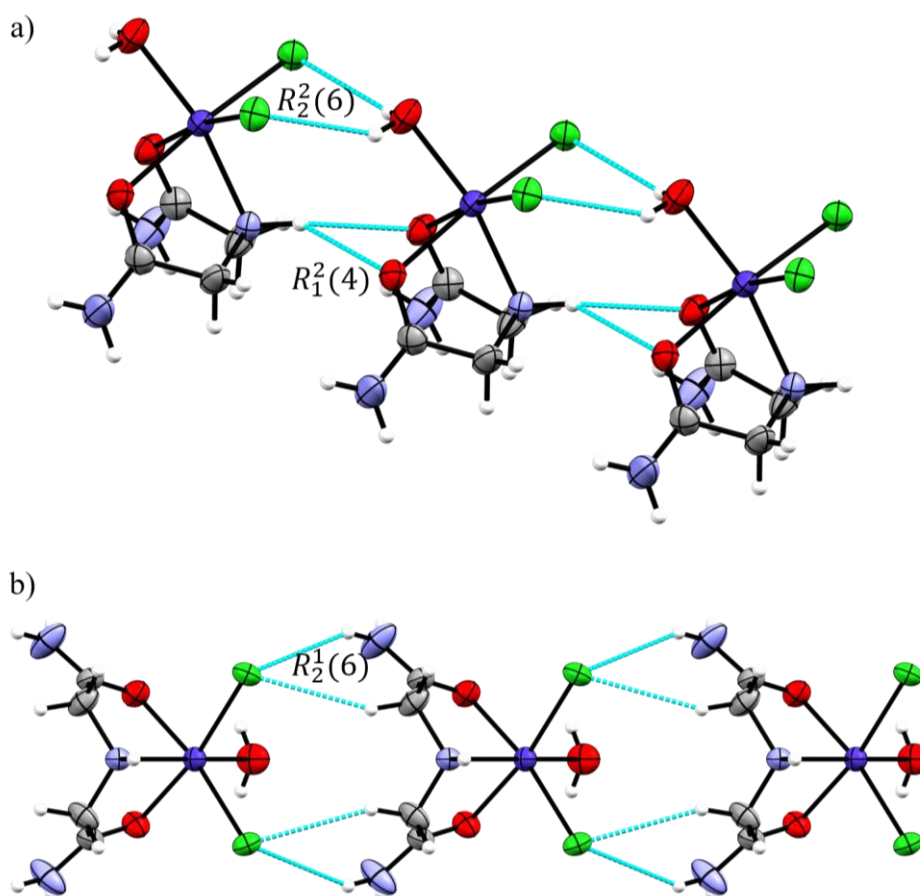
**Slika 57.** Vodikove veze oko jodida u kristalnoj strukturi spoja **4c**.

Od spojeva opisanih u ovom radu, spoj **4d** jedini je s jednom molekulom *Idaa* vezanom na metalni ion. **4d** kristalizira u rompskom sustavu, u prostornoj grupi  $Pmn2_1$ , a sastoji se od neutralnih kompleksnih vrsta formule  $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Idaa})]$ . Geometrija kompleksa je oktaedarska s dva kloridna iona te dva kisikova atoma iz *Idaa* koordiniranim na kobaltov(II) atom u *cis*- položaju (slika 58). Svaki kompleks povezan je 3D mrežom vodikovih veza s 12 susjednih kompleksa. Duž osi *b* kompleksi se povezuju bifurkiranim  $\text{N}_{\text{imin}}-\text{H}\cdots\text{O}$  vodikovim vezama, motiva  $R_1^2(4)$ , i  $\text{O1W}-\text{H}\cdots\text{Cl1}$  vodikovim vezama, motiva  $R_2^2(6)$  (slika 59a). Za razliku od ostalih spojeva u ovome radu, molekule vode u ovoj kristalnoj strukturi djeluju

isključivo kao donori vodikovih veza. Duž kristalografske osi  $c$  kompleksi se povezuju dvostrukim  $N_{\text{amid}}\text{-H}\cdots\text{Cl1}$  i  $\text{C-H}\cdots\text{Cl1}$  vodikovim vezama, motiva  $R_2^1(6)$  (slika 59b).



**Slika 58.** Molekulska struktura spoja **4d** sa shemom numeracije atoma. Vodikovi atomi prikazani su sferama proizvoljnog polumjera, a nevodikovi atomi elipsoidima pomaka, uz razinu vjerojatnosti 50 %.



**Slika 59.** Povezivanje kompleksa **4d** duž kristalografskih osi: a)  $b$  i b)  $c$ .

#### 4.1.3. Koordinacijski spojevi nikla(II) i bakra(II) s D-allo- i/ili L-izoleucinom (D-allo-HIle i L-HIle)

Izoleucin je odabran kao aminokiselina s hidrofobnim bočnim ogrankom, stoga je očekivana koordinacija na metalni centar preko karboksilata i amino-skupine. Ova aminokiselina je zato dobar kandidat za izučavanje *cis-trans* izomerije u bis(aminokarboksilatnim) koordinacijskim spojevima i to prvenstveno bakrovih(II) spojeva zbog njegove iznimne važnosti u biološkim procesima. Korištenje drugih metoda sinteze proširuje raspon uvjeta u kojima se istražuje neki sustav, što omogućava lakše pronalaženje izomera koji su u otopini termodinamički manje stabilni.

Od tri metala korištena u ovome radu jedino su bakrovi(II) bis(izoleucinato) kompleksi strukturno okarakterizirani u literaturi,<sup>5</sup> dok su za niklov(II) kompleks s L-izoleucinom (L-Ile) određeni samo parametri jedinične ćelije,<sup>197</sup> a podatci o kobaltovom(II) kompleksu nisu poznati. Poznata su dva polimorfa akvabis(L-izoleucinato)bakra(II) te su oba polimorfa *cis*-izomeri – rompski i monoklinski polimorf.<sup>24,39</sup> Istraživanje ove skupine spojeva je u ovom radu usmjereno u dva pravca – sinteza i strukturna karakterizacija novih koordinacijskih spojeva s kobaltom(II), niklom(II) i bakrom(II) te izučavanje *cis-trans* izomerizacije u bakrovim(II) kompleksima. Sintetizirano je i strukturno okarakterizirano šest koordinacijskih spojeva (od čega pet novih) s D-allo- i L-izoleucinom:

- $[\text{Ni}(\text{L-Ile})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**6**)
- $[\text{Cu}(\text{L-Ile})_2(\text{H}_2\text{O})]$  (**7a**)
- *cis*- $[\text{Cu}(\text{D-allo-Ile})_2(\text{H}_2\text{O})]$  (**7b**)
- *cis*- $[\text{Cu}(\text{D-allo-Ile})(\text{L-Ile})(\text{H}_2\text{O})]_{0,7}$ -*cis*- $[\text{Cu}(\text{L-Ile})_2(\text{H}_2\text{O})]_{0,3}$  (**7c**)
- *cis*- $[\text{Cu}(\text{D-allo-Ile})_2(\text{H}_2\text{O})]_{0,75}$ -*cis*- $[\text{Cu}(\text{D-allo-Ile})(\text{L-Ile})(\text{H}_2\text{O})]_{0,25}$  (**7d**)
- *trans*- $[\text{Cu}(\text{D-allo-Ile})(\text{L-Ile})]$  (**7e**)

Istraženi su uvjeti kristalizacije spojeva te uvjeti za potencijalnu *cis-trans* izomerizaciju u čvrstom stanju pri sobnoj i povišenoj temperaturi.

##### 4.1.3.1. Sinteza i kristalizacija koordinacijskih spojeva kobalta(II), nikla(II) i bakra(II) s D-allo- i/ili L-izoleucinom (D-allo-HIle i L-HIle)

Za sintezu kobaltovog(II) i niklovog(II) kompleksa s L-Ile korišteni su acetati kao polazni spojevi zbog relativno dobre topljivosti u vodi i nižim alkoholima. Pokazalo se kako su hidroksidi kobalta(II) i nikla(II) mnogo manje reaktivni od bakrovog(II) hidroksida. Iz kobaltovog(II) acetata dobivena je tamnoružičasta otopina iz koje su kristalizirale sitne tanke

pločice. Difrakcijom rendgenskog zračenja na prahu utvrđeno je kako su iz otopine ponovno kristalizirali reaktanti.

Niklov(II) kompleks s L-Ile,  $[\text{Ni}(\text{L-Ile})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**6**), pripremljen je iz vode ili metanola kao otapala. U reakciji iz metanola je dobiven prah, dok su iz vodene otopine dobiveni kristali dobre kvalitete što je omogućilo određivanje kristalne i molekulske strukture spoja **6**.

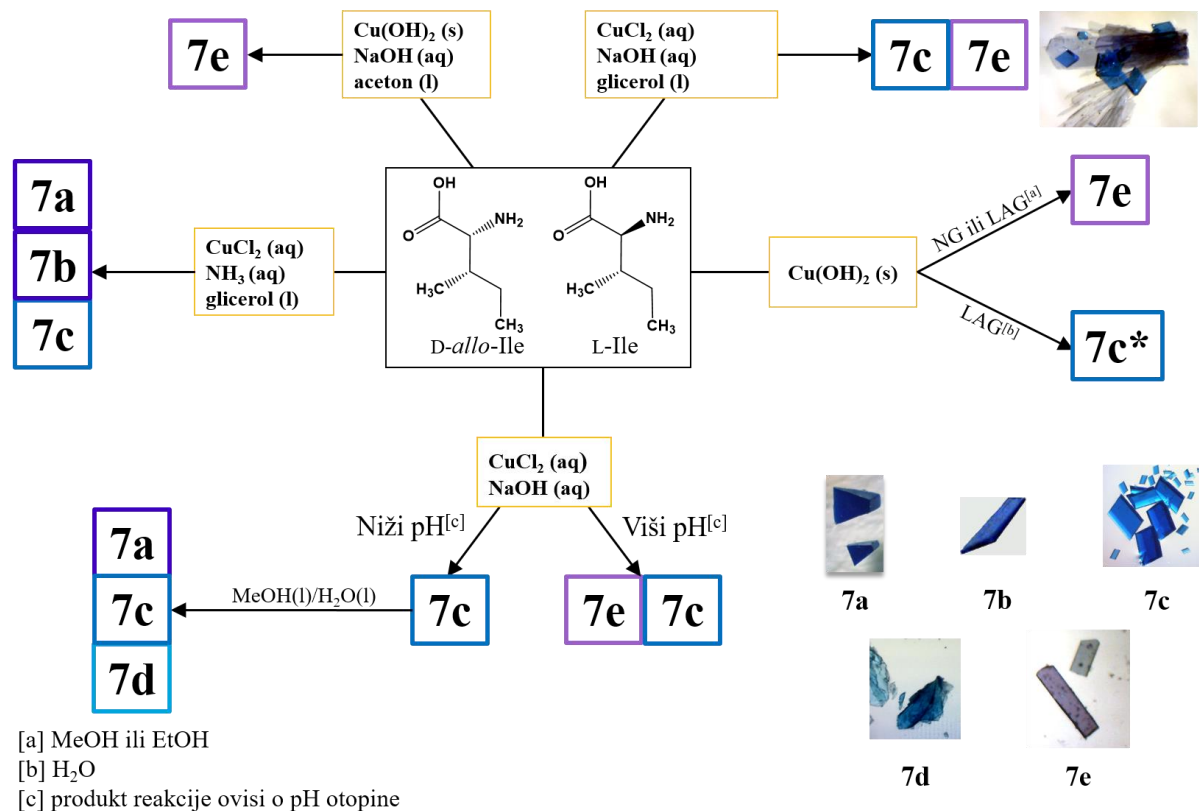
Bakrovi(II) kompleksi, u literaturi, ali i u ovom dijelu istraživanja, najbolje su istraženi.  $[\text{Cu}(\text{L-Ile})_2(\text{H}_2\text{O})]$  (**7a**) već je okarakteriziran u literaturi,<sup>24</sup> a poznata su dva polimorfa – rompski i monoklinski. Sve otopinske i mehanokemijske sinteze u ovom radu rezultirale su kristalizacijom rompskog polimorfa spoja *cis*- $[\text{Cu}(\text{L-Ile})_2(\text{H}_2\text{O})]$ .

Kako bi se utvrdio utjecaj enantiomera na koordinaciju i kristalizaciju korištena je smjesa D-*allo*-izoleucina i L-izoleucina.<sup>xv</sup> Dva su glavna pristupa sintezi ovih spojeva – otopinska i mehanokemijska sinteza. Kao početni reaktanti, uz izoleucin, korišteni su bakrov(II) klorid s dodanom bazom za deprotonaciju aminokiseline ili bakrov(II) hidroksid. Bakrov(II) hidroksid pokazao se kao iznimno zahvalan reaktant, posebno za mehanokemijske sinteze jer osim što je dovoljno reaktivan da reakcije završe u relativno kratkom vremenu (ovisno o spoju uglavnom do 30 minuta), ne nastaju nusprodukti, niti je potrebno dodavati dodatnu bazu kako bi došlo do kemijske reakcije. U otopinskoj sintezi je u nekim postupcima dodan NaOH radi podešavanja pH-vrijednosti otopine. Otopinska sinteza provedena je klasičnim zagrijavanjem otopine reaktanata. Ovisno o uvjetima, dobiveni su različiti produkti. Budući da jedino spoj **7e** sadrži stehiometrijski omjer enantiomera, to je jedini spoj koji je mogao nastati bez nusprodukata. Ostala tri dobivena spoja su uvijek kristalizirala u smjesi (slika 60). Ipak, spoj **7c** je bilo moguće izdvojiti u nekim uvjetima zbog razlike spojeva u topljivosti. U reakciji bakrova(II) klorida s izoleucinom, uz NaOH i vodu ili smjesu voda/glicerol (*v/v* 1:1) kao otapalo, kristalizirali su spojevi **7c** i **7e**. U slučaju kad je umjesto NaOH korištena otopina amonijaka kao baza, u smjesi voda/glicerol (*v/v* 1:1), dobivena je smjesa kristala spojeva **7a**, **7b** i **7c**. Prekristalizacijom spoja **7c** iz smjese metanol/voda (*v/v* 1:1) kristalizira smjesa spojeva **7a**, **7c** i **7d**. Od ta tri spoja, spoj **7d** u navedenoj smjesi otapala ima najmanju topljivost, stoga je taj spoj moguće izdvojiti u

---

<sup>xv</sup> Iako je proizvođač, Sigma-Aldrich, naveo da se u kupljenoj bočici nalazi racemična smjesa sva četiri enantiomera izoleucina, dodatnom analizom utvrđeno je kako se radi samo o dva enantiomera – D-*allo*- i L-izoleucinu.

čistoj formi. Korištenjem bakrovog(II) hidroksida kao reaktanta, uz dodatak vodene otopine NaOH i acetona, kristalizira čisti spoj **7e**.



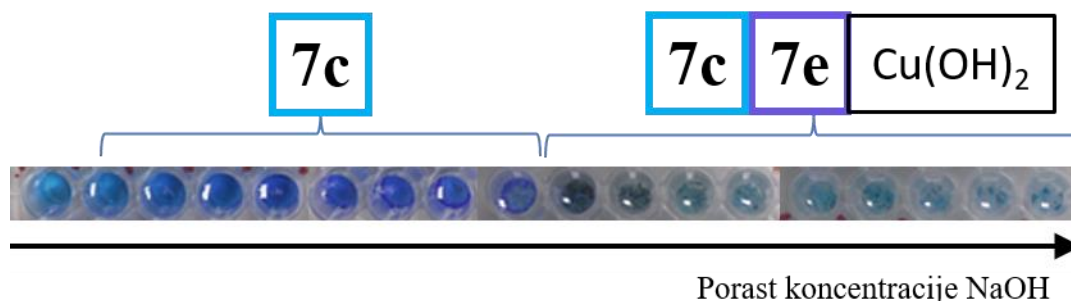
**Slika 60.** Shematski prikaz sinteze koordinacijskih spojeva bakra s izoleucinom **7a–e**. Produkt označen zvjezdicom (\*) sadrži malu količinu neidentificirane faze. Prikazane su i fotografije kristala pojedinih spojeva.

Načinjeno je i istraživanje ovisnosti kristalizacije o pH otopine. Koncentracije reaktanata, u množinskom omjeru bakra(II) i izoleucina 1:2, su podešene tako da samim miješanjem otopina pri sobnoj temperaturi dolazi do kristalizacije produkta. Koncentracije reaktanata i volumen konačne smjese su kroz cijeli pokus držane konstantnima, dok se mijenjala jedino količina dodane NaOH ili HCl. Utvrđeno je kako pri višim pH-vrijednostima (izračunati pH<sup>xvi</sup> > 6) u

<sup>xvi</sup> Izračunata pH-vrijednost se odnosi na koncentraciju NaOH ili HCl u konačnom volumenu otopine nakon reakcije s izoleucinom. Realna vrijednost pH je bitno različita, posebice tijekom procesa kristalizacije u kojem dolazi do pomaka ravnoteža o kojima ovisi pH-vrijednost otopine. Prilikom jedne od kristalizacija, u kojoj je količina dodanog NaOH bila malo veća od količine aminokiseline, pH-metrom, kalibriranim s dva pufera (pH = 4 i 7), je nakon kristalizacije izmjerena vrijednost 3,4. Za usporedbu, pI izoleucina iznosi 6,04.



smjesi kristaliziraju spojevi **7c** i **7e**, dok pri nižim pH-vrijednostima (izračunati  $\text{pH}^{\text{xvi}} < 6$ ) kristalizira samo **7c**. Ovaj dio istraživanja rađen je u pločama za kristalizaciju proteina, s jažicama volumena 400  $\mu\text{L}$  (slika 61).



**Slika 61.** Ovisnost kristalizacije koordinacijskih spojeva bakra(II) s *D-allo* i *L*-izoleucinom o koncentraciji NaOH, prema tablici 2. Cijeli prikazani raspon je u području u kojem je koncentracija NaOH veća od koncentracije izoleucina. Volumeni otopina u svim jažicama iznose 200  $\mu\text{L}$ .

Kristale ovih spojeva ponekad je teško razlikovati po boji ili habitusu. Spoj **7e** je u ovoj skupini jedinstven, kristali su mu ljubičaste tanke pločice. Kristali spojeva **7a** i **7b**, slične su nijanse tamnoplave boje i prizmatskog oblika, ali su kristali spoja **7b** nešto tanji. Kristali spojeva **7c** i **7d** tanke su svijetloplave pločice, a najvidljivija razlika između njih je ta što su pločice spoja **7d** nešto izduženije te imaju više vidljivih ploha (slika 60).

Mehanokemijska sinteza provedena je bez dodatka otapala (NG, engl. *neat grinding*) i s dodatkom otapala (LAG, engl. *liquid assisted grinding*; voda, metanol, etanol, acetonitril). Kao reaktanti su korišteni bakrov(II) hidroksid ili klorid i izoleucin, u množinskom omjeru 1:2. U slučaju kad je korišten bakrov(II) klorid, dodan je i natrijev hidrogenkarbonat u množinskom omjeru s izoleucinom 1:1. U reakcijama s bakrovim(II) hidroksidom nisu dodane treće tvari izuzev otapala kako bi se eliminirao učinak nusprodukata i dodatnih tvari na konačni produkt i kristalnu formu produkta.

U reakciji s *D-allo*,*L*-izoleucinom, suhim mljevenjem (NG) i mljevenjem uz dodatak metanola dobiva se spoj **7e**. Mljevenjem uz dodatak vode, nakon 90 minuta mljevenja, dobiva se spoj **7e**, ali daljnjim mljevenjem postupno nastaje spoj **7c**. Budući da spoj **7c** sadrži nestehiometrijski omjer enantiomera izoleucina, načinjena je mehanokemijska sinteza sa smjesom *D-allo*,*L*-Ile i *L*-Ile u množinskom omjeru *D-allo*-Ile/*L*-Ile 1:2,3, što približno odgovara

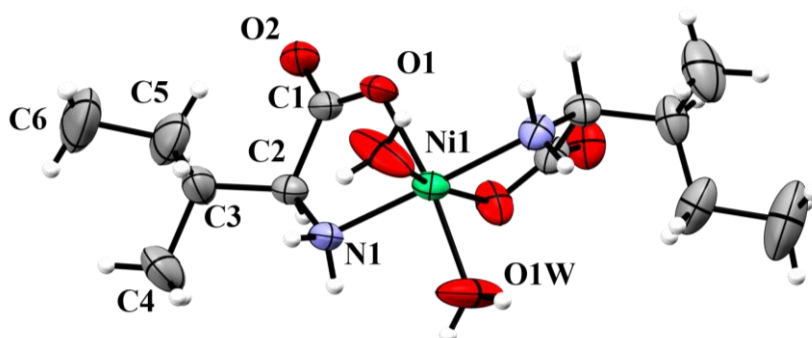
omjeru D-*allo*-Ile/L-Ile u spoju **7c**. U slučaju kad je dodan metanol kao tekućina za LAG, dobiven je spoj **7e** u smjesi sa spojem **7a**, dok je u slučaju dodatka vode dobiven čisti spoj **7c**.

#### 4.1.3.2. Termogravimetrijska analiza spoja $cis-[Cu(D-*allo*-Ile)(L-Ile)(H_2O)]_{0,7}-cis-[Cu(L-Ile)_2(H_2O)]_{0,3}$

Termogravimetrijska analiza provedena je za spoj **7c**. Gubitak koordinirane vode u spoju **7c** zbiva se u temperaturnom intervalu 100 – 160 °C (5,52 % mase, izračunato 5,27 %), nakon čega slijedi daljnji postupni raspad u temperaturnom intervalu 170 – 600 °C (72,26 % mase, izračunato 71,46 %), nakon čega zaostaje čisti bakrov(II) oksid.

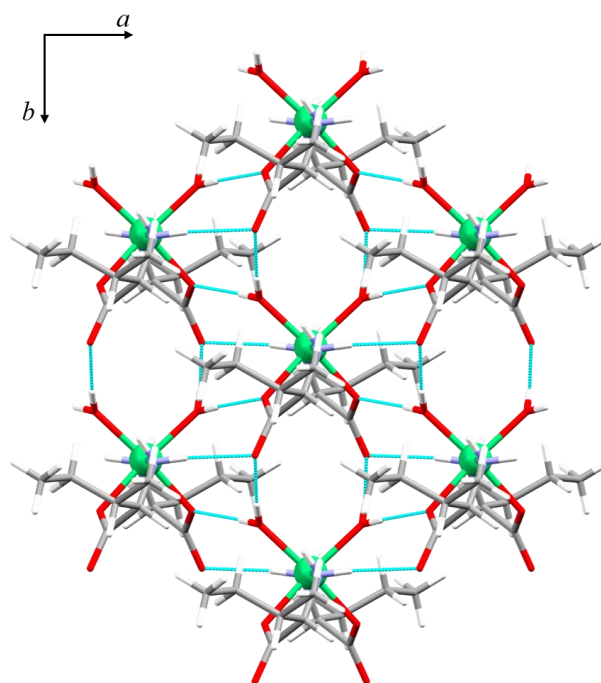
#### 4.1.3.3. Kristalne strukture koordinacijskih spojeva nikla(II) i bakra(II) s D-*allo* i L-izoleucinom (D-*allo*-Hlle i L-Hlle)

**Kristalna struktura spoja 6.** Kao što je već spomenuto, u CSD bazi objavljeni su samo parametri jedinične ćelije ovog spoja i prostorna grupa (*P1*), uz napomenu da je geometrija kompleksa vjerojatno oktaedarska i da se radi o *cis* ili *trans* izomeru. Ovim istraživanjem, potvrđeno je kako se radi o oktaedarskom kompleksu, međutim, koordinacija je takva da su molekule vode i karboksilatni atomi kisika u *cis*-položaju, a atomi dušika iz amino-skupina u *trans*- položaju, stoga se radi o spoju *cis-O-cis-O-trans-N*-diakvabis(L-izoleucinato)nikal(II), *cis-O-cis-O-trans-N*-[Ni(L-Ile)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (**6**). Ovakva geometrija bis(aminokarboksilato) kompleksa nikla(II) pronađena je još samo u izostrukturalnim kompleksima L- i D-valina,<sup>40,198</sup> diakvabis(valinato)niklu(II), dok su molekule vode u većini ostalih kompleksa, ukoliko je koordinirana, u *trans*-položaju (slika 62). Osnovni kristalografski podatci navedeni su u dodatku u tablici D3.

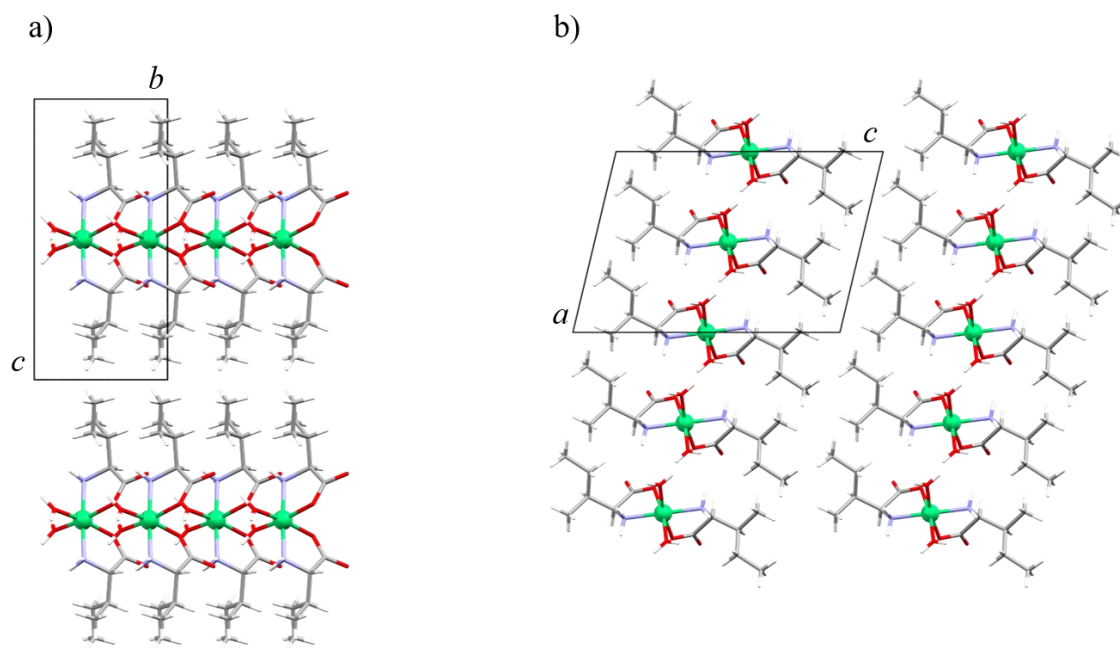


**Slika 62.** Molekulska struktura spoja **6** sa shemom numeriranja atoma. Vodikovi atomi prikazani su sferama proizvoljnog polumjera, a nevodikovi atomi elipsoidima pomaka, uz razinu vjerojatnosti 50 %.

U spoju **6** kompleksi se međusobno povezuju vodikovim vezama u 2D slojeve, paralelne s ravninom (001). Molekule vode  $O_{\text{voda}}-H \cdots O_{\text{karboksilat}}$  vodikovim vezama premošćuju dva kompleksa, a prisutne su još i  $N-H \cdots O_{\text{karboksilat}}$  vodikove veze između dva kompleksa (slika 63). Molekule vode su u ovoj kristalnoj strukturi isključivo donori vodikove veze. Između slojeva su prisutne samo slabe disperzne interakcije među hidrofobnim ograncima izoleucina. Ove nekovalentne interakcije diktiraju rast kristala. Naime, u ravnini (001), gdje se formiraju vodikove veze, kristal raste mnogo brže nego duž kristalografske osi  $c$ , gdje djeluju disperzne interakcije (slika 64). Budući da kompleksi teže ka stvaranju što povoljnijih privlačnih interakcija, za očekivati je da će kristali kompleksa sa sličnim ligandima imati takvu morfologiju, što otežava strukturnu karakterizaciju difrakcijskim metodama.

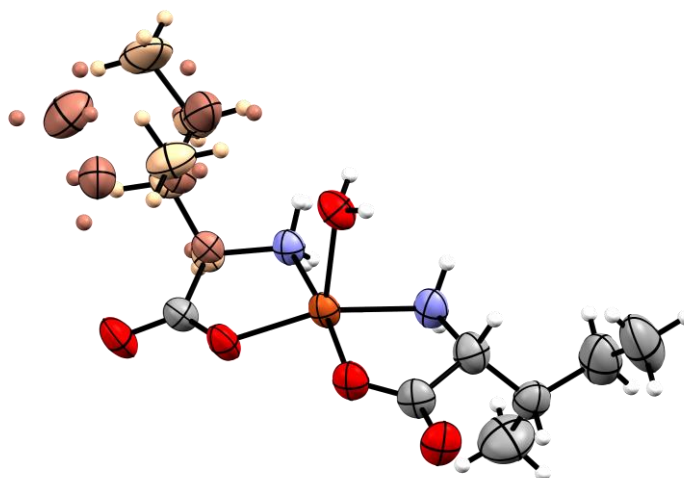


**Slika 63.** Vodikove veze unutar jednog sloja paralelnog s ravninom (001) u kristalnoj strukturi spoja **6**.



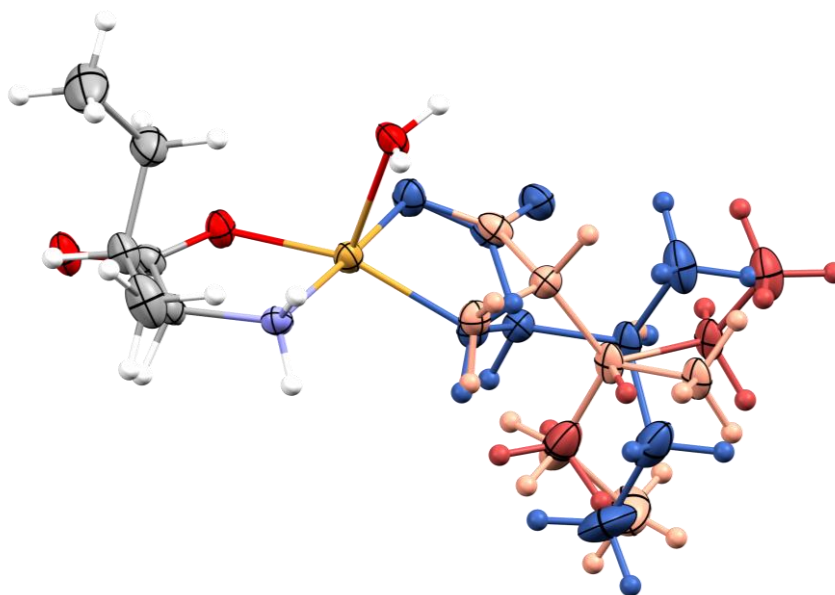
**Slika 64.** Pakiranje molekula spoja **6** u 2D slojeve.

**Kristalne strukture spojeva 7b–e.** Svi *cis*-akva izomeri imaju geometriju izdužene kvadratne piramide, pri čemu su dva izoleucinata koordinirana u ekvatorijalnoj ravnini, a molekula vode zauzima apikalnu poziciju. Osnovni kristalografski podatci spojeva **7b–e** navedeni su u dodatku, u tablici D3. Sve okarakterizirane kristalne strukture *cis*-akva-izomera kompleksnih spojeva s *D-allo*-Ile i smjesom *D-allo*-Ile/*L*-Ile sadrže određeni stohastički nered, koji se u većini slučajeva odnosi na ligand s različitom konformacijom ogranka aminokiseline. Jedino struktura spoja **7e** ne sadrži nered. U strukturi **7b**, od dvije koordinirane aminokiseline, *D-allo*-Ile, jedna od aminokiselina sadrži nered zbog različite konformacije ogranka (slika 65). Obje konformacije su zastupljene s približno 50 % položaja u kristalu.



**Slika 65.** Molekulska struktura spoja **7b**. Narančastom i tamnocrvenom bojom prikazane su dvije konformacije ogranku u neredu. Vodikovi atomi prikazani su sferama proizvoljnog polumjera, a nevodikovi atomi elipsoidima pomaka, uz razinu vjerojatnosti 50 %.

Strukture **7c** i **7d** imaju vrlo neobičan, jedinstven tip nereda. Naime, u oba spoja od dva koordinirana izoleucinata, po jedan je u neredu, a drugi nije (L-Ile u **7c**, D-*allo*-Ile u **7d**). Osim različite konformacije, nered je i na kiralnom C<sup>α</sup> atomu pa je na istoj poziciji, u prosjeku, koordiniran i D-*allo*-Ile i L-Ile. Spoj **7c** ima i malo kompleksniji nered pa se na toj koordinacijskoj poziciji, u prosjeku, nalaze jedan D-*allo*-Ile (konformacija **7c-A**) i dva L-Ile različite konformacije (**7c-B** i **7c-C**) (slika 66). Također, nered u ta dva spoja je nestehiometrijski i malo se razlikuje od kristala do kristala. Od tri sakupljena skupa podataka i riješene strukture, udio u okupanciji D-*allo*-Ile (konformacija **7c-A**) je u rasponu 0,64–0,72, dok je udio pojedine konformacije L-Ile (konformacije **7c-B** i **7c-C**) prilično sličan te je u rasponu 0,14–0,18. Ta tri skupa podataka snimljena su pri različitim temperaturama – sobna, 120 K i 100 K – međutim malo je vjerojatno da temperatura kristala utječe na udio pojedine konformacije, već ovisi isključivo o procesu kristalizacije. Prosječni udjeli za tri skupa podataka i tri konformacije **7c-A/7c-B/7c-C** iznose 0,69/0,16/0,15. Formula ovog kompleksa se može zapisati kao *cis*-[Cu(D-*allo*-Ile<sub>0,69</sub>,L-Ile<sub>0,31</sub>)(L-Ile)(H<sub>2</sub>O)], dakle, spoj se sastoji od 69 % *cis*-[Cu(D-*allo*-Ile)(L-Ile)(H<sub>2</sub>O)] i 31 % *cis*-[Cu(L-Ile)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)].

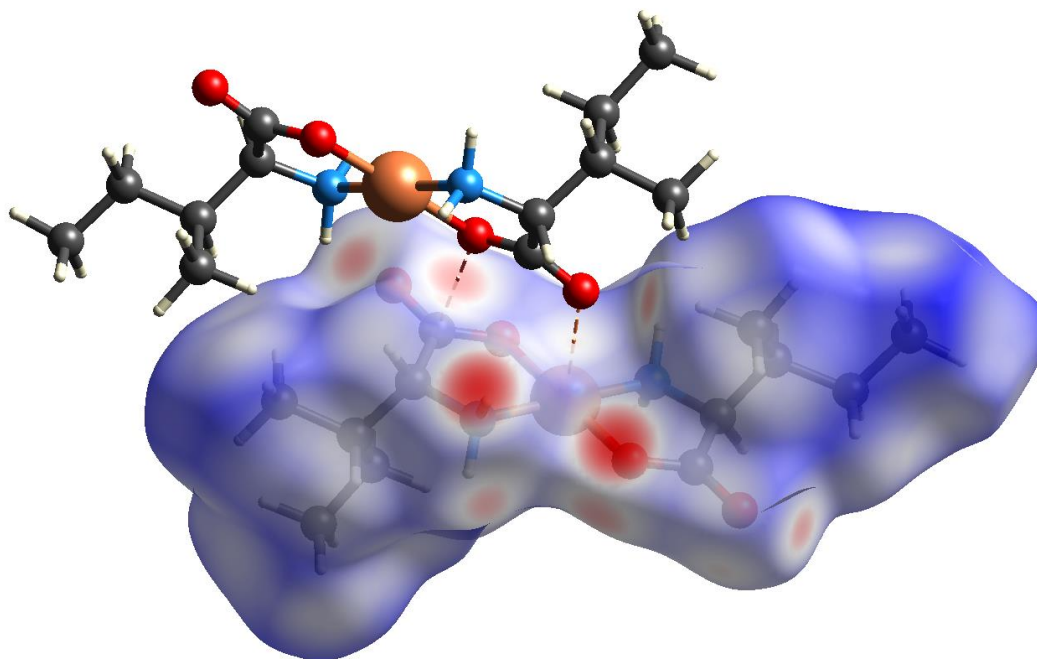


**Slika 66.** Molekulska struktura spoja **7c**. Tri komponente u neredu prikazane su različitim bojama: plavom je označen *D-allo-Ile* (konformacija **7c-A**), a svijetlocrvenom (konformacija **7c-B**) i crvenom (konformacija **7c-C**) *L-Ile*.

U strukturi spoja **7d** dva su simetrijski neovisna kompleksa u asimetričnoj jedinici i u oba je prisutan nered na kiralnom  $C^\alpha$  atomu. U oba kompleksa dominantan je *D-allo-Ile*, za razliku od slučaja u spoju **7c**. U pojedinom simetrijski neovisnom kompleksu omjeri *D-allo-Ile*/*L-Ile* iznose 0,69/0,31, odnosno 0,82/0,18, u kompleksima s Cu1 i Cu2. Formula ovog spoja se može zapisati kao *cis*-[Cu(*D-allo-Ile*)(*D-allo-Ile*<sub>0,69</sub>,*L-Ile*<sub>0,31</sub>)(H<sub>2</sub>O)]-*cis*-[Cu(*D-allo-Ile*)(*D-allo-Ile*<sub>0,82</sub>,*L-Ile*<sub>0,18</sub>)(H<sub>2</sub>O)], stoga se može reći da se spoj sastoji od otprilike 75 % *cis*-[Cu(*D-allo-Ile*)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] i 25 % *cis*-[Cu(*D-allo-Ile*)(*L-Ile*)(H<sub>2</sub>O)].

Spoj **7e** je jedini *trans*- izomer, ali i prvi okarakterizirani *trans*-izomer kompleksa bakra(II) s nekim od enantiomera izoleucina. Geometrija kompleksa može se opisati kao kvadratna ili izduženi oktaedar s vrlo izraženim Jahn-Tellerovim efektom, pri čemu se kompleks može okarakterizirati kao 2D koordinacijski polimer pa se spoj može opisati formulom *trans*-[Cu(*D-allo-Ile*)(*L-Ile*)]<sub>n</sub>. Naime, u aksijalnim položajima nalaze se kisikovi atomi karboksilatne skupine susjednih kompleksa, na udaljenostima  $d(\text{Cu}-\text{O}_{\text{aksijalno}}) = 2,880(2)$  i  $2,847(2)$  Å, s kutom  $\angle(\text{O}_{\text{aksijalno}}-\text{Cu}-\text{O}_{\text{aksijalno}}) = 179,28(8)^\circ$ , što upućuje na usmjerenu interakciju. Polimerizacija je karakteristična za *trans*-bis(aminokarboksilatne) bakrove(II) spojeve, posebno one s hidrofobnim ograncima aminokiselina, u kojima je udaljenost  $d(\text{Cu}-\text{O}_{\text{aksijalno}})$  u rasponu 2,3–3,1 Å. Uz vodikove veze prisutne su i slabe dipol–dipol interakcije karboksilatnih skupina koje potpomažu polimerizaciji kompleksa i dodatno stabiliziraju 2D strukturu (slika

67). Naime, udaljenosti  $d(\text{O}_{\text{karboksilat}} \cdots \text{C}_{\text{karboksilat}})$  u kontaktima  $\text{C}-\text{O}_{\text{karboksilat}} \cdots \text{C}-\text{O}_{\text{karboksilat}}$  iznose 2,974(3) i 2,963(4) Å, što daje relativno skraćenje u odnosu na zbroj van der Waalsovih polumjera 7,6 %, odnosno 8,0 %. Kut između karboksilata u kontaktu iznosi 63,8°. Ovaj kontakt sustavno se pojavljuje u strukturama tipa *trans*-[M(aa)<sub>2</sub>] (M = prijelazni metal, aa = α-aminokarboksilat), kao što je već objašnjeno u Literaturnom pregledu (poglavlje 2.2.1).



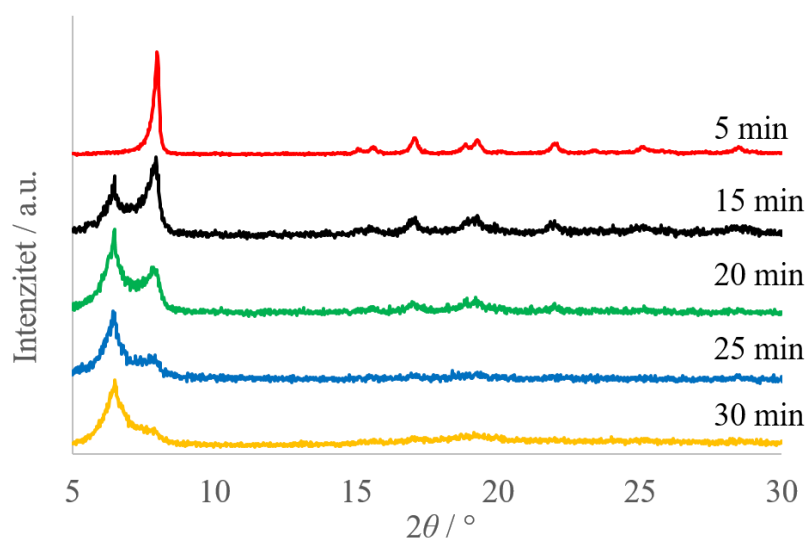
**Slika 67.**  $\text{Cu}-\text{O}_{\text{karboksilat}}$  i  $\text{O}_{\text{karboksilat}} \cdots \text{C}_{\text{karboksilat}}$  kontakti u strukturi spoja **7e**. Jedan od kompleksa omeđen je Hirshfeldovom plohom, u kojoj su crvenom bojom označeni kontakti atoma čija je udaljenost manja od zbroja van der Waalsovih polumjera.

Pakiranja četiri kompleksa, **7b–e**, sadrže neke zajedničke strukturne značajke. Kompleksi se međusobno povezuju na način da tvore 2D slojeve, u slučaju spoja **7e** koordinacijom i nekovalentnim interakcijama, a u spojevima **7b–d** vodikovim vezama. Hidrofobni ogranci, kao i kod spoja **6**, orijentirani su okomito na smjer prostiranja sloja te su u kontaktu s ograncima iz susjednih slojeva, između kojih djeluju samo disperzijske interakcije.



4.1.3.4. *Cis-trans strukturne transformacije u čvrstom stanju cis-[Cu(D-allo-Ile)(L-Ile)(H<sub>2</sub>O)]<sub>0,7</sub>-cis-[Cu(L-Ile)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>0,3</sub> (7c) ⇌ trans-[Cu(D-allo-Ile)(L-Ile)]<sub>n</sub> (7e)*

**Pokusi mljevenja.** Pretvorba 7c → 7e u čvrstom stanju izvedena je mljevenjem čvrstog uzorka 7c, plave boje, na vibracijskom mlinu, bez dodatka tekućine. Na taj način, nakon 30 minuta mljevenja, dobivena je ljubičasta, gotovo amorfnu krutina. Difrakcijom rendgenskog zračenja na prahu može se uočiti vrlo širok difrakcijski maksimum koji bi mogao odgovarati djelomičnoj središnjosti strukture nalik na 7e (slika 68). Takav zaključak se, osim iz difraktograma i boje uzorka, nameće i zbog činjenice da 7e nastaje mehanokemijskom sintezom bez dodatka otapala pa je izgledno da je u takvim uvjetima stabilniji od 7c.



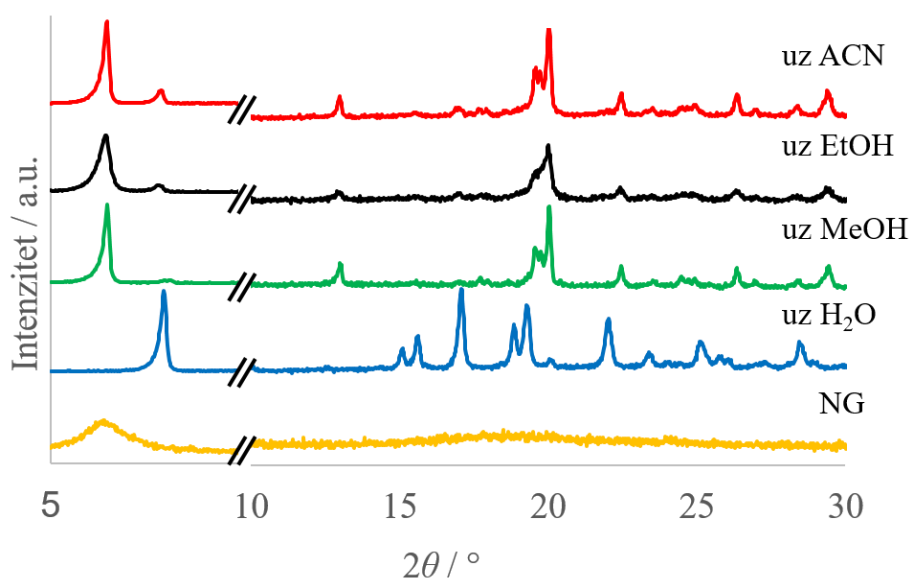
**Slika 68.** Prikaz difraktograma praha uzorka 7c (crveno) i smjese 7c i 7e (crno, zeleno, plavo, narančasto) nakon mljevenja bez dodatka tekućine u određenim vremenskim intervalima.

Mljevenjem uz dodatak otapala dobiveni su različiti rezultati u ovisnosti o otapalu. U slučaju kad je korišten metanol, etanol ili acetonitril došlo je do transformacije 7c → 7e + 7a<sup>xvii</sup>, dok uz dodatak vode 7c ostaje nepromijenjen (slika 69). Korištenjem metanola proces je najbrži. Nakon 450 min mljevenja, transformacija je završena, dok je u slučaju dodatka etanola, nakon 900 min mljevenja i dalje prisutna mala količina 7c. Uz dodatak acetonitrila brzina procesa transformacije je između metanola i etanola. Zanimljivo u ovoj transformaciji je to što se

<sup>xvii</sup> Budući da se u 7c nalaze enantiomeri izoleucina u nestehiometrijskom omjeru, nastaje 7e, u kojem su D-allo-Ile i L-Ile u omjeru 1:1, dok se suvišak L-Ile i bakra izdvaja u obliku spoja 7a.



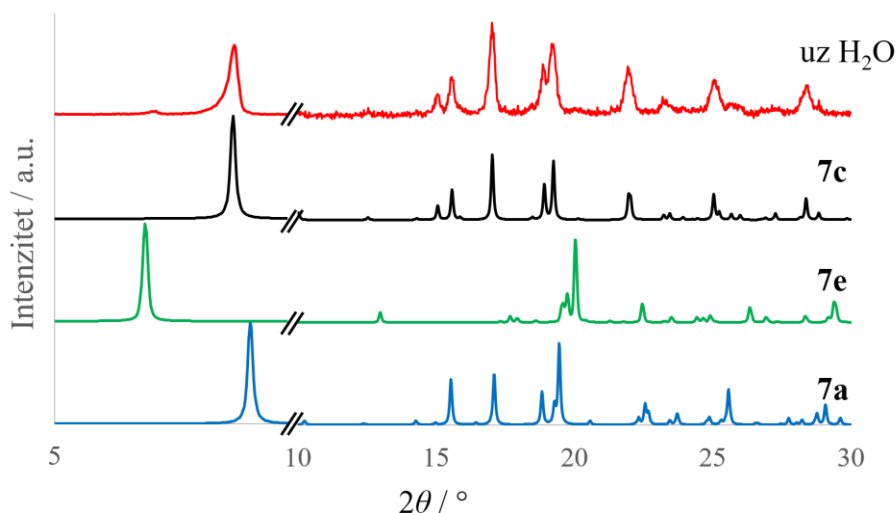
izdvajaju dvije faze iz jedne, ali i to što su te dvije faze različiti izomeri, *cis*- i *trans*-. Tijekom transformacije dolazi do značajne promjene u kristalnom pakiranju i povezanosti atoma u spoju. Prilikom nastanka spoja **7e**, dolazi do disocijacije molekule vode, promjene konformacije oba liganda, promjene koordinacije iz *cis*- u *trans*-izomer te do povezivanja kompleksa u 2D koordinacijski polimer. Nastankom spoja **7a** u ovom procesu, samo jedan od liganda mijenja konformaciju, dok je konformacija drugog istovjetna konformaciji **7c-C**. Moguće je pak i da tijekom procesa mljevenja dolazi do djelomične ili potpune disocijacije kompleksa i ponovne koordinacije i kristalizacije pojedinih faza. Bilo bi zanimljivo provesti mehanističko istraživanje ovog procesa u čvrstom stanju kako bi se ova transformacija što bolje razjasnila, a pri čemu bi se dobio bolji uvid u mehanizam kristalizacije i reakcija u čvrstom stanju. Jedan od razloga zašto bi ovaj sustav bio pogodan za takvo istraživanje je to što se transformacija zaustavlja prestankom mljevenja.



**Slika 69.** Prikaz difraktograma praha produkata mljevenja spoja **7c** dodatkom različitih tekućina (voda, H<sub>2</sub>O; metanol, MeOH; etanol, EtOH; acetonitril, ACN) ili suhim mljevenjem (engl. *neat grinding*, NG). Difraktogrami su razlomljeni na dva dijela, 5–10° i 10–30°, i nisu na istoj skali intenziteta.

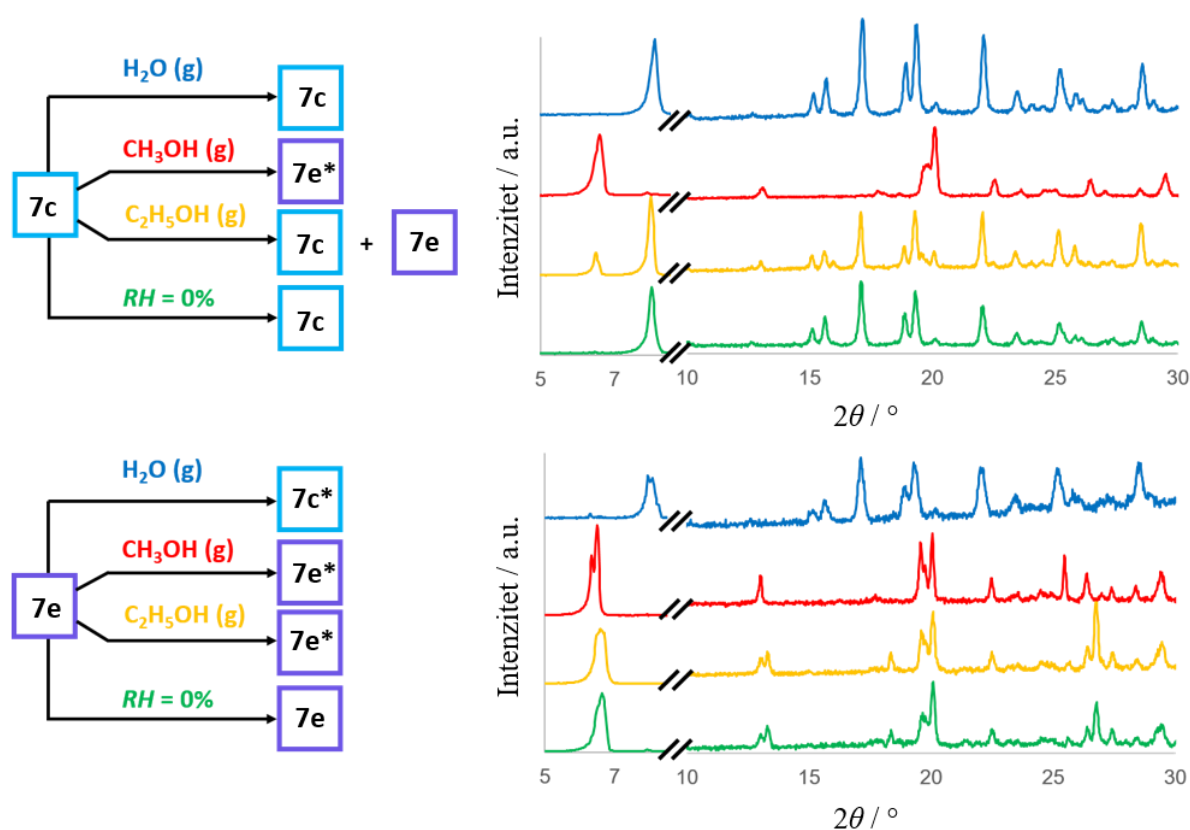
Smjesa dobivena prethodnom transformacijom uz metanol, **7e+7a**, korištena je kao polazna smjesa za pokušaj reverzne transformacije. Također, načinjen je pokus i sa smjesom koja je dobivena mješanjem čistih spojeva **7e** i **7a** u omjeru dobivenom rendgenskom difrakcijom na jediničnom kristalu (7:3). Mljevenje je provedeno uz dodatak vode i dobiven je spoj **7c**, čime

je dokazano kako je proces reverzibilan (slika 70). U smjesi je zaostalo malo spoja **7c** zbog toga što prosječni omjer *D-allo-Ile/L-Ile* u spoju **7c** vjerojatno odstupa od onog izračunatog na temelju samo tri kristala.



**Slika 70.** Prikaz difraktograma praha produkata mljevenja smjese spojeva **7a** i **7e** uz dodatak vode (plavo) i usporedba s difraktogramima praha izračunatim na temelju kristalnih struktura spojeva **7a** (crveno), **7c** (crno) i **7e** (zeleno). Difraktogrami praha razlomljeni su na dva dijela, 5–10° i 10–30°, i nisu na istoj skali intenziteta.

**Pokusi starenja i namakanja kristala.** Spojevi **7c** i **7e** korišteni su kao polazni spojevi za ispitivanje utjecaja para otapala i vlažnosti zraka na stabilnost kristalne strukture. Pri niskoj relativnoj vlažnosti zraka ( $RH = 0\%$ , posuda s  $P_4O_{10}$ ) stabilna su oba spoja te nije uočena nikakva strukturna promjena. U slučaju kad su spojevi izloženi utjecaju atmosfere zasićene vodenom parom ( $RH = 100\%$ ) spoj **7c** je ostao nepromijenjen, dok se u **7e** odvila konverzija **7e**→**7c** uz nastanak još jedne neidentificirane faze (koja vjerojatno sadrži višak *D-allo-Ile* u odnosu na *L-Ile*). Kad su isti polazni spojevi izloženi parama metanola, spoj **7e** je ostao nepromijenjen, dok se u **7c** odvila konverzija **7c**→**7e** (slika 71). U procesu vjerojatno nastaje i spoj **7a**, međutim nije detektiran zbog dobre topljivosti u metanolu (uzorak je bio vlažan tijekom uzorkovanja). Obje transformacije traju otprilike po tjedan dana. Starenje je načinjeno i u parama etanola te je utvrđeno kako se odvijaju isti procesi kao i u parama metanola, ali mnogo sporije, stoga nakon tjedan dana starenja proces konverzije **7c**→**7e** nije dovršen.

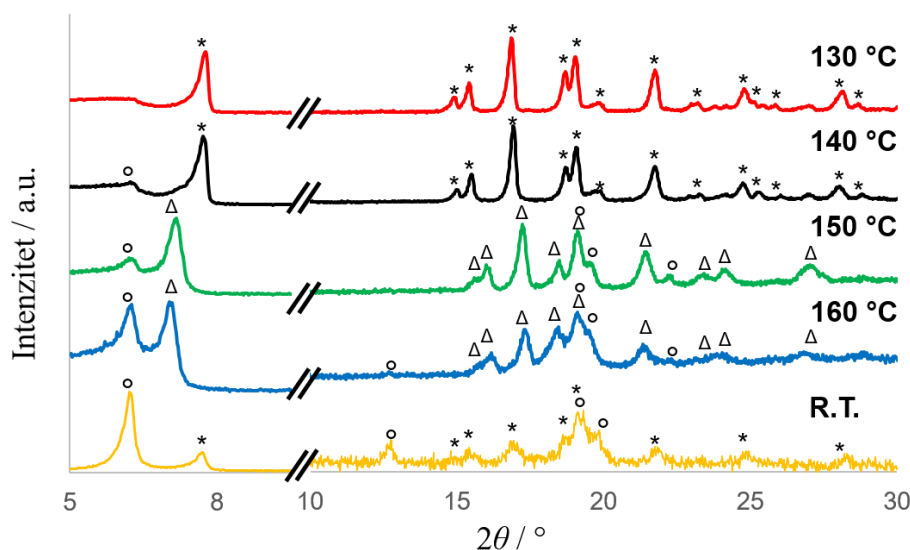


**Slika 71.** Shematski prikaz transformacija spojeva u atmosferi zasićenoj parama otapala i pri niskoj relativnoj vlažnosti zraka. Zvezdicom (\*) su označeni uzorci koji sadrže neidentificirane nečistoće. Difraktogrami praha razlomljeni su na dva dijela, 5–10° i 10–30°, i nisu na istoj skali intenziteta.

Namakanje kristala bilo je moguće izvesti zbog slabe topljivosti spojeva, a procesi su praćeni *in situ*. Uzorak određenog spoja namočen je određenim otapalom (metanol ili voda) te je izvršeno prikupljanje difrakcijskih podataka. Vrijeme eksperimenta je podešeno tako da otapalo ne ispari tijekom snimanja. Namakanjem spojeva **7c** i **7e** (u odvojenim eksperimentima) odvijaju se isti procesi kao i u pokusima starenja, ali uz bitno različite brzine. Proces **7c**→**7e** u metanolu odvija se vrlo brzo pa proces počinje unutar jedne minute, a već za 40 min dolazi do potpune koverzije (slika D26). Reverzan proces **7e**→**7c** odvija se namakanjem spoja **7e** u vodi, međutim proces je iznimno spor zbog izraženog hidrofobnog karaktera kristala spoja **7e** koji odbijaju vodu (film 1).

**Transformacije pri povišenoj temperaturi.** Zagrijavanjem praha spoja **7c** uočena je promjena boje iz plave u ljubičastu pri kratkom zagrijavanju na temperaturi od 150 °C. Trenutnim hlađenjem na sobnu temperaturu uzorak ponovno poprima plavu boju, ali nakon dugog zagrijavanja i hlađenja na sobnu temperaturu, uzorak ostaje ljubičaste boje. Prema termogravimetrijskoj analizi u području oko 150 °C dolazi do izlaska koordinirane vode, ali ne dolazi do raspada kompleksa. Kako bi se utvrdilo koji se procesi zbivaju prilikom izlaska vode, snimljeni su difraktogrami praha u ovisnosti o temperaturi te temperaturno ovisna (*hot-stage*) mikroskopija na jediničnim kristalima. Temperaturno ovisna (*hot-stage*) mikroskopija pokazala je kako kristali spoja **7c** postupno prelaze u ljubičaste fragmente (spoj **7e**), a brzina procesa ovisi o veličini kristala (film 10 u dodatku).

Difraktogrami praha spoja **7c** skupljeni su u temperaturnom području 100–160 °C, na svakih 10 °C (slika 72). Difrakcijski podatci do 130 °C odgovaraju čistom spoju **7c**. Pri 140 °C i pri višim temperaturama pojavljuju se dodatni difrakcijski maksimumi koji odgovaraju spoju **7e**, ali i fazi koja ne odgovara niti jednom poznatom kompleksu bakra(II) i izoleucina. Difraktogram nepoznate faze posjeduje određene sličnosti s difraktogramom spoja **7c**, ali uz male pomake difrakcijskih maksimuma. Hlađenjem na sobnu temperaturu, nakon dugotrajnog zagrijavanja, dobivena je smjesa u kojoj veći udio pripada spoju **7e**, uz malu količinu spoja **7c**.



**Slika 72.** Prikaz temperaturno ovisnih difraktograma praha spoja **7c**. Zvezdicom (\*) su označeni difrakcijski maksimumi koji odgovaraju spoju **7c**, kružićem (o) maksimumi koji odgovaraju spoju **7e**, a trokutom ( $\Delta$ ) maksimumi koji odgovaraju neidentificiranoj fazi. Difraktogrami praha razlomljeni su na dva dijela, 5–10° i 10–30°, i nisu na istoj skali intenziteta.

#### 4.1.4. DL-hidroksiglicin i koordinacijski spoj bakra s L-homoserinom, $trans-[Cu(\mu-L-Hser)(L-Hser)]_n$

Kako bi se odredio utjecaj duljine ogranka na koordinaciju i kristalizaciju kompleksa s hidrofilnim bočnim ogrankom korišteni su DL-hidroksiglicin i L-homoserin. Nije poznata kristalna i molekulska struktura hidroksiglicina, stoga je cilj bio okarakterizirati sam ligand, ali i pokušati prirediti koordinacijske spojeve s bakrom(II). L-homoserin je slabo istražen te su poznate tek strukture L-homoserina u obliku zwitteriona<sup>199–201</sup> i jednog koordinacijskog spoja s rutenijem.<sup>202</sup>

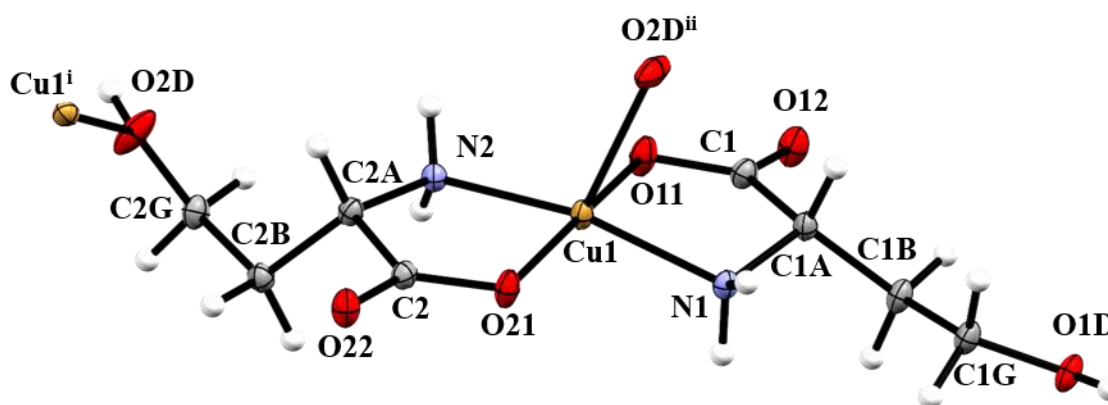
##### 4.1.4.1. Sinteza i kristalizacija DL-hidroksiglicina (DL-HGlyOH) i $trans-[Cu(\mu-L-Hser)(L-Hser)]_n$

DL-hidroksiglicin (DL-HGlyOH) je relativno nestabilan spoj na zraku, stoga je svježe priređen prema propisu iz literature pri čemu je dobiven prah. Kako bi se odredila kristalna struktura, DL-HGlyOH je prekristaliziran iz razrijeđene dušične kiseline ( $c = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Difrakcijom rendgenskog zračenja na prahu utvrđeno je kako je kristalna struktura hidroksiglicina dobivena prekristalizacijom identična onoj dobivenoj iz sinteze. Kristalna struktura DL-hidroksiglicina opisana je u dodatku u poglavlju 7.2.3.

L-homoserin (L-HHser) komercijalno je dostupna kemikalija te je korištena bez pročišćavanja. Za sintezu bakrovih(II) koordinacijskih spojeva s DL-hidroksiglicinom i L-homoserinom korištena je kombinacija otopinskih i mehanokemijskih metoda. Hidroksiglicin se pokazao izrazito nestabilnim u otopinama bakra(II) te vrlo brzo oksidira u oksalatne ione (više o oksidaciji hidroksiglicina vidi u poglavlju 4.2.4), dok mehanokemijskim putem (NG i LAG) nije dobiven kompleks s hidroksiglicinom. U reakciji bakrovog(II) hidroksida s L-homoserinom i kristalizacijom iz vodene otopine dobiven je prvi kompleks bakra(II) s tom aminokiselinom –  $trans-[Cu(\mu-L-Hser)(L-Hser)]_n$  (**8**).

4.1.4.2. Kristalna struktura  $trans-[Cu(\mu-L-Hser)(L-Hser)]_n$ 

$Trans-[Cu(\mu-L-Hser)(L-Hser)]$  (**8**) kristalizira u monoklinskom sustavu, u prostornoj grupi  $P2_1$ . Osnovni kristalografski podatci navedeni su u tablici D4. Geometrija kompleksa je izdužena kvadratna piramida, pri čemu su dvije molekule L-homoserina vezane u ekvatorijalnoj ravnini preko karboksilata i amino-skupine. U apikalnom položaju koordinirana je hidroksilna skupina ogranka homoserina iz susjednog kompleksa, uz malo veću Cu–O udaljenost (2,393(2) Å), karakterističnu za Jahn-Tellerov efekt (slika 73).

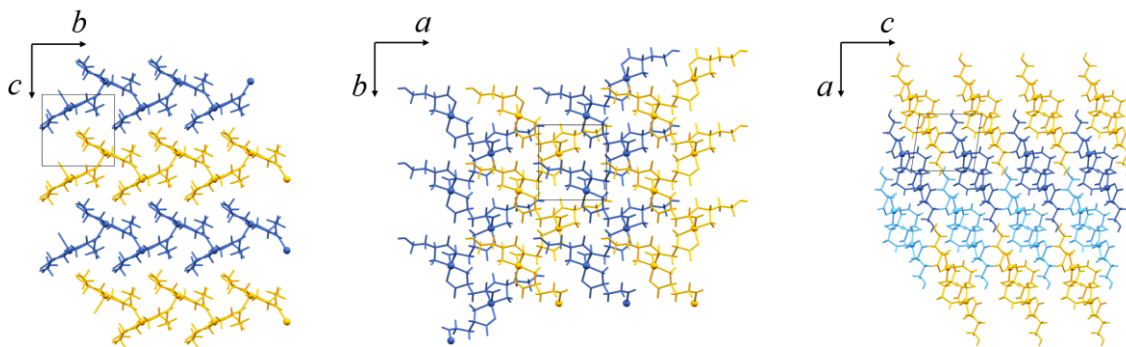


**Slika 73.** Molekulska struktura spoja **8**. Navedene su oznake nevodikovih atoma. Elipsoidi pomaka ucrtani su na razini vjerojatnosti 50 %. Vodikovi atomi ucrtani su sferama proizvoljnog polumjera. Simetrijski operatori: <sup>i</sup>  $2-x, 1/2+y, 1-z$ ; <sup>ii</sup>  $2-x, -1/2+y, 1-z$ .

Spoj **8** kristalizira kao 1D polimer, što je uobičajeno za bezvodne *trans*-bis(aminokarboksilato)bakrove(II) spojeve. Za razliku od sličnih spojeva poznatih u literaturi, u kojima se bakrovi(II) atomi premošćuju preko karboksilatne skupine, u spoju **8** polimerizacija se ostvaruje preko hidroksilne skupine jednog od aniona L-homoserina. Duljina ogranka homoserina u odnosu na serin i tirozin, koji posjeduju hidroksilne skupine, je veća, što omogućuje koordinaciju ogranka uz manje steričke smetnje. Ipak, u kristalografskoj bazi je objavljen jedan kompleks sa L-serinom,  $[Cu(\mu-L-Ser)(H_2O)_4]_2SO_4$  (CSD kod COHTUQ),<sup>203</sup> u kojem su dva bakrova atoma premošćena preko hidroksilne skupine serina.

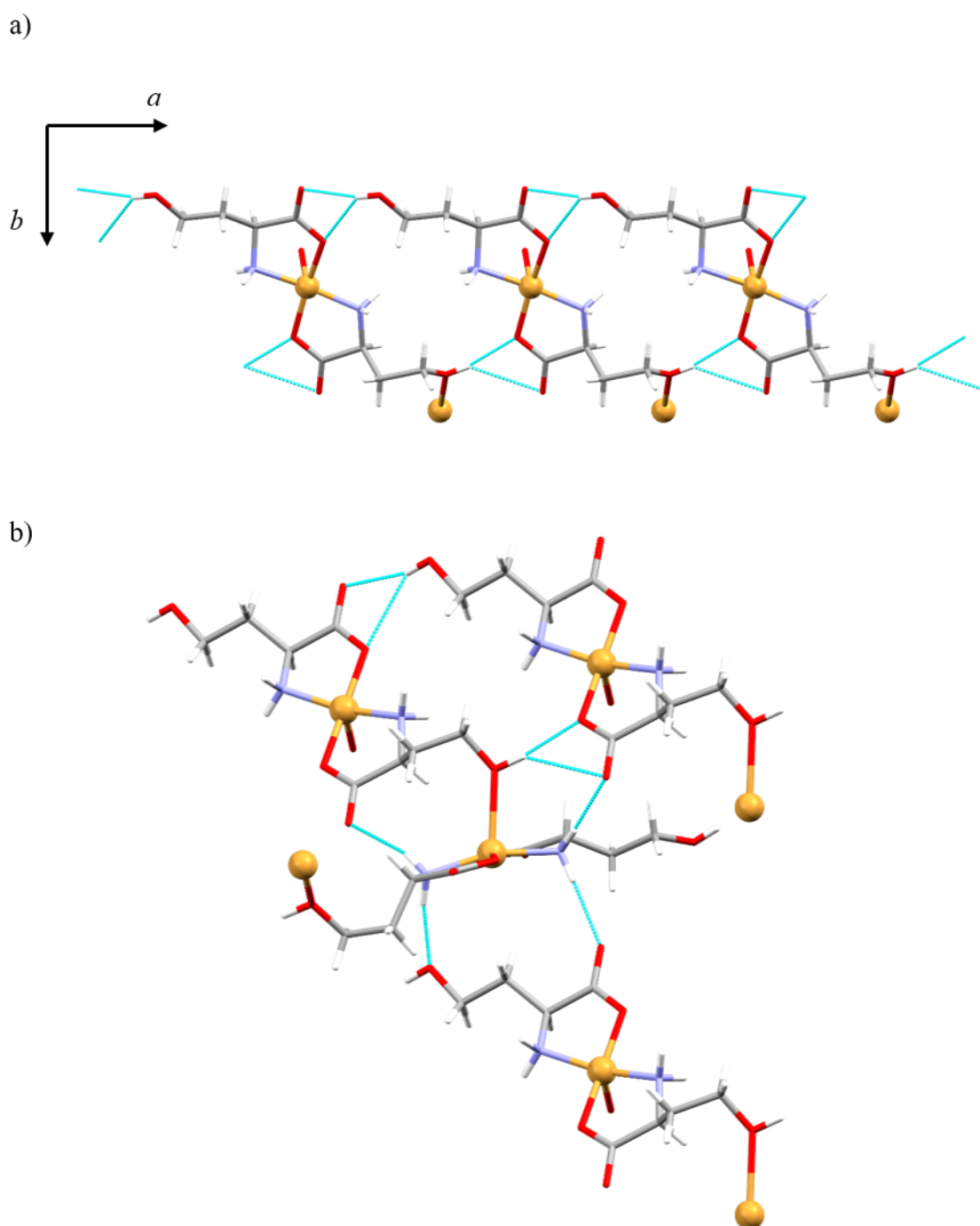
Polimerni lanci prostiru se duž kristalografske osi *b* pri čemu su kompleksne vrste unutar lanca međusobno pod kutom od 55°, tvoreći cik-cak motiv polimernog lanca (slika 74). Lanci se međusobno povezuju vodikovim vezama tvoreći 3D supramolekulska strukturu. Duž kristalografske osi *a* koplanarni kompleksi susjednih lanaca međusobno se povezuju u dimere kompleksa bifurkiranim O–H···O vodikovim vezama (slika 75a). Amino-skupine ostvaruju tri

simetrijski neovisne N–H···O vodikove veze sa susjednim lancima te jednu intramolekulsku (između dva kompleksa unutar polimernog lanca) N–H···O vodikovu vezu (slika 75b). Polimerizacija kompleksa i povezivanje lanaca vodikovim vezama na opisani način odražavaju se na makroskopska svojstva kristala. Za razliku od izoleucinatnih koordinacijskih spojeva s niklom(II) i bakrom(II) (izuzev spoja **7a**), koji rastu u obliku tankih pločica, kristali *trans*-[Cu( $\mu$ -L-Hser)(L-Hser)] rastu u obliku 3D prizmi te je spoj relativno dobro topljiv u vodi, zbog čega je mnogo jednostavnije prirediti jedinične kristale za daljnju analizu ili eksperimente. Strukturne transformacije u čvrstom stanju na ovome spoju za sada nisu istražene, ali se čini da bi fizikalna svojstva ovog spoja mogla biti povoljna za takvo istraživanje.<sup>xviii</sup>



**Slika 74.** Pakiranje 1D lanaca u kristalnoj strukturi spoja **8** u različitim kristalografskim ravninama. Susjedni lanci označeni su različitim bojama radi preglednosti.

<sup>xviii</sup> Naime, spoj u čvrstom stanju nije higroskopan poput spojeva s amidima iz ovog poglavlja, kristali su stabilni pri sobnim uvjetima i moguće je istraživanje uvjeta kristalizacije zbog dobre topljivosti u više otapala.



**Slika 75.** Vodikove veze u kristalnoj strukturi spoja **8**: a) povezivanje polimernih lanaca O–H...O vodikovim vezama duž kristalografske osi *a*; b) povezivanje kompleksa unutar lanca te susjednih lanaca N–H...O i O–H...O vodikovim vezama.



## 4.2. Ternarni koordinacijski spojevi bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama

Kao što je objašnjeno u Literaturnom pregledu (poglavlje 2.3) malo se zna o svojstvima ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama u čvrstom stanju. Većina tih istraživanja provedena je s ciljem proučavanja biološkog djelovanja ovih spojeva ili radi određivanja njihove kristalne strukture. U ovome radu načinjeno je prvo sistematično strukturno istraživanje ovog tipa koordinacijskih spojeva u čvrstom stanju, kao i strukturne transformacije solvata određenog ternarnog koordinacijskog spoja u čvrstom stanju.

Za sintezu su kao polazni spojevi korišteni bakrovi(II) spojevi, dvije heterocikličke baze (2,2'-bipiridin, bipy; 1,10-fenantrolin, phen), te niz aminokiselina i derivata aminokiselina: glicin (HGly), DL-hidroksiglicin (DL-HGlyOH), L-serin (L-HSer), L-homoserin (L-HHser), L-izoleucin (L-HIle), glicinamid (HGlyam), L-serinamid (L-HSeram) i 2,2'-iminodiacetamid (Idaa). Zbog određenih sporednih reakcija, koje su objašnjene u poglavlju 4.2.4, ternarni koordinacijski spojevi bakra(II) s aminokiselinama ili derivatima aminokiselina te heterocikličkim bazama dobiveni su samo sa sljedećim aminokiselinama: glicinom, L-serinom i L-homoserinom.

Priređena su 22 nova ternarna koordinacijska spoja bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama te sulfatnim ionima. Dosad je u literaturi bila poznata samo jedna kristalna struktura ovog tipa ternarnih koordinacijskih spojeva sa sulfatnim ionima.<sup>134</sup> Formule i oznake priređenih spojeva navedene su u tablici 7.

Priređeni ternarni koordinacijski spojevi bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama sastoje se od nekoliko kompleksnih vrsta u čvrstom stanju. Općenito, u svim spojevima navedenim u tablici 7 nalaze se vrste  $[\text{Cu}(\text{aa})(\text{L})(\text{NN})]^z$  (aa = aminokarboksilat; L = H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ili ništa; NN = 2,2'-bipiridin ili 1,10-fenantrolin; z = naboj kompleksne vrste), u kojima se aminokiselina i heterociklička baza u pravilu nalaze u ekvatorijalnom položaju kvadratno-piramidalnog ili oktaedarskog kompleksa. Većina navedenih spojeva sastoji se od kompleksa u kojima je apikalni/aksijalni položaj zauzet molekulom otapala (vode ili metanola), dok je u nekolicini kompleksa na tom položaju sulfatni ion (**19a**·6H<sub>2</sub>O) ili karboksilatna skupina susjednog kompleksa (**10b**·6CH<sub>3</sub>OH, **13**·4H<sub>2</sub>O, **13**·3H<sub>2</sub>O, **13**·2H<sub>2</sub>O, **14a**·6H<sub>2</sub>O, **14b**·6H<sub>2</sub>O, **14c**·3H<sub>2</sub>O, **14d**·6CH<sub>3</sub>OH). Također, svi spojevi osim **9b**, **α-11a** i **β-11a**, sadrže kristalizacijske molekule otapala.

**Tablica 7.** Formule i oznake ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s aminokiselinama (glicinom, L-serinom i L-homoserinom) i heterocikličkim bazama (bipy i phen).

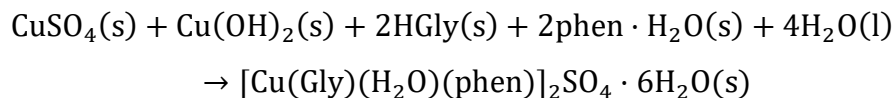
	bipy
	[Cu(Gly)(H <sub>2</sub> O)(bipy)][Cu(Gly)(SO <sub>4</sub> )(bipy)]·6H <sub>2</sub> O ( <b>9a·6H<sub>2</sub>O</b> )
	[Cu(Gly)(H <sub>2</sub> O)(bipy)] <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O ( <b>9b·H<sub>2</sub>O</b> )
Gly	[Cu(Gly)(H <sub>2</sub> O)(bipy)] <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( <b>9b</b> )
	phen
	[Cu(Gly)(H <sub>2</sub> O)(phen)] <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O ( <b>10a·6H<sub>2</sub>O</b> )
	{[Cu( $\mu$ -Gly)(phen)] <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·6CH <sub>3</sub> OH} <sub>n</sub> ( <b>10b·6CH<sub>3</sub>OH</b> )
	bipy
	[Cu(L-Ser)(H <sub>2</sub> O)(bipy)] <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O ( <b>11a·6H<sub>2</sub>O</b> )
	[Cu(L-Ser)(H <sub>2</sub> O)(bipy)] <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( <b><math>\alpha</math>-11a</b> )
	[Cu(L-Ser)(H <sub>2</sub> O)(bipy)] <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( <b><math>\beta</math>-11a</b> )
	[Cu(L-Ser)(bipy)(CH <sub>3</sub> OH)] <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·3CH <sub>3</sub> OH ( <b>11b·3CH<sub>3</sub>OH</b> )
	phen
L-Ser	[Cu(L-Ser)(H <sub>2</sub> O)(phen)] <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O ( <b>12a·10H<sub>2</sub>O</b> )
	[Cu(L-Ser)(H <sub>2</sub> O)(phen)] <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O ( <b>12a·6H<sub>2</sub>O</b> )
	[Cu(L-Ser)(H <sub>2</sub> O)(phen)] <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O ( <b>12a·4H<sub>2</sub>O</b> )
	[Cu(L-Ser)(H <sub>2</sub> O)(phen)][Cu(L-Ser)(phen)(CH <sub>3</sub> OH)]SO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O·CH <sub>3</sub> OH ( <b>12b·3H<sub>2</sub>O·CH<sub>3</sub>OH</b> )
	[Cu(L-Ser)(phen)(CH <sub>3</sub> OH)] <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·2CH <sub>3</sub> OH ( <b>12c·2CH<sub>3</sub>OH</b> )
	[Cu(L-Ser)(phen)(CH <sub>3</sub> OH)] <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·2,5CH <sub>3</sub> OH ( <b>12c·2,5CH<sub>3</sub>OH</b> )
	bipy
	{[Cu( $\mu$ -L-Hser)(H <sub>2</sub> O)(bipy)] <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> ( <b>13·4H<sub>2</sub>O</b> )
	{[Cu( $\mu$ -L-Hser)(H <sub>2</sub> O)(bipy)] <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> ( <b>13·3H<sub>2</sub>O</b> )
	{[Cu( $\mu$ -L-Hser)(H <sub>2</sub> O)(bipy)] <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> ( <b>13·2H<sub>2</sub>O</b> )
L-Hser	phen
	[Cu(L-Hser)(H <sub>2</sub> O)(phen)] <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O ( <b>14a·6H<sub>2</sub>O</b> )
	{[Cu( $\mu$ -L-Hser)(H <sub>2</sub> O)(phen)][Cu( $\mu$ -L-Hser)(phen)]SO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> ( <b>14b·6H<sub>2</sub>O</b> )
	{[Cu( $\mu$ -L-Hser)(phen)] <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> ( <b>14c·3H<sub>2</sub>O</b> )
	{[Cu(L-Hser)(phen)(CH <sub>3</sub> OH)][Cu( $\mu$ -L-Hser)(phen)]SO <sub>4</sub> ·6CH <sub>3</sub> OH} <sub>n</sub> ( <b>14d·6CH<sub>3</sub>OH</b> )

#### 4.2.1. *Sinteza i kristalizacija ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama*

Za sintezu spojeva korišteni su bakrov(II) sulfat (svi poznati hidrati i bezvodni), aminokiselina, heterociklička baza, otapalo i baza za deprotonaciju aminokiseline (u većini sintetskih postupaka korišten je bakrov(II) hidroksid). Koordinacijom heterocikličke baze i aminokarboksilata na bakar(II) dobiva se kompleksna vrsta naboja +1. Budući da se u ovom radu korišteni isključivo sulfatni ioni kao protuioni, omjer bakrovih(II) iona i sulfatnih iona u produktima je 2:1. Prema tome, kako bi bio zadovoljen stehiometrijski omjer u produktima,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  je služio kao dodatan izvor bakrovih(II) iona kako ne bi nastale dodatne soli kao nusprodukti, ali i kao baza za deprotonaciju aminokiselina.

Svi spojevi navedeni u tablici 7 sintetizirani su otopinskim metodama te su dobiveni jedinični kristali i određena im je kristalna struktura, a neki od spojeva i mehanokemijskim metodama. U slučaju kad je kao otapalo korištena voda ili smjesa vode i metanola u određenom omjeru, kao reaktant je uvijek korišten bakrov(II) sulfat pentahidrat jer je procijenjeno kako u otapalu ima mnogo više vode pa tek nekoliko milimola iz modre galice neće utjecati na kristalizaciju i konačni produkt. Kad je kao otapalo korišten metanol, za reakcije su varirani različiti hidrati bakrova(II) sulfata, ali i 1,10-fenantrolina (monohidrat i bezvodni). Bakrov(II) sulfat trihidrat i monohidrat priređeni su zagrijavanjem pentahidrata na odgovarajuću temperaturu (100 °C, odnosno 150 °C). Difrakcijom rendgenskog zračenja na prahu potvrđeno je da se radi o čistim hidratima. Na sličan način priređen je bezvodni 1,10-fenantrolin. 1,10-fenantrolin monohidrat rastaljen je i zagrijan na temperaturu od 150 °C. Čistoća mu je potvrđena difrakcijom rendgenskog zračenja na prahu. Bezvodni bakrov(II) sulfat je komercijalno dostupan. Za mehanokemijske sinteze korišteni su bakrov(II) hidroksid, hidrati bakrovog(II) sulfata, heterociklička baza, aminokiselina i tekućina. Utvrđeno je da u slučajevima kad se koristila metoda suhog mljevenja, a reaktant je bio bezvodni bakrov(II) sulfat, nije došlo do željene kemijske reakcije.

Izbor reaktanata posebno je došao do izražaja u mehanokemijskim reakcijama, u kojima su u pravilu dobivani čisti produkti, bez dodatnih primjesa. Općenita mehanokemijska reakcija opisana je jednadžbom 1.



**Jednadžba 1.** Primjer kemijske reakcije u čvrstom stanju za sintezu hidrata ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama. Prikazana je jednadžba reakcije dobivanja spoja **10a·6H<sub>2</sub>O**.

Važno je naglasiti da je u mehanokemijskim sintezama korištena sinteza u jednom koraku (*one-pot*) u kojima je kombinirano četiri reaktanta (ili 5 u slučajevima gdje je i tekućina reaktant), pri čemu je došlo do samoudruživanja na nekoliko razina – tri različita liganda koordinirana su na bakar(II), molekule su se međusobno povezale vodikovim i  $\pi$ -interakcijama te su u nekim slučajevima kreirane i porozne arhitekture, čineći kompleksan, ali predvidiv niz procesa, kao što je objašnjeno kroz ovo poglavlje.

U ovome radu najistraženiji su ternarni spojevi bakra(II) sa L-serinom, posebice oni s 1,10-fenantrolinom, s kojima je načinjeno sveobuhvatno ispitivanje svojstava solvata te njihova međupretvorba u čvrstom stanju. Neki od eksperimenata međupretvorbe su načinjeni i u ternarnim spojevima bakra(II) s glicinom i L-homoserinom, međutim, zbog tehničkih ograničenja, nije bilo moguće pratiti nastanak i raspad nestabilnih solvata.

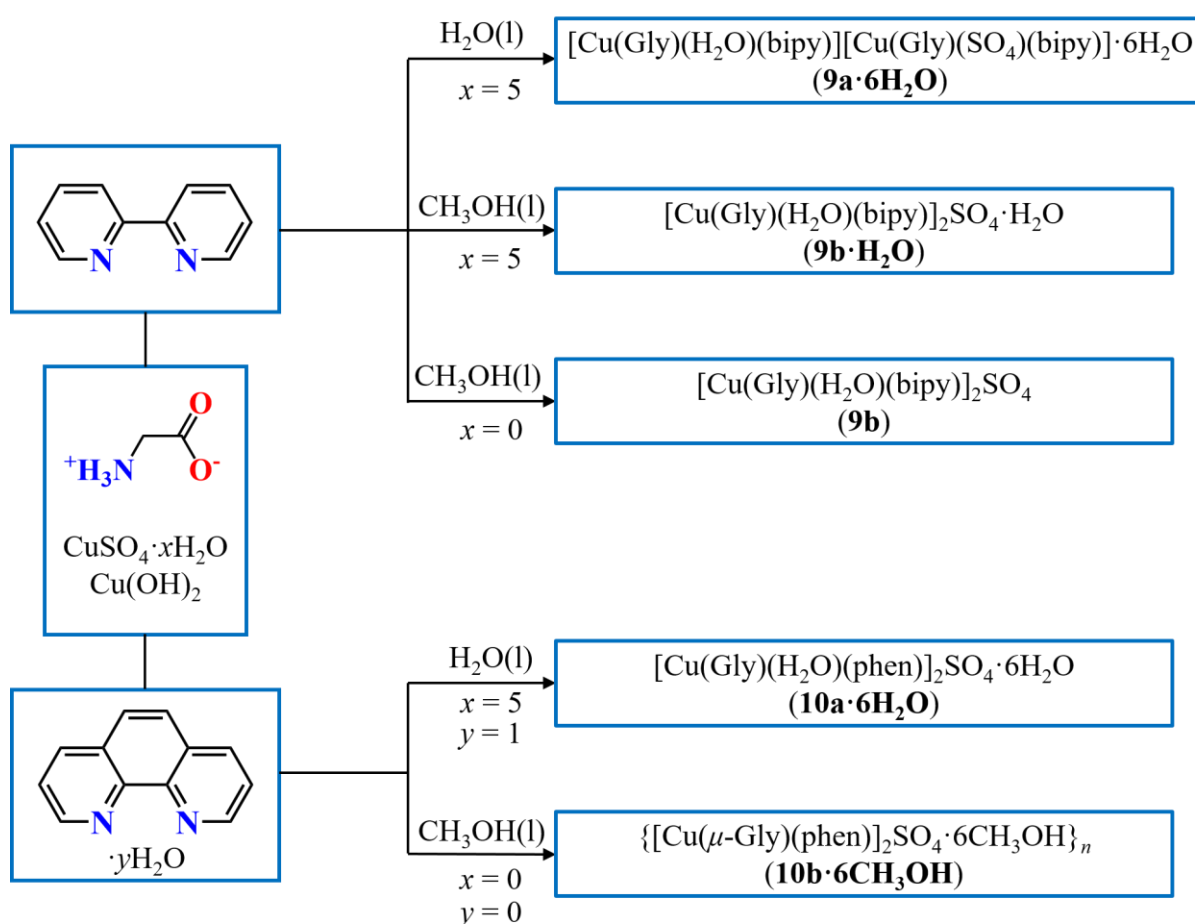
Radi usporedbe utjecaja aminokiseline (glicin, L-serin, L-homoserin) te heterocikličke baze (2,2'-bipiridin, 1,10-fenantrolin) kemijske reakcije te kristalizacija spojeva načinjeni su na ekvivalentan način. Za neke sustave korišteni su i neki drugi reaktanti i metode kako bi se pojedini sustav detaljnije istražio. U pravilu, u sintezama su korišteni bakrov(II) sulfat (0,25 mmol), bakrov(II) hidroksid (0,25 mmol), aminokiselina (0,5 mmol), heterociklička baza (0,5 mmol) i tekućina (voda, metanol i smjesa metanol/voda u različitim omjerima), bilo za otopinsku ili mehanokemijsku sintezu.

#### 4.2.1.1. Ternarni koordinacijski spojevi bakra(II) s glicinom (HGly) i heterocikličkim bazama (2,2'-bipiridin, bipy; 1,10-fenantrolin, phen)

Reakcijama u otopini, s 2,2'-bipiridinom ovisno o otapalu i hidratu bakrovog(II) sulfata dobiveni su kristali različitog sastava (slika 76). Iz vodene otopine, s bakrovim(II) sulfatom pentahidratom kristalizirao je spoj **9a·6H<sub>2</sub>O**, koji je jedini od dobivenih spojeva koji sadrži koordinirani sulfatni ion. Iz metanolne otopine, a u slučaju kad je početni reaktant bio bakrov(II) sulfat pentahidrat, kristalizirao je spoj **9b·H<sub>2</sub>O**. Kad je korišten bezvodni bakrov(II) sulfat i

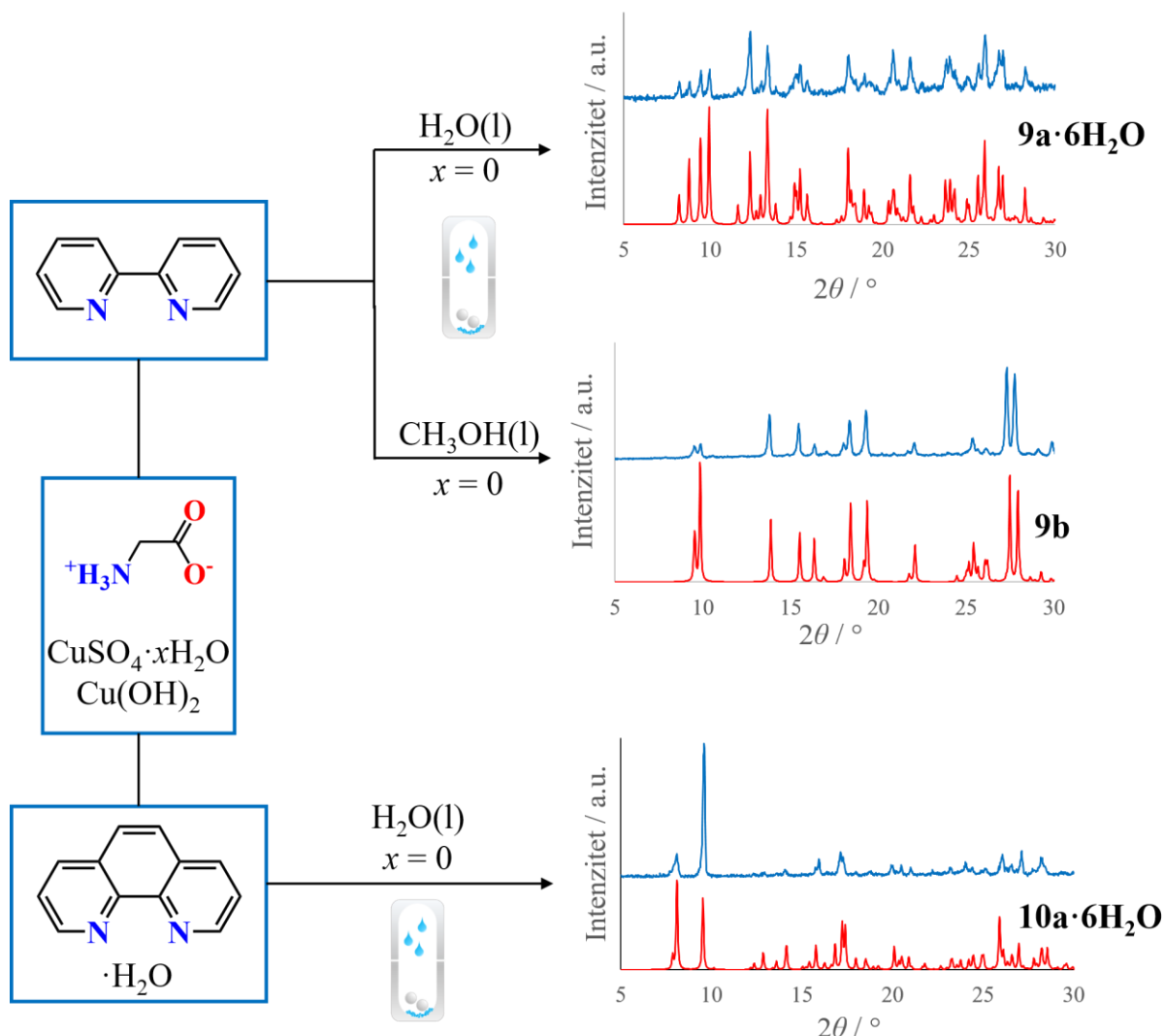
metanol ili piridin kao otapalo, dobiven je spoj **9b** koji sadrži koordiniranu molekulu vode, ali nema kristalizacijskog otapala.

Kad je umjesto 2,2'-bipiridina korišten 1,10-fenantrolin, dobivena su dva spoja ovisno o reakcijskim uvjetima (slika 76). U slučaju reakcije u vodenom mediju, s hidratiziranim reaktantima ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) dobiven je spoj **10a**·**6H<sub>2</sub>O** u kojem je apikalno vezana molekula vode te sadrži 6 kristalizacijskih molekula vode u formulskoj jedinki. U gotovo bezvodnim uvjetima (bezvodni bakrov(II) sulfat, bezvodni fenantrolin i metanol kao otapalo) dobiven je 1D koordinacijski polimer, **10b**·**6CH<sub>3</sub>OH**, u kojem apikalnu poziciju zauzima karboksilatna skupina susjednog kompleksnog kationa. Ovaj solvat sadrži 6 molekula kristalizacijskog metanola po formulskoj jedinki te su kristali ovog spoja izrazito nestabilni. Naime, izvan otopine raspadaju se za manje od 1 s.



**Slika 76.** Shematski prikaz otopinske sinteze ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s glicinom i heterocikličkom bazom (bipy ili phen).

Mehanokemijske sinteze načinjene su sa standardnim reaktantima i količinama (slika 77). Korištena je LAG metoda s bezvodnim bakrovim(II) sulfatom te su u ovisnosti o otapalu dobiveni različiti produkti. U reakciji s 2,2'-bipiridinom, uz vodu dobiven je spoj **9a·6H<sub>2</sub>O**, a uz metanol spoj **9b** što je potvrđeno difrakcijom rendgenskog zračenja na prahu. U reakciji s CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O i bez dodatka otapala dobiven je spoj ili smjesa spojeva za koje nije određena kristalna struktura. U reakcijama s fenantrolinom, uz dodatak vode dobiven je čisti spoj **10a·6H<sub>2</sub>O**, što je vidljivo iz preklapanja eksperimentalnog i izračunatog difraktograma praha (slika 77). Shema mehanokemijskih sinteza i dobivenih produkata prikazana je na slici 77.



**Slika 77.** Shematski prikaz mehanokemijske sinteze ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s glicinom i heterocikličkom bazom (bipy ili phen). Crvenom bojom označeni difraktogrami praha izračunati iz kristalnih struktura **9a·6H<sub>2</sub>O**, **9b** i **10a·6H<sub>2</sub>O**. Plavom bojom označeni su difraktogrami praha uzoraka dobivenih sintezom.

4.2.1.2. Ternarni koordinacijski spojevi bakra(II) s L-serinom (L-HSer) i heterocikličkim bazama (2,2'-bipiridin, bipy; 1,10-fenantrolin, phen)

Od ternarnih koordinacijskih spojeva, u ovoj su disertaciji najistraženiji spojevi s L-serinom. Naime, istraživanja su vremenski provođena dulje nego s ostalim aminokiselinama (neki eksperimenti traju mjesecima i godinama), stoga su na ovoj aminokiselini optimizirani uvjeti sinteze i kristalizacije cijele grupe spojeva. Osim toga za neke dijelove istraživanja bili su dostupni uređaji koji su neophodni za određene eksperimente (primjerice za ispitivanje utjecaja atmosfere na strukturne transformacije).

U reakcijama su korišteni standardni reaktanti kao i u ostalim sintezama. Iz reakcijske smjese u kojoj je korišten bakrov(II) sulfat pentahidrat, te voda kao otapalo, dobiven je spoj **11a·6H<sub>2</sub>O**, koji sadrži 6 kristalizacijskih voda po formulskoj jedinki (slika 78). Ako se umjesto vode koristi metanol kao otapalo, dobiva se **α-11a**, koji ne sadrži kristalizacijske molekule otapala. Ako se k tome bakrov(II) sulfat pentahidrat zamijeni bezvodnim bakrovim(II) sulfatom, dobiva se smjesa spojeva **β-11a** i **11b·3CH<sub>3</sub>OH**, ili čisti **11b·3CH<sub>3</sub>OH** ovisno o količini prisutne vode u otopini i okolini (zrak). Kristali spoja **11b·3CH<sub>3</sub>OH** izrazito su nestabilni izvan otopine te se raspadaju u manje od 1 s. Također, ovdje valja napomenuti kako su svi spojevi kristalizirani „brzim“ načinima kristalizacije (uparavanje otapala, brzo hlađenje) jer stajanjem u otopini nastaju nusprodukti koji su opisani u poglavlju 4.2.4.

Reakcije s 1,10-fenantrolinom proširene su i na druge polazne bakrove(II) spojeve radi optimizacije reakcija i kristalizacija. U svim sintezama korišteni su solvati bakrovog(II) sulfata, L-serin, 1,10-fenantrolin i baza (Cu(OH)<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>). Ovisno isključivo o otapalu, uz bakrov(II) sulfat pentahidrat kao reaktant, dobivena su četiri različita spoja bakra(II) s L-serinom i 1,10-fenantrolinom (slika 78). Iz vodene otopine, uz amonijak koji je služio kao baza, dobiveni su **12a·10H<sub>2</sub>O**, **12a·6H<sub>2</sub>O**, **12a·4H<sub>2</sub>O**. Brzina kristalizacije, tj. brzina uparavanja otopine imala je velik utjecaj na kristalizaciju solvata kompleksa. Naime, ukoliko se otopina dobivena iz sinteze ostavi da sporo isparava (otprilike 1–2 tjedna), kristalizira **12a·10H<sub>2</sub>O**, a zatim daljnjim isparavanjem, iz iste otopine, **12a·4H<sub>2</sub>O** ili **12a·6H<sub>2</sub>O** ili njihova smjesa. Ukoliko se otopina dobivena u sintezi upari te odmah ohladi do sobne temperature, kristalizira **12a·4H<sub>2</sub>O** ili **12a·6H<sub>2</sub>O** ili njihova smjesa. Ako se kao otapalo koristi smjesa metanola i vode (3:7 v/v), a kao baza natrijev hidrogenkarbonat, dobiva se smjesa **12a·4H<sub>2</sub>O** i **12a·6H<sub>2</sub>O**, a ponekad čisti

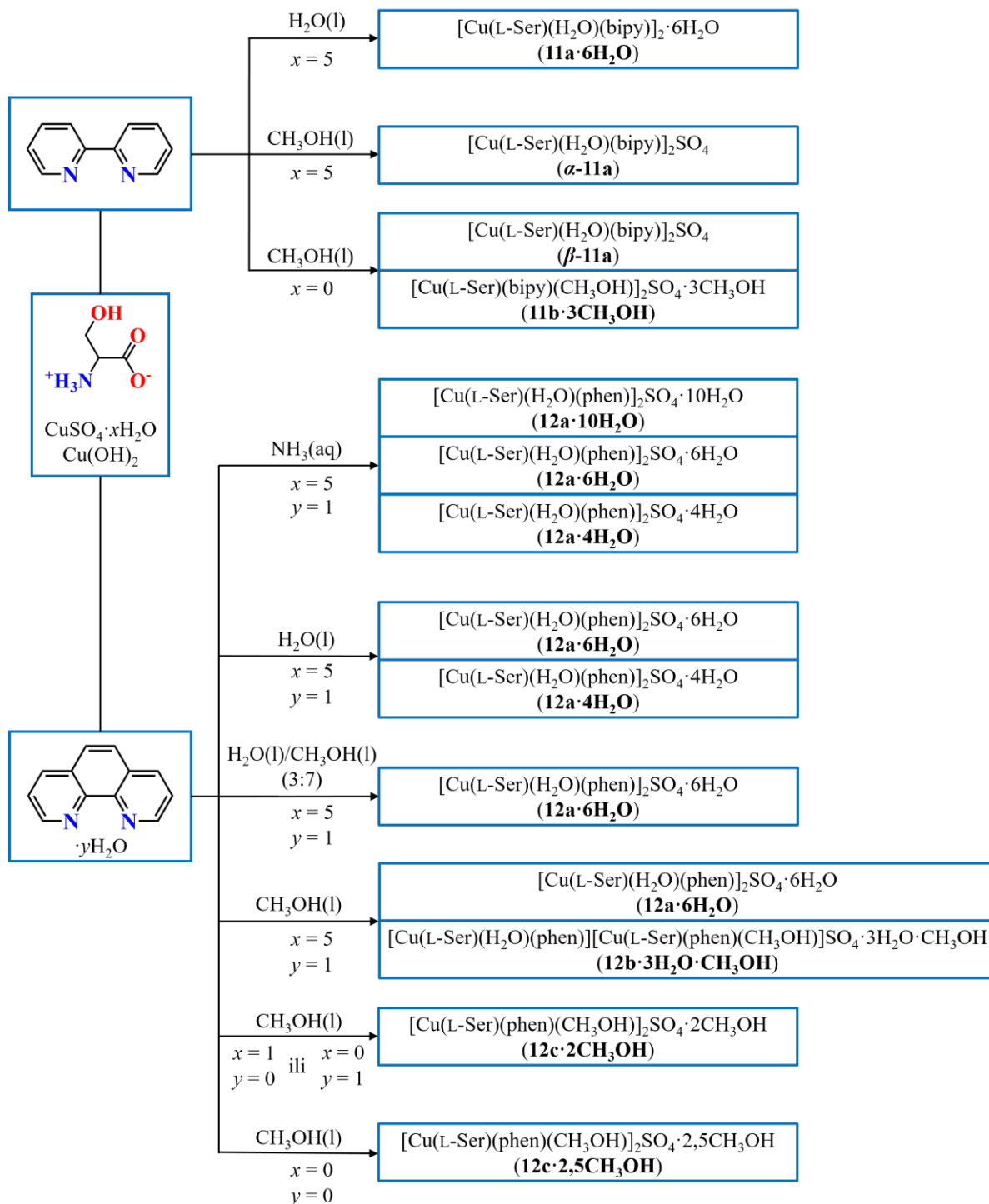
**12a·6H<sub>2</sub>O**, ovisno o vanjskim uvjetima.<sup>xix</sup> Ako se kao otapalo koristi smjesa metanola i vode s većim udjelom metanola (7:3 v/v), i uz natrijev hidrogenkarbonat ili bakrov(II) hidroksid kao bazu, dobiva se čisti **12a·6H<sub>2</sub>O**. Koristeći iste reaktante i čisti metanol kao otapalo, dobiva se smjesa **12a·6H<sub>2</sub>O** i **12b·3H<sub>2</sub>O·CH<sub>3</sub>OH**. Prekristalizacijom **12a·4H<sub>2</sub>O** ili **12a·6H<sub>2</sub>O** iz metanola, ili smjese metanola i vode (9:1 ili 19:1), kristalizira čisti **12b·3H<sub>2</sub>O·CH<sub>3</sub>OH**. Budući da u navedenim kristalizacijama često nastaju smjese spojeva, dobro je znati po kojim fizikalnim karakteristikama ih je moguće razlikovati. Kristali **12a·10H<sub>2</sub>O** su veće (i do nekoliko centimetara) tamnoplave prizme koje se raspadaju kroz nekoliko sekundi nakon što se izvade iz otopine. Kristali **12b·3H<sub>2</sub>O·CH<sub>3</sub>OH** svijetlije su plave nijanse te rastu u obliku tankih iglica, a također se raspadaju izvan otopine. Kristale **12a·4H<sub>2</sub>O** i **12a·6H<sub>2</sub>O** nije moguće razlikovati prema fizikalnim karakteristikama kao što su boja i habitus. Naime, habitusi oba spoja su tanke iglice plave boje gotovo iste nijanse te su stabilni na zraku, barem nekoliko dana, tjedana ili mjeseci pri određenim vlažnostima zraka.

Ako se u reakciji koriste drugi hidrati bakrovog(II) sulfata, bakrov(II) hidroksid kao baza i bezvodni fenantrolin, uz metanol kao otapalo, dobivaju se metanolni solvati. Ako se koristi bakrov(II) sulfat monohidrat, iz otopine kristalizira **12c·2CH<sub>3</sub>OH**. Isti produkt se dobiva ako se kao reaktanti koriste bezvodni bakrov(II) sulfat i 1,10-fenantrolin monohidrat. U gotovo bezvodnoj reakcijskoj smjesi, koristeći bezvodni bakrov(II) sulfat i bezvodni fenantrolin, i reakcijom u autoklavu, kristalizira **12c·2,5CH<sub>3</sub>OH**. Ova dva spoja moguće je razlikovati po habitusu i boji. Naime, kristali **12c·2CH<sub>3</sub>OH** su prizmatskog oblika tamnoplave boje, dok su kristali **12c·2,5CH<sub>3</sub>OH** svijetloplave iglice.

---

<sup>xix</sup> Nije jednoznačno utvrđeno koji sve uvjeti utječu na ovu kristalizaciju, ali je primijećeno da pri većim relativnim vlažnostima zraka uglavnom kristalizira čisti **12a·6H<sub>2</sub>O**.

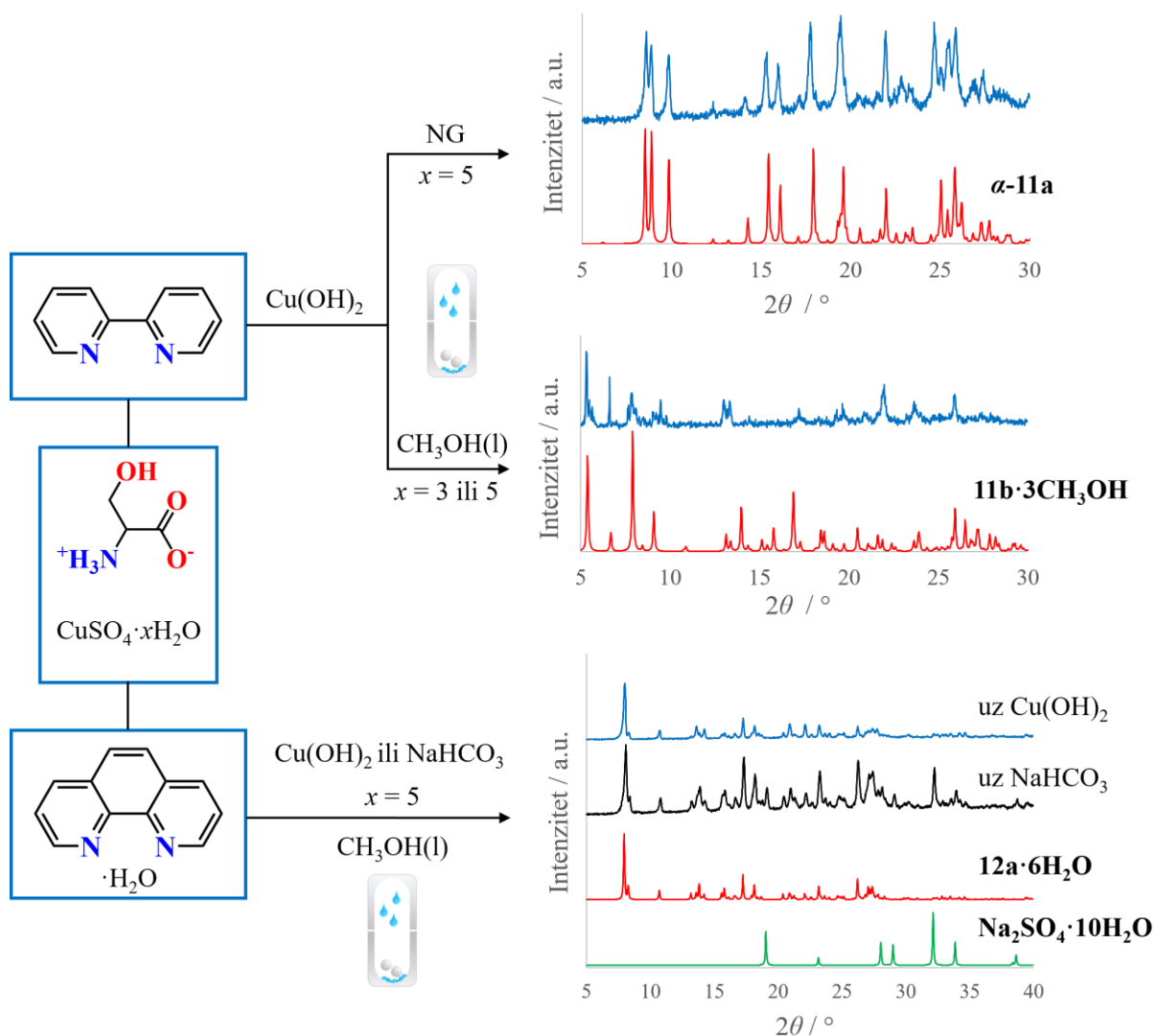




**Slika 78.** Shematski prikaz otopinske sinteze ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s L-serinom i heterocikličkom bazom (bipy ili phen).

Mehanokemijskom sintezom u kojoj je korišten bakrov(II) sulfat pentahidrat bez dodatka otapala, dobiven je čisti spoj  **$\alpha$ -11a** (Slika 79). Korištenjem bakrovog(II) sulfata trihidrata ili pentahidrata uz dodatak metanola, dobiven je  **$11b \cdot 3CH_3OH$** , koji se vrlo brzo raspada (slika 79). Raspad je opisan u poglavlju 4.2.3. Dodatkom vode (40  $\mu$ L, odnosno nešto manje od 0,5 mmol) umjesto metanola, dobivena je suspenzija. U oba slučaja količina vode koja se nalazi u reakcijskoj smjesi nakon reakcije je tek malo veća od one koja se nalazi u kristalnoj strukturi spoja  **$\alpha$ -11a**. Dodatkom 40  $\mu$ L vode dodaje se nešto manje od 1 molekule vode po formulskoj jedinki spoja  **$\alpha$ -11a**, odnosno 2,5 molekule vode po formulskoj jedinki spoja korištenjem bakrovog(II) sulfata pentahidrata kao reaktanta. Iz ovog rezultata se može zaključiti kako spojevi s kristalizacijskim molekulama vode u sustavu bakar(II)-L-serin-bipiridin nisu dovoljno stabilni tijekom procesa mljevenja da bi zadržali kristalizacijsku vodu u strukturi, odnosno spoj bez kristalizacijske vode  **$\alpha$ -11a** je pri takvim uvjetima stabilniji. Ovaj rezultat je dodatno potvrđen pokusima izmjene otapala opisanim u poglavlju 4.2.3.

Mehanokemijskom sintezom s 1,10-fenantrolinom iz „potpuno hidratiziranih“ reaktanata (bakrov(II) sulfat pentahidrat, 1,10-fenantrolin monohidrat te bakrov(II) hidroksid i L-serin) dobiven je čisti  **$12a \cdot 6H_2O$** . U drugom postupku, umjesto bakrovog(II) hidroksida korišten je natrijev hidrogenkarbonat kao baza pa je dobiven nusprodukt natrijev sulfat dekahidrat (slika 79).

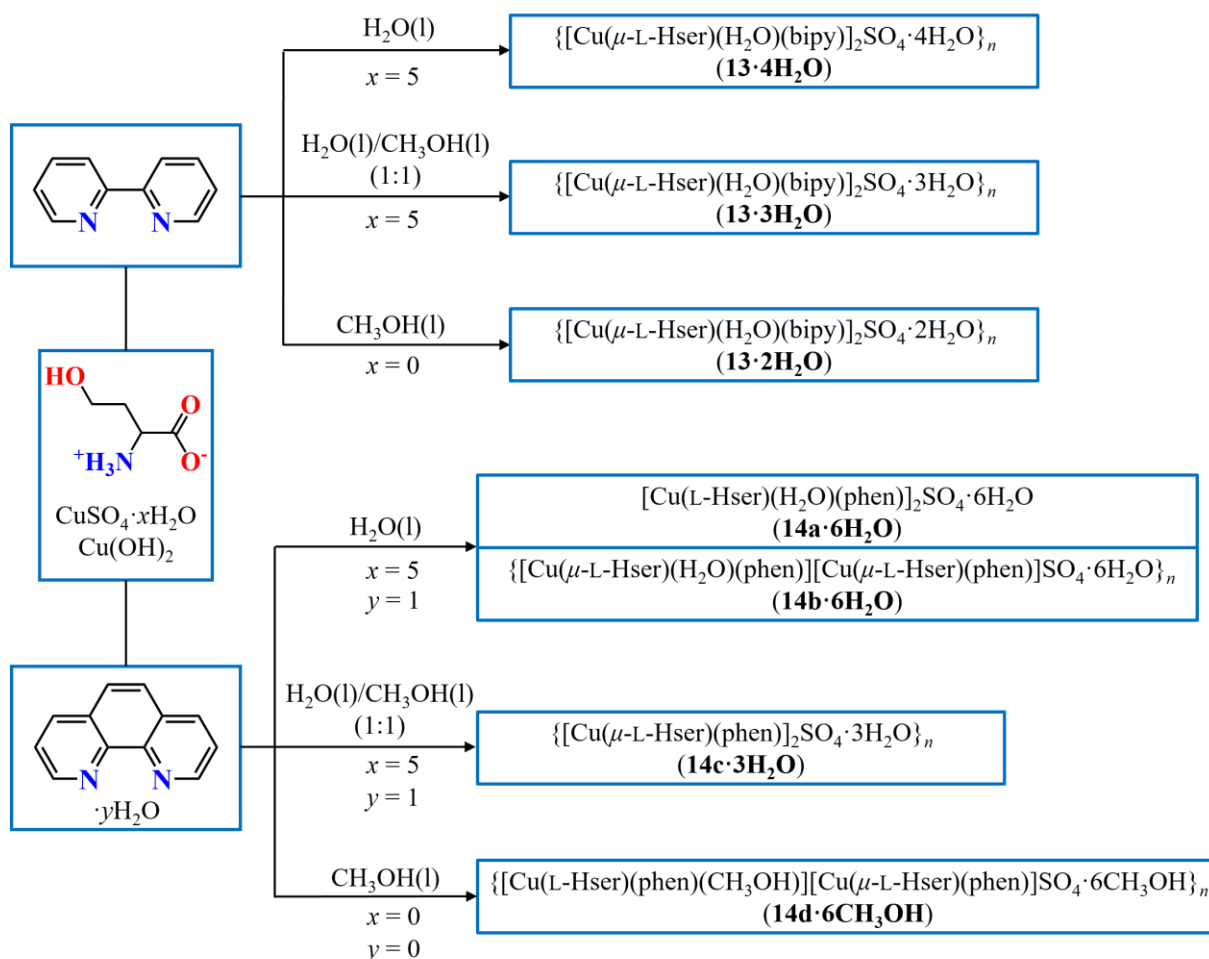


**Slika 79.** Shematski prikaz mehanokemijske sinteze ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s L-serinom i heterocikličkom bazom (bipy ili phen). Crvenom bojom označeni difraktogrami praha izračunati iz kristalnih struktura **11b·3CH<sub>3</sub>OH**, **α-11a** i **12a·6H<sub>2</sub>O**, a zelenom bojom difraktogram praha izračunat iz kristalne strukture Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O. Plavom i crnom bojom bojom označeni su difraktogrami praha uzoraka dobivenih iz sinteze.

#### 4.2.1.3. Ternarni koordinacijski spojevi bakra(II) s L-homoserinom (L-HHser) i heterocikličkim bazama (2,2'-bipiridin, bipy; 1,10-fenantrolin, phen)

Iako je homoserin komercijalno dostupan, u CSD bazi postoji samo jedna kristalna struktura koordinacijskog spoja s homoserinom – [RuCl(L-Hser)(*p*-cym)] (*p*-cym = *p*-cimen). To je još jedan pokazatelj koliko su zanemarena sustavna istraživanja u ovome području jer usporedba struktura L-homoserina i L-serina se čini kao logičan korak u razumijevanju kemijskih svojstava njihovih koordinacijskih spojeva.

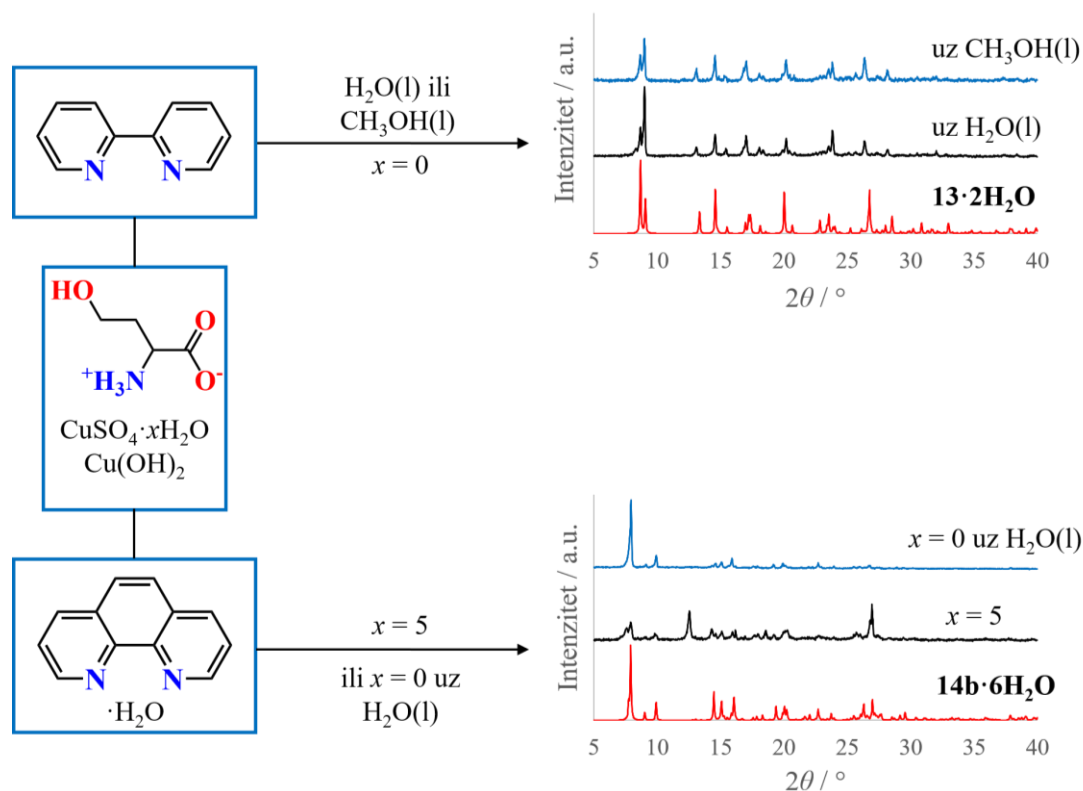
U reakcijama u otopini, u vodenom mediju, redovito su dobivane kristalne strukture s najvećim brojem kristalizacijskih molekula vode među okarakteriziranim spojevima. Kad je kao heterociklička baza korišten 2,2'-bipiridin, nije okarakteriziran niti jedan solvat s metanolom, a razlozi su vjerojatno slični kao kod spojeva s glicinom. Moguće je da je za kristalizaciju takvog spoja potrebna manja koncentracija vode u reakcijskoj smjesi od one koja je postignuta ili takav solvat kristalizira iz metanolne otopine, ali je slične boje i habitusa kao i spoj  $13 \cdot 2H_2O$ , koji kristalizira u uvjetima s malom koncentracijom vode. Također je moguće i da količina vode u zraku utječe na kristalizaciju spojeva. Iz vodene otopine kristalizira  $13 \cdot 4H_2O$ , dok se iz smjese vode i metanola (1:1 v/v) dobiva  $13 \cdot 3H_2O$  (slika 80).



**Slika 80.** Shematski prikaz otopinske sinteze ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s L-homoserinom i heterocikličkom bazom (bipy ili phen).

U reakcijama s 1,10-fenantrolinom, iz vodene otopine, iz istih količina reaktanata, dobivena su dva kristalna produkta u odvojenim eksperimentima. U jednom je kristalizirao **14a·6H<sub>2</sub>O**, a u drugom **14b·6H<sub>2</sub>O**. Iz smjese metanol/voda (1:1 v/v) dobiven je spoj **14c·3H<sub>2</sub>O**. Pri niskoj koncentraciji vode, uz bezvodni bakrov(II) sulfat, bezvodni fenantrolin i u metanolnoj otopini dobiven je metanolni solvat, **14d·6CH<sub>3</sub>OH** (slika 80).

U mehanokemijskoj sintezi s 2,2'-bipiridinom korišten je bezvodni bakrov(II) sulfat te je dodan metanol u jednom te voda u drugom postupku. U oba slučaja dobiven je **13·2H<sub>2</sub>O** (Slika 81), ali u postupku u kojem je dodan metanol, dobiven je još jedan neidentificirani nusprodukt. Mehanokemijskom sintezom s 1,10-fenantrolinom načinjene su sinteze s bezvodnim bakrovim(II) sulfatom i bakrovim(II) sulfatom pentahidratom te uz dodatak vode, metanola i bez dodatka otapala.



**Slika 81.** Shematski prikaz mehanokemijske sinteze ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s L-homoserinom i heterocikličkom bazom (bipy ili phen). Crvenom bojom označeni su difraktogrami praša izračunati iz kristalne strukture spojeva **13·2H<sub>2</sub>O** i **14b·6H<sub>2</sub>O**, dok su plavom i crnom bojom označeni difraktogrami praša uzoraka dobivenih iz sinteze.

U kombinacijama u kojima je bila prisutna dodatna voda (izuzev one koja nastaje kemijskom reakcijom aminokiseline i hidroksida), dodatkom tekućine ili iz bakrovog(II) sulfata pentahidrata, dobiven je spoj **14b·6H<sub>2</sub>O**. To je zanimljiv nalaz s obzirom na to da je taj spoj

nestabilan izvan vodene otopine, ali je njegov raspad relativno spor (počinje kroz nekoliko desetaka minuta ili nekoliko sati). Ipak, u uvjetima mljevenja spoj je stabilan jer je vjerojatno tijekom cijelog procesa u atmosferi posudice prisutna dovoljna količina vodene pare koja stabilizira kristalnu strukturu spoja, unatoč dovođenju mehaničke energije. U reakcijama u kojima je korišten bezvodni bakrov(II) sulfat te nije dodano otapalo ili je dodan metanol, nije došlo do kemijske reakcije.

4.2.1.4. *Parametar  $\eta$  u mehanokemijskim sintezama ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama*

Tijekom mehanokemijske sinteze ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama primijećeno je kako identična količina dodane tekućine s obzirom na masu reaktanata u eksperimentima mljevenja potpomognutih tekućinom u određenim slučajevima daje relativno suh produkt, dok u drugim slučajevima daje suspenziju. Jean-Loius Do i Tomislav Friščić svojim radom<sup>204</sup> skrenuli su pozornost na važnost definiranja eksperimentalnih parametara kod izvođenja mehanokemijskog eksperimenta. Jedan od važnijih parametara jest  $\eta$  koji je definiran kao omjer dodanog volumena tekućine (u  $\mu\text{L}$ ) i mase reaktanata (u mg), prema jednadžbi 2.

$$\eta = \frac{V(\text{tekućine})}{m(\text{reaktanata})}$$

**Jednadžba 2.**  $\eta$  parametar u mehanokemijskom eksperimentu.

U radu je opisano da ukoliko je  $\eta$  parametar jednak 0, tada se reakcija smatra mehanokemijskom bez dodatka tekućine; ako vrijedi  $0 \mu\text{L mg}^{-1} < \eta < 1 \mu\text{L mg}^{-1}$  reakcija se može smatrati mehanokemijskom potpomognutom tekućinom; ako je  $1 \mu\text{L mg}^{-1} < \eta < 10 \mu\text{L mg}^{-1}$ , tada se radi o suspenziji; a ako je  $\eta > 10 \mu\text{L mg}^{-1}$  reakcija se može okarakterizirati kao reakcija u otopini (ako su reaktanti topljivi). U sklopu ove doktorske disertacije pokazano je da za ternarne koordinacijske spojeve s aminokiselinama i heterocikličkim bazama vrijede druga pravila. Naime, zbog poroznosti strukture, ovi spojevi apsorbiraju, odnosno otpuštaju otapalo, ovisno o tome koji solvat je najstabilniji pri uvjetima mehanokemijske sinteze. Kao što je opisano, pri sintezi spoja  **$\alpha$ -11a**, uz  $\eta(\text{H}_2\text{O}) = 0,2 \mu\text{L mg}^{-1}$ , dobivena suspenzija zbog male količine apsorbirane vode (nema kristalizacijske vode u strukturi, već samo koordinirane). S druge strane u sintezi spoja **12a·6H<sub>2</sub>O**, uz isti  $\eta$  dobiven je suh produkt te se ta reakcija može okarakterizirati kao mehanokemijska reakcija potpomognuta tekućinom. Teško je predvidjeti

koji će spoj nastati mehanokemijskom sintezom, stoga je u slučaju sličnih spojeva potrebno provesti niz mehanokemijskih eksperimenata s različitom količinom tekućine, kako bi se pronašli optimalni uvjeti sinteze.

#### 4.2.2. *Komparativna strukturna karakterizacija ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama*

Za razliku od koordinacijskih spojeva s  $\alpha$ -aminokiselinama i amidima  $\alpha$ -aminokiselina, ternarni koordinacijski spojevi bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama pokazuju velike sličnosti u načinu pakiranja. Zbog bitnih suptilnih razlika koje omogućuju strukturnu raznolikost, logično je napraviti komparativnu karakterizaciju. Strukturne značajke ovih ternarnih spojeva podijeljene su u dvije točke:

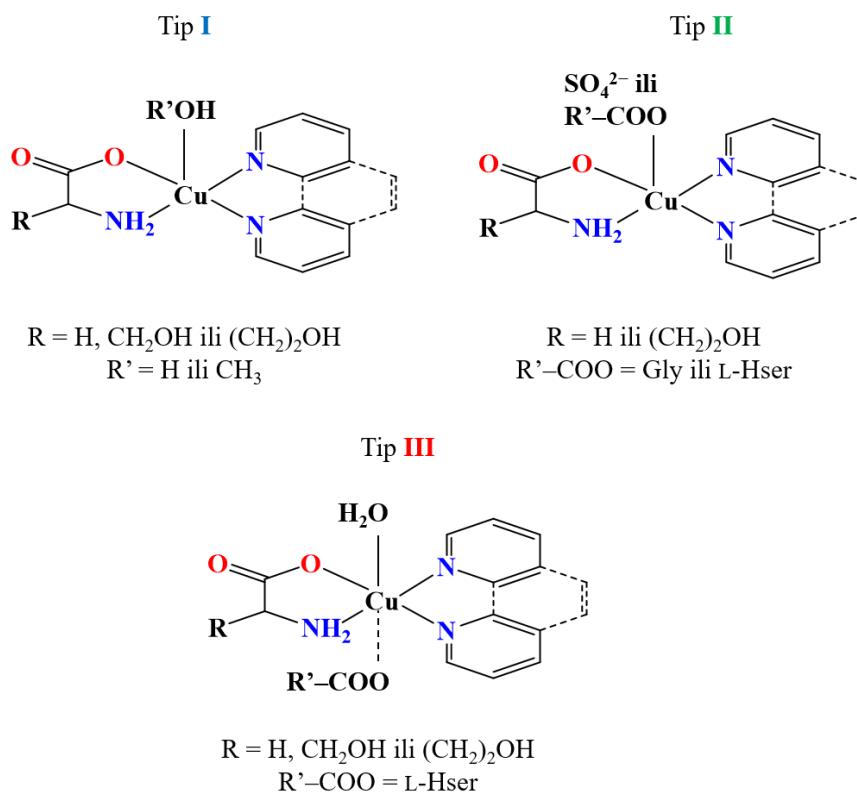
1. Geometrija i struktura kompleksne vrste
2. Supramolekulske arhitekture i poroznost

##### 4.2.2.1. *Geometrija i struktura kompleksne vrste*

Svi dobiveni ternarni koordinacijski spojevi bakra(II) sastoje se od heterocikličke baze (bipy ili phen) i aminokarboksilata (Gly, L-Ser, L-Hser) povezanih didentatno u ekvatorijalnoj ravnini. U apikalnom/aksijalnom položaju vezana je molekula otapala (voda/metanol) i/ili karboksilatna skupina susjednog kompleksnog kationa. Iznimka je jedna od dvije simetrijski neovisne kompleksne vrste u **9a**·**6H<sub>2</sub>O**, koji sadrži kompleksni anion sa sulfatnim ionom koordiniranim na apikalnom položaju, [Cu(Gly)(SO<sub>4</sub>)(bipy)]<sup>-</sup>. Dakle, sve kompleksne vrste imaju geometriju iskrivljene kvadratne piramide ili oktaedra. Duljine Cu–O<sub>karboksilat</sub> veza u ekvatorijalnoj ravnini u pravilu su kraće od Cu–N veza i u skladu su s vrijednostima iz literature. Budući da se radi o kompleksima bakra(II) kvadratno-piramidalne ili oktaedarske geometrije, u svim je kompleksima više ili manje izražen Jahn-Tellerov efekt.

Prema geometriji kompleksa i vrsti koordinirane molekule u apikalnom/aksijalnom položaju 57 simetrijski neovisnih kompleksa (u 22 spoja) može se razlučiti na tri tipa kompleksa s obzirom na jačinu Jahn-Tellerovog efekta (slike 82 i 83). Udaljenosti Cu–O(voda ili metanol) kod kvadratno-piramidalnih kompleksnih vrsta uglavnom se kreću u rasponu 2,195 – 2,281 Å (31 kompleksni kation), uz jednu veću udaljenost, u jednom od simetrijski neovisnih kompleksnih kationa u **12c**·**2,5CH<sub>3</sub>OH**, od 2,301 Å. U ovu skupinu se mogu svrstati i po jedan kompleksni kation u spojevima **11b**·**3CH<sub>3</sub>OH** i **12a**·**4H<sub>2</sub>O** u kojima je primjetan slabi *trans*-utjecaj sulfatnih iona u okruženju pa Cu–O(voda ili metanol) udaljenost iznosi 2,348 Å,

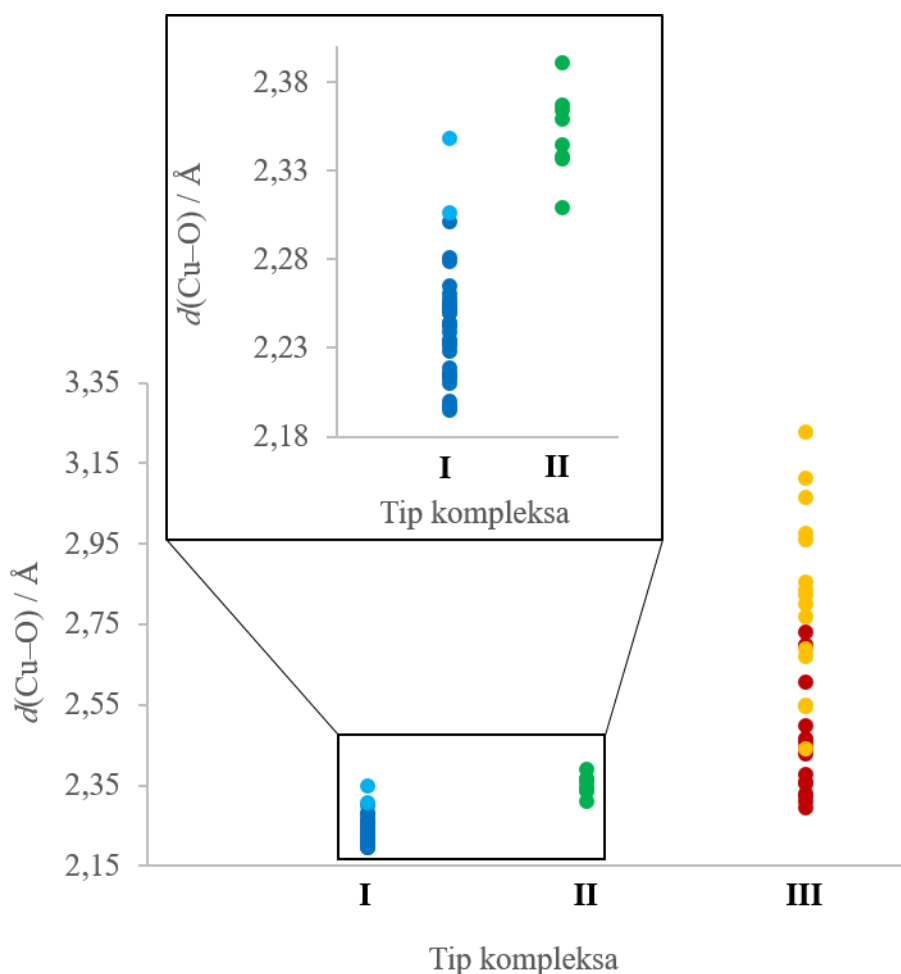
odnosno 2,306 Å.<sup>xx</sup> Kvadratno-piramidalne kompleksne vrste u kojima se u apikalnom položaju nalazi karboksilatna skupina ili sulfatni ion (u spoju **9a**·6H<sub>2</sub>O) sačinjavaju drugu skupinu, u kojoj su Cu–O(karboksilat ili sulfat) udaljenosti malo veće te se kreću u rasponu 2,309 – 2,391 Å (8 kompleksa). Treću skupinu čine oktaedarski kompleksi u kojima je u jednom aksijalnom položaju koordinirana molekula otapala (voda ili metanol), a u drugom karboksilatna skupina susjednog kompleksa. Udaljenosti Cu–O(voda ili metanol) uglavnom se nalaze u rasponu 2,293 – 2,467 Å, uz dvije malo veće udaljenosti 2,698 Å i 2,732 Å, dok su Cu–O(karboksilat) uglavnom u rasponu 2,670 – 3,228 Å (ukupno 15 kompleksa). Odnos udaljenosti Cu–O(voda ili metanol) i Cu–O(karboksilat) prikazan je na slici D27 te se može primjetiti negativna korelacija ove dvije udaljenosti (uz veliku raspršenost podataka). Na slici D28 uspoređeni su rezultati iz ovog rada s podacima iz literature.



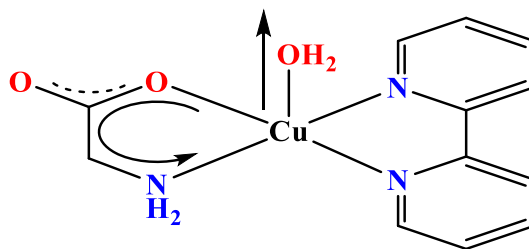
**Slika 82.** Tri tipa ternarnih kompleksa bakra(II) s aminokarboksilatnom (Gly, L-Ser ili L-Hser) i heterocikličkom bazom (bipy ili phen) s obzirom na koordinaciju u apikalnom/aksijalnom položaju.

<sup>xx</sup> Udaljenost sulfatnih iona od bakra je prilično velika (3,358 Å u **11b**·3CH<sub>3</sub>OH, odnosno 3,544 Å u **12a**·4H<sub>2</sub>O), ali je utjecaj sulfatnih iona vidljiv u produljenju Cu–O(voda ili metanol) veze u odnosu na slične komplekse. To su jedina dva kompleksa tipa I sa sulfatnim ionom u bliskom okruženju.





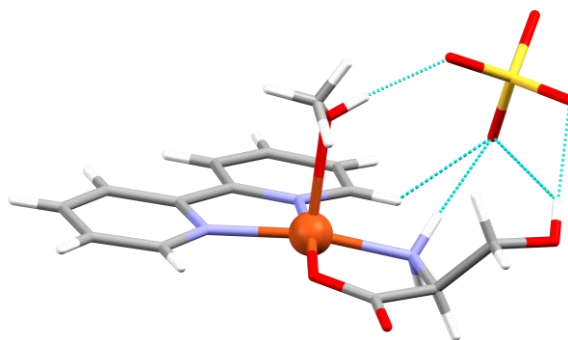
**Slika 83.** Cu–O(apikalno/aksijalno) udaljenosti u ternarnim koordinacijskim spojevima bakra(II) s aminokarboksilatima (Gly, L-Ser ili L-Hser) i heterocikličkom bazom (bipy ili phen). Spojevi su s obzirom na koordinaciju podijeljeni na tri tipa kao što je navedeno u tekstu. Tamnoplavim i tirkiznim točkama označeni su kvadratno-planarni kompleksi kojima je u apikalnom položaju vezana molekula otapala – tip **I**. Tirkizne točke su izdvojene jer su to kompleksi u kojima je zbog blizine sulfata u *trans*- položaju produljena Cu–O veza. Zelenim točkama prikazani su kvadratno-piramidalni kompleksi kojima je u apikalnom položaju vezana karboksilatna skupina susjednog kompleksa ili sulfatni ion – tip **II**. Crvenim točkama prikazane su udaljenosti Cu–O(voda ili metanol), a narančastim točkama udaljenosti Cu–O(karboksilat) u oktaedarskim kompleksima – tip **III**.



**Slika 84.** Definicija pravila desne ruke za određivanje stereoizomera u ternarnim koordinacijskim spojevima bakra(II) s aminokarboksilatnom (Gly, L-Ser ili L-Hser) i heterocikličkom bazom (bipy ili phen) (kao primjer je skiciran akva(2,2'-bipiridin)(glicinato)bakrov(II) kation). Pravilom desne ruke, kako je prikazano strelicama, položaj vode je definiran kao „gore“ te je jedan od dva moguća stereoizomera („gore“ i „dolje“). Budući da heterociklička baza ima ravninu simetrije okomitu na ekvatorijalnu ravninu kompleksa, a aminokiselina nema, aminokiselina je odabrana za definiranje rotacije. Rotacija ide od težeg (kisik) ka lakšem atomu (dušik), a palac desne ruke pokazuje orijentaciju „gore“.

Zbog asimetričnog okruženja u ekvatorijalnoj ravnini, moguće je razlikovati dva stereoizomera s obzirom na položaj apikalno koordinirane molekule u odnosu na ekvatorijalnu ravninu. Radi jednostavnosti rasprave, položaji apikalno koordinirane molekule nazvani su „gore“ i „dolje“, a pobliže su definirani na slici 84.

Ternarni kompleksi bakra(II) s Gly i heterocikličkom bazom (bipy ili phen) kristaliziraju u centrosimetričnim prostornim grupama, jer osim što glicin nema kiralni centar, u svim je kristalnim strukturama prisutna racemična smjesa stereoizomera „gore“ i „dolje“. S druge strane, L-serinatni i L-homoserinatni kompleksi kristaliziraju u necentrosimetričnim prostornim grupama te ne mogu sadržavati racemičnu smjesu, ali su u određenim kristalnim strukturama spojeva ipak prisutni stereoizomeri „gore“ i „dolje“ koji međusobno nisu ni u kakvom simetrijskom odnosu. Na slikama D29–D34 preklapljene su kompleksne vrste u strukturama s istim koordinacijskim okruženjem. Kompleksne vrste su preklapljene preko bakrovih(II) iona, kisikovih atoma karboksilatne skupine, dušikovog atoma amino-skupine te dušikovih atoma heterocikličke baze. Zanimljivo, u kompleksima u kojima je koordinirana molekula metanola, hidroksilna skupina je orijentirana prema amino-skupini koordinirane aminokiseline (slika 85) pri čemu ostvaruje vodikovu vezu sa sulfatnim ionom, osim u jednom (od četiri) simetrijski neovisnom kationu u **11b·3CH<sub>3</sub>OH**, gdje je vodikova veza ostvarena s karboksilatnom skupinom susjednog kompleksnog kationa.

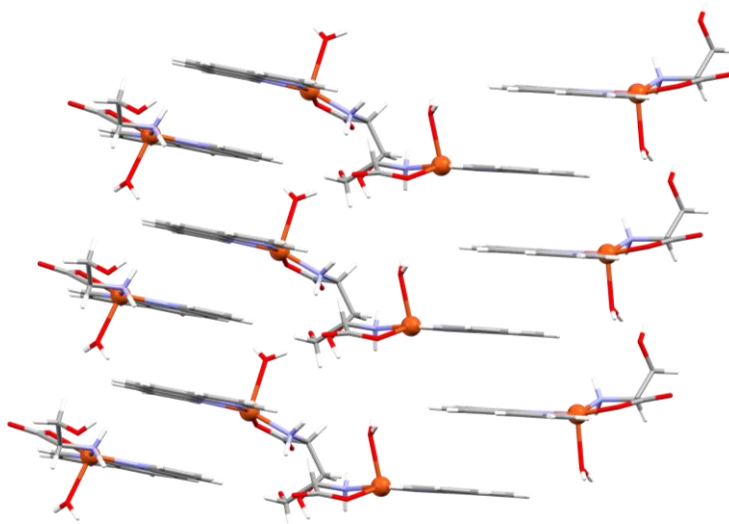


**Slika 85.** Vodikove veze sa sulfatnim ionom jednog dva simetrijski neovisna kationa u  $11b \cdot 3CH_3OH$ .

#### 4.2.2.2. *Supramolekulske arhitekture i poroznost*

Svi spojevi sadrže određene donore (amino-skupina aminokarboksilata, hidroksilna skupina, kisikov atom otapala) i akceptore vodikovih veza (karboksilatna skupina, molekule otapala, sulfatni ioni) te aromatske heterocikličke baze koje se mogu slagati  $\pi$ -interakcijama.

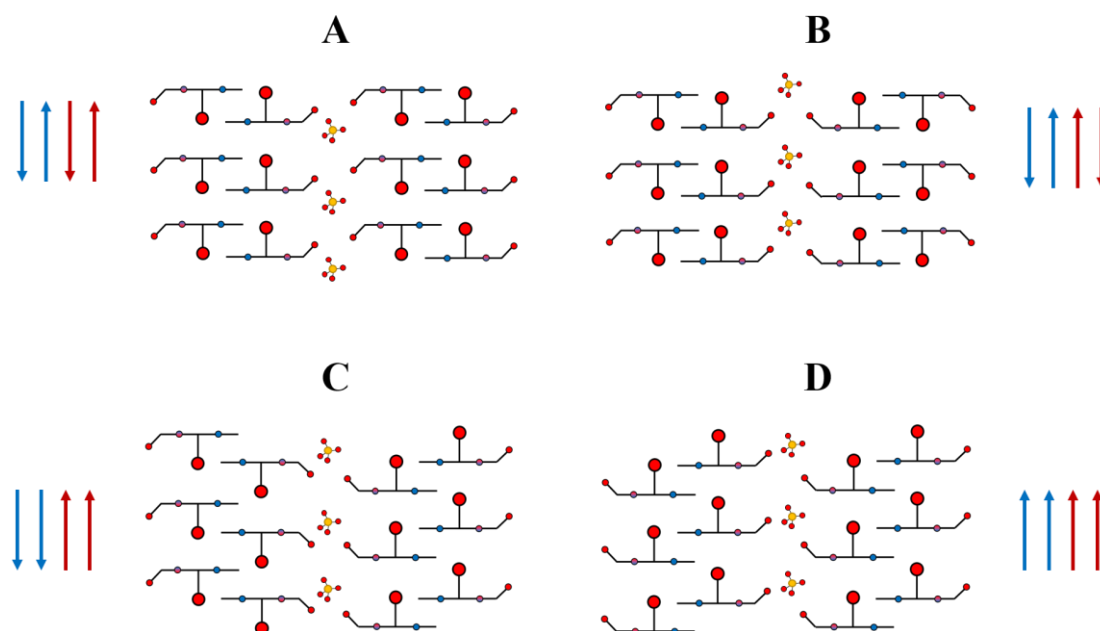
U svim kristalnim strukturama priređenih ternarnih spojeva bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama prisutni su dvostruki lanci kompleksa, koji su nastali povezivanjem  $\pi$ -interakcijama te čine okosnicu strukture. U takvim lancima heterocikličke baze su gotovo koplanarne, a aminokiseline su okrenute prema vanjskoj strani lanca. Za ilustraciju, na slici 86, prikazana su dva susjedna lanca u spoju  $12a \cdot 6H_2O$ .



**Slika 86.** Dva susjedna dvostruka lanca kompleksnih kationa u spoju  $12a \cdot 6H_2O$ .

Za razmatranje načina prostiranja kompleksa u beskonačne lance povezane  $\pi$ -interakcijama definirane su orijentacije  $\uparrow$  i  $\downarrow$ . U kristalnim strukturama spojeva u kojima su prisutni kompleksi s kvadratno-piramidalnom i oktaedarskom geometrijom, a u kojima su molekule otapala koordinirane na bakar(II) (spojevi koji sadrže komplekse tipa **I**, **III** ili oba tipa), strelica označava orijentaciju od bakra(II) ka kisikovom atomu otapala u apikalnom/aksijalnom položaju. U kristalnim strukturama spojeva u kojima su prisutni isključivo kompleksi tipa **II** (spojevi **10b**·**6CH<sub>3</sub>OH** i **14c**·**3H<sub>2</sub>O**) ili kompleksi tipa **II** i **III** (**14b**·**6H<sub>2</sub>O**) strelica označava orijentaciju od bakra(II) ka kisikovom atomu karboksilatne skupine u apikalnom/aksijalnom položaju. Spoj **14d**·**6CH<sub>3</sub>OH** sadrži komplekse tipa **I** i **II** strelica označava orijentaciju od bakra(II) ka kisikovom atomu (otapala ili karboksilatne skupine).

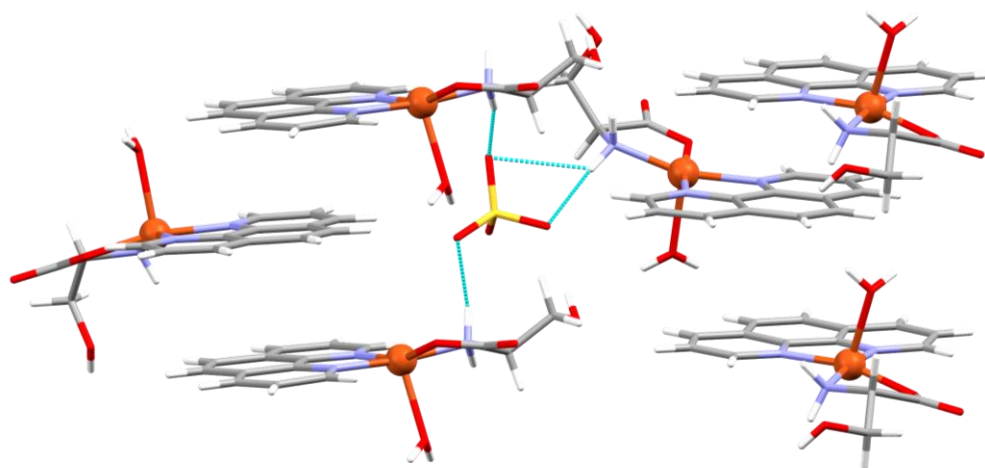
Prema načinu prostiranja kompleksa unutar lanca, ali i međusobno susjednih lanaca, nađeno je kako je u 21 kristalnoj strukturi (od 22 određene) prisutno četiri načina pakiranja (slika 87). Uzeto je da su susjedni kompleksi susjednih lanaca oni kompleksi premošćeni sulfatnim ionom vodikovim vezama N–H···O<sub>sulfat</sub>···H–N (primjer je prikazan na slici 88). Spojevi su pridruženi pojedinom načinu povezivanja u tablici 8. Spoj  **$\alpha$ -11a** ne može se svrstati u jednu od te četiri skupine te se opisuje na kompliciraniji način jer sadrži značajke načina pakiranja C i D. Gledajući širu sliku prisutni su susjedni lanci koji se pakiraju na način  $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$  i  $\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$  (slika 89). Načini prostiranja lanaca svih spojeva prikazani su na slikama D35–D40.



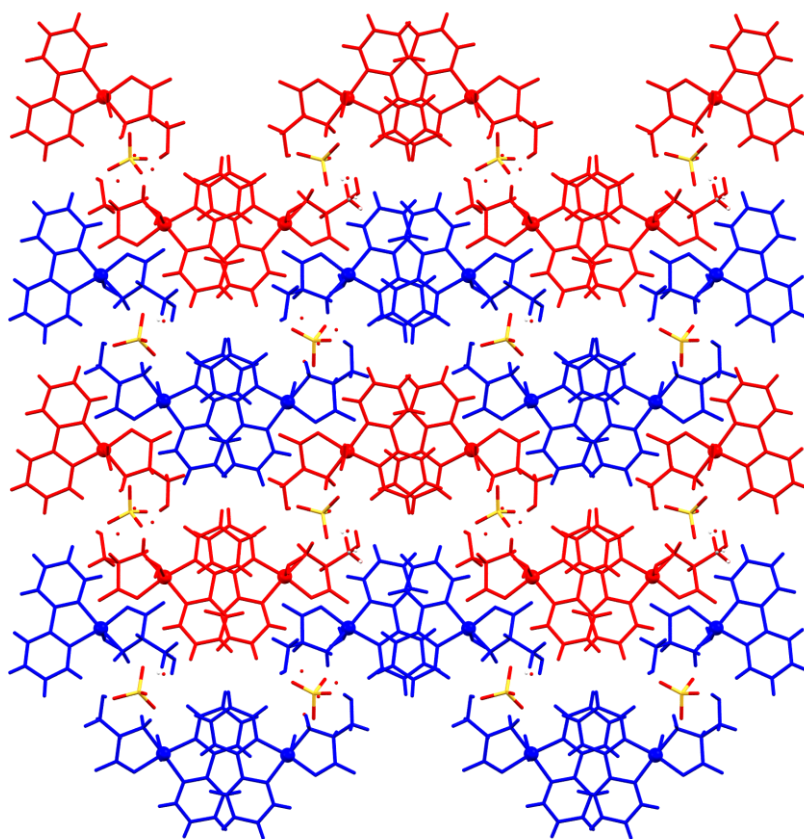
**Slika 87.** Pojednostavljeni prikaz četiri načina pakiranja lanaca u ternarnim koordinacijskim spojevima bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama. Plave, odnosno crvene strelice označavaju način prostiranja kompleksa unutar lanca.

**Tablica 8.** Tip pakiranja ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama prema načinu prostiranja lanaca nastalih povezivanjem  $\pi$ -interakcijama.

Tip pakiranja			
A	B	C	D
<b>12a·10H<sub>2</sub>O</b>	<b>9b</b>	<b>11b·3CH<sub>3</sub>OH</b>	<b>12c·2CH<sub>3</sub>OH</b>
<b>12b·3H<sub>2</sub>O·CH<sub>3</sub>OH</b>	<b>9b·H<sub>2</sub>O</b>	<b><math>\beta</math>-11a</b>	
<b>13·4H<sub>2</sub>O</b>	<b>9a·6H<sub>2</sub>O</b>	<b>12a·4H<sub>2</sub>O</b>	
<b>14a·6H<sub>2</sub>O</b>	<b>10a·6H<sub>2</sub>O</b>		
	<b>10b·6CH<sub>3</sub>OH</b>		
	<b>11a·6H<sub>2</sub>O</b>		
	<b>12a·6H<sub>2</sub>O</b>		
	<b>12c·2,5CH<sub>3</sub>OH</b>		
	<b>13·2H<sub>2</sub>O</b>		
	<b>13·3H<sub>2</sub>O</b>		
	<b>14b·6H<sub>2</sub>O</b>		
	<b>14c·3H<sub>2</sub>O</b>		
	<b>14d·6CH<sub>3</sub>OH</b>		

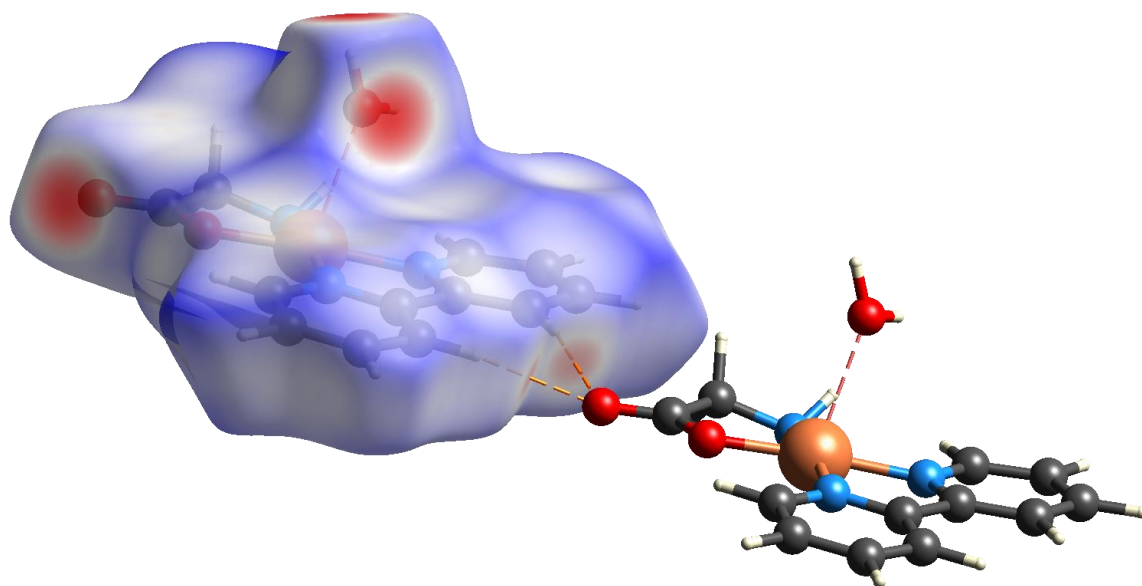


**Slika 88.** Premoštenje dva susjedna lanca N–H...O<sub>sulfat</sub>...H–N vodikovim vezama u **12a·6H<sub>2</sub>O**. U ovom primjeru vidljivo je povezivanje lanaca na način  $\uparrow\downarrow \parallel \downarrow\uparrow$ . Može se primijetiti kako su u ovom spoju, unutar jednog lanca karboksilatne skupine orijentirane u jednom smjeru, tj. u *cis*- položaju.



**Slika 89.** Pakiranje dvostrukih lanaca duž kristalografske osi (100) u  $\alpha$ -**11a**. Crvenom bojom su označeni lanci koji se pakiraju na način  $\uparrow\uparrow$ , a plavom bojom lanci koji se pakiraju na način  $\downarrow\downarrow$ .

Kao što je vidljivo iz molekulske strukture kompleksnih vrsta, u istraživanim ternarnim koordinacijskim spojevima je prisutno mnoštvo vodikovih veza, ovisno o vrsti i broju kristalizacijskog otapala. U svim kristalnim strukturama ove vrste, prisutne su  $\text{N-H}\cdots\text{O}_{\text{sulfat}}$  te sulfatni ioni na taj način premošćuju dva beskonačna lanca povezana  $\pi$ -interakcijama. U spojevima u kojima su molekule otapala koordinirane na bakrov(II) ion, barem jedna molekula koordiniranog otapala ostvaruje vodikovu vezu sa sulfatnim ionom. Heterocikličke baze, osim što se povezuju  $\pi$ -interakcijama, ostvaruju  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  vodikove veze sa sulfatnim ionima, molekulama otapala ili karboksilatima susjednog kompleksa.  $\text{C-H}\cdots\text{O}_{\text{karboksilat}}$  vodikova veza nije prisutna samo u **12a**·**10H<sub>2</sub>O**, vjerojatno zbog velike količine molekula vode koje su u ovom slučaju zasjenile 1,10-fenantrolin te su beskonačni lanci kompleksnih kationa gotovo u potpunosti okruženi molekulama vode. Naime, povezani su samo  $\text{O}_{\text{voda}}\text{-H}\cdots\text{O}_{\text{karboksilat}}$  vodikovom vezom.  $\text{C-H}\cdots\text{O}_{\text{karboksilat}}$  (slika 90), uz premošćujuće  $\text{N-H}\cdots\text{O}_{\text{sulfat}}$ , vodikove veze potpomažu povezivanje susjednih lanaca u 2D ili 3D slojeve.



**Slika 90.** Hirshfeldova površina oko kompleksnog kationa u  $9a \cdot 6H_2O$  i  $C-H \cdots O_{\text{karboksilat}}$  vodikove veze.

Kristalizacijske molekule otapala često tvore kompleksnu mrežu vodikovih veza, ali se u spojevima mogu podijeliti na one koje tvore džepove ili kanale molekula otapala. U spojevima s manjim brojem kristalizacijskih molekula otapala, otprilike do 10 % volumena jedinične ćelije, molekule otapala pakiraju se u džepove, dok se u spojevima s većim udjelom molekula otapala one pakiraju u 1D ili 2D kanale. Volumen molekula otapala računat je u programu Mercury, s probom polumjera 1,0 Å i mrežnog razmaka 0,3 Å. Treba imati na umu kako je volumen molekula izračunat na ovaj način samo približan te bi za veću točnost volumen molekula trebalo računati preko Hirshfeldovih površina u kojima se uračunava elektronska gustoća koja (većinski) pripada molekuli. U ovom istraživanju to nije napravljeno jer u nekoliko spojeva nije bilo moguće u potpunosti modelirati molekule otapala ili su molekule otapala u neredu. Volumni udjeli kristalizacijskih molekula otapala te površina baze 1D kanala navedeni su u tablici 9.

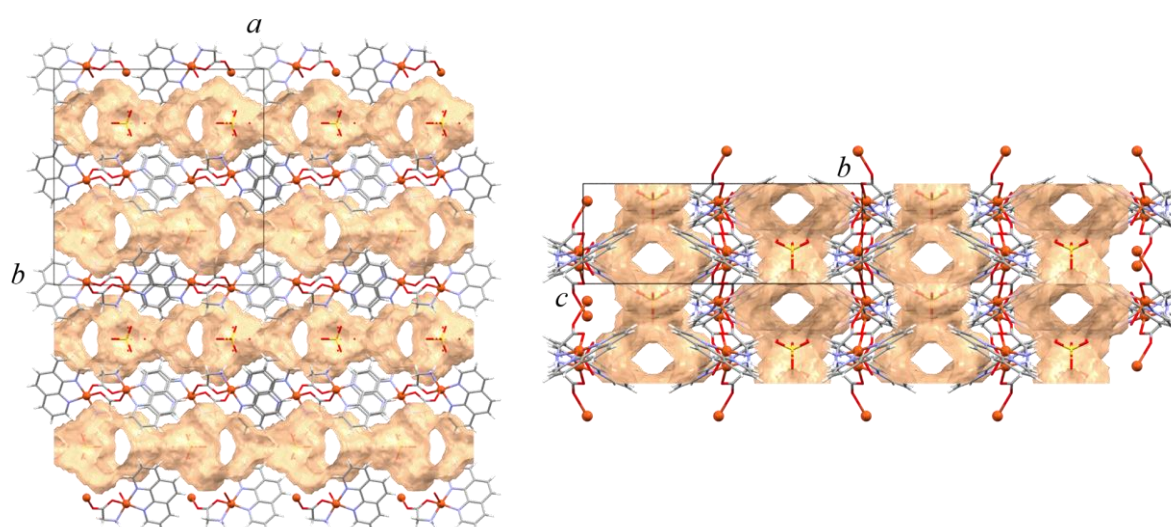
**Tablica 9.** Tipovi pakiranja i volumni udjeli kristalizacijskih molekula otapala u kristalnim strukturama ternarnih koordinacijskih spojeva.

Spoj	Tip pakiranja kristalizacijskih molekula otapala	Volumni udio kristalizacijskih molekula otapala
<b>9b</b>	/	/
<b>9b·H<sub>2</sub>O</b>	džepovi	2,5 %
<b>9a·6H<sub>2</sub>O</b>	1D kanali	16,4 %
<b>10b·6CH<sub>3</sub>OH</b>	2D kanali	27,6 %
<b>10a·6H<sub>2</sub>O</b>	1D kanali	16,7 %
<b>11b·3CH<sub>3</sub>OH</b>	1D kanali	21,1 %
<b><math>\alpha</math>-11a</b>	/	/
<b><math>\beta</math>-11a</b>	/	/
<b>11a·6H<sub>2</sub>O</b>	1D kanali	16,7 %
<b>12c·2,5CH<sub>3</sub>OH</b>	1D kanali	15,9 %
<b>12c·2CH<sub>3</sub>OH</b>	1D kanali	13,9 %
<b>12b·3H<sub>2</sub>O·CH<sub>3</sub>OH</b>	1D kanali i džepovi	12,5 %
<b>12a·4H<sub>2</sub>O</b>	1D kanali	13,1 %
<b>12a·6H<sub>2</sub>O</b>	1D kanali	17,4 %
<b>12a·10H<sub>2</sub>O</b>	1D kanali	22,7 %
<b>13·2H<sub>2</sub>O</b>	džepovi	4,1 %
<b>13·3H<sub>2</sub>O</b>	džepovi	6,9 %
<b>13·4H<sub>2</sub>O</b>	džepovi	8,8 %
<b>14d·6CH<sub>3</sub>OH</b>	1D kanali	28,5 %
<b>14c·3H<sub>2</sub>O</b>	džepovi	7,2 %
<b>14b·6H<sub>2</sub>O</b>	1D kanali	11,6 %
<b>14a·6H<sub>2</sub>O</b>	1D kanali	15,2 %

Većina dobivenih ternarnih koordinacijskih spojeva ipak kristalizira s većom količinom kristalizacijskog otapala (voda i/ili metanol), s volumnim udjelom od otprilike 10 – 30 %. Takvi spojevi imaju poroznu strukturu, pri čemu sadrže 1D beskonačne kanale otapala, izuzev spoja **10b·6CH<sub>3</sub>OH**, u kojem molekule metanola sačinjavaju 2D kanale (slika 91).



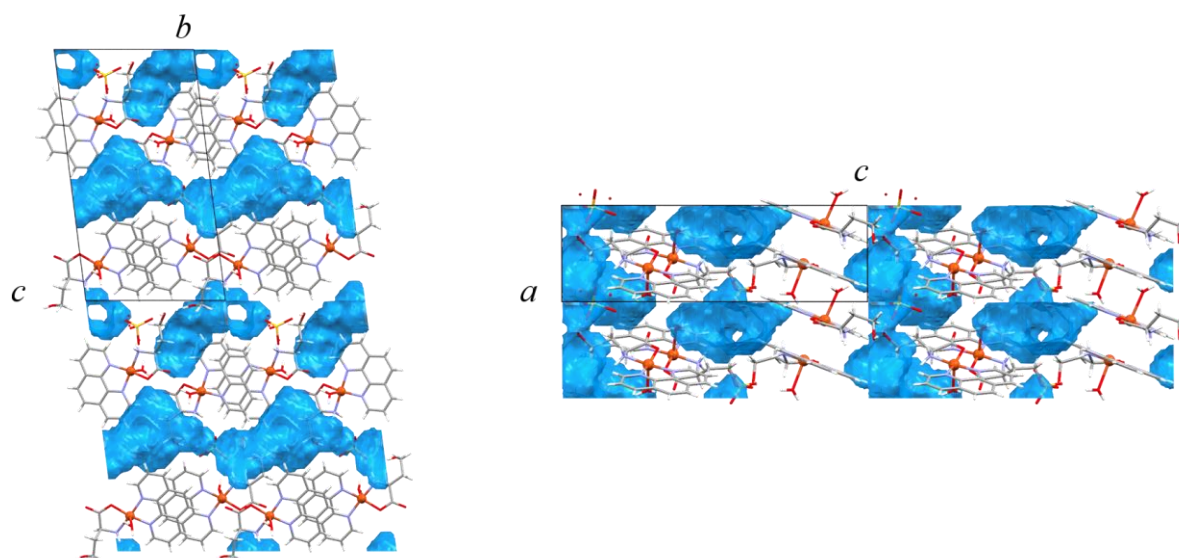
Iako molekule otapala dodatnim vodikovim vezama stabiliziraju kristalnu strukturu u određenom okruženju otopine, spojevi koji sadrže veću količinu molekula otapala često su nestabilni te dolazi do otpuštanja molekula otapala ako se kristali izvade iz otopine, tj. okoline u kojoj su termodinamički stabilni ili metastabilni. Najmanje stabilni su kristali spojeva koji sadrže molekule metanola, koje u nekim slučajevima nisu potpuno strukturirane, već u statičkom ili dinamičkom neredu (posebice u spojevima **10b·6CH<sub>3</sub>OH** i **14d·6CH<sub>3</sub>OH**). Kod tako nestabilnih spojeva potrebna je posebna pažnja tijekom pripreme uzorka za prikupljenje difrakcijskih podataka na jediničnom kristalu jer se kristali izvan otopine često raspadnu u vremenu manjem od 1 s.



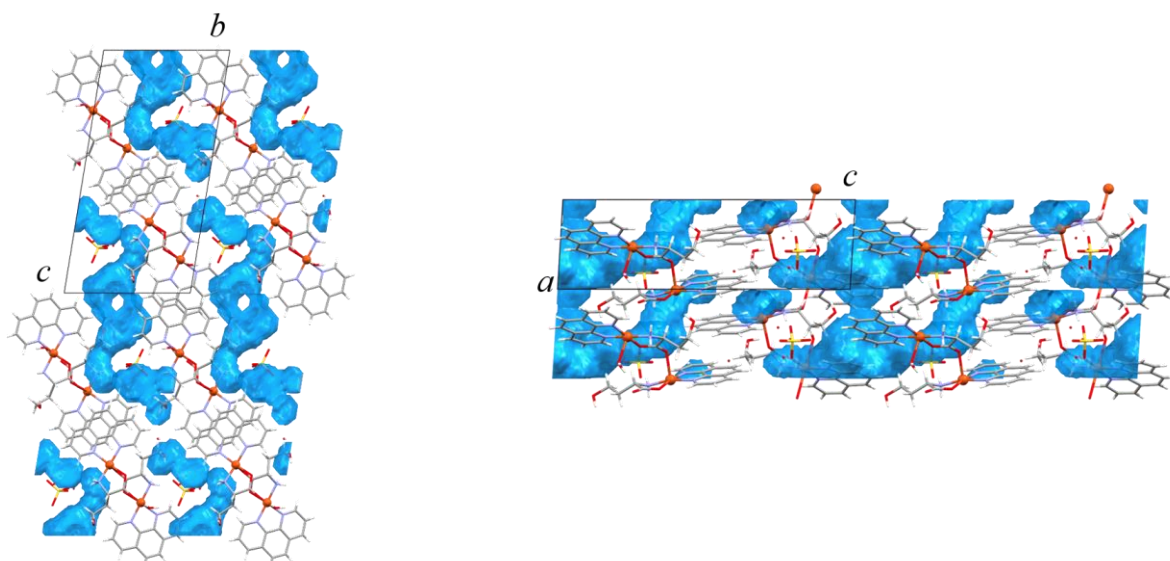
**Slika 91.** 2D kanali kristalizacijskih molekula metanola u **10b·6CH<sub>3</sub>OH** u ravninama (001) (lijevo) i (100) (desno).

U svim ternarnim koordinacijskim spojevima, 1D kanali otapala se prostiru duž osi prostiranja dvostrukih lanaca kompleksa (osim jedne vrste kanala u **14a·6H<sub>2</sub>O**). Kanali molekula otapala su uglavnom asimetrični zbog određene fleksibilnosti okosnice spojeva te su relativno malih dimenzija, uz nekoliko iznimaka. Veličina i oblik kanala ne ovise samo o broju molekula otapala, već i o cjelokupnom pakiranju spoja u kristalnoj strukturi. Najbolji primjer za ilustraciju jesu spojevi **14a·6H<sub>2</sub>O** i **14b·6H<sub>2</sub>O**. U spoju **14a·6H<sub>2</sub>O** sve kompleksne vrste imaju koordiniranu molekulu vode, dok u spoju **14b·6H<sub>2</sub>O** polovica kompleksnih vrsta ima koordiniranu molekulu vode, a druga polovica nema. Oba spoja imaju po 6 kristalizacijskih molekula otapala, ali uz bitno različit raspored i volumen zauzetog prostora tih 6 molekula. U **14a·6H<sub>2</sub>O** kristalizacijske molekule vode zauzimaju otprilike 15,2 % volumena kristala te tvore dva međusobno okomita kanala u susjednim slojevima (slika 92). S druge strane, **14b·6H<sub>2</sub>O**

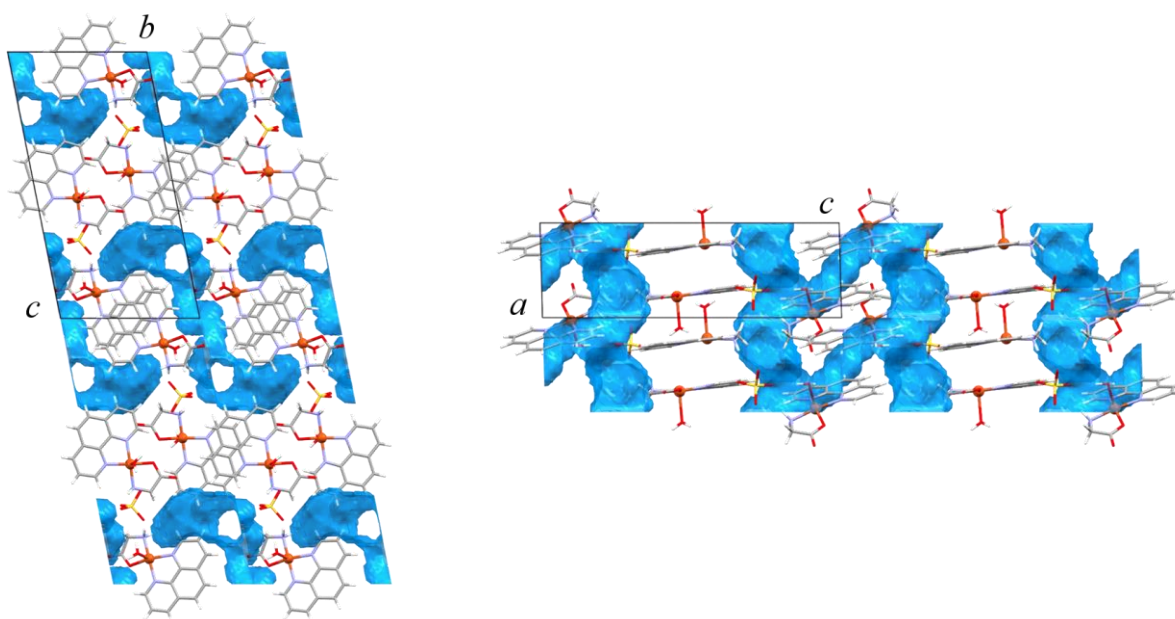
kristalizacijske molekule vode zauzimaju približno 11,6 % volumena kristala, te tvore samo jednu vrstu kanala (slika 93). U većini spojeva sve kristalizacijske molekule otapala se nalaze u jednom 1D kanalu. Uz već spomenuti  $14a \cdot 6H_2O$ ,  $9a \cdot 6H_2O$  i  $12b \cdot 3H_2O \cdot CH_3OH$  sadrže kombinaciju 1D kanala i džepova molekula otapala, a  $12c \cdot 2,5CH_3OH$  sadrži četiri kanala s međusobno simetrijski neovisnim molekulama metanola.  $10a \cdot 6H_2O$  jedini od ovih spojeva tvori dimere 1D kanala, koji gotovo u potpunosti odvajaju pojedine dvostruke lance kompleksnih kationa (slika 94).



**Slika 92.** 1D kanali kristalizacijskih molekula vode u  $14a \cdot 6H_2O$  u ravninama (100) (lijevo) i (010) (desno). Dva kanala se prostiru duž kristalografske osi  $a$ , odnosno duž osi  $b$ .

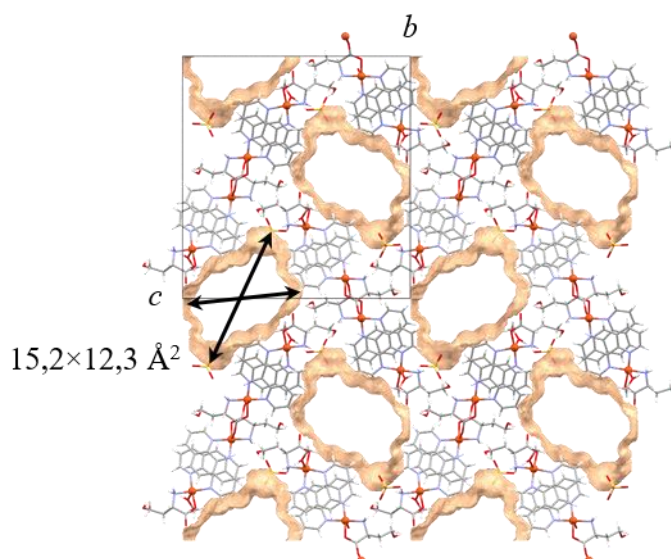


**Slika 93.** 1D kanali kristalizacijskih molekula vode u  $14b \cdot 6H_2O$  u ravninama (100) (lijevo) i (010) (desno). Kanali se prostiru duž kristalografske osi  $a$ .



**Slika 94.** Dimeri 1D kanala kristalizacijskih molekula vode u  $10a \cdot 6H_2O$ .

$14d \cdot 6CH_3OH$  sadrži 1D kanale molekula metanola najvećih dimenzija, u usporedbi s ostalim spojevima u ovome radu. Površina baze kanala iznosi  $86,2 \text{ \AA}^2$ , a dimenzije po dijagonalama su  $15,2 \text{ \AA} \times 12,3 \text{ \AA}$  (slika 95). Iako su volumni udio otapala i površinska gustoća kanala u kristalografskoj ravnini (100) relativno veliki (oboje 28,5 %), ovaj materijal pripada skupini mikroporoznih materijala (dimenzije pora  $< 20 \text{ \AA}$ , prema IUPAC-u).<sup>205</sup>



**Slika 95.** 1D kanali kristalizacijskih molekula metanola u  $14d \cdot 6CH_3OH$ .

#### 4.2.3. Izmjena otapala u ternarnim koordinacijskim spojevima bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama

Kao što je pokazano kroz sinteze i opise struktura, ova skupina spojeva relativno lako veže molekule metanola i/ili vode. Budući da su strukture djelomično fleksibilne, izmjena molekula otapala moguća je u čvrstom stanju promjenom okoline (otopina, atmosfera) u kojoj se kristali nalaze, bez narušavanja okosnice strukture te spoj ostane u kristalnoj formi. Iz tog razloga, najbolja metoda za praćenje izmjene otapala pokazala se difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku.

Ternarni spojevi bakra(II) s L-serinom i 1,10-fenantrolinom opširno su istraženi. Za ostale kombinacije liganada načinjena su preliminarna istraživanja. Razlog nepotpunog eksperimentalnog istraživanja za ostale ternarne spojeve je nedostatak odgovarajućeg instrumenta za praćenje procesa izmjene otapala *in situ* te dugotrajnost eksperimenata (praćenje određenih izmjena otapala traje tjednima ili mjesecima). Također, određeni su solvati „kratkoživuci“ u uvjetima izvan vlastite matičnice, te je njihov raspad, odnosno izmjenu otapala, vrlo teško pratiti.

4.2.3.1. Izmjena otapala u ternarnim spojevima bakra(II) s L-serinom i 2,2'-bipiridinom  
Praškasti uzorak  $11a \cdot 6H_2O$  je mljeven u tarioniku pri čemu je nastao  $\alpha$ -11a, koji se dobiva i mehanokemijskom sintezom (slika D41). U tom procesu, osim gubitka kristalizacijske vode, dolazi i do promjene koordinacije. Naime, u polovici kompleksnih kationa mijenja se kiralnost kompleksa, odnosno prelaze iz koordinacije „dolje“ u koordinaciju „gore“. U dodatku, na slici D37 mogu se uočiti različiti načini pakiranja kompleksnih kationa u lance.

Uzorak spoja  $\alpha$ -11a je u eksperimentu natopljen metanolom te je izvršena transformacija u  $11b \cdot 3CH_3OH$  (slika D42). U ovom procesu dolazi do izlaska koordinirane vode te koordinacije metanola, a formiraju se i kanali kristalizacijskih molekula metanola. Sušenjem, prelazi natrag u  $\alpha$ -11a (i neidentificirane faze) već nakon 4 minute, stoga je dobiven niz  $11a \cdot 6H_2O \rightarrow \alpha$ -11a  $\rightleftharpoons$   $11b \cdot 3CH_3OH$ .

#### 4.2.3.2. Izmjena otapala u ternarnim spojevima bakra(II) s L-serinom i 1,10-fenantrolinom

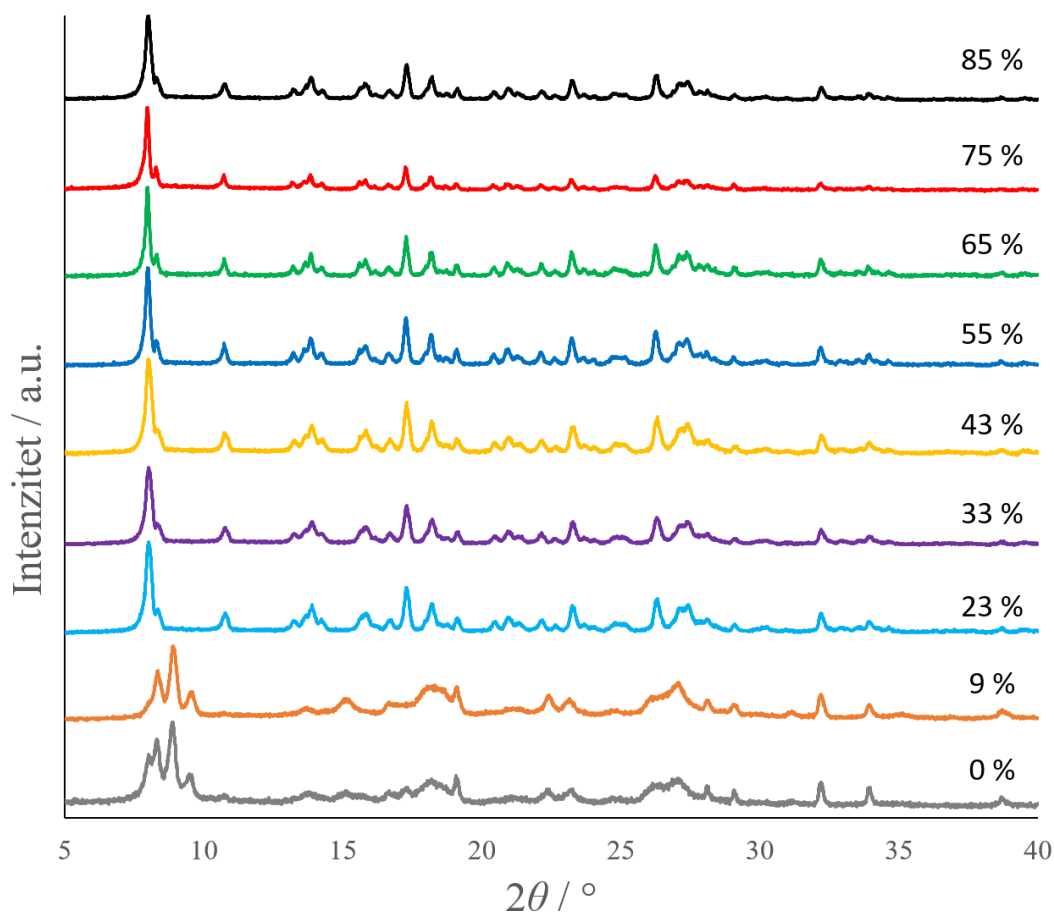
Izmjena otapala u ternarnim spojevima bakra(II) s L-serinom i 1,10-fenantrolinom, u čvrstom stanju, izvedena je na nekoliko načina: mljevenjem jednog od spojeva bez dodatka otapala, namakanjem kristala jednog spoja u zasićenoj otopini drugog spoja, natapanjem čistog otapala

na kristale spoja te starenjem na zraku, u atmosferi otapala (metanola ili vode) ili u atmosferi određene relativne vlažnosti zraka.

**Izmjena otapala mljevenjem spojeva.** Mljevenjem svih ovih spojeva bez dodatka otapala (u ahatnom tarioniku) uvijek je dobiven čisti  $12a \cdot 6H_2O$ . Ova izmjena je prilično brza, uz dovoljno primijenjene sile tijekom mljevenja/trenja, te je na manjoj količini uzorka (nekoliko miligrama) izmjena svih spojeva provedena u manje od 1 min. S jedne strane moglo bi se činiti kako je neobično što iz spojeva koji sadrže manju količinu vode u strukturi dobivamo spoj koji ima veću količinu vode. Ipak, treba imati na umu da su eksperimenti izvođeni na zraku te je došlo do vezanja vode iz zraka u kristalnu strukturu spoja (osim tijekom transformacije  $12a \cdot 10H_2O \rightarrow 12a \cdot 6H_2O$ , gdje dolazi do otpuštanja vode). Ako se prisjetimo mehanokemijske sinteze  $12a \cdot 6H_2O$ , taj se spoj dobiva mljevenjem  $CuSO_4$  (bezvodni),  $Cu(OH)_2$ , L-HSer i  $phen \cdot H_2O$  (u množinskom omjeru 1:1:2:2), uz dodatak metanola (ili vode). U reakciji nastaje 4 molekule vode na dva iona bakra(II), dok se u spoju  $12a \cdot 6H_2O$  nalazi 8 molekula vode na dva iona bakra(II) (uključujući koordinirane molekule vode). Dodatna molekula vode mogla se vezati iz dodanog metanola ili iz zraka. Na 0,5 mmol dobivenog spoja, dodano je oko 22  $\mu L$  metanola. Da bismo došli do 8 molekula vode na dva iona bakra(II), maseni udio vode u metanolu bi trebao biti veći od 80 %. Dakle, može se zaključiti kako i tijekom sinteze, molekule vode iz zraka sudjeluju u reakciji pri čemu nastaje  $12a \cdot 6H_2O$ .

**Izmjena otapala starenjem i namakanjem kristala.** Budući da je dobiven skup od šest solvata različitog sastava metanola i vode, proučena je mogućnost međupretvorbe spojeva starenjem. Jedna od prvih opaženih interkonverzija je bila  $12a \cdot 4H_2O \rightleftharpoons 12a \cdot 6H_2O$ . Nakon što je dobiven čisti  $12a \cdot 4H_2O$ , primijećeno je kako je tijekom vlažnijih dana, stajanjem na zraku, došlo do transformacije u  $12a \cdot 6H_2O$ . Slično, tijekom sušnih dana, došlo je do povratne transformacije u  $12a \cdot 4H_2O$ . Čini se da je transformacija  $12a \cdot 6H_2O \rightarrow 12a \cdot 4H_2O$  sporija od suprotne transformacije, međutim, ovaj eksperiment nije proveden u kontroliranim uvjetima kroz dulji vremenski period. Ipak, načinjeni su eksperimenti u kojima je uzorak spoja  $12a \cdot 6H_2O$  stavljen u komoru točno određene i konstantne relativne vlažnosti zraka ( $RH$ ). Načinjeno je 9 komora s intervalima relativne vlažnosti od 9 – 14 % u rasponu od 0 do 85 % relativne vlažnosti. Za relativnu vlažnost od 0 % je uzeta komora s  $P_4O_{10}$  jer je procijenjeno kako druga sredstva za sušenje, poput čvrstog NaOH ili silika-gela, nisu dovoljno učinkovita za sušenje ove skupine spojeva. Promijene su praćene 14 dana, a uzorci su analizirani *ex situ*. Može se primijetiti kako je  $12a \cdot 6H_2O$  u vremenskom razdoblju od 14 dana stabilan pri

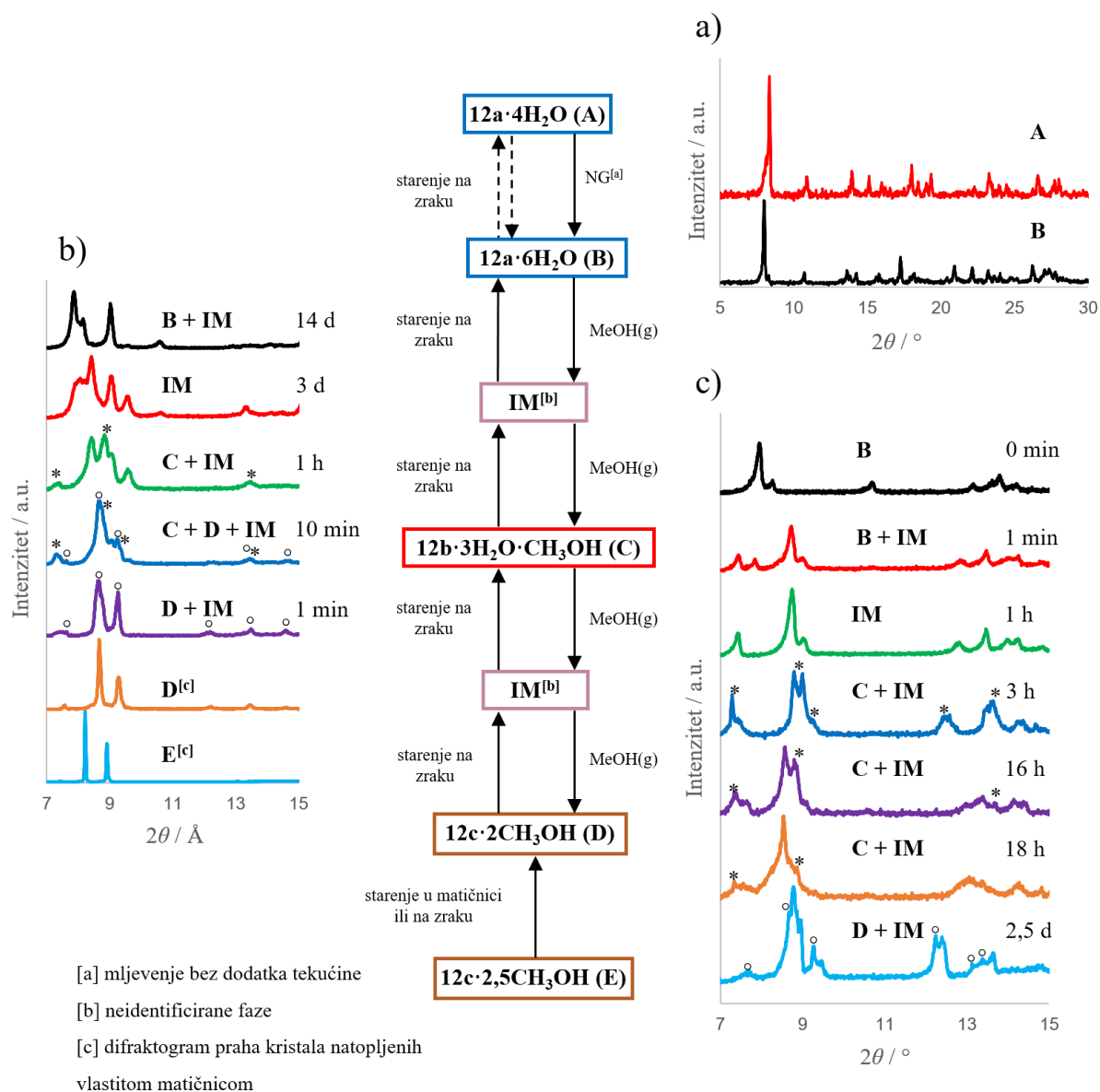
relativnim vlažnostima 23 – 85 %, dok je pri vlažnostima ispod 10 % došlo do otpuštanja vode i raspada u jednu ili više neidentificiranih faza (slika 96). Za usporedbu, relativna vlažnost od 23 % pri 20 °C odgovara prosječnoj apsolutnoj vlažnosti u pustinji pri 45 °C (otprilike 4 g m<sup>-3</sup>).<sup>206</sup> 14-dnevna stabilnost **12a**·6H<sub>2</sub>O pri RH = 23 %, daje naznake kako bi kompleks bakra(II) s L-serinom i 1,10-fenantrolinom mogao imati primjenu u skladištenju vode u uvjetima niže vlažnosti zraka, kao što su to (hladna ili topla) pustinjska područja. Valjalo bi načiniti novi eksperiment pri čemu bi se proučavala kinetika apsorpcije/desorpcije vode u uvjetima različite vlažnosti zraka, uz temperaturu kao drugu varijablu te proširiti istraživanja i na komplekse s drugom kombinacijom aminokiseline i heterocikličke baze.



**Slika 96.** Difraktogrami praha uzoraka spoja **12a**·6H<sub>2</sub>O izloženima atmosferama različite relativne vlažnosti zraka.



$12c \cdot 2,5CH_3OH$ ,  $12c \cdot 2CH_3OH$  i  $12b \cdot 3H_2O \cdot CH_3OH$  se raspadaju izvan otopine, međutim, potpuni reakcijski put raspada starenjem na zraku istražen je samo za  $12c \cdot 2CH_3OH$  jer je od ova tri spoja jedini dobiven u dovoljno velikoj količini te zadovoljavajuće čistoće. Snimani su difraktogrami praha istog uzorka u određenim vremenskim intervalima, u početku svakih 60 s, a kasnije u razmacima od nekoliko sati ili dana (slika 97).



**Slika 97.** Difraktogrami praha: a)  $12a \cdot 4H_2O$  nastao nakon što je  $12a \cdot 6H_2O$  ostavljen stajati na zraku 5 mjeseci (crveno) i  $12a \cdot 6H_2O$  nastao mljevenjem istog uzorka (crno); b) spojevi  $12c \cdot 2,5CH_3OH$  i  $12c \cdot 2CH_3OH$  u vlastitoj matičnici i smjese nastale raspadom  $12c \cdot 2CH_3OH$ ; c) uzorak spoja  $12a \cdot 6H_2O$  izložen parama metanola. Zvezdicom (\*) su označeni difrakcijski maksimumi koji su pripisani  $12b \cdot 3H_2O \cdot CH_3OH$ , a kružićem (°) maksimumi pripisani  $12c \cdot 2CH_3OH$ .

Ipak, uzet je manji uzorak kristala  $12c \cdot 2,5CH_3OH$  te je utvrđeno kako se brzo raspada na  $12c \cdot 2CH_3OH$  i nepoznate faze.  $12c \cdot 2CH_3OH$  se starenjem na zraku raspada na jednu ili više neidentificiranih faza već nakon 1 minute na zraku, a zatim, nakon desetak minuta, u smjesi nastaje i  $12b \cdot 3H_2O \cdot CH_3OH$ . Nakon 1 h u smjesi više nije bilo moguće identificirati  $12c \cdot 2CH_3OH$ , već je u smjesi  $12b \cdot 3H_2O \cdot CH_3OH$  i neidentificirane faze. Nakon 3 dana stajanja iz smjese je nestao i  $12b \cdot 3H_2O \cdot CH_3OH$ . 14 dana od početka raspada u smjesi su se nalazili  $12a \cdot 6H_2O$  i jedna ili više neidentificiranih faza koje su vjerojatno stabilne kroz dulji vremenski period. Izlaganjem  $12a \cdot 6H_2O$  parama metanola dolazi do suprotne transformacije. Tijekom transformacije također nastaje  $12b \cdot 3H_2O \cdot CH_3OH$  i neidentificirane međufaze od kojih su neke možda istovjetne onima u transformaciji  $12c \cdot 2CH_3OH \rightarrow 12a \cdot 6H_2O$ . Nakon dva i pol dana izlaganja parama metanola, u smjesi je nastao  $12c \cdot 2CH_3OH$ . Slično, stavljanjem kristala  $12a \cdot 6H_2O$  ili  $12c \cdot 2,5CH_3OH$  u matičnicu spoja  $12c \cdot 2CH_3OH$  (metanolna otopina), nakon nekoliko dana nastaju kristali  $12c \cdot 2CH_3OH$ .

Posebno je zanimljiv prijelaz  $12c \cdot 2,5CH_3OH \rightarrow 12c \cdot 2CH_3OH$ , u kojem kristali  $12c \cdot 2CH_3OH$  rastu na uštrb kristala  $12c \cdot 2,5CH_3OH$  te je moguće opaziti istovremenu prisutnost kristala oba solvata. Nakon nekoliko dana u otopini ostaju prisutni jedino kristali  $12c \cdot 2CH_3OH$ . Budući da se u sintezi  $12c \cdot 2CH_3OH$  dobiva malo više vode u otopini (1 mmol vode po 0,5 mmol formulske jedinice spoja, uz 10 mL metanola), nego  $12c \cdot 2,5CH_3OH$  (0,5 mmol vode po 0,5 mmol formulske jedinice, uz 10 mL metanola)<sup>xxi</sup>, može se reći da i mala količina vode ima značajan utjecaj na kristalizaciju ovih bezvodnih solvata, tj. ponaša se kao tzv. krojački dodatak (engl. *tailor-made additive*).<sup>14</sup> Niti u jednom trenutku raspada nisu identificirani čisti ligandi, niti poznate kristalne strukture kompleksa bakra(II) s jednim od liganada, stoga se čini da koordinacijsko okruženje bakra(II) ostaje nepromijenjeno tijekom transformacije.

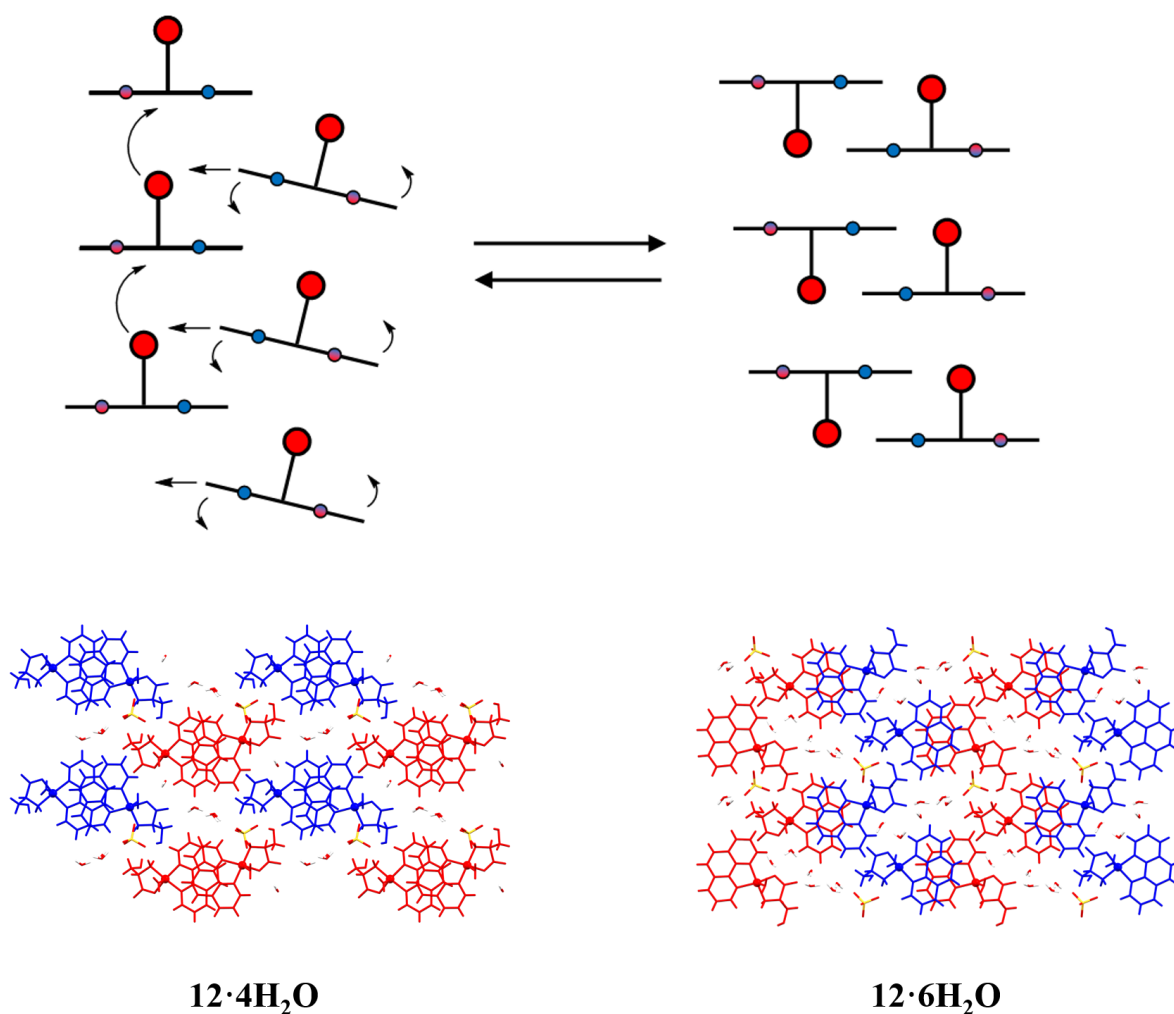
**Strukturne promjene ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s L-serinom i 1,10-fenantrolinom tijekom međupretvorbe.** Tijekom opisanih transformacija dolazi do značajnih pomaka atoma unutar kristalne strukture, zbog čega vjerojatno i dolazi do urušavanja jediničnog kristala. Naime, osim što dolazi do izmjene kristalizacijskih molekula otapala, izmjenjuju se i koordinirane molekule otapala. U nekim slučajevima, kojima dolazi do promjene kiralnosti

---

<sup>xxi</sup> Formulska jedinica je jedinica oblika  $[Cu(L-Ser)(CH_3OH)(phen)]_2SO_4$ .



kompleksne vrste, u smislu da se kompleks s koordinacijom apikalne molekule „gore“ transformira u kompleks s koordinacijom „dolje“. U takvom slučaju je moguć i prijenos molekule otapala unutar kristala. Na slici 98 je prikazan mogući mehanizam prijenosa molekule vode unutar lanca te ostalih pomaka kompleksnih vrsta u transformaciji  $12a \cdot 4H_2O \rightleftharpoons 12a \cdot 6H_2O$ . U slučaju transformacije u  $12a \cdot 6H_2O$  dolazi i do rotacije kompleksnih vrsta unutar lanca te primicanja prema središtu lanca. Kod nastanka  $12a \cdot 4H_2O$  doći će do suprotnih pomaka. Slični pomaci su i tijekom transformacija ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s 2,2'-bipiridinom i L-serinom, međutim, na tom su sutavu potrebna dodatna istraživanja kako bi se što točnije opisao mehanizam tih strukturnih transformacija.



**Slika 98.** Shematski prikaz mogućeg mehanizma pomaka atoma tijekom transformacije jednog solvata u drugi. Dan je primjer transformacije  $12a \cdot 4H_2O \rightleftharpoons 12a \cdot 6H_2O$ . Na donjim slikama su prikazi pakiranja molekula u kristalu u ravninama okomitim na prostiranje dvostrukih lanaca. Crvenom bojom su označeni kompleksi usmjereni na način  $\uparrow$ , a plavom bojom kompleksi usmjereni na način  $\downarrow$ .

#### 4.2.4. Oksidacija aminokiselina

Uobičajena metoda pripreme i kristalizacije koordinacijskih spojeva bakra(II) u otopini jest miješanje reaktanata u odgovarajućem stehiometrijskom omjeru s otapalom, zagrijavanje pa filtracija i evaporacija filtrata do kristalizacije. Za razliku od spojeva kobalta(II), nikla(II) i bakra(II) s  $\alpha$ -aminokiselinama i njihovim amidima, istraživani ternarni koordinacijski spojevi bakra(II) s aminokarboksilatima i heterocikličkim bazama (uglavnom) nisu pokazali ovisnost uspješnosti kristalizacije o vlažnosti zraka. Ipak, došlo je do nekih neočekivanih rezultata. Naime, već je spomenuto kako s hidroksiglicinom nije dobiven niti jedan željeni koordinacijski spoj, već je hidroksiglicin oksidirao u oksalatne ione. To je najbolje vidljivo kod spoja koji je kristalizirao iz otopine dobivene sintezom hidroksiglicina. Nakon nekoliko tjedana stajanja, dobiveni su smeđi kristali amonijevog oksalata. Smeđa boja očito potječe od nečistoće koja je prisutna u manjem udjelu te se ne ponavlja periodički unutar kristala.

Ono što je uočeno tijekom pripreme spojeva da se u nekim sintezama konzistentno pojavljuju oksalatni kompleksi bakra(II), iako su jedini polazni organski spojevi bili aminokiselina i heterociklička baza. Prvi takav slučaj uočen je kod pokušaja pripreme kompleksa bakra(II) s L-serinom i 2,2'-bipiridinom. Kako bi se dobili kristali što bolje kvalitete, za daljnje analize, otopina dobivena nakon sinteze ostavljena je da polako isparava pri sobnoj temperaturi. Nakon nekoliko dana, dobivene su dvije vrste kristala dovoljne kvalitete za rendgensku strukturnu analizu – tirkizne i tamnoplave prizme. Određivanjem kristalne strukture difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu utvrđeno je kako se radi o oksalatnim kompleksima. Reakcija je ponovljena nekoliko puta te je u svim slučajevima dobiven jednak rezultat. Nakon što su provedene reakcije s DL-hidroksiglicinom i L-homoserinom postalo je jasno kako zaista dolazi do oksidacije aminokiseline katalizirane kompleksom bakra(II) i heterocikličke baze. Međutim, opaženo je i da brzina oksidacije aminokiselina ovisi o duljini bočnog ogranka. Kristali kompleksa s DL-hidroksiglicinom nisu izolirani jer do oksidacije dolazi brže nego što je moguće izolirati kristale uobičajenim metodama kristalizacije. Čak i uparavanjem otapala i brzim hlađenjem te kristalizacijom dobivaju se već spomenuti oksalatni spojevi.

U sintezi ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s L-serinom i 2,2'-bipiridinom, nakon nekoliko dana kristaliziraju isključivo spojevi s oksalatima. Ipak, brzom kristalizacijom (uparavanje otapala i brzo hlađenje) dobiveni su kristali kompleksa bakra(II) s L-serinom i 2,2'-bipiridinom (**11a**·6H<sub>2</sub>O,  $\alpha$ -**11a**,  $\beta$ -**11a**, **11b**·3CH<sub>3</sub>OH). Vodene otopine s bakrom(II), L-

homoserinom i 2,2'-bipiridinom bile su stabilnije te je i nakon nekoliko tjedana i dalje kristalizirao ternarni koordinacijski spoj bakra(II) s L-homoserinom i 2,2'-bipiridinom,  $13 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , uz mali broj tirkiznih kristalića spoja  $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\mu\text{-ox})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Slični rezultati dobiveni su i s drugim aminokiselinama i derivatima aminokiselina, ali ponekad uz malo modificiran postupak sinteze i duljinu kristalizacije. Načinjene su sinteze u kojima je bio cilj prirediti ternarne koordinacijske spojeve bakra(II) i heterocikličke baze, koji sadrže hidroksiglicin, glicinamid, L-serinamid, 2,2'-iminodiacetamid, L-histidin i L-izoleucin. Pokazalo se kako spomenuti amidi aminokiselina i histidin podliježu sličnim reakcijama oksidacije te su uglavnom dobivani oksalatni kompleksi bakra(II) ili neidentificirani nusprodukti. Reakcija oksidacije nije ograničena samo na otopine u kojima je prisutan 2,2'-bipiridin, već se odvijala i u otopinama s 1,10-fenantrolinom, međutim mnogo sporije. Tako je u jednoj od reakcija bakra(II) s 1,10-fenantrolinom i hidroksiglicinom iskristalizirao spoj  $[\text{Cu}(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (tamnoplave prizme, CSD kod DIVGAQ).<sup>207</sup> L-izoleucin je jedina aminokiselina u ovome radu s kojom nije potvrđeno da dolazi do takve oksidacije. Mogući razlozi su vrlo spora reakcija ili se ovaj tip reakcija ne zbiva s aminokiselinama s hidrofobnim bočnim ogrankom aminokiseline. Također, ova pojava nije ograničena na bakrove(II) komplekse. Slična je reakcija dobivena u pokušaju sinteze kobalta(II) sa serinom te piridinom kao otapalom. Kristalizacijom iz otopine dobiven je spoj već poznate kristalne strukture  $\{[\text{Co}_2(\mu\text{-ox})(\text{py})_4] \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}\}_n$  (CSD kod ATUNUY).<sup>208</sup>

Slična pojava već je zabilježena u jednom znanstvenom radu,<sup>209</sup> u kojem je opisana oksidacija hidroksikarboksilnih kiselina u oksalate, međutim istraživanje je prošlo relativno nezapaženo. Budući da je u sklopu ovog istraživanja uočen određeni trend reaktivnosti (makar nije precizno kvantificiran), vrijedilo bi načiniti mehanistička istraživanja u otopini. Pretragom znanstvenih radova uočeno je kako bi ovo mogao biti prvi slučaj u sustavu koji nije biološki, u kojima enzimi usmjeravaju reakcije, da dolazi do ovakve oksidacije aminokiselina. U biološkim sustavima, u metabolizmu glicina/serina, pojavljuje se korak u kojemu nastaje oksalat. Stoga, ovaj sustav u neku ruku simulira biološke reakcije, ali potrebno je načiniti istraživanja kako bi se utvrdilo ima li ikakve poveznice u mehanizmu ovdje opisane oksidacije i oksidacije u biološkim sustavima.

#### 4.2.4.1. *Sinteza i strukturna karakterizacija spoja [Cu<sub>2</sub>(μ-SO<sub>4</sub>-H-NO<sub>3</sub>)(μ-ox)(bipy)]<sub>n</sub>*

Spoj [Cu<sub>2</sub>(μ-SO<sub>4</sub>-H-NO<sub>3</sub>)(μ-ox)(bipy)]<sub>n</sub> (**15**) isprva je dobiven kao produkt reakcije bakrova(II) nitrata trihidrata, L-serina i 2,2'-bipiridina, u stehiometrijskom omjeru 1:1:1. U jednoj od reakcija u kojima je kao aminokiselina korišten L-histidin dobiven je neidentificirani smeđi prah. Difraktogram praha neidentificiranog smeđeg uzorka je vjerojatno smjesa različitih spojeva, međutim nisu identificirane pojedine faze od kojih se smjesa sastoji. Kemijskom analizom utvrđeno je kako se spoj djelomično otapa u kiseloj i lužnatoj sredini. U jednom od eksperimenata spoj je otopljen u koncentriranoj dušičnoj kiselini te su u tom slučaju, nakon nekoliko mjeseci, dobivene tamnoplave prizme, veličine i do nekoliko milimetara. Rendgenskom strukturnom analizom utvrđeno je da se radi o spoju **15**.

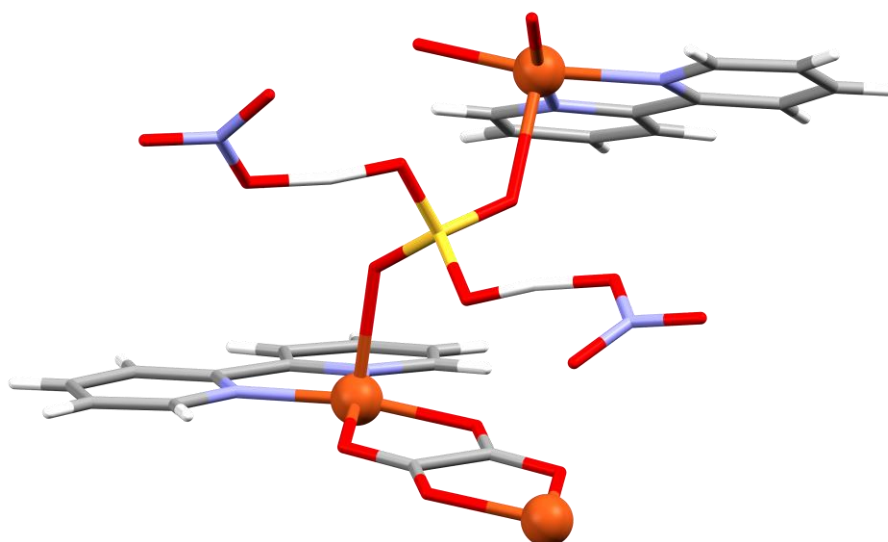
Spoj **15** je sintetiziran i iz reaktanata. Cu(OH)<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>Ox·2H<sub>2</sub>O (oksalna kiselina dihidrat) pomiješani su u stehiometrijskom omjeru 1:1:1 te otopljeni u koncentriranoj dušičnoj kiselini. Nakon nekoliko tjedana dobivene su tamnoplave prizme spoja **15**. Isprobana je i mehanokemijska sinteza s istim reaktantima te koncentriranom dušičnom kiselinom kao tekućina za LAG, ali nije dobiven željeni produkt.

U spoju **15** pojavljuje se rijedak slučaj prijenosa protona između dva aniona – sulfata i nitrata. Iako postoje primjeri s kovalentnom O–H–O vodikovom vezom, spoj je u određenim karakteristikama jedinstven, prema dostupnim podacima. Naime, u spoju se nalazi oksalatni ion podložan hidrolizi te sulfatni i nitratni ioni koji nisu toliko podložni hidrolizi. Sulfatni i nitratni ioni su međusobno premošćeni vodikom, dok je oksalatni ion premošćuje dva bakrova(II) iona.

Koordinacijski spoj **15** sastoji se od Cu(II) atoma oktaedarski koordiniranog s 2,2'-bipiridinom i premošćujućim oksalatnim ionom u ekvatorijalnoj ravnini, dok se u aksijalnim položajima nalaze sulfatni i nitratni ion povezujući se u 3D polimernu strukturu. Promatrajući ukupan naboj u kristalnoj strukturi, na dva bakrova(II) iona dolazi jedan oksalatni ion, dva nitratna iona i jedan sulfatni ion te dva protona koji premošuju sulfat s dva nitrata (slika 99). Udaljenost dva kisikova atoma premošćena vodikom O<sub>sulfat</sub>-H···O<sub>nitrat</sub> iznosi 2,488(3) Å, dok je kut ∠(O<sub>sulfat</sub>-H···O<sub>nitrat</sub>) = 171(4)°, stoga se ova vodikova veza može opisati kao vrlo jaka vodikova veza.<sup>210,211</sup> O<sub>sulfat</sub>-H···O<sub>nitrat</sub> vodikova veza nije simetrična, već je vodik bliži sulfatnom kisikovom atomu (1,16(6) Å), nego nitratnom kisikovom atomu (1,34(6) Å). Premošćujući vodikov atom nalazi se u blizini još jednog kisikovog atoma nitratnog iona i jednog kisikovog atoma sulfatnog iona (udaljenosti H···O su oko 2,43 Å), međutim velike

udaljenosti  $O_{\text{sulfat}}\text{---H}\cdots\text{O}$  i mali  $O_{\text{sulfat}}\text{---H}\cdots\text{O}$  kutovi ( $\angle(O_{\text{sulfat}}\text{---H}\cdots\text{O}) < 115^\circ$ ) ukazuju na to kako je geometrija takva zbog efikasnosti pakiranja.

Budući da je struktura jedinstvena te ne postoji slična struktura objavljena u CSD bazi, podatci su kritički proanalizirani kako bi se s velikom sigurnošću moglo reći da je ova struktura upravo takva kako je ovdje opisana, s protonom između sulfata i nitrata. Neobično je za vidjeti kako su dva aniona, i to sulfat naboja  $2^-$  i nitrat naboja  $1^-$ , na udaljenosti manjoj od  $2,5 \text{ \AA}$ . U CSD bazi nije zabilježen takav slučaj, a osnovni zakoni fizike (Coulombov zakon) nalažu da između dvije čestice naboja istog predznaka djeluje prvenstveno odbojna sila, stoga između njih mora postojati sila suprotne orijentacije koja bi umanjila odbijanje. U diferentnoj mapi pojavljuje se maksimum elektronske gustoće koji je asigniran kao vodik. Naime, u prilog tome, ide i podatak da je sulfatni ion koordiniran na dva bakrova(II) iona preko dvosturke  $\text{S}=\text{O}$  veze (udaljenosti  $1,444(2) \text{ \AA}$ ), a „vanjski“ kisikovi atomi (nekoordinirani) sadrže jednostruke  $\text{S}-\text{O}$  ( $1,5053(19) \text{ \AA}$ ), što je rijedak slučaj. Nadalje, u nitratnom ionu  $\text{N}-\text{O}$  veza usmjerena prema sulfatu, dugačka je  $1,301(3) \text{ \AA}$ , dok su druge dvije  $1,219(3) \text{ \AA}$  (kisik koordiniran na bakrov(II) ion) i  $1,206(3) \text{ \AA}$  (slobodni kisik). Dakle, na temelju  $\text{S}-\text{O}$ ,  $\text{N}-\text{O}$  i  $O_{\text{sulfat}}\cdots O_{\text{nitrat}}$  udaljenosti, ukupnog naboja te maksimuma elektronske gustoće u diferentnoj Fourierovoj mapi (slika 100), zaključeno je kako se s velikom sigurnošću može reći da vodikov atom premošćuje sulfat i nitrat kako je prikazano na slici 99. Za dodatnu potvrdu svakako bi valjalo napraviti mjerenje gustoće naboja i/ili difrakciju neutrona na jediničnom kristalu.



**Slika 99.** Kristalna i molekulska struktura spoja 15.



### 4.3. Biološka ispitivanja

Odabrano je nekoliko spojeva za ispitivanje antitumorske aktivnosti *in vitro* prema staničnim linijama MCF-7, HCT116 i H 460. Odabrana su dva bis(glicinamidna) koordinacijska spoja – spoj s kompleksnim kationom *cis*-[Co(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(HGlyam)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (**1a**) i spoj s nenabijenom kompleksnom vrstom *trans*-[CuCl<sub>2</sub>(HGlyam)<sub>2</sub>] (**3a**); ternarni koordinacijski spojevi bakra(II) s glicinom i 2,2'-bipiridinom (**9a·6H<sub>2</sub>O**) te 1,10-fenantrolinom (**10a·6H<sub>2</sub>O**); ternarni koordinacijski spoj bakra(II) s L-serinom i 2,2'-bipiridinom (**α-11a**) te 1,10-fenantrolinom (**12a·6H<sub>2</sub>O**); spojevi s L-homoserinom – bis(L-homoserinato)bakar(II) (**8**) i ternarni koordinacijski spojevi s 2,2'-bipiridinom (**13·4H<sub>2</sub>O**) i 1,10-fenantrolinom (**14b·6H<sub>2</sub>O**). Spojevi su između ostalog odabrani i zbog dobre topljivosti u vodi. Sva mjerenja su napravljena u Laboratoriju za eksperimentalnu terapiju, Zavod za molekularnu medicinu, Institut Ruđer Bošković. Mjerenja su načinili dr. sc. Marijeta Kralj i dr. sc. Lidija Uzelac. U tablici 10 su navedene izmjerene IC<sub>50</sub> vrijednosti odabranih spojeva.

**Tablica 10.** IC<sub>50</sub> vrijednosti odabranih spojeva prema staničnim linijama MCF-7, HCT116 i H 460.

Spoj	IC <sub>50</sub> / μmol dm <sup>-3</sup>		
	HCT116	MCF-7	H 460
<b>1a</b>	≥100	11±5	≥100
<b>3a</b>	≥100	13±0,1	≥100
<b>8</b>	≥100	≥100	≥100
<b>9a·6H<sub>2</sub>O</b>	16,9±1,5	16,8±1,7	18,3±0,7
<b>10a·6H<sub>2</sub>O</b>	1,6±0,4	1,6±0,0	1,8±0,13
<b>α-11a</b>	18±3	11±5	15±2
<b>12a·6H<sub>2</sub>O</b>	<sup>a</sup>	2±0,08	2±0,2
<b>13·4H<sub>2</sub>O</b>	15,8±0,5	18,6±0,25	19,3±0,6
<b>14b·6H<sub>2</sub>O</b>	1,5±0,3	1,7±0,02	2,13±0,17

<sup>a</sup> Nije mjereno.

## § 5. ZAKLJUČAK

U sklopu ove doktorske disertacije priređeno je i strukturno okarakterizirano 47 novih koordinacijskih spojeva i 5 organskih liganada i njihovih soli (klorid i jodid glicinamida, klorid i nitrat 2,2'-iminodiacetamida, DL-hidroksiglicin). S obzirom na strukturu spojeva, istraživanje je podijeljeno u dva dijela te su istraživani koordinacijski spojevi kobalta(II), nikla(II) i bakra(II) s  $\alpha$ -aminokiselinama (D-*allo*- i L-izoleucin, L-homoserin) i derivatima  $\alpha$ -aminokiselina (glicinamid, 2,2'-iminodiacetamid) te ternarni koordinacijski spojevi bakra(II) s aminokiselinama (glicin, L-serin, L-homoserin) i heterocikličkim bazama (2,2'-bipiridin, 1,10-fenantrolin).

Po prvi puta su strukturno okarakterizirani koordinacijski spojevi u kojima su dvije (ili tri) molekule glicinamida koordinirane didentatno na metalni ion te je određeno 12 novih kristalnih struktura koordinacijskih spojeva kobalta(II), nikla(II) i bakra(I/II) s glicinamidom kao ligandom:

- koordinacijski spojevi kobalta(II) s dva didentatno koordinirana glicinamida i dvije koordinirane molekule vode te halogenidima (Cl, Cl/Br, I) kao protuionima: *cis*-[Co(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(HGlyam)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (**1a**), *cis*-[Co(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(HGlyam)<sub>2</sub>]Br<sub>1,06</sub>Cl<sub>0,94</sub> (**1b**) i *cis*-[Co(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(HGlyam)<sub>2</sub>]I<sub>2</sub> (**1c**)
- koordinacijski spojevi nikla(II) s dva didentatno koordinirana glicinamida i dvije koordinirane molekule vode te halogenidima (Cl, Cl/Br, I) kao protuionima: *cis*-[Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(HGlyam)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (**2a**), *cis*-[Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(HGlyam)<sub>2</sub>]Br<sub>0,94</sub>Cl<sub>1,06</sub> (**2b**), dva polimorfa spoja *cis*-[Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(HGlyam)<sub>2</sub>]I<sub>2</sub> (**2c<sub>RT</sub>** i **2c<sub>LT</sub>**) te tris(glicinamidni) dinuklearni koordinacijski spoj nikla i kalija NH<sub>4</sub>[Ni(HGlyam)<sub>3</sub>KI<sub>3</sub>]I·H<sub>2</sub>O (**2d**)
- koordinacijski spojevi bakra(I/II) s dva didentatno koordinirana glicinamida i dva koordinirala halogenida: *trans*-[CuCl<sub>2</sub>(HGlyam)<sub>2</sub>] (**3a**), *trans*-[CuBr<sub>1,3</sub>Cl<sub>0,7</sub>(HGlyam)<sub>2</sub>] (**3b**), polimerni koordinacijski spoj mješovitog oksidacijskog stanja bakra Cu<sup>I</sup>/Cu<sup>II</sup> *cis*-{[Cu<sup>II</sup>(HGlyam)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Cu<sup>I</sup><sub>2</sub>I<sub>6</sub>]}<sub>n</sub> (**3c**) te koordinacijski spoj bakra s glicinamidom u deprotoniranom obliku *trans*-[Cu(Glyam)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O (**3d**).



Priređeno je i strukturno karakterizirano 7 novih koordinacijskih spojeva kobalta(II) i nikla(II) s 2,2'-iminodiacetamidom:

- koordinacijski spojevi kobalta(II) s dva tridentatno koordinirana 2,2'-iminodiacetamida i halogenidima (Cl, Cl/Br) kao protuionima:  $[\text{Co}(\text{Idaa})_2]\text{Cl}_2$  (**4a**),  $[\text{Co}(\text{Idaa})_2]\text{Br}_{1,2}\text{Cl}_{0,8}$  (**4b**), s trijodidima i jodidima kao protuionima  $[\text{Co}(\text{Idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  (**4c**) i koordinacijski spoj s jednim tridentatno koordiniranim 2,2'-iminodiacetamidom, dva koordinirana kloridna iona i molekulom vode  $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Idaa})]$  (**4d**)
- koordinacijski spojevi nikla(II) s dva tridentatno koordinirana 2,2'-iminodiacetamida i halogenidima (Cl, I) ili trijodidima i jodidima kao protuionima:  $[\text{Ni}(\text{Idaa})_2]\text{Cl}_2$  (**5a**),  $[\text{Ni}(\text{Idaa})_2]\text{I}_2$  (**5b**) i  $[\text{Ni}(\text{Idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  (**5c**).

Kako bi se dobio što bolji uvid u svojstva ovih koordinacijskih spojeva, načinjen je homologni niz halogenida. Utvrđeno je kako kobalt(II) i nikal(II) s istim halogenidima tvore izostrukturne spojeve s glicinamidom ili 2,2'-iminodiacetamidom. Koordinacijski spojevi kobalta(II) i nikala(II) s glicinamidom, neovisno o halogenidu kristaliziraju kao soli s kompleksnim kationom u kojem su dva glicinamida međusobno u *cis*- položaju te halogenidnim anionima. Bakar(II) s glicinamidom te kloridima i bromidima daje oktaedarske komplekse u kojima su dva glicinamida međusobno u *trans*- položaju, a dva halogenidna iona su koordinirana u aksijalnim položajima. U reakciji s jodidnim ionima, dolazi do djelomične redukcije bakra(II) te nastaje 1D koordinacijski polimer u kojem je bakar u mješovitom oksidacijskom stanju Cu(I)/Cu(II). U ovom su slučaju dva koordinirana glicinamida međusobno u *cis*- položaju te je tako pokazano kako druge tvari prisutne u kristalu utječu na stabilnost izomera.

2,2'-iminodiacetamid je pokazao zanimljiva kemijska svojstva. U vodenoj otopini postoji kemijska ravnoteža između glicinamida i 2,2'-iminodiacetamida te prisutnost određenih tvari, poput amonijevog klorida, može pomaknuti ravnotežu u jednom smjeru, stoga je prilikom sinteze vrlo važno voditi računa o čistoći ovog spoja. Pokazano je kako je za dobivanje glicinamidnih koordinacijskih spojeva potreban glicinamid-hidroklorid „onečišćen“ amonijevim kloridom, a za pripremu koordinacijskih spojeva s 2,2'-iminodiacetamidom potreban je čisti 2,2'-iminodiacetamid ili čisti glicinamid-hidroklorid. Kobalt(II) i nikal(II) s 2,2'-iminodiacetamidom tvore oktaedarske kompleksne katione u kojima su dva 2,2'-iminodiacetamida tridentatno koordinirana na metalni centar s amidnim atomima kisika i atomom dušika imino-skupine (**4a**, **4b**, **5a**, **5b**). U navedenim spojevima su halogenidni ioni

(Cl, Cl/Br, I) prisutni kao protuioni. Promjenom kristalizacijskih uvjeta (koncentracija reaktanata i otapalo) dobiveni su izostrukturni kompleksi kobalta(II) i nikla(II) u kojima su uz navedeni kompleksni kation i kao protuioni prisutni jodidni i trijodidni ioni (**4c**, **5c**).

Zanimljivo, kad su u sintezi korišteni bromidni ioni u kompleksima s glicinamidom (**1b**, **2b**, **3b**) i 2,2'-iminodiacetamidom (**4b**), bez obzira na metalni ion, dobiveni su spojevi s mješovitim halogenidima, tj. s kloridima i bromidima u neredu. Nije uočena veća preferencija ovih kompleksnih kationa prema kloridima ili bromidima, osim što je u bakrovom(II) kompleksu s glicinamidom (**3b**), odnosno u kobaltovom(II) kompleksu s 2,2'-iminodiacetamidom (**4b**), nešto veći udio bromidnih iona u odnosu na kloride.

Koordinacijski spojevi kobalta(II), nikla(II) i bakra(II) s glicinamidom te spojevi kobalta(II) i nikla(II) 2,2'-iminodiacetamidom imaju velik broj donora vodikovih veza s obzirom na ukupan broj atoma te su vrlo higroskopni, stoga se nisu pokazali pogodnima za izučavanje strukturnih transformacija u čvrstom stanju. To je i razlog spore kristalizacije, koja je u nekim slučajevima trajala nekoliko mjeseci ili godina (zbog promjenjivih atmosferskih uvjeta).

*cis*-[Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(HGlyam)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**2<sub>CRT</sub>**) pokazao je vrlo neobičan polimorfni prijelaz. Hlađenjem ispod 210 K sobnotemperaturni rompski polimorf (**2<sub>CRT</sub>**) prelazi u niskotemperaturni monoklinski polimorf (**2<sub>CLT</sub>**) i pritom jedinični kristal puca u dvije domene različite orijentacije. Zagrijavanjem iznad temperature prijelaza dolazi do „cijeljenja“ kristala, tj. dvije domene se postupno spajaju nazad u jedinični kristal. Proces je reverzibilan, što je pokazano difrakcijom na jediničnom kristalu, razlikovnom pretražnom kalorimetrijom na jediničnom kristalu i temperaturno ovisnom (*hot-stage*) mikroskopijom. Ključnim u tom procesu se pokazala higroskopnost spoja. Naime, čini se kako u pukotinama koje nastaju tijekom hlađenja dolazi do kondenzacije vode, na tim mjestima nastaju centri nukleacije te tijekom polimorfnog prijelaza dolazi do ponovnog usmjerenog rasta kristala sobnotemperaturnog polimorfa (**2<sub>CRT</sub>**). Važnost vode potvrđena je pokusom u ulju, u kojem je kristal svakim sljedećim polimorfnim prijelazom pucao sve više i više jer je bila onemogućena kondenzacija vode u pukotinama.

Priređen je i strukturno okarakteriziran koordinacijski spoj nikla(II) s L-izoleucinom [Ni(L-Ile)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (**6**) te četiri koordinacijska spoja bakra(II) u reakciji s D-*allo*,L-izoleucinom, tri *cis*-izomera, *cis*-[Cu(D-*allo*-Ile)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] (**7b**), *cis*-[Cu(D-*allo*-Ile)(L-Ile)(H<sub>2</sub>O)]<sub>0,7</sub>-*cis*-[Cu(L-Ile)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>0,3</sub> (**7c**), *cis*-[Cu(D-*allo*-Ile)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>0,75</sub>-*cis*-[Cu(D-*allo*-Ile)(L-Ile)(H<sub>2</sub>O)]<sub>0,25</sub> (**7d**) i jedan *trans*-izomer, *trans*-[Cu(D-*allo*-Ile)(L-Ile)]<sub>n</sub> (**7e**). Sva tri *cis*-izomera (spojevi **7b–d**) sadrže nered u kristalnoj strukturi, na jednom od aminokiselinskih ogranaka, a u **7c** i **7d** je

opažen neobičan nered na kiralnom C<sup>α</sup> atomu. Naime, spoj u kristalnoj strukturi sadrži nestehiometrijski omjer D-*allo*- i L-izoleucina.

U disertaciji su dana dodatna objašnjenja do sada samo spektroskopski izučavanih koordinacijskih spojeva s „DL-izoleucinom“. Naime, pokazano je kao dolazi do *cis*↔*trans* izomerije te je kristalografski pokazano kako u tom procesu dolazi do većih strukturnih promjena. Naime *cis*- izomer opisan u literaturi zapravo sadrži tri tipa kompleksa koji se u kristalnoj strukturi nalaze u trostrukom neredu te su kompleksne vrste *cis*-[Cu(D-*allo*-Ile)(L-Ile)(H<sub>2</sub>O)] i *cis*-[Cu(L-Ile)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] u nestehiometrijskom omjeru (**7c**). *Trans*- izomer (**7e**) pak nema koordiniranu molekulu vode, već se radi o 2D koordinacijskom polimeru u kojem nema nereda, a izomeri izoleucina su u stehiometrijskom omjeru 1:1. Tako, zbog različitog udjela pojedinih izomera u spojevima **7c** i **7e**, osim izomerizacije *cis*→*trans* dolazi do razlaganja kompleksa **7c** na dva spoja – *cis*-[Cu(L-Ile)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] (**7a**) i *trans*-[Cu(D-*allo*-Ile)(L-Ile)]<sub>n</sub> (**7e**). Osim termičke izomerizacije isti je proces izvršen u parama otapala, natapanjem kristala otapalom ili mljevenjem uz dodatak tekućine ili bez dodatka tekućine. U svim pokusima pokazalo se kako metanol stabilizira *trans*- kompleks **7e**, dok voda stabilizira *cis*- kompleks **7c**.

Priređen je i koordinacijski spoj bakra(II) s L-homoserinom *trans*-[Cu(μ-L-Hser)(L-Hser)]<sub>n</sub> (**8**), što je prvi strukturno okarakterizirani bis(L-homoserinatni) kompleks. Spoj **8** je *trans*- izomer te je koordinacijski polimer, međutim, bakar(II) je premošćen preko hidroksilne skupine ogranka L-homoserina. U sklopu ovog istraživanja nisu načinjeni eksperimenti kako bi se ispitala potencijalna *cis-trans* izomerizacija ovog spoja, ali bi se moglo istražiti u budućnosti.

U drugom dijelu doktorske disertacije opisane su 22 nove kristalne strukture različitih ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s aminokiselinama (glicin, L-serin i L-homoserin) i heterocikličkim bazama (2,2'-bipiridin i 1,10-fenantrolin). Priređeni su:

- ternarni koordinacijski spojevi bakra(II) s glicinom i 2,2'-bipiridinom:  
[Cu(Gly)(H<sub>2</sub>O)(bipy)][Cu(Gly)(SO<sub>4</sub>)(bipy)]·6H<sub>2</sub>O (**9a·6H<sub>2</sub>O**),  
[Cu(Gly)(H<sub>2</sub>O)(bipy)]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (**9b·H<sub>2</sub>O**) i [Cu(Gly)(H<sub>2</sub>O)(bipy)]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (**9b**)
- ternarni koordinacijski spojevi bakra(II) s glicinom i 1,10-fenantrolinom:  
[Cu(Gly)(H<sub>2</sub>O)(phen)]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O (**10a·6H<sub>2</sub>O**) i {[Cu(μ-Gly)(phen)]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·6CH<sub>3</sub>OH}<sub>n</sub>  
(**10b·6CH<sub>3</sub>OH**)

- ternarni koordinacijski spojevi bakra(II) s L-serinom i 2,2'-bipiridinom:  $[\text{Cu}(\text{L-Ser})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**11a**·**6H<sub>2</sub>O**),  $\alpha$ - $[\text{Cu}(\text{L-Ser})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]_2\text{SO}_4$  ( **$\alpha$ -11a**),  $\beta$ - $[\text{Cu}(\text{L-Ser})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]_2\text{SO}_4$  ( **$\beta$ -11a**) i  $[\text{Cu}(\text{L-Ser})(\text{bipy})(\text{CH}_3\text{OH})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**11b**·**3CH<sub>3</sub>OH**)
- ternarni koordinacijski spojevi bakra(II) s L-serinom i 1,10-fenantrolinom:  $[\text{Cu}(\text{L-Ser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (**12a**·**10H<sub>2</sub>O**),  $[\text{Cu}(\text{L-Ser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**12a**·**6H<sub>2</sub>O**),  $[\text{Cu}(\text{L-Ser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**12a**·**4H<sub>2</sub>O**),  $[\text{Cu}(\text{L-Ser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\text{L-Ser})(\text{phen})(\text{CH}_3\text{OH})]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (**12b**·**3H<sub>2</sub>O**·**CH<sub>3</sub>OH**),  $[\text{Cu}(\text{L-Ser})(\text{phen})(\text{CH}_3\text{OH})]_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  (**12c**·**2CH<sub>3</sub>OH**) i  $[\text{Cu}(\text{L-Ser})(\text{phen})(\text{CH}_3\text{OH})]_2\text{SO}_4 \cdot 2,5\text{CH}_3\text{OH}$  (**12c**·**2,5CH<sub>3</sub>OH**)
- ternarni koordinacijski spojevi bakra(II) s L-homoserinom i 2,2'-bipiridinom:  $\{[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**13**·**4H<sub>2</sub>O**),  $\{[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**13**·**3H<sub>2</sub>O**) i  $\{[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**13**·**2H<sub>2</sub>O**)
- ternarni koordinacijski spojevi bakra(II) s L-homoserinom i 1,10-fenantrolinom:  $[\text{Cu}(\text{L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**14a**·**6H<sub>2</sub>O**),  $\{[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{phen})]\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**14b**·**6H<sub>2</sub>O**),  $\{[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{phen})]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**14c**·**3H<sub>2</sub>O**) i  $\{[\text{Cu}(\text{L-Hser})(\text{phen})(\text{CH}_3\text{OH})][\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{phen})]\text{SO}_4 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}\}_n$  (**14d**·**6CH<sub>3</sub>OH**).

U 19 kristalnih struktura nalazi se kristalizacijsko otapalo koje se pakira u džepove ili kanale, dok ostale tri nemaju kristalizacijsko otapalo. Zanimljivo je da džepove tvore samo molekule vode dok se molekule metanola pakiraju u 1D ili 2D kanale. Kristalizacija ovih spojeva je izuzetno osjetljiva na količinu otapala te su u ovisnosti o količini vode, odnosno metanola, dobiveni različiti solvati. U slučaju spojeva s L-serinom i 1,10-fenantrolinom vrlo mala razlika u količini vode u reaktantima (bezvodni bakrov(II) sulfat ili monohidrat) utjecao je na kristalizaciju dva solvata s metanolom (**12c**·**2CH<sub>3</sub>OH** i **12c**·**2,5CH<sub>3</sub>OH**). Budući da se te dvije strukture kemijski razlikuju samo u količini kristalizacijskih molekula metanola, moguće je da količina vode utječe na rast kristala te usmjerava kristalizaciju određenog solvata.

Budući da su kompleksne vrste u ovim spojevima relativno fleksibilne (rigidni su u tvorbi dvostrukih lanaca  $\pi$ -interakcijama, ali međusobna interakcija lanaca je fleksibilna), dimenzije kanala poroznih spojeva ne ograničavaju same po sebi veličinu molekule gosta koju bi ovi spojevi mogli apsorbirati. Izmjena molekula gosta se odvija uz veća ili manja gibanja okosnice strukture čime se kanali dostupni molekulama gosta povećavaju ili smanjuju ovisno o

stabilnosti kristalne strukture u određenoj okolini (otopina, atmosfera). Zbog tih razloga ovi bi se materijali mogli okarakterizirati kao polurigidni porozni materijali. Iz kristalnih struktura priređenih ternarnih spojeva može se zaključiti kolike mogu biti veličine kanala u koje se mogu smjestiti molekule gosta za određenu kombinaciju aminokiseline i heterocikličke baze. Pokazano je da se u kristalnu strukturu mogu smjestiti molekule vode ili metanola kroz koordinaciju ili kao kristalizacijsko otapalo. Kao kristalizacijsko otapalo molekule vode mogu tvoriti male džepove u kojima se pojedinačno smještaju molekule vode, mogu tvoriti veće džepove povezivanjem više molekula ili u 1D kanale. Molekule metanola, u svim kristalnim strukturama dobivenim u ovome radu, pakiraju se u 1D ili 2D kanale povezujući se međusobno vodikovim vezama ili, kao što je to slučaj u **12b·3H<sub>2</sub>O·CH<sub>3</sub>OH**, s molekulama vode. Mogući razlog povezivanja u kanale (pritom ne tvoreći džepove) je činjenica da su kumulativne vodikove veze koje molekule metanola ostvaruju međusobno mnogo slabije od onih koje ostvaruju molekule vode, stoga se kroz povećanu brojnost vodikovih veza postiže potrebna stabilnost kristalne strukture. U prilog tome ide i činjenica da su molekule metanola koje ne ostvaruju vodikove veze s jakim akceptorima često u dinamičkom neredu, dok su molekule vode eventualno u statičkom neredu, ali ne i dinamičkom. Međutim, potrebno je dodatnih podataka i fizikalno-kemijskih mjerenja te izračuna kako bi se ova hipoteza mogla ispitati.

S obzirom na tehničke mogućnosti, ispitana je potencijalna izmjena otapala ovih spojeva u čvrstom stanju. Najistraženiji je skup ternarnih spojeva bakra(II) s L-serinom i 1,10-fenantrolinom u kojem je uspješno izvedena transformacija **12a·6H<sub>2</sub>O** ⇌ **12c·2CH<sub>3</sub>OH** preko niza poznatih i nepoznatih kristalnih struktura. Pokazano je da je ovisno o uvjetima, moguće kontrolirati stabilnost određenog solvata. Posebno je zanimljiva transformacija mljevenjem u kojoj spoj veže vodu iz zraka (osim u slučaju mljevenja **12a·10H<sub>2</sub>O**) te se dobiva hidrat s većim udjelom vode od početnih spojeva. Mljevenjem ternarnih spojeva bakra(II) s L-serinom i 2,2'-bipiridinom uvijek se dobivaspoj bez kristalizacijskih voda (**α-11a**).

Tijekom sinteza ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama opažena je neobična reakcija oksidacije aminokiselina u vodenim otopinama. Naime, ukoliko su otopine koje su sadržavale bakar(II), 2,2'-bipiridin i L-serin ostavljene nekoliko dana, iz njih su kristalizirali kompleksi koji su umjesto aminokiseline sadržavale oksalatne ione. Slična reakcija je dobivena i s drugim aminokiselinama i derivatima. Istraživanjem ovih procesa dobiven je i kompleks s vrlo jakim vodikovom vezom, spoj  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SO}_4\text{-H-NO}_3)(\mu\text{-ox})(\text{bipy})]_n$  (**15**). U tom spoju oksalatni ioni su deprotonirani te premošćuju

dva atoma bakra(II), a nitratni i sulfatni ioni su povezani vodikom. Nisu načinjena dodatna istraživanja na tom spoju, ali kako se radi o 3D koordinacijskom polimeru, mogao bi pokazati određena magnetska svojstva. Također, kako kristali sadrže vodikovu vezu između dva različita anorganska kationa (moguće da je ovo prva takva vodikova veza opažena u čvrstom stanju), spoj je zanimljiv za eksperimentalno, ali i teorijsko proučavanje vodikove veze.

Spojevi odabrani za biološka ispitivanja pokazali su obećavajuće rezultate. Budući da je iz literature poznato kako su ternarni spojevi bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama biološki aktivni, bilo je za očekivati da će pokazati određenu biološku aktivnost prema odabranim staničnim linijama raka dojke (MCF-7), raka debelog crijeva (HCT116) i raka pluća (H 460). Pokazalo se kako ispitivani ternarni spojevi bakra (II) s aminokiselinama (glicin, L-serin i L-homoserin) i 1,10-fenantrolinom imaju veću aktivnost u odnosu na spojeve s 2,2'-bipiridinom, u ovom slučaju približno 10 puta. Što se tiče koordinacijskih spojeva s  $\alpha$ -aminokiselinama i amidima  $\alpha$ -aminokiselina, *trans*-[Cu( $\mu$ -L-Hser)(L-Hser)]<sub>n</sub> (**8**) nije pokazao izraženu biološku aktivnost niti prema jednoj od staničnih linija. S druge strane, kompleksi s glicinamidom *cis*-[Co(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(HGlyam)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (**1a**) i *trans*-[CuCl<sub>2</sub>(HGlyam)<sub>2</sub>] (**3a**) pokazali su određenu aktivnost i selektivnost prema staničnoj liniji MCF-7, dok prema staničnim linijama HCT116 i H 460 nisu pokazali izraženu aktivnost. Uzevši u obzir da glicinamid nije toksičan, bilo bi zanimljivo testirati antiproliferativnu aktivnost ovih kompleksa ili nekih sličnih spojeva prema zdravim ljudskim stanicama.

Rezultati ove doktorske disertacije uvelike su nadopunili literaturne podatke o koordinacijskim spojevima s aminokiselinama i njihovim derivatima. Iako se koordinacijski spojevi s aminokiselinama istražuju više od 180 godina, i dalje mnogo toga ne znamo o njihovim svojstvima. Primjerice, tek je u sklopu ovog istraživanja riješeno pitanje o izomerima koordinacijskog spoja bakra(II) s D-*allo*- i L-izoleucinom, iako su ti spojevi proučavani više od 50 godina. Jedan od važnijih znanstvenih doprinosa istraživanju ovih spojeva je uvođenje reakcija u čvrstom stanju u postupke sinteze i strukturne transformacije koordinacijskih spojeva s aminokiselinama. Naime, reakcije u čvrstom stanju s koordinacijskim spojevima s aminokiselinama gotovo da nisu korištene. Kroz ovaj rad su se pokazale izuzetno pogodne za izučavanje strukturnih transformacija, umjesto standardno korištenih termičkih metoda koje na određenoj temperaturi vode do raspada kompleksa. Osim što je na taj način moguće proučavanje izomerizacije u blažim uvjetima, moguće je istražiti stabilnost određenih izomera u širokom rasponu uvjeta poput atmosfere (relativna vlažnost ili pare otapala). Ipak, reakcije u

čvrstom stanju ograničene su s obzirom na fizikalna svojstva spojeva, stoga nisu bile prikladne za proučavanje spojeva s glicinamidom i 2,2'-iminodiacetamidom, zbog njihove izražene higroskopnosti. Također su priređeni ternarni koordinacijski spojevi bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama te je istražena stabilnost pojedinih solvata u čvrstom stanju, ali i otopini. Proučavani spojevi su pokazali vrlo zanimljiva svojstva, poput biološke aktivnosti, formiranja poroznih arhitektura ili mogućnosti reverzibilne apsorpcije i desorpcije otapala u čvrstom stanju ovisno o okolini u kojoj se nalaze, što je svakako korak prema potencijalnoj primjeni ovih spojeva kao (više)funkcionalnih materijala.

## § 6. LITERATURNI IZVORI

1. P. J. Butterworth, *Cell Biochem. Funct.* **23** (2005) 293–294.
2. R. A. Festa i D. J. Thiele, *Curr. Biol.* **21** (2011) R877–R883.
3. A. Sigel, H. Sigel i R. K. O. Sigel, Ur., *Nickel and Its Surprising Impact in Nature*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2007.
4. B. Prugovečki, E. J. Dodson, G. G. Dodson i D. Matković-Čalogović, *Croat. Chem. Acta* **82** (2009) 433–438.
5. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot i S. C. Ward, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **72** (2016) 171–179.
6. X. Le, S. Liao, X. Liu i X. Feng, *J. Coord. Chem.* **59** (2006) 985–995.
7. S. R. Liao, X. Y. Le i X. L. Feng, *J. Coord. Chem.* **61** (2008) 847–856.
8. R. D. Gillard i S. H. Laurie, *J. Chem. Soc. D Chem. Commun.* (1969) 489–490.
9. A. Marín-Hernández, J. C. Gallardo-Pérez, S. Y. López-Ramírez, J. D. García-García, J. S. Rodríguez-Zavala, L. Ruiz-Ramírez, I. Gracia-Mora, A. Zentella-Dehesa, M. Sosa-Garrocho, M. Macías-Silva, R. Moreno-Sánchez i S. Rodríguez-Enríquez, *Arch. Toxicol.* **86** (2012) 753–766.
10. C. Santini, M. Pellei, V. Gandin, M. Porchia, F. Tisato i C. Marzano, *Chem. Rev.* **114** (2014) 815–862.
11. L. Ruiz-Azuara i M. E. Bravo-Gomez, *Curr. Med. Chem.* **17** (2010) 3606–3615.
12. M. Chikira, Y. Tomizawa, D. Fukita, T. Sugizaki, N. Sugawara, T. Yamazaki, A. Sasano, H. Shindo, M. Palaniandavar i W. E. Antholine, *J. Inorg. Biochem.* **89** (2002) 163–173.
13. B. W. Delf, R. D. Gillard i P. O'Brien, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* (1979) 1301–1305.
14. N. Judaš, *Geometrijska izomerija bis(L-aminokiselinskih) bakrovih(II) kompleksa. Mogućnosti termičke cis-trans izomerizacije u čvrstoj fazi.*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2004.
15. M. Marković, N. Judaš i J. Sabolović, *Inorg. Chem.* **50** (2011) 3632–3644.
16. J.-B. Boussingault, *Ann. Chim. Phys.* **3** (1841) 257–270.
17. P. A. Kober i K. Sugiura, *J. Biol. Chem.* **13** (1912) 1–13.
18. J. E. Letter i J. E. Bauman, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 437–442.
19. L. Gasque, R. Moreno-Esparza i L. Ruiz-Ramírez, *J. Inorg. Biochem.* **48** (1992) 121–127.
20. C. G. Pope i M. F. Stevens, *Biochem. J.* **33** (1939) 1070–1077.
21. P. A. Kober, *J. Ind. Eng. Chem.* **9** (1917) 501–504.
22. P. A. Kober i A. B. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **38** (1916) 457–472.



23. A. J. Stosick, *J. Am. Chem. Soc.* **67** (1945) 365–370.
24. C. M. Weeks, A. Cooper i D. A. Norton, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **25** (1969) 443–450.
25. R. J. Hooper, T. J. Lane i J. L. Walter, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 1568–1573.
26. A. W. Herlinger, S. L. Wenhold i T. V. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 6474–6481.
27. T. Yasui i Y. Shimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **39** (1966) 604–608.
28. T. Szabó-Plánka, *Acta Chim. Hungarica* **120** (1985) 143–151.
29. A. W. Herlinger i T. V. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 6481–6486.
30. D. M. Martino, M. C. G. Passeggi i R. Calvo, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 9466–9476.
31. S. Misumi, T. Isobe i S. Kimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45** (1972) 2695–2697.
32. CCDC, <https://www.ccdc.cam.ac.uk/CCDCStats/> (preuzeto 16. studenog 2020.).
33. I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson i R. Taylor, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **58** (2002) 389–397.
34. T. R. Ralph, M. L. Hitchman, J. P. Millington i F. C. Walsh, *J. Electroanal. Chem.* **375** (1994) 1–15.
35. A. J. Bard, R. Parsons i J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solution*, Routledge, New York, 2017.
36. N. Ohata, H. Masuda i O. Yamauchi, *Inorganica Chim. Acta* **300–302** (2000) 749–761.
37. N. Ohata, H. Masuda i O. Yamauchi, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **35** (1996) 531–532.
38. A. Wojciechowska, A. Gaĝor, J. Jezierska i M. Duczmal, *RSC Adv.* **4** (2014) 63150–63161.
39. M. Marković, D. Milić i J. Sabolović, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 4116–4129.
40. A. Kämpfe, F. Lindner, E. Kroke i J. Wagler, *Zeitschrift für Naturforsch. B* **70** (2015) 879–883.
41. A. Wojciechowska, A. Kochel i M. Duczmal, *Mater. Chem. Phys.* **182** (2016) 472–480.
42. M.-L. Sun, X. Zhang i Y.-G. Yao, *Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem.* **45** (2015) 1834–1838.
43. R. Kumar, S. Obrai, A. Sharma, A. Kaur Jassal, M. S. Hundal i J. Mitra, *J. Mol. Struct.* **1075** (2014) 43–48.
44. R. D. Gillard, R. Mason, N. C. Payne i G. B. Robertson, *J. Chem. Soc. A* (1969) 1864–1871.
45. S. M. Moussa, R. R. Fenton, B. J. Kennedy i R. O. Piltz, *Inorganica Chim. Acta* **288** (1999) 29–34.
46. R. Hu, Q. Yu, F. Liang, L. Ma, X. Chen, M. Zhang, H. Liang i K. Yu, *J. Coord. Chem.* **61** (2008) 1265–1271.
47. D. Van der Helm i M. B. Hossain, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **25** (1969) 457–463.
48. A. Wojciechowska, J. Janczak, T. Rojek, A. Gorzsas, M. Malik-Gajewska i M. Duczmal, *J.*

- Coord. Chem.* **72** (2019) 1358–1377.
49. O. Versiane, J. Felcman, J. L. de Miranda, R. A. Howie i J. M. S. Skakle, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **61** (2005) m2517–m2519.
50. H. Hemissi, M. Nasri, S. Abid, S. S. Al-Deyab, E. Dhahri, E. K. Hlil i M. Rzaigui, *J. Solid State Chem.* **196** (2012) 489–497.
51. B. M. Casari, A. H. Mahmoudkhani i V. Langer, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **60** (2004) m1949–m1951.
52. D. Vušak, J. Pejić, M. Jurković, G. Szalontai i J. Sabolović, *CrystEngComm* **22** (2020) 5587–5600.
53. L. Wang, L. Liu, D. Jia, Y. Cao i X. Xin, *Chinese Sci. Bull.* **50** (2005) 758–760.
54. T. Chen, B. Liang i X. Xin, *J. Phys. Chem. Solids* **58** (1997) 951–955.
55. Y.-X. Sun i Z.-L. You, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **60** (2004) m1199–m1201.
56. M. M. Harding i H. A. Long, *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor.* (1968) 2554–2559.
57. K.-Q. Gu, Y.-X. Sun, R. Zhang, N.-W. Zhang i H.-W. Che, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **63** (2007) m740–m742.
58. A. C. Rizzi, C. D. Brondino, R. Calvo, R. Baggio, M. T. Garland i R. E. Rapp, *Inorg. Chem.* **42** (2003) 4409–4416.
59. O. Versiane, B. L. Rodrigues, J. M. Ramos, C. A. Téllez i J. Felcman, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **65** (2006) 1112–1119.
60. B. Zhou, N. J. O. Silva, F.-N. Shi, F. Palacio, L. Mafra i J. Rocha, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012** (2012) 5259–5268.
61. E. E. Castellano, O. R. Nascimento i R. Calvo, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **38** (1982) 1303–1305.
62. W. Tapala, T. J. Prior i A. Rujiwatra, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **69** (2013) m286–m287.
63. E. Yang, L. Wang, F. Wang, Q. Lin, Y. Kang i J. Zhang, *Inorg. Chem.* **53** (2014) 10027–10029.
64. V. A. Blatov, A. P. Shevchenko i D. M. Proserpio, *Cryst. Growth Des.* **14** (2014) 3576–3586.
65. E. V. Alexandrov, V. A. Blatov, A. V. Kochetkov i D. M. Proserpio, *CrystEngComm* **13** (2011) 3947–3958.
66. H. Schiff, *Justus Liebig's Ann. der Chemie* **319** (1901) 287–303.
67. N. Usuki, M. Yamada, M. Ohba i H. Ōkawa, *J. Solid State Chem.* **159** (2001) 328–335.
68. R. Krämer, M. Maurus, R. Bergs, K. Polborn, K. Sünkel, B. Wagner i W. Beck, *Chem. Ber.* **126** (1993) 1969–1980.
69. A. Fehn, S. Mihan, K. Polborn i W. Beck, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **623** (1997)

- 665–675.
70. M. Graf, K. Karaghiosoff, P. Mayer i W. Beck, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **639** (2013) 1117–1121.
71. Y. Ilan i M. Kapon, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 2350–2354.
72. E. Andersson, P. Horal, A. Jejcic, S. Höglund, J. Balzarini, A. Vahlne i B. Svennerholm, *Antimicrob. Agents Chemother.* **49** (2005) 40–44.
73. R. Marchelli, A. Dossena, G. Casnati, G. G. Fava i M. F. Belicchi, *J. Chem. Soc. - Ser. Chem. Commun.* (1985) 1672–1674.
74. P. Pelagatti, A. Bacchi, F. Calbiani, M. Carcelli, L. Elviri, C. Pelizzi i D. Rogolino, *J. Organomet. Chem.* **690** (2005) 4602–4610.
75. A. Bacchi, P. Pelagatti, C. Pelizzi i D. Rogolino, *J. Organomet. Chem.* **694** (2009) 3200–3211.
76. R. A. Sarfraz, T. G. Kazi, S. Iqbal, H. I. Afridi, M. K. Jamali, N. Jalbani i M. B. Arain, *Appl. Organomet. Chem.* **22** (2008) 187–192.
77. T. Komorita, A. Fuyuhiko, K. Tanimoto, K. Yamauchi i K. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68** (1995) 1593–1599.
78. M. Sekizaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47** (1974) 1447–1450.
79. M. Sekizaki, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **32** (1976) 1568–1570.
80. M. Sekizaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54** (1981) 3861–3862.
81. R. V. Snyder, *A study of stereoselective amino acid complexes of copper (II) and nickel (II)*, Doktorski rad, Iowa State University, 1972.
82. F. Gschwind i M. Jansen, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **67** (2011) m1218–m1219.
83. K. Tomita i I. Nitta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **34** (1961) 286–291.
84. B. A. Hunter, S. M. Moussa, R. R. Fenton i B. J. Kennedy, *Aust. J. Chem.* **55** (2002) 331–341.
85. M. A. Hitchman, L. Kwan, L. M. Engelhardt i A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1987) 457–465.
86. K. Zhou, J. Huang, J. Li, Y. Zhang i P. Zhou, *CCDC 1133324: Exp. Cryst. Struct. Determ.* (1984).
87. K. Smokrović, I. Đilović i D. Matković-Čalogović, *CrystEngComm* **22** (2020) 4963–4968.
88. L. Antolini, G. Marcotrigiano, L. Menabue i G. C. Pellacani, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 141–145.
89. L. P. Battaglia, A. Bonamartini Corradi, L. Antolini, G. Marcotrigiano, L. Menabue i G. C. Pellacani, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 2407–2411.
90. J. C. García-Ramos, R. Galindo-Murillo, A. Tovar-Tovar, A. L. Alonso-Saenz, V. Gómez-Vidales, M. Flores-Álamo, L. Ortiz-Frade, F. Cortes-Guzmán, R. Moreno-Esparza, A. Campero i L. Ruiz-Azuara, *Chem. – A Eur. J.* **20** (2014) 13730–13741.

91. M. N. Arumugham, S. Basakaran i M. Murali Krishnan, *CCDC 1051457: Exp. Cryst. Struct. Determ.* (2015).
92. L. Antolini, G. Marcotrigiano, L. Menabue, G. C. Pellacani, M. Saladini i M. Sola, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 3621–3626.
93. S. Zhang i J. Zhou, *J. Coord. Chem.* **61** (2008) 2488–2498.
94. L. Antolini, L. P. Battaglia, A. Bonamartini Corradi, G. Marcotrigiano, L. Menabue, G. C. Pellacani, M. Saladini i M. Sola, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 2901–2904.
95. D. İnci, R. Aydın, Ö. Vatan, T. Sevgi, D. Yılmaz, Y. Zorlu, Y. Yerli, B. Çoşut, E. Demirkan i N. Çinkılıç, *JBIC J. Biol. Inorg. Chem.* **22** (2017) 61–85.
96. A. Lehleh, A. Beghidja, C. Beghidja, O. Mentré i R. Welter, *Comptes Rendus Chim.* **14** (2011) 462–470.
97. A. Tovar-Tovar, L. Ruiz-Ramírez, A. Campero, A. Romerosa, R. Moreno-Esparza i M. J. Rosales-Hoz, *J. Inorg. Biochem.* **98** (2004) 1045–1053.
98. U. Mukhopadhyay, D. Choquesillo-Lazarte, J. Niclós-Gutiérrez i I. Bernal, *CrystEngComm* **6** (2004) 627–632.
99. D. İnci, R. Aydın, H. Huriyet, Y. Zorlu i N. Çinkılıç, *Appl. Organomet. Chem.* **32** (2018) e4309.
100. L. G. Naso, J. J. Martínez Medina, F. D'Alessandro, M. Rey, A. Rizzi, O. E. Piro, G. A. Echeverría, E. G. Ferrer i P. A. M. Williams, *J. Inorg. Biochem.* **204** (2020) 110933.
101. S. Kiraz, D. İnci, R. Aydın, Ö. Vatan, Y. Zorlu i T. Cavaş, *J. Mol. Struct.* **1194** (2019) 245–255.
102. D. İnci, R. Aydın, Ö. Vatan, D. Yılmaz, H. M. Gençkal, Y. Zorlu i T. Cavaş, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **145** (2015) 313–324.
103. T. Sugimori, H. Masuda, N. Ohata, K. Koiwai, A. Odani i O. Yamauchi, *Inorg. Chem.* **36** (1997) 576–583.
104. S. Sharma, L. Toupet, M. Ahmad i F. Arjmand, *RSC Adv.* **6** (2016) 79372–79382.
105. P. S. Subramanian, E. Suresh i L. Casella, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007** (2007) 1654–1660.
106. N. Hu, K. Aoki i H. Yamazaki, *Inorganica Chim. Acta* **163** (1989) 105–113.
107. H.-J. Zhao, M.-X. Li, M. Shao i H.-J. Liu, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **62** (2006) m965–m967.
108. X. Le, X. Zhou, C. Huang i X. Feng, *J. Coord. Chem.* **56** (2003) 861–867.
109. G.-J. Xu, Y.-Y. Kou, L. Feng, S.-P. Yan, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang i P. Cheng, *Appl. Organomet. Chem.* **20** (2006) 351–356.
110. L. Xue-Yi, F. Yin-Lian, T. Ming-Liang i J. Iiang-Nian, *Chinese J. Chem.* **21** (2010) 44–49.
111. J. Chen, X. Ren, X. Le i X. Feng, *Chinese J. Chem.* **28** (2010) 2179–2187.
112. Q.-H. Jin, L. Yang, X.-L. Xin, H.-W. Gao, J.-C. Dong i P.-Z. Li, *Zeitschrift für Krist. - New Cryst. Struct.* **221** (2006) 383–384.

113. X. Solans, L. Ruíz-Ramírez, A. Martínez, L. Gasque i R. Moreno-Esparza, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **48** (1992) 1785–1788.
114. I. V. Esarev, A. V. Eremin, V. V. Gurzhii, E. B. Erkhitueva, N. L. Medvedskii i A. N. Belyaev, *Russ. J. Gen. Chem.* **87** (2017) 1887–1889.
115. M. E. Bravo-Gómez, S. Dávila-Manzanilla, J. Flood-Garibay, M. Á. Muciño- Hernández, Á. Mendoza, J. C. García-Ramos, R. Moreno-Esparza i L. Ruiz-Azuara, *J. Mex. Chem. Soc.* **56** (2017) 85–92.
116. H.-Y. Li, F.-P. Huang, Y.-M. Jiang i S. W. Ng, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **63** (2007) m219–m220.
117. J. Zhou, X. Chun, L. Zhou, Y. Chen i S. Zhang, *Chinese J. Inorg. Chem.* **26** (2010) 645–650.
118. D. İnci, R. Aydın i Y. Zorlu, *J. Coord. Chem.* **69** (2016) 2677–2696.
119. S. Chen, X. Le, X. Zhou, X. Lin i G. Liu, *Chem. Bull. / Huaxue Tongbao* **67** (2004) 461–464.
120. D. İnci, A. Kösel, A. Zeytinluloğlu, R. Aydın i Y. Zorlu, *J. Mol. Struct.* **1177** (2019) 317–322.
121. Y.-H. Tan, S.-G. Teoh, K.-L. Sek, W.-S. Loh i H.-K. Fun, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **66** (2010) m595–m596.
122. S.-R. Liao, X.-Y. Le, Q.-B. Lin, Q.-M. Lu, X.-P. Liu, Y.-H. Xiong i X.-L. Feng, *Chin. J. Inorg. Chem. / Wuji Huaxue Xuebao* **22** (2006) 201–206.
123. X.-Y. Le, G. Yang, X.-L. Feng i L.-N. Ji, *Chinese J. Chem.* **19** (2010) 999–1004.
124. A. Tovar-Tovar, J.-C. García-Ramos, M. Flores-Alamo i L. Ruiz-Azuara, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **67** (2011) m1796–m1797.
125. D.-D. Li, E. Yagüe, L.-Y. Wang, L.-L. Dai, Z.-B. Yang, S. Zhi, N. Zhang, X.-M. Zhao i Y.-H. Hu, *ACS Med. Chem. Lett.* **10** (2019) 1328–1335.
126. F. Zhang, A. Odani, H. Masuda i O. Yamauchi, *Inorg. Chem.* **35** (1996) 7148–7155.
127. A. C. Kathalikkattil, K. K. Bisht, P. S. Subramanian i E. Suresh, *Polyhedron* **29** (2010) 1801–1809.
128. Q. Gu, X.-Y. Le, Q.-B. Lin, S.-R. Liao, X.-D. Ma i X.-L. Feng, *Chinese J. Chem.* **25** (2007) 791–796.
129. H.-L. Seng, W.-S. Wang, S.-M. Kong, H.-K. Alan Ong, Y.-F. Win, R. N. Z. Raja Abd. Rahman, M. Chikira, W.-K. Leong, M. Ahmad, A. S.-B. Khoo i C.-H. Ng, *BioMetals* **25** (2012) 1061–1081.
130. S. Zhang, X. Chun, Y. Chen i J. Zhou, *Chinese J. Chem.* **29** (2011) 65–71.
131. C. Biswas, M. G. B. Drew, M. Estrader i A. Ghosh, *Dalt. Trans.* (2009) 5015–5022.
132. N. I. Neuman, V. G. Franco, F. M. Ferroni, R. Baggio, M. C. G. Passeggi, A. C. Rizzi i C. D. Brondino, *J. Phys. Chem. A* **116** (2012) 12314–12320.
133. X. Y. Le, Q. Gu, Z. J. Song, C. X. Zhuang i X. L. Feng, *J. Coord. Chem.* **60** (2007) 1359–1371.

134. A. K. Patra, S. Roy i A. R. Chakravarty, *Inorganica Chim. Acta* **362** (2009) 1591–1599.
135. A. Alvarez-Larena, J. L. Briansó-Penalva, J. F. Piniella, R. Moreno-Esparza, L. Ruiz-Ramírez i G. Ferrer-Sueta, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **51** (1995) 852–854.
136. R. Moreno-Esparza, E. Molins, J. L. Briansó-Penalva, L. Ruiz-Ramírez i R. Redón, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **51** (1995) 1505–1508.
137. K. Y. Lee, Y. L. Ng, W. S. Wang, P. Y. Ng, C. W. Chan, J. W. Lai, F. Davamani, E. Chitra, W. M. Lim, R. Ganguly, M. J. Maah, F. W. Yip i C. H. Ng, *Dalt. Trans.* **48** (2019) 4987–4999.
138. P. Y. Ng, S. M. Chye, Y. L. Tiong, C. W. Chan, K. W. Tan, I. H. Ooi i C. H. Ng, *Transit. Met. Chem.* **43** (2018) 479–496.
139. D. İnci, R. Aydın, Ö. Vatan, H. Huriyet, Y. Zorlu, B. Çoşut i N. Çinkılıç, *Appl. Organomet. Chem.* **33** (2019) e4652.
140. D. İnci, R. Aydın, T. Sevgi, Y. Zorlu i E. Demirkan, *J. Coord. Chem.* **70** (2017) 512–543.
141. X.-Y. Le i M.-L. Tong, *CCDC 183368 Exp. Cryst. Struct. Determ.* (2003).
142. Z.-J. Song, X.-Y. Le, H. Li, C.-H. Liu i X.-L. Feng, *CCDC 244231 Exp. Cryst. Struct. Determ.* (2005).
143. M. Yodoshi, M. Odoko i N. Okabe, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*. **55** (2007) 853–860.
144. C. A. Hunter i J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 5525–5534.
145. A. K. Patra, T. Bhowmick, S. Ramakumar, M. Nethaji i A. R. Chakravarty, *Dalt. Trans.* (2008) 6966–6976.
146. A. Kaur i T. Pintauer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013** (2013) 3297–3301.
147. F. Zhang, T. Yajima, H. Masuda, A. Odani i O. Yamauchi, *Inorg. Chem.* **36** (1997) 5777–5784.
148. H. Seko, K. Tsuge, A. Igashira-Kamiyama, T. Kawamoto i T. Konno, *Chem. Commun.* **46** (2010) 1962–1964.
149. S. Suzuki, K. Yamaguchi, N. Nakamura, Y. Tagawa, H. Kuma i T. Kawamoto, *Inorganica Chim. Acta* **283** (1998) 260–267.
150. P. Şenel, D. İnci, R. Aydın, H. Huriyet, Y. Zorlu i N. Çinkılıç, *Appl. Organomet. Chem.* **33** (2019) e5122.
151. A. K. Patra, S. Dhar, M. Nethaji i A. R. Chakravarty, *Chem. Commun.* (2003) 1562–1563.
152. S.-R. Liao, X.-Y. Le, Q.-B. Lin, Q.-M. Lu, X.-P. Liu, Y.-H. Xiong i X.-L. Feng, *Chinese J. Inorg. Chem.* **20** (2006) 201–206.
153. P. S. Subramanian, E. Suresh, P. Dastidar, S. Waghmode i D. Srinivas, *Inorg. Chem.* **40** (2001) 4291–4301.
154. T. Murakami i K. Chiba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **59** (1986) 3675–3677.
155. C. R. K. Rao, N. Arulsamy, P. S. Zacharias i D. J. Hodgson, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* (1993) 3581–3586.

156. I. Imaz, M. Rubio-Martínez, J. An, I. Solé-Font, N. L. Rosi i D. MasPOCH, *Chem. Commun.* **47** (2011) 7287–7302.
157. M. J. Ingleson, J. P. Barrio, J. Bacsá, C. Dickinson, H. Park i M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.* (2008) 1287–1289.
158. B. Rosenberg i L. VanCamp, *Cancer Res.* **30** (1970) 1799–1802.
159. D. A. Fennell, Y. Summers, J. Cadranel, T. Benepal, D. C. Christoph, R. Lal, M. Das, F. Maxwell, C. Visseren-Grul i D. Ferry, *Cancer Treat. Rev.* **44** (2016) 42–50.
160. M. Frezza, S. Hindo, D. Chen, A. Davenport, S. Schmitt, D. Tomco i Q. P. Dou, *Curr. Pharm. Des.* **16** (2010) 1813–1825.
161. S. A. A. Esmail, M. Shamsi, T. Chen i W. M. Al-asbahy, *Appl. Organomet. Chem.* **33** (2019) e4651.
162. F. Caruso, M. Bol-Schoenmakers i A. H. Penninks, *J. Med. Chem.* **36** (1993) 1168–1174.
163. E. Dubler, R. Buschmann i H. W. Schmale, *J. Inorg. Biochem.* **95** (2003) 97–104.
164. A. D. Tinoco, H. R. Thomas, C. D. Incarvito, A. Saghatelian i A. M. Valentine, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **109** (2012) 5016–5021.
165. M. A. Jakupec, M. Galanski, V. B. Arion, C. G. Hartinger i B. K. Keppler, *Dalt. Trans.* (2008) 183–194.
166. B. Bertrand, L. Stefan, M. Pirrotta, D. Monchaud, E. Bodio, P. Richard, P. Le Gendre, E. Warmerdam, M. H. de Jager, G. M. M. Groothuis, M. Picquet i A. Casini, *Inorg. Chem.* **53** (2014) 2296–2303.
167. F. Hackenberg, H. Müller-Bunz, R. Smith, W. Streciwilk, X. Zhu i M. Tacke, *Organometallics* **32** (2013) 5551–5560.
168. A. Garoufis, S. K. Hadjikakou i N. Hadjiliadis, *Coord. Chem. Rev.* **253** (2009) 1384–1397.
169. H. T. Chifotides i K. R. Dunbar, *Acc. Chem. Res.* **38** (2005) 146–156.
170. M. Harlos, I. Ott, R. Gust, H. Alborzina, S. Wölfl, A. Kromm i W. S. Sheldrick, *J. Med. Chem.* **51** (2008) 3924–3933.
171. M. E. Bravo-Gómez, J. C. García-Ramos, I. Gracia-Mora i L. Ruiz-Azuara, *J. Inorg. Biochem.* **103** (2009) 299–309.
172. A. Espinoza Guillén, D. García Conde, F. García Conde, I. Fuentes Noriega, L. Ruiz-Azuara, *Casiopeina PARENTAL Composition and Uses of the Same.*, MX2017016444A, 17. lipnja 2019.
173. B.-Y. Lou, R.-H. Wang, D.-Q. Yuan, B.-L. Wu, F.-L. Jiang i M.-C. Hong, *Inorg. Chem. Commun.* **8** (2005) 971–974.
174. A. Wojciechowska, A. Gağor, W. Zierkiewicz, A. Jarzab, A. Dylong i M. Duczmal, *RSC Adv.* **5** (2015) 36295–36306.
175. B.-Y. Lou, F.-L. Jiang, B.-L. Wu, D.-Q. Yuan i M.-C. Hong, *Cryst. Growth Des.* **6** (2006) 989–

- 993.
176. K. Smokrović, S. Muratović, B. Karadeniz, K. Užarević, D. Žilić i I. Đilović, *Cryst. Growth Des.* **20** (2020) 2415–2423.
177. C.-X. Ren, M. Ji, Q.-X. Yao, L.-X. Cai, B. Tan i J. Zhang, *Chem. - A Eur. J.* **20** (2014) 14846–14852.
178. D. Vušak, N. Smrečki, B. Prugovečki, I. Đilović, I. Kirasić, D. Žilić, S. Muratović i D. Matković-Čalogović, *RSC Adv.* **9** (2019) 21637–21645.
179. J. Pejić, D. Vušak, G. Szalontai, B. Prugovečki, D. Mrvoš-Sermek, D. Matković-Čalogović i J. Sabolović, *Cryst. Growth Des.* **18** (2018) 5138–5154.
180. W. Fitzgerald, J. Foley, D. McSweeney, N. Ray, D. Sheahan, S. Tyagi, B. Hathaway i P. O'Brien, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* (1982) 1117–1121.
181. I. Castro, J. Faus, M. Julve, M. C. Muñoz, W. Diaz i X. Solans, *Inorganica Chim. Acta* **179** (1991) 59–66.
182. O. Castillo, I. Muga, A. Luque, J. M. Gutiérrez-Zorrilla, J. Sertucha, P. Vitoria i P. Román, *Polyhedron* **18** (1999) 1235–1245.
183. D. Vušak, B. Prugovečki, D. Milić, M. Marković, I. Petković, M. Kralj i D. Matković-Čalogović, *Cryst. Growth Des.* **17** (2017) 6049–6061.
184. F. Xu, W. You i W. Huang, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **65** (2009) m129–m130.
185. J. Kožíšek, A. Hricov i H. Langfelderová, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **45** (1989) 885–887.
186. L. Greenspan, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.* **81A** (1977) 89–96.
187. *CrysAlisPRO* (2018), Oxford Diffraction /Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, Engleska
188. L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **45** (2012) 849–854.
189. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **64** (2008) 112–122.
190. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **71** (2015) 3–8.
191. A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* **65** (2009) 148–155.
192. C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler i J. van de Streek, *J. Appl. Crystallogr.* **39** (2006) 453–457.
193. M. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, P. R. Spackman, D. Jayatilaka i M. A. Spackman, *CrystalExplorer17* (2017), University of Western Australia
194. M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **23** (1990) 120–126.
195. Y. Liu, J. Zhang, L. Gong i C. Zhang, *J. Clust. Sci.* **27** (2016) 1353–1364.
196. S. Zhang, Y. Cao, H. Zhang, X. Chai, Y. Chen i R. Sun, *J. Solid State Chem.* **181** (2008) 3327–3336.



197. J. A. Muir i A. Ortiz, *J. Appl. Crystallogr.* **10** (1977) 489–489.
198. H.-D. Bian, X.-Q. Zhang, X.-E. Yang, Q. Yu i H. Liang, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **61** (2005) m2237–m2239.
199. K. K. Chacko, S. Swaminathan i K. R. Veena, *CCDC 1116295: Exp. Cryst. Struct. Determ.* (1982).
200. B. Dittrich, E. Sze, J. J. Holstein, C. B. Hübschle i D. Jayatilaka, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **68** (2012) 435–442.
201. M. Wońska, S. Grabowsky, P. M. Dominiak, K. Woźniak i D. Jayatilaka, *Sci. Adv.* **2** (2016) e1600192.
202. L. Biancalana, I. Abdalghani, F. Chiellini, S. Zacchini, G. Pampaloni, M. Crucianelli i F. Marchetti, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018** (2018) 3041–3057.
203. Y.-L. Zhang, G. Fan i J.-J. Sun, *CCDC 837481: Exp. Cryst. Struct. Determ.* (2014).
204. J.-L. Do i T. Friščić, *ACS Cent. Sci.* **3** (2017) 13–19.
205. D. H. Everett, *Pure Appl. Chem.* **31** (1972) 577–638.
206. G. E. Walfsberg, *Bioscience* **50** (2000) 109–120.
207. A. C. Fabretti, G. Franchini, P. Zannini i M. Divaira, *Inorganica Chim. Acta* **105** (1985) 187–191.
208. M. Vinodu i I. Goldberg, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **60** (2004) m527–m529.
209. A. Castiñeiras, S. Balboa, R. Carballo, J. M. González-Pérez i J. Niclós-Gutiérrez, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **633** (2007) 717–723.
210. G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **35** (2002) 565–573.
211. T. Steiner, *Angew. Chemie Int. Ed.* **41** (2002) 48–76.
212. B. Ganguly, M. K. Kesharwani, N. Basarić, E. Suresh, A. K. Biswas i K. Mlinarić-Majerski, *J. Mol. Graph. Model.* **46** (2013) 52–58.
213. A. J. Hoefnagel, H. Van Bekkum i J. A. Peters, *J. Org. Chem.* **57** (1992) 3916–3921.

## § 7. DODATAK

### 7.1. Tablice i slike

**Tablica D1.** Kristalografski podatci priređenih spojeva s glicinamidom.

Spoj	$\beta$ -H <sub>2</sub> GlyamCl	H <sub>2</sub> GlyamI
Empirijska formula	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> OCl	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> OI
$M_r$	110,55	202,00
dimenzije kristala / mm <sup>3</sup>	0,11×0,21×0,77	0,16×0,10×0,07
Prostorna grupa	$P 2_1/m$	$P ca2_1$
Kristalni sustav	monoklinski	rompski
$a / \text{Å}$	4,6688(9)	18,6071(4)
$b / \text{Å}$	6,2057(13)	4,6876(1)
$c / \text{Å}$	8,898(2)	6,7360(2)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	101,486(19)	90
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / \text{Å}^3$	252,64(9)	587,53(2)
$Z$	2	4
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,453	2,284
$\mu / \text{mm}^{-1}$	0,615	5,330
$F(000)$	116	376
$T / \text{K}$	293	293
$\lambda / \text{Å}$	0,71073	0,71073
Ukupan br. refleksa	1665	5280
Br. neovisnih refleksa	795	1895
Br. parametara	55	44
$R_{\text{int}}$	0,027	0,023
$R^a, wR^b [I \geq 2\sigma(I)]$	0,0406, 0,1004	0,0256, 0,0488
Prikladnost modela, $S^c$	1,12	1,11
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}} / \text{e Å}^{-3}$	-0,34, 0,42	-0,43, 0,67

**Tablica D1.** (nastavak) Kristalografski podatci priređenih spojeva s glicinamidom.

Spoj	<b>1a</b>	<b>1b</b>	<b>1c</b>
Empirijska formula	C <sub>4</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Co	C <sub>4</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Br <sub>1,05</sub> Cl <sub>0,95</sub> Co	C <sub>4</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> I <sub>2</sub> Co
$M_r$	314,04	360,88	494,92
dimenzije kristala / mm <sup>3</sup>	0,12×0,29×0,36	0,25×0,40×0,50	0,07×0,10×0,16
Prostorna grupa	<i>I4<sub>1</sub>cd</i>	<i>I4<sub>1</sub>cd</i>	<i>Pnma</i>
Kristalni sustav	tetragonski	tetragonski	rompski
$a / \text{Å}$	11,3145(2)	11,3708(2)	7,3966(4)
$b / \text{Å}$	11,3145(2)	11,3708(2)	19,1784(8)
$c / \text{Å}$	37,9735(8)	38,3225(14)	10,1512(4)
$\alpha / ^\circ$	90	90	90
$\beta / ^\circ$	90	90	90
$\gamma / ^\circ$	90	90	90
$V / \text{Å}^3$	4861,3(2)	4954,9(3)	1440,00(11)
$Z$	16	16	4
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,716	1,935	2,292
$\mu / \text{mm}^{-1}$	1,853	4,989	5,482
$F(000)$	2576	2879	932
$T / \text{K}$	293	150	150
$\lambda / \text{Å}$	0,71073	0,71073	0,71073
Ukupan br. refleksa	26763	15188	4648
Br. neovisnih refleksa	2660	2501	1606
Br. parametara	153	161	81
$R_{\text{int}}$	0,024	0,036	0,042
$R^a, wR^b [I \geq 2\sigma(I)]$	0,0169, 0,0426	0,0238, 0,0538	0,0327, 0,0602
Prikladnost modela, $S^c$	1,13	1,03	1,03
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}} / \text{e Å}^{-3}$	-0,17, 0,16	-0,27, 0,31	-0,65, 0,94

**Tablica D1.** (nastavak) Kristalografski podatci priređenih spojeva s glicinamidom.

Spoj	2a	2b
Empirijska formula	C <sub>4</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Ni	C <sub>4</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Br <sub>0,94</sub> Cl <sub>1,06</sub> Ni
$M_r$	313,82	355,61
dimenzije kristala / mm <sup>3</sup>	0,14×0,40×0,60	0,33×0,45×0,54
Prostorna grupa	<i>I</i> 4 <sub>1</sub> <i>cd</i>	<i>I</i> 4 <sub>1</sub> <i>cd</i>
Kristalni sustav	tetragonski	tetragonski
$a / \text{Å}$	11,2394(5)	11,3175(3)
$b / \text{Å}$	11,2394(5)	11,3175(3)
$c / \text{Å}$	37,594(4)	38,0842(14)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	90	90
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / \text{Å}^3$	4749,0(7)	4878,1(3)
$Z$	16	16
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,756	1,936
$\mu / \text{mm}^{-1}$	2,086	4,905
$F(000)$	2592	2862
$T / \text{K}$	150	150
$\lambda / \text{Å}$	0,71073	0,71073
Ukupan br. refleksa	21338	12846
Br. neovisnih refleksa	4042	3236
Br. parametara	149	167
$R_{\text{int}}$	0,030	0,031
$R^a, wR^b [I \geq 2\sigma(I)]$	0,0269, 0,0592	0,0246, 0,0498
Prikladnost modela, $S^c$	1,08	1,09
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}} / \text{e Å}^{-3}$	-0,29, 0,43	-0,29, 0,34

**Tablica D1.** (nastavak) Kristalografski podatci priređenih spojeva s glicinamidom.

Spoj	<b>2c</b>	
Empirijska formula	C <sub>4</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> I <sub>2</sub> Ni	
$M_r$	496,72	
dimenzije kristala / mm <sup>3</sup>	0,14×0,21×0,42	0,19×0,22×0,28
Prostorna grupa	<i>I</i> 2/a	<i>P nma</i>
Kristalni sustav	monoklinski	rompski
$a / \text{Å}$	7,2589(7)	7,5456(3)
$b / \text{Å}$	10,3706(10)	18,9706(7)
$c / \text{Å}$	19,2258(17)	10,1902(3)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	98,742(9)	90
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / \text{Å}^3$	1430,5(2)	1458,67(9)
$Z$	4	4
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	2,306	2,262
$\mu / \text{mm}^{-1}$	5,675	5,565
$F(000)$	936	936
$T / \text{K}$	150	295
$\lambda / \text{Å}$	0,71073	0,71073
Ukupan br. refleksa	2506	5770
Br. neovisnih refleksa	2506	1626
Br. parametara	78	81
$R_{\text{int}}$	0,038	0,024
$R^a, wR^b [I \geq 2\sigma(I)]$	0,0353, 0,1020	0,0299, 0,0698
Prikladnost modela, $S^c$	1,19	1,09
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}} / \text{e Å}^{-3}$	-0,29, 0,43	-0,29, 0,34

**Tablica D1.** (nastavak) Kristalografski podatci priređenih spojeva s glicinamidom.

Spoj	<b>3a</b>	<b>3b</b>	<b>3c</b>
Empirijska formula	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Cu	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Br <sub>1,30</sub> Cl <sub>0,70</sub> Cu	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> I <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub>
$M_r$	282,63	340,41	655,96
dimenzije kristala / mm <sup>3</sup>	0,40×0,40×0,45	0,19×0,52×0,58	0,04×0,14×0,35
Prostorna grupa	$P 2_1/n$	$P 2_1/n$	$P \bar{1}$
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski	triklinski
$a / \text{Å}$	6,8813(2)	7,0098(5)	8,0185(4)
$b / \text{Å}$	7,7420(2)	7,8128(3)	8,6901(4)
$c / \text{Å}$	9,2635(2)	9,4100(5)	11,0929(5)
$\alpha / ^\circ$	90	90	84,575(4)
$\beta / ^\circ$	101,779(3)	101,963(6)	77,367(4)
$\gamma / ^\circ$	90	90	72,679(4)
$V / \text{Å}^3$	483,12(2)	504,16(5)	719,69(6)
$Z$	2	2	2
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,943	2,242	3,027
$\mu / \text{mm}^{-1}$	2,787	7,478	9,378
$F(000)$	286	333	594
$T / \text{K}$	293	293	293
$\lambda / \text{Å}$	0,71073	0,71073	0,71073
Ukupan br. refleksa	11873	4025	7861
Br. neovisnih refleksa	1159	1092	3084
Br. parametara	86	65	137
$R_{\text{int}}$	0,016	0,028	0,039
$R^a, wR^b [I \geq 2\sigma(I)]$	0,0151, 0,0479	0,0238, 0,0571	0,0259, 0,0686
Prikladnost modela, $S^c$	0,98	1,12	0,84
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}} / \text{e Å}^{-3}$	-0,24, 0,42	-0,50, 0,29	-1,15, 1,08

**Tablica D1.** (nastavak) Kristalografski podatci priređenih spojeva s glicinamidom.

Spoj	2d	3d
Empirijska formula	C <sub>12</sub> H <sub>42</sub> N <sub>13</sub> O <sub>7</sub> I <sub>7</sub> K <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Cu
$M_r$	1564,48	227,73
dimenzije kristala / mm <sup>3</sup>	0,09×0,17×0,18	0,25×0,08×0,08
Prostorna grupa	<i>P</i> 3 <sub>1</sub> <i>c</i>	<i>P</i> 2/ <i>n</i>
Kristalni sustav	trigonski	monoklinski
$a / \text{Å}$	11,3890(1)	4,9786(5)
$b / \text{Å}$	11,3890(1)	5,4868(7)
$c / \text{Å}$	18,8807(2)	14,9170(16)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	90	91,401(9)
$\gamma / ^\circ$	120	90
$V / \text{Å}^3$	2120,90(5)	407,36(8)
$Z$	2	2
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	2,448	1,857
$\mu / \text{mm}^{-1}$	6,222	2,656
$F(000)$	1452	234
$T / \text{K}$	150	298
$\lambda / \text{Å}$	0,71073	0,71073
Ukupan br. refleksa	37977	2188
Br. neovisnih refleksa	3393	987
Br. parametara	138	65
$R_{\text{int}}$	0,032	0,046
$R^a, wR^b[I \geq 2\sigma(I)]$	0,0188, 0,0424	0,0382, 0,1019
Prikladnost modela, $S^c$	1,07	1,11
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}} / \text{e Å}^{-3}$	-0,52, 0,77	-0,33, 0,46

<sup>a</sup>  $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ; <sup>b</sup>  $wR = [\sum(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$ ; <sup>c</sup>  $S = \sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (N_{\text{obs}} - N_{\text{param}})]^{1/2}$

**Tablica D2.** Kristalografski podatci priređenih spojeva s 2,2'-iminodiacetamidom.

Spoj	<b>HI<sub>2</sub>aaCl</b>	<b>HI<sub>2</sub>aaNO<sub>3</sub></b>
Empirijska formula	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>
$M_r$	167,60	194,16
dimenzije kristala / mm <sup>3</sup>	0,18×0,19×0,56	0,10×0,08×0,78
Prostorna grupa	<i>I</i> 2/ <i>a</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2
Kristalni sustav	monoklinski	rompski
$a / \text{Å}$	9,1665(3)	4,8177(3)
$b / \text{Å}$	7,1452(2)	6,6711(5)
$c / \text{Å}$	22,4628(7)	12,4079(11)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	92,297(3)	90
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / \text{Å}^3$	1470,05(8)	398,78(5)
$Z$	8	2
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,515	1,617
$\mu / \text{mm}^{-1}$	0,465	1,293
$F(000)$	704	204
$T / \text{K}$	150	150
$\lambda / \text{Å}$	0,71073	1,54184
Ukupan br. refleksa	7898	678
Br. neovisnih refleksa	2135	434
Br. parametara	93	65
$R_{\text{int}}$	0,033	0,026
$R^a, wR^b [I \geq 2\sigma(I)]$	0,0334, 0,0774	0,0578, 0,1841
Prikladnost modela, $S^c$	1,09	1,10
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}} / \text{e Å}^{-3}$	-0,24, 0,43	-0,29, 0,28



**Tablica D2.** (nastavak) Kristalografski podatci priređenih spojeva s 2,2'-iminodiacetamidom.

Spoj	4a	5a
Empirijska formula	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> Co	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> Ni
$M_r$	410,06	409,78
dimenzije kristala / mm <sup>3</sup>	0,32×0,28×0,15	0,34×0,45×0,50
Prostorna grupa	monoklinski	monoklinski
Kristalni sustav	$P 2_1/c$	$P 2_1/c$
$a / \text{Å}$	13,7784(3)	13,8410(4)
$b / \text{Å}$	11,2690(3)	11,1156(3)
$c / \text{Å}$	10,3560(2)	10,3240(3)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	94,914(2)	94,587(3)
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / \text{Å}^3$	1602,05(6)	1583,27(8)
$Z$	4	4
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,700	1,719
$\mu / \text{mm}^{-1}$	1,436	1,594
$F(000)$	844	848
$T / \text{K}$	150	150
$\lambda / \text{Å}$	0,71073	0,71073
Ukupan br. refleksa	18227	7357
Br. neovisnih refleksa	4663	3452
Br. parametara	215	219
$R_{\text{int}}$	0,023	0,021
$R^a, wR^b [I \geq 2\sigma(I)]$	0,0304, 0,0815	0,0296, 0,0826
Prikladnost modela, $S^c$	1,03	1,08
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}} / \text{e Å}^{-3}$	-0,58, 0,88	-0,55, 0,63

**Tablica D2.** (nastavak) Kristalografski podatci priređenih spojeva s 2,2'-iminodiacetamidom.

Spoj	<b>4b</b>	<b>5b</b>
Empirijska formula	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> O <sub>5</sub> Br <sub>1,2</sub> Cl <sub>0,8</sub> Co	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> O <sub>5</sub> I <sub>2</sub> Ni
$M_r$	463,87	592,79
dimenzije kristala / mm <sup>3</sup>	0,05×0,15×0,21	0,11×0,18×0,21
Prostorna grupa	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$
Kristalni sustav	triklinski	triklinski
$a / \text{Å}$	7,235(1)	7,4994(7)
$b / \text{Å}$	10,5068(14)	10,4548(7)
$c / \text{Å}$	11,3764(15)	11,8605(8)
$\alpha / ^\circ$	91,533(11)	90,762(5)
$\beta / ^\circ$	91,773(11)	92,771(6)
$\gamma / ^\circ$	99,705(11)	100,108(7)
$V / \text{Å}^3$	851,6(2)	914,19(12)
$Z$	2	2
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,809	2,154
$\mu / \text{mm}^{-1}$	3,997	4,466
$F(000)$	466	568
$T / \text{K}$	293	293
$\lambda / \text{Å}$	0,71073	0,71073
Ukupan br. refleksa	7597	11106
Br. neovisnih refleksa	3700	3975
Br. parametara	221	207
$R_{\text{int}}$	0,040	0,034
$R^a, wR^b [I \geq 2\sigma(I)]$	0,0470, 0,0919	0,0416, 0,1024
Prikladnost modela, $S^c$	1,03	1,09
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}} / \text{e Å}^{-3}$	-0,44, 0,40	-0,64, 1,56

**Tablica D2.** (nastavak) Kristalografski podatci priređenih spojeva s 2,2'-iminodiacetamidom.

Spoj	4c	5c	4d
Empirijska formula	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> I <sub>4</sub> Co	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> I <sub>4</sub> Ni	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> Co
$M_r$	810,67	810,39	278,99
dimenzije kristala / mm <sup>3</sup>	0,06×0,06×0,12	0,08×0,16×0,23	0,08×0,10×0,17
Prostorna grupa	<i>I</i> 2/ <i>m</i>	<i>I</i> 2/ <i>m</i>	<i>P</i> <i>mn</i> 2 <sub>1</sub>
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski	rompski
$a / \text{Å}$	10,3262(13)	10,2930(6)	13,1088(12)
$b / \text{Å}$	9,8716(7)	9,9574(3)	5,2853(5)
$c / \text{Å}$	11,4214(13)	11,4006(6)	7,2005(8)
$\alpha / ^\circ$	90	90	90
$\beta / ^\circ$	113,784(14)	113,366(6)	90
$\gamma / ^\circ$	90	90	90
$V / \text{Å}^3$	1065,4(2)	1072,64(9)	498,88(9)
$Z$	2	2	2
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	2,5271(5)	3,131	1,857
$\mu / \text{mm}^{-1}$	6,621	7,561	2,235
$F(000)$	722,0	940	282
$T / \text{K}$	298	298	293
$\lambda / \text{Å}$	0,71073	0,71073	0,71073
Ukupan br. refleksa	1234	1642	2257
Br. neovisnih refleksa	1026	1298	889
Br. parametara	61	63	68
$R_{\text{int}}$	0,0306	0,0611	0,026
$R^a, wR^b [I \geq 2\sigma(I)]$	0,0448, 0,1134	0,0476, 0,1098	0,0269, 0,0700
Prikladnost modela, $S^c$	1,084	1,042	1,14
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}} / \text{e Å}^{-3}$	-2,09, 3,21	-2,078, 2,892	-0,28, 0,32

<sup>a</sup>  $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ; <sup>b</sup>  $wR = [\sum (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$ ; <sup>c</sup>  $S = \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (N_{\text{obs}} - N_{\text{param}})]^{1/2}$

**Tablica D3.** Kristalografski podatci priređenih spojeva s D-*allo* i L-izoleucinom.

Spoj	<b>6</b>	<b>7b</b>
Empirijska formula	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Ni	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Cu
$M_r$	355,05	341,90
dimenzije kristala / mm <sup>3</sup>	0,04×0,38×0,81	0,61×0,36×0,03
Prostorna grupa	<i>C</i> 2	<i>I</i> 2
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski
$a / \text{Å}$	9,8213(7)	7,4789(3)
$b / \text{Å}$	6,5450(5)	9,6899(3)
$c / \text{Å}$	14,1292(11)	21,8464(9)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	103,466(7)	93,257(4)
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / \text{Å}^3$	883,26(12)	1580,65(10)
$Z$	2	4
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,335	1,437
$\mu / \text{mm}^{-1}$	1,123	1,401
$F(000)$	380	724
$T / \text{K}$	293	293
$\lambda / \text{Å}$	0,71073	0,71073
Ukupan br. refleksa	4825	13972
Br. neovisnih refleksa	2567	4191
Br. parametara	104	233
$R_{\text{int}}$	0,033	0,034
$R^a, wR^b [I \geq 2\sigma(I)]$	0,0377, 0,0822	0,0372, 0,1028
Prikladnost modela, $S^c$	1,03	1,04
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}} / \text{e Å}^{-3}$	-0,25, 0,30	-0,35, 0,87
Flackov parametar	0,030(10)	-0,022(9)

**Tablica D3.** (nastavak) Kristalografski podatci priređenih spojeva D-*allo* i L-izoleucinom.

Spoj	7c	7d	7e
Empirijska formula	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Cu	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Cu	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Cu
$M_r$	341,90	341,90	323,87
dimenzije kristala / mm <sup>3</sup>	0,08×0,27×0,49	0,03×0,08×0,17	0,03×0,28×0,53
Prostorna grupa	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
Kristalni sustav	rompski	triklinski	monoklinski
$a / \text{Å}$	7,3633(2)	7,4654(3)	10,1073(3)
$b / \text{Å}$	9,6070(3)	9,5996(6)	5,0717(2)
$c / \text{Å}$	22,0144(7)	11,8554(5)	13,8810(5)
$\alpha / ^\circ$	90	68,649(5)	90
$\beta / ^\circ$	90	74,597(4)	102,539(3)
$\gamma / ^\circ$	90	89,080(4)	90
$V / \text{Å}^3$	1557,28(8)	759,80(7)	694,59(4)
$Z$	4	1	2
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,458	1,494	1,549
$\mu / \text{mm}^{-1}$	1,422	2,219	1,584
$F(000)$	724	362	342
$T / \text{K}$	120	100	150
$\lambda / \text{Å}$	0,71073	1,54184	0,71073
Ukupan br. refleksa	28032	16386	18598
Br. neovisnih refleksa	3922	5016	4031
Br. parametara	226	420	172
$R_{\text{int}}$	0,049	0,036	0,038
$R^a, wR^b [I \geq 2\sigma(I)]$	0,0351, 0,0806	0,0322, 0,0832	0,0278, 0,0749
Prikladnost modela, $S^c$	1,07	1,03	1,04
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}} / \text{e Å}^{-3}$	-0,82, 0,73	-0,32, 0,48	-0,44, 0,54
Flackov parametar	-0,003(6)	0,01(2)	0,007(15)

<sup>a</sup>  $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_d||}{\sum |F_o|}$ ; <sup>b</sup>  $wR = [\frac{\sum (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}]^{1/2}$ ; <sup>c</sup>  $S = \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(N_{\text{obs}} - N_{\text{param}})^{1/2}}$

**Tablica D4.** Kristalografski podatci bis(homoserinatnog) kompleksa s bakrom(II) i DL-hidroksiglicina.

Spoj	<b>8</b>	<b>DL-HGlyOH</b>
Empirijska formula	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Cu	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub>
$M_r$	299,78	91,07
dimenzije kristala / mm <sup>3</sup>	0,34×0,34×0,34	0,13×0,16×0,20
Prostorna grupa	$P 2_1$	$P na2_1$
Kristalni sustav	monoklinski	rompski
$a / \text{Å}$	7,7516(2)	7,1472(17)
$b / \text{Å}$	8,4814(2)	6,3729(10)
$c / \text{Å}$	8,4194(2)	7,8172(12)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	98,318(3)	90
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / \text{Å}^3$	547,71(2)	356,06(12)
$Z$	2	4
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,818	1,699
$\mu / \text{mm}^{-1}$	2,014	0,161
$F(000)$	310	192
$T / \text{K}$	150	293
$\lambda / \text{Å}$	0,71073	0,71073
Ukupan br. refleksa	5179	1586
Br. neovisnih refleksa	3170	638
Br. parametara	158	56
$R_{\text{int}}$	0,017	0,048
$R^a, wR^b [I \geq 2\sigma(I)]$	0,0205, 0,0517	0,0559, 0,2202
Prikladnost modela, $S^c$	1,03	1,37
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}} / \text{e Å}^{-3}$	-0,36, 0,29	-0,27, 0,31
Flackov parametar	0,009(6)	-0,9(10)

<sup>a</sup>  $R = \sum || F_d | - | F_c | | / \sum | F_d |$ ; <sup>b</sup>  $wR = [\sum (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$ ; <sup>c</sup>  $S = \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (N_{\text{obs}} - N_{\text{param}})]^{1/2}$

**Tablica D5.** Kristalografski podatci priređenih ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama.

Spoj	<b>9a·6H<sub>2</sub>O</b>	<b>9b·H<sub>2</sub>O</b>	<b>9b</b>
Empirijska formula	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> N <sub>6</sub> O <sub>15</sub> SCu <sub>2</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> O <sub>11</sub> SCu <sub>2</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> O <sub>10</sub> SCu <sub>2</sub>
<i>M<sub>r</sub></i>	809,76	737,70	720,58
dimenzije kristala / mm <sup>3</sup>	0,27×0,51×0,63	0,05×0,17×0,39	0,06×0,28×0,31
Prostorna grupa	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Kristalni sustav	triklinski	monoklinski	monoklinski
<i>a</i> / Å	7,3674(3)	20,1823(9)	21,6746(8)
<i>b</i> / Å	10,6440(5)	6,7748(3)	6,7945(1)
<i>c</i> / Å	21,6080(8)	20,9203(8)	20,9095(7)
$\alpha$ / °	85,638(3)	90	90
$\beta$ / °	87,793(3)	106,968(4)	120,852(5)
$\gamma$ / °	71,320(4)	90	90
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1600,38(12)	2735,9(2)	2643,57(19)
<i>Z</i>	2	4	4
<i>D</i> <sub>calc</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1,680	1,791	1,811
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	1,474	1,705	1,760
<i>F</i> (000)	836	1512	1474
<i>T</i> / K	293	293	293
$\lambda$ / Å	0,71073	0,71073	0,71073
Ukupan br. refleksa	35004	33944	26546
Br. neovisnih refleksa	9304	6560	3833
Br. parametara	489	421	222
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,043	0,043	0,054
<i>R</i> <sup>a</sup> , <i>wR</i> <sup>b</sup> [ <i>I</i> ≥2σ( <i>I</i> )]	0,0427, 0,1084	0,0338, 0,0867	0,0322, 0,0726
Prikladnost modela, <i>S</i> <sup>c</sup>	1,03	0,95	1,04
$\Delta\rho_{\min}$ , $\Delta\rho_{\max}$ / e Å <sup>-3</sup>	-1,03, 0,57	-0,68, 0,62	-0,33, 0,51

**Tablica D5.** (nastavak) Kristalografski podatci priređenih ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama.

Spoj	10a·6H <sub>2</sub> O	10b·6CH <sub>3</sub> OH
Empirijska formula	C <sub>28</sub> H <sub>40</sub> N <sub>6</sub> O <sub>16</sub> SCu <sub>2</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>48</sub> N <sub>6</sub> O <sub>14</sub> SCu <sub>2</sub>
$M_r$	875,80	863,65
dimenzije kristala / mm <sup>3</sup>	0,40×0,50×0,72	0,03×0,05×0,11
Prostorna grupa	$P\bar{1}$	$Pnma$
Kristalni sustav	triklinski	rompski
$a / \text{Å}$	6,9535(3)	21,2014(3)
$b / \text{Å}$	11,5739(5)	21,7546(2)
$c / \text{Å}$	22,2649(8)	7,7892(1)
$\alpha / ^\circ$	78,350(3)	90
$\beta / ^\circ$	86,796(3)	90
$\gamma / ^\circ$	81,449(4)	90
$V / \text{Å}^3$	1734,82(13)	3592,60(8)
$Z$	2	4
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,677	1,597
$\mu / \text{mm}^{-1}$	1,369	1,258
$F(000)$	904	1804
$T / \text{K}$	293	100
$\lambda / \text{Å}$	0,71073	0,70000
Ukupan br. refleksa	36643	44917
Br. neovisnih refleksa	10090	4172
Br. parametara	526	381
$R_{\text{int}}$	0,0373	0,128
$R^a, wR^b [I \geq 2\sigma(I)]$	0,0406, 0,0993	0,0731, 0,2105
Prikladnost modela, $S^c$	1,04	1,03
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}} / \text{e Å}^{-3}$	-0,43, 1,09	-1,51, 1,34



**Tablica D5.** (nastavak) Kristalografski podatci priređenih ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama.

Spoj	11a·6H <sub>2</sub> O	$\alpha$ -11a
Empirijska formula	C <sub>26</sub> H <sub>44</sub> N <sub>6</sub> O <sub>18</sub> SCu <sub>2</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub> SCu <sub>2</sub>
$M_r$	887,83	779,74
dimenzije kristala / mm <sup>3</sup>	0,10×0,11×0,48	0,038×0,046×0,520
Prostorna grupa	$P 2_1$	$P 2_1$
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski
$a / \text{Å}$	6,7124(1)	7,1334(1)
$b / \text{Å}$	20,8433(2)	20,7493(4)
$c / \text{Å}$	13,1339(1)	19,9906(4)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	103,455(1)	95,341(2)
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / \text{Å}^3$	1787,11(4)	2946,02(9)
$Z$	2	4
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,650	1,758
$\mu / \text{mm}^{-1}$	1,278	1,525
$F(000)$	920	1600
$T / \text{K}$	100	100
$\lambda / \text{Å}$	0,70000	0,70000
Ukupan br. refleksa	15006	33667
Br. neovisnih refleksa	7763	10855
Br. parametara	543	880
$R_{\text{int}}$	0,035	0,064
$R^a, wR^b [I \geq 2\sigma(I)]$	0,0355, 0,0970	0,0811, 0,2128
Prikladnost modela, $S^c$	1,06	1,03
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}} / \text{e Å}^{-3}$	-0,49, 0,58	-0,74, 1,27
Flackov parametar	0,002(10)	0,05(3)

**Tablica D5.** (nastavak) Kristalografski podatci priređenih ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama.

Spoj	<b><math>\beta</math>-11a</b>	<b>11b·3CH<sub>3</sub>OH</b>
Empirijska formula	C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub> SCu <sub>2</sub>	C <sub>31</sub> H <sub>48</sub> N <sub>6</sub> O <sub>15</sub> SCu <sub>2</sub>
$M_r$	779,74	903,91
dimenzije kristala / mm <sup>3</sup>	0,02×0,03×0,11	0,03×0,04×0,15
Prostorna grupa	$P 2_1$	$P 2_12_12_1$
Kristalni sustav	monoklinski	rompski
$a / \text{Å}$	10,0857(8)	6,8670(1)
$b / \text{Å}$	20,9475(11)	20,9165(3)
$c / \text{Å}$	14,5569(13)	26,4447(4)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	107,209(9)	90
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / \text{Å}^3$	2937,8(4)	3798,35(10)
$Z$	2	4
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,763	1,581
$\mu / \text{mm}^{-1}$	4,001	1,199
$F(000)$	1600	1880
$T / \text{K}$	100	100
$\lambda / \text{Å}$	1,00000	0,70000
Ukupan br. refleksa	12199	47781
Br. neovisnih refleksa	4541	8676
Br. parametara	451	514
$R_{\text{int}}$	0,131	0,144
$R^a, wR^b [I \geq 2\sigma(I)]$	0,1654, 0,4641	0,0510, 0,1424
Prikladnost modela, $S^c$	1,84	1,0
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}} / \text{e Å}^{-3}$	-1,08, 2,86	-0,56, 0,87
Flackov parametar	0,03(4)	0,002(13)

**Tablica D5.** (nastavak) Kristalografski podatci priređenih ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama.

Spoj	<b>12a·10H<sub>2</sub>O</b>	
Empirijska formula	C <sub>30</sub> H <sub>52</sub> N <sub>6</sub> O <sub>22</sub> SCu <sub>2</sub>	
$M_r$	1007,94	
dimenzije kristala / mm <sup>3</sup>	0,86×0,30×0,29	0,04×0,07×0,75
Prostorna grupa	<i>P</i> 1	<i>P</i> 1
Kristalni sustav	triklinski	triklinski
$a / \text{Å}$	7,0959(3)	12,2452(4)
$b / \text{Å}$	12,3092(4)	12,7638(4)
$c / \text{Å}$	12,8794(6)	14,0598(4)
$\alpha / ^\circ$	73,155(4)	74,506(3)
$\beta / ^\circ$	74,422(4)	85,777(2)
$\gamma / ^\circ$	85,542(3)	73,838(3)
$V / \text{Å}^3$	1037,13(8)	2033,93(12)
$Z$	1	2
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,614	1,646
$\mu / \text{mm}^{-1}$	1,167	1,190
$F(000)$	524	1048
$T / \text{K}$	293	150
$\lambda / \text{Å}$	0,71073	0,71073
Ukupan br. refleksa	24296	28291
Br. neovisnih refleksa	11985	17946
Br. parametara	591	1340
$R_{\text{int}}$	0,032	0,036
$R^a, wR^b [I \geq 2\sigma(I)]$	0,0479, 0,1253	0,0544, 0,1308
Prikladnost modela, $S^c$	1,02	1,01
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}} / \text{e Å}^{-3}$	-0,55, 0,51	-0,52, 0,63
Flackov parametar	-0,002(7)	-0,008(9)

**Tablica D5.** (nastavak) Kristalografski podatci priređenih ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama.

Spoj	<b>12a·6H<sub>2</sub>O</b>	
Empirijska formula	C <sub>30</sub> H <sub>44</sub> N <sub>6</sub> O <sub>18</sub> SCu <sub>2</sub>	
$M_r$	935,85	
dimenzije kristala / mm <sup>3</sup>	0,65×0,12×0,09	0,08×0,10×0,21
Prostorna grupa	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski
$a / \text{Å}$	6,8834(3)	6,76840(10)
$b / \text{Å}$	21,3922(10)	21,2940(2)
$c / \text{Å}$	13,3472(6)	13,38790(10)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	102,716(4)	101,8510(10)
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / \text{Å}^3$	1917,19(15)	1888,43(3)
$Z$	2	2
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,621	1,646
$\mu / \text{mm}^{-1}$	1,248	2,663
$F(000)$	968	968
$T / \text{K}$	293	100
$\lambda / \text{Å}$	0,71073	1,54184
Ukupan br. refleksa	20162	10473
Br. neovisnih refleksa	9214	5707
Br. parametara	514	580
$R_{\text{int}}$	0,050	0,020
$R^a, wR^b [I \geq 2\sigma(I)]$	0,0519, 0,1253	0,0241, 0,0650
Prikladnost modela, $S^c$	0,89	1,04
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}} / \text{e Å}^{-3}$	-0,41, 0,37	-0,34, 0,35
Flackov parametar	-0,015(8)	-0,007(12)

**Tablica D5.** (nastavak) Kristalografski podatci priređenih ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama.

Spoj	12a·4H <sub>2</sub> O	12b·3H <sub>2</sub> O·CH <sub>3</sub> OH
Empirijska formula	C <sub>30</sub> H <sub>40</sub> N <sub>6</sub> O <sub>16</sub> SCu <sub>2</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>44</sub> N <sub>6</sub> O <sub>16</sub> SCu <sub>2</sub>
$M_r$	899,84	927,89
dimenzije kristala / mm <sup>3</sup>	0,71×0,10×0,09	0,70×0,13×0,13
Prostorna grupa	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 1
Kristalni sustav	monoklinski	triklinski
$a / \text{Å}$	6,8051(5)	7,3644(2)
$b / \text{Å}$	21,9154(13)	10,8236(5)
$c / \text{Å}$	12,4991(9)	12,8259(6)
$\alpha / ^\circ$	90	110,035(4)
$\beta / ^\circ$	102,470(8)	92,137(3)
$\gamma / ^\circ$	90	102,947(3)
$V / \text{Å}^3$	1820,1(2)	928,77(7)
$Z$	2	1
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,642	1,659
$\mu / \text{mm}^{-1}$	1,308	1,284
$F(000)$	928	480
$T / \text{K}$	293	120
$\lambda / \text{Å}$	0,71073	0,71073
Ukupan br. refleksa	14716	25367
Br. neovisnih refleksa	8712	8096
Br. parametara	504	562
$R_{\text{int}}$	0,079	0,036
$R^a, wR^b [I \geq 2\sigma(I)]$	0,0555, 0,0924	0,0262, 0,0604
Prikladnost modela, $S^c$	0,91	0,95
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}} / \text{e Å}^{-3}$	-0,39, 0,52	-0,22, 0,35
Flackov parametar	-0,016(11)	-0,004(5)

**Tablica D5.** (nastavak) Kristalografski podatci priređenih ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama.

Spoj	<b>12c·2CH<sub>3</sub>OH</b>	<b>12c·2,5CH<sub>3</sub>OH</b>
Empirijska formula	C <sub>34</sub> H <sub>44</sub> N <sub>6</sub> O <sub>14</sub> SCu <sub>2</sub>	C <sub>69</sub> H <sub>92</sub> N <sub>12</sub> O <sub>29</sub> S <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub>
$M_r$	919,92	1871,87
dimenzije kristala / mm <sup>3</sup>	0,26×0,12×0,10	0,53×0,11×0,02
Prostorna grupa	<i>I</i> 2	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski
$a / \text{Å}$	13,2086(9)	22,6429(10)
$b / \text{Å}$	7,7582(6)	7,2976(3)
$c / \text{Å}$	19,0599(14)	25,0886(9)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	98,068(7)	110,865(5)
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / \text{Å}^3$	1933,8(2)	3873,8(3)
$Z$	4	2
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,580	1,605
$\mu / \text{mm}^{-1}$	1,229	1,229
$F(000)$	952	1940
$T / \text{K}$	150	150
$\lambda / \text{Å}$	0,71073	0,71073
Ukupan br. refleksa	8804	34996
Br. neovisnih refleksa	4649	18223
Br. parametara	281	1084
$R_{\text{int}}$	0,036	0,055
$R^a, wR^b [I \geq 2\sigma(I)]$	0,0531, 0,1249	0,0751, 0,1344
Prikladnost modela, $S^c$	1,07	1,04
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}} / \text{e Å}^{-3}$	-0,62, 0,99	-0,44, 0,90
Flackov parametar	0,006(9)	0,033(14)

**Tablica D5.** (nastavak) Kristalografski podatci priređenih ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama.

Spoj	<b>13·4H<sub>2</sub>O</b>	<b>13·3H<sub>2</sub>O</b>	<b>13·2H<sub>2</sub>O</b>
Empirijska formula	C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> N <sub>6</sub> O <sub>16</sub> SCu <sub>2</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>42</sub> N <sub>3</sub> O <sub>15</sub> SCu <sub>2</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>40</sub> N <sub>3</sub> O <sub>14</sub> SCu <sub>2</sub>
<i>M<sub>r</sub></i>	879,85	861,84	843,82
dimenzije kristala / mm <sup>3</sup>	0,07×0,15×0,39	0,02×0,03×0,08	0,02×0,02×0,07
Prostorna grupa	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 1	<i>C</i> 2
Kristalni sustav	monoklinski	triklinski	
<i>a</i> / Å	12,7926(5)	6,9696(8)	22,8700(5)
<i>b</i> / Å	6,9703(3)	12,1195(13)	7,0500(3)
<i>c</i> / Å	19,7289(8)	20,222(2)	22,8100(8)
<i>α</i> / °	90	88,056(8)	90
<i>β</i> / °	90,289(4)	89,909(9)	117,100(4)
<i>γ</i> / °	90	87,074(9)	90
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1759,17(12)	1704,9(3)	3274,0(2)
<i>Z</i>	2	2	4
<i>D</i> <sub>calc</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1,661	1,679	1,712
<i>μ</i> / mm <sup>-1</sup>	1,351	1,331	1,3383
<i>F</i> (000)	912	892	1744
<i>T</i> / K	293	100	100
<i>λ</i> / Å	0,71073	0,70000	0,70000
Ukupan br. refleksa	8344	32331	4180
Br. neovisnih refleksa	5701	18382	4180
Br. parametara	526	681	226
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,048	0,132	/
<i>R</i> <sup>a</sup> , <i>wR</i> <sup>b</sup> [ <i>I</i> ≥2σ( <i>I</i> )]	0,0481, 0,1026	0,1589, 0,4493	0,1475, 0,3721
Prikladnost modela, <i>S</i> <sup>c</sup>	1,01	1,09	1,11
Δ <i>ρ</i> <sub>min</sub> , Δ <i>ρ</i> <sub>max</sub> / e Å <sup>-3</sup>	-0,76, 0,70	-0,84, 3,09	-4,72, 4,78
Flackov parametar	0,007(19)	0,19(4)	0,15(8)

**Tablica D5.** (nastavak) Kristalografski podatci priređenih ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama.

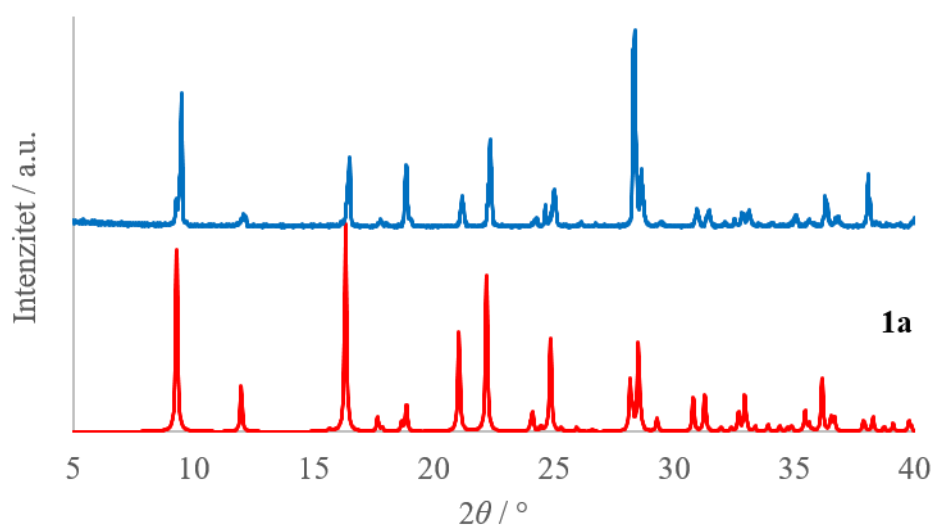
Spoj	14a·6H <sub>2</sub> O	14b·6H <sub>2</sub> O
Empirijska formula	C <sub>32</sub> H <sub>48</sub> N <sub>6</sub> O <sub>18</sub> SCu <sub>2</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>44</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub> SCu <sub>2</sub>
$M_r$	963,93	963,93
dimenzije kristala / mm <sup>3</sup>	0,11×0,20×0,69	0,08×0,22×0,63
Prostorna grupa	<i>P</i> 1	<i>P</i> 1
Kristalni sustav	triklinski	triklinski
$a / \text{Å}$	7,0516(1)	6,9948(2)
$b / \text{Å}$	12,4680(3)	11,8686(3)
$c / \text{Å}$	22,4778(4)	23,1231(5)
$\alpha / ^\circ$	82,743(2)	99,143(2)
$\beta / ^\circ$	89,100(1)	93,052(2)
$\gamma / ^\circ$	84,594(2)	92,136(2)
$V / \text{Å}^3$	1951,67(7)	1890,53(8)
$Z$	1	2
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,640	1,662
$\mu / \text{mm}^{-1}$	1,182	1,265
$F(000)$	1000	980
$T / \text{K}$	100	150
$\lambda / \text{Å}$	0,70000	0,71073
Ukupan br. refleksa	29353	32276
Br. neovisnih refleksa	16314	16367
Br. parametara	1204	1181
$R_{\text{int}}$	0,0386	0,0366
$R^a, wR^b [I \geq 2\sigma(I)]$	0,0280, 0,0754	0,0289, 0,0693
Prikladnost modela, $S^c$	1,035	1,08
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}} / \text{e Å}^{-3}$	-0,674, 0,458	-0,403, 0,407
Flackov parametar	0,002(4)	-0,003(3)



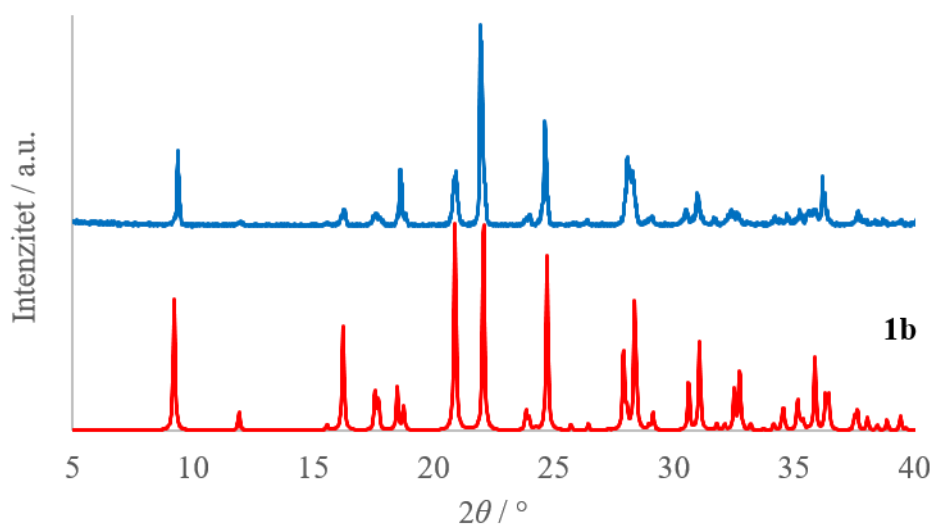
**Tablica D5.** (nastavak) Kristalografski podatci priređenih ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama.

Spoj	14c·3H <sub>2</sub> O	14d·6CH <sub>3</sub> OH
Empirijska formula	C <sub>32</sub> H <sub>38</sub> N <sub>6</sub> O <sub>13</sub> SCu <sub>2</sub>	C <sub>39</sub> H <sub>60</sub> N <sub>6</sub> O <sub>17</sub> SCu <sub>2</sub>
<i>M<sub>r</sub></i>	873,83	1044,07
dimenzije kristala / mm <sup>3</sup>	0,03×0,04×0,18	0,08×0,10×0,33
Prostorna grupa	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Kristalni sustav	monoklinski	rompski
<i>a</i> / Å	21,2145(5)	7,2258(1)
<i>b</i> / Å	7,0688(2)	23,8585(2)
<i>c</i> / Å	23,2039(5)	25,3458(2)
$\alpha$ / °	90	90
$\beta$ / °	102,683(2)	90
$\gamma$ / °	90	90
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	3394,78(15)	4369,53(8)
<i>Z</i>	2	4
<i>D</i> <sub>calc</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1,711	1,506
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	1,335	1,051
<i>F</i> (000)	1802	2043
<i>T</i> / K	100	100
$\lambda$ / Å	0,70000	0,70000
Ukupan br. refleksa	31495	74103
Br. neovisnih refleksa	12422	13283
Br. parametara	1037	655
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,048	0,055
<i>R</i> <sup>a</sup> , <i>wR</i> <sup>b</sup> [ <i>I</i> ≥2σ( <i>I</i> )]	0,0659, 0,2251	0,0386, 0,1069
Prikladnost modela, <i>S</i> <sup>c</sup>	1,10	0,95
$\Delta\rho_{\min}, \Delta\rho_{\max}$ / e Å <sup>-3</sup>	-1,18, 1,05	-0,48, 0,69
Flackov parametar	0,015(18)	0,026(4)

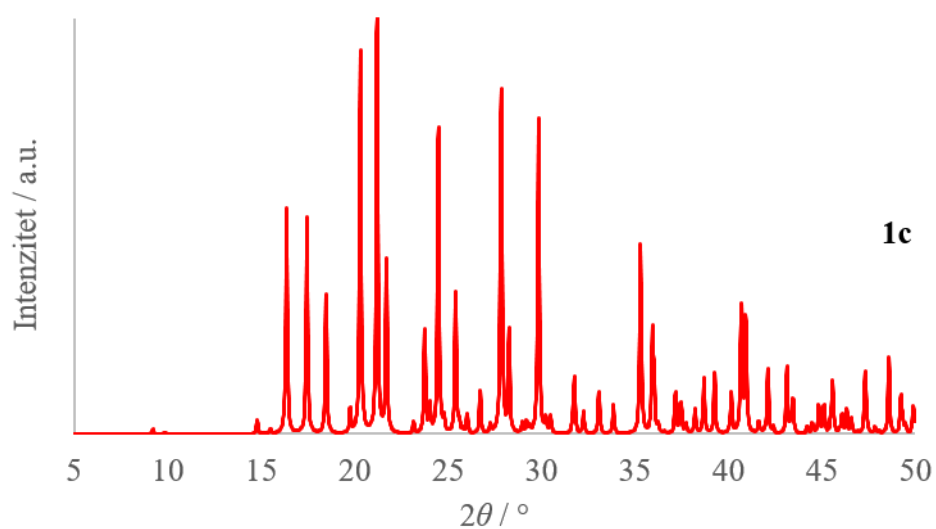
<sup>a</sup>  $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$ ; <sup>b</sup>  $wR = [\frac{\sum (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}]^{1/2}$ ; <sup>c</sup>  $S = \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(N_{\text{obs}} - N_{\text{param}})^{1/2}}$



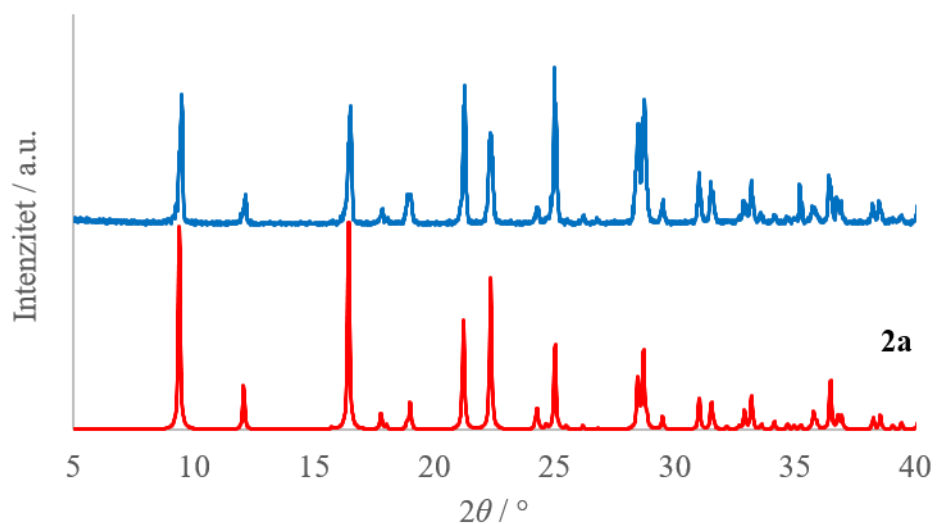
**Slika D1.** Usporedba difraktograma praha **1a** dobivenog iz sinteze (plavo) i difraktograma praha izračunatog iz kristalne strukture **1a** (crveno).



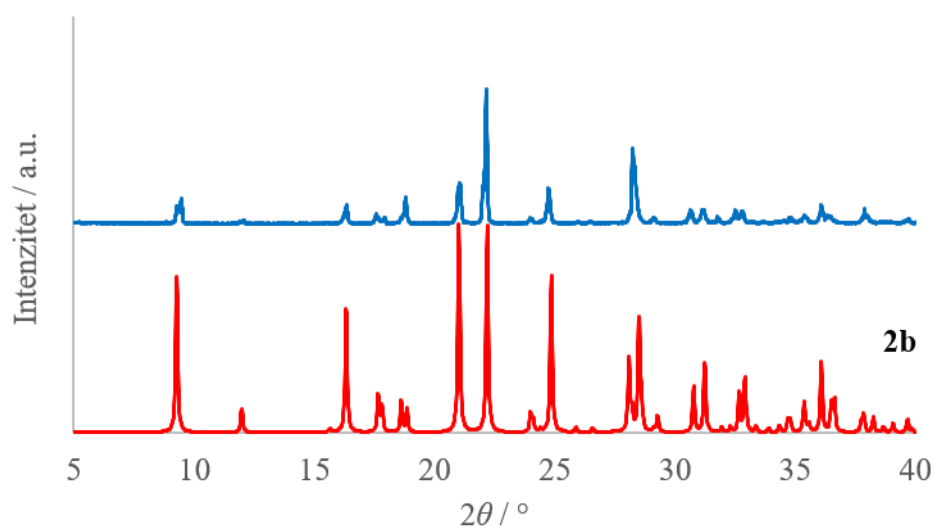
**Slika D2.** Usporedba difraktograma praha **1b** dobivenog iz sinteze (plavo) i difraktograma praha izračunatog iz kristalne strukture **1b** (crveno).



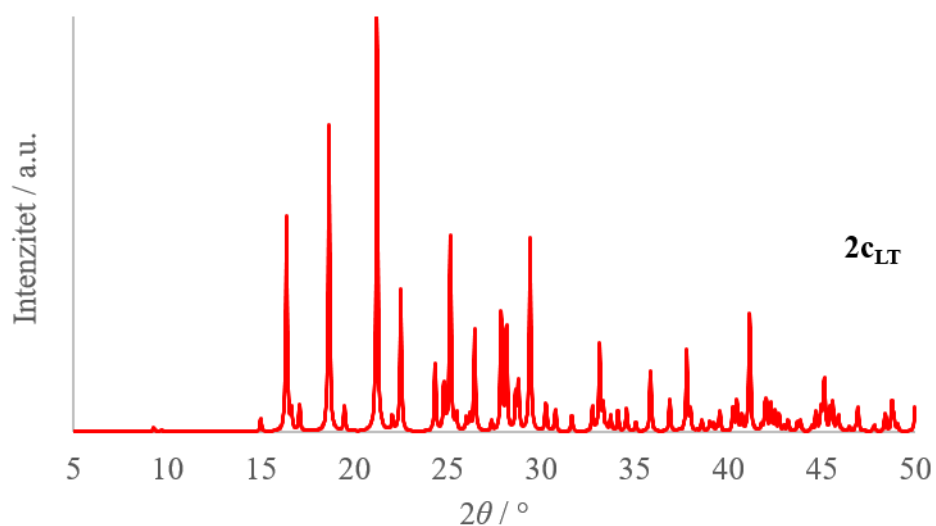
**Slika D3.** Difraktogram praha spoja **1c** izračunat iz kristalne strukture.



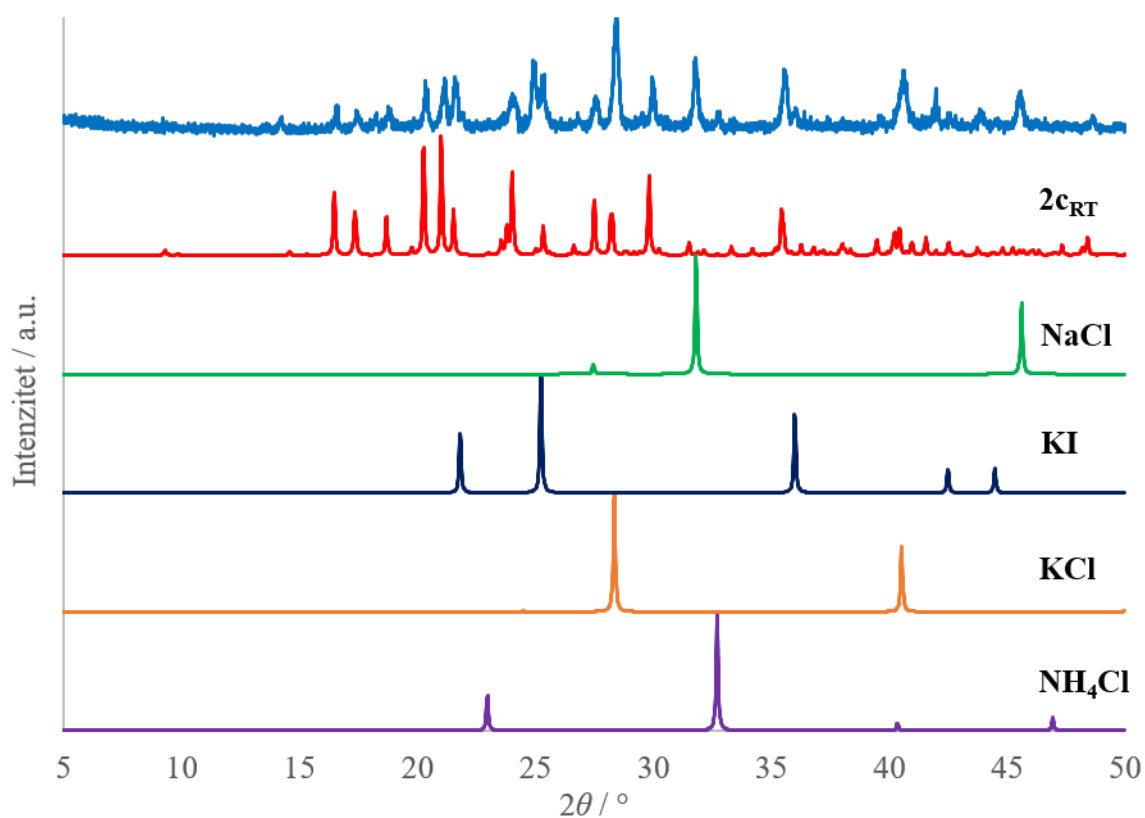
**Slika D4.** Usporedba difraktograma praha **2a** dobivenog iz sinteze (plavo) i difraktograma praha izračunatog iz kristalne strukture **2a** (crveno).



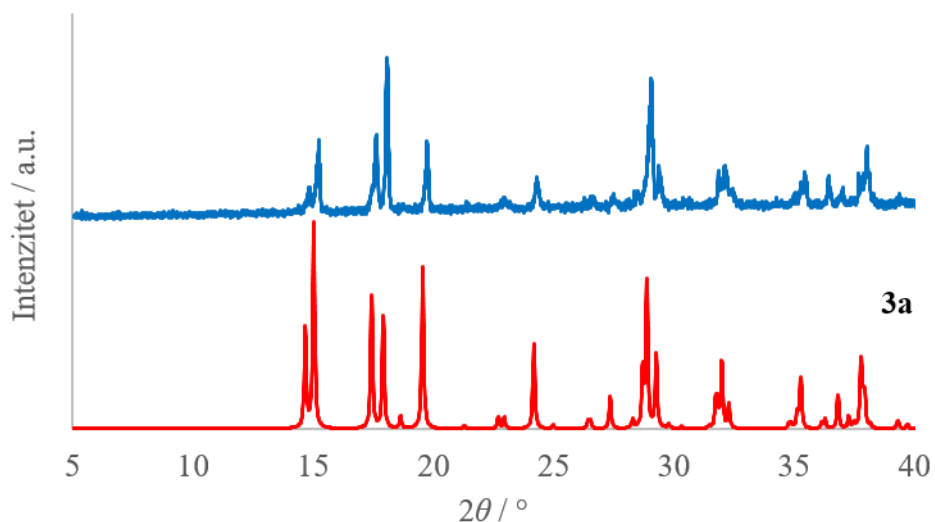
**Slika D5.** Usporedba difraktograma praha **2b** dobivenog iz sinteze (plavo) i difraktograma praha izračunatog iz kristalne strukture **2b** (crveno).



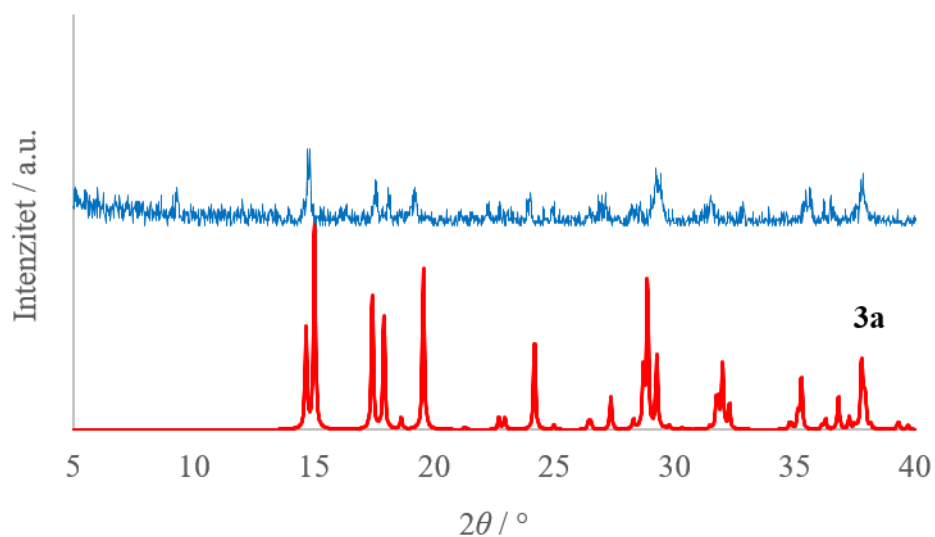
**Slika D6.** Difraktogram praha spoja **2c<sub>LT</sub>** izračunat iz kristalne strukture.



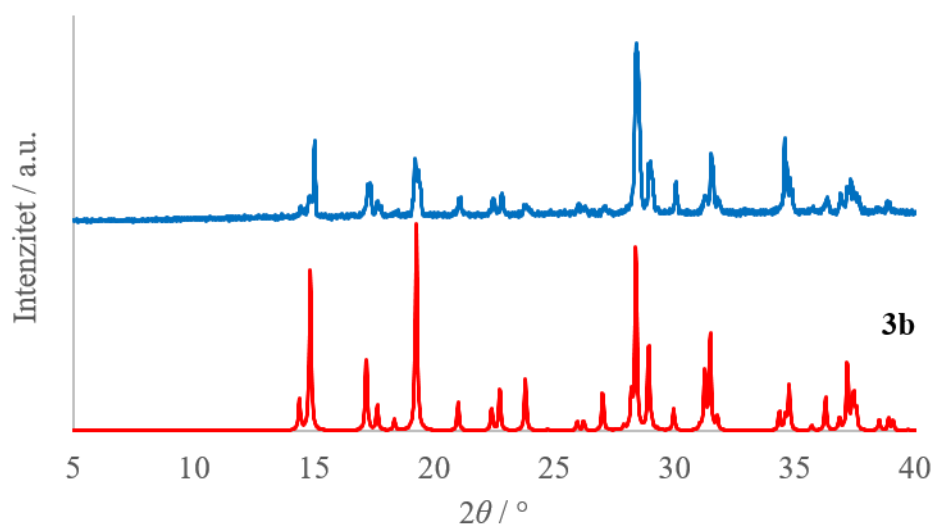
**Slika D7.** Usporedba difraktograma praha **2c<sub>RT</sub>** dobivenog iz sinteze (plavo) s difraktogramom praha izračunatog iz kristalne strukture **2c<sub>RT</sub>** (crveno) te ostalim solima u smjesi.



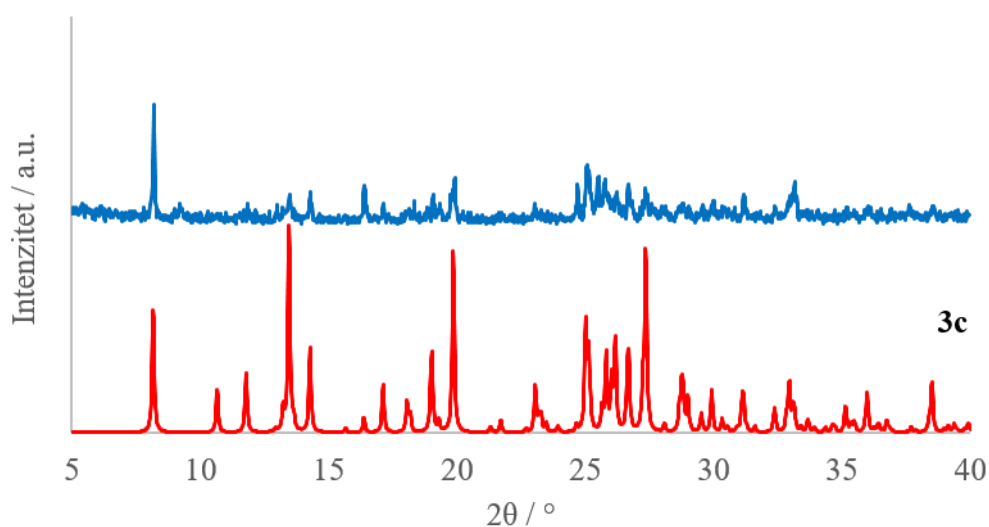
**Slika D8.** Usporedba difraktograma praha **3a** dobivenog iz sinteze (plavo) i difraktograma praha izračunatog iz kristalne strukture **3a** (crveno).



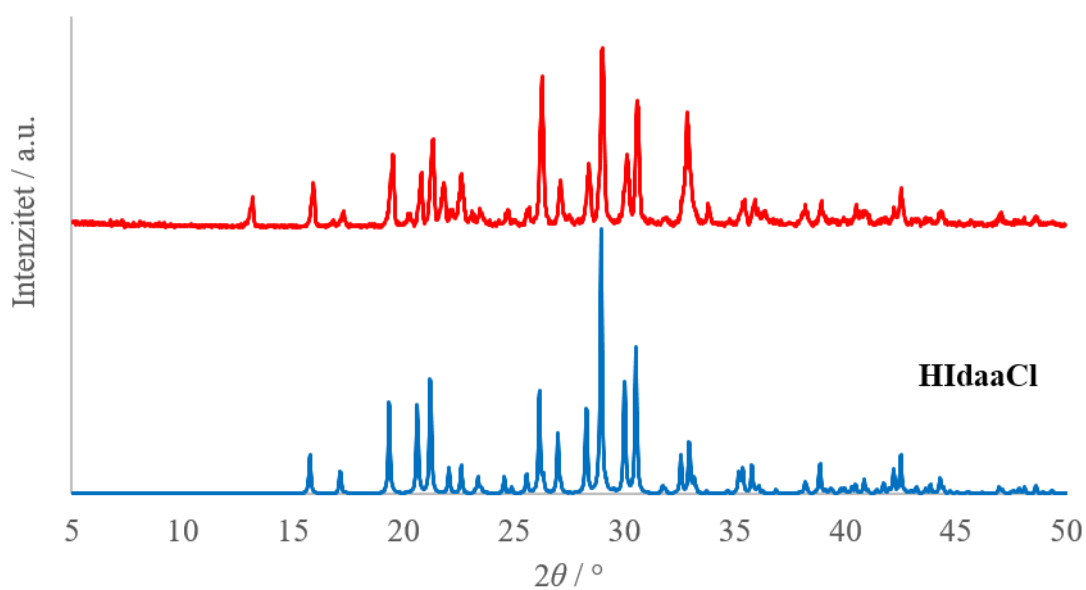
**Slika D9.** Usporedba difraktograma praha dobivenog iz mehanokemijske sinteze **3a** (plavo) i difraktograma praha izračunatog iz kristalne strukture **3a** (crveno).



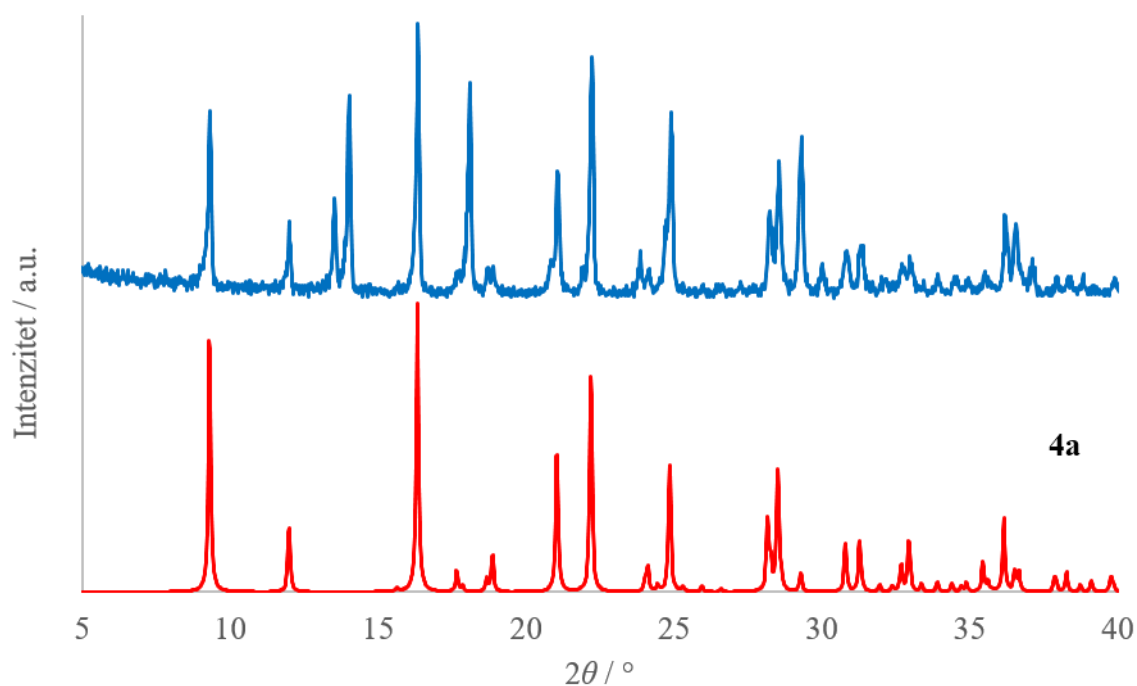
**Slika D10.** Usporedba difraktograma praha **3b** dobivenog iz sinteze (plavo) i difraktograma praha izračunatog iz kristalne strukture **3b** (crveno).



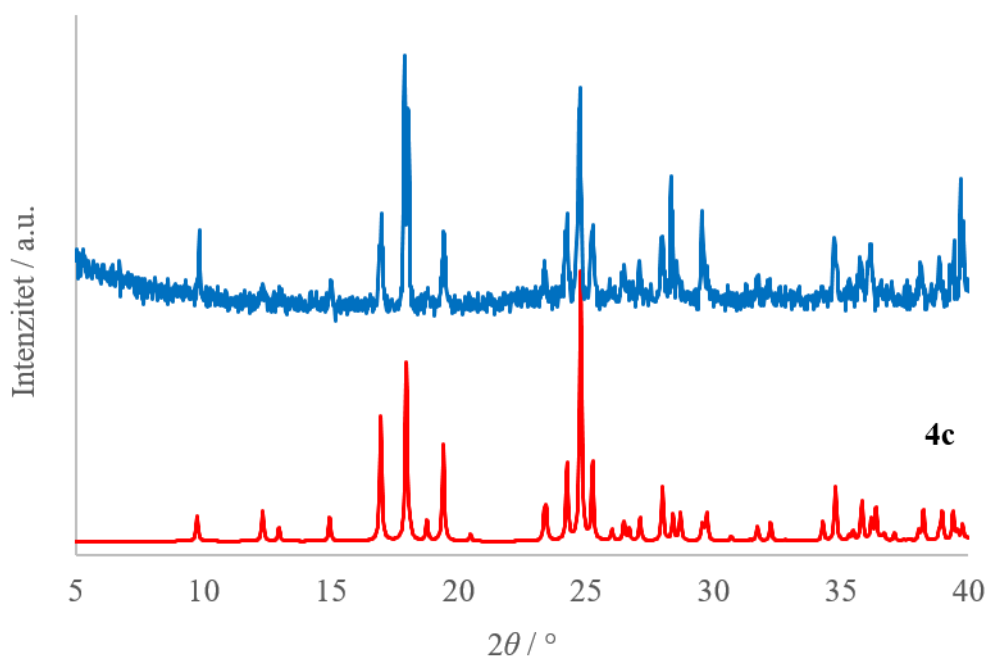
**Slika D11.** Usporedba difraktograma praha **3c** dobivenog iz sinteze (plavo) i difraktograma praha izračunatog iz kristalne strukture **3c** (crveno).



**Slika D12.** Usporedba difraktograma praha **H1daaCl** dobivenog iz sinteze (crveno) i difraktograma praha izračunatog iz kristalne strukture **H1daaCl** (plavo).

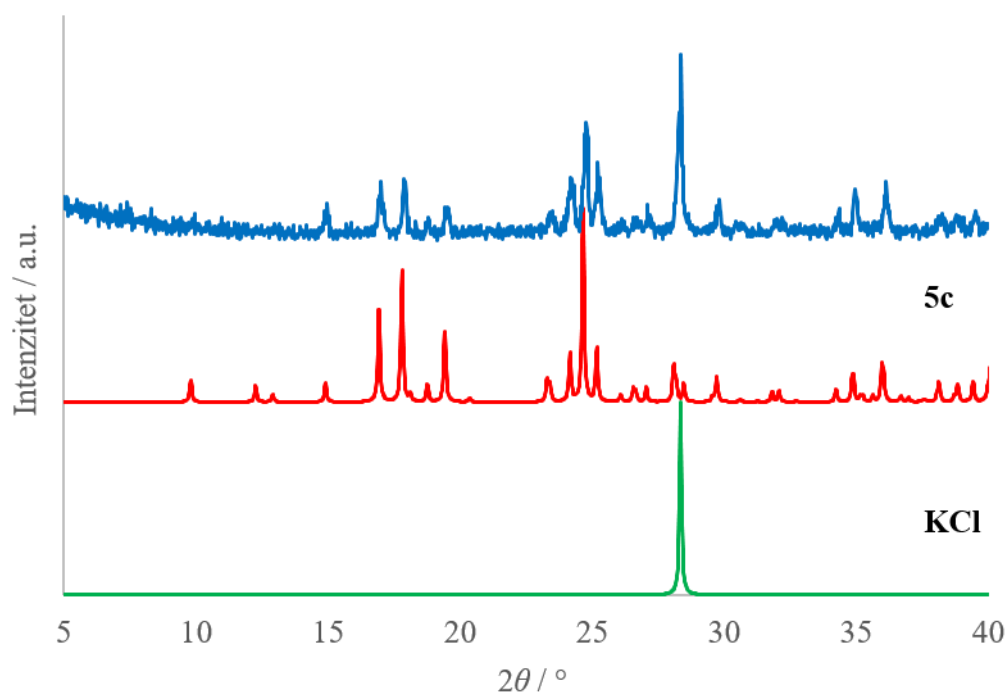


**Slika D13.** Usporedba difraktograma praha **4a** dobivenog iz sinteze (plavo) i difraktograma praha izračunatog iz kristalne strukture **4a** (crveno).

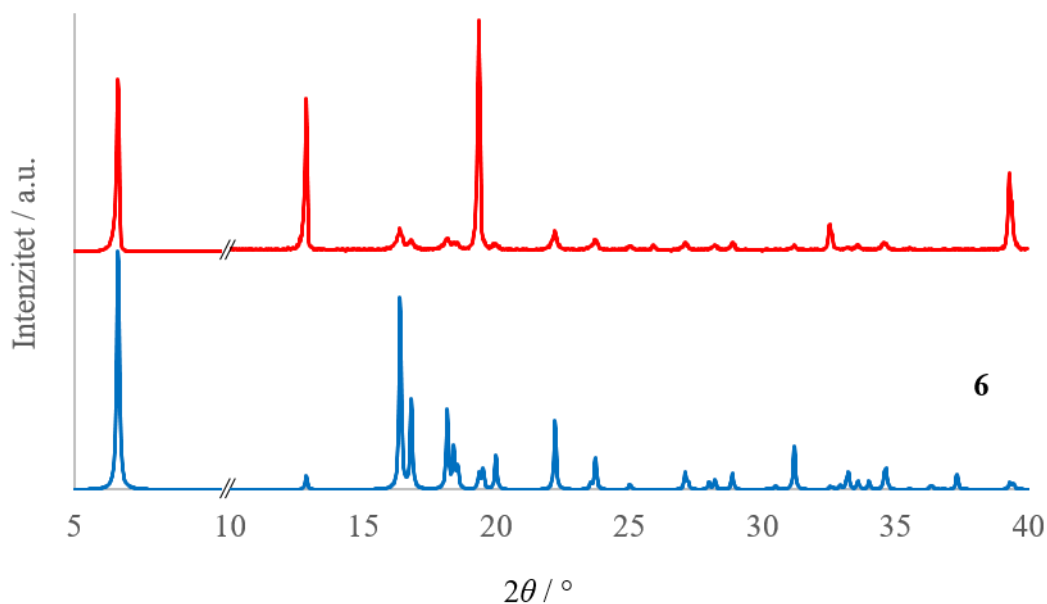


**Slika D14.** Usporedba difraktograma praha **4c** dobivenog iz sinteze (plavo) i difraktograma praha izračunatog iz kristalne strukture **4c** (crveno).

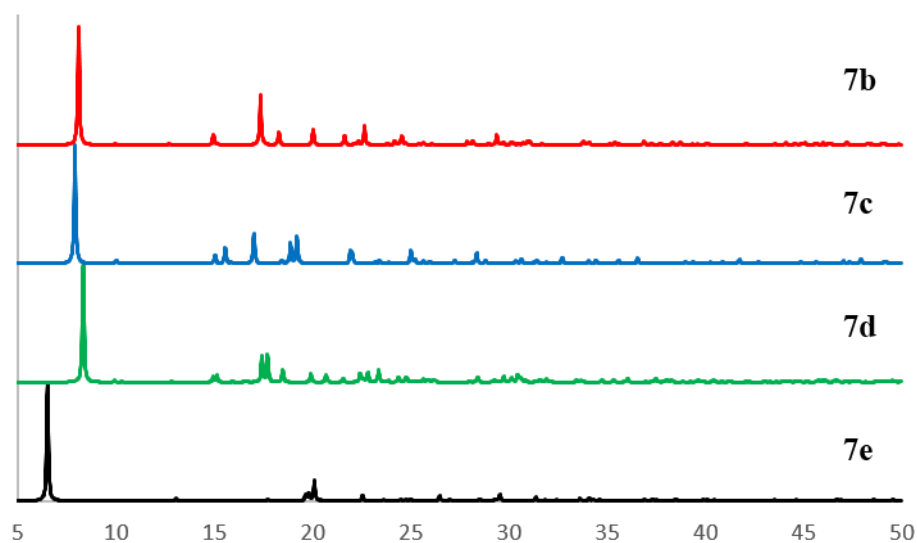




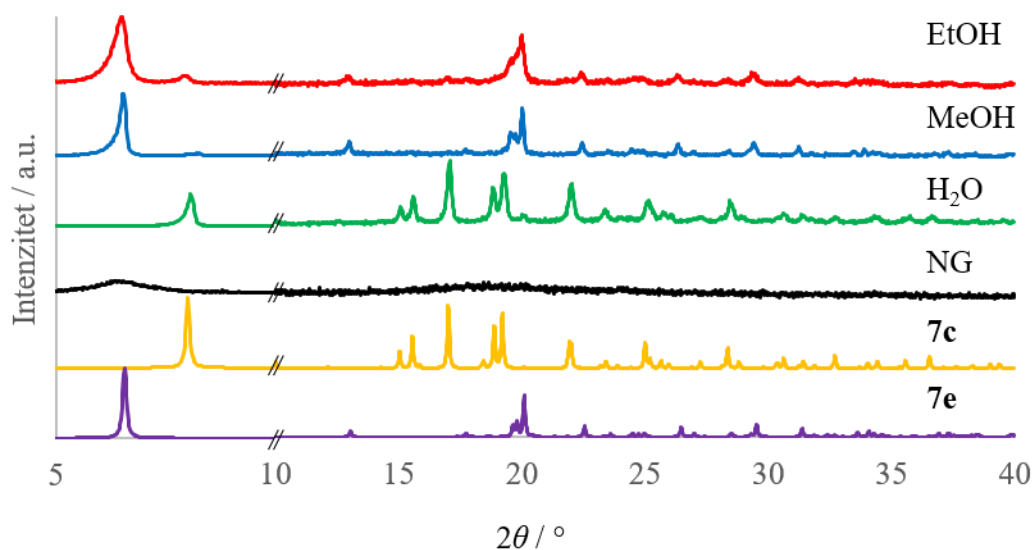
**Slika D15.** Usporedba difraktograma praha **5c** dobivenog iz sinteze (plavo) te difraktograma praha izračunatog iz kristalne strukture **5c** (crveno) i KCl (zeleno).



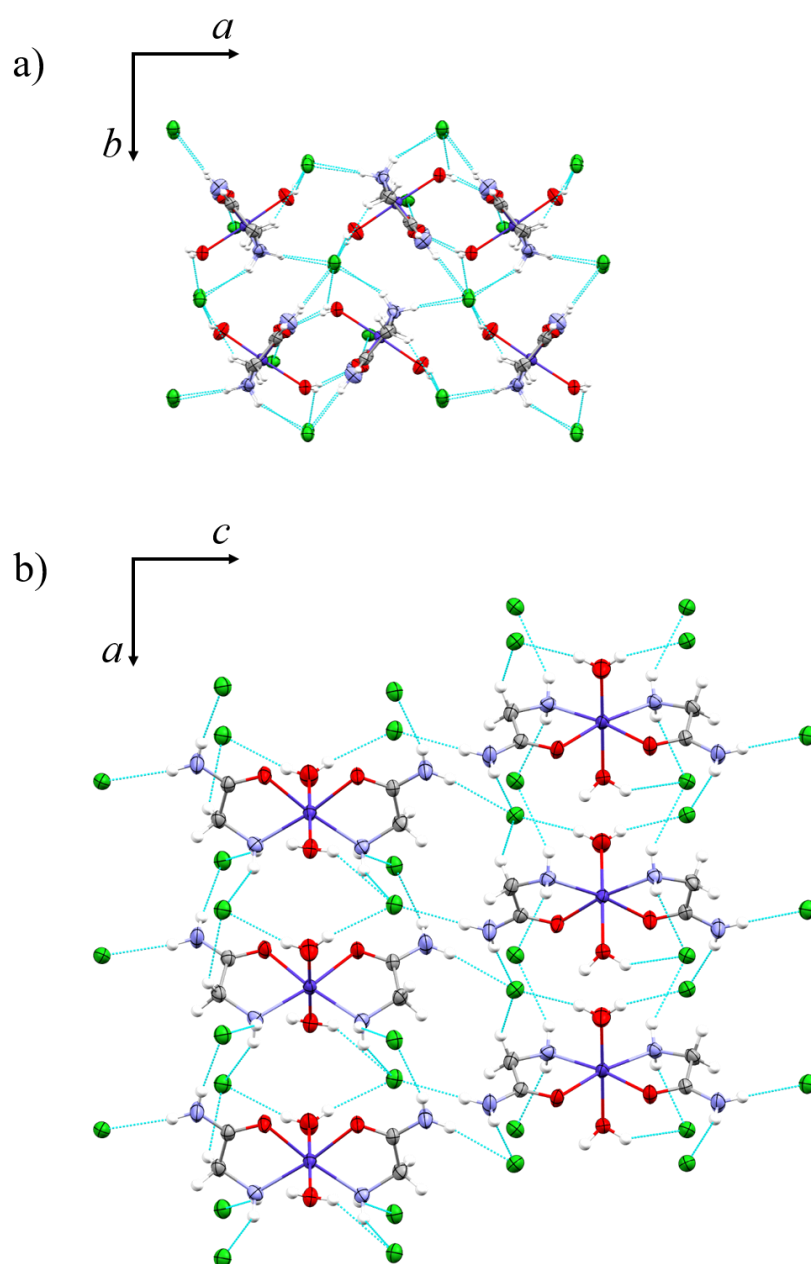
**Slika D16.** Difraktogram praha uzorka spoja **6** dobiven iz sinteze (crveno) i difraktogram praha spoja **6** izračunat iz kristalne strukture (plavo). Difraktogrami praha razlomljeni su na dva dijela, 5–10° i 10–40°, i nisu na istoj skali intenziteta.



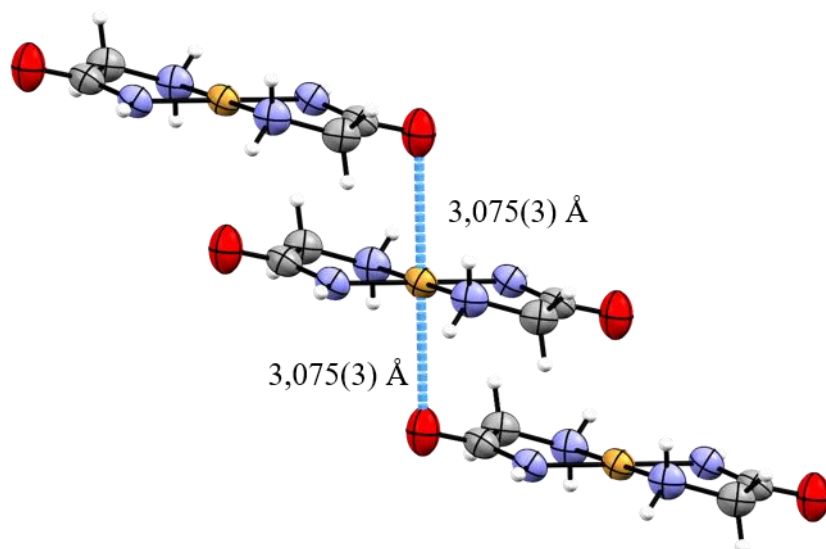
**Slika D17.** Difraktogrami praha koordinacijskih spojeva bakra(II) s D-*allo* i L-izoleucinom, izračunati iz kristalne strukture. Napomena: kristalna struktura spojeva 7d i 7e određena je pri sniženoj temperaturi (100 K, odnosno 120 K).



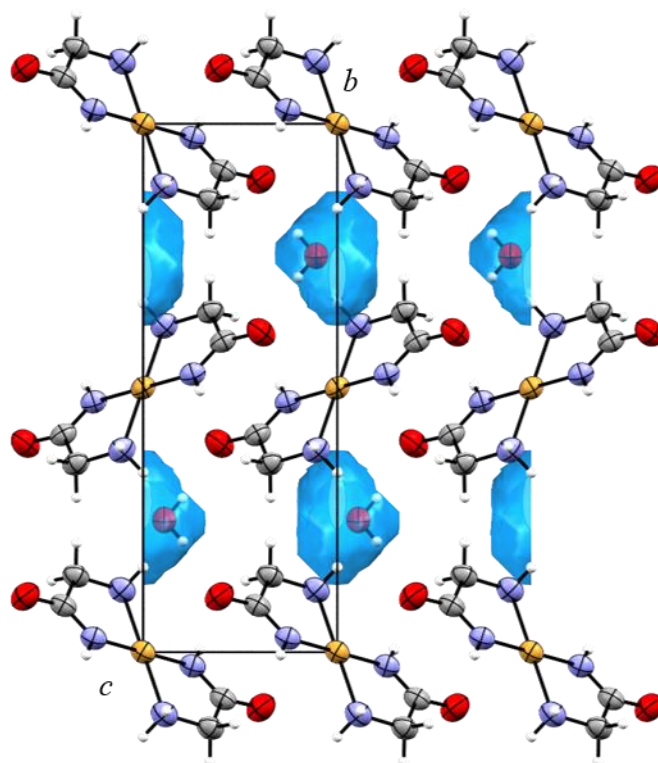
**Slika D18.** Difraktogrami praha uzoraka dobivenih iz mehanokemijske sinteze spojeva s D-*allo*- i L-izoleucinom, uz različite tekućine ili bez dodatka tekućine (NG). Narančastom i ljubičastom bojom označeni su difraktogrami praha izračunati iz kristalne strukture spoja 7c, odnosno 7e. Difraktogrami praha razlomljeni su na dva dijela, 5–10° i 10–40°, i nisu na istoj skali intenziteta.



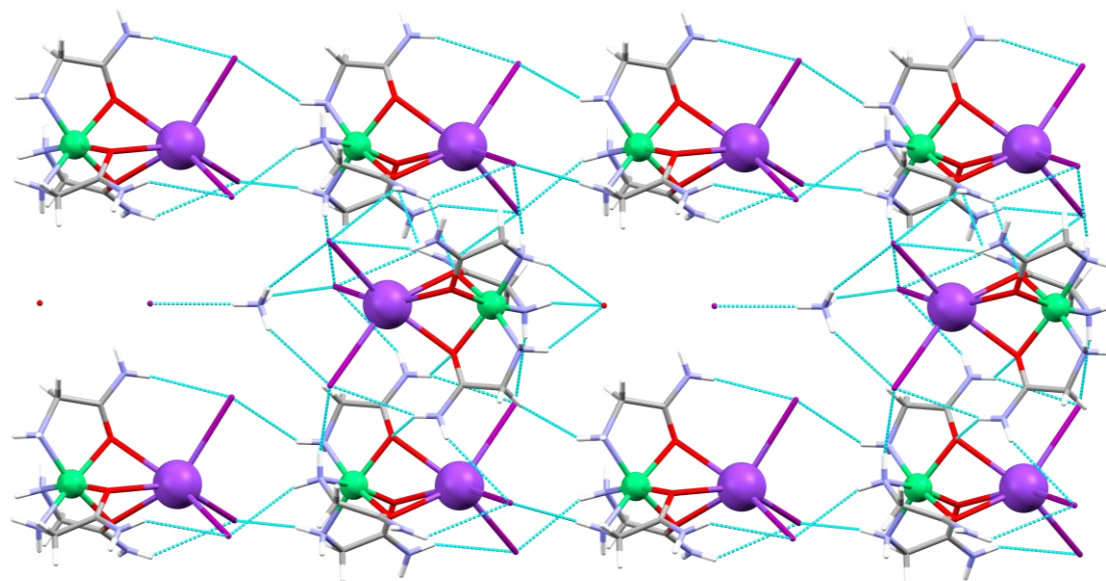
**Slika D19.** Vodikove veze u spoju **1a**. Tirkiznom bojom prikazane su vodikove veze klorida s kompleksnim kationima. Elipsoidi pomaka su prikazani s razinom vjerojatnosti od 50 %. Vodikovi atomi su ucrtani kao sfere proizvoljnog polumjera.



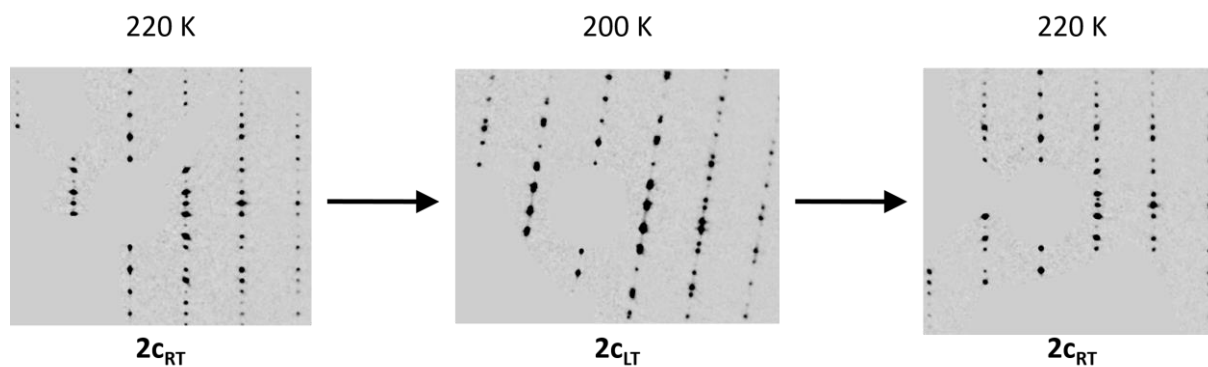
**Slika D20.** Koordinacijsko okruženje bakrovog(II) atoma u aksijalnom položaju u spoju **3d**. Vodikovi atomi prikazani su sferama proizvoljnog polumjera, a nevodikovi atomi elipsoidima pomaka, uz razinu vjerojatnosti 50 %.



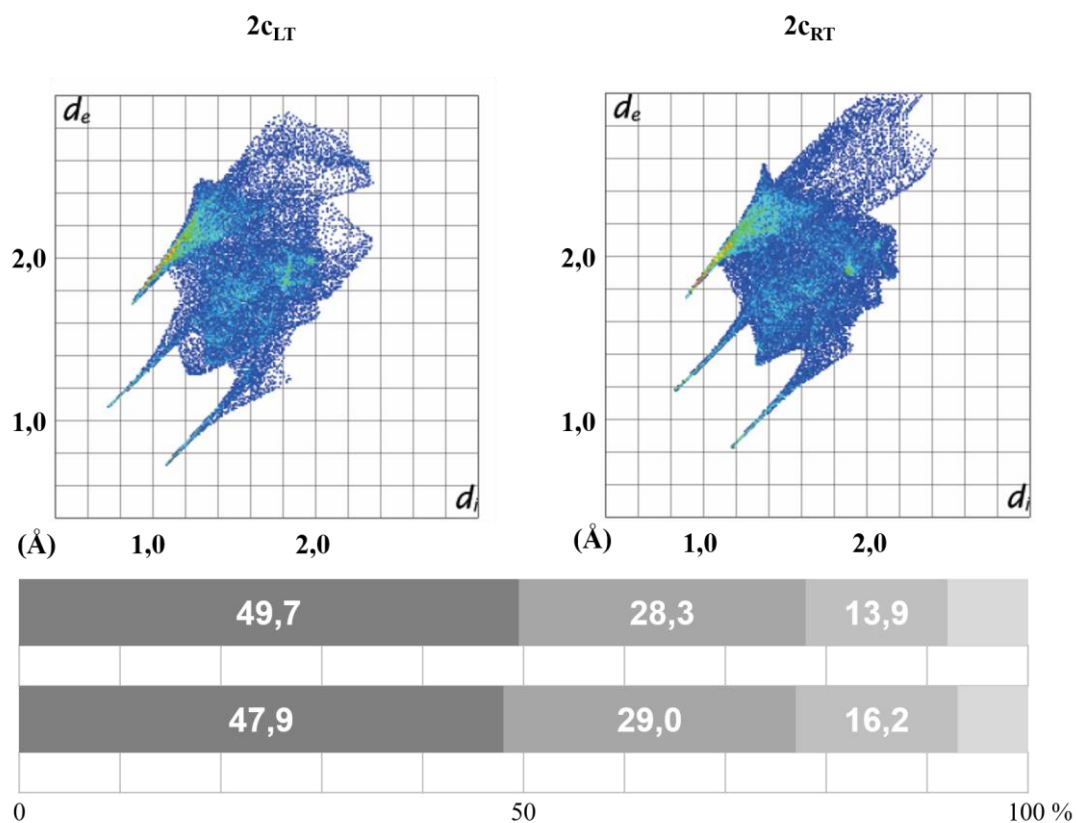
**Slika D21.** Džepovi kristalizacijskih molekula vode između slojeva kompleksa u spoju **3d**. Vodikovi atomi prikazani su sferama proizvoljnog polumjera, a nevodikovi atomi elipsoidima pomaka, uz razinu vjerojatnosti 50 %.



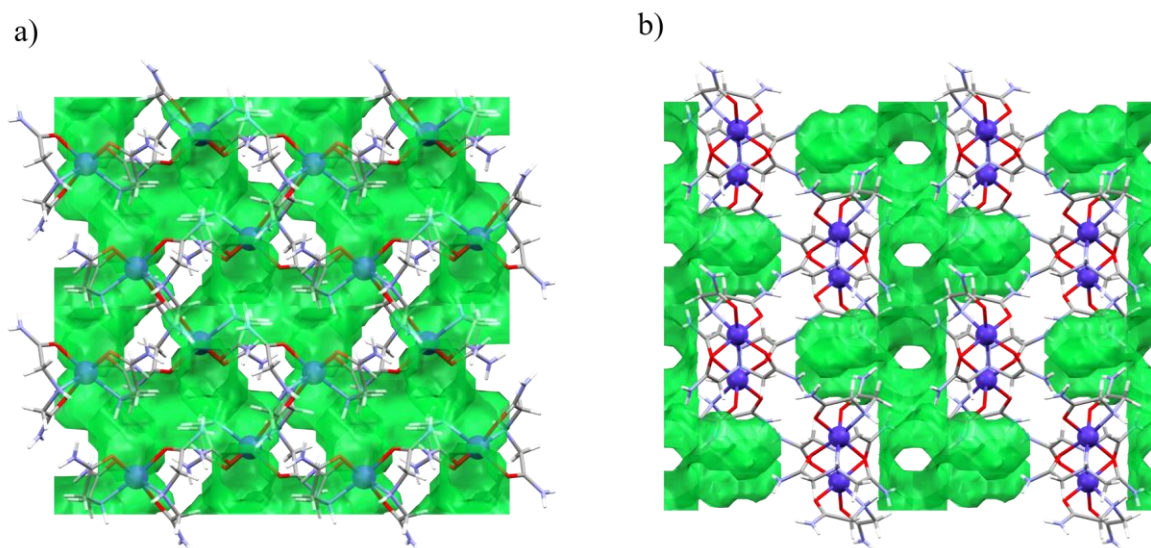
**Slika D22.** Vodikove veze u kristalnoj strukturi spoja **2d**. Kompleksni dimeri međusobno se povezuju vodikovim vezama u lance između kojih su lanci naizmjenice povezanih kompleksnih dimera, molekula vode, jodidnih i amonijevih iona. Atomi metala prikazani su kuglicama.



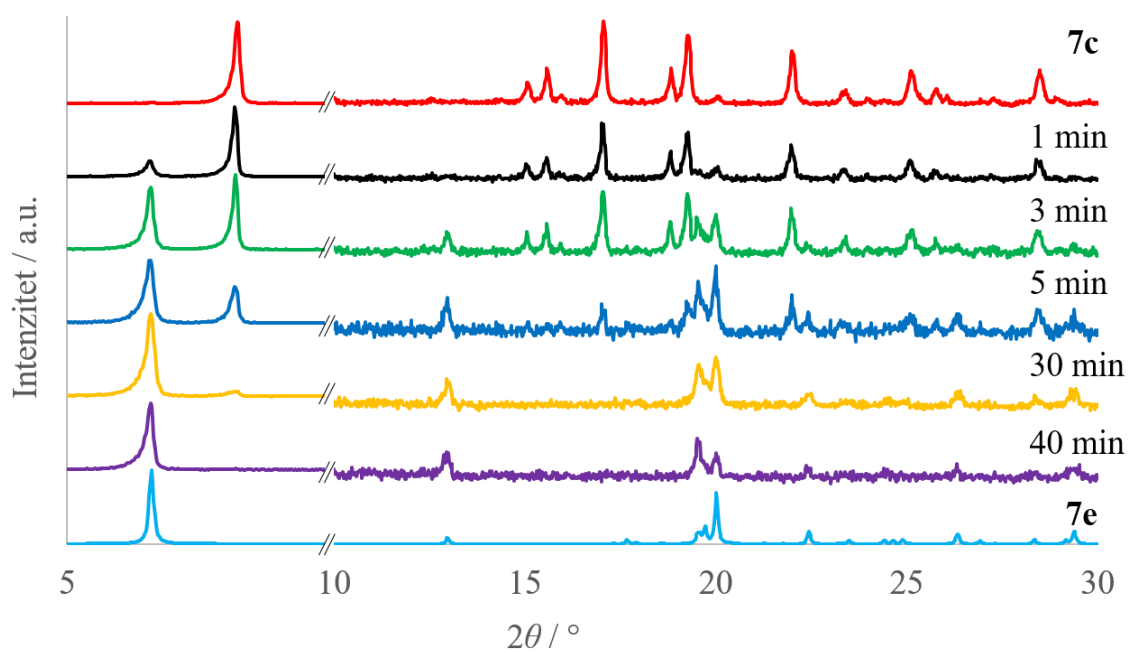
**Slika D23.** Precесиjske slike polimorfa spoja **2c** oko osi  $h0l$ . U polimorfu **2c<sub>LT</sub>** mogu se uočiti udvostručeni difrakcijski maksimumi.



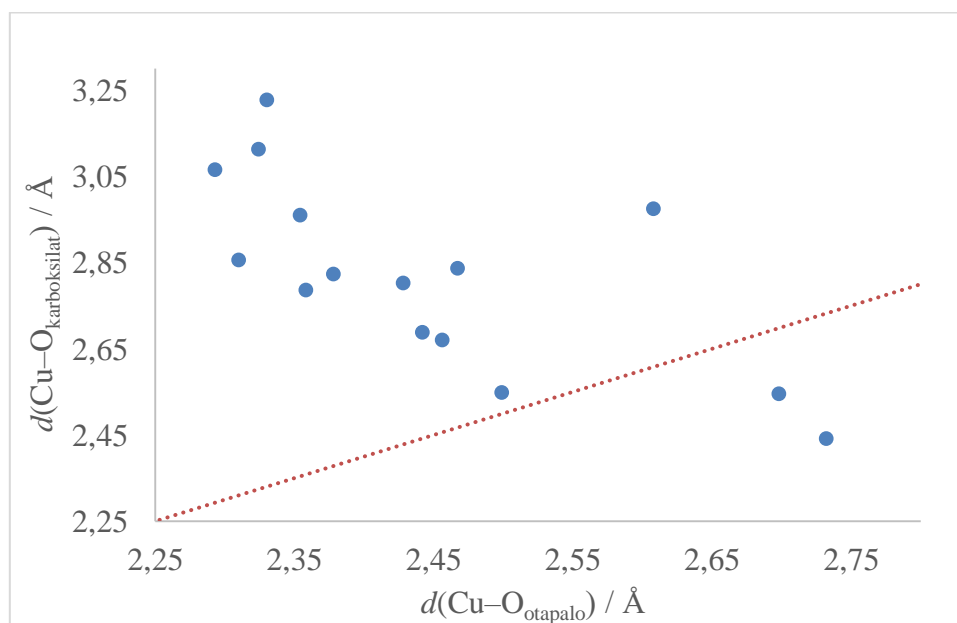
**Slika D24.** Udjeli kontakata Hirshfeldove površine te dijagrami ovisnosti udaljenosti atoma izvan Hirshfeldove površine ( $d_e$ ) o udaljenosti atoma u unutrašnjosti Hirshfeldove površine ( $d_i$ ) u kristalnim strukturama **2c<sub>LT</sub>** (lijevo; gornja vrpca) i **2c<sub>RT</sub>** (desno; donja vrpca). Postotci se odnose redom na kontakte: H··H, H··I, H··O i ostali kontakti.



**Slika D25.** Zelenim plohama omeđeni su kloridni ioni i molekule vode, koji su uklonjeni radi preglednosti. Plohe su prikazane za kristalnu strukturu spoja **5a**, u položaju paralelno s kristalografskim ravninama: a) (100) i b) (001).



**Slika D26.** Difraktogrami praha uzorka **7c** (crveno) nakon namakanja metanolom u različitim vremenskim periodima. Tirkiznom bojom označen je difraktogram praha spoja **7e** izračunat iz kristalne strukture.

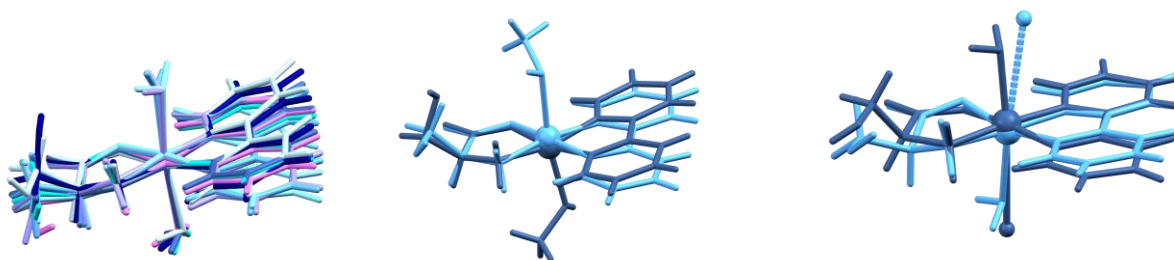


**Slika D27.** Odnos udaljenosti Cu–O(voda ili metanol) i Cu–O(karboksilat). Iznad crvene crte se nalaze kompleksi u kojima je  $d(\text{Cu–O}_{\text{otapalo}}) < d(\text{Cu–O}_{\text{karboksilat}})$ , dok se ispod crte nalaze dva kompleksa u kojima je suprotan odnos udaljenosti.

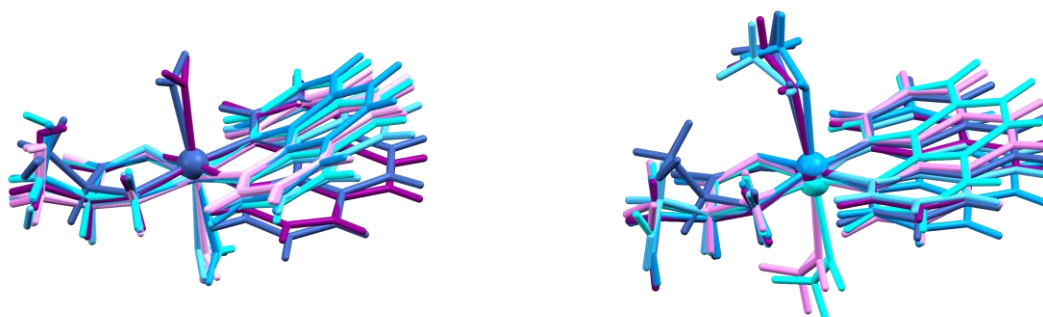




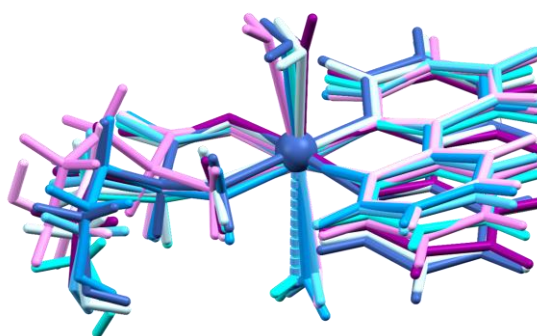




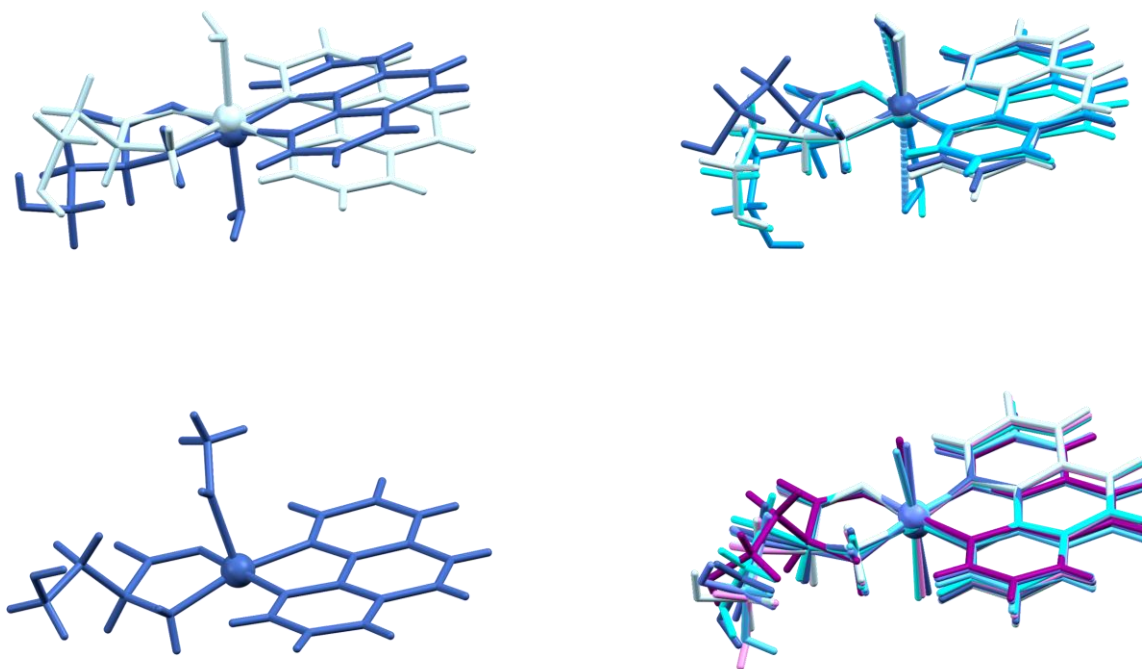
**Slika D31.** Kompleksne vrste u ternarnim spojevima bakra(II) s L-serinom i 2,2'-bipiridinom. Kompleksne vrste ekvivalentnog koordinacijskog okruženja preklopljeni su preko dušikovih atoma 2,2'-bipiridina, atoma bakra(II), oba atoma kisika karboksilatne skupine i dušikovog atoma amino-skupine.



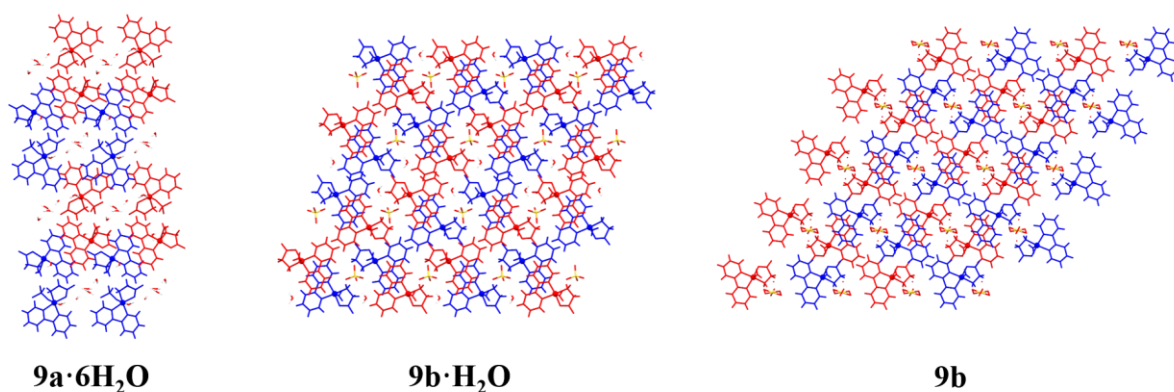
**Slika D32.** Kompleksne vrste u ternarnim spojevima bakra(II) s L-serinom i 1,10'-fenantrolinom. Kompleksne vrste ekvivalentnog koordinacijskog okruženja preklopljeni su preko dušikovih atoma 1,10'-fenantrolina, atoma bakra(II), oba atoma kisika karboksilatne skupine i dušikovog atoma amino-skupine.



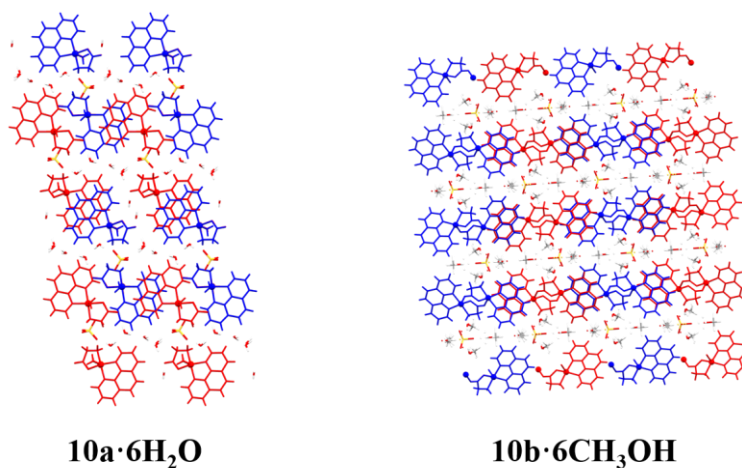
**Slika D33.** Kompleksne vrste u ternarnim spojevima bakra(II) s L-homoserinom i 2,2'-bipiridinom. Kompleksne vrste ekvivalentnog koordinacijskog okruženja preklopljeni su preko dušikovih atoma 2,2'-bipiridina, atoma bakra(II), oba atoma kisika karboksilatne skupine i dušikovog atoma amino-skupine.



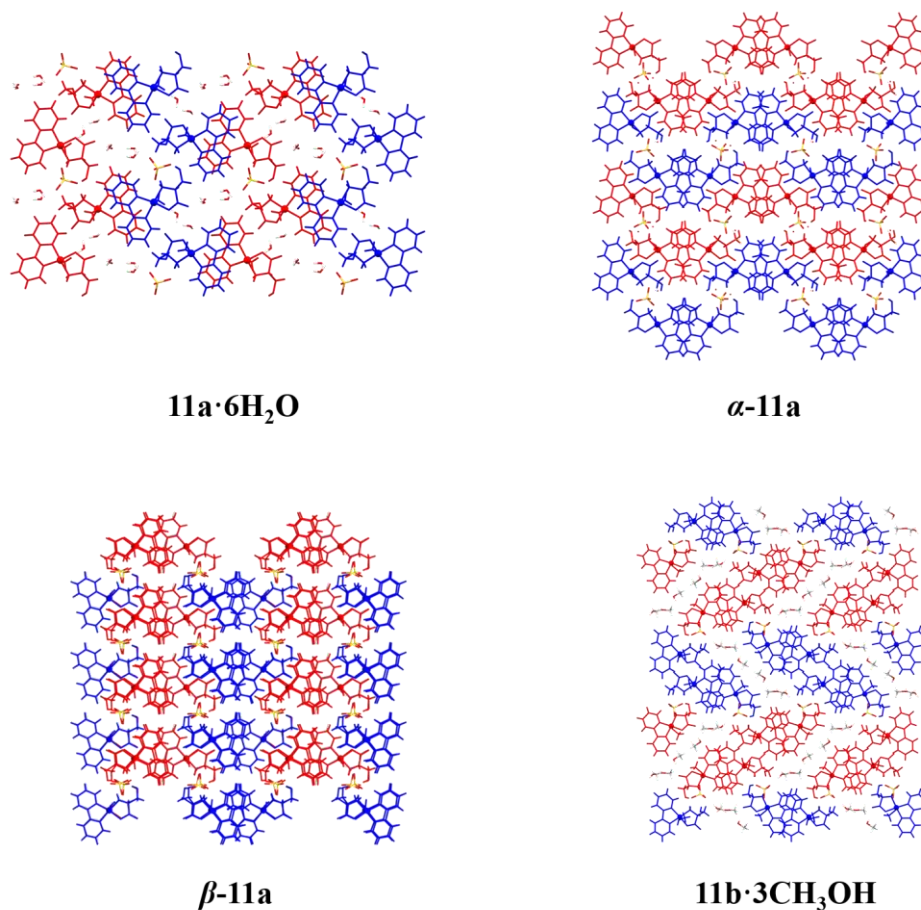
**Slika D34.** Kompleksne vrste u ternarnim spojevima bakra(II) s L-homoserinom i 1,10'-fenantrolinom. Kompleksne vrste ekvivalentnog koordinacijskog okruženja preklopljeni su preko dušikovih atoma 1,10'-fenantrolina, atoma bakra(II), oba atoma kisika karboksilatne skupine i dušikovog atoma amino-skupine.



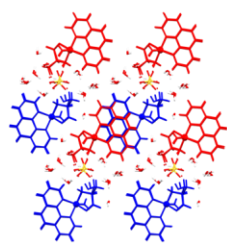
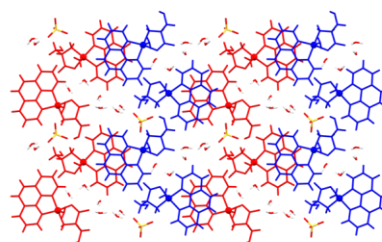
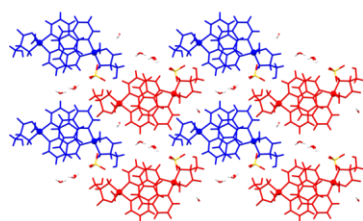
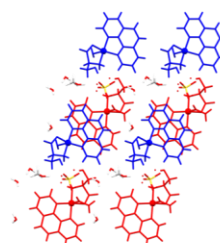
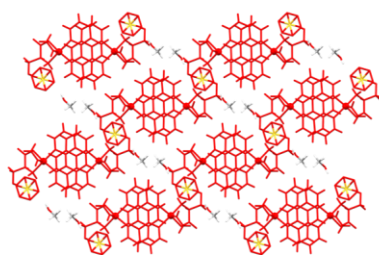
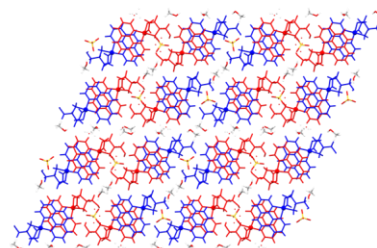
**Slika D35.** Prostiranje dvostrukih lanaca u ternarnim koordinacijskim spojevima bakra(II) s glicinom i 2,2'-bipiridinom. Crvenom bojom su označeni kompleksi usmjereni na način  $\uparrow$ , a plavom bojom kompleksi usmjereni na način  $\downarrow$ .



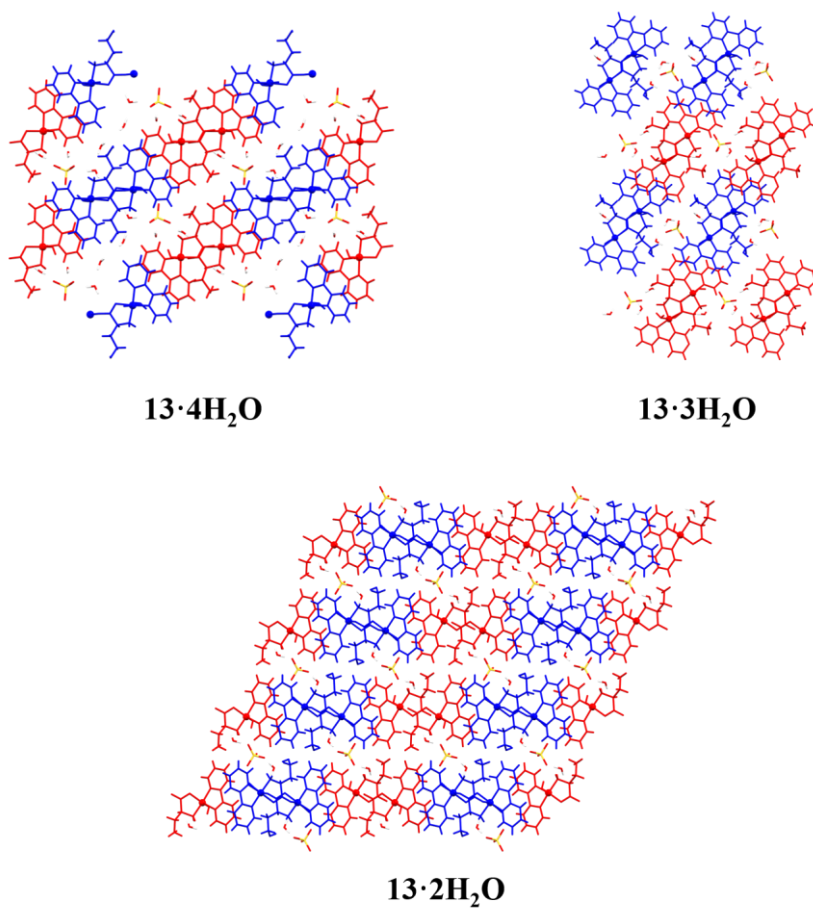
**Slika D36.** Prostiranje dvostrukih lanaca u ternarnim koordinacijskim spojevima bakra(II) s glicinom i 1,10-fenantrolinom. Crvenom bojom su označeni kompleksi usmjereni na način  $\uparrow$ , a plavom bojom kompleksi usmjereni na način  $\downarrow$ .



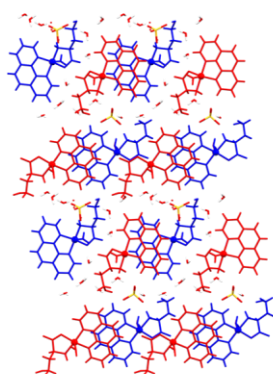
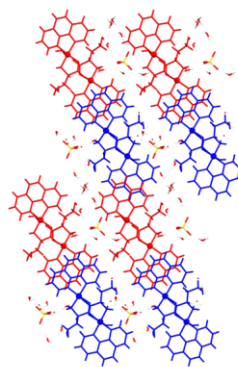
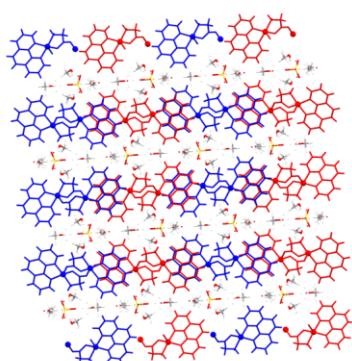
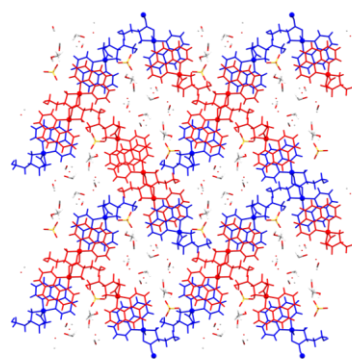
**Slika D37.** Prostiranje dvostrukih lanaca u ternarnim koordinacijskim spojevima bakra(II) s L-serinom i 2,2'-bipiridinom. Crvenom bojom su označeni kompleksi usmjereni na način  $\uparrow$ , a plavom bojom kompleksi usmjereni na način  $\downarrow$ .

**12a·10H<sub>2</sub>O****12a·6H<sub>2</sub>O****12a·4H<sub>2</sub>O****12b·3H<sub>2</sub>O·CH<sub>3</sub>OH****12c·2CH<sub>3</sub>OH****12c·2,5CH<sub>3</sub>OH**

**Slika D38.** Prostiranje dvostrukih lanaca u ternarnim koordinacijskim spojevima bakra(II) s L-serinom i 1,10-fenantrolinom. Crvenom bojom su označeni kompleksi usmjereni na način  $\uparrow$ , a plavom bojom kompleksi usmjereni na način  $\downarrow$ .

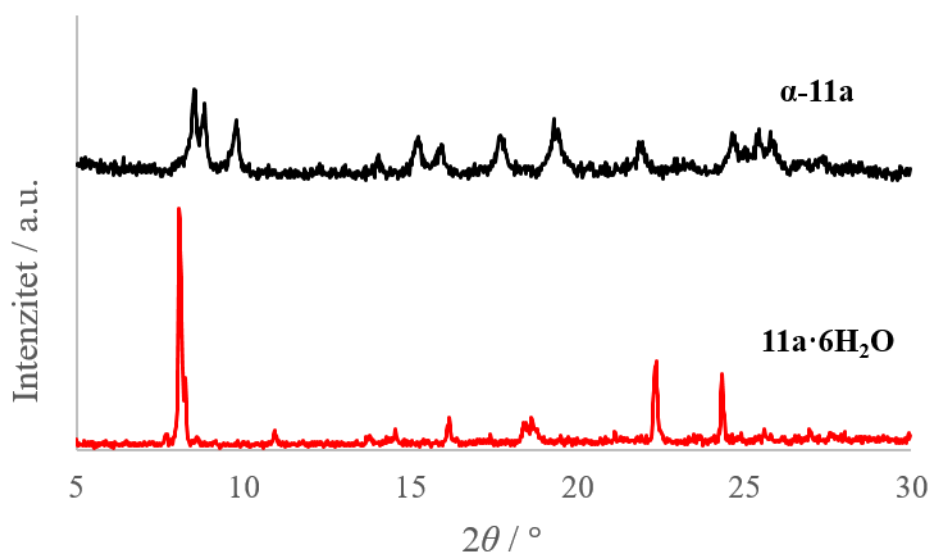


**Slika D39.** Prostiranje dvostrukih lanaca u ternarnim koordinacijskim spojevima bakra(II) s L-homoserinom i 2,2'-bipiridinom. Crvenom bojom su označeni kompleksi usmjereni na način  $\uparrow$ , a plavom bojom kompleksi usmjereni na način  $\downarrow$ .

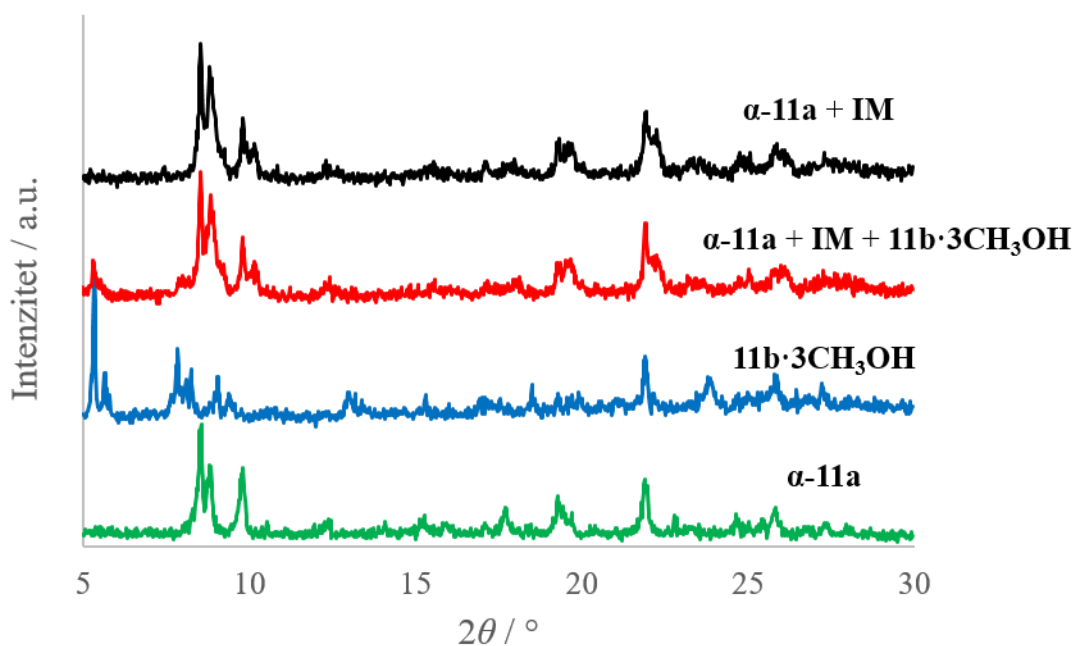
**14a·6H<sub>2</sub>O****14b·6H<sub>2</sub>O****14c·3H<sub>2</sub>O****14d·6CH<sub>3</sub>OH**

**Slika D40.** Prostiranje dvostrukih lanaca u ternarnim koordinacijskim spojevima bakra(II) s L-homoserinom i 1,10-fenantrolinom. Crvenom bojom su označeni kompleksi usmjereni na način  $\uparrow$ , a plavom bojom kompleksi usmjereni na način  $\downarrow$ .

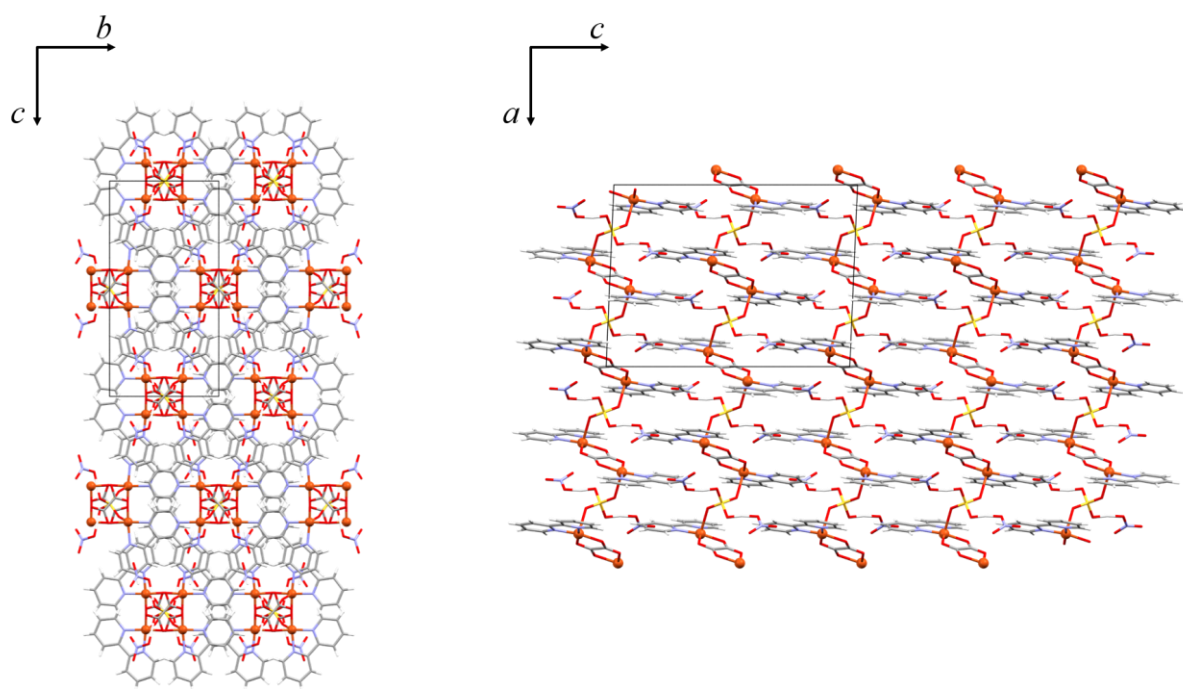




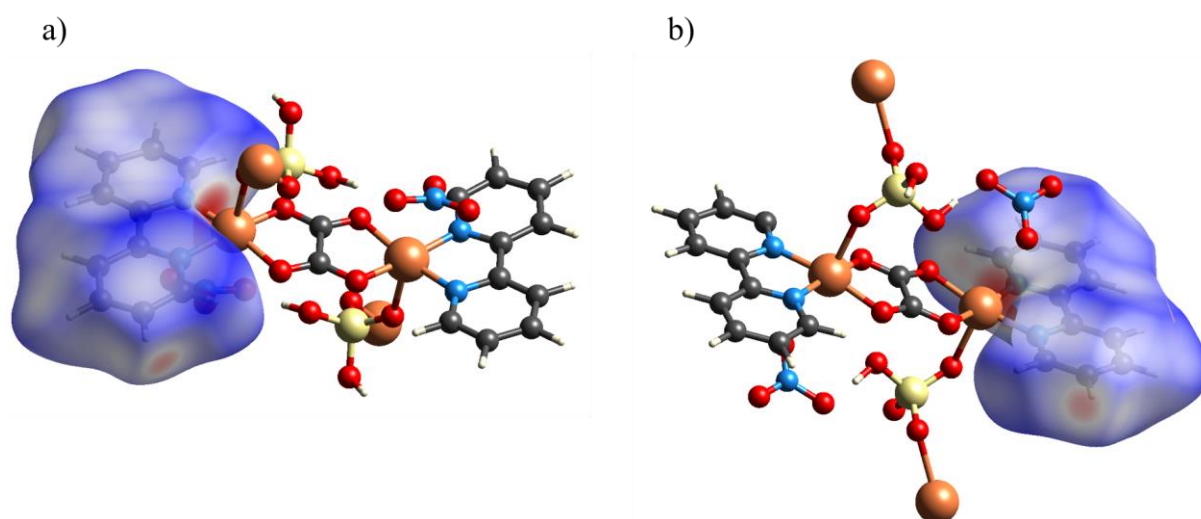
**Slika D41.** Difraktogram praha uzorka kristala spoja  $11a \cdot 6H_2O$  (crveno) te difraktogram praha istog uzorka nakon mljevenja kristala u tarioniku (crno).



**Slika D42.** Zelenom bojom označen je difraktogram praha spoja  $\alpha$ -11a, dobivenog mehanokemijskom sintezom. Plavom bojom je označen difraktogram praha dobiven natapanjem uzorka spoja  $\alpha$ -11a metanolom. Crvenom i crnom bojom su označeni difraktogrami praha dobiveni nakon sušenja natopljenog uzorka, nakon 4, odnosno 8 min. IM označava neidentificirane faze nastale raspadom spoja  $11b \cdot 3CH_3OH$ .



**Slika D43.** Kristalno pakiranje spoja **15** u ravninama (100) (lijevo) i (010) (desno).



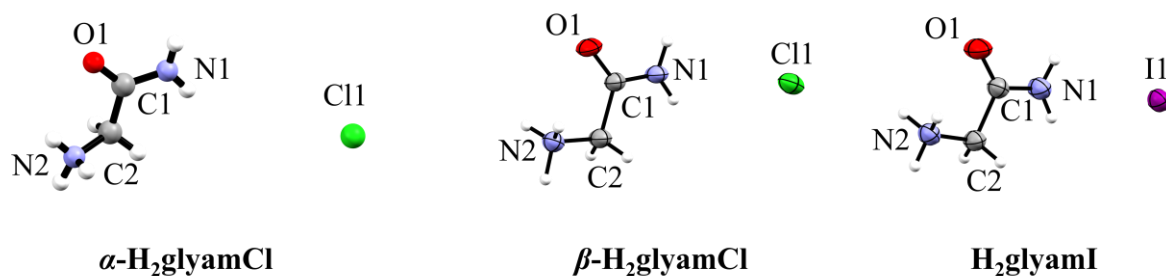
**Slika D44.** Hirshfeldove površine oko bipiridinskih prstenova u **15**.



## 7.2. Kristalne strukture organskih spojeva

### 7.2.1. Kristalne strukture soli glicinamida

$\alpha$ -H<sub>2</sub>GlyamCl<sup>212</sup> i  $\beta$ -H<sub>2</sub>GlyamCl kristaliziraju u monoklinskom sustavu, u prostornim grupama  $P2_1/c$ , odnosno  $P2_1/m$ , dok H<sub>2</sub>GlyamI kristalizira u rompskom sustavu, u prostornoj grupi  $Pca2_1$ . Kristalografski podaci navedeni su u dodatku, u tablici D1. Kristalna struktura  $\beta$ -polimorfa glicinamida hidroklorida,  $\beta$ -H<sub>2</sub>GlyamCl, u mnogome je slična strukturi priređenog H<sub>2</sub>GlyamI, ali postoje određene razlike u supramolekulskom povezivanju u čvrstom stanju. U obje kristalne strukture svi nevodikovi atomi iona H<sub>2</sub>Glyam<sup>+</sup> nalaze se u istoj ravnini, tj. torzijski kut atoma N1–C1–C2–N2 iznosi 180°. S druge strane  $\alpha$ -H<sub>2</sub>GlyamCl ima savinutu geometriju, pri čemu torzijski kut N1–C1–C2–N2 iznosi 149,64(15)°. ORTEP crteži s oznakama nevodikovih atoma prikazani su na slici D45.



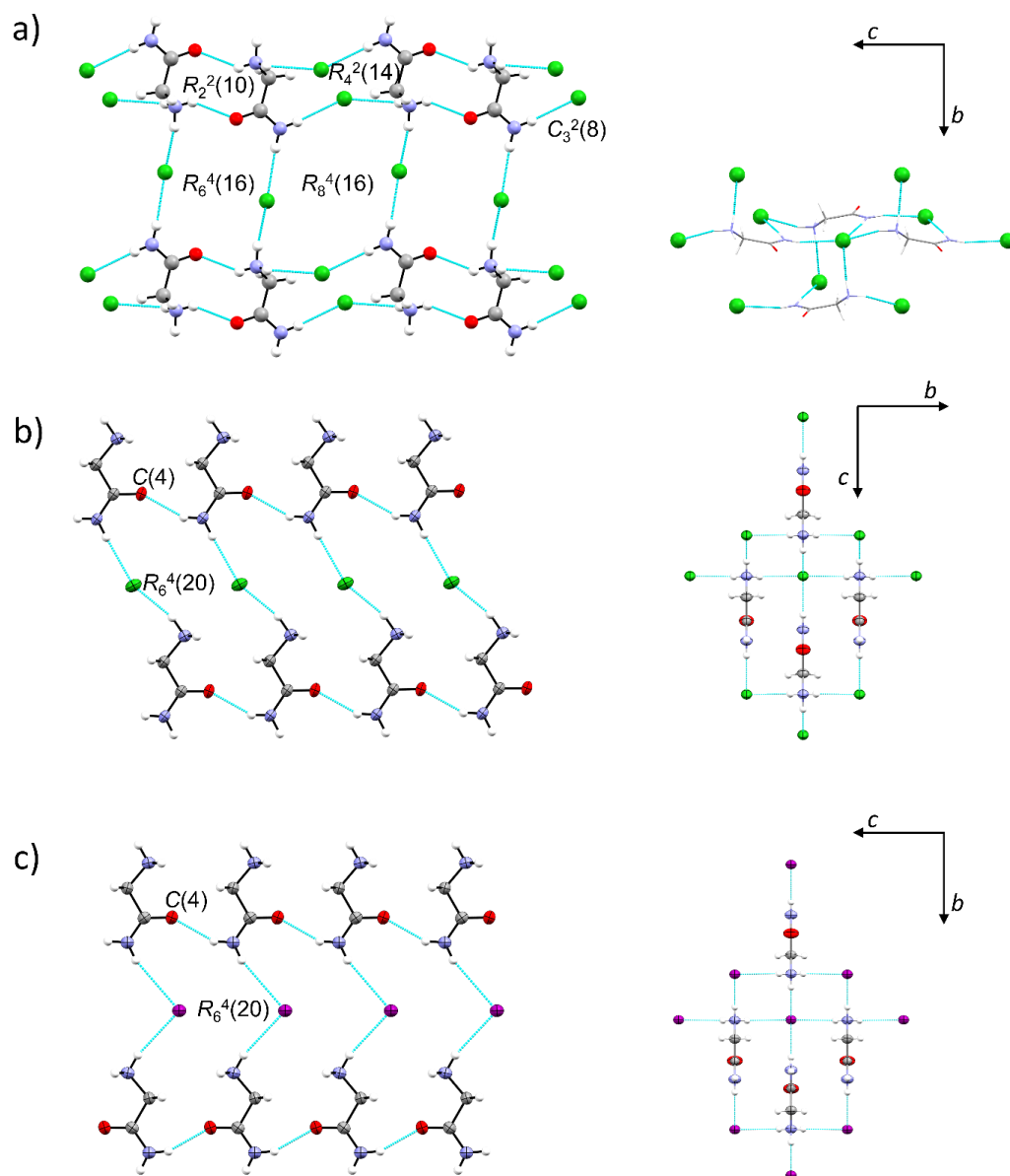
**Slika D45.** Kristalna i molekulska struktura  $\alpha$ -H<sub>2</sub>GlyamCl (lijevo),  $\beta$ -H<sub>2</sub>GlyamCl (sredina) i H<sub>2</sub>GlyamI (desno). Vodikovi atomi i nevodikovi atomi u  $\alpha$ -H<sub>2</sub>GlyamCl prikazani su sferama proizvoljnog polumjera, a nevodikovi atomi u strukturama  $\beta$ -H<sub>2</sub>GlyamCl i H<sub>2</sub>GlyamI elipsoidima pomaka, uz razinu vjerojatnosti 50 %.

Glicinamid mala je molekula s dva donorna (s 5 vodikovih iona u protoniranom obliku) i jednim akceptorskim atomom vodikove veze pa su posljedično molekule u kristalnoj strukturi povezane kompleksnom mrežom vodikovih veza, čineći 3D supramolekulsku strukturu.

U kristalnoj strukturi  $\alpha$ -H<sub>2</sub>GlyamCl, glicinamidni kationi međusobno se povezuju u centrosimetrične dimere s dvije N2–H···O1 vodikove veze  $R_2^2(10)$  motiva (prema *Graph-set* notaciji). Dimeri su zatim međusobno premošćeni s po dva kloridna iona u sve tri dimenzije, pri čemu je svaki dimer okružen s osam kloridnih iona. Svaki kloridni ion je okružen s četiri glicinamidna kationa (slika D46a).

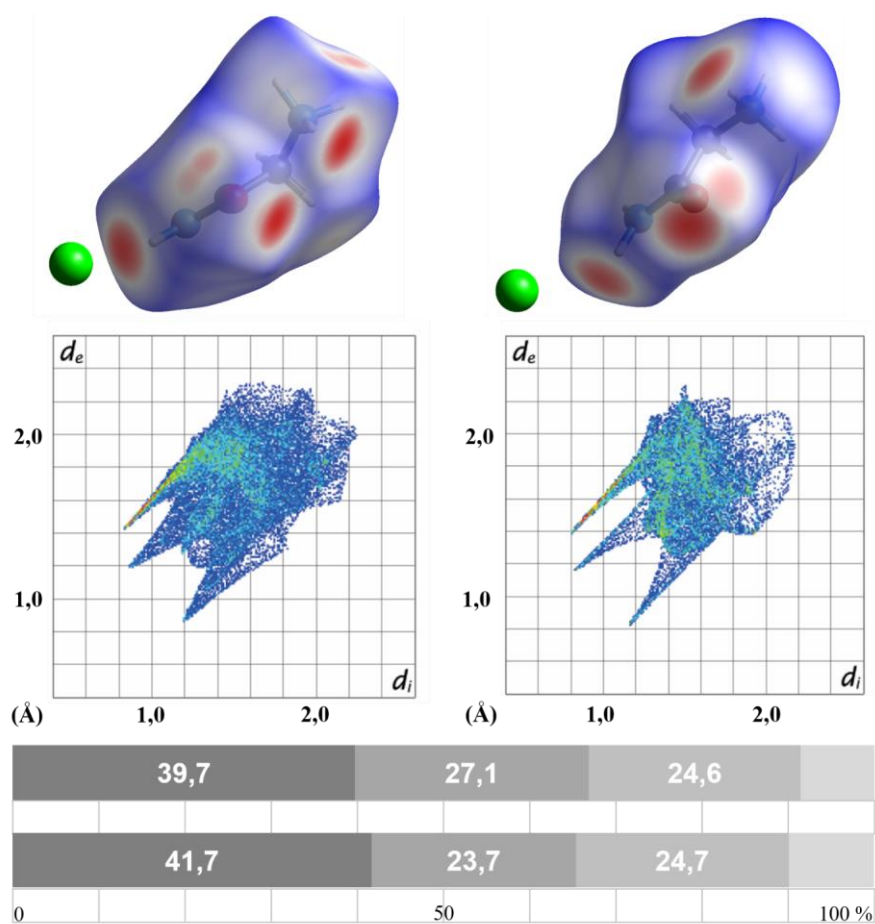
U kristalnim strukturama  $\beta$ -H<sub>2</sub>GlyamCl i H<sub>2</sub>GlyamI glicinamidni kationi međusobno su povezani N1–H···O1 vodikovim vezama te čine beskonačne lance motiva C(4). Lanci glicinamidnih kationa međusobno su premošćeni kloridnim, odnosno jodidnim ionima. Glavna

razlika ove dvije strukture je način prostiranja lanaca glicinamidnih kationa. U  $\beta$ - $\text{H}_2\text{GlyamCl}$ , unutar jednog sloja, paralelnog s kristalografskom ravninom (010), glicinamidni kationi u susjednim lancima orijentirani su na isti način, ali su u susjednim slojevima zaokrenuti za  $180^\circ$ . Nasuprot tome, u kristalnoj strukturi  $\text{H}_2\text{GlyamI}$ , unutar sloja paralelnog s kristalografskom ravninom (001), glicinamidni kationi u susjednim lancima su zaokrenuti za  $180^\circ$ . Ipak, motivi povezivanja vodikovim vezama su ekvivalentni (slika D46b i D46c).



**Slika D46.** Povezivanje vodikovim vezama u kristalnim strukturama: a)  $\alpha$ - $\text{H}_2\text{GlyamCl}$ , b)  $\beta$ - $\text{H}_2\text{GlyamCl}$  i c)  $\text{H}_2\text{GlyamI}$ . Lijevo su prikazani slojevi paralelni s kristalografarskim ravninama: a)  $(10\bar{1})$ , b)  $(010)$  i c)  $(001)$ . Vodikovi atom i atomi  $\alpha$ - $\text{H}_2\text{GlyamCl}$  prikazani su sferama proizvoljnog polumjera, dok su nevodikovi atomi  $\beta$ - $\text{H}_2\text{GlyamCl}$  i  $\text{H}_2\text{GlyamI}$  prikazani elipsoidima pomaka, uz razinu vjerojatnosti 50 %.

Analizom Hirshfeldovih površina polimorfa  $\text{H}_2\text{GlyamCl}$  može se uočiti sličnost u ostvarivanju kontakata među atomima (slika D47). Dominiraju  $\text{H}\cdots\text{H}$  kontakti, zatim  $\text{O}\cdots\text{H}$  i  $\text{Cl}\cdots\text{H}$ . Zbog različite geometrije molekule kisikov atom ostvaruje različite interakcije u dva polimorfa. U  $\alpha$ -polimorfu kisikov atom je u kontaktu s dva vodikova atoma iz amino skupina susjednih kationa, a u  $\beta$ -polimorfu ostvaruje vodikovu vezu s  $\text{NH}_2$  i  $\text{CH}_2$  skupinom susjednog kationa.



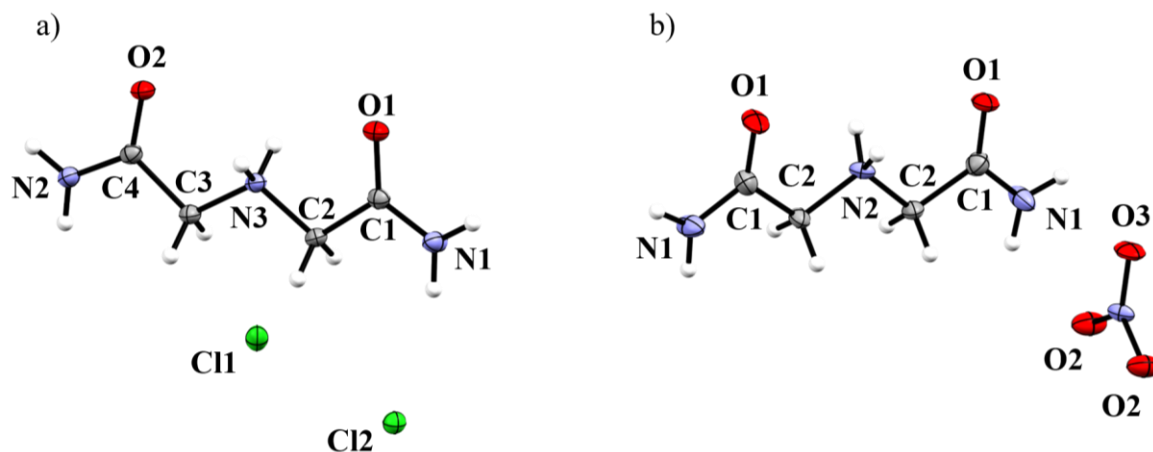
**Slika D47.** Analiza Hirshfeldove površine oko glicinamidnog kationa u kristalnoj strukturi  $\alpha$ - $\text{H}_2\text{GlyamCl}$  (lijevo; gornja vrpca)  $\beta$ - $\text{H}_2\text{GlyamCl}$  (desno; donja vrpca). Postotci se odnose redom na kontakte:  $\text{H}\cdots\text{H}$ ,  $\text{O}\cdots\text{H}$ ,  $\text{Cl}\cdots\text{H}$  i ostali kontakti.

## 7.2.2. Kristalne strukture soli 2,2'-iminodiacetamida

Kao i glicinamid, 2,2-iminodiacetamid (Idaa) kristalizira u obliku soli. U ovom radu priređeni su klorid (**HIdaaCl**) i nitrat (**HIdaaNO<sub>3</sub>**) te su im određene kristalne i molekulske strukture. Ovo su ujedno i prve kristalne strukture soli 2,2'-iminodiacetamida.

**HIdaaNO<sub>3</sub>** priređen je izmjenom aniona, odnosno taloženjem klorida sa srebrovim(I) ionima.  $\beta$ -H<sub>2</sub>GlyamCl (1,61 g, 1,5 mmol) onečišćen s amonijevim kloridom otopi se u 10 mL vode. U drugoj čaši otopi se srebrov(I) nitrat (3,05 g, 1,8 mmol) u 5 mL vode. Otopine se pomiješaju pri čemu dolazi do taloženja srebrovog(I) klorida. Smjesa se profiltrira te se filtrat ostavi stajati pri sobnoj temperaturi. Nakon nekoliko tjedana kristalizira **HIdaaNO<sub>3</sub>**. Isti spoj se može dobiti ekvivalentnim postupkom iz **HIdaaCl**.

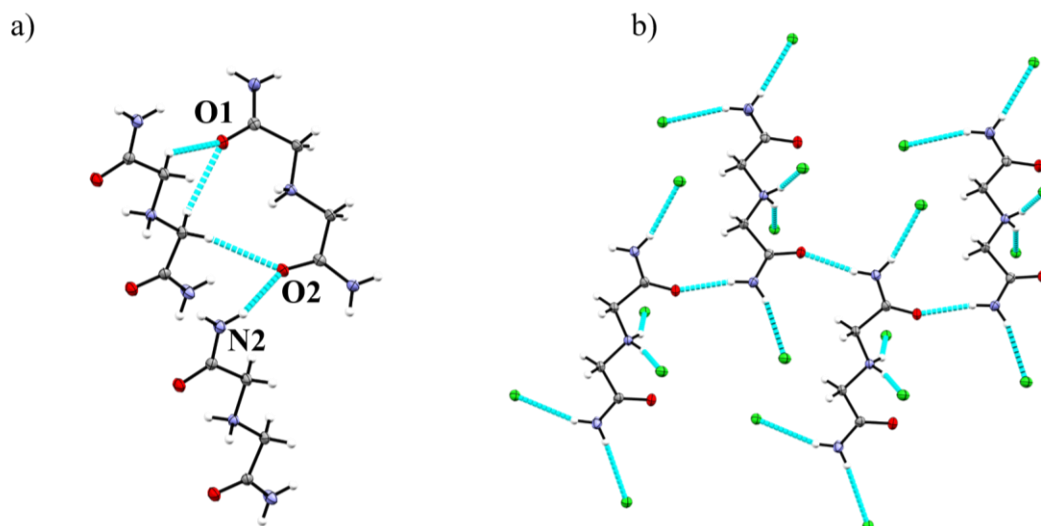
**HIdaaCl** kristalizira u monoklinskom sustavu, u prostornoj grupi *I2/a*, a **HIdaaNO<sub>3</sub>** u rompskom sustavu, u prostornoj grupi *P22<sub>1</sub>2<sub>1</sub>*. Oba spoja imaju istu konformaciju 2,2'-iminodiacetamidnog kationa u kojoj se svi nevodikovi atomi nalaze se u jednoj ravnini, stoga je anion uzrok različitog pakiranja molekula u dvije strukture. **HIdaaCl** sastoji se od 2,2'-iminodiacetamidnog kationa i dva simetrijski neovisna kloridna iona (oba klorida leže na ravnini simetrije) u asimetričnoj jedinici (slika D48a), dok **HIdaaNO<sub>3</sub>** sadrži po pola 2,2'-iminodiacetamidnog kationa i nitratnog iona u asimetričnoj jedinici (slika D48b). Kristalografski podatci za obje strukture navedeni su u dodatku u tablici D2.



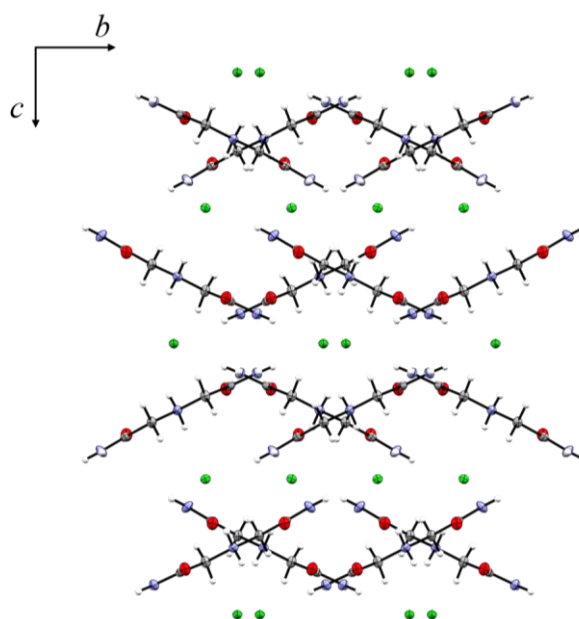
**Slika D48.** Prikaz struktura soli: a) **HIdaaCl** i b) **HIdaaNO<sub>3</sub>**. Vodikovi atom prikazani su sferama proizvoljnog polumjera, dok su nevodikovi prikazani elipsoidima pomaka, uz razinu vjerojatnosti 50 %.

U strukturi spoja **HIdaaCl** HIdaa<sup>+</sup> kationi povezuju se N<sub>amid</sub>-H<sup>+</sup>···O vodikovim vezama u lance, motiva C(4). Zanimljivo, samo jedan kisikov atom, O1, sudjeluje u takvom povezivanju.

Prisutne su i slabe C–H···O vodikove veze u kojima sudjeluju oba kisikova atoma (slika D49a). Na taj način kationi formiraju slojeve u kojima su molekule duž kristalografske osi *a* naizmjenice zarotirane pod kutom 52°, čineći cik-cak uzorak (slika D50). Između slojeva kationa nalaze se kloridni ioni koji ostvaruju 5 simetrijski neovisnih N–H···O vodikovih veza (slika D49b).

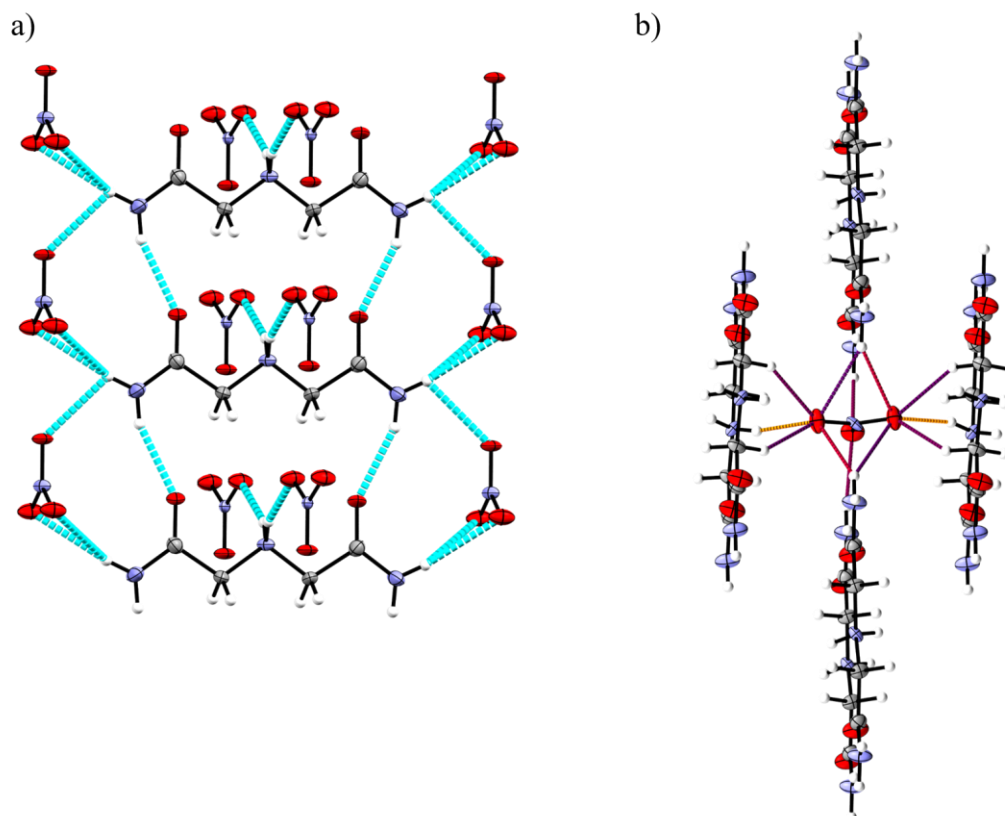


**Slika D49.** Vodikove veze u kristalnoj strukturi soli **HI daa+Cl-**: a) između kationa HI daa<sup>+</sup> unutar jednog sloja; b) kationa HI daa<sup>+</sup> unutar jednog sloja s okolnim kloridnim ionima (C–H···O vodikove veze nisu prikazane radi preglednosti). Vodikovi atom prikazani su sferama proizvoljnog polumjera, dok su nevodikovi prikazani elipsoidima pomaka, uz razinu vjerojatnosti 50 %.



**Slika D50.** Slojevita struktura **HI daa+Cl-** duž kristalografske osi [100] s cik-cak motivom HI daa<sup>+</sup>. Vodikovi atom prikazani su sferama proizvoljnog polumjera, dok su nevodikovi prikazani elipsoidima pomaka, uz razinu vjerojatnosti 50 %.

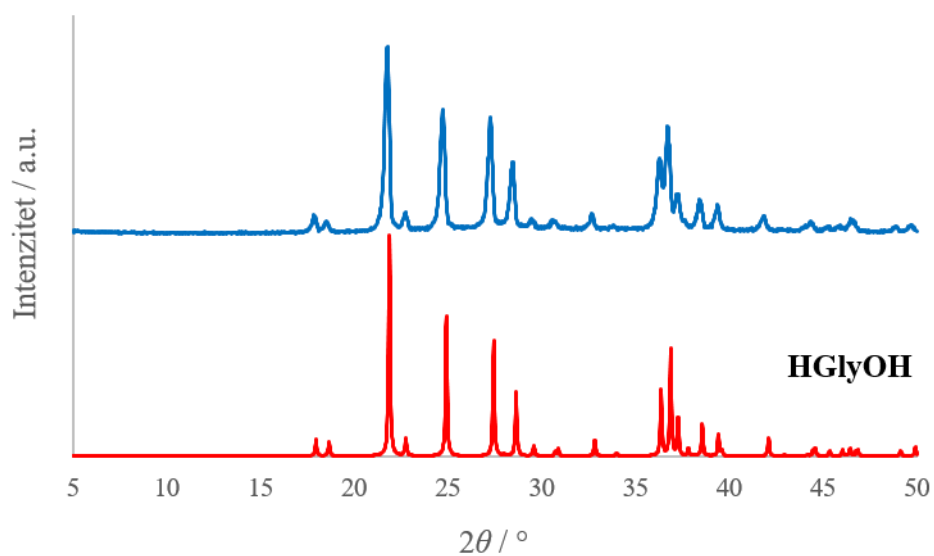
Struktura spoja **HIdaaNO<sub>3</sub>** nešto je drugačija od strukture s kloridom. HIdaa<sup>+</sup> kationi također se povezuju N<sub>amid</sub>-H···O vodikovim vezama, ali su u ovom slučaju vodikove veze simetrične pa tvore prstenaste motive  $R_2^2(16)$ , te se kationi na taj način povezuju u beskonačne 1D lance duž kristalografske osi [100] (slika D51a). Između lanaca kationa nalaze se lanci nitratnih iona povezanih vodikovim vezama s HIdaa<sup>+</sup>. U strukturi je prisutna trifurkirana vodikova veza u kojoj je donor amidna skupina HIdaa<sup>+</sup> kationa, a akseptori su dva kisikova atoma (O2) iz jednog te jedan kisikov atom (O3) iz drugog susjednog nitratnog iona. Dva simetrijski ekvivalentna kisikova atoma iz nitratnog iona, O2, akseptori su za po 5 vodikovih veza s četiri susjedna kationa, pri čemu su nabojem potpomognute N<sub>amin</sub>-H···O2 vodikove veze najkraće ( $d(\text{N}_{\text{amin}}-\text{H}\cdots\text{O}2) = 2,822(6) \text{ \AA}$ ), a C-H···O2 najdulje ( $d(\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}2) = 3,395(8) \text{ i } 3,445(8) \text{ \AA}$ ) vodikove veze (slika D51b).



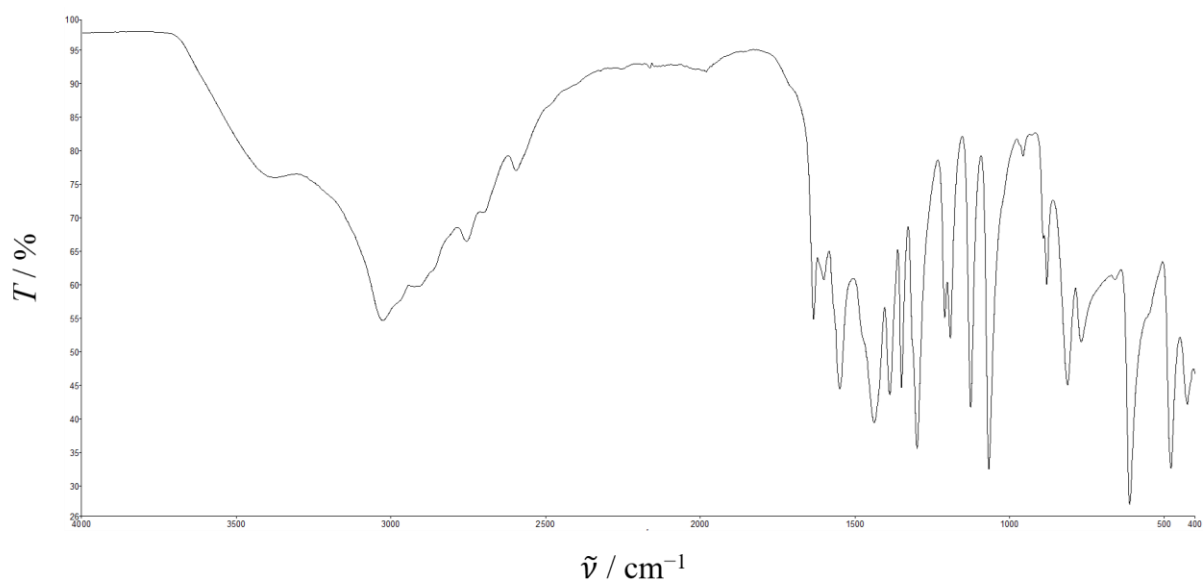
### 7.2.3. Kristalna struktura DL-hidroksiglicina

DL-hidroksiglicin je priređen otopinskom sintezom prema proceduri iz literature.<sup>213</sup> Amonijev acetat (7,7296 g, 0,1 mol) otopljen je u 10 mL hladne vode (pri 0 °C). U okruglu tikvicu se stavi 5,70 mL hladne glioksilne kiseline ( $w = 0,5$ ,  $\rho = 1,3 \text{ g cm}^{-3}$ , 0,05 mol) te joj se polako dodaje prethodno pripremljena otopina amonijevog acetata. Reakcijska smjesa se miješa 45 minuta pri 0 °C. Dobiven je bijeli talog koji se ostavi stajati u otopini dva sata pri temperaturi od 0 °C nakon čega se otfiltrira. Dobiveno je 4,52 g DL-hidroksiglicina ( $\eta = 99 \%$ ). Jedinični kristali dobiveni su prekrizacijom spoja iz razrijeđene dušične kiseline ( $c = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Difrakcijom rendgenskog zračenja na prahu (slika D52) i infracrvenom spektroskopijom (slika D53) je potvrđeno da se radi o DL-hidroksiglicinu. Izdvojene vrpce u IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ) spektru: 3390s, 3003vs, 2919vs, 2757s, 2701s, 2595m, 1633s, 1600s, 1549vs, 1438vs, 1387s, 1349s, 299vs, 1209m, 1191m, 1125s, 1066s, 878w, 812m, 768w, 611m, 478m, 427w.

DL-hidroksiglicin (**DL-HGlyOH**) kristalizira u rompskom sustavu, u prostornoj grupi  $Pna2_1$ . Iako je dobivena racemična smjesa, hidroksiglicin kristalizira u necentrosimetričnoj prostornoj grupi i to kao zwitterion (slika D54). Zbog svoje molekulske strukture, molekule hidroksiglicina povezuju se vodikovim vezama u 3D mrežu koja se može raščlaniti na slojeve paralelne s ravninom (100), koji se povezuju u 3D supramolekulska strukturu. Unutar jednog sloja molekule se povezuju  $N1-H\cdots O1$  i  $O3-H\cdots O2$  vodikovim vezama, prstenastog motiva  $R_2^2(8)$ , te bifurkiranim  $N1-H\cdots O2$  i  $N1-H\cdots O3$  vodikovim vezama, motiva  $R_1^2(4)$  (slika D55a). Slojevi se povezuju  $N1-H\cdots O2'$  vodikovim vezama lančastog motiva  $C(5)$  (slika D55b).

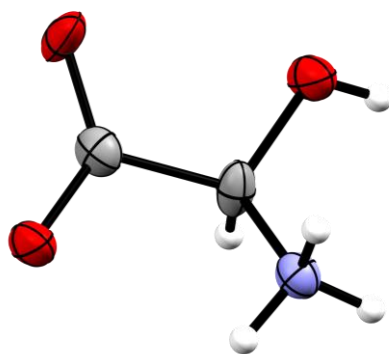


**Slika D52.** Usporedba difraktograma praha DL-hidroksiglicina dobivenog iz sinteze (plavo) i difraktograma praha izračunatog iz kristalne strukture DL-hidroksiglicina (crveno).

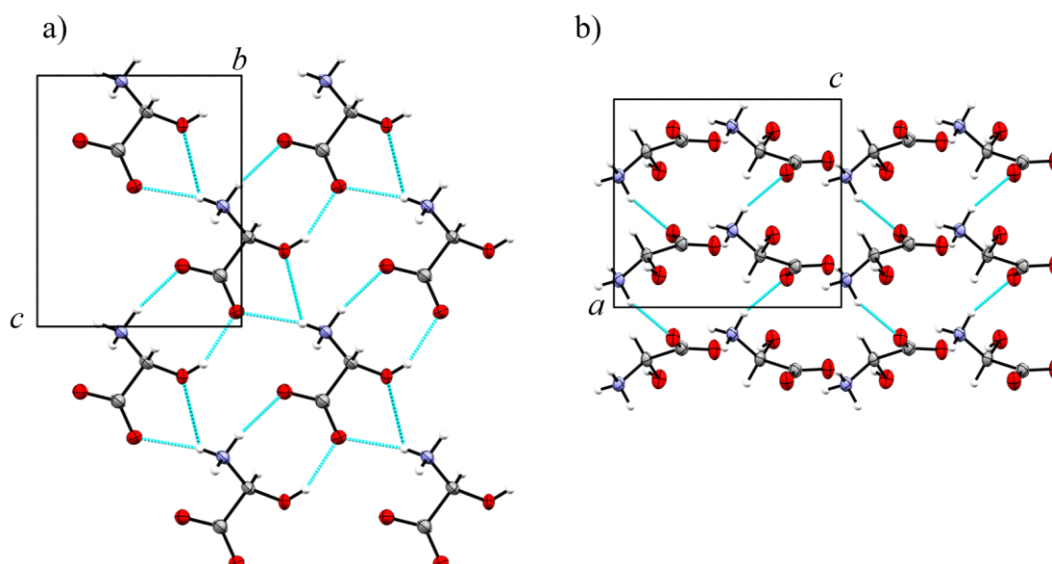


**Slika D53.** IR (ATR) spektar DL-hidroksiglicina u području valnih brojeva 4000 – 400 cm<sup>-1</sup>.





**Slika D54.** Asimetrična jedinica u kristalnoj strukturi DL-hidroksiglicina. Prikazan je D-hidroksiglicin. Vodikovi atom prikazani su sferama proizvoljnog polumjera, dok su nevodikovi prikazani elipsoidima pomaka, uz razinu vjerojatnosti 50 %.



**Slika D55.** Povezivanje vodikovim vezama a) molekula **HGlyOH** u slojeve paralelne s ravninom (100); b) slojeva u 3D strukturu. Vodikovi atom prikazani su sferama proizvoljnog polumjera, dok su nevodikovi prikazani elipsoidima pomaka, uz razinu vjerojatnosti 50 %.

### 7.3. Popis filmova

**Film 1.** Natapanje praha spoja **7e** vodom.

**Film 2.** Prvi ciklus hlađenja suhog kristala **2c<sub>RT</sub>**.

**Film 3.** Prvi ciklus zagrijavanja suhog kristala **2c<sub>LT</sub>**.

**Film 4.** Drugi ciklus hlađenja suhog kristala **2c<sub>RT</sub>**.

**Film 5.** Drugi ciklus zagrijavanja suhog kristala **2c<sub>LT</sub>**.

**Film 6.** Prvi ciklus hlađenja kristala **2c<sub>RT</sub>** natopljenog u ulju.

**Film 7.** Prvi ciklus zagrijavanja kristala **2c<sub>LT</sub>** natopljenog u ulju.

**Film 8.** Drugi ciklus hlađenja kristala **2c<sub>RT</sub>** natopljenog u ulju.

**Film 9.** Drugi ciklus zagrijavanja kristala **2c<sub>LT</sub>** natopljenog u ulju.

**Film 10.** Zagrijavanje kristala **7e**.



## § 8. ŽIVOTOPIS

**Ime i prezime:** Darko Vušak

**Datum rođenja:** 09. ožujka 1990.

**Mjesto rođenja:** Zagreb, Hrvatska

**e-mail:** dvusak@chem.pmf.hr

**Strani jezici:** engleski

**Obrazovanje:**

2009.–2012. Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Zagreb; Sveučilišni preddiplomski studij kemije – prvostupnik kemije (univ. bacc. chem.)

2012.–2014. Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Zagreb; Sveučilišni diplomski studij kemije, istraživački smjer, anorganska i fizikalna kemija – magistar kemije (mag. chem.)

2015.–2020. Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Zagreb; Sveučilišni doktorski studij kemije, anorganska i strukturna kemija

**Radno iskustvo:**

2015.–danas asistent na Kemijskom odsjeku, Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu

**Obveze u ustanovi zaposlenja:**

2019.–danas predstavnik suradnika i znanstvenih novaka u Fakultetskom vijeću Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

**Nastavne aktivnosti:**

Suradnik u nastavi kolegija na Kemijskom odsjeku, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu:

2017.–danas	Opća kemija (seminar)
2017.–danas	Opća i anorganska kemija (praktikumske vježbe)
2017.–2018.	Opća i anorganska kemija (seminar)
2017.–2020.	Praktikum anorganske kemije 1 (praktikumske vježbe)
2017.–2019.	Anorganska kemija 2 (seminar)
2018.–2019.	Anorganska kemija 1 (seminar)
2015.–2019.	Praktikum opće kemije 1 i 2 (praktikumske vježbe)

Neposredni voditelj u istraživačkom radu studenata:

2018. Lidija Posavec,

2018.–danas Katarina Ležaić

2018.–danas Mia Jurković

2018.–danas Aleksandar Mandić

Neposredni voditelj pri izradi diplomskog rada studenata:

2016.–2017. Inka Kirasić, „Sinteza i strukturna karakterizacija kompleksa kobalta(II) i nikla(II) s amidima glicina”; mentorica: prof. dr. sc. Biserka Prugovečki

2020. Marta Šimunović, „Magnetska i strukturna analiza koordinacijskih spojeva bakra(II) s L-homoserinom i heterocikličkim bazama u čvrstom stanju”; mentorice: dr. sc. Dijana Žilić i prof. dr. sc. Biserka Prugovečki

### Znanstveni projekti:

Istraživač:

2015.–2019. „Esencijalni metalni ioni u proteinima iz *Helicobacter pylori* i modelnim spojevima – struktura i funkcija/svojstvo“ (HRZZ-IP-2014-09-4274; voditeljica: prof. dr. sc. Dubravka Matković-Čalogović)

2018.–danas „Fiziološki i stereokemijski važni kompleksi bakra(II) s aminokiselinama: molekulsko modeliranje kombinirano s eksperimentalnim istraživanjima“ (HRZZ-IP-2014-09-3500; voditeljica: dr. sc. Jasmina Sabolović)

### Znanstveni radovi u časopisima:

1. N. Perin, R. Nhili, M. Cindrić, B. Bertoša, **D. Vušak**, I. Martin-Kleiner, W. Laine, G. Karminski-Zamola, M. Kralj, M. H. David-Cordonnier, M. Hranjec, *Eur. J. Med. Chem.* **2016**, *122*, 530–545. (IF: 4,816)
2. **D. Vušak**, B. Prugovečki, D. Milić, M. Marković, I. Petković, M. Kralj, D. Matković-Čalogović, *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 6049–6061. (IF: 3,972)
3. **D. Vušak**<sup>xxii</sup>, N. Perin<sup>xxii</sup>, I. Martin-Kleiner, M. Kralj, G. Karminski-Zamola, M. Hranjec, B. Bertoša, *Molecular Diversity* **2017**, *21*, 621–636. (IF: 2,229)
4. J. Pejić<sup>xxii</sup>, **D. Vušak**<sup>xxii</sup>, G. Szalontai, B. Prugovečki, D. Mrvoš-Sermek, D. Matković-Čalogović, J. Sabolović, *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 5138–5154. (IF: 3,972)
5. **D. Vušak**, N. Smrečki, B. Prugovečki, I. Đilović, I. Kirasić, D. Žilić, S. Muratović, D. Matković-Čalogović, *RSC Adv.* **2019**, *38*, 21637–21645. (IF = 3.049)
6. V. Vušak, **D. Vušak**, K. Molčanov, E. Meštović, *Acta Cryst. E* **2020**, *76(2)*, 239–244. (IF = 0,45)
7. **D. Vušak**, J. Pejić, M. Jurković, G. Szalontai, J. Sabolović, *CrystEngComm* **2020**, *22*, 5587–5600. (IF = 3,117)

---

<sup>xxii</sup> Autori su jednako doprinijeli radu.

**Sudjelovanja na skupovima:**

1. **Vušak, Darko**; Prugovečki, Biserka; Matković-Čalogović, Dubravka, *Otapalom kontrolirana sinteza hidrata kompleksnih spojeva bakra s glicinom i 2,2'-bipiridinom*, XIII. susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, 2020. (predavanje)
2. Jurković, Mia; **Vušak, Darko**; Prugovečki, Biserka; Matković-Čalogović, Dubravka, *1D i 2D porozne strukture bakrovih(II) kompleksa sa sarkozinom i heterocikličkim bazama*, XIII. susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, 2020. (poster)
3. Ležaić, Katarina; **Vušak, Darko**; Prugovečki, Biserka; Matković-Čalogović, Dubravka, *Utjecaj otapala na kristalizaciju u čvrstom stanju bakrovih(II) kompleksa s L-treoninom i heterocikličkim bazama*, XIII. susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, 2020. (poster)
4. Mandić, Aleksandar; **Vušak, Darko**; Prugovečki, Biserka; Matković-Čalogović, Dubravka, *Sinteza i strukturna analiza kompleksa kobalta(III) s piperidin-N-acetamidom i 2,2'-bipiridinom*, XIII. susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, 2020. (poster)
5. **Vušak, Darko**; Kirasić, Inka; Prugovečki, Biserka; Matković-Čalogović, Dubravka, *Polimorfija u kompleksima nikla(II) s glicinamidom*, Simpozij studenata doktorskih studija PMF-a, Zagreb, 2019. (predavanje)
6. Prugovečki, Biserka; **Vušak, Darko**; Matković-Čalogović, Dubravka, *Sinteza i karakterizacija bakrovih(II) kompleksa s glicinom i heterocikličkim bazama*, 26. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Šibenik, 2019. (poster)
7. **Vušak, Darko**; Kirasić, Inka; Prugovečki, Biserka; Matković-Čalogović, Dubravka, *Self-healing crystals and polymorphism in nickel(II) complex with glycinate*, 27<sup>th</sup> Slovenian-Croatian Crystallographic Meeting, Rogaška Slatina, Slovenija, 2019. (predavanje)
8. **Vušak, Darko**; Prugovečki, Biserka; Matković-Čalogović, Dubravka, *Solvatomorphism in copper(II) complexes with glycine and 2, 2'-bipyridine*, Solid-state Science & Research, Zagreb, 2019. (poster)
9. **Vušak, Darko**; Ležaić, Katarina; Prugovečki, Biserka; Matković-Čalogović, Dubravka, *Coordination polymers and solvatomorphs-copper complexes with amino acids and 2,2'-bipyridine*, 32<sup>nd</sup> European Crystallographic Meeting, Beč, Austrija, 2019. (poster)
10. Prugovečki, Biserka; **Vušak, Darko**; Smrečki, Neven; Kralj, Marijeta; Uzelac, Lidija; Matković-Čalogović, Dubravka, *Mononuclear cobalt, nickel and copper complexes with glycinate: structural properties and biological activity*, 32<sup>nd</sup> European Crystallographic Meeting, Beč, Austrija, 2019. (poster)

11. Mandić, Aleksandar; **Vušak, Darko**; Prugovečki, Biserka; Matković-Čalogović, Dubravka, *Sinteza i strukturna analiza dinuklearnog kompleksa bakra s piperidin-N-acetatom i 2,2'-bipiridinom*, 6. simpozij studenata kemičara, Zagreb, 2019. (poster)
12. Ležaić, Katarina; **Vušak, Darko**; Prugovečki, Biserka; Matković-Čalogović, Dubravka, *Sinteza i strukturna karakterizacija bakrovih(II) kompleksa s L-treoninom i heterocikličkim bazama*, 6. simpozij studenata kemičara, Zagreb, 2019. (poster)
13. Jurković, Mia; **Vušak, Darko**; Prugovečki, Biserka; Matković-Čalogović, Dubravka; Sabolović, Jasmina, *Sinteza i strukturna karakterizacija trans-(D-leucinato)(L-leucinato)bakra(II)*, 6. simpozij studenata kemičara, Zagreb, 2019. (poster)
14. **Vušak, Darko**; Prugovečki, Biserka; Matković-Čalogović, Dubravka, *1D porozni koordinacijski polimeri kompleksa bakra s glicinom i L-homoserinom*, III. Simpozij supramolekulske kemije, Zagreb, 2019. (poster)
15. **Vušak, Darko**; Kirasić, Inka; Prugovečki, Biserka; Matković-Čalogović, Dubravka, *Sinteza i strukturna karakterizacija kompleksa kobalta(II) i nikla(II) s 2,2'-iminodiacetamidom*, XII. susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, 2018. (poster)
16. Smrečki, Neven; **Vušak, Darko**; Prugovečki, Biserka; Matković-Čalogović, Dubravka, *Sinteza i strukturna karakterizacija cikličkog dipeptida cyclo(Gly-Ser-)*, XII. susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, 2018. (poster)
17. **Vušak, Darko**; Matković-Čalogović, Dubravka; Prugovečki, Biserka, *Supramolecular diversity in copper(II) complexes with L-homoserine/L-serine with heterocyclic bases*, 26<sup>th</sup> Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting, Poreč, 2018. (predavanje)
18. **Vušak, Darko**; Prugovečki, Biserka; Matković-Čalogović, Dubravka, *Synthesis, structure and chemical properties of copper(II) complexes with 2, 2'-bipyridine and L-serine: porous materials and polymorphism*, 31<sup>st</sup> European Crystallographic Meeting, Oviedo, Španjolska, 2018. (poster)
19. Prugovečki, Biserka; **Vušak, Darko**; Smrečki, Neven; Matković-Čalogović, Dubravka, *1D and 2D porosity in monomeric copper(II) complexes with 1-piperidineacetic acid and 1-piperidineacetamide*, 31<sup>st</sup> European Crystallographic Meeting, Oviedo, Španjolska, 2018. (poster)
20. Cindrić, Doroteja; Krvarić, Ivona; Smrečki, Neven; **Vušak, Darko**; Prugovečki, Biserka; Matković-Čalogović, Dubravka, *Priprava, strukturna, termička i spektroskopska karakterizacija pirolidino- i piperidino-derivata glicina i glicinamida*, 5. simpozij studenata kemičara, Zagreb, 2018. (poster)
21. Krvarić, Ivona; Cindrić, Doroteja; Smrečki, Neven; **Vušak, Darko**; Prugovečki, Biserka; Matković-Čalogović, Dubravka, *Porozne strukture bakrovih(II) kompleksa s piperidin-N-octenom kiselinom i njenim amidom*, 5. simpozij studenata kemičara, Zagreb, 2018. (poster)

22. Bertoša, Branimir; **Vušak, Darko**; Perin, Nataša; Martin-Kleiner, Irena; Kralj, Marijeta; Karminski-Zamola, Grace; Hranjec, Marijana, *Dizajn benzimidazolnih derivata izražene antiproliferativne aktivnosti temeljen na rezultatima računalnih metoda*, 25. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Poreč, 2017. (poster)
23. Smrečki, Neven; **Vušak, Darko**; Prugovečki, Biserka; Matković-Čalogović, Dubravka, *Cobalt, nickel and copper complexes with N-alkylglycines: preparation, structural, spectroscopic and thermal characterization*, 25. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Poreč, 2017. (poster)
24. Bertoša, Branimir; **Vušak, Darko**; Perin, Nataša; Martin-Kleiner, Irena; Kralj, Marijeta, Karminski-Zamola, Grace; Hranjec, Grace, *Computationally guided search for novel benzimidazole derivatives with enhanced antiproliferative activity*, 25. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Poreč, 2017. (poster)
25. **Vušak, Darko**; Kirasić, Inka; Prugovečki, Biserka; Matković-Čalogović, Dubravka, *Syntheses and crystal structures of the essential metal complexes with 2,2'-iminodiacetamide*, 25<sup>th</sup> Slovenian-Croatian Crystallographic Meeting, Ljubljana, Slovenija, 2017. (predavanje)
26. **Vušak, Darko**; Milić, Dalibor; Prugovečki, Biserka; Matković-Čalogović, Dubravka, *Solid state transformations of copper(II) complexes with 1,10-phenantroline and L-serine*, Solid-State Science & Research, Zagreb, 2017. (poster)
27. **Vušak, Darko**; Smrečki, Neven; Matković-Čalogović, Dubravka; Prugovečki, Biserka, *Sinteza i karakterizacija koordinacijskog polimera bakra mješovitog oksidacijskog stanja Cu(I)/Cu(II)*, XI. susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, 2016. (poster)
28. **Vušak, Darko**; Prugovečki, Biserka; Matković-Čalogović, Dubravka, *Synthesis and characterization of two novel copper(II) complexes with L-serine and 1,10-phenantroline*, 24<sup>th</sup> Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting, Bol, 2016. (predavanje)
29. **Vušak, Darko**; Prugovečki, Biserka; Matković-Čalogović, Dubravka, *Synthesis and structural characterization of a copper(II) complex with 1,10-phenantroline and L-serine*, The 15<sup>th</sup> International Symposium and Summer School on Bioanalysis, Targu Mures, Rumunjska, 2015. (poster)

#### **Sudjelovanja na međunarodnim školama i radionicama:**

1. Hot Topics in Contemporary Crystallography 2, 22.–26. travnja 2017., Poreč, Hrvatska
2. Hot Topics in Contemporary Crystallography 3, 23.–27. rujna 2018., Bol, Hrvatska
3. Fundamentals of Materials Analysis Using Powder Diffraction, 29th European Crystallographic Meeting, 2015, Rovinj, Hrvatska
4. European Crystallography School, 2016, Bol, Hrvatska



**Nagrade:**

2014. – Medalja Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta za izvrstan uspjeh na studiju  
2019. – priznanje za najbolje usmeno priopćenje na 3. Simpoziju studenata doktorskih studija PMF-a  
2020. – godišnja nagrada Prirodoslovno-matematičkog fakulteta za znanstveni rad mladih znanstvenika

**Dodatne aktivnosti:**

- 2014.–2019. organizacija i provedba Otvorenog dana Kemijskog odsjeka  
2014. sudjelovanje na manifestaciji *Dir po Ruđeru*  
2010. i 2014. sudjelovanje na *Smotri Sveučilišta u Zagrebu*  
2014. i 2015. mentor na radionicama *Ljetne tvornice znanosti*  
2014. sudjelovanje na manifestaciji *Znanstveni piknik*  
  
2018. sudjelovanje u pripremi instalacije *GoldRush* na izložbi *Strojevi nisu sami*  
2014. sudjelovanje u pripremi instalacije *Hommage Otonu Kučeri* na izložbi *Mjestimice Svjetlo*

**Članstva:**

- Hrvatsko kemijsko društvo (HKD)  
Hrvatska kristalografska zajednica (HKZ)