

Stereokemija kompleksa 2,2'-iminoacetamida i bis(piridin-2-ilmetil)amina te njihova primjena u enantioselektivnoj katalizi

Pantalón Juraj, Natalija

Doctoral thesis / Disertacija

2021

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:217:577369>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-27**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Natalija Pantalon Juraj

**STEREOKEMIJA KOMPLEKSA
2,2'-IMINODIACETAMIDA I
BIS(PIRIDIN-2-ILMETIL)AMINA
TE NJIHOVA PRIMJENA U
ENANTIOSELEKTIVNOJ KATALIZI**

DOKTORSKI RAD

Mentor:
Dr. sc. Srećko Kirin

Zagreb, 2021



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Natalija Pantalon Juraj

**STEREOCHEMISTRY OF 2,2'-IMINODIACETAMIDE
AND BIS(2-PYRIDINE-2-YLMETHYL)AMINE
COMPLEXES AND THEIR APPLICATION IN
ENANTIOSELECTIVE CATALYSIS**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor:

Dr. sc. Srećko Kirin

Zagreb, 2021

Zahvalila bi se mentoru Srećku Kirinu na vodstvu, podršci i mnogim korisnim savjetima tijekom izrade doktorata.

Hvala članovima komisije Višnji Vrdoljak, Krunoslavu Užareviću i Ivanki Jerić na pregledu i savjetima u izradi disertacije.

Za rješavanje kristalnih struktura zahvalila bi se Berislavu Periću, te Zoranu Štefaniću i Aleksandru Višnjevcu na njihovom snimanju.

Za snimanje raznih spektara zahvalila bi se Željku Mariniću, Sunčici Roci i Nikolini Višić za NMR, Lidiji Brkljačić i Mariu Cindriću za maseni, Senadi Muratović i Dijani Žilić za ESR te Zvonku Jagličiću za mjerenja magnetske susceptibilnosti.

Hvala Tani Tandarić, Robertu Vianellu i Goranu Miletiću na DFT računima, Vanji Tadić i Anamariji Brozović na ispitivanju DNA cijepanja.

Hvala svima koji su na razne načine doprinijeli mom istraživanju: Nevenu Smrečkom i Zori Popović za prekursore imda liganada, Nataši Šijaković Vujičić na DSC mjerenju, Andreji Lesac za hot-stage mikroskop, Valeriju Vrčeku za ^{19}F NMR, Lidiji-Mariji Tumir za savjete o UV-Vis titracijama te cijelom Laboratoriju za biomolekularne interakcije i spektroskopiju za ustupljanje UV-Vis i CD instrumenata.

Zahvaljujem suradnicima s FKIT-a, Silvani Raić-Malić i Silviju Jakopecu, te studentima Marku Krklecu, Tiani Novosel, Jeremyu Le Pennecu, Franki Folo i Dominiku Morethu na dobroj suradnji i društvu.

Hvala Ulrichu Schatzschneideru i Dominicu Grafu što su me ugostili u Würzburgu, te Józsefu Kaizeru, Dóri Lakk-Bogáth i Bashdaru Meeni za suradnju oko katalitičke oksidacije flavanona.

Puno hvala svim kolegama Mariji i Mladenu Bošnjaku, Lidiji, Ani i Marijani za odličnu atmosferu u labosu, Ernestu za pronalaženje svih izgubljenih kemikalija, Valentini, Sanji i Karlu za društvo za ručak. Hvala Zoranu što me nije blokirao na svim mrežama iako ga stalno nešto ispitujem.

Hvala Saši što mi je osigurao dovoljno kalorija da preživim ovih par godina jer sam mal i nisam raso.

Posebno zahvaljujem obitelji i prijateljima na podršci tijekom svih ovih godina.

Sadržaj

SAŽETAK	XI
ABSTRACT	XIII
§ 1. UVOD	1
1.1. Svrha istraživanja	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	3
2.1. Opseg literaturnog pregleda.....	3
2.2. Izomeri kompleksa $[M(A-B-A)_2]$	4
2.3. Ligandi	7
2.3.1. Dietilentriaminski (dien) ligandi.....	7
2.3.2. Dietanolaminski (dea) ligandi.....	8
2.3.3. Diglikol metil eter (dgm) ligandi.....	9
2.3.4. Iminodiacetadni (ida) ligandi	10
2.3.5. Iminodiacetamidni (imda) ligandi.....	11
2.3.6. Bis(piridin-2-ilmetil)aminski (bpa) ligandi.....	12
2.3.7. Bis-benzimidazolni (bza) ligandi.....	13
2.3.8. Bis-1,2,3-triazolni (bta) ligandi	14
2.3.9. Bisfenilni (bph) ligandi	15
2.3.10. Izolirani primjeri	16
2.3.11. Trimetalni kompleksi	17
2.4. Utjecaji na stereokemiju kompleksa	18
2.4.1. Utjecaj metalnog kationa	18
2.4.2. Utjecaj liganda.....	20
2.4.3. Utjecaj protuiona	24
2.4.4. Skupni pregled utjecaja na stereokemiju	25
2.5. Primjena metalnih kompleksa kao modela metaloenzima	27
2.5.1. Modeli DNA nukleaza	29
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	31
3.1. Materijali i metode.....	31
3.1.1. Spektroskopska mjerenja.....	32
3.1.2. Kataliza	33
3.1.3. Analiza DNA cijepanja.....	33
3.2. Sinteza	34

3.2.1. Sinteza kloroacetamida	34
3.2.2. Sinteza 2,2'-iminodiacetamida	35
3.2.3. Katalitičko hidrogeniranje	38
3.2.4. Sinteza metalnih kompleksa 2,2'-iminodiacetamida	39
3.2.5. Sinteza 2,2'-bis(piridin-2-ilmetil)-izopropilamina BL	43
3.2.6. Sinteza metalnih kompleksa 2,2'-bis(piridin-2-ilmetil)-izopropilamina BL	44
3.2.7. Sinteza kompleksa <i>cis-fac</i> -[Ru(BL) ₂] ²⁺	48
3.2.8. Sinteza kiralnih i racemičnih (CDA-BPA/BQA) liganada	48
3.2.9. Sinteza kompleksa C1	50
3.2.10. Sinteza Boc-zaštićenih prekursora DBoc _{2A} - DBoc _{3C}	50
3.2.11. Sinteza liganada Db _{1A} i Db _{2C}	52
3.2.12. Sinteza liganada Db _{2A} i Di _{3C}	53
3.2.13. Sinteza ML metalnog kompleksa Db _{2A} Cu	59
3.2.14. Sinteza ML ₂ metalnih kompleksa Di _{3A} Cu , Di _{3B} Cu , i Di _{3B} Ni	59
3.3. Kristalografija	60
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	66
4.1. Stereokemija heksakoordiniranih kompleksa iminodiacetamidnih liganada (A)	66
4.1.1. Sinteza iminodiacetamida i njihovih metalnih kompleksa	66
4.1.2. Karakterizacija kompleksa u čvrstom stanju	68
4.1.3. Karakterizacija kompleksa u otopini	72
4.1.4. Karakterizacija kompleksa DFT računima	79
4.1.5. Analiza koordinacijske geometrije	82
4.2. Strukturna raznolikost kompleksa 2,2'-bis(piridin-2-ilmetil)-izopropilamina (BL)	85
4.2.1. Sinteza i karakterizacija Zn(II) kompleksa 2,2'-bis(piridin-2-ilmetil)-izopropilamina BL	85
4.2.2. Spektroskopija NMR Zn(II) kompleksa	93
4.2.3. Sinteza i karakterizacija Cu(II) kompleksa	95
4.2.4. Magnetska susceptibilnost Cu(II) kompleksa	100
4.2.5. ESR mjerenja Cu(II) kompleksa	101
4.3. Usporedba modela flavon-sintaze koji sadrže željezo i mangan (C)	105
4.3.1. Sinteza i karakterizacija liganada i kompleksa	106
4.3.2. Reakcije katalitičke oksidacije	108
4.3.3. Enantioselektivna oksidacija etilbenzena	109
4.3.4. Stehiometrijske reakcije oksidacije	110
4.4. Koordinacijska svojstva kiralnih bpa i imda liganada (D)	112
4.4.1. Ligandi	112
4.4.2. Kristalne strukture metalnih kompleksa	115

4.4.3. UV-Vis i CD spektroskopija Cu(II) kompleksa	118
4.4.4. Spektroskopija NMR Zn(II) kompleksa	121
4.4.5. DFT računi.....	125
4.4.6. DNA cijepanje	127
§ 5. ZAKLJUČAK	129
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA	131
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	132
§ 8. ŽIVOTOPIS	143



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

Stereokemija kompleksa 2,2'-iminodiacetamida i bis(piridin-2-ilmetil)amina te njihova primjena u enantioselektivnoj katalizi

Natalija Pantalon Juraj
Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, HR-10000 Zagreb, Hrvatska

U okviru ove disertacije proučavana je stereokemija kompleksa 2,2'-iminodiacetamida i bis(piridin-2-ilmetil)amina, te je ispitan utjecaj supstituenata na ligandu, aniona, i nekovalentnih interakcija. Pripravljene skupine ligandi podijeljene su u četiri skupine. Priređeno je 8 različito supstituiranih iminodiacetamidnih liganada (**A**) te je istražen utjecaj supstituenata na stereokemiju metalnih kompleksa. S H-supstituiranim ligandom dobivena je kristalna struktura *cis-fac* kompleksa, dok su s ostalim ligandima dobiveni *trans-fac* izomeri. S izopropil-supstituiranim bis(piridin-2-ilmetil)aminskim ligandom (**B**) priređeni su kompleksi koristeći Cu(II) i Zn(II) s različitim anionima. Ovisno o anionu, dobivene su kristalne strukture monomera, dimera, *cis-fac*-ML₂ kompleksa te ciklički trimer koji veže CO₂ iz zraka. Kompleksi Fe(II) s 2 cikloheksandiaminska derivata (**C**) ispitani su u katalitičkim reakcijama kao mimici enzima flavon sintaze. Također je priređeno 7 bis(piridin-2-ilmetil)aminskih i 5 iminodiacetamidnih liganada (**D**) s različitom duljinom CH₂ poveznice i različitim kiralnim skupinama kako bi se istražio utjecaj strukturnih promjena na koordinacijska svojstva liganada u kompleksima Cu(II) i Zn(II). Ligandi s 3 CH₂ skupine tvorili su komplekse ML₂ stehiometrije, dok je kod liganada s 2 CH₂ skupine došlo do koordinacije pokrajnjeg lanca i stvaranja ML kompleksa. Kompleksi ML stehiometrije pokazali su aktivnost u DNA cijepanju.

(147 stranica, 83 slike, 27 tablica, 208 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: izomeri / kiralnost / metalni kompleksi / stereokemija / tridentatni ligandi

Mentor: dr. sc. Srećko Kirin, viši znanstveni suradnik.
Rad prihvaćen: 30.6.2021.

Ocjenitelji:

1. Prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak
2. Dr. sc. Krunoslav Užarević, viši znanstveni suradnik
3. Dr. sc. Ivanka Jerić, znanstveni savjetnik



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

Stereochemistry of 2,2'-iminodiacetamide and bis(2-pyridine-2-ylmethyl)amine complexes and their application in enantioselective catalysis

Natalija Pantalon Juraj
Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, HR-10000 Zagreb, Croatia

In this dissertation, the stereochemistry of 2,2'-iminodiacetamide and bis(pyridin-2-ylmethyl)amine ligand complexes was studied, focusing on the influence of substituents on the ligand, anion and noncovalent interactions. The prepared ligands were divided into four groups. Eight differently substituted iminodiacetamide ligands (**A**) were prepared. A *cis-fac* crystal structure was obtained with the H-substituted ligand, while the other ligands gave *trans-fac* isomers. Complexes with Cu(II) and Zn(II) were prepared with a isopropyl-substituted bis(2-pyridine-2-ylmethyl)amine ligand (**B**). Depending on the anion, crystal structures of monomers, dimers, a *cis-fac*-ML₂ complex and a cyclic trimer that binds CO₂ from air were obtained. Fe(II) complexes with two cyclohexanediamine derivatives (**C**) were investigated in catalytic reactions as flavone synthase mimics. Furthermore, 7 bis(2-pyridine-2-ylmethyl)amine and 5 iminodiacetamide ligands (**D**) with different lengths of CH₂ linkers and different chiral groups were prepared to study the influence of structural changes on the coordination properties of these ligands in Cu(II) and Zn(II) complexes. Ligands with 3 CH₂ groups formed ML₂ complexes, while ligands with 2 CH₂ groups showed side chain coordination and formation of ML complexes. Complexes of ML stoichiometry showed DNA cleavage activity.

(147 pages, 83 figures, 27 tables, 208 references, original in Croatian)

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

Keywords: isomers / chirality / metal complexes / stereochemistry / tridentate ligands

Supervisor: Dr. Srećko Kirin, Senior Research Associate

Thesis accepted: 30.6.2021.

Reviewers: Dr. Višnja Vrdoljak, Full Professor
Dr. Krunoslav Užarević, Senior Research Associate
Dr. Ivanka Jerić, Senior Scientist

§ 1. UVOD

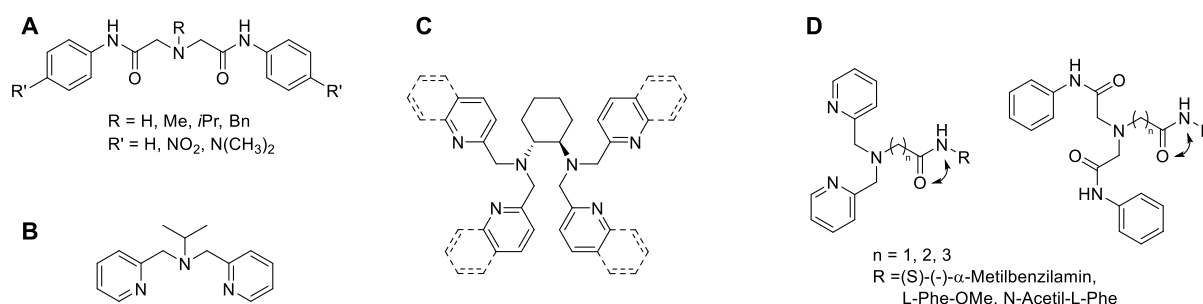
Stereokemija kemijskih spojeva značajno utječe na niz važnih svojstava kao što su stabilnost i reaktivnost u kemijskoj ili biološkoj okolini. Međutim, priprema i identifikacija stereoizomera često nije trivijalna. Za razliku od organske stereokemije koja je vrlo dobro istražena,¹ čimbenici koji upravljaju anorganskom stereokemijom još su nedovoljno istraženi.^{2,3} Prvi koordinacijski spojevi, uglavnom Co(III) kompleksi koje je opisao Werner, već su zaintrigirali kemičare svojim stereokemijskim svojstvima. Problem identifikacije izomera bis-tridentnih metalnih kompleksa prvi se put javio 1934. kada je Mann izolirao kompleks **[Co(dien)₂]I₃**,⁴ ali tek u 1970-im su Keene i Searle,^{5,6} te Yoshikawa i Yamasaki^{6,7} počeli s detaljnim istraživanjem stereokemije takvih kompleksa.

ML₂ kompleksi tridentatnih liganada našli su upotrebu kao fluorescentni senzori,⁸ modelni spojevi bioanorganskih sustava,⁹ katalizatori,¹⁰ i materijali sa zanimljivim magnetskim svojstvima.¹¹ Najrasprostranjenija primjena takvih kompleksa su supramolekulski građevni blokovi, u kojima zbog prostorne orijentacije vodikovih veza djeluju kao templatni kationi u sintezi većih anorganskih struktura.¹² S obzirom da fleksibilni tridentatni ligandi mogu tvoriti različite izomere, razumijevanje njihove stereokemije je ključno za dobivanje kompleksa željenih svojstava. Do sada objavljena istraživanja stereokemije **[M(ligand)₂] kompleksa** uglavnom su usredotočena na jedan ili dva ligandna sustava te stereokemijske preferencije među različitim ligandnim sustavima u bis-tridentatnim kompleksima do sada nisu sustavno opisane.

1.1. Svrha istraživanja

Svrha ove disertacije je opisati utjecaje na stereokemiju heksakoordiniranih kompleksa ML₂ stehiometrije. Kao ligandi odabrani su derivati 2,2'-iminodiacetamida (**imda**) i bis(piridin-2-ilmetil)amina (**bpa**), koji su karakteristični primjeri liganada koji imaju *trans-fac*, odnosno *cis-fac* preferencije. Pripravljeni ligandi svrstani su u četiri skupine (**A**, **B**, **C**, i **D**), **slika 1**. S ligandima su pripravljeni kompleksi Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) i Fe(II), te su kompleksi liganada **C** ispitani kao katalizatori u enantioselektivnoj oksidaciji etil-benzena te u oksidaciji flavanona kao mimici enzima flavon sintaze. Za komplekse liganada **D** ispitana je sposobnost

cijepanja DNA. U našem laboratoriju na Institutu Ruđer Bošković istražuju se nekovalentno vezani (supramolekulski) katalizatori koji funkcioniraju na principu posredne indukcije kiralnosti (*engl. backdoor induction*), gdje je stereogeni centar udaljen od metalnog iona, a prijenos kiralnosti je omogućen nekovalentnim interakcijama kao što su vodikove veze i slaganje aromatskih sustava (*engl. π - π stacking*).^{13,14} Prednosti supramolekulskih u odnosu na kovalentno vezane katalizatore su njihova jednostavnija i jeftinija sinteza te veća mogućnost varijacije supstituenata i finog podešavanja (*engl. fine tuning*) strukture.¹⁵ Kiralni ligandi iz poglavlja **C** kovalentno su povezani kiralnom cikloheksandiaminskom poveznicom, dok je kod liganada iz poglavlja **D** kiralni centar udaljen od kelirajuće skupine, te bi se supramolekulskim interakcijama između dva liganda u kompleksu potencijalno omogućio prijenos kiralnosti na metalni centar.



Slika 1. Opća struktura četiri skupine liganada sintetiziranih u ovoj disertaciji.

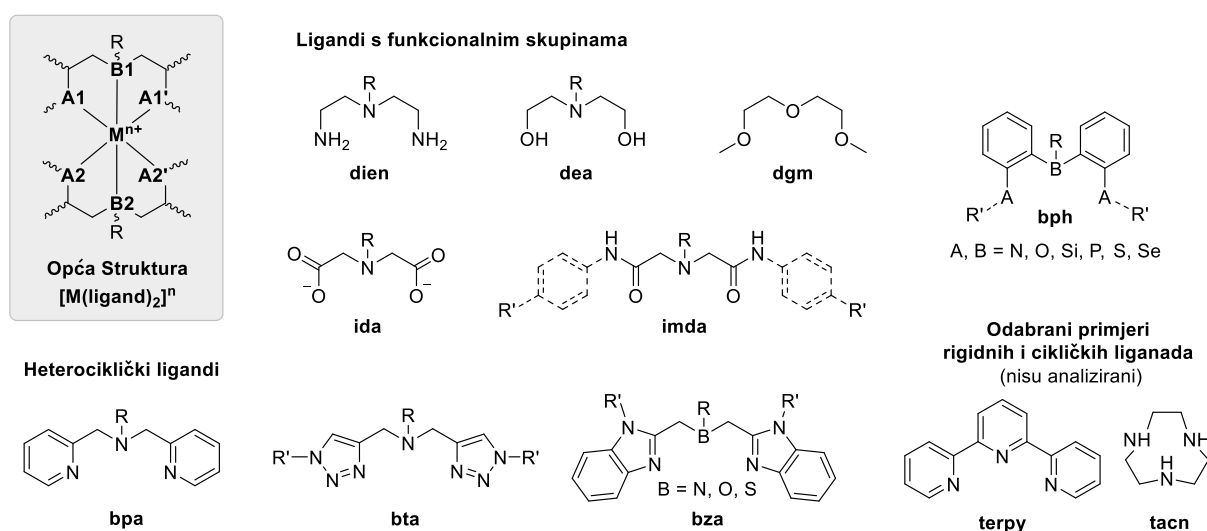
Radna hipoteza ove disertacije je da se promjenom čimbenika kao što su elektronska i sterička svojstva supstituenata na ligandu, koordinacijska moć aniona, te omogućavanjem nekovalentnih interakcija, može utjecati na stereokemiju kompleksa. Razumijevanje stereokemije koordinacijskih spojeva neophodno je kod dizajniranja kompleksa za različite primjene. Razni faktori koji utječu na izomerne preferencije često su međuovisni i kvantitativna procjena određenog utjecaja često nije moguća. Međutim, pregled tih faktora može poslužiti kao polazna točka u dizajnu $[\text{M}(\text{A-B-A})_2]$ sustava prikladnog za određenu uporabu.

Sintetizirani su različiti derivati **imda** i **bpa** liganada, te je na **imda** sustavu (**A**) istražen elektronski utjecaj supstituenata, a na **bpa** sustavu (**B**) je istražen utjecaj aniona. Cikloheksandiaminski derivati **bpa** i analognog **bqa** (**C**) ispitani su u katalitičkim reakcijama kao mimici enzima flavon sintaze. U posljednjem dijelu su na **bpa** i **imda** sustavu (**D**) usporedno rađene modifikacije liganda s ciljem stvaranja sekundarnih struktura, odnosno vodikovih veza između kiralnih lanaca dva liganda u *cis-fac* izomeru.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Opseg literaturnog pregleda

Literaturni pregled biti će prikazan u obliku analize podataka iz CSD baze¹⁶ pronađenih za heksakoordinirane komplekse ML_2 stehiometrije.¹⁷ CSD pretrage (CSD verzija 5.42, ažurirana u studenom 2020. godine) bis-tridentatnih kompleksa koji odgovaraju općoj strukturi prikazanoj na **slici 2** dale su sveukupno 844 rezultata. U kompleksima stehiometrije ML_2 , središnji metalni atom zasićen je s dva tridentatna liganda (A-B-A), koji sadrže jedan središnji atom (B_{donor}) s mogućnošću supstituenta R i dvije identične terminalne koordinacijske skupine (A_{donor}). Prilikom koordinacije na metal, ligandi tvore peteročlane kelatne prstenove. Većina pronađenih primjera pripadaju skupinama liganada prikazanim na **slici 2**, a ligandi s manje od deset ML_2 struktura u CSD bazi opisani su zasebno (**slika 16**). Rigidni ligandi, poput terpiridina (**terpy**) koji može koordinirati samo kao *mer* izomer te makrociklički ligandi, poput 1,4,7-triazaciklononana (**tacn**) koji mogu koordinirati samo facijalno, nisu uzeti u obzir. Potrebno je imati na umu da kristalna struktura ne predstavlja nužno termodinamički najstabilniju strukturu. Ipak, iz analize kristalografskih podataka mogu se uočiti određeni trendovi, koji su za određene primjere potkrijepljeni i DFT rezultatima i analizom u otopini. Strukture su identificirane pomoću njihovih CSD ref kodova.

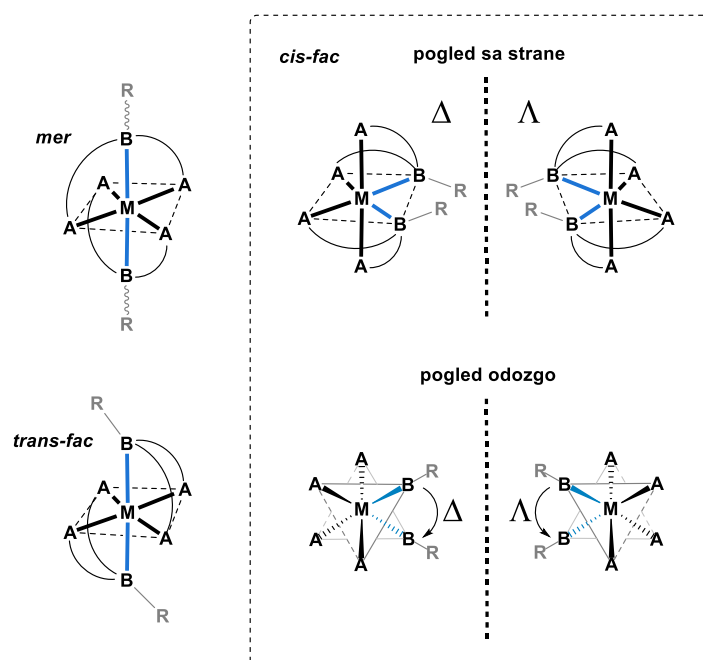


Slika 2. Opća struktura kompleksa ML_2 , gdje je B_{donor} = središnji donorski atom, R = supstituent na B, a A_{donor} = identični terminalni donorski atomi. Na slici su prikazani tridentatni A-B-A

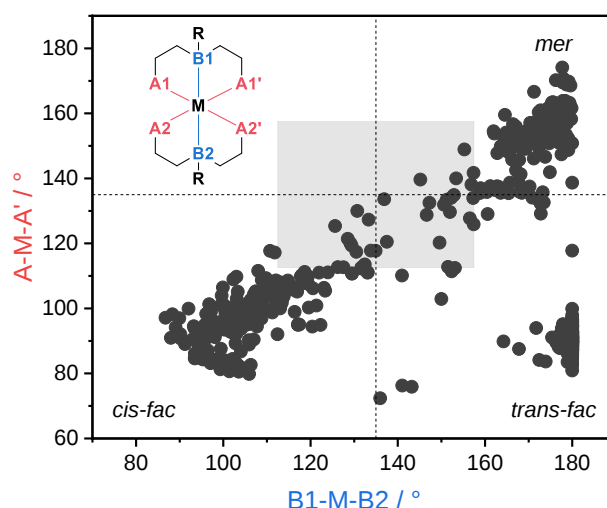
ligandi s više od 10 ML_2 struktura nađenih u CSD bazi. Ligandi mogu imati različite B_{donor} atome, koji su jednako zastupljeni u **bph** i **bza** ligandima, dok je za ostale ligande prikazan samo najčešći B_{donor} atom.

2.2. Izomeri kompleksa $[M(A-B-A)_2]$

Kompleksi $[M(A-B-A)_2]$ mogu tvoriti tri geometrijska izomera: *mer*, *trans-fac*, i *cis-fac* (slika 3). Izomeri se mogu klasificirati prema kutovima koje donorski atomi zatvaraju oko metala: $A1-M-A1'$ ($A2-M-A2'$) i $B1-M-B2$. Vrijednosti kuta $A1-M-A1'$ blizu 180° ukazuju na meridijansku (*mer*) koordinaciju, dok vrijednosti blizu 90° odgovaraju facijalnoj (*fac*) koordinaciji.¹⁸ Kut koji opisuje položaj središnjih donorskih atoma dvaju liganda, $B1-M-B2$, opisuje *trans* (180°) ili *cis* (90°) koordinaciju. Još jedan parametar koji se može koristiti za razlikovanje izomera je torzijski kut $A1-B1-B2-A1'$,¹⁹ sa sljedećim idealnim vrijednostima: *cis-fac* ($54,7^\circ$), *trans-fac* (90°), *mer* (180°). U ovom radu korištena je prva klasifikacijska metoda, jer grafički prikaz ovisnosti $A-M-A'$ i $B1-M-B2$ (slika 4) kutova daje jasne informacije o klasifikaciji izomera, kao i o geometriji kompleksa. U strukturama koje nisu centrosimetrične, vrijednosti $A-M-A'$ kutova međusobno se razlikuju za dva liganda, stoga je u analizama korištena srednja vrijednost dva $A-M-A'$ kuta.



Slika 3. Tri geometrijska izomera $[M(A-B-A)_2]$ kompleksa: *mer*, *trans-fac* i *cis-fac*. Dva enantiomera *cis-fac* izomera, Δ i Λ , prikazani su sa strane, te odozgo, za jasniji prikaz određivanja deskriptora kiralnosti.

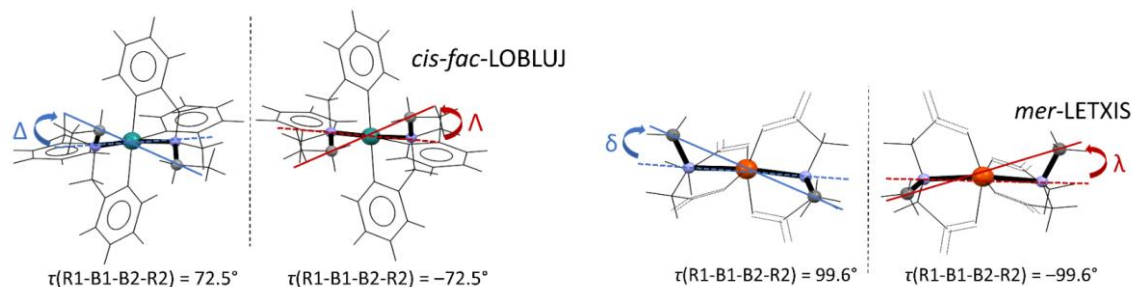


Slika 4. Ovisnost A-M-A' i B1-M-B2 kutova za 844 analizirane strukture. Vrijednosti kuta od 135° označavaju granice između izomera: *cis-fac* dolje lijevo, *trans-fac* dolje desno, i *mer* gore desno. Strukture smještene blizu vanjskih rubova grafa imaju oktaedarsku geometriju, dok sredina grafa označena sivo približno odgovara trigonsko prizmatškoj geometriji.

Za koordinacijski broj šest, najčešća je oktaedarska geometrija, koja je karakteristična za ionske komplekse, dok se trigonsko prizmatška geometrija često nalazi kod kompleksa s kovalentnim karakterom veze.²⁰ Oktaedarsku geometriju karakteriziraju vrijednosti kutova A-M-A' i B1-M-B2 blizu 90° ili 180° , dok vrijednosti blizu 135° ukazuju na trigonsko prizmatšku geometriju.^{21,22} Kako se oktaedarska geometrija sve više iskrivljuje prema trigonskoj prizmi, razlika između izomera postaje sve manje izražena.

S obzirom na simetriju izomera, *trans-fac* (C_{2h}) je akiralan i može se razlikovati od drugih izomera po nedostatku optičkih svojstava. Kiralnost *cis-fac* izomera (C_2), proizlazi iz različitih konfiguracija; kada jedan ligand koordinira facijalno, drugi ligand ima dva moguća načina koordinacije u *cis-fac* kompleksu, tvoreći Δ ili Λ enantiomer. Pomalo neočekivana kiralnost *mer* izomera (C_2) rezultat je različitih konformacija kelatnih prstenova i orijentacije supstituenata na središnjim B_{donor} atomima. Dva *mer* konformera, δ i λ , prvi puta su opisani u *mer*-[Co(dien)₂]³⁺ kompleksnom kationu,^{6,23} gdje su dvije NH skupine na središnjim dušikovim B_{donor} atomima tvorile desnu ili lijevu uzvojniciu. Ovaj "NH kiralni efekt" također vrijedi i za ligande sa supstituentom R na središnjem dušikovom atomu (slika 5),²⁴ kao i za druge središnje donorske atome, gdje bi se kiralnost odnosila na smjer slobodnog elektronskog para kisika ili sumpora. U istraživanjima razlučenih optičkih izomera [Co(dien)₂]³⁺ i [Rh(dien)₂]³⁺ (CSD ref kod WEMLIJ),^{7,25} CD spektri pokazali su značajno veće $\Delta\epsilon$ vrijednosti za *cis-fac* nego za *mer*

enantiomere, što i nije iznenađujuće, jer je kiralnost *mer* izomera konformacijske, a kiralnost *cis-fac* izomera konfiguracijske prirode.



Slika 5. Enantiomeri *cis-fac*-[Ru(bpa)₂]²⁺, LOBLUJ i *mer*-[Fe(ida)₂]⁻, LETXIS.

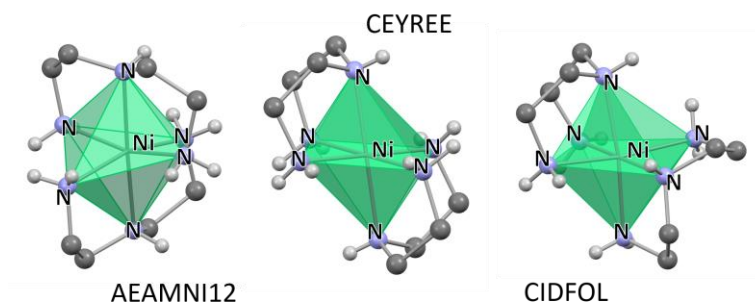
Na **slici 4** koja prikazuje ovisnost kuta A-M-A' o B1-M-B2 za sve 844 analizirane strukture, vidljivo je da su *trans-fac* kompleksi uglavnom koncentrirani oko vrijednosti karakterističnih za oktaedarsku geometriju (90° ili 180°), a *mer* i *cis-fac* su više raspršeni prema trigonsko prizmatskoj geometriji (135°). U **tablici 1** prikazana su odstupanja kutova A-M-A' i B1-M-B2 od idealnih oktaedarskih vrijednosti izračunata za 844 [M(A-B-A)₂] kompleksa. Veća odstupanja uočena su za kut B1-M-B2 kod *cis-fac* izomera i za kut A-M-A' kod *mer* izomera.^{7,26,27} Kako bi se pokazalo da su odstupanja karakteristična za različite izomere, bez obzira na vrstu metala ili liganda, napravljena je ista analiza za 125 [Ni(dien)₂]²⁺ kompleksnih kationa. Analiza za [Ni(dien)₂]²⁺ (**tablica 1**) pokazala je slične trendove kao i opća analiza, unatoč preferencije Ni(II) za oktaedarsku geometriju i fleksibilnosti **dien** liganada.

Tablica 1. Prosječna odstupanja B1-M-B2 i A-M-A' vrijednosti od idealne oktaedarske geometrije za svih 844 [M(A-B-A)₂] i 125 [Ni(dien)₂]²⁺ kompleksnih kationa, prikazano kao idealna vrijednost (odstupanje).

	[M(A-B-A) ₂]		[Ni(dien) ₂] ²⁺	
Izomer	B1-M-B2 / °	A-M-A' / °	B1-M-B2 / °	A-M-A' / °
<i>mer</i>	180 (7,51)	180 (25,38)	180 (2,96)	180 (17,77)
<i>trans-fac</i>	180 (2,11)	90 (4,24)	180 (0,54)	90 (1,29)
<i>cis-fac</i>	90 (16,55)	90 (10,02)	90 (12,60)	90 (5,53)

Kod *cis-fac* izomera kut B1-M-B2 često je veći od 90°, vjerojatno zbog steričkog odbijanja supstituenata na susjednim B_{donor} atomima, što dovodi do deformacije geometrije prema

trigonskoj prizmi.²⁸ Odstupanje kuta A-M-A' kod *mer* izomera opisuje deformaciju ekvatorijalne ravnine zbog ograničenih zahvatnih kutova liganda (**slika 6**).²⁹

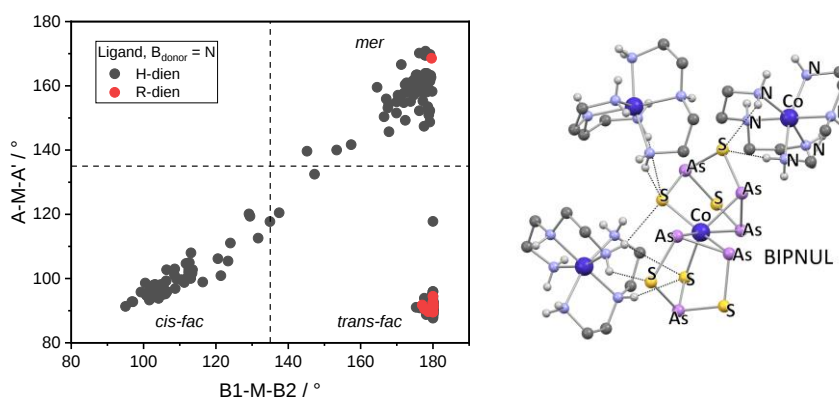


Slika 6. Karakteristični primjeri koordinacijskih geometrija u *mer*-AEAMNI12, *trans-fac*-CEYREE, i *cis-fac*-CIDFOL izomerima $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ kompleksnih kationa.

2.3. Ligandi

2.3.1. Dietilentriaminski (*dien*) ligandi

$[\text{M}(\text{dien})_2]$ kompleksi se često koriste kao kationi u složenijim anorganskim strukturama, kao što su klasteri^{30,31} i heterometalni kompleksi.³² Upotreba metalnih kompleksa umjesto organskih kationa kao templatnih struktura za usmjeravanje sinteze omogućava integraciju zanimljivih elektronskih, magnetskih, i optičkih svojstava metalnih kompleksa u složene anorganske strukture. Priprava takvih anorganskih struktura, kao što su tioarsenati (**slika 7**) s $[\text{M}(\text{dien})_2]$ kao templatnim kationima,^{12,33} pokazuje važnost razumijevanja stereokemije takvih kompleksa, zbog toga što odabrani izomer može utjecati na sveukupnu strukturu.³⁴



Slika 7. Ovisnost A-M-A' o B1-M-B2 kutovima za 295 $[\text{M}(\text{dien})_2]$ kompleksa koji sadrže **H-dien** i **R-dien** ligande s $B_{\text{donor}} = \text{N}$. Primjer $[\text{M}(\text{dien})_2]$ kao templatnog kationa u strukturi tioarsenata $[\text{Co}(\text{dien})_2][\text{Co}(\text{As}_3\text{S}_3)_2]$ (BIPNUL).

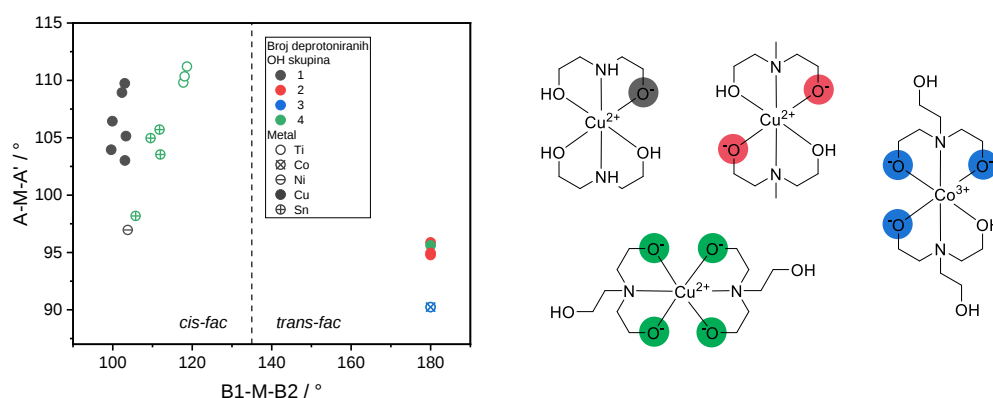
S obzirom na međusobnu sličnost donorskih atoma i fleksibilnost **dien** liganda, može se pretpostaviti mala razlika u energiji između $[M(\text{dien})_2]$ izomera. Za 295 $[M(\text{dien})_2]$ kompleksa, pronađen je značajan broj sva tri izomera. U najčešćem slučaju, kada je središnji donorski atom $B_{\text{donor}} = N$, postoji mogućnost trećeg supstituenta: H ili R. Podjela liganada prema H/R supstituentu pokazuje da **H-dien** ligandi podjednako tvore sva tri izomera, dok su 18 **R-dien** kompleksa gotovo isključivo *trans-fac* (slika 7). Jedini primjer kompleksa *mer*- $[M(\text{R-dien})_2]$ je UFEQOL. *Mer*-UFEQOL i *trans-fac*-UFEQUR imaju $R = \text{Me}$, a pripremljeni su s različitim anionima, $\text{Br}^-/\text{PF}_6^-$ i SO_4^{2-} , što bi mogao biti mogući uzrok nastajanja različitih izomera. Kompleksi **H-dien** liganda s inertnim Co(III) ionom opsežno su istraženi, te su prilikom njihove sinteze uglavnom dobivene smjese sva tri izomera. Na primjer, Yamasaki i Yoshikawa dobili su izomere u omjeru *trans-fac* : *cis-fac* : *mer* = 7 : 30 : 63.⁷ Gutiérrez-Zorrilla i suradnici¹⁹ analizirali su geometrijske parametre $[M(\text{H-dien})_2]$ kompleksa i usporedili ih s eksperimentalno dobivenim *trans-fac* i *mer*- $[\text{Ni}(\text{H-dien})_2]^{2+}$ kompleksnim kationima (HOKXAG, HOKXEK). DFT računi izoliranih molekula u plinskoj fazi pokazali su da je *mer* izomer stabilniji od ostalih za 18,8 kJmol⁻¹. Elektrokemijska ispitivanja kompleksa $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{H-dien})_2](\text{ClO}_4)_3$ i $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H-dien})_2](\text{ClO}_4)_2$ pokazala su da je za kinetički labilan Co(II) ion dobiven samo termodinamički preferiran *mer* izomer. Za **dien** ligand metiliran na B_{donor} atomu, preferencije izomera značajno su pomaknute prema *trans-fac*, koji je bio jedini izomer uočen za $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Me-dien})_2](\text{ClO}_4)_3$ i $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Me-dien})_2](\text{ClO}_4)_2$.³⁵ H-atom na središnjem donorskom atomu liganda rezultira bitno drugačijim svojstvima kompleksa ML_2 u usporedbi s drugim mogućim R skupinama. Stoga se jednolike preferencije uočene za R-ligande, na primjer preferencija **R-dien** liganda za stvaranjem *trans-fac* izomera, mogu smatrati standardnom preferencijom određenog liganda (vidi sliku 21).

2.3.2. Dietanolaminski (dea) ligandi

Različita elektronska svojstva A_{donor} i B_{donor} atoma u **dea** ligandima jedan su od uzroka veće energetske razlike između izomera u odnosu na **dien** ligande. Za $[M(\text{dea})_2]$ komplekse, preferencije 38 **R-dea** kompleksa u čvrstom stanju bile su isključivo *trans-fac*, dok je za **H-dea** ligande nađen po jedan *mer* i *cis-fac*, te sedam *trans-fac* izomera. Yamaguchi i Sakiyama proučavali su relativnu stabilnost $[\text{Ni}(\text{H-dea})_2]^{2+}$ izomera na temelju UV-Vis spektara i DFT računa, što je pokazalo da je *cis-fac* najstabilniji.³⁶ Spoj koji sadrži dva $[\text{Cu}(\text{dea})_2]^{2+}$ kationa

(YILNIT) i piromelitni anion pokazao je aktivnost kao homogeni katalizator za oksidativnu funkcionalizaciju cikloalkana.³⁷

U nekoliko kompleksa, pronađeni su deprotonirani **dea** ligandi, te je uočen utjecaj broja deprotoniranih hidroksilnih skupina na stereokemiju kompleksa (**slika 8**). Svi kompleksi s jednom deprotoniranom OH skupinom su *cis-fac*, dok su svi s dvije ili tri deprotonirane OH skupine *trans-fac* izomeri. U slučaju četiri deprotonirane OH skupine, nekoliko kompleksa Ti(IV) su *cis-fac* izomeri, dok je jedan Cu(II) kompleks (ZAZGEP) *trans-fac* izomer.



Slika 8. Ovisnost A-M-A' o B1-M-B2 kutovima za 20 [M(**dea**)₂] kompleksa s deprotoniranim **dea** ligandima. 2D prikaz kompleksa XUCVEX, SAGJUG, SANHUL, i ZAZGEP s 1, 2, 3, i 4 deprotonirane hidroksilne skupine **dea** liganda.

2.3.3. Diglikol metil eter (*dgm*) ligandi

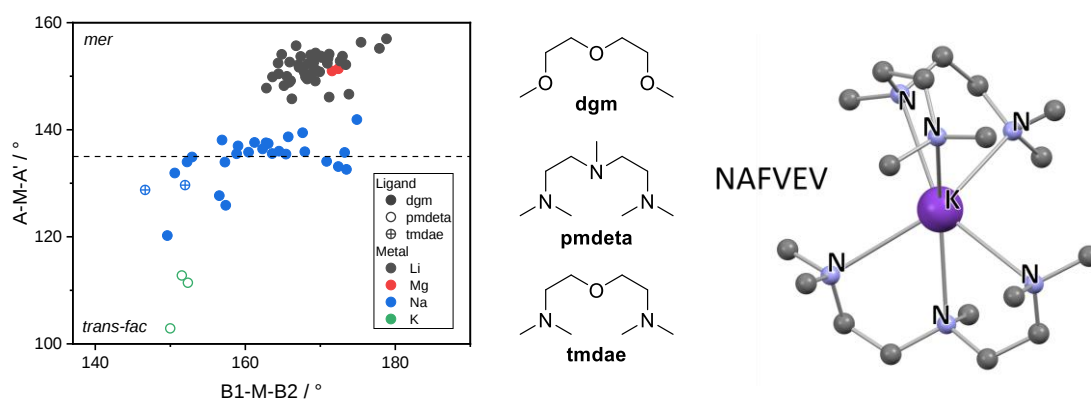
Ciklički polieteri i koordinirajuća otapala često se koriste za vezanje kationa u sustavima gdje je samo ponašanje aniona relevantno.^{38,39} Jedno takvo koordinirajuće otapalo je diglikol metil eter (**dgm**) koji često s alkalijskim metalima tvori komplekse [M(**dgm**)₂]. Takvi kompleksi su nađeni u sklopu elektrolita, na primjer u punjivim magnezijevim baterijama.^{40,41} Zbog svoje ionske prirode, kompleksni kationi [Li(**dgm**)₂]⁺ su svi *mer* izomeri, dok su [Na(**dgm**)₂]⁺ na granici između *mer* i *trans-fac* izomera, s vrijednostima A-M-A kuta oko 135° (**slika 9**), što ukazuje na deformaciju oktaedarske ekvatorijalne ravnine, karakterističnu za *mer* izomere.

Zahvatni kut (*engl. bite angle*) je parametar koji se često koristi u opisivanju bidentatnih liganada i važan je u katalizi jer utječe na brzinu i selektivnost reakcija kataliziranih metalnim kompleksima.⁴² Mirzaei i suradnici⁴³ opisali su kako se N-M udaljenosti i N-M-N kutovi u peteročlanim kelatnim prstenovima prilikom koordinacije bidentatnih N-N liganada prilagođavaju zahtjevima različitih metalnih iona. Naime, kako se povećava radijus metalnih iona, N-M-N kut postaje manji, a odgovarajuća M-N veza postaje dulja. Kepert je definirao

normalizirani zahvatni kut b , koja istovremeno opisuje metal-ligand udaljenosti i zahvatne kutove.^{21,28,44} U slučaju $[M(A-B-A)_2]$ kompleksa, b bi se definiralo kao $b = 2\sin(A-M-B/2)$.

Slika 9 prikazuje ovisnost geometrijskih parametara o vrsti metalnog iona. Naime, vrijednosti kutova A-M-A slijede trend $Li^+ \approx Mg^{2+} > Na^+ > K^+$, obrnuto proporcionalno veličini metalnih iona. To se može povezati sa zahvatnim kutom i normaliziranim zahvatnim kutom; za veće metalne katione udaljenost $A/B_{\text{donor}}-M$ postaje veća, zahvatni kut (A-M-B) i normalizirani zahvatni kut, a posljedično i A-M-A kut postaju manji. Slijedom toga, povećanje veličine metalnog kationa dovodi do deformacije koordinacijske geometrije *mer* izomera (**slika 9**).

Zbog njihovih sličnih koordinacijskih svojstava, nekoliko primjera N,N,N',N'',N''-pentametildietilentriaminskih (**pmdeta**) i N,N,N',N'-tetrametildiaminoetileterskih (**tmdae**) liganada analizirani su zajedno s **dgm** ligandima. Promjena terminalnog A_{donor} atoma iz O u N daje ligand s dodatnim metilnim supstituentom koji je sterički zahtjevniji od **dgm** liganda s jednom metilnom skupinom. Ova sterička svojstva utječu na koordinacijsko ponašanje liganada, na način da otežavaju nastajanje kompleksa stehiometrije ML_2 za **pmdeta** u odnosu na **dgm**, te s **pmdeta** često nastaju kompleksi stehiometrije ML .^{45,46}



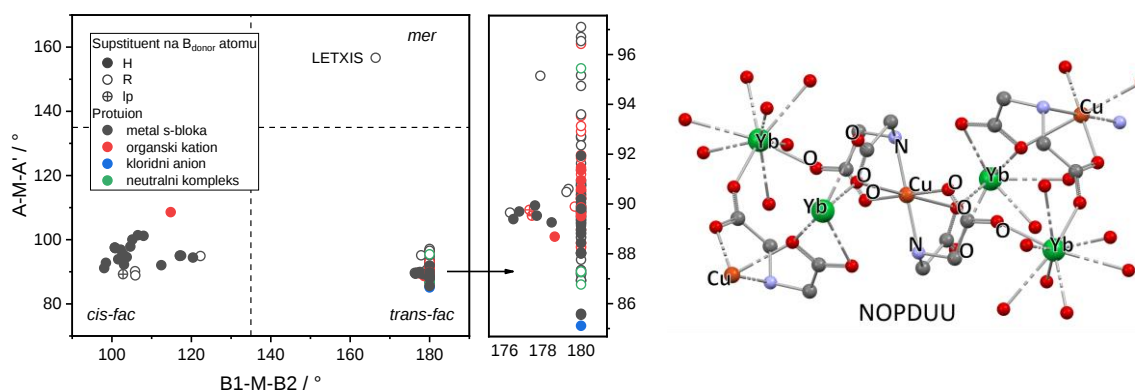
Slika 9. Ovisnost A-M-A' o B1-M-B2 kutovima za 74 $[M(\text{dgm})_2]$ kompleksa s ligandima **dgm**, **pmdeta**, i **tmdae**. Deformirana koordinacijska geometrija $[K(\text{pmdeta})_2]^+$ kompleksnog kationa NAFVEV.

2.3.4. Iminodiacetatni (*ida*) ligandi

Ligand iminodioctena kiselina, inspiriran poznatim kelatorom metala EDTA, široko se koristi u vodenom mediju, pretežno u svom deprotoniranom obliku kao iminodiacetat. **R-ida** ligandi pretežno tvore *trans-fac*, dok su i *cis*- i *trans-fac* izomeri pronađeni za **H-ida** komplekse. Samo je za meridijanski kompleksni anion $[\text{Fe}(\text{Me-ida})_2]^-$ (LETXIS),²⁴ ustanovljeno da je ista *mer* konfiguracija zadržana i u otopini. Autori su koristeći DFT račune dodatno zaključili da je *mer*

najstabilniji izomer, što je pomalo iznenađujuće, jer je većina ostalih **R-ida** kompleksa pronađena kao *trans-fac*, koji je u ovom slučaju daleko najmanje stabilan izomer. Razlog tome mogla bi biti veličina metilne skupine (R), što je u nekoliko slučajeva dovelo do manje predvidljivih izomernih preferencija.

Nekoordinirane karbonilne skupine **ida** liganada nude mogućnost međumolekulskih veza i stvaranja supramolekulskih struktura. **[M(ida)₂]** mogu koordinirati metalne katione s-bloka kao što su K⁺, Na⁺, Cs⁺, Ba²⁺, i Ca²⁺ koji su prisutni u strukturi za neutralizaciju naboja. Očito je da **ida** ligandi općenito imaju *trans-fac* preferencije, ali interakcije njihovih karbonilnih skupina s kationima čine te preferencije nepredvidivima (**slika 10**). Dva atoma kisika dostupna za daljnju koordinaciju omogućuju **ida** ligandima da tvore strukture s proširenom povezanošću metal-kisik-metal, uz mogućnost stvaranja poroznih materijala svojstava sličnih alumosilikatima.⁴⁷ Struktura 3D MOF-a, **[{Cu₃Yb₂(ida)₆}·8H₂O]_n**, sastoji se od **[Cu(ida)₂]²⁻** aniona (NOPDUU),⁴⁸ gdje su četiri nekoordinirana kisikova atoma vezana na Yb(III) ione, tvoreći 3D strukture (**slika 10**). Takvi MOF-ovi katalizirali su aerobnu oksidaciju cikloalkena.

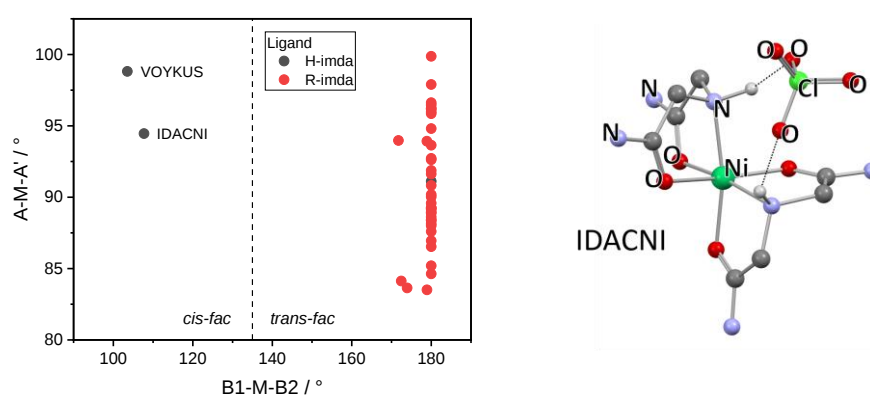


Slika 10. Ovisnost A-M-A' o B1-M-B2 kutovima koja prikazuje prisutnost metala s-bloka u strukturama 133 **[M(ida)₂]** kompleksa. Interakcija karbonilnih skupina **ida** s Yb³⁺ kationima u 3D MOF strukturi NOPDUU.

2.3.5. Iminodiacetamidni (*imda*) ligandi

ML₂ kompleksi **imda** liganda još uvijek nisu temeljito istraženi, literatura koja opisuje **[M(imda)₂]** komplekse usmjerena je uglavnom na njihovu karakterizaciju u čvrstom stanju te njihovu stereokemiju. **Imda** ligandi preferirano tvore *trans-fac* izomere (**slika 11**). U CSD bazi pronađena su samo dva primjera *cis-fac* izomera, u kojima ligandi imaju R = H supstituent na središnjem dušikovom atomu, te su dodatno stabilizirani vodikovom vezom središnje NH

skupine s protuionom; ClO_4^- u $[\text{Ni}(\text{H-imda})_2]^{2+}$ IDACNI i SiF_6^{2-} u $[\text{Zn}(\text{H-imda})_2]^{2+}$ VOYKUS (slika 11). Za $[\text{Co}(\text{R-imda})_2]^{2+}$, gdje je R metil, etil, n- ili izo- propil, n-, izo- ili tert-butil, DFT računi pokazuju veću stabilnost *trans-fac* u odnosu na *cis-fac* za Co(II) i Ni(II) komplekse **R-imda** liganada, što je u skladu s eksperimentalno dobivenim strukturama. Zamjena supstituenta H s R povećala je energetska razliku između *trans-* i *cis-fac* izomera u usporedbi s **H-imda** kompleksima.⁴⁹ DFT računi Cu(II) kompleksa **imda** liganda s R = metil, etil, propil, i butil, u skladu s eksperimentalnim strukturama, dali su *trans-fac* kao najstabilniji i *mer* kao najmanje stabilan izomer za sva četiri liganda.⁵⁰

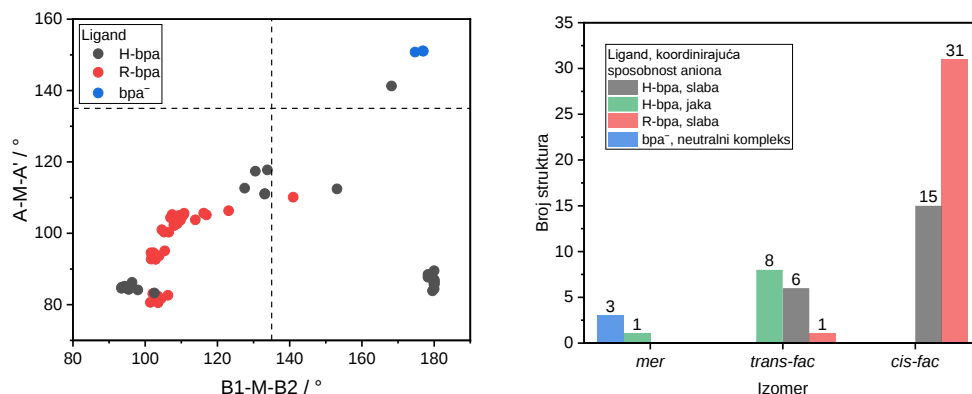


Slika 11. Ovisnost A-M-A' o B1-M-B2 kutovima za 41 $[\text{M}(\text{imda})_2]$ kompleks. Stabilizacija *cis-fac* izomera vodikovom vezom s anionom u strukturi IDACNI.⁵¹

2.3.6. Bis(piridin-2-ilmetil)aminski (*bpa*) ligandi

Bpa ligandi su analozi poznatog metalnog kelatora TPEN-a i njegovog kinolinskog derivata TQEN-a, koji imaju visoki afinitet za mnoge prijelazne metale, te se često koriste kao fluorescentne probe za detekciju Zn(II).⁵² Za ML_2 komplekse **bpa** liganada pronađeno je 75 struktura: 4 *mer*, 21 *trans-fac*, i 50 *cis-fac* izomera. *Mer* kompleksi QUVPED i YOYNIK su Fe(II) kompleksi s deprotoniranim središnjim dušikovim atomom **H-bpa** liganda (**bpa**⁻), što ukazuje da ligandi s deprotoniranim središnjim dušikovim atomom preferiraju meridijansku koordinaciju. **R-bpa** kompleksi su svi *cis-fac*, osim *trans-fac*-BELNOX koji je Hg(II) kompleks trigonsko prizmatске geometrije. Zbog stereokemijske raznolikosti liganada s R = H na središnjem donorskom atomu, $[\text{M}(\text{H-bpa})_2]$ kompleksi nađeni su kao sva tri izomera, a njihove stereokemijske preferencije mogu se približno povezati s koordinacijskom sposobnošću aniona (slika 12). Za $[\text{M}(\text{H-bpa})_2]$, kada su snažno koordinirajući anioni korišteni u sintezi,

uglavnom su pronađeni *trans-fac* izomeri i jedan *mer* ($[\text{Cd}(\text{H-bpa})_2]^{2+}$), ZAYPEW. Sa slabom koordinirajućim anionima, pronađeni su uglavnom *cis-fac* izomeri.



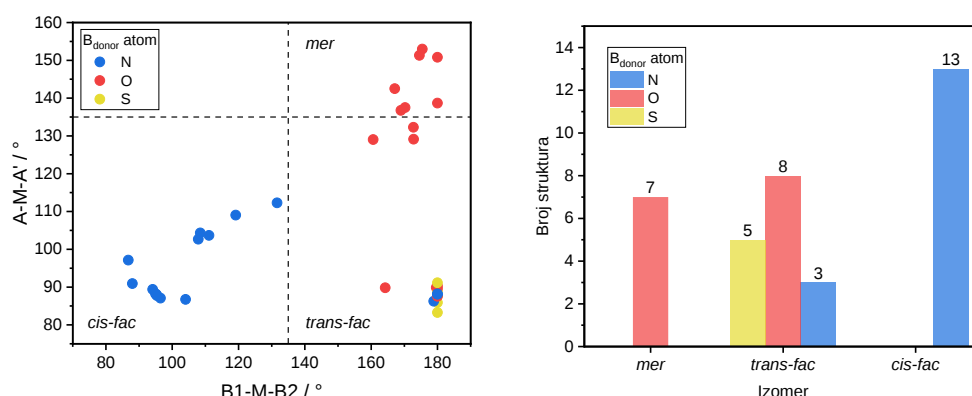
Slika 12. Ovisnost A-M-A' o B1-M-B2 kutovima (lijevo) i raspodjela izomera (desno) za 65 $[\text{M}(\text{bpa})_2]$ kompleksa s različitim **H-/R-bpa/bpa⁻** ($B_{\text{donor}} = \text{N}$) ligandima i različitom koordinacijskom sposobnošću aniona. Anioni su klasificirani kao jako ili slabo koordinirajući prema njihovoj a^{TM} vrijednosti.⁵³

Protuion može utjecati na nastanak različitih izomera tijekom sinteze, utjecajem na mehanizam reakcije nastajanja ML_2 kompleksa ili za vrijeme kristalizacije, stabilizirajući određeni izomer nekovalentnim interakcijama.^{54,55} Na primjer, anioni poput ClO_4^- , iako slabi akseptori vodikovih veza,⁵⁶ mogu sudjelovati u više vodikovih veza, stabilizirajući *cis-fac* izomer kao što je prikazano na **slici 11**.

2.3.7. Bis-benzimidazolni (bza) ligandi

Imidazoli i benzimidazoli opsežno su proučavani zbog svoje biološke aktivnosti.⁵⁷ ML_2 kompleksi tridentatnih bis-imidazolnih liganada iznenađujuće su rijetki, sa samo pet takvih struktura u CSD bazi. Za $[\text{M}(\text{bza})_2]$ komplekse pronađeno je 36 struktura, s varijacijama u središnjem donorskom atomu, $B_{\text{donor}} = \text{N}$, O ili S. Ovdje postaje jasno da središnji donorski atom liganada ima značajan utjecaj na stereokemiju kompleksa. Svi objavljeni ML_2 kompleksi **S-bza** liganada su *trans-fac*, **O-bza** tvore *trans-fac* i *mer*, dok **N-bza** tvore *cis-* i *trans-fac* (**slika 13**).

Uzimajući u obzir supstituent R na središnjem $B_{\text{donor}} = \text{N}$ atomu, standardna preferencija **R-bza** liganada bila bi *cis-fac*. **H-bza** kompleksi su uglavnom *cis-fac*, osim tri *trans-fac* Cu(II) kompleksa.



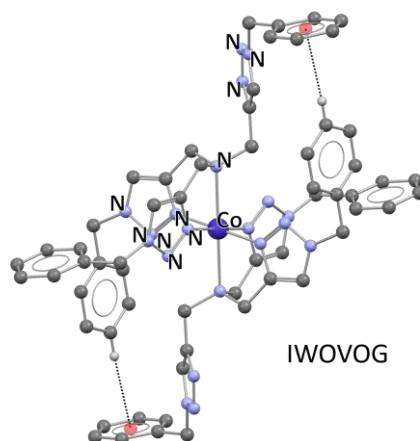
Slika 13. Ovisnost A-M-A' o B1-M-B2 kutovima (lijevo) i raspodjela izomera (desno) za 36 [M(bza)₂] kompleksa s različitim središnjim B_{donor} atomima.

2.3.8. Bis-1,2,3-triazolni (bta) ligandi

Klik kemija nudi jednostavan način ugradnje funkcijskih skupina u strukturu liganda jer se supstituenti na triazolnom prstenu mogu lako mijenjati. Sarkar i suradnici opisali su zamjenu piridilnih skupina triazolom u tris(piridilmetil)aminskim (TPA) ligandima, te komplekse takvih liganada s Ru(II).⁵⁸ Uz veći broj piridilnih skupina zamijenjenih triazolom u TPA ligandima, zbog slabijih akceptorskih svojstava triazola u odnosu na piridin, došlo je do povećanja elektronske gustoće na Ru centru, te do slabije koordinacije središnjeg elektron donorskog dušikova atoma.

Dvanaest [M(bta)₂] kompleksa nađenih u CSD bazi su isključivo *trans-fac* izomeri, za razliku od *cis-fac* preferencija uočenih kod drugih heterocikličkih liganada (**bpa** i **bza**). Usporedbe triazolnih i piridilnih donorskih skupina dale su proturječne rezultate, posebno kada su prstenovi bili dio polidentatnih liganada, pokazujući da razumijevanje ove razlike nije trivijalno.⁵⁹ Većina **bta** kompleksa nađenih u CSD bazi su Fe(II) i Co(II) kompleksi koje su proučavali Sarkar i suradnici. Oni su dizajnirali **bta** ligande s različitim supstituentima na triazolnim grupama i proučavali njihov učinak na promjenu spinskih prijelaza (*engl. spin-crossover*) [Co(bta)₂]²⁺ kompleksnih kationa.⁶⁰ Benzil-supstituirani ligand dao je kompleks koji je djelovao kao kemijski prekidač, reverzibilno tvoreći komplekse ML i ML₂ stehiometrije korištenjem različitih omjera metala i liganda, što je bilo popraćeno spinskim prijelazom. U ML₂ kompleksu prikazanom na **slici 14**, CH--- π interakcije utjecale su na torzijske kutove oko metalnog centra, te su takve strukturne promjene utjecale na spinski prijelaz. ML₂ kompleksi s cikloheksil-supstituiranim ligandima, bez mogućnosti stvaranja nekovalentnih CH--- π

interakcija između dva fenila, za razliku od benzilnih derivata nisu pokazali svojstva spinskog prijelaza. Kako bi dalje potvrdili da su svojstva spinskog prijelaza doista uzrokovane nekovalentnim interakcijama, a ne samo promjenama u okosnici liganda, autori su pripremili analogne ML_2 komplekse Fe(II) s benzil-supstituiranim ligandom u kojima je prisutnost molekula otapala u kristalnoj strukturi poremetila interakcije slaganja i spriječila spinski prijelaz.¹¹



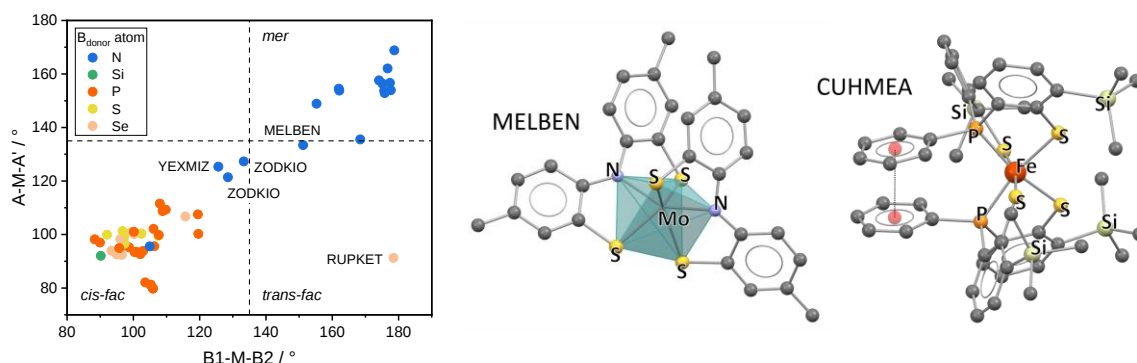
Slika 14. Nekovalentne interakcije u kompleksnom kationu $[Co(bta)_2]^{2+}$ IWOVOG.

2.3.9. Bisfenilni (*bph*) ligandi

Bisfenilni ligandi, za razliku od do sada opisanih liganada, imaju fenilne skupine na mjestu fleksibilnih CH_2 linkera koji povezuju središnji donorski atom i terminalne donorske skupine. Unatoč tome, geometrija oko središnjeg B_{donor} atoma dovoljno je fleksibilna da omogući facijalnu koordinaciju, pod uvjetom da sam B_{donor} atom nije dio konjugiranog sustava. Ligandi koji sadrže dvije fenolatne skupine zbog svojih π -donorskih sposobnosti mogu stabilizirati visoka oksidacijska stanja metala.⁶¹ Nadalje, često se nalaze u obliku fenoksi radikala koji se koriste u bioinspiriranoj katalizi radikalima.⁶² Chaudhuri i suradnici⁶¹ proučavali su komplekse vanadija(IV) i oksovanadija(V) s **bph** liganadima koji sadrže meke središnje donorske atome: S, Se, P, i $P=O$, te su našli da su ovi ligandi sposobni stabilizirati i heksakoordinirani vanadij(IV) bez stvaranja fenoksi radikala. S dva aromatska prstena u blizini donorskih atoma, **bph** ligandi mogu tvoriti konjugirane sustave i djelovati kao redoks aktivni ligandi (*engl. non-innocent ligands*), na primjer u strukturama HASNEX, ZODKIO i ZODKUA.

Objavljene strukture sadrže **bph** ligande s različitim središnjim B_{donor} atomima (**slika 15**). U slučaju $B_{donor} = N$, središnji N atom deprotoniran je u svim kompleksima, osim u $[Ni(H-$

bph)₂]²⁺ (USIQUEU) koji je *cis-fac* izomer pravilne oktaedarske geometrije. Kad je B_{donor} = N deprotoniran, elektronski par može sudjelovati u konjugiranom sustavu, a ligand postaje nefleksibilan i ne može se koordinirati facijalno. Slična pojava uočena je i kod **bpa** liganada, gdje su ligandi s deprotoniranim središnjim donorskim atomom tvorili isključivo *mer* izomere.⁶³

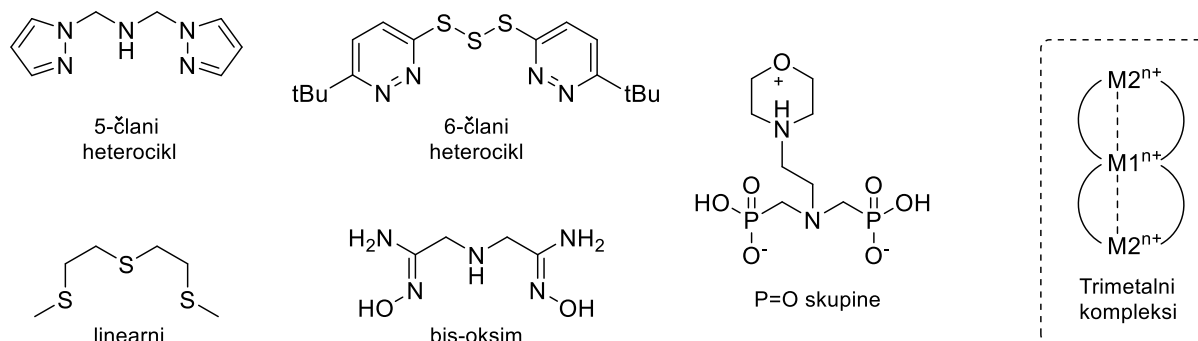


Slika 15. Ovisnost A-M-A' o B1-M-B2 kutovima za 56 **[M(bph)₂]** kompleksa podijeljenih prema tipu B_{donor} atoma. Trigonsko prizmatska geometrija strukture MELBEN i primjer π - π interakcija u **bph** kompleksu CUHMEA.

S druge strane, tri *fac* izomera pronađena su s deprotoniranim **bph** ligandima; *cis-fac* ZODKIO i YEXMIZ, te *trans-fac* MELBEN. Iako bi se ti kompleksi prema vrijednostima A-M-A' i B1-M-B2 kutova formalno klasificirali kao granični *fac* izomeri, velik radijus i trigonsko prizmatska geometrija metalnog kationa (Os u ZODKIO, Mo u MELBEN i Pb u YEXMIZ) omogućuju ligandima da zadrže planarnost očekivanu za meridijansku koordinaciju (**slika 15**). U ligandima s B_{donor} = P, treći supstituent na P atomu često je aromatska R skupina, za koju je u nekim primjerima nađeno da stabilizira *cis-fac* izomer pomoću π - π interakcija (**slika 15**).

2.3.10. Izolirani primjeri

Nekoliko vrsta liganada koji odgovaraju općenitoj pretrazi pronađeno je sa samo nekoliko primjera ML₂ kompleksa u CSD bazi (**slika 16**). Uz prethodno opisane bis-triazolne ligande, pronađeni su ligandi s peteročlanim heterocikličkim prstenovima koji sadrže imidazolne, pirolne, pirazolne, tetrazolne, i oksazolinne skupine.



Slika 16. Odabrani primjeri tridentatnih liganada s <10 primjera ML_2 kompleksa u CSD bazi podataka i opća struktura trimetalnih kompleksa ($M1$ = središnji metalni ion, $M2$ = metalni ioni na mjestu središnjeg B_{donor} atoma liganada).

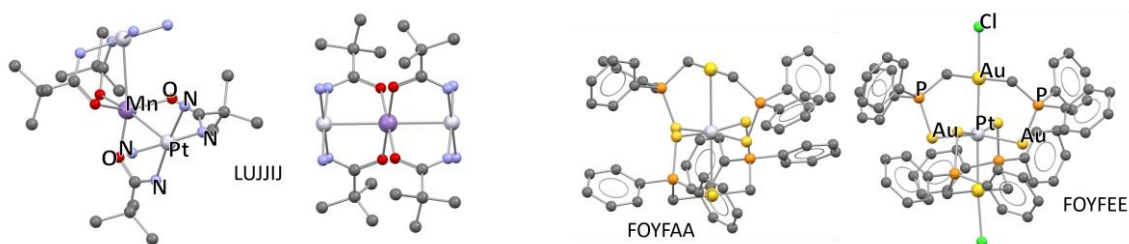
Nekoliko liganada koji sadrži šesteročlani heterociklički prsten kao terminalnu donorsku skupinu, imaju heteroatome N ili S umjesto CH_2 linkera. Kada se uspoređuju kompleksi WIMNEN i WIMMUC koji se razlikuju samo u CH_2/NMe linkeru strukture su bile relativno slične. Kompleksi tris(piridilmetil)fosfinskih i tris(N-metil-piridilamino)fosfinskih liganada WIMMUC, WIMNAJ, i WIMNEN pripremljeni su kao analozi tris(piridilmetil)amina (TPA). U usporedbi s TPA koji uglavnom djeluje kao tetradentatni ligand, veća udaljenost M-P veze u tim ligandima u usporedbi s udaljenošću M-N u TPA ligandu omogućila je koordinaciju samo dvije piridilne skupine, tvoreći komplekse ML_2 stehiometrije.⁶⁴

Nekoliko primjera linearnih liganada sadrže razne kombinacije donorskih atoma, kao što su S-N-S ligandi čiji su ML_2 kompleksi s Mo i W korišteni kao prekursori u sintezi tankih filmova MoS_2 i WS_2 sa zanimljivim poluvodičkim i optičko-elektronskim svojstvima.⁶⁵ **[Ni(bis-oksime)₂Cl₂]** kompleks (LIYCON) pokazao je aktivnost u katalizi aerobne oksidacije trifenilfosfina.⁶⁶

2.3.11. Trimetalni kompleksi

U pretrazi gdje je B_{donor} = metalni ion, nađena je 41 struktura trimetalnih kompleksa, koji odgovaraju općoj strukturi prikazanoj na **slici 16**. Ovi kompleksi nisu uključeni u 844 strukture za analizu. U literaturi koja opisuje trimetalne komplekse, često se kao prekursori koriste mononuklearni Pt kompleksi s amidatnim ligandima, čiji slobodni kisikovi atomi lako koordiniraju druge metale prisutne u otopini.^{67,68} Dobiveni trimetalni kompleksi se zatim mogu upotrijebiti kao prekursori za sintezu jednodimenzijskih lanaca.⁶⁷ U tim kompleksima, B_{donor} atomi često su metali Pt i Au, a na stvaranje različitih izomera može utjecati *cis* ili *trans* konfiguracija metalnog prekursora koji se koristi u sintezi.

Matsumoto i Chen proučavali su niz trimetalnih kompleksa pripremljenih s Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} kao središnjim metalnim ionima, koji su pomoću četiri amidatna liganda povezani s dva Pt(II) iona.⁶⁹ Autori su napomenuli da se M-Pt udaljenost smatra posljedicom geometrijskih zahtjeva amidatnog liganda, a ne elektronske interakcije između metalnih centara. Kristalna struktura Mn(II) kompleksa LUJJIIJ sadrži dva kompleksna kationa različite geometrije, gdje je kvadratna planarna geometrija Mn(II) u *trans-fac* kompleksu omogućila kraću Pt-Mn udaljenost nego u tetraedarskom Mn(II) u *cis-fac* izomeru (**slika 17**).



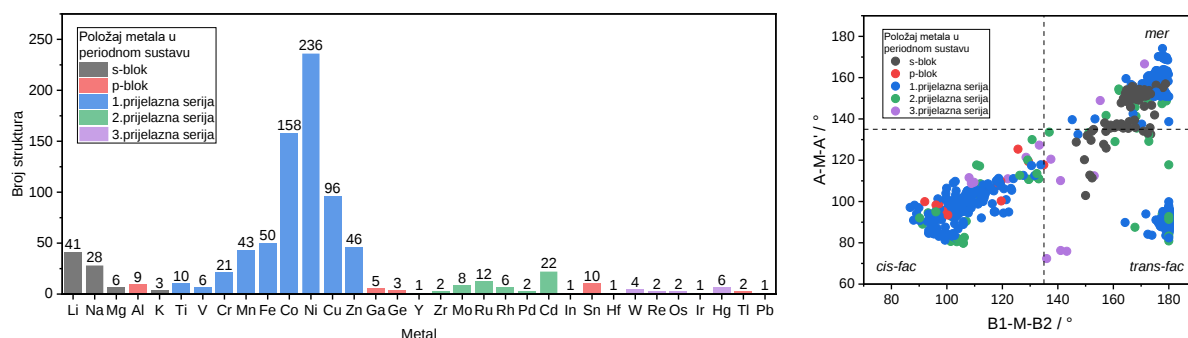
Slika 17. Trimetalni kompleksi *cis-fac* - i *trans-fac* -LUJJIIJ, te *mer* -FOYFAA i *mer* -FOYFEE prije i nakon reakcije oksidativnog halogeniranja.

Reakcije oksidativne adicije proučavane su na kompleksima trinuklearnih ilida.^{70–72} Takve reakcije dovode do djelomičnog stvaranja metal-metal veza te stvaranja adukata s oksidansima. Na primjer, u kompleksu FOYFAA i njegovom Cl-aduktu FOYFEE (**slika 17**), može se primijetiti razlika u Au-Pt udaljenosti.⁷⁰

2.4. Utjecaji na stereokemiju kompleksa

2.4.1. Utjecaj metalnog kationa

ML_2 kompleksi nađeni su s različitim metalnim kationima (**slika 18**), a najveći broj struktura imaju s metalima prve prijelazne serije. Prema Pearsonovoj teoriji tvrdih i mekih kiselina i baza (HSAB),⁷³ mali kationi s lokaliziranim nabojem, tvrde kiseline, ponajprije se vežu na tvrde baze, male donorske atome s lokaliziranim nabojem, tvoreći komplekse ionskog karaktera. Na isti način, meke kiseline i baze se vežu i tvore komplekse kovalentnog karaktera.

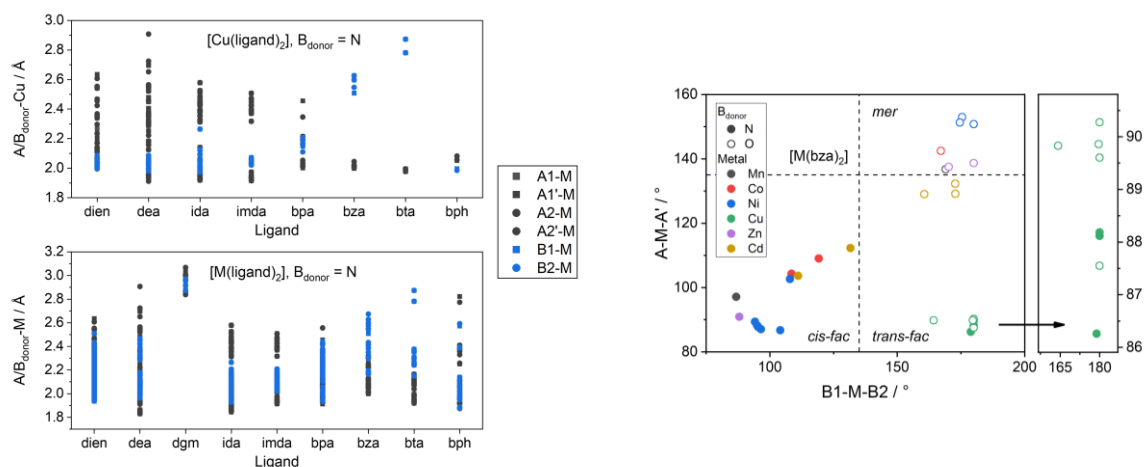


Slika 18. Broj struktura s različitim metalnim kationima za 844 analizirana kompleksa (lijevo). Ovisnost A-M-A' o B1-M-B2 kutovima za svih 844 $[M(\text{ligand})_2]$ kompleksa prema položaju metala u periodnom sustavu (desno).

Ionski kompleksi opisani ovdje su uglavnom kompleksi metala s-bloka s **dgm** ligandima. Takvi kompleksi su uglavnom *mer* ili granični *trans-fac* s deformiranom geometrijom. Iako bi za ionske komplekse bila očekivana oktaedarska geometrija s kutovima od 90° između susjednih donorskih atoma, zbog ograničenih zahvatnih kutova dolazi do deformacije ekvatorijalne ravnine s manjim A-M-A' kutovima. S druge strane, metali druge i treće prijelazne serije uglavnom se mogu klasificirati kao meke kiseline, često tvoreći komplekse trigonsko prizmatske geometrije. Iako su za njih nađena sva tri izomera, najveći broj su *cis-fac* (**slika 18**). Najveći broj struktura nađen je za metale prve prijelazne serije, a kompleksi Co i Ni daleko su najviše istraženi. Za kinetički inertne komplekse, kao što je $[\text{Co}(\text{dien})_2]^{3+}$, smjese sva tri izomera mogu se razdvojiti pomoću kromatografije, a za labilne komplekse Co(II) iona, obično se dobije samo termodinamički produkt zbog brze izomerizacije kompleksa.³⁵ Inertni kompleksi Co(III) često se pripremaju oksidacijom labilnog Co(II), dobivajući ravnotežnu smjesu izomera koja se može razdvojiti.^{23,74,75} Za metale prve prijelazne serije osim Co i Ni, općenito je češća oktaedarska geometrija, s izuzetkom kompleksa Mn(II) koji pokazuju širok raspon geometrijskih parametara. Za Zn(II) koji ima popunjene d-orbitale, koordinacija očekivano više ovisi o steričkim nego o elektronskim čimbenicima.

Specifični strukturni zahtjevi Jahn-Tellerove deformacije mogu utjecati na stereokemiju Cu(II) kompleksa.^{76,77} Većina $[\text{Cu}(\text{ligand})_2]$ kompleksa su *trans-fac* izomeri s oktaedarskom geometrijom. Usporedbom duljina veza oko metalnog centra u Cu(II) kompleksima (**slika 19**), čini se da **bta** i **bza** ligandi preferiraju izdužene $B_{\text{donor}}\text{-M}$ veze. Prikaz duljine veze u svim analiziranim kompleksima s $B_{\text{donor}} = \text{N}$ ligandima (**slika 19**), dodatno pokazuje da su duže $B_{\text{donor}}\text{-M}$ u odnosu na $A_{\text{donor}}\text{-M}$ veze karakteristično svojstvo **bta** i **bza** liganda. Te strukturne značajke mogu objasniti određene izomerne preferencije uočene za **bta** i **bza** ligande.

Konkretno, za **N-bza** i **O-bza** ligande uočeno je da Cu(II) kompleksi odstupaju od izomernih preferencija učenih za druge metale (**slika 19**). To se može racionalizirati činjenicom da kod Cu(II) kompleksa, njihova Jahn-Tellerova deformacija omogućuje izdužene B_{donor}-Cu veze kada se B_{donor} atomi nalaze u *trans* položaju, favorizirajući tako *trans-fac* izomer.^{77–79} Dvije veze u *cis* položaju također bi mogle biti izdužene u Jahn-Tellerovoj deformaciji; međutim, to se uočava u kompleksima gdje ligand uvjetuje trigonsko prizmatску geometriju, dok u oktaedarskim kompleksima Jahn-Tellerova deformacija utječe na *trans* veze.⁸⁰ **O-bza** ligandi tvorili su i *trans-fac* i *mer* izomere. Za Cu(II) je *trans-fac* možda preferiran u odnosu na *mer*, jer je prikladniji za oktaedarsku geometriju koja se očekuje za Cu(II) komplekse.



Slika 19. Duljine A/B_{donor}-M veza za ligande s B_{donor} = N, za Cu(II) komplekse i sve analizirane komplekse (lijevo). Ovisnost A-M-A' o B1-M-B2 kutovima za 16 **N-bza** i 15 **O-bza** liganda (desno).

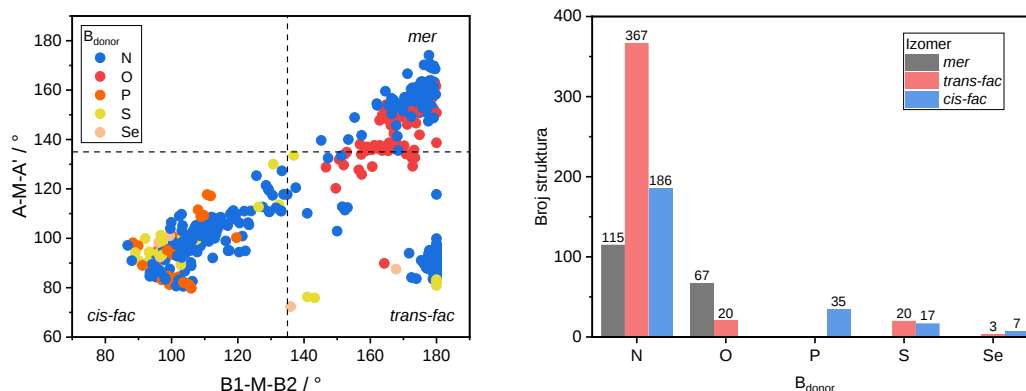
Iako su heterociklički ligandi **bpa** i **bza** pokazali standardnu (za B_{donor} = N i R ≠ H) preferenciju za *cis-fac* izomere, heterociklički **bta** kompleksi nađeni su isključivo kao *trans-fac* izomeri. Moguće je da izdužene B_{donor}-M veze uočene u **bta** kompleksima uzrokuju *trans-fac* preferencije.

2.4.2. Utjecaj liganda

U istraživanjima [Co(**dien**)₂]³⁺ kompleksnog kationa koja su provodili Searle i Keene, uvijek su dobivene smjese sva tri izomera.⁶ S druge strane, Searle i Larsen pokušali su odrediti omjer izomera za [Co(**S-dien**)₂]³⁺ i otkrili su da ako je središnji donorski atom N zamijenjen sa S,

unatoč njihovim pokušajima da dobiju *mer* i *trans-fac*, dobiven je samo *cis-fac* izomer, što ukazuje na utjecaj tipa donorskog atoma na izomerne preferencije.^{80,81}

Tridentatni ligandi koji odgovaraju općenitoj pretrazi prikazanoj na **slici 2** nađeni su s $B_{\text{donor}} = \text{N, P, O, S i Se}$ atomima (**slika 20**). Ako se sve analizirane strukture podijele prema vrsti B_{donor} atoma, vidljivo je da su za najčešće korišteni $B_{\text{donor}} = \text{N}$, sva tri izomera jednako zastupljena. Za nešto tvrđi $B_{\text{donor}} = \text{O}$, nađeni su *mer* i *trans-fac* izomeri, a za mekši $B_{\text{donor}} = \text{S}$, nađeni su *cis* - i *trans-fac*. Za još mekši $B_{\text{donor}} = \text{P}$, nađen je samo *cis-fac*, što ukazuje da općenito ligandi s tvrđim B_{donor} atomima preferiraju *mer*, dok ligandi s mekim B_{donor} preferiraju *cis-fac* izomere. Ligandima s B_{donor} atomima srednjih HSAB svojstava odgovaraju različite konfiguracije, s naglaskom na *trans-fac*. To nije začuđujuće jer kombinacije mekih kiselina i baza tvore kovalentne komplekse za koje je veća vjerojatnost trigonsko prizmatске geometrije, koja je prikladnija za *cis-fac* izomere. S druge strane, kombinacije tvrdih kiselina i baza tvore ionske komplekse^{73,82} koji bi u idealnom slučaju trebali imati oktaedarsku geometriju,²⁰ ali u slučaju *mer* izomera, to nije moguće zbog ograničenog zahvatnog kuta. Za oktaedarsku geometriju najprikladniji je *trans-fac* izomer.



Slika 20. Ovisnost A-M-A' o B1-M-B2 kutovima (lijevo) i raspodjela izomera (desno) za svih 844 $[\text{M}(\text{ligand})_2]$ kompleksa podijeljene prema vrsti B_{donor} atoma. Nekoliko primjera pronađeno je s B_{donor} atomima B (ROJMAH), C (FUHBIV) i Si (IRIFAS i ESELEU), ali nisu ovdje prikazani zbog malog broja primjera.

Dok N i O mogu biti samo σ -donori, P i S mogu biti i π -akceptori, što dodatno pridonosi kovalentnoj prirodi kompleksa. Hoffman je opisao da je oktaedarska geometrija često preferirana zbog međusobnog odbijanja među ligandima, a π -veze imaju značajnu ulogu u stabilizaciji trigonsko prizmatске geometrije.^{26,44,83}

Pandiyan i suradnici⁸⁴ proučavali su stereokemiju **dien** i **bza** kompleksa usporedbom $B_{\text{donor}} = \text{N}$ i S , kao i amino u odnosu na benzimidazolne terminalne donorske skupine. Primijetili su da je za komplekse kobalta s **dien** ligandima preferiran *mer* izomer, ali s benzimidazolom (**bza**) ili piridilom (**bpa**), općenito su preferirani *fac* izomeri. To je bilo u skladu sa zapažanjem da su *fac* izomeri preferirani kada su terminalne donorske skupine tridentatnih liganada djelomično rigidne i imaju smanjenu σ -donorsku i povećanu π -vezujuću sposobnost. Drugi razlog facijalne koordinacije bio je meki središnji donorski atom tioeterske skupine. Sumpor iz tioeterske skupine je ujedno i slabi σ -donor i slabi π -akceptor, a dušik iz amino skupine je samo σ -donor. Kojima, Matsuda,⁸⁵ i Wolny⁸⁶ proučavali su Ru(II) komplekse **bpa** liganda koji su tvorili *cis-fac* izomere. Autori su naveli da bi uzrok *cis-fac* koordinacije mogao biti *trans* efekt σ -donirajućeg sp^3 dušika, koji dovodi do međusobne *cis* koordinacije tercijarnih dušika. Različita elektronska priroda alifatskih i aromatskih donorskih atoma moguća je uzrok deformacije oktaedarske geometrije te posljedično jedan od razloga zašto heterociklički ligandi uglavnom preferiraju *cis-fac* koordinaciju.⁸⁷

Galindo i suradnici⁸⁸ istraživali su komplekse **ida** derivata, oksidiacetat i tiodiacetat te njihove sklonosti za *mer* ili *fac* koordinaciju u kompleksima kobalta ML stehiometrije. Te preferencije ovisile su o središnjem B_{donor} atomu, O ili S , pri čemu se oba načina koordinacije mogu postići s oksidiacetatom, dok je tiodiacetat dao isključivo *fac* izomer. Autori su analizirali razne geometrijske parametre, navodeći da facijalna koordinacija može biti povezana s duljim $B_{\text{donor}}\text{-M}$ vezama²⁷ i fleksibilnošću $\text{C-B}_{\text{donor}}\text{-C}$ kuta, pri čemu je C ugljik koji je susjedni B_{donor} atomu. Te vrijednosti pak ovise o parametrima kao što je tvrdi/meki karakter, elektronegativnost i veličina B_{donor} atoma, radijus iona, oksidacijsko i spinsko stanje metala. Njihova analiza pokazala je da izrada modela s razumnim udaljenostima i kutovima veze za *mer* koordinirani tiodiacetat nije moguća.

Slična analiza napravljena na našem skupu podataka za 844 strukture pokazala je da $\text{C-B}_{\text{donor}}\text{-C}$ kutovi liganada s različitim B_{donor} atomima imaju sljedeće srednje vrijednosti: C-N-C ($114,0^\circ$), C-O-C ($116,0^\circ$), C-P-C ($105,1^\circ$), C-S-C ($104,0^\circ$), i C-Se-C ($102,3^\circ$). Razlike između kutova $\text{C-B}_{\text{donor}}\text{-C}$ za tri izomera nisu velike; međutim, vrijednosti za *mer* ($115,9^\circ$) veće su nego za *trans*- ($113,0^\circ$) i *cis-fac* ($111,69^\circ$). S obzirom na te vrijednosti, mala je vjerojatnost meridijanske koordinacije liganda s $B_{\text{donor}} = \text{S}$, P , ili Se .⁸⁹

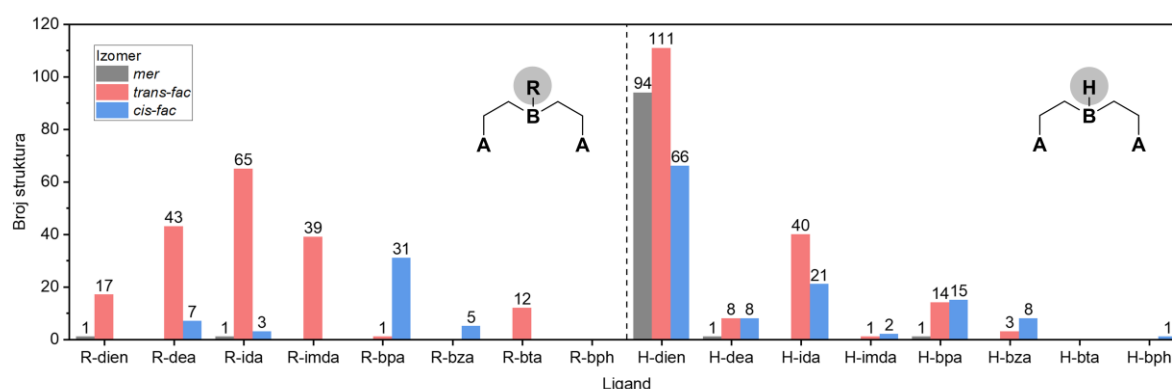
Povećavanje veličine B_{donor} atoma dovodi do većih $B_{\text{donor}}\text{-M}$ udaljenosti. Uzimajući u obzir zahvatni kut liganda, velike udaljenosti $B_{\text{donor}}\text{-M}$ u *mer* izomeru dovele bi do značajno

deformirane koordinacijske geometrije. Takve nepravilne geometrije uočene su kod K^+ kompleksa, gdje su sve koordinacijske veze produžene u odnosu na druge analizirane komplekse zbog veličine K^+ iona. Stoga bi se očekivalo da je za veće B_{donor} atome teško postići *mer* koordinaciju liganda, te takva koordinacija nije uočena u ML_2 kompleksima liganada s $B_{\text{donor}} = P, S$, ili Se .

Supstituent R na središnjem $B_{\text{donor}} = N$ ili P atomima omogućuje daljnje modifikacije sustava, poput uvođenja dodatnih donorskih atoma ili kiralnih elemenata. Ovdje smo se usredotočili na $B_{\text{donor}} = N$ ligande, jer su za $B_{\text{donor}} = P$ opcije nađene u literaturi donekle ograničene na $R = \text{fenil}$ ili treći supstituent ekvivalentan terminalnoj donorskoj skupini. Za $B_{\text{donor}} = N$ dostupan je veliki skup podataka za razne R skupine. Za $R = H$, također postoji mogućnost deprotonacije, kao što je uočeno kod nekih kompleksa **bpa** i **bph** liganada. U ovom slučaju, središnji N atom ima dodatni slobodan elektronski par i može se usporediti s preferencijom $B_{\text{donor}} = O$ liganda da poprime meridijansku koordinaciju. U nekim od deprotoniranih liganada, došlo je do delokalizacije elektrona uz središnji N atom, što dodatno doprinosi rigidnoj *mer* konformaciji liganda. Za $R \neq H$, R može biti jednostavna alkilna ili arilna skupina, ili skupina koja sadrži dodatan donorski atom; često je to treća ekvivalentna terminalna donorska skupina kao u tripodalnim ligandima. N -metiliranje B_{donor} dušika pogoduje trigonskoj koordinaciji tercijarnog dušika zbog povećanog naprezanja kuta veze u odnosu na H -ligand, što čini facijalnu koordinaciju povoljnijom za N -metilirane ligande.⁹⁰

Kod svih liganada, uočen je trend da kompleksi s R -ligandom imaju izrazitu sklonost za određeni tip izomera, dok su kompleksi H -liganada stereokemijski raznoliki i ne pokazuju očitu preferenciju prema nekom izomeru (**slika 21**). Postoji nekoliko mogućih razloga za to: manja veličina i različita elektronska svojstva H u odnosu na R skupine, mogućnost stvaranja vodikove veze, lakša izomerizacija, i utjecaj pH . S obzirom na specifična svojstva $R = H$, stereokemijska raznolikost kompleksa H -liganada nije iznenađujuća. Stoga se preferencija uočena za R -ligande može smatrati standardnom preferencijom za određenu vrstu liganda s $B_{\text{donor}} = N$. Ako se uzimaju u obzir samo R -ligandi, može se uočiti da ligandi s funkcijskim skupinama kao terminalnim donorskim grupama (**dien**, **dea**, **ida**, **imda**) preferiraju *trans-fac*, a heterociklički ligandi (**bpa**, **bza**) preferiraju *cis-fac*, s izuzetkom **bta** liganada. Mogući razlog ovih preferencija je taj što su općenito funkcijske skupine tvrđi donori i tvore više ionske komplekse, dok su heterociklički donori mekše baze i tvore više kovalentne komplekse.

Ako se uzme u obzir veći dipolni moment *cis-fac* u odnosu na centrosimetrični *trans-fac* izomer, očekuje se da će *trans-fac* kompleksi biti manje topljivi u vodi i stoga lakše izolirani iz vodenog medija.⁴⁹ Nadalje, kompleksi liganada s funkcijskim skupinama kao terminalnim donorskim grupama često se proučavaju u vodenom mediju, dok se heterociklički ligandi proučavaju u organskim otapalima, što ukazuje da bi vrsta otapala koja se koristi mogla biti dodatan razlog za češću izolaciju *trans-fac* izomera za ligande s funkcijskim skupinama i *cis-fac* izomera za heterocikličke ligande.

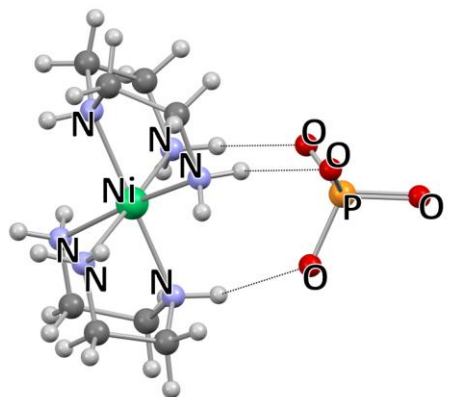


Slika 21. Raspodjela izomera koja pokazuje jednolike izomerne preferencije R-liganada i nejednolike preferencije H-liganada za ligande s $B_{\text{donor}} = N$.

2.4.3. Utjecaj protuiona

Keene i Searle proučavali su utjecaj različitih faktora, kao što su vrsta protuiona, otapalo, temperatura i nekovalentne interakcije na izomerne preferencije kompleksnog kationa $[\text{Co}(\text{dien})_2]^{3+}$.⁵ Promjene različitih čimbenika dovele su do promjena u raspodjeli izomera, koja je izmjerena kromatografskim razdvajanjem izomera. Prilikom sinteze pod standardnim uvjetima, u vodenim otopinama i koristeći anione jakih koordinacijskih svojstava (Cl^- , Br^-), pri 18°C, dobiveni su izomeri $[\text{Co}(\text{dien})_2]^{3+}$ u omjeru *trans-fac* : *cis-fac* : *mer* = 7 : 28 : 65. Veći omjer *cis-fac* odnosu na *trans-fac* je posljedica statističkih razloga: dva moguća načina koordinacije drugog liganda u *cis-fac*, u usporedbi sa samo jednim mogućim načinom koordinacije u *trans-fac*. U usporedbi s anionima s jednim negativnim nabojem, očekivano je jače povezivanje s visoko nabijenim oksoanionima. Dodatak oksoaniona SO_4^{2-} , SeO_3^{2-} , PO_4^{3-} i HPO_4^{2-} imao je značajan utjecaj na raspodjelu izomera, čineći *trans-fac* stabilnijim na račun *mer*, dok je udio *cis-fac* izomera ostao gotovo nepromijenjen. To sugerira specifične interakcije

između PO_4^{3-} aniona (**slika 22**) i tri izomera, slijedeći trend *trans-fac* > *cis-fac* > *mer*. NH skupine *cis-fac* i *mer* izomera su u manje povoljnom položaju za takve vodikove veze.



Slika 22. Predložene nekovalentne interakcije *trans-fac* izomera s PO_4^{3-} anionom, modificirane iz ref.⁵ korištenjem kristalografskih podataka iz strukture XENDAV.³¹

Yoshikawa i suradnici opisali su kromatografsko razdvajanje tri izomera $[\text{Co}(\text{dien})_2]^{3+}$ kompleksnih kationa.⁹¹ Interakcije kompleksnog kationa s anionom iz eluensa imale su značajan utjecaj na razdvajanje izomera. Taj utjecaj se može dovesti u vezu s brojem i vrstom oktaedarskih ploha $[\text{Co}(\text{dien})_2]^{3+}$ kationa dostupnih za vezanje s oksoanionima poput fosfata. Opisana preferencija nastajanja ionskih parova s fosfatnim anionom slijedi trend: *trans-fac* > *cis-fac* > *mer*, koji je u skladu s eksperimentalno uočenim preferencijama asocijacije koje su opisali Keene i Searle.⁵

2.4.4. Skupni pregled utjecaja na stereokemiju

U analizi preferencija nastajanja *mer*, *trans-fac*, i *cis-fac* izomera opisanoj u prethodnim poglavljima navedeni su razni utjecaji kao što su: vrsta metalnog kationa, svojstva donorskih atoma u ligandu i mogućnosti nekovalentnih interakcija, te su ti utjecaji sistematizirani u **tablici 2**. Iako su opisani utjecaji samo kvalitativni, na temelju uočenih trendova mogu se predložiti smjernice za pripravu željenog izomera.

Tablica 2. Pojednostavljeni prikaz utjecaja na stereokemiju $[M(A-B-A)_2]$ kompleksa.

Izomer	HSAB karakter metalnog iona	HSAB karakter B_{donor} atoma	Karakter veze	Terminalna donorska skupina (A_{donor})	Supstituent (R)	Geometrija
<i>mer</i>	tvrdi	tvrdi	ionski	-	deprotonirani R = H	deformacija A-M-A' kuta
<i>trans-fac</i>	srednji	srednji	ionski/kovalentan	funkcijska skupina	jednolika preferencija za $R \neq H$; varijabilna preferencija za $R = H$	oktaedarska
<i>cis-fac</i>	meki	meki	kovalentan	heterocikl	jednolika preferencija za $R \neq H$; varijabilna preferencija za $R = H$	deformacija B1-M-B2 kuta

Mer izomer najčešće je dobiven kombinacijama liganda s tvrdim B_{donor} atomom npr. kisikom i tvrdih metalnih kationa, kao što su metali s-bloka. Oktaedarska geometrija koja se očekuje za ionske komplekse u *mer* izomeru je deformirana ograničenim zahvatnim kutom liganda. *Cis-fac* konfiguracija, često s deformacijom B1-M-B2 kuta, najprikladniji je izomer za trigonsko prizmatSKU geometriju, koja se često javlja kod kovalentnih kompleksa, koji nastaju kombinacijom mekih B_{donor} atoma, kao što su P, S, i Se, te metala druge i treće prijelazne serije. *Trans-fac* izomer najbolje je prilagođen oktaedarskoj geometriji. Uzimajući u obzir vrstu liganda, za najčešći slučaj $B_{\text{donor}} = N$, ligandi koji imaju funkcijske skupine kao terminalne donorske grupe (**dien**, **dea**, **ida**, **imda**), uglavnom preferiraju *trans-fac* koordinaciju. S druge strane, ligandi čiji su A_{donor} atomi dio heterocikličkog prstena (**bpa**, **bza**) uglavnom tvore *cis-fac* izomere. Supstituent (R) na središnjem N atomu, ima značajan utjecaj na razliku u energiji između triju izomera. Ligandi s R = alkil ili aril imaju predvidljive izomerne preferencije, dok ligandi s R = H često imaju male energetske razlike između izomera na koje može utjecati pH, π - π interakcije u ligandima s aromatskim prstenovima te nekovalentne interakcije s protuionom. Deprotoniranje središnjeg $B_{\text{donor}} = N$ atoma često dovodi do nastajanja konjugiranog sustava i meridijanske koordinacije liganda.

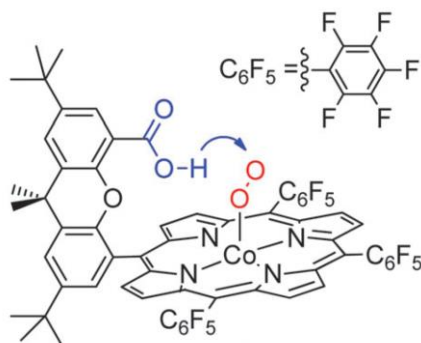
2.5. Primjena metalnih kompleksa kao modela metaloenzima

Enzimi kataliziraju reakcije u biološkim sustavima uz vrlo visoku aktivnost i selektivnost. Kada enzimi sadrže metalni ion kao kofaktor, nazivaju se metaloenzimi. Iako su enzimi vrlo učinkoviti katalizatori, njihova aktivnost ograničena je na relativno mali broj supstrata, a nedostaci enzima također su i njihova visoka cijena te osjetljivost na reakcijske uvjete. Stoga se radi na razvoju malih metalnih kompleksa, katalizatora koji oponašaju funkciju metaloenzima, a istovremeno su manje osjetljivi na reakcijske uvjete te primjenjivi na širi raspon supstrata.

Metalni kofaktor u metaloenzimima vezan je na aminokiselinske ostatke proteina. Nađeno je da čak i modifikacije aminokiselina koje nisu direktno vezane na metal mogu dovesti do značajnog smanjenja aktivnosti metaloenzima. Takve aminokiseline, koje su bitne za aktivnost enzima, a ne sudjeluju direktno u vezanju metala, spadaju u sekundarnu koordinacijsku sferu enzima. Sekundarna koordinacijska sfera utječe na aktivnost enzima putem nekovalentnih interakcija, kao što su vodikove veze, van der Waalsove interakcije, hidrofobni efekti, te elektrostatske interakcije. Putem nekovalentnih interakcija, na aktivno mjesto vežu se samo supstrati odgovarajućeg oblika, kiralnosti i naboja, a reverzibilnost nekovalentnih interakcija omogućava povratak sekundarne koordinacijske sfere u početni oblik nakon završetka katalitičkog ciklusa.⁹² Razumijevanje i oponašanje sekundarne koordinacijske sfere bitno je u dizajnu modela metaloenzima, no taj zadatak zbog nepredvidivosti nekovalentnih interakcija nije nimalo trivijalan.

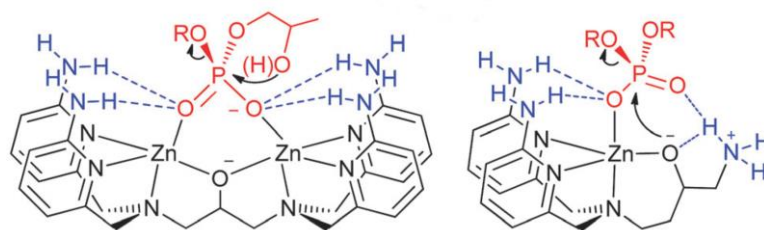
Neki od pristupa imitacije sekundarne koordinacijske sfere su modifikacija katalizatora dodatkom funkcijskih skupina, uvođenje molekula koje mogu imati supramolekulske domaćin-gost interakcije, te korištenje polimera. Vrste polimera koje se koriste u modelima metaloenzima su dendrimeri, hidrogelovi i pozitivno nabijeni polietilen imini. Modeli metaloenzima koji sadrže polimere imaju veliki potencijal, no kod takvih materijala teško je karakterizirati sustav na molekularnoj razini i dobiti informacije o katalitičkim mehanizmima.⁹² Iako su njihove aktivnosti nešto niže, kod katalizatora gdje su u male molekule dodane funkcijske skupine lakše je okarakterizirati njihovu strukturu i postići razumijevanje uloge funkcijske skupine. Kao funkcijske skupine često se dodaju amini, gvanidini ili karboksilne skupine. Alifatski amini se mogu nalaziti u protoniranom obliku kao kvaterne amonijeve soli, te tako pridonose elektrostatskim interakcijama, dok amidi i aromatski amini često sudjeluju u vodikovim vezama. Gvanidini, koji se često nalaze u obliku gvanidinijevih kationa vodikovim

vezama i elektrostatskim interakcijama mogu stabilizirati ili vezati anionske vrste u otopini. Karboksilne skupine prikladne su za reakcije u kojima dolazi do transfera protona, kao što je prikazano na **slici 23**, gdje su karboksilni proton donor i elektron odvlačeći $-C_6F_5$ supstituenti omogućili redukciju kisika u vodu, za što su inače potrebni bimetalni sustavi.⁹³



Slika 23. Primjer metaloporfirina koji sadrži karboksilnu funkcijsku skupinu.⁹³

Amini imaju važnu ulogu u vezanju molekula koje sadrže fosfate. Kompleks prikazan na **slici 24** (lijevo) pokazuje vrlo visoku katalitičku aktivnost zahvaljujući kombinaciji dva cinkova iona i amino skupina. U kristalnoj strukturi kompleksa vidljivo je stvaranje vodikovih veza između amina i fosfatne skupine.⁹⁴ Izračunata struktura prikazana na **slici 24** (desno) prikazuje interakciju fosfata s neutralnim i s pozitivno nabijenim amino skupinama. Pozitivno nabijena amino skupina ima bitnu ulogu u stabilizaciji prijelaznog stanja.⁹⁵



Slika 24. Mimici fosfodiesteraze koji u strukturi sadrže amino funkcijske skupine.⁹²

Da bi se postigle bolje aktivnosti potrebno je modelirati nekovalentne interakcije sekundarne koordinacijske sfere, kao npr. kod molekula s domaćin-gost interakcijama. Takve molekule, kao što su ciklodekstrini, kaliksareni i kukurbiturili, imaju hidrofobne šupljine, koje imitiraju ulogu aktivnog mjesta enzima, te se u njih može vezati molekula gost.⁹²

2.5.1. Modeli DNA nukleaza

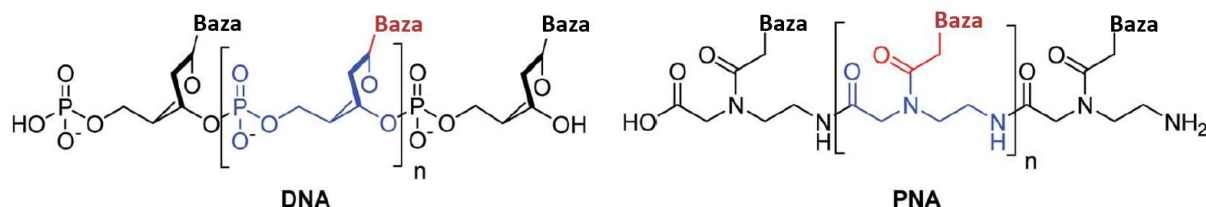
Interakcija s DNA bitno je svojstvo modernih antitumorskih lijekova.⁹⁶ Fosfodieterske P-O veze u DNA su izuzetno stabilne te je vrijeme poluraspada $t_{1/2}$ hidrolize DNA u fiziološkim uvjetima procijenjeno na oko 140 000 godina.⁹⁷ U prirodi razni metaloenzimi efikasno kataliziraju hidrolizu P-O veza, te je razvoj umjetnih nukleaza kao modela metaloenzima bitan korak u bioanorganskoj kemiji. Kao metal u umjetnim nukleazama često se istražuje Cu(II) zbog svog biološki dostupnog redoks potencijala i velikog afiniteta za nukleobaze.⁹⁸

Dok je za redoks aktivne metalne ione kao što su Cu(II) i Fe(III) očekivano da se cijepanje odvija uglavnom oksidativnim mehanizmom, za metale poput Zn(II) moguć je i hidrolitički mehanizam, gdje se metali sudjeluju kao Lewisove kiseline. Iako se aktivnost mnogih istraživanih kompleksa temelji upravo na oksidativnom mehanizmu, nedostatak tog mehanizma je što često dolazi do neselektivnog utjecaja na biomolekule, što je nepoželjno za primjenu u farmaceutske svrhe. Još jedan nedostatak je što oksidativnim cijepanjem nastaju lanci s neprirodnim završetcima koji se ne mogu kasnije modificirati enzimima, dok prilikom cijepanja hidrolitičkim mehanizmom nastaju lanci s 3'-OH i 5'-PO₄ završetcima koji se mogu naknadno ponovno povezati pomoću enzima T4 DNA ligaze.⁹⁹

Ioni prijelaznih metala sami po sebi ne kataliziraju cijepanje DNA, dok lantanidni ioni, koji su jake Lewisove kiseline slabe redoks aktivnosti, pokazuju značajnu aktivnost u hidrolitičkom DNA cijepanju. Aktivnosti trovalentnih lantanidnih iona rastu povećanjem atomskog broja i značajne aktivnosti su uočene za Tm(III), Yb(III) i Lu(III) zbog njihovog velikog afiniteta za DNA, a kao najaktivniji lantanidni ion se zbog svog visokog naboja ističe Ce(IV).¹⁰⁰ S obzirom da su slobodni hidratizirani lantanidni ioni toksični, potrebno je osmisлити odgovarajući ligand za lantanidni kompleks. U koordinaciji lantanidnih iona se zbog njihove labilne prirode često koriste negativno nabijeni ligandi kako bi se pripravili stabilni kompleksi, no takva neutralizacija naboja dovodi do slabije aktivnosti kompleksa. Osim toga, upotreba lantanidnih iona ograničena je zbog njihove slabe topljivosti te stvaranja hidroksidnih gelova pri fiziološkom pH.⁹⁹

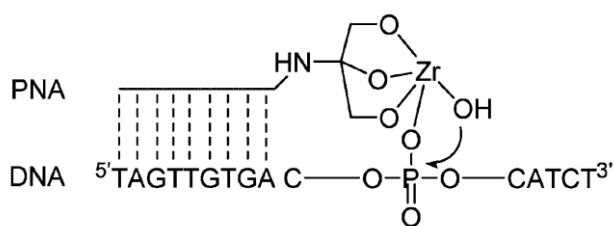
S obzirom da većina dosada istraženih kompleksa cijepaju DNA na nasumičnim mjestima, bilo bi od iznimne važnosti dobiti umjetne restriksijske enzime koji mogu selektivno cijepati DNA. Da bi se to postiglo, potrebno je uvesti prepoznavanje DNA sekvence, na primjer konjugacijom metalnih kompleksa s DNA oligonukleotidima ili fragmentima PNA.¹⁰⁰ Peptidne nukleinske kiseline (PNA) su analozi nukleinskih kiselina čija je neutralna pseudopeptidna

okosnica izgrađena od *N*-(2-aminoetil)glicinskih jedinica na koje su preko karbonila vezane četiri nukleobaze (**slika 25**). Takve jednolančane PNA se poštujući Watson-Crickova pravila o uparivanju baza mogu vezati na komplementarne sekvence jednolančane DNA, RNA ili PNA.



Slika 25. Usporedba strukture DNA i PNA.¹⁰¹

Jedan primjer ciljanog cijepanja DNA opisali su Krämer i suradnici,¹⁰² koji su ispitali niz konjugata PNA i metalnih kompleksa Zr(IV) (**slika 26**). Koristeći MALDI-TOF masenu spektrometriju i HPLC pokazali su da korištenjem samog Zr(IV) dolazi do cijepanja, ali nisu bili prisutni karakteristični fragmenti DNA, što ukazuje da Zr(IV) nasumično hidrolizira DNA. Za konjugate s PNA pokazano je selektivno cijepanje, te aktivnost ovisi o ligandu koji je vezan na Zr(IV), a kao najaktivniji se pokazao kompleks koji kao ligand sadrži tris(hidroksimetil)-aminometan. Istovremeno sa selektivnim cijepanjem, došlo je i do neselektivnog cijepanja zbog prisutnosti suviška slobodnog Zr(IV), što ukazuje da je potrebna optimizacija takvih kompleksa odabirom liganada koji tvore stabilnije komplekse sa Zr(IV) koji neće istovremeno uzrokovati gubitak aktivnosti.



Slika 26. Predloženi model hidrolitičkog cijepanja DNA pomoću konjugata Zr(IV) kompleksa i PNA.¹⁰²

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali i metode

Sve reakcije provedene su u standardnom kemijskom posuđu. Komercijalne kemikalije korištene su bez daljnjeg pročišćavanja. Upotrijebljena otapala bila su *p.a.* čistoće osim ako nije drugačije navedeno. Reakcije su praćene tankoslojnom kromatografijom na silika gelu ili neutralnom aluminijevom oksidu 60 F₂₅₄. Kromatografsko pročišćavanje spojeva obavljeno je na automatiziranom uređaju za *flash* kromatografiju uz predpakirane kolone (silika gel ili neutralni aluminijev oksid) *ISCO CombiFlash 75*, ili po potrebi korištenjem staklene kolone, uz silika gel ili neutralni aluminijev oksid kao stacionarne faze.

NMR spektri snimljeni su na *Bruker Avance 300* ili *Bruker Avance 600* spektrometru na 300,13 odnosno 600,13 MHz za ¹H, 75,47 odnosno 150,92 MHz za ¹³C jezgru. Kemijski pomak, δ /ppm, kalibriran je u odnosu na unutarnji standard TMS ili signal otapala. Paramagnetski ¹H NMR spektri Co(II) kompleksa snimljeni su sa spektralnim prozorom od 51020 Hz, širinom pulsa 30° i vremenom prikupljanja spektra 0,16 s.^{103,104}

Spektri elektronske spinske rezonancije (ESR) snimljeni su na *Bruker Elexsys 580 FT/CW X-band* spektrometru (frekvencija 9,7 GHz). Spektri su snimljeni u rasponu od sobne temperature do temperature tekućeg helija. Magnetska amplituda modulacije polja bila je 0,5 mT, a frekvencija modulacije bila je 100 kHz. Mjerenja su provedena na polikristalnim uzorcima. Magnetska susceptibilnost izmjerena je na *Quantum Design MPMS* magnetometru XL-5 u konstantnom magnetskom polju 1 kOe između 2 i 300 K. ESR spektri snimljeni su u suradnji sa Senadom Muratović i Dijanom Žilić (IRB), a magnetsku susceptibilnost izmjerio je Zvonko Jagličić sa Sveučilišta u Ljubljani.

ESI-MS spektri snimljeni su na HPLC-MS sustavu (*Agilent Technologies 1200*) s 6410 *Triple-Quadrupole* masenim spektrometrom. Maseni spektri visoke razlučivosti (HRMS) snimljeni su na MALDI TOF-TOF instrumentu (*Applied Biosystems 4800 plus*).

UV-Vis spektri snimljeni su na *Cary 100* spektrometru, a CD spektri na *Jasco J-815* spektrometru u kvarcnoj kiveti (*Suprasil*) debljine 1 cm.

Infracrveni spektri (IR) snimljeni su na KBr pastilama na *Bruker Alpha FT-IR* spektrometru, u području od 4000 do 350 cm⁻¹.

Za termogravimetrijska mjerenja, uzorak je stavljen u standardni platinski lončić, zagrijan brzinom od 10°C/min, pri protoku zraka od 50 mL/min, u rasponu temperatura 25-1000°C na Shimadzu DTG-60H instrumentu. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) izvedena je na uređaju PerkinElmer Diamond pri brzini grijanja ili hlađenja od 10 °C min⁻¹. DSC mjerenja provedena su u suradnji s Natašom Šijaković Vujičić (IRB).

Kristalne strukture spojeva snimljene su na *Oxford Diffraction Xcalibur Nova R* uređaju, korištenjem Cu *Kα* zračenja ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$) uz grafitni monokromator, pri sobnoj ili pri sniženoj temperaturi. Program *CrysAlis PRO*, Oxford Diffraction Ltd. (verzija 1.171.33.32), korišten je za prikupljanje, utočnjavanje jedinične ćelije i redukciju podataka. Za rješavanje kristalne strukture korišten je program *SIR2011*,¹⁰⁵ a za utočnjavanje *SHELXL97*.¹⁰⁶ Za crtanje slika korišten je program *CCDC-Mercury*. Kristalne strukture određene su u suradnji s Berislavom Perićem (IRB).

Difrakcija na praškastom uzorku snimljena je na *PANalytical Aeris* instrumentu, a uvjeti snimanja su: Bragg-Brentano geometrija (θ - 2θ), izvor Cu *Kα* zračenje ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$), mjerenje od 5° do 70° s 5.2 ° min⁻¹.

DFT računi odrađeni su pomoću programskog paketa *Gaussian 16*.¹⁰⁷ Geometrije su optimizirane korištenjem DFT M05-2X/6-31+G(d)/LanL2DZ + ECP modela.^{108,109} Utjecaj otapala opisan je implicitnim SMD modelom solvatacije ($\epsilon = 35,688$). DFT računi provedeni su u suradnji s Tanom Tandarić, Robertom Vianellom i Goranom Miletićem (IRB).

3.1.1. Spektroskopska mjerenja

Za *in situ* NMR mjerenja, kompleksi su pripremljeni otapanjem liganda i metalne soli u otprilike 0,5 mL deuteriranog otapala u NMR cjevčici.

NMR titracije provedene su dodavanjem otopine Zn(II) u otopini liganda u otopinu liganda iste koncentracije u deuteriranom otapalu kako bi se izbjeglo razrjeđenje.

UV-Vis titracije provedene su dodavanjem otopine liganda u otopini Cu(II) u otopinu Cu(II) iste koncentracije kako bi se izbjeglo razrjeđenje. Cu(CF₃SO₃)₂ je odabran umjesto Cu(BF₄)₂ zbog higroskopske prirode Cu(BF₄)₂.

3.1.2. Kataliza

Katalitičke reakcije provedene su u suradnji s Dórom Lakk-Bogáth, Bashdarom I. Meenom i Józsefom Kaizerom s Panonskog Sveučilišta u Veszprému. Katalitička oksidacija etilbenzena: Reakcija je provedena u termostatiranim (273 K) uvjetima. U tipičnoj reakciji, 500 μL otopine 70% TBHP (*tert*-butil-hidroperoksid) u CH_3CN dokapano je u miješanu otopinu (1 mL) katalizatora i etilbenzena. Konačne koncentracije bile su 2 mmol dm^{-3} katalizatora, 50 mmol dm^{-3} (100, 200 mmol dm^{-3}) oksidansa i 500 mmol dm^{-3} supstrata. Smjesa je miješana 15 minuta. Produkti su identificirani GC analizom, a njihovi prinosi su određeni usporedbom s autentičnim spojevima koristeći bromobenzen ($25,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) kao interni standard u reakcijama.

Enantioselektivna oksidacija etilbenzena: Katalizator ($2,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) je otopljen u acetonitrilu (2 mL), zatim su jodozilbenzen ($\text{C}_6\text{H}_5\text{IO}$, Ph-I=O) ($16,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) i etilbenzen ($1500 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) u acetonitrilu dodani u otopinu pri 273 K. Smjesa je miješana 3 sata i produkti su identificirani GC analizom, a njihovi prinosi određeni su usporedbom s autentičnim spojevima koristeći bromobenzen ($4,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) kao interni standard u reakcijama. Enantiomerni višak određen je GC analizom na kiralnoj koloni: $ee = ([R] - [S]) / ([R] + [S])$.

Katalitička oksidacija flavanona: Reakcija je provedena u termostatiranim (298 K) uvjetima. U tipičnoj reakciji, 5,8 mg katalizatora (5 mmol dm^{-3}) i 33,6 mg flavanona (100 mmol dm^{-3}) otopljeno je u 1,5 mL CH_3CN , a 169 mg mCPBA (*m*-kloroperoksibenzojeva kiselina) (500 mmol dm^{-3}) u 500 μL CH_3CN dokapano je u miješanu reakcijsku otopinu. Smjesa je miješana 30 minuta, a produkti su identificirani pomoću GC-MS.

Stehiometrijska oksidacija flavanona: Reakcije su provedene u termostatiranim uvjetima na 10°C u kvarcnim kivetama od 1 cm. U tipičnom eksperimentu, katalizator ($2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) je otopljen u $\text{CH}_3\text{CN-TFE}$ (2,0 cm^3), a zatim je dodan jodozilbenzen ($4 \times 10^{-3} \text{ mmol dm}^{-3}$). Smjesa je miješana 50 minuta, a zatim je višak jodozilbenzena uklonjen filtracijom. Otopini je dodan flavanon (50 mmol dm^{-3}) i reakcija je praćena UV-Vis spektrofotometrom (Agilent 8453) na 739 nm ($\epsilon = 450 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$).

3.1.3. Analiza DNA cijepanja

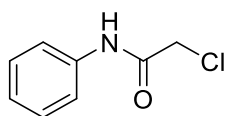
Analiza DNA cijepanja provedena je u suradnji s Vanjom Tadić i Anamariom Brozović (IRB). Analiza DNA cijepanja izvedena je inkubacijom 200 ng plazmida pUC19 (2686 bp) s različitim koncentracijama metalnih kompleksa (1,25, 2,5 i 5 mmol dm^{-3}). Sve reakcije su provedene u

25 mmol dm⁻³ Tris puferu (pH 7,4) koji je sadržavao 50 mmol dm⁻³ NaCl u ukupnom reakcijskom volumenu od 20 µL pri 37 °C tijekom 1 sata. Elektroforeze u agaroznom gelu (0,5%) provedene su s Orange G bojom u Tris-acetat-EDTA (TAE) puferu, tijekom 1,5 h na 80 V i obojene Midori Green Advanced DNA Stain bojom. Slike su dobivene pomoću UV trans-osvjetljenja i Image Lab softvera za prikupljanje i analizu slika. Učinkovitost cijepanja DNA, definirana kao sposobnost metalnog kompleksa da uzrokuje opuštanje kružne (*engl. supercoiled*) plazmidne DNA u otvorene kružne (*engl. open circular*) ili linearne oblike, određena je vizualizacijom različitih linija na gelu elektroforeze.

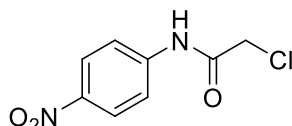
3.2. Sinteza

3.2.1. Sinteza kloroacetamida

Otopina anilina (1 ekv.) u octenoj kiselini (konc., 14,8 ekv.) ohlađena je na 10 °C te je odjednom dodan kloroacetil klorid (1,1 ekv.). Uz snažno miješanje, brzo je dodana vodena otopina CH₃COONa·3 H₂O (2,4 ekv.). Nakon 30 minuta, istaloženi produkt je filtriran pod vakuumom kroz Büchnerov lijevak, ispran vodom i osušen. Daljnje pročišćavanje dobivenih kloroacetamida nije bilo potrebno.

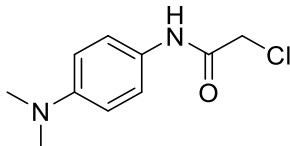


AP1. Anilin (9,13 mL, 0,10 mol), octena kiselina (konc., 85 mL), kloroacetil klorid (8,75 mL, 0,11 mol), CH₃COONa·3H₂O (33 g, 0,24 mol), voda (140 mL). Prinos: 13,9 g (0,08 mol, 82%), bijeli prah. $R_f = 0,35$, EtOAc: heksan = 3: 7. ¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ / ppm: 8,57 (s, 1H, HN), 7,56 (d, 2H, Ho, $J = 8,0$ Hz), 7,35 (t, 2H, Hm, $J = 7,9$ Hz), 7,14 (t, 1H, Hp, $J = 7,4$ Hz), 4,15 (s, 2H, Ha).



AP2. 4-nitroanilin (13,81 g, 0,10 mol), octena kiselina (konc., 85 mL), kloroacetil klorid (8,75 mL, 0,11 mol), CH₃COONa·3H₂O (33 g, 0,24 mol), voda (140 mL). Prije dodavanja kloroacetil klorida, reakcijska smjesa je zagrijana na 80 °C i ostavljena da se ohladi. Nakon 24 sata istaloženi produkt je filtriran, ispran vodom i osušen. Prinos: 18,1 g (0,08 mol, 84%), žuti prah.

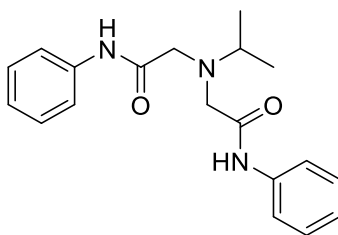
$R_f = 0,15$, EtOAc : heksan = 3 : 7. ^1H NMR (300 MHz, CD_3CN) δ / ppm: 8,99 (s, 1H, HN), 8,25-8,16 (m, 2H, Hm), 7,85-7,75 (m, 2H, Ho), 4,21 (s, 2H, Ha).



AP3. *N,N*-dimetil-*p*-fenilendiamin (2,72 g, 0,02 mol), octena kiselina (konc., 17,0 mL), kloroacetil klorid (1,75 mL, 0,022 mol), $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (6,6 g, 0,048 mol), voda (28,0 mL). **AP3** je neutraliziran sa zasićenom vodenom otopinom NaHCO_3 te je istaloženi produkt filtriran pod vakuumom kroz Büchnerov lijevak, ispran vodom i osušen. Prinos: 3,79 g (0,018 mol, 89%), svijetlo zeleni prah. $R_f = 0,11$, EtOAc : heksan = 3 : 7. ^1H NMR (300 MHz, CD_3CN) δ / ppm: 8,35 (s, 1H, HN), 7,41-7,29 (m, 2H, Ho), 6,77-6,67 (m, 2H, Hm), 4,11 (s, 2H, Ha), 2,89 (s, 6H, $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$).

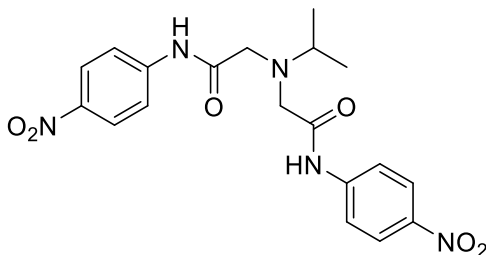
3.2.2. Sinteza 2,2'-iminodiacetamida

Smjesa amina (1 ekv.), kloroacetamida (2,5 ekv.), DIPEA-e (4 ekv.) i KI (1 ekviv.) u DMF-u (4 mL) zagrijavana je u mikrovalnom reaktoru tokom 1 h (50 W, 100 °C). Produkt je ekstrahiran u etil-acetat i ispran tri puta sa zasićenom otopinom NaHCO_3 i zasićenom otopinom NaCl te je organski sloj sušen iznad bezvodnog natrijevog sulfata, filtriran i uparen. Dobiveni ligand pročišćen je automatiziranom *flash* kromatografijom na prethodno pakiranoj koloni od silikagela (12 g).

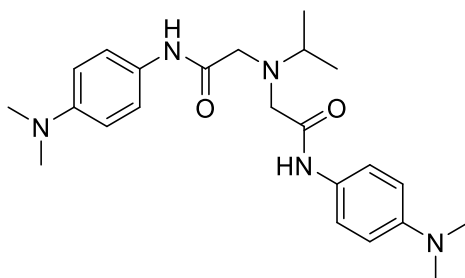


AL1. Izopropilamin (100,4 μL , 1,2 mmol), **AP1** (500,0 mg, 2,9 mmol), DIPEA (815,9 μL , 4,7 mmol) i KI (195,7 mg, 1,2 mmol); kromatografija, 0% $\rightarrow$ 5% metanola u diklormetanu, $R_f = 0,36$, 5% metanola u diklormetanu. Prinos: 335,2 mg (1,03 mmol, 87%), bijeli prah. ^1H NMR (300 MHz, CD_3CN): δ 9,53 (s, 2H, HN), 7,65 (d, 4H, Ho, $J = 7,8$ Hz), 7,33 (t, 4H, Hm, $J = 7,9$ Hz), 7,09 (t, 2H, Hp, $J = 7,4$ Hz), 3,37 (s, 4H, Ha), 3,00 (m, 1H, H1), 1,08 (d, 6H, H2, $J = 6,6$ Hz). ^{13}C NMR (150 MHz, CD_3CN): δ 171,9 (C β), 139,8 (Ci), 129,8 (Cm), 124,6 (Cp), 120,4

(Co), 56,8 (Ca), 54,1 (C1), 18,9 (C2). ESI-MS: m/z 348,1 ($M + Na^+$, 14%), 326,1 ($M + H^+$, 97%). MALDI-HRMS: izračunato: m/z 326,1863 ($C_{19}H_{23}N_3O_2 + H^+$), pronađeno: m/z 326,1863. IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ 3442, 3199, 3132, 2965, 1686, 1654, 1600, 1552, 1499, 1313, 1248, 941, 752, 691, 503.

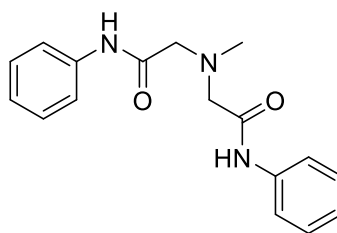


AL2. Izopropilamin (79,4 μ L, 0,9 mmol), **AP2** (500,0 mg, 2,3 mmol), DIPEA (644,9 μ L, 3,7 mmol) i KI (154,7 mg, 0,9 mmol); kromatografija, 0% $\rightarrow$ 5% metanola u diklormetanu, R_f = 0,26, 3% metanola u diklormetanu. Prinos: 240,3 mg (0,58 mmol, 62%), žuti prah. 1H NMR (300 MHz, CD_3CN): δ 10,03 (s, 2H, HN), 8,24 -8,17 (m, 4H, Hm), 7,94-7,85 (m, 4H, Ho), 3,46 (s, 4H, Ha), 3,02 (m, 1H, H), 1,08 (d, 6H, H2, J = 6,6 Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3CN): δ 173,1 (Cb), 145,6 (Ci), 144,1 (Cp), 125,9 (Cm), 119,8 (Co), 56,9 (Ca), 54,4 (C1), 18,9 (C2). ESI-MS: m/z 831,2 ($2M + H^+$, 5%), 416,1 ($M + H^+$, 100%). MALDI-HRMS: izračunato: m/z 416,1564 ($C_{19}H_{21}N_5O_6 + H^+$), pronađeno: m/z 416,1573. IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ 3349, 3180, 3137, 2969, 1688, 1598, 1545, 1511, 1362, 1174, 1080, 841, 752, 665, 495, 403. Ligand **AL2** (41,5 mg) grijan je u 5 mL metanola i ostavljen da se hladi pri sobnoj temperaturi. Nakon jednog sata, dobiveni su svijetlozeleni kristali oblika prizme pogodni za difrakciju rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu.

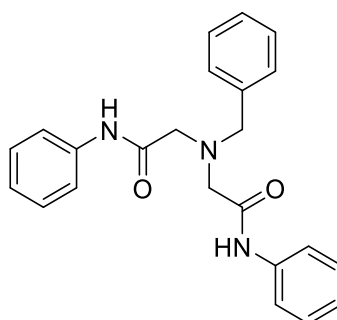


AL3. Izopropilamin (80,8 μ L, 0,9 mmol), **AP3** (500,0 mg, 2,4 mmol), DIPEA (650,9 μ L, 3,8 mmol) i KI (156,1 mg, 0,9 mmol); kromatografija, 0% $\rightarrow$ 1% metanola u diklormetanu, R_f = 0,35, 5% metanola u diklormetanu. Prinos: 171,4 mg (0,42 mmol, 44%), bijeli prah. 1H NMR (300 MHz, CD_3CN): δ 9,25 (s, 2H, HN), 7,46 -7,38 (m, 4H, Ho), 6,76-6,68 (m, 4H, Hm), 3,29

(s, 4H, Ha), 2,99 (m, 1H, H1), 2,87 (s, 12H, HN(CH₃)₂), 1,07 (d, 6H, H2, $J = 6,6$ Hz). ¹³C NMR (75 MHz, CD₃CN): δ 171,0 (C β), 148,8 (C ρ), 129,5 (C ι), 122,2 (C $\omicron$), 113,8 (C $\mathfrak{m}$), 56,5 (C α), 54,0 (C1), 41,1 (CN(CH₃)₂), 18,8 (C2). ESI-MS: m/z 823,4 (2M + H⁺, 6%), 412,2 (M + H⁺, 100%). MALDI-HRMS: izračunato: m/z 412,2707 (C₂₃H₃₃N₅O₂ + H⁺), pronađeno: m/z 412,2694. IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ 3439, 3273, 3050, 2887, 2806, 1664, 1543, 1520, 1351, 1257, 818, 677, 522.

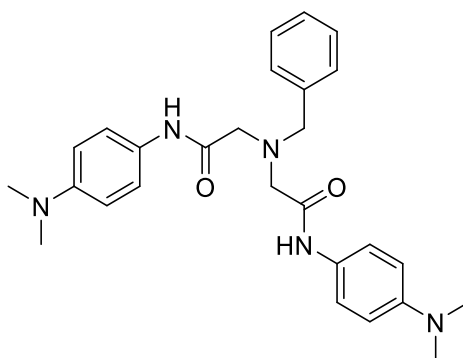


AL4. Metilamin hidroklorid (63,7 mg, 0,9 mmol), **AP1** (400,0 mg, 2,4 mmol), DIPEA (652,9 μ L, 3,8 mmol), i KI (156,6 mg, 0,9 mmol); kromatografija, 0% $\rightarrow$ 10% metanola u diklormetanu, $R_f = 0,32$, 5% metanola u diklormetanu. Prinos: 221,5 mg (0,74 mmol, 79%), bijeli prah. ¹H NMR (300 MHz, CD₃CN): δ 9,16 (s, 2H, HN), 7,64 (d, 4H, Ho, $J = 7,9$ Hz), 7,34 (t, 4H, Hm, $J = 7,9$ Hz), 7,10 (t, 2H, Hp, $J = 7,4$ Hz), 3,32 (s, 4H, Ha), 2,48 (s, 3H, H1). ¹³C NMR (150) MHz, CD₃CN): δ 170,0 (C ρ), 139,5 (C ι), 129,8 (C $\mathfrak{m}$), 124,8 (C ρ), 120,7 (C $\omicron$), 62,4 (C α), 43,8 (C ι). ESI-MS: m/z 320,1 (M + Na⁺, 21%), 298,1 (M + H⁺, 59%). MALDI-HRMS: izračunato: m/z 298,1550 (C₁₇H₁₉N₃O₂ + H⁺), nađeno: m/z 298,1560. IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ 3449, 3300, 3266, 2947, 1689, 1657, 1604, 1541, 1443, 1320, 1044, 854, 758, 692, 539, 507.



AL5. Benzilamin (128,8 μ L, 1,2 mmol), **AP1** (500,0 mg, 2,9 mmol), DIPEA (815,9 μ L, 4,7 mmol), i KI (195,7 mg, 1,2 mmol); kromatografija, gradijent EtOAc/heksan, $R_f = 0,44$, EtOAc : heksan = 8 : 2, $R_f = 0,33$, 3% metanola u diklormetanu. Prinos: 284,6 mg (0,76 mmol, 65%), bezbojno ulje. ¹H NMR (600 MHz, CD₃CN): δ 9,29 (s, 2H, HN), 7,60 (d, 4H, Ho, $J = 8,2$ Hz),

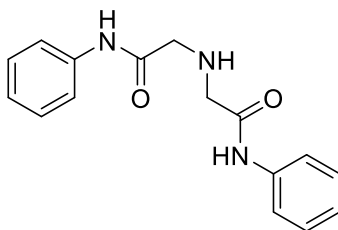
7,43 (d, 2H, Ho1, $J = 7,8$ Hz), 7,36–7,30 (m, 6H, Hm, Hm1), 7,25 (t, 1H, Hp1, $J = 7,3$ Hz), 7,09 (t, 2H, Hp, $J = 7,4$ Hz), 3,89 (s, 2H, H1), 3,44 (s, 4H, Ha). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3CN): δ 170,7, 139,5, 138,9, 130,3, 129,7, 129,4, 128,4, 124,7, 120,5, 60,3, 59,6. ESI-MS: m/z 396,1 ($\text{M} + \text{Na}^+$, 12%), 374,1 ($\text{M} + \text{H}^+$, 100%). MALDI-HRMS: izračunato: m/z 374,1863 ($\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2 + \text{H}^+$), nađeno: m/z 374.1887. IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ 3450, 3060, 3029, 1664, 1600, 1543, 1444, 1249, 1195, 754, 692, 504.



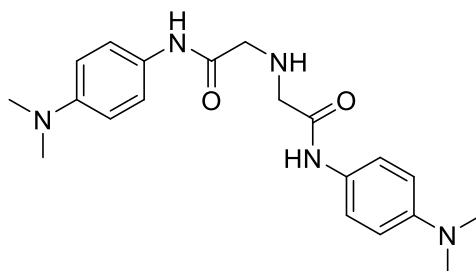
AL6. Benzilamin (109,2 μL , 0,9 mmol), **AP3** (500,0 mg, 2,4 mmol), DIPEA (650,9 μL , 3,8 mmol) i KI (156,1 mg, 0,9 mmol); kromatografija, 0% $\rightarrow$ 10% metanola u diklormetanu, $R_f = 0,37$, 5% metanola u diklormetanu. Prinos: 262,4 mg (0,57 mmol, 61%), bijeli prah. ^1H NMR (300 MHz, CD_3CN): δ 9,04 (s, 2H, HN), 7,47–7,23 (m, 9H, HAr) 7,78–6,69 (m, 4H, HAr), 3,85 (s, 2H, H1), 3,36 (s, 4H, Ha), 2,87 (s, 12H, $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3CN): δ 169,9, 148,9, 139,0, 130,2, 129,3, 129,2, 128,4, 122,3, 113,7, 60,3, 59,6, 41,0. ESI-MS: m/z 460,2 ($\text{M} + \text{H}^+$, 100%). MALDI-HRMS: izračunato: m/z 459,2634 ($\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{O}_2$), pronađeno: m/z 459,2633. IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ 3445, 3261, 3061, 2883, 2800, 1657, 1600, 1521, 1320, 1256, 982, 817, 744, 700, 519.

3.2.3. Katalitičko hidrogeniranje

U otopinu **AL5** ili **AL6** u metanolu dodan je paladij(0) na ugljiku (10%) kao katalizator i provedena je reakcija u atmosferi vodika preko noći. Produkt je filtriran i uparen u vakuumu. Produkt je pročišćen automatiziranom *flash* kromatografijom na prethodno pripremljenoj koloni od silika gela (12 g).



AL7. AL5 (459,6 mg, 1,23 mmol); kromatografija, 0% → 10% metanola u diklormetanu, $R_f = 0,25$, 5% metanola u diklormetanu. Prinos: 271,0 mg (0,96 mmol, 78%), bijeli prah. ^1H NMR (300 MHz, CD_3CN): δ 9,05 (s, 2H, HN), 7,62 (d, 4H, Ho, $J = 8,0$ Hz), 7,33 (t, 4H, Hm, $J = 7,9$ Hz), 7,09 (t, 2H, Hp, $J = 7,4$ Hz), 3,42 (s, 4H, Ha). ^{13}C NMR (150 MHz, CD_3CN): δ 171,0 (C β), 139,5 (Ci), 129,7 (Cm), 124,7 (Cp), 120,5 (Co), 53,9 (C α). ESI-MS: m/z 306,1 (M + Na $^+$, 28%), 284,1 (M + H $^+$, 100%). MALDI-HRMS: izračunato: m/z 306,1213 (C $_{16}$ H $_{17}$ N $_3$ O $_2$ + Na $^+$), pronađeno: m/z 306,1220. IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ 3373, 3281, 3056, 2877, 1656, 1599, 1530, 1442, 1300, 1151, 754, 692, 560, 485.

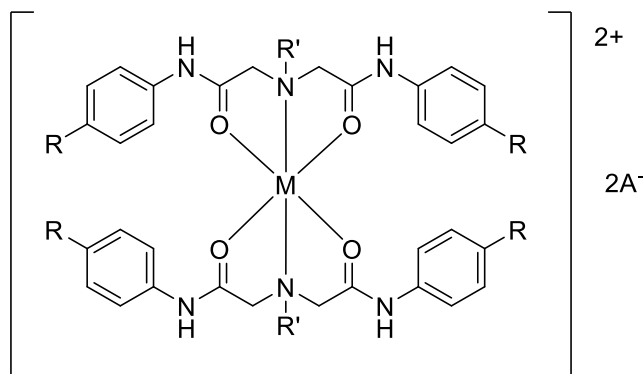


AL8. AL6 (260,0 mg, 0,57 mmol); kromatografija, 0% → 5% metanola u diklormetanu, $R_f = 0,16$, 5% metanola u diklormetanu. Prinos: 77,3 mg (0,21 mmol, 37%), bijeli prah. ^1H NMR (600 MHz, CD_3CN): δ 8,75 (s, 2H, HN), 7,43-7,38 (m, 4H, Ho), 6,75-6,70 (m, 4H, Hm), 3,36 (s, 4H, Ha), 2,88 (s, 12H, HN(CH $_3$) $_2$). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3CN): δ 170,2 (C β), 148,9 (Cp), 129,2 (Ci), 122,4 (Co), 113,8 (Cm), 53,9 (C α), 41,0 (CN(CH $_3$) $_2$). ESI-MS: m/z 739,3 (2M + H $^+$, 26%), 392,1 (M + Na $^+$, 13%), 370,1 (M + H $^+$, 100%). MALDI-HRMS: izračunato: m/z 370,2237 (C $_{20}$ H $_{27}$ N $_5$ O $_2$ + H $^+$), pronađeno: m/z 370,2260. IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ 3442, 3272, 2922, 2800, 1656, 1639, 1535, 1522, 1382, 1353, 948, 817, 602, 521.

3.2.4. Sinteza metalnih kompleksa 2,2'-iminodiacetamida

Zasićene otopine liganda i metalne soli u metanolu u molarnom omjeru 2:1 odvojeno su zagrijavane u čašama do potpunog otapanja. Otopini metalne soli dodana je otopina liganda i smjesa je ohlađena do sobne temperature i ostavljena djelomično prekrivena pri čemu otapalo

polagano isparava do pojave kristala (jedan sat do jedan mjesec). Otapalo je dekantirano i kristali su isprani dietil-eterom (2×2 mL) i sušeni na zraku. Kompleksi koji nisu kristalizirali metodom sporog isparavanja bili su stavljeni u spremnik sa heksanom ili dietil eterom za difuziju.



[Zn(AL1)₂](BF₄)₂·2CH₃OH, A1_{Zn}. Ligand **AL1** (64,7 mg, 0,2 mmol), Zn(BF₄)₂·H₂O (23,8 mg, 0,1 mmol). Posuda je djelomično prekrivena i ostavljena u digestoru da polako isparava pri sobnoj temperaturi tijekom jednog tjedna. Prinos: 49,0 mg (0,05 mmol, 51%), bezbojni kristali, pogodni za difrakciju rentgenskog zračenja. ¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ / ppm: 9,34 (s, 4H, HN), 7,48 (d, *J* = 8,0 Hz, 8H, Ho), 7,40 (t, *J* = 7,8 Hz, 8H, Hm), 7,25 (t, *J* = 7,3 Hz, 4H, Hp), 4,02 (d, *J* = 17,0 Hz, 4H, Ha), 3,65 (d, *J* = 16,8 Hz, 4H, Ha), 3,47 - 3,35 (m, 2H, H1).), 1,31 (d, *J* = 6,5 Hz, 12H, H2). ¹³C NMR (151 MHz, CD₃CN) δ / ppm: 173,0 (Cb), 136,8 (Ci), 130,2 (Cm), 127,3 (Cp), 122,1 (Co), 57,8 (Cα), 56,8 (C1), 18,4 (C2). MALDI-HRMS (*m/z*): izračunato za C₃₈H₄₅N₆O₄Zn⁺ (M–2BF₄–H⁺) 713,2783; nađeno 713,2889. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{–1}: 3640, 3542, 3336, 3104, 2981, 1644, 1598, 1567, 1500, 1452, 1327, 1082, 758, 692, 498, 448. UV-Vis (CH₃CN): λ_{max} / nm (ϵ / mol^{–1} dm³ cm^{–1}) 201 (87464), 242 (54817).

[Co(AL1)₂](BF₄)₂·2CH₃OH, A1_{Co}. Ligand **AL1** (64,7 mg, 0,2 mmol), Co(BF₄)₂·6H₂O (33,7 mg, 0,1 mmol). Posuda je djelomično prekrivena i ostavljena u digestoru da polako isparava pri sobnoj temperaturi tijekom jednog dana. Prinos: 57,9 mg (0,06 mmol, 61%), ružičasti kristali, pogodni za difrakciju rentgenskog zračenja. MALDI-HRMS (*m/z*): izračunato za C₃₈H₄₅N₆O₄Co⁺ (M–2BF₄–H⁺) 708,2823; nađeno 708,2846. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{–1}: 3534, 3362, 3068, 2972, 1637, 1598, 1568, 1452, 1327, 1053, 759, 692, 499, 454. UV-Vis (CH₃CN): λ_{max} / nm (ϵ / mol^{–1} dm³ cm^{–1}) 201 (88853), 242 (54656), 442 (9,20), 478 (10,79), 510 (12,38), 530 sh (11,19), 607 sh (4,78).

[Ni(AL1)₂](BF₄)₂·2CH₃OH, A1_{Ni}. Ligand **AL1** (64,7 mg, 0,2 mmol), Ni(NO₃)₂·6H₂O (30,1 mg, 0,1 mmol), NaBF₄ (22,3 mg, 0,2 mmol). Posuda je djelomično prekrivena i ostavljena

u digestoru da polako isparava pri sobnoj temperaturi tijekom jednog sata. Prinos: 77,4 mg (0,08 mmol, 82%), plavo-zeleni kristali, pogodni za difrakciju rentgenskog zračenja. MALDI-HRMS (m/z): izračunato za $C_{38}H_{45}N_6O_4Ni^+$ (M-2BF₄-H⁺) 707,2845; nađeno 707,2867. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 3530, 3362, 3066, 2976, 1636, 1598, 1567, 1453, 1327, 1062, 692, 500, 458. UV-Vis (CH₃CN): λ_{max} / nm (ϵ / mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) 201 (101561), 242 (63564), 629 br (5,92).

[Cu(AL1)₂](BF₄)₂(SiF₆)·2H₂O, A1_{Cu}. Ligand **AL1** (21,5 mg, 0,07 mmol), Cu(BF₄)₂·H₂O (7,84 mg, 0,03 mmol). Posuda je djelomično prekrivena i ostavljena u digestoru da polako isparava pri sobnoj temperaturi tijekom četiri dana. Prinos: 12,9 mg (0,01 mmol, 45%), blijedozeleni kristali, pogodni za difrakciju rentgenskog zračenja. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 3444, 3288, 3211, 3099, 2978, 1668, 1621, 1596, 1566, 1384, 1345, 1125, 1083, 754, 693, 520. UV-Vis (CH₃CN): λ_{max} / nm (ϵ / mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) 201 (81034), 242 (48218), 707 (39).

[Zn(AL3)₂](BF₄)₂, A3_{Zn}. Ligand **AL3** (18,3 mg, 0,04 mmol), Zn(BF₄)₂·H₂O (5,3 mg, 0,02 mmol). Bočica je djelomično prekrivena i ostavljena u digestoru da polagano isparava tijekom 1 tjedna, a zatim je stavljena u spremnik s dietil eterom (10 mL) na difuziju tijekom 2 tjedna. Prinos: 14,2 mg (0,01 mmol, 61%), bijela krutina. ¹H NMR (600 MHz, CD₃CN) δ / ppm: 9,26 (s, 4H), 7,33 (d, *J* = 8,6 Hz, 8H), 6,78 (d, *J* = 8,5 Hz, 8H), 3,96 (d, *J* = 16,5 Hz, 4H), 3,58 (d, *J* = 16,5 Hz, 4H), 3,42 - 3,27 (m, 2H), 2,92 (s, 24H), 1,29 (d, *J* = 6,2 Hz, 12H). ¹³C NMR (151 MHz, CD₃CN) δ / ppm: 171,7, 149,2, 127,0, 123,2, 114,0, 57,4, 56,5, 41,2, 18,3. MALDI-HRMS (m/z): izračunato za $C_{46}H_{65}N_{10}O_4Zn^+$ (M-2BF₄-H⁺) 885,4471; nađeno 885,4482. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 3318, 3082, 2980, 2889, 2807, 1633, 1522, 1325, 1083, 819, 520. UV-Vis (CH₃CN): λ_{max} / nm (ϵ / mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) 198 (110255), 276 (76340).

[Ni(AL3)₂](BF₄)₂, A3_{Ni}. Ligand **AL3** (17,4 mg, 0,04 mmol), Ni(NO₃)₂·6H₂O (6,1 mg, 0,02 mmol), NaBF₄ (4,6 mg, 0,04 mmol). Posuda je djelomično prekrivena i ostavljena u digestoru da polagano isparava tijekom jednog dana. Prinos: 15,1 mg (0,02 mmol, 82%), svijetloplavi pločasti kristali pogodni za difrakciju rentgenskog zračenja. MALDI-HRMS (m/z): izračunato za $C_{46}H_{65}N_{10}NiO_4^+$ (M-2BF₄-H⁺) 879,4533; nađeno 879,4570. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 3441, 3060, 2975, 1626, 1521, 1384, 1083, 946, 818, 532, 523. UV-Vis (CH₃CN): λ_{max} / nm (ϵ / mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) 200 (101245), 283 (67665), 587 (12,24), 634 (11,68).

[Zn(AL4)₂](BF₄)₂, A4_{Zn}. Ligand **AL4** (22,3 mg, 0,07 mmol), Zn(BF₄)₂·H₂O (9,0 mg, 0,04 mmol). Posuda je djelomično prekrivena i ostavljena u digestoru da polagano isparava pri sobnoj temperaturi tijekom tri dana. Prinos: 25,1 mg (0,03 mmol, 80%), bezbojni pločasti kristali. ¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ / ppm: 9,47 (s, 2H), 7,56 (d, *J* = 8,0 Hz, 4H), 7,39 (t, *J*

= 7,9 Hz, 4H), 7,24 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H), 3,94 (s, 4H), 2,64 (s, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3CN) δ / ppm: 171,8, 137,1, 130,2, 127,2, 121,9, 61,0, 45,0. MALDI-HRMS (m/z): izračunato za $\text{C}_{34}\text{H}_{37}\text{N}_6\text{O}_4\text{Zn}^+$ ($\text{M}-2\text{BF}_4-\text{H}^+$) 657.2157; nađeno 657.2151. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3335, 3158, 3103, 1635, 1598, 1566, 1499, 1453, 1321, 1083, 757, 691, 504, 478. UV-Vis (CH_3CN): λ_{max} / nm (ϵ / $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$) 200 (120598), 242 (67553).

[Ni(AL4)₂](NO₃)₂, A4n_{Ni}. Ligand **AL4** (59,5 mg, 0,2 mmol), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (30,1 mg, 0,1 mmol). Posuda je djelomično prekrivena i ostavljena u digestoru da polako isparava pri sobnoj temperaturi tijekom jednog dana. Prinos: 59,4 mg (0,07 mmol, 71%), plavi kristali, pogodni za difrakciju rentgenskog zračenja. MALDI-HRMS (m/z): izračunato za $\text{C}_{34}\text{H}_{37}\text{N}_6\text{O}_4\text{Ni}^+$ ($\text{M}-2\text{BF}_4-\text{H}^+$) 651,2219; nađeno 651.2229. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3432, 3216, 3063, 2927, 1634, 1597, 1566, 1499, 1452, 1384, 1325, 1042, 964, 900, 767, 751, 690, 585, 499, 455, 429. UV-Vis (CH_3CN): λ_{max} / nm (ϵ / $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$) 200 (97404), 243 (59902), 605 (7,86).

[Zn(AL5)₂](BF₄)₂, A5n_{Zn}. Ligand **AL5** (19,0 mg, 0,05 mmol), $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6,1 mg, 0,02 mmol). Bočica je djelomično prekrivena i ostavljena u digestoru da polako isparava jedan tjedan, a zatim je stavljena u spremnik s dietil eterom (10 mL) za difuziju jedan tjedan. Prinos: 15,1 mg (0,02 mmol, 60%), bezbojni pločasti kristali. ^1H NMR (300 MHz, CD_3CN) δ / ppm: 9,59 (s, 4H), 7,67 – 7,15 (m, 30H), 4,40 – 3,48 (m, 12H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3CN) δ / ppm: 171,8, 137,1, 133,2, 130,2, 129,8, 127,2, 122,1, 58,3, 57,1. MALDI-HRMS (m/z): izračunato za $\text{C}_{46}\text{H}_{45}\text{N}_6\text{O}_4\text{Zn}^+$ ($\text{M}-2\text{BF}_4-\text{H}^+$) 809,2783; nađeno 809,2825. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3442, 3068, 1632, 1566, 1082, 751, 706, 486. UV-Vis (CH_3CN): λ_{max} / nm (ϵ / $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$) 201 (98950), 243 (54132).

[Ni(AL5)₂](NO₃)₂, A5n_{Ni}. Ligand **AL5** (16,2 mg, 0,04 mmol), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6,32 mg, 0,02 mmol). Posuda je djelomično prekrivena i ostavljena u dimnjaku za sporo isparavanje pri sobnoj temperaturi 10 dana. Prinos: 8,4 mg (0,01 mmol, 43%), svijetloplavi pločasti kristali, pogodni za difrakciju rentgenskog zračenja. MALDI-HRMS (m/z): izračunato za $\text{C}_{46}\text{H}_{45}\text{N}_6\text{NiO}_4^+$ ($\text{M}-2\text{BF}_4-\text{H}^+$) 803,2845; nađeno 803,2845. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3441, 3219, 3052, 1628, 1384, 1327, 761, 702. UV-Vis (CH_3CN): λ_{max} / nm (ϵ / $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$) 199 (131925), 243 (67545), 595 (11,35).

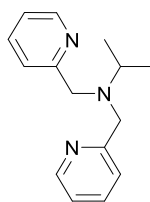
[Zn(AL6)₂](BF₄)₂, A6n_{Zn}. Ligand **AL6** (26,5 mg, 0,06 mmol), $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6,9 mg, 0,03 mmol). Bočica je djelomično prekrivena i ostavljena u digestoru da polako isparava tijekom jednog tjedna, a zatim je stavljena u spremnik s dietil eterom (10 mL) za difuziju 1

tjedan. Prinos: 20,6 mg (0,02 mmol, 61%) bezbojni pločasti kristali, pogodni za difrakciju rentgenskog zračenja. ^1H NMR (300 MHz, CD_3CN) δ / ppm: 9,37 (s, 4H), 7,46 (s, 10H), 7,39 (d, $J = 9,1$ Hz, 8H), 6,72 (d, $J = 9,1$ Hz, 8H), 4,01 (s, 4H), 3,97 - 3,43 (m, 8H), 2,89 (s, 24H). ^{13}C NMR (151 MHz, CD_3CN) δ / ppm: 170,4, 150,0, 133,2, 130,1, 129,7, 126,1, 123,3, 113,2, 58,0, 56,7, 40,6. MALDI-HRMS (m/z): izračunato za $\text{C}_{54}\text{H}_{65}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{Zn}^+$ ($\text{M}-2\text{BF}_4-\text{H}^+$) 981,4471; nađeno 981,4503. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3431, 2888, 1627, 1521, 1082, 816, 747, 703, 520. UV-Vis (CH_3CN): λ_{max} / nm (ϵ / $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$) 199 (118088), 277 (80949).

[Zn(AL7)₂](SiF₆)·4CH₃OH, A7_{Zn}. Ligand **AL7** (22,2 mg, 0,08 mmol), $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (9,4 mg, 0,04 mmol). Bočica je stavljena u spremnik sa heksanom (10 mL) na difuziju tijekom jednog mjeseca. Prinos: 21,5 mg (0,03 mmol, 71%), bezbojni kristali pogodni za difrakciju rentgenskog zračenja. ^1H NMR (300 MHz, CD_3CN) δ / ppm: 9,21 (s, 4H), 7,56 (d, $J = 7,9$ Hz, 8H), 7,37 (t, $J = 7,8$ Hz, 8H), 7,20 (t, $J = 7,4$ Hz, 4H), 3,80 (s, 8H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3CN) δ / ppm: 172,9, 137,7, 130,1, 126,5, 121,5, 52,8. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3443, 3344, 1641, 1564, 1084, 756, 691. UV-Vis (CH_3CN): λ_{max} / nm (ϵ / $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$) 201 (90105), 242 (57136).

[Zn(AL8)₂](BF₄)₂, A8_{Zn}. Ligand **AL8** (12,85 mg, 0,04 mmol), $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4,2 mg, 0,02 mmol). Bočica je djelomično prekrivena i ostavljena u digestoru da polako isparava tijekom jednog tjedna, a zatim je stavljena u spremnik s dietil eterom (10 mL) za difuziju jedan tjedan. Nije došlo do kristalizacije, pa je spoj uparen do suha. Prinos: 10,9 mg (0,01 mmol, 64%), svijetlo zelena krutina. ^1H NMR (600 MHz, CD_3OD) δ / ppm: 7,40 (d, $J = 9,0$ Hz, 8H), 6,76 (d, $J = 9,0$ Hz, 8H), 3,58 (s, 8H), 2,90 (s, 24H). ^{13}C NMR (151 MHz, CD_3OD) δ / ppm: 171,6, 150,2, 127,8, 123,2, 114,0, 52,7, 41,0. MALDI-HRMS (m/z): izračunato za $\text{C}_{40}\text{H}_{53}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{Zn}^+$ ($\text{M}-2\text{BF}_4-\text{H}^+$) 801,3532; nađeno 801,3640. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3432, 2922, 1631, 1522, 1323, 1083, 818, 731, 522, 477. UV-Vis (CH_3CN): λ_{max} / nm (ϵ / $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$) 199 (101071), 278 (77958).

3.2.5. Sinteza 2,2'-bis(piridin-2-ilmetil)-izopropilamina **BL**



BL. Smjesa izopropilamina (389 μL , 4,6 mmol), 2-pikolil klorid hidroklorida (1,5 g, 9,1 mmol), K_2CO_3 (6,3 g, 45,7 mmol) i KI (758,6 mg, 4,6 mmol) u acetonitrilu (10 mL) miješana je u

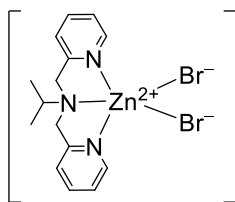
mikrovalnom reaktoru (50 W, refluks) 1 sat. Otapalo je upareno, te je priređena suspenzija dodatkom etil-acetata (20 mL). Suspenzija je filtrirana te je filtrat ispran zasićenom otopinom NaHCO_3 i zasićenom otopinom NaCl te je organski sloj sušen iznad bezvodnog Na_2SO_4 , filtriran i uparen. Dobiveni produkt je filtriran kroz Büchnerov lijevak, ispran vodom i sušen pod vakuumom. Daljnje pročišćavanje nije bilo potrebno. Prinos: 675,1 mg (2,8 mmol, 61%), smeđi prah, $R_f = 0,38$, neutralni aluminijev oksid, etil-acetat / heksan = 3:7. ^1H NMR (300 MHz, CD_3CN) δ / ppm: 8,47–8,37 (m, 2H, HPy-6), 7,72–7,61 (m, 2H, HPy-4), 7,59–7,51 (m, 2H, HPy-3), 7,19–7,08 (m, 2H, HPy-5), 3,75 (s, 4H, H_α), 2,91 (hept, $J = 6,6$ Hz, 1H, HCH), 1,09 (d, $J = 6,6$ Hz, 6H, HCH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3CN) δ / ppm: 162,16, 149,58, 137,17, 123,33, 122,64, 56,71, 51,21, 18,17. Mr ($\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_3$) = 241,34. ESI-MS (m/z): 264,1 ($\text{M} + \text{Na}^+$, 100%), 242,1 ($\text{M} + \text{H}^+$, 35%). MALDI-HRMS (m/z): izračunato 264,1471 [$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_3 + \text{Na}^+$], pronađeno 264,1467. IR (KBr) $\tilde{\nu}$, cm^{-1} : 3452, 2964, 2876, 2835, 1591, 1567, 1474, 1435, 1180, 1048, 891, 770, 621, 550.

3.2.6. Sinteza metalnih kompleksa 2,2'-bis(piridin-2-ilmetil)-izopropilamina **BL**

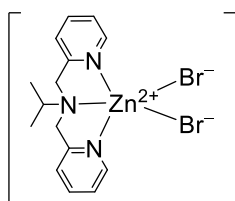
*Oprez! Perkloratne soli metalnih kompleksa s organskim ligandima (**B2_{Zn}**, **B3a_{Cu}** i **B3b_{Cu}**) mogu biti eksplozivne.*

Metoda A. Ligand i metalna sol u molarnom omjeru 1:1 ili 2:1 u metanolu zagrijavane su u zasebnim čašama dok se potpuno ne otope. Otopini metalne soli dodana je otopina liganda i smjesa je ohlađena do sobne temperature i ostavljena djelomično prekrivena da polako isparava do pojave kristala (dva dana do dva mjeseca). Otapalo je dekantirano i kristali su isprani dietil-eterom (3×2 ml) i sušeni na zraku. Kompleksi koji nisu kristalizirali metodom polaganog isparavanja bili su stavljani u spremnik s dietil-eterom za difuziju plinovite faze.

Metoda B. U otopinu liganda u kloroformu (0,5 mL) polako se dodaje otopina metalne soli u metanolu (2 mL). Molarni omjer liganda i metalne soli je 2:1. Dvoslojna otopina držana je na 4 °C i kasnije pri sobnoj temperaturi, djelomično pokrivena da polagano isparava.

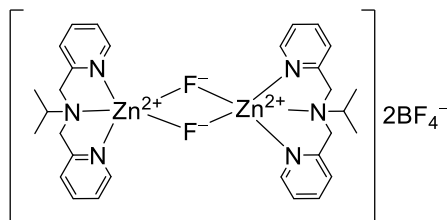


mer-[Zn(BL)Br₂], B1azn. BL (17,26 mg, 0,072 mmol), ZnBr₂ (8,05 mg, 0,036 mmol). Metoda A, difuzija dietil-etera. Nakon dva tjedna, nastali su kristali pogodni za difrakciju rentgenskog zračenja. Prinos: 12,8 mg (0,027 mmol, 76%), bezbojnih kubični kristali. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 3442, 2966, 2928, 1605, 1592, 1477, 1441, 1165, 1048, 1019, 783, 770, 642, 620, 420.



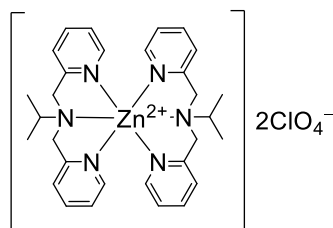
fac-[Zn(BL)Br₂], B1bz. BL (23,0 mg, 0,05 mmol), ZnBr₂ (21,4 mg, 0,05 mmol), NH₄PF₆ (31,0 mg, 0,190 mmol). Metoda A, difuzija dietil-etera. Nakon pet dana nastali su kristali pogodni za difrakciju rentgenskog zračenja. Prinos: 26,9 mg (0,058 mmol, 61%), bezbojni pločasti kristali. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 3453, 3065, 2975, 1607, 1422, 1088, 778, 647, 418.

Oba polimorfa **B1azn** i **B1bz** imaju jednaka svojstva u otopini. Otopljeni kompleks nazvan je **1zn**. ¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ / ppm: 9,10 - 9,00 (m, 2H, HPy-6), 8,05 - 7,91 (m, 2H, HPy-4), 7,61 - 7,51 (m, 2H, HPy-5), 7,51-7,42 (m, 2H, HPy-3), 4,28 (s, 4H, H α), 2,92 (hept, J = 6,7 Hz, 1H, HCH), 0,89 (d, J = 6,7 Hz, 6H, HCH₃), ¹³C NMR (75 MHz, CD₃CN) δ / ppm: 155,99, 148,69, 141,19, 125,20, 12,20, 55,76, 53,12, 18,31. MALDI-HRMS (m/z): izračunato 384,0048 [M-Br⁻], nađeno 384,0062.

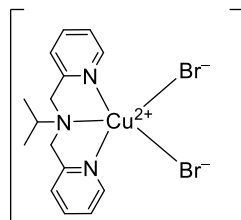


[Zn₂(μ -F)₂(BL)₂](BF₄)₂, B2zn. BL (40,2 mg, 0,166 mmol), Zn(BF₄)₂·H₂O (19,9 mg, 0,083 mmol). Metoda A, polagano isparavanje dva dana, a zatim difuzija dietil-etera tijekom osam dana. Prinos: 21,2 mg (0,03 mmol, 62%), žuti, igličasti kristali, pogodni za difrakciju rentgenskog zračenja. ¹H NMR (600 MHz, CD₃CN) δ / ppm: 8,62 - 8,54 (m, 4H, HPy-6), 8,10

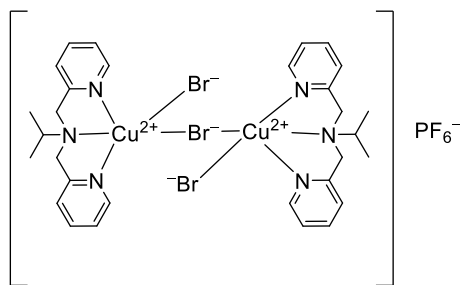
- 8,02 (m, 4H, HPy-4), 7,58 (d, $J = 7,9$ Hz, 4H, HPy -3), 7,53 - 7,46 (m, 4H, HPy-5), 4,39 (d, $J = 16,8$ Hz, 4H, H α), 3,98 (d, $J = 16,8$ Hz, 4H, 4H, H α'), 3,56 - 3,46 (m, 2H, HCH), 1,19 (d, $J = 6,6$ Hz, 12H, HCH₃). ^{13}C NMR (151 MHz, CD₃CN) δ / ppm: 157,46, 148,89, 142,75, 125,95, 125,38, 57,37, 55,90, 18,76. MALDI-HRMS (m/z): izračunato 324,0849 [$\text{M}-2\text{BF}_4^- - \text{F}^- - \text{Zn}^{2+} - \text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_3$], nađeno 324,0867. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3442, 2977, 1610, 1446, 1309, 1161, 1057, 770, 655, 522, 420.



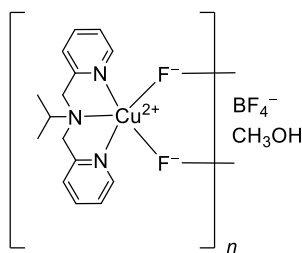
[Zn(BL)₂](ClO₄)₂, B3_{Zn}. BL (20,2 mg, 0,084 mmol), Zn(ClO₄)₂·6H₂O (15,6 mg, 0,042 mmol). Metoda B, nakon dva mjeseca, dobiveni su bezbojni pločasti kristali pogodni za difrakciju rentgenskog zračenja. Prinos: 8,41 mg (0,01 mmol, 27%). Zbog procesa izmjene, ^1H NMR signali **B3_{Zn}** nisu asignirani. MALDI-HRMS (m/z): izračunato 404,0350 [$\text{M}-\text{ClO}_4^- - \text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_3$], nađeno 404,0353. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3433, 3075, 2983, 1608, 1574, 1490, 1447, 1432, 1099, 797, 767, 623, 418.



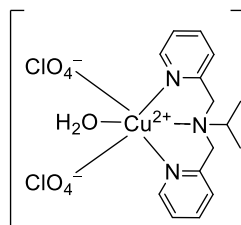
[Cu(BL)Br₂], B1a_{Cu}. BL (25,0 mg, 0,103 mmol), CuBr₂ (11,6 mg, 0,052 mmol). Metoda A, difuzija dietil-etera. Nakon dva tjedna, nastali su kristali pogodni difrakciju rentgenskog zračenja. Prinos: 9,5 mg (0,02 mmol, 39%) zelenih kubičnih kristala. MALDI-HRMS (m/z): izračunato 383,0053 [$\text{M}-\text{Br}^-$], nađeno 383,0051. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3454, 2969, 1611, 1487, 1452, 1289, 1159, 1048, 781, 768, 655, 427.



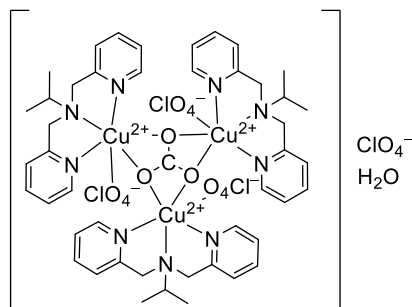
[Cu₂(μ-Br)(Br)₂(BL)₂](PF₆), B1b_{Cu}. BL (22,4 mg, 0,093 mmol), CuBr₂ (20,7 mg, 0,093 mmol), NH₄PF₆ (30,3 mg, 0,186 mmol). Metoda A, difuzija dietil-etera. Nakon dva dana, nastali su kristali pogodni za difrakciju rentgenskog zračenja. Prinos: 30,7 mg (0,03 mmol, 64%) plavo-zelenih igličastih kristala. MALDI-HRMS (m/z): izračunato 383,0053 [M–2Br⁻–Cu²⁺–C₁₅H₁₉N₃–PF₆⁻], nađeno 383,0060. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 3444, 2975, 1611, 1451, 1288, 1154, 849, 749, 558.



[Cu(μ-F)(BL)]_n(BF₄)_n·nCH₃OH, B2_{Cu}. BL (28,37 mg, 0,118 mmol), Cu(BF₄)₂·H₂O (13,9 mg, 0,095 mmol). Metoda A, dva dana polagano isparavanje, zatim difuzija dietil-etera (dva dana). Prinos: 3,8 mg (0,01 mmol, 15%), plavi igličasti kristali, pogodni za difrakciju rentgenskog zračenja. MALDI-HRMS (m/z): izračunato 304,0864 [M–2F⁻–BF₄⁻], nađeno 304,0863. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 3450, 2971, 2932, 1610, 1445, 1289, 1126, 1029, 746, 483.



[Cu(BL)(ClO₄)₂(H₂O)], B3a_{Cu}. BL (18,1 mg, 0,075 mmol), Cu(ClO₄)₂·6H₂O (13,9 mg, 0,037 mmol). Metoda B, nakon jednog tjedna, nastala je mala količina plavih igličastih kristala ([Cu(BL)(ClO₄)₂(H₂O)]) B3a_{Cu} i velika količina heksagonskih kristala [Cu₃(tri-μ-CO₃)(ClO₄)₃(BL)₃](ClO₄) 3b_{Cu}, prikladnih za difrakciju rentgenskog zračenja.



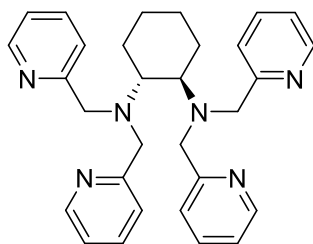
[Cu₃(tri- μ -CO₃)(ClO₄)₃(BL)₃](ClO₄), B3b_{Cu}. Metoda B, CO₂ je propuhivan kroz otopinu 45 minuta, a zatim je otopina ostavljena da polagano isparava. Nakon jednog tjedna nastali su kristali pogodni za difrakciju rentgenskog zračenja. Prinos: 7,1 mg (0,005 mmol, 36%), plavi heksagonski kristali. MALDI-HRMS (*m/z*): izračunato 403,0355 [*M*-3ClO₄⁻-CO₃²⁻-2Cu²⁺-2C₁₅H₁₉N₃], nađeno 403,0359. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 3441, 2975, 1610, 1445, 1121, 779, 765, 624, 425.

3.2.7. Sinteza kompleksa *cis-fac*-[Ru(BL)₂]²⁺

Ligand **BL** (152,3 mg, 0,63 mmol) otopljen je u 2 mL metanola. Zatim je dodan RuCl₂·H₂O (40,1 mg, 0,21 mmol) i još 3 mL metanola. Ostavljeno miješati tri dana. Dobiven je talog koji je odvojen filtriranjem, te je u matičnicu dodan NH₄PF₆ (110,8 mg, 0,68 mmol) otopljen u 10 mL H₂O. Talog je sušen na centrifugalnom uparivaču, te je dobivena smjesa uparena i razdvojena kromatografijom na koloni od aluminijevog oksida u sustavu 1% metanola u diklormetanu. Prinos: 25,9 mg (0,03 mmol, 14%), žuta krutina.

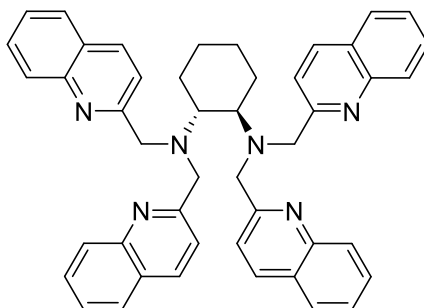
3.2.8. Sinteza kiralnih i racemičnih (CDA-BPA/BQA) liganada

Ligandi su sintetizirani prema modificiranom prethodno objavljenom postupku.⁵² Amin (1 ekv.), K₂CO₃ (12 ekv.), 2-(klormetil)piridin hidroklorid ili 2-(klormetil)kinolin hidroklorid (4 ekv.) i KI (1 ekv.) suspendirani su u 50 mL acetonitrila. Reakcijska smjesa zagrijavana je u mikrovalnom reaktoru (50 W, refluks) tijekom 1 sata. Otapalo je upareno u vakuumu, te je priređena suspenzija dodatkom etil-acetata. Suspenzija je filtrirana te je filtrat ispran tri puta zasićenom otopinom NaCl i zasićenom otopinom NaHCO₃, organski sloj je sušen preko bezvodnog natrijevog sulfata, filtriran i uparen u vakuumu. Dobiveni produkti pročišćeni su automatiziranom *flash* kromatografijom na prethodno pakiranoj koloni.



(R,R)-CDA-BPA*: (1R, 2R)-(-)-1,2-diaminocikloheksan (114,2 mg, 1,0 mmol), K_2CO_3 (1658,4 mg, 12,0 mmol), 2-(klormetil)piridin hidroklorid (656,2 mg, 4,0 mmol), KI (166,0 mg, 1,0 mmol). Kromatografija (neutralni aluminijev oksid) $0 \rightarrow 5\%$ diklorometana u metanolu. Prinos: 337,5 mg (0,7 mmol, 71%), svijetlosmeđi prah. 1H NMR (300 MHz, CD_3CN) δ 8,39 (d, $J = 4,7$ Hz, 4H), 7,61 (d, $J = 7,8$ Hz, 4H), 7,55-7,41 (m, 4H), 7,18-7,03 (m, 4H), 3,70 (d, $J = 14,3$ Hz, 4H), 3,58 (d, $J = 14,3$ Hz, 4H), 2,85-2,66 (m, 2H), 1,79-1,61 (m, 2H), 1,36-1,23 (m, 1H), 1,23-1,00 (m, 4H), 0,96-0,79 (m, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3CN) δ 161,6, 149,5, 136,7, 124,5, 122,6, 60,8, 56,5, 26,8, 25,7. ESI-MS (m/z): 479,2 ($M+H^+$, 100%).

$\pm$ CDA-BPA: ($\pm$)-trans-1,2-diaminocikloheksan (120,0 μ L, 1,0 mmol), K_2CO_3 (1658,4 mg, 12,0 mmol), 2-(klormetil)piridin hidroklorid (656,2 mg, 4,0 mmol), KI (166,0 mg, 1,0 mmol). Kromatografija (neutralni aluminijev oksid) $0 \rightarrow 5\%$ diklorometana u metanolu ($R_f = 0,42$, 5% diklorometana u metanolu). Prinos: 303,0 mg (0,6 mmol, 63%), smeđe ulje.



(R,R)-CDA-BQA*: (1R, 2R)-(-)-1,2-diaminocikloheksan (44,5 mg, 0,4 mmol), K_2CO_3 (651,6 mg, 4,7 mmol), 2-(klormetil)kinolin hidroklorid (378,9 mg, 1,6 mmol), KI (64,7 mg, 0,4 mmol). Kromatografija (neutralni aluminijev oksid) $10 \rightarrow 40\%$ etil acetata u heksanu. Prinos: 202,3 mg (0,3 mmol, 76%), svijetložuti prah. 1H NMR (300 MHz, CD_3CN) δ 7,99 (d, $J = 8,3$ Hz, 4H), 7,91 (d, $J = 8,5$ Hz, 4H), 7,77 (d, $J = 8,5$ Hz, 4H), 7,72 - 7,59 (m, 8H), 7,52-7,41 (m, 4H), 4,01 (d, $J = 14,1$ Hz, 4H), 3,85 (d, $J = 14,1$ Hz, 4H), 3,00-2,81 (m, 2H), 2,49-2,27 (m, 2H), 1,88-1,69 (m, 2H), 1,25-0,94 (m, 4H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3CN) δ 161,3, 147,7, 135,8, 129,3, 129,1, 127,6, 127,4, 126,1, 122,2, 60,7, 56,6, 29,8, 26,0, 24,4. ESI-MS (m/z): 679,4 ($M + H^+$, 100%).

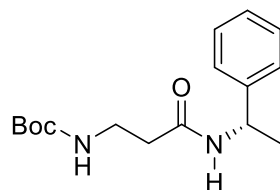
±CDA-BQA: (±)-trans-1,2-diaminocikloheksan (70,5 µL, 0,6 mmol), K₂CO₃ (970,2 mg, 7,0 mmol), 2- (klormetil)kinolin hidroklorid (500,0 mg, 2,3 mmol), KI (96,3 mg, 0,6 mmol). Nije bilo potrebno daljnje pročišćavanje (R_f = 0,28, etil acetat:heksan 1:1). Prinos: 372,3 mg (0,5 mmol, 94%), žuti prah.

3.2.9. Sinteza kompleksa **C1**

[Fe^{II}(±CDA-BQA*)(CF₃SO₃)₂ (C1): Ligand ±CDA-BQA (14,2 mg, 0,02 mmol) i Fe(CF₃SO₃)₂ (7,4 mg, 0,02 mmol) otopljeni su u suhom acetonitrilu i pomiješani. Reakcijska posuda stavljena je u spremnik sa suhim dietil eterom za difuziju pare. Kompleks je pripravljen u suhoj komori u atmosferi argona. Nakon 1 dana dobiveni su kristali pogodni za difrakciju rentgenskog zračenja. UV-Vis [acetonitril] [λ_{max} /nm (log ϵ)] = 203 (5,03), 231 (4,78), 307 (4,13). IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 3429, 3068, 2933, 2859, 1701, 1653, 1600, 1279, 1166, 1029, 784, 667, 638, 522.

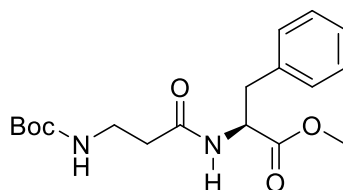
3.2.10. Sinteza Boc-zaštićenih prekursora **DBoc_{2A}-DBoc_{3c}**

Otopina kiseline Boc-β-Ala-OH, Boc-GABA-OH ili N-acetil-L-fenilalanin (1 ekv.), HOBt (1 ekv.), TBTU (1 ekv.) i DIPEA-e (4 ekv.), u diklormetanu (100 mL) miješana je pri sobnoj temperaturi 1 sat. Zatim je dodan amin (S)-(-)-α-metilbenzilamin, L-Phe-OMe·HCl ili N-Boc-1,3-propandiamin (1,0 ili 1,5 ekv.) i miješanje je nastavljeno tijekom 2 dana. Reakcijska smjesa je isprana sa zasićenim otopinama NaHCO₃ i NaCl, organski sloj sušen preko bezvodnog Na₂SO₄, filtriran i uparen. Dobiveni produkti pročišćeni su automatiziranom *flash* kromatografijom na prethodno pakiranoj koloni.

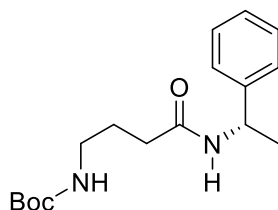


DBoc_{2A}. Boc-β-Ala-OH (700,0 mg, 3,7 mmol), (S)-(-)-α-metilbenzilamin (706,0 µL, 5,6 mmol), HOBt (499,9 mg, 3,7 mmol), TBTU (1188,1 mg, 3,7 mmol), DIPEA (2,5 mL, 14,8 mmol). Kromatografija (silika gel), 50% → 100% etil-acetata u heksanu, R_f = 0,27, 1:1 etil-acetat:heksan. Prinos: 754,1 mg (2,6 mmol, 70%), bijeli prah. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ

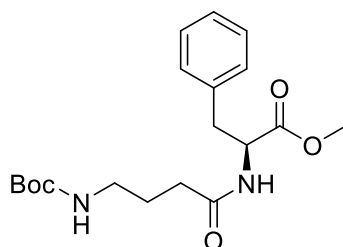
7,38-7,26 (m, 5H, Ph), 5,94 (s, 1H, NH), 5,16-5,07 (m, 1H, CH), 3,44-3,36 (m, 2H, CH₂), 2,48-2,34 (m, 2H, CH₂), 1,48 (d, $J = 6,9$ Hz, 3H, CH₃), 1,42 (s, 9H, Boc).



DBoc_{2B}. Boc-β-Ala-OH (600,0 mg, 3,2 mmol), L-Phe-OMe·HCl (1025,9 mg, 4,8 mmol), HOBt (428,27 mg, 3,2 mmol), TBTU (1017,9 mg, 3,2 mmol), DIPEA (2,1 mL, 12,7 mmol). Kromatografija (silika gel), 20% → 60% etil-acetata u heksanu, $R_f = 0,45$, 1:1 etil-acetat:heksan. Prinos: 840,5 mg (2,4 mmol, 76%), bijeli prah. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,32-7,26 (m, 3H, Ph), 7,21-7,16 (m, 1H, NH), 7,14-7,04 (m, 2H, Ph), 5,97 (s, 1H, NH), 5,07 (s, 1H, NH), 4,87 (m, 1H, CH), 3,74 (s, 3H, CH₃), 3,44-3,30 (m, 2H, CH₂), 3,20-3,03 (m, 2H, CH₂ (Ph)), 2,43-2,31 (m, 2H, CH₂), 1,43 (s, 9H, Boc).

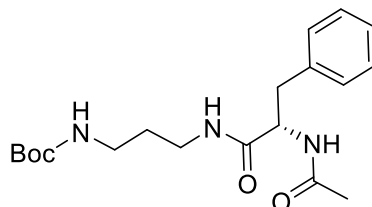


DBoc_{3A}. Boc-γ-Abu-OH (500,0 mg, 2,5 mmol), (S)-(-)-α-metilbenzilamin (470,0 μL, 3,7 mmol), HOBt (332,4 mg, 2,5 mmol), TBTU (789,9 mg, 2,5 mmol), DIPEA (1,6 mL, 9,8 mmol). Kromatografija (silika gel), 30% → 70% etil-acetata u heksanu, $R_f = 0,17$, 1:1 etil-acetat:heksan. Prinos: 705,0 mg (2,3 mmol, 94%), bijela krutina. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 7,39-7,30 (m, 3H, Ph), 6,40 (s, 1H, NH), 5,16-5,08 (m, 1H, CH), 4,72 (s, 1H, NH), 3,23-3,10 (m, 2H, CH₂), 2,21 (t, $J = 7,0$ Hz, 2H, CH₂), 1,88-1,73 (m, 2H, CH₂), 1,49 (d, $J = 6,9$ Hz, 3H, CH₃), 1,44 (s, 9H, Boc).



DBoc_{3B}. Boc-γ-Abu-OH (500,0 mg, 2,5 mmol), L-Phe-OMe·HCl (795,9 mg, 3,7 mmol), HOBt (332,4 mg, 2,5 mmol), TBTU (789,9 mg, 2,5 mmol), DIPEA (1,6 mL, 9,8 mmol). Kromatografija (silika gel), 20% → 60% etil-acetata u heksanu, $R_f = 0,28$, 1:1 etil-

acetat:heksan. Prinos: 857,7 mg (2,4 mmol, 96%), bijela krutina. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7,33-7,27 (m, 2H, Ph), 7,26-7,22 (m, 1H, Ph), 7,21-7,17 (m, 1H, NH), 7,13 (d, $J = 7,0$ Hz, 1H, Ph), 6,41 (s, 1H, NH), 4,90-4,82 (m, 1H, CH), 4,69 (s, 1H, NH), 3,73 (m, 3H, CH_3), 3,24-3,13 (m, 2H, CH_2), 3,13-3,03 (m, 2H, CH_2), 2,25-2,14 (m, 2H, CH_2), 1,81-1,71 (m, 2H, CH_2), 1,44 (s, 9H, Boc).

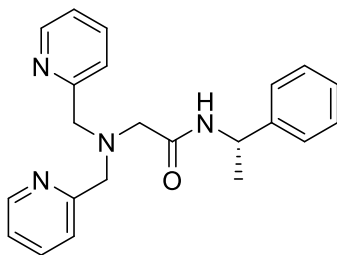


DBoc_{3C}. N-acetil-L-fenilalanin (594,7 mg, 2,9 mmol), N-Boc-1,3-propandiamin (501,0 μL , 2,9 mmol), HOBt (387,7 mg, 2,9 mmol), TBTU (921,6 mg, 2,9 mmol), DIPEA (1,9 mL, 11,5 mmol). Kromatografija (silika gel), 0% $\rightarrow$ 5% metanol u diklormetanu, $R_f = 0,21$, 5% metanol u diklormetanu. Prinos: 902,6 mg (2,5 mmol, 87%), bijela krutina. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,35-7,27 (m, 2H, Ph), 7,24-7,17 (m, 3H, Ph), 6,49 (s, 1H, NH), 6,14 (s, 1H, NH), 4,73 (s, 1H, NH), 4,69-4,56 (m, 1H, CH), 3,23-3,09 (m, 3H, CH_2), 3,04-2,89 (m, 3H, CH_2), 2,00 (s, 3H, CH_3), 1,49-1,44 (m, 2H, CH_2), 1,42 (s, 9H, Boc).

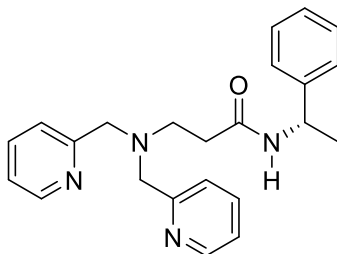
3.2.11. Sinteza liganada **Db_{1A}** i **Db_{2C}**

Natrijev 2,2-N,N-dipikolil-glicinat,¹¹⁰ N-acetil-L-fenilalanin¹¹¹ i N,N-bis(2-piridilmetil)etandiamin¹¹² pripremljeni su prema literaturnim postupcima.

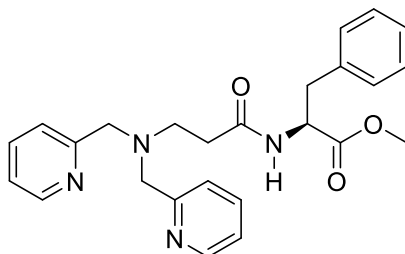
Natrijev 2,2-N,N-dipikolil-glicinat ili N-acetil-L-fenilalanin (1 ekv.), amin (S)-(-)- α -metilbenzilamin ili N,N-bis(2-piridilmetil)etandiamin (1 ekv.) i DIPEA (4 ekv.) otopljeni su u DMF-u (20 mL). Smjesa je ohlađena na 0°C te je COMU (1 ekv.) u obrocima dodavan u reakcijsku smjesu. Smjesa je miješana na 0°C tijekom 1 sata, a zatim na sobnoj temperaturi još 24 sata. Smjesa je razrijeđena etil-acetatom (40 mL), isprana vodom i zas. NaHCO_3 , te je organski sloj sušen preko bezvodnog Na_2SO_4 , filtriran i uparen u vakuumu. Dobiveni ligand pročišćen je automatiziranom *flash* kromatografijom.



50 mL acetonitrila miješana je u mikrovalnom reaktoru (50 W, refluks) tijekom 1 sata. Otapalo je upareno, a smjesa otopljena u etil-acetatu i isprana sa zasićenim otopinama NaHCO_3 i NaCl , organski sloj sušen preko bezvodnog Na_2SO_4 , filtriran i uparen. Dobiveni produkti pročišćeni su automatiziranom *flash* kromatografijom na prethodno pakiranoj koloni.

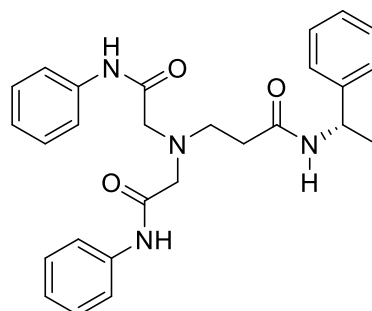


Db₂A. DBoc₂A (404,1 mg, 1,4 mmol), 2-pikolil klorid hidroklorid (453,5 mg, 2,8 mmol), K_2CO_3 (1907,2 mg, 13,8 mmol), KI (213,9 mg, 1,4 mmol). Kromatografija (neutralni aluminijev oksid) 40% → 80% etil acetata u heksanu, $R_f = 0,20$, 8:2 etil acetat:heksan. Prinos: 340,0 mg (0,91 mmol, 66%), žuto ulje. ^1H NMR (300 MHz, CD_3CN) δ 8,51-8,41 (m, 2H, Py), 7,92 (s, 1H, NH), 7,63 (td, $J = 7,7, 1,8$ Hz, 2H, Py), 7,38-7,32 (m, 2H, Py), 7,32-7,26 (m, 4H, Ph), 7,25-7,21 (m, 1H, Ph), 7,21-7,14 (m, 2H, Py), 4,96 (p, $J = 7,1$ Hz, 1H, CH), 3,77 (s, 4H, $\alpha\text{-CH}_2$), 2,86-2,77 (m, 2H, CH_2), 2,43-2,33 (m, 2H, CH_2), 1,41 (d, $J = 7,0$ Hz, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (151 MHz, CD_3CN) δ 171,77, 160,13, 149,96, 146,03, 137,33, 129,33, 127,68, 127,10, 124,23, 123,06, 60,57, 51,45, 49,48, 34,56, 22,87. ESI-MS: m/z 397,2 ($\text{M}+\text{Na}^+$, 68%), 375,2 ($\text{M}+\text{H}^+$, 100%).

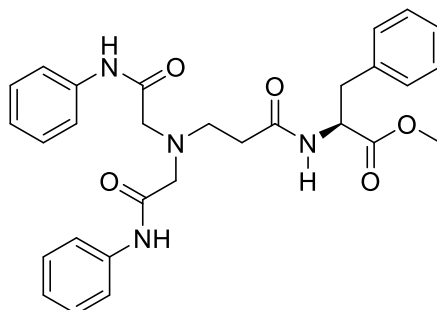


Db₂B. DBoc₂B (420,0 mg, 1,2 mmol), 2-pikolil klorid hidroklorid (393,2 mg, 2,4 mmol), K_2CO_3 (1655,6 mg, 12,0 mmol), KI (185,7 mg, 1,2 mmol). Kromatografija (neutralni aluminijev oksid) 50% → 100% etil acetata u heksanu, $R_f = 0,23$, etil-acetat. Prinos: 250,4 mg (0,58 mmol, 48%), žuto ulje. ^1H NMR (300 MHz, CD_3CN) δ 8,53-8,43 (m, 2H, Py), 7,99 (d, $J = 7,0$ Hz, 1H, NH), 7,66 (td, $J = 7,7, 1,8$ Hz, 2H, Py), 7,37 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H, Py), 7,31-7,10 (m, 7H, Ph, Py), 4,69-4,57 (m, 1H, CH), 3,75 (s, 4H, $\alpha\text{-CH}_2$), 3,61 (s, 3H, CH_3), 3,13 (dd, $J = 13,8, 6,0$ Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Ph})$), 3,01 (dd, $J = 13,8, 8,1$ Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{Ph})$), 2,80-2,70 (m, 2H, CH_2), 2,40-2,29 (m, 2H, CH_2). ^{13}C NMR (151 MHz, CD_3CN) δ 173,17, 172,67, 159,95, 149,94, 138,34, 137,33, 130,25,

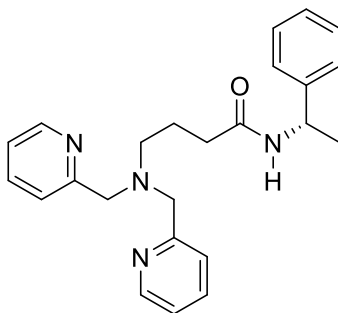
129,33, 127,67, 124,31, 123,07, 60,25, 54,69, 52,59, 51,09, 38,25, 34,15. ESI-MS: m/z 455,2 ($M+Na^+$, 100%), 433,2 ($M+H^+$, 58%).



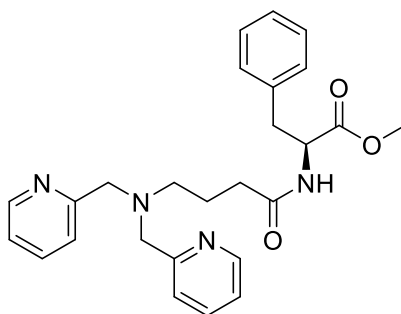
Di2A. **DBoc2A** (350,0 mg, 1,2 mmol), 2-kloro-N-fenilacetamid **AP1** (407,1 mg, 2,4 mmol), K_2CO_3 (1658,4 mg, 12,0 mmol), KI (186,0 mg, 1,2 mmol). Kromatografija (silika gel), 0% $\rightarrow$ 5% metanol u diklormetanu, $R_f = 0,19$, 5% metanol u diklormetanu. Prinos: 292,5 mg (0,64 mmol, 52%), bijeli prah. 1H NMR (600 MHz, CD_3CN) δ 9,83 (s, 2H, NH), 7,69-7,63 (m, 4H, Ph), 7,32-7,24 (m, 7H, Ph), 7,21-7,14 (m, 2H, Ph), 7,09-7,04 (m, 2H, Ph), 5,04-4,96 (m, 1H, CH), 3,37 (s, 4H, α -CH₂), 3,01-2,88 (m, 2H, CH₂), 2,50-2,45 (m, 2H, CH₂), 1,28 (d, $J = 7,0$ Hz, 3H, CH₃). ^{13}C NMR (151 MHz, CD_3CN) δ 172,94, 170,32, 145,32, 139,83, 129,75, 129,42, 127,90, 126,97, 124,62, 120,44, 60,87, 52,61, 50,10, 33,73, 22,56. ESI-MS: m/z 481,2 ($M+Na^+$, 73%).



Di2B. **DBoc2B** (412,7 mg, 1,2 mmol), 2-kloro-N-fenilacetamid **AP1** (399,5 mg, 2,4 mmol), K_2CO_3 (1628,0 mg, 11,8 mmol), KI (182,6 mg, 1,2 mmol). Kromatografija (silika gel), 60% $\rightarrow$ 100% etil acetata u heksanu, $R_f = 0,36$, etil-acetat. Prinos: 165,1 mg (0,32 mmol, 27%), bijela krutina. 1H NMR (300 MHz, CD_3CN) δ 9,58 (s, 2H, NH); 7,74-7,63 (m, 4H, Ph), 7,37-7,25 (m, 4H, Ph), 7,27-7,16 (m, 3H, Ph), 7,15-7,02 (m, 4H, Ph), 4,76-4,60 (m, 1H, CH), 3,50 (s, 3H, CH₃), 3,35 (ABq, $\Delta\delta_{AB} = 0,09$, $J_{AB} = 17,0$ Hz, 4H, α -CH₂), 3,10-2,98 (m, 1H, CH₂(Ph)), 2,97-2,86 (m, 3H, CH₂, CH₂(Ph)), 2,50-2,37 (m, 2H, CH₂). ^{13}C NMR (151 MHz, CD_3CN) δ 173,67, 172,94, 170,17, 139,74, 137,71, 130,15, 129,75, 129,39, 127,79, 124,73, 120,66, 60,63, 54,95, 52,77, 52,57, 38,02, 33,72. ESI-MS: m/z 539,2 ($M+Na^+$, 100%), 517,2 ($M+H^+$, 33%).

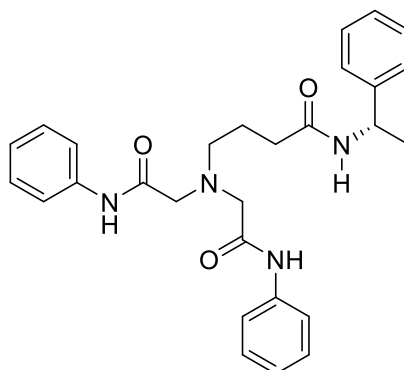


Db_{3A}. DBoc_{3A} (327,3 mg, 1,1 mmol), 2-pikolil klorid hidroklorid (351,0 mg, 2,2 mmol), K₂CO₃ (1478,7 mg, 10,7 mmol), KI (165,8 mg, 1,1 mmol). Kromatografija (neutralni aluminijev oksid) 60% → 90% etil acetata u heksanu, *R_f* = 0,20, etil-acetat. Prinosa: 286,6 mg (0,74 mmol, 69%), žuto ulje. ¹H NMR (600 MHz, CD₃CN) δ 8,51-8,42 (m, 2H, Py), 7,67 (td, *J* = 7,7, 1,7 Hz, 2H, Py), 7,50 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H, Py), 7,35-7,25 (m, 4H, Ph), 7,25-7,20 (m, 1H, Ph), 7,20-7,14 (m, 2H, Py), 6,88-6,73 (m, 1H, NH), 4,91 (p, *J* = 7,2 Hz, 1H, CH), 3,73 (s, 4H, α-CH₂), 2,50 (t, *J* = 7,0 Hz, 2H, CH₂), 2,14-2,11 (m, *J* = 8,7, 5,8 Hz, 2H, CH₂), 1,80-1,71 (m, 2H, CH₂), 1,35 (d, *J* = 7,0 Hz, 3H, CH₃). ¹³C NMR (151 MHz, CD₃CN) δ 172,95, 160,88, 149,74, 145,89, 137,39, 129,37, 127,74, 126,95, 123,98, 122,98, 60,99, 54,65, 49,52, 34,49, 24,20, 22,77. ESI-MS: *m/z* 411,2 (M+Na⁺, 100%), 389,2 (M+H⁺, 83%).

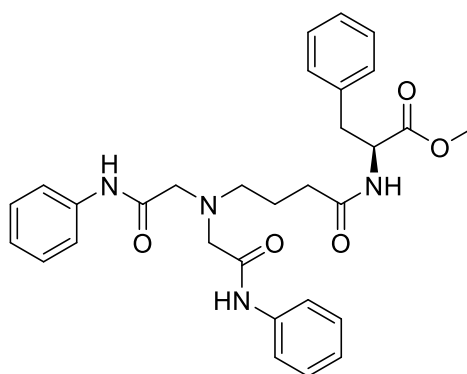


Db_{3B}. DBoc_{3B} (364,4 mg, 1,0 mmol), 2-pikolil klorid hidroklorida (328,1 mg, 2,0 mmol), K₂CO₃ (1382,0 mg, 10,0 mmol), KI (155,0 mg, 1,0 mmol). Kromatografija (neutralni aluminijev oksid) 40% → 100% etil acetata u heksanu, *R_f* = 0,35, etil-acetat. Prinosa: 194,0 mg (0,43 mmol, 43%), žuto ulje. ¹H NMR (600 MHz, CD₃CN) δ 8,50-8,40 (m, 2H, Py), 7,72-7,61 (m, 2H, Py), 7,46 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H, Py), 7,30-7,24 (m, 2H, Py), 7,24-7,19 (m, 1H, Ph), 7,20-7,14 (m, 4H, Ph), 6,83 (d, *J* = 7,1 Hz, 1H, NH), 4,65-4,54 (m, 1H, CH), 3,71 (s, 4H, α-CH₂), 3,62 (s, 3H, CH₃), 3,08 (dd, *J* = 13,9, 5,7 Hz, 1H, CH₂(Ph)), 2,92 (dd, *J* = 13,9, 8,4 Hz, 1H, CH₂(Ph)), 2,47 (t, *J* = 7,0 Hz, 2H, CH₂), 2,13-2,08 (m, 2H, CH₂), 1,75-1,63 (m, 2H, CH₂). ¹³C NMR (151 MHz, CD₃CN) δ 173,59, 173,19, 160,92, 149,80, 138,15, 137,26, 130,22, 129,35,

127,71, 123,89, 122,90, 60,92, 54,54, 54,47, 52,63, 38,18, 34,10, 24,16. ESI-MS: m/z 469,2 ($M+Na^+$, 99%), 447,2 ($M+H^+$, 100%).



Di3A. **DBoc3A** (377,7 mg, 1,2 mmol), 2-kloro-N-fenilacetamid **AP1** (521,6 mg, 3,1 mmol), K_2CO_3 (1699,9 mg, 12,3 mmol), KI (190,6 mg, 1,2 mmol). Kromatografija (silika gel), 60% → 80% etil acetata u heksanu, R_f = 0,23, etil-acetat. Prinos: 483,2 mg (1,02 mmol, 83%), bezbojno ulje. 1H NMR (600 MHz, CD_3CN) δ 9,54 (s, 2H, NH), 7,67 (d, J = 7.8 Hz, 4H, Ph), 7,32 (t, J = 7,9 Hz, 4H, Ph), 7,29-7,24 (m, 2H, Ph), 7,24-7,17 (m, 3H, Ph), 7,12-7,06 (m, 2H, Ph), 6,95-6,86 (m, 1H, NH), 4,95-4,86 (m, 1H, CH), 3,31 (ABq, $\Delta\delta_{AB}$ = 0,05, J_{AB} = 16,5 Hz, 4H, α -CH₂), 2,69 (t, J = 6,7 Hz, 2H, CH₂), 2,33-2,22 (m, 2H, CH₂), 1,85-1,76 (m, 2H, CH₂), 1,31 (d, J = 7,0 Hz, 3H, CH₃). ^{13}C NMR (151 MHz, CD_3CN) δ 173,64, 170,72, 145,66, 139,77, 129,81, 129,38, 127,79, 126,81, 124,73, 120,59, 60,50, 56,81, 49,75, 35,00, 24,47, 22,82. ESI-MS: m/z 495,3 ($M+Na^+$, 100%), 473,2 ($M+H^+$, 13%).



Di3B. **DBoc3B** (364,4 mg, 1,0 mmol), 2-kloro-N-fenilacetamid **AP1** (424,03 mg, 2,5 mmol), K_2CO_3 (1382,0 mg, 10,0 mmol), KI (155,0 mg, 1,0 mmol). Kromatografija (silika gel), 40% → 90% etil acetata u heksanu, R_f = 0,17, etil-acetat. Prinos: 271,3 mg (0,51 mmol, 51%), bijela krutina. 1H NMR (600 MHz, CD_3CN) δ 9,46 (s, 2H, NH), 7,71-7,65 (m, 4H, Ph), 7,36-7,30 (m, 4H, Ph), 7,28-7,24 (m, 2H, Ph), 7,23-7,19 (m, 1H, Ph), 7,17-7,12 (m, 2H, Ph), 7,12-7,07 (m, 2H, Ph), 6,80 (d, J = 7,8 Hz, 1H, NH), 4,63-4,56 (m, 1H, CH), 3,57 (s, 3H, CH₃), 3,30 (ABq,

= 13,9, 6,0 Hz, 1H, CH₂), 2,82 (dd, $J = 13,7, 8,3$ Hz, 1H, CH₂), 2,69-2,53 (m, 2H, CH₂), 1,81 (s, 3H, CH₃), 1,62-1,57 (m, 1H, CH₂), 1,36-1,29 (m, 1H, CH₂).

3.2.13. Sinteza ML metalnog kompleksa **Db_{2A}Cu**

[Cu(Db_{2A})(H₂O)(CF₃SO₃)](CF₃SO₃), Db_{2A}Cu. Otopine liganda **Db_{2A}** (15,5 mg, 0,042 mmol) i Cu(CF₃SO₃)₂ (15,0 mg, 0,042 mmol) u acetonitrilu pomiješane su i ostavljene na sobnoj temperaturi da ispare. Upareni kompleks otopljen je u diklormetanu, filtriran i ostavljen da isparava na sobnoj temperaturi, tvoreći plave pločaste kristale pogodne za difrakciju rentgenskog zračenja nakon 2 sata.

3.2.14. Sinteza ML₂ metalnih kompleksa **Di_{3A}Cu**, **Di_{3B}Cu**, i **Di_{3B}Ni**

Otopine liganda i metalne soli u molarnom omjeru 2:1 u nitrometanu odvojeno su zagrijavane dok se potpuno ne otope. Otopine su pomiješane, filtrirane i ostavljene na sobnoj temperaturi da ispare do malog volumena. Zasićene otopine držane su na -20°C do pojave kristalizacije.

[Cu(Di_{3A})₂](CF₃SO₃)₂, Di_{3A}Cu. Ligand **Di_{3A}** (7,0 mg, 0,016 mmol), Cu(CF₃SO₃)₂ (2,9 mg, 0,008 mmol). Svjetloplavi prizmatični kristali pogodni za difrakciju rentgenskog zračenja nastali su nakon šest mjeseci.

[Cu(Di_{3B})₂](ClO₄)₂, Di_{3B}Cu. Ligand **Di_{3B}** (7,0 mg, 0,013 mmol), Cu(ClO₄)₂·6H₂O (2,4 mg, 0,007 mmol). Plavi pločasti kristali pogodni za difrakciju rentgenskog zračenja nastali su nakon dva mjeseca.

[Ni(Di_{3B})₂](ClO₄)₂, Di_{3B}Ni. Ligand **Di_{3B}** (5,8 mg, 0,011 mmol), Ni(ClO₄)₂·6H₂O (1,4 mg, 0,005 mol). Ljubičasti prizmatični kristali pogodni za difrakciju rentgenskog zračenja nastali su nakon jednog tjedna.

3.3. Kristalografija

Tablica 3. Kristalografski podaci za **AL2**, **A1_{Zn}**, **A1_{Co}**, **A1_{Ni}** i **A1_{Cu}**.

	AL2	A1_{Zn}	A1_{Co}	A1_{Ni}	A1_{Cu}
Molekulska formula	C ₁₉ H ₂₁ N ₅ O ₆	C ₄₀ H ₅₄ B ₂ F ₈ N ₆ O ₆ Zn	C ₄₀ H ₅₄ B ₂ CoF ₈ N ₆ O ₆	C ₄₀ H ₅₄ B ₂ F ₈ N ₆ Ni O ₆	C ₇₆ H ₉₆ B ₂ Cu ₂ F ₁₄ N ₁₂ O ₁₀ Si
<i>F_w</i> (g mol ⁻¹)	415.41	953.90	947.44	947.20	1780.46
Temperatura	293(5)	100(5)	100(5)	100(5)	122.8(2)
Dimenzije (mm)	0.3 × 0.2 × 0.1	0.4 × 0.35 × 0.3	0.3 × 0.25 × 0.2	0.3 × 0.25 × 0.2	0.5 × 0.3 × 0.1
Boja	zeleni	bezbojni	ružičasti	svijetlo plavi	plavi
Kristalni sustav	Monoklinski	Triklinski	Triklinski	Triklinski	Triklinski
Prostorna grupa	<i>C2/c</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> (Å)	18.4152(2)	10.3389(6)	10.3557(6)	10.4072(4)	11.8319(6)
<i>b</i> (Å)	14.3024(2)	10.3627(6)	10.3628(6)	10.4327(6)	13.5798(5)
<i>c</i> (Å)	15.1812(2)	11.1688(4)	11.1372(5)	11.0491(6)	13.7230(5)
<i>α</i> (°)	90	96.410(4)	96.293(4)	95.669(4)	83.623(3)
<i>β</i> (°)	99.051(1)	98.367(4)	98.257(4)	98.988(4)	72.167(4)
<i>γ</i> (°)	90	108.808(5)	108.779(5)	109.883(4)	78.200(4)
<i>V</i> (Å ³)	3948.66(9)	1104.49(10)	1104.23(11)	1099.29(10)	2051.87(16)
<i>Z</i>	8	1	1	1	1
<i>ρ</i> (g cm ⁻³)	1.398	1.434	1.425	1.431	1.441
<i>F</i> (000)	1744	496	493	494	924
Prikupljeni refleksi	9198	7194	6868	6702	19793
Neovisni refleksi	3974	3734	3738	3729	8416
<i>R</i> _{init}	0.0199	0.0297	0.0319	0.0278	0.0535
Opaženi refleksi	3660	3425	3729	3374	7364
Parametri	281	296	296	296	556
<i>R</i> [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0367	0.0294	0.0333	0.0400	0.0484
w <i>R</i> ₂ (svi podaci)	0.1008	0.0758	0.0857	0.1100	0.1369
Goof, <i>S</i>	1.042	1.076	1.058	1.063	1.027
Maks./Min. rez. el. gust.	+0.220/−0.174	+0.247/−0.403	+0.254/−0.360	+0.719/−0.562	+0.569/−0.937

Tablica 4. Kristalografski podaci za **A3_{Ni}**, **A4_{Ni}**, **A5_{Ni}**, **A6_{Zn}** i **A7_{Zn}**.

	A3_{Ni}	A4_{Ni}	A5_{Ni}	A6_{Zn}	A7_{Zn}
Molekulska formula	C ₄₆ H ₆₆ B ₂ F ₈ N ₁₀ NiO ₄	C ₃₄ H ₃₈ N ₈ NiO ₁₀	C ₄₆ H ₄₆ N ₈ NiO ₁₀	C ₅₄ H ₆₆ B ₂ F ₈ N ₁₀ O ₄ Zn	C ₃₆ H ₅₀ F ₆ N ₆ O ₈ SiZn
<i>F_w</i> (g mol ⁻¹)	1055.40	777.41	929.62	1158.18	902.30
Temperatura	293(2)	293(5)	203(13)	126(6)	108(4)
Dimenzije (mm)	0.3 × 0.1 × 0.05	0.3 × 0.25 × 0.2	0.3 × 0.25 × 0.2	0.2 × 0.15 × 0.05	0.3 × 0.2 × 0.1
Boja	crvena	ljubičasta	plava	bezbojna	plava
Kristalni sustav	Ortorompski	Monoklinski	Triklinski	Monoklinski	Triklinski
Prostorna grupa	<i>P b c a</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P-1</i>	<i>Pc</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> (Å)	9.5465(3)	12.0215(2)	9.9683(7)	12.7362(2)	12.8925(5)
<i>b</i> (Å)	21.9946(6)	9.55749(10)	10.2919(6)	26.7874(5)	13.2768(4)
<i>c</i> (Å)	24.1718(7)	19.1474(4)	11.2495(9)	28.7740(6)	13.3640(5)
<i>α</i> (°)	90	90	102.679(6)	90	81.201(3)
<i>β</i> (°)	90	125.369(1)	97.835(6)	111.260(2)	82.666(3)
<i>γ</i> (°)	90	90	98.177(6)	90	76.040(3)
<i>V</i> (Å ³)	5075.4(3)	1793.93(6)	1097.62(14)	9148.7(3)	2184.00(14)
<i>Z</i>	4	2	1	6	2
<i>ρ</i> (g cm ⁻³)	1.381	1.439	1.406	1.261	1.372
<i>F</i> (000)	2216	812	486	3624	940
Prikupljeni refleksi	15559	6748	6529	55573	12372
Neovisni refleksi	5091	3521	3725	28960	6799
<i>R</i> _{init}	0.0252	0.0257	0.1152	0.0466	0.0465
Opaženi refleksi	4139	2941	3168	26044	6342
Parametri	336	250	303	2082	559

$R[I > 2\sigma(I)]$	0.0728	0.0433	0.1005	0.0931	0.0988
wR_2 (svi podaci)	0.2431	0.1252	0.2812	0.2689	0.1019
Goof, S^c	1.058	1.047	1.162	1.247	1.061
Maks./Min. rez. el. gust.	+0.580/−0.499	+0.346/−0.306	+1.594/−0.673	+1.342/−0.705	+1.929/−1.029

Tablica 5. Kristalografski podaci za **B1azn**, **B1bzn**, **B2zn** i **B3zn**.

	B1azn	B1bzn	B2zn	B3zn
Molekulska formula	$C_{15}H_{19}Br_2N_3Zn$	$C_{15}H_{19}Br_2N_3Zn$	$C_{30}H_{38}B_2F_{10}N_6Zn_2$	$C_{30}H_{38}Cl_2N_6O_8Zn$
F_w (g mol ^{−1})	466.52	466.52	825.06	746.95
Temperatura	125(3)	122.3 (1)	121(2)	293(3)
Dimenzije (mm)	$0.2 \times 0.17 \times 0.15$	$0.2 \times 0.15 \times 0.1$	$0.2 \times 0.07 \times 0.05$	$0.12 \times 0.09 \times 0.07$
Boja	bezbojna	bezbojna	žuta	bezbojna
Kristalni sustav	Monoklinski	Monoklinski	Monoklinski	Ortorompski
Prostorna grupa	$P2_1/c$	$P21/c$	$P21/c$	$Pna2_1$
a (Å)	16.9032(3)	7.39453(10)	8.6180(3)	18.0273(3)
b (Å)	13.8335(2)	14.4857(2)	9.6538(3)	10.5763(1)
c (Å)	16.3222(3)	15.6621(2)	21.3281(8)	17.8871(2)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	117.048(2)	91.533(1)	102.724(3)	90
γ (°)	90	90	90	90
V (Å ³)	3399.19(12)	1677.04(4)	1730.85(11)	3410.39(8)
Z	8	4	2	4
ρ (g cm ^{−3})	1.823	1.848	1.583	1.455

$F(000)$	1840	920	840	1552
Prikupljeni refleksi	20198	7967	9255	6764
Neovisni refleksi	7037	3426	3547	3977
R_{init}	0.0415	0.0734	0.0261	0.0233
Opaženi refleksi	6175	3320	3408	3626
Parametri	383	192	228	522
$R[I > 2\sigma(I)]$	0.0324	0.0613	0.0349	0.0689
wR_2 (svi podaci)	0.0865	0.1643	0.0894	0.2038
Goof, S	1.029	1.090	1.080	1.057
Maks./Min. rez. el. gust.	+0.493/−1.037	+1.051/−1.693	+0.546/−0.380	+0.577/−0.387

Tablica 6. Kristalogrfski podaci za **B1a_{Cu}**, **B1b_{Cu}**, **B2_{Cu}**, **B3a_{Cu}** i **B3b_{Cu}**.

	B1a_{Cu}	B1b_{Cu}	B2_{Cu}	B3a_{Cu}	B3b_{Cu}
Molekulska formula	C ₁₅ H ₁₉ Br ₂ CuN ₃	C ₃₀ H ₃₈ Br ₃ Cu ₂ F ₆ N ₆ P	C ₁₆ H ₂₃ BCuF ₅ N ₃ O	C ₁₅ H ₂₁ Cl ₂ CuN ₃ O ₉	C ₄₆ H ₅₇ Cl ₄ Cu ₃ N ₉ O ₁₉
F_w (g mol ^{−1})	464.68	994.43	442.73	521.80	1372.47
Temperatura	137(5)	133(2)	122(3)	126(1)	125.0(2)
Dimenzije (mm)	0.2 × 0.17 × 0.15	0.2 × 0.07 × 0.05	0.2 × 0.07 × 0.05	0.2 × 0.07 × 0.05	0.2 × 0.17 × 0.15
Boja	zelena	plavo-zelena	plava	tamno plava	tamno plava
Kristalni sustav	Monoklinski	Monoklinski	Ortorompski	Monoklinski	Trigonski
Prostorna grupa	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_12_12_1$	$P2_1/c$	$P-3c1$
a (Å)	10.0122(2)	12.5739(3)	6.12211(10)	8.6232(1)	14.2064(3)
b (Å)	11.3916(3)	25.3031(3)	13.4810(2)	16.1836(1)	14.2064(3)
c (Å)	15.1888(4)	13.9773(6)	22.4399(4)	15.4076(2)	32.0728(8)
α (°)	90	90	90	90	90
β (°)	92.560(2)	119.283(2)	90	110.342(1)	90
γ (°)	90	90	90	90	120

$V (\text{\AA}^3)$	1730.63(7)	3878.7(2)	1852.01(5)	2016.10(4)	5605.8(3)
Z	4	4	4	4	4
$\rho (\text{g cm}^{-3})$	1.783	1.703	1.588	1.719	1.626
$F(000)$	916	1968	908	1068	2812
Prikupljeni refleksi	9202	21416	5834	10390	18881
Neovisni refleksi	3559	8001	3454	4119	3879
R_{init}	0.0588	0.0415	0.1006	0.0385	0.0384
Opaženi refleksi	3132	6994	3202	3931	3626
Parametri	192	437	251	279	242
$R[I > 2\sigma(I)]$	0.0410	0.0528	0.0968	0.0343	0.0850
wR_2 (svi podaci)	0.1171	0.1442	0.2557	0.0957	0.2508
Goof, S	1.074	1.025	1.173	1.057	1.047
Maks./Min. rez. el. gust.	+0.539/−0.903	+1.616/−1.113	+1.420/−1.815	+0.436/−0.531	+2.129/−1.119

Tablica 7. Kristalografski podaci za **C1**, **Db₂ACu**, **Di₃ACu**, **Di₃BCu** i **Dbi₃BNi**.

	C1	Db₂ACu	Di₃ACu	Di₃BCu	Db₃BNi
Molekulska formula	$\text{C}_{50}\text{H}_{45}\text{F}_6\text{FeN}_7\text{O}_6\text{S}_2$	$\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{CuF}_6\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2$	$\text{C}_{58}\text{H}_{64}\text{CuF}_6\text{N}_8\text{O}_{14}\text{S}_2 + \text{otapalo}$	$\text{C}_{64}\text{H}_{80}\text{Cl}_2\text{CuN}_{12}\text{O}_{26}$	$\text{C}_{64.35}\text{H}_{81.05}\text{Cl}_2\text{N}_{12.35}\text{NiO}_{26.70}$
F_w (g mol ^{−1})	1073.90	754.17	1338.84	1567.84	1584.37
Temperatura	293(2)	293(2)	150.0(1)	113(3)	136(11)
Boja	narandžasta	plava	plava	plava	ljubičasta
Kristalni sustav	Ortorompski	Rompski	Monoklinski	Monoklinski	Triklinski
Prostorna grupa	$C m c a$	$P2_12_12_1$	$P2$	$P2_1$	$P1$
a (Å)	19.7874(9)	8.54760(10)	19.2084(4)	10.6841(2)	10.8136(3)
b (Å)	42.5557(15)	11.1180(10)	10.2197(3)	24.5941(5)	14.3149(4)
c (Å)	12.4013(4)	34.2531(4)	19.4085(6)	14.2949(3)	14.8173(5)
α (°)	90	90	90	90	114.840(3)
β (°)	90	90	104.758(3)	100.679(2)	110.408(3)

γ (°)	90	90	90	90	95.136(2)
V (Å ³)	10442.7(7)	3255.26(6)	3684.28(18)	3691.16(13)	1874.20(11)
Z	8	4	2	2	1
ρ (g cm ⁻³)	1.366	1.539	1.2069	1.411	1.404
$F(000)$	4432	1540	1390	1638	829
Prikupljen i refleksi	15441	10312	41089	22123	18687
Neovisni refleksi	5532	5766	14307	12247	9207
R_{init}	0.0314	0.0328	0.0707	0.0571	0.0260
Opaženi refleksi	4019	5630	12262	11668	9000
Parametri	360	428	824	1024	1010
$R[I > 2\sigma(I)]$	0.0761	0.0385	0.0974	0.0773	0.0520
wR_2 (svi podaci)	0.2537	0.1090	0.2806	0.2077	0.1437
Goof, S	1.099	1.040	1.161	1.015	1.044
Maks./Mi n. rez. el. gust.	0.685/ -0.797	0.229/-0.282	0.808 /-0.743	1.054/-1.012	0.880/-0.575

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

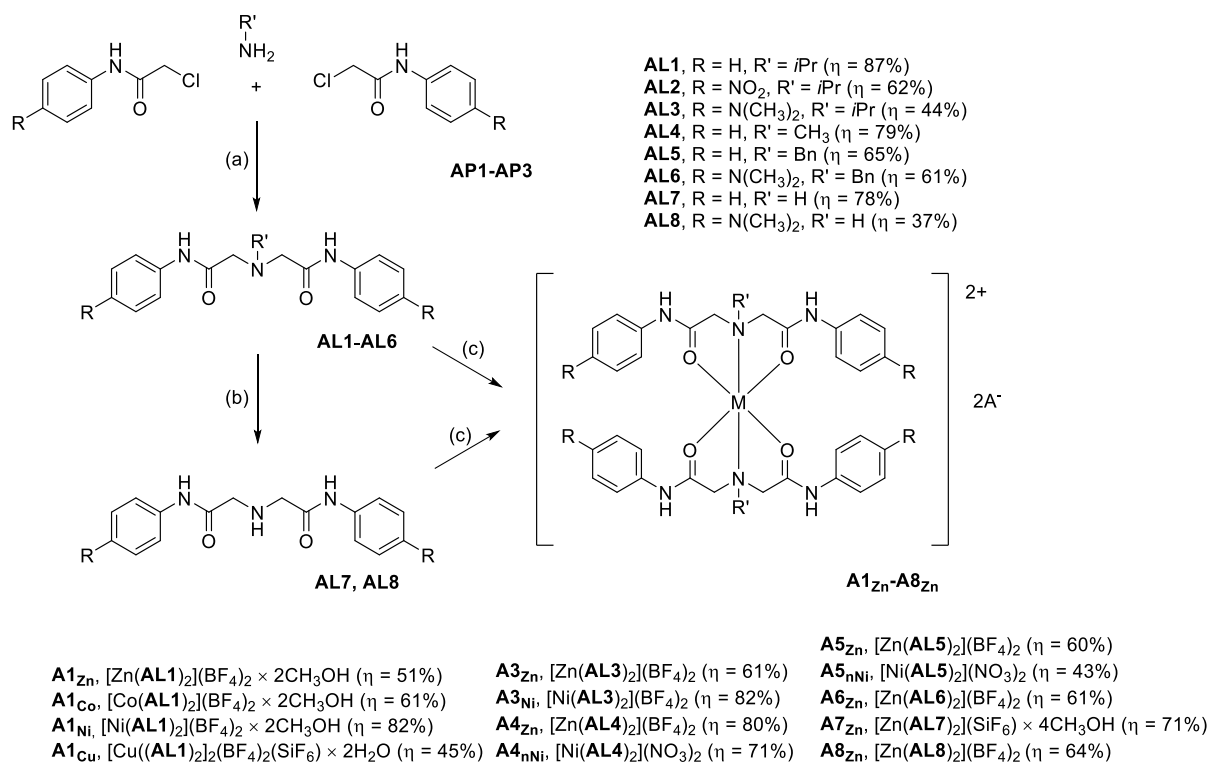
4.1. Stereokemija heksakoordiniranih kompleksa iminodiacetamidnih liganada (A)

Derivati iminodiacetamida (**imda**) su tridentatni ligandi koji s prijelaznim metalima mogu tvoriti heksakoordinirane komplekse **ML** i **ML₂** stehiometrije. U CSD bazi uglavnom su pronađeni **ML₂** kompleksi, dok su za **ML** komplekse nađena samo dva primjera.^{113,114} Analizom struktura **ML₂** kompleksa **imda** liganada u CSD bazi, očito je da oni preferirano tvore *trans-fac* izomere. Od ukupno nađenih 41 **ML₂** kompleksa, 39 su *trans-fac* i 2 *cis-fac* izomera. Do sada su metalni kompleksi **imda** liganada opsežno karakterizirani u čvrstom stanju, dok je za karakterizaciju u otopini dostupno značajno manje podataka.

U ovom poglavlju¹¹⁵ opisana je sinteza i karakterizacija osam **imda** liganada (**ALI-AL8**) i njihovih Zn(II), Cu(II), Ni(II) i Co(II) kompleksa (**A1_{Zn}-A8_{Zn}**). Polazeći od nesupstituiranog liganda, u **imda** sustav dodani su elektron donorski ili elektron akceptorski supstituenti kako bi se procijenio njihov utjecaj na stereokemiju, stehiometriju, geometriju i stabilnost pripremljenih metalnih kompleksa.

4.1.1. Sinteza iminodiacetamida i njihovih metalnih kompleksa

Sinteza liganada provedena je u nekoliko koraka. Prvi korak je bio kloroacetiliranje¹¹⁶ anilina ili njegovih derivata s elektron donorskim ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ili elektron akceptorskim ($-\text{NO}_2$) skupinama (R) u *para*-položaju fenilnih prstenova, pri čemu su dobiveni kloroacetamidi **AP1-AP3**. Drugi korak bila je nukleofilna supstitucija s KI kao katalizatorom (**slika 27**). Dodavanje KI pretvara kloroacetamide u reaktivnije jodoacetamide, ubrzavajući reakciju.¹¹⁷



Slika 27. Sinteza liganada **AL1-AL8** i kompleksa **A1_{Zn}-A8_{Zn}**. Reakcijski uvjeti: (a) DIPEA, KI, DMF, mikrovalna 50 W, 100 °C, 1 h; (b) H₂ / Pd, 20 h; (c) ½ MA₂, M = Zn (II), Cu (II), Co (II), Ni (II), A = BF₄⁻, NO₃⁻, metanol.

Reakcija nukleofilne supstitucije isprva je provedena prema postupku iz literature,^{118,119} u acetonitrilu uz korištenje kalijevog karbonata kao baze, što je rezultiralo smjesom mono- i disupstituiranog amina. Ligan **AL1** dobiven je u umjerenom iskorištenju (41%) zbog slabe topljivosti intermedijera, mono supstituiranog amina u acetonitrilu, koji taloži iz reakcijske smjese i nije dostupan za daljnju supstituciju.

Promjenom reakcijskog otapala u dimetilformamid, baze u DIPEA-u i provođenjem reakcije u mikrovalnom reaktoru, dobiveno je bolje iskorištenje za **AL1** (87%). Ti su uvjeti uspješno primijenjeni za pripremu liganada **AL2-AL6**, koji sadrže –Me, –*i*Pr ili –Bn supstituente R' na centralnom atomu dušika i/ili –H, –N(CH₃)₂ ili –NO₂ skupine u *para*-položaju dva fenilna prstena, s iskorištenjima 44-79%.

Ligandi **AL7** i **AL8** pripremljeni su reakcijom katalitičkog hidrogeniranja uz paladij(0) na ugljiku kao katalizator za uklanjanje benzilnih grupa vezanih na središnji dušikov atom iz liganada **AL5** i **AL6**.

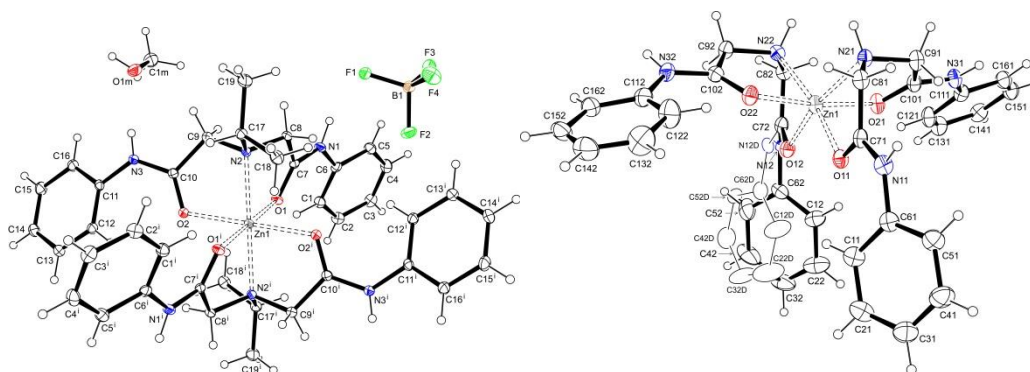
Ligandi **AL1-AL8** pročišćeni su automatiziranom *flash* kromatografijom, a karakterizirani su ¹H, ¹³C NMR, UV-Vis i IR spektroskopijom, kao i ESI i MALDI masenom

spektrometrijom. NMR pomaci **AL1** assignirani su korištenjem HSQC i COSY 2D NMR spektara.

Metalni kompleksi pripremljeni su korištenjem Zn(II), Cu(II), Co(II) i Ni(II) soli (**slika 27**). Metalne soli s anionima tetrafluoroboratom (BF_4^-) ili nitratom (NO_3^-) korištene su zbog njihove slabe koordinacijske sposobnosti, kako bi se izbjegla koordinacija aniona na metalni centar.^{53,118,120} Kompleksi su pripremljeni miješanjem zagrijanih metanolnih otopina liganda i metalne soli, nakon čega je slijedilo polagano isparavanje otapala pri sobnoj temperaturi za komplekse (**A1_{Zn}**, **A1_{Co}**, **A1_{Ni}**, **A1_{Cu}**, **A3_{Ni}**, **A4_{Zn}**, **A4_{Ni}**, **A5_{Ni}**) ili difuzija para heksana (**A7_{Zn}**) ili dietil-etera (**A3_{Zn}**, **A5_{Zn}**, **A6_{Zn}**) u metanolnu otopinu kompleksa. Kompleksi su dobiveni u iskorištenjima od 43-82%.

4.1.2. Karakterizacija kompleksa u čvrstom stanju

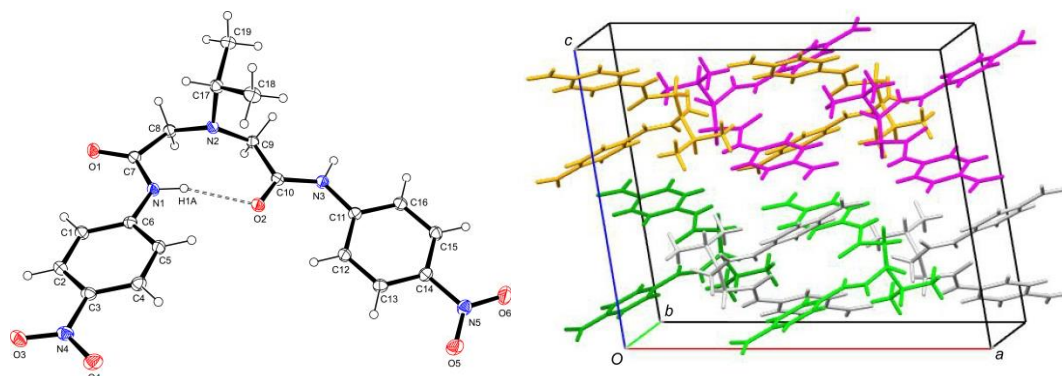
Kristalne strukture liganda **AL2**, tri Zn(II) kompleksa (**A1_{Zn}**, **A6_{Zn}**, **A7_{Zn}**), četiri Ni(II) (**A1_{Ni}**, **A3_{Ni}**, **A4_{Ni}**, **A5_{Ni}**), jednog Co(II) (**A1_{Co}**) i jednog Cu(II) kompleksa (**A1_{Cu}**) određene su difrakcijom rentgenskog zračenja u jediničnom kristalu. U svim određenim kristalnim strukturama **imda** se veže kao tridentatni ligand, tvoreći komplekse **ML₂** stehiometrije. Od devet eksperimentalno određenih kristalnih struktura, osam su *trans-fac* izomeri, a **A7_{Zn}** je *cis-fac* izomer. Na **slici 28** prikazan je **1_{Zn}** kao primjer *trans-fac* kompleksa, a **7_{Zn}** kao jedini dobiveni *cis-fac* kompleks.



Slika 28. Kristalne strukture *trans-fac* (**A1_{Zn}**, lijevo) i *cis-fac* (**A7_{Zn}**, desno) izomera.

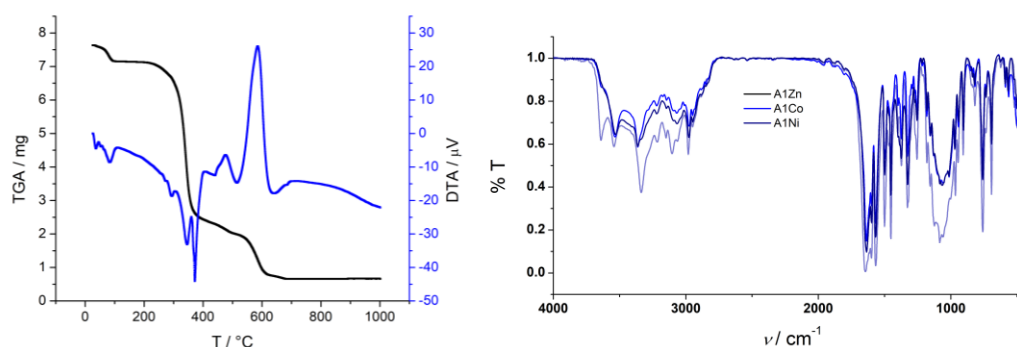
Za ligand **AL2**, topljivost u uobičajenim organskim otapalima vrlo je mala te stoga nisu dobiveni metalni kompleksi s **AL2**. Na **slici 29** vidljivo je da u čvrstom stanju ligand **AL2** ima intramolekulsku vodikovu vezu, koja tvori osmeročlani prsten [notacija S(8)],¹²¹ koji je u

literaturi također opisan za druge **imda** ligande.^{122,123} U kristalnoj strukturi **AL2**, međumolekulske vodikove veze doprinose nastajanju dvodimenzijskih slojeva.



Slika 29. Kristalna struktura (lijevo) i kristalno pakiranje (desno) liganda **AL2**.

Ligand **AL1** odabran je kao reprezentativni primjer, koji ima supstituente umjerenog steričkog i elektronskog utjecaja: izopropil na centralnom atomu dušika ($R' = iPr$) i nesupstituirane fenilne prstenove ($R = H$). S ligandom **AL1** pripremljeni su kompleksi sa Zn(II), Cu(II), Ni(II) i Co(II). Kompleksi **A1_{Zn}**, **A1_{Co}** i **A1_{Ni}** izostrukturalni su te imaju geometriju blago nepravilnog oktaedra. Kompleksi su *trans-fac* izomeri te su kutovi između centralnih atoma dušika dvaju liganada 180° , a kutovi između karboksilnih kisika i metalnog centra (O–M–O) su $\approx 96^\circ$, u dobrom slaganju s izračunatom vrijednosti $-95,2^\circ$. Kompleksi **A1_{Zn}**, **A1_{Co}** i **A1_{Ni}** imaju dvije molekule metanola u kristalnoj strukturi te je struktura cjelokupnog uzorka u tim slučajevima potvrđena pomoću termogravimetrijske analize. Gubitak mase od 25–100 °C odgovarao je gubitku dvije molekule metanola iz kristalne strukture, a nakon zagrijavanja na 1000 °C, preostali ostatak bio je ZnO za **A1_{Zn}**, CoF₂ za **A1_{Co}** i NiF₂ za **A1_{Ni}**. Međusobna sličnost IR (KBr) spektara (**slika 30**) također potvrđuje izomorfiju **A1_{Zn}**, **A1_{Co}** i **A1_{Ni}**.



Slika 30. Termogram **A1_{Zn}** (lijevo) i usporedba IR spektara kompleksa **A1_{Zn}**, **A1_{Co}** i **A1_{Ni}** (desno).

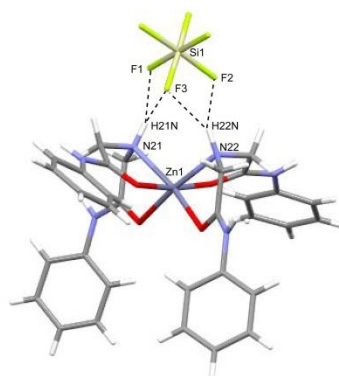
Cu(II) kompleks **A1_{Cu}** nije izostrukturnan s drugim pripremljenim kompleksima **AL1**. Zbog Jahn-Tellerovog efekta karakterističnog za komplekse Cu(II), **A1_{Cu}** je nepravilni oktaedar, s izduženim apikalnim Cu–O2 vezama (2.395, 2.400 Å). Zanimljiva pojava primijećena u **A1_{Cu}**, a kasnije i u **A7_{Zn}**, je prisutnost aniona SiF₆²⁻, umjesto aniona BF₄⁻ koji je korišten u sintezi. U otopini dolazi do raspada tetrafluoroborarnog aniona te nastaje fluoridni anion. Fluoridni anion zatim reagira sa SiO₂ staklene reakcijske posude, te nastaje SiF₆²⁻.^{124,125}

Trans-fac **ML₂** kompleksi **A3_{Ni}**, **A4_{Ni}** i **A5_{Ni}** sintetizirani su dodavanjem otopina Ni(NO₃)₂ i NaBF₄ u metanolu, u otopinu liganda u metanolu. U **A3_{Ni}**, BF₄⁻ je ugrađen u kristalnu strukturu, dok je u kristalnim strukturama **A4_{Ni}** i **A5_{Ni}** kao anion prisutan NO₃⁻. Fazna čistoća uzoraka **A3_{Ni}** i **A4_{Ni}** potvrđena je rentgenskom difrakcijom na prahu, dok je za **A5_{Ni}** bila prisutna mala količina neidentificirane faze.

U kristalnoj strukturi **A6_{Zn}** postoje tri kristalografski neovisna kompleksna kationa. Sva tri neovisna kationa u **A6_{Zn}** imaju samo približne centre simetrije smještene u atomima Zn. Međutim, neke strukturne značajke, poput orijentacije fenilnih prstenova [iz Phe–N–(CH₃)₂ skupine] sa suprotnih strana molekule, značajno se razlikuju od 0°, vrijednosti očekivane za centrosimetrične strukture.

Jedini izolirani *cis-fac* izomer bio je **A7_{Zn}**. Kut N–M–N od 103,53(19)° je dokaz da dva N-atoma zauzimaju jednu ekvatorijalnu i jednu aksijalnu poziciju, za razliku od *trans-fac* izomera gdje taj kut iznosi točno 180° (za strukture s kristalografskim centrima simetrije) ili gotovo 180° (za strukture s približnim centrima simetrije) (**tablica 8**). Kutovi veza oko centralnog metalnog atoma pokazuju odstupanje u odnosu na idealnu oktaedarsku geometriju. Kompleks **A7_{Zn}** ima približnu C₂ molekulsku simetriju, što se i očekuje za *cis-fac* **ML₂** izomere. Iako su kompleksi C₂ simetrije kiralni, u kristalnoj strukturi **A7_{Zn}** prisutna su oba enantiomera (prostorna grupa P $\bar{1}$).

Interakcije koje utječu na kristalno pakiranje metalnih kompleksa opisanih u ovom poglavlju imaju ionski karakter zbog postojanja nabijenih kationa i aniona u svim strukturama. Osim toga, neki vodikovi atomi amidnih grupa tvore vodikove veze s anionima BF₄⁻/SiF₆²⁻ i NO₃⁻ ili s atomima kisika iz molekula otapala. Konkretno, u **A7_{Zn}**, vodikove veze koje tvore vodikovi atomi iz amino grupe (H21N i H22N) i atomi fluora iz SiF₆²⁻ aniona, doprinose stabilnosti *cis-fac* izomera u čvrstom stanju (**slika 31**). Zanimljivo je spomenuti da je u jedinom literaturnom *cis-fac* **ML₂** kompleksu s **imda** ligandima,⁵¹ prisutna slična stabilizacijska interakcija s perkloratnim anionom.



Slika 31. Vodikove veze između kompleksnog kationa **A7_{Zn}** i **SiF₆²⁻** aniona.

Tablica 8. Odabrane duljine veza i kutovi za eksperimentalno određene kristalne strukture metalnih kompleksa s **imda** ligandima.

Kompleks	M–O1	M–O2	M–N2	O1–M–O2	N2–M–N2 ⁱ
	M–O1 ⁱ	M–O2 ⁱ	M–N2 ⁱ	O1 ⁱ –M–O2 ⁱ	(°)
	(Å)	(Å)	(Å)	(°)	
A1_{Zn}	2,0951(11)	2,0944(11)	2,1822(14)	96,46(4)	180,00
A1_{Co}	2,0733(11)	2,0749(11)	2,1977(14)	96,63(4)	180,00
A1_{Ni}	2,0457(13)	2,0452(12)	2,1419(15)	95,85(5)	180,00
A1_{Cu} (1)	2,3954(14)	1,9409(13)	2,0715(15)	96,22(5)	180,00
A1_{Cu} (2)	2,4003(13)	1,9726(13)	2,0582(16)	99,87(5)	180,00
A3_{Ni}	2,022(2)	2,067(2)	2,154(2)	90,02(9)	180,00
A4_{Ni}	2,0325(14)	2,0919(13)	2,0743(16)	87,60(6)	180,00
A5_{Ni}	2,079(2)	2,024(2)	2,099(3)	92,72(9)	180,00
A6_{Zn} (1)	2,133(3)	2,079(4)	2,164(4)	84,17(15)	173,93(15)
	2,087(3)	2,112(4)	2,162(4)	83,11(14)	
A6_{Zn} (2)	2,122(3)	2,116(4)	2,142(4)	83,73(15)	178,92(16)
	2,127(3)	2,112(4)	2,136(4)	83,30(14)	
A6_{Zn} (3)	2,081(3)	2,098(4)	2,161(4)	83,29(13)	172,45(14)
	2,147(3)	2,098(3)	2,141(4)	84,97(16)	
A7_{Zn}	2,116(4)	2,097(4)	2,140(5)	98,10(17)	103,53(19)
	2,099(4)	2,094(4)	2,142(5)	99,54(17)	

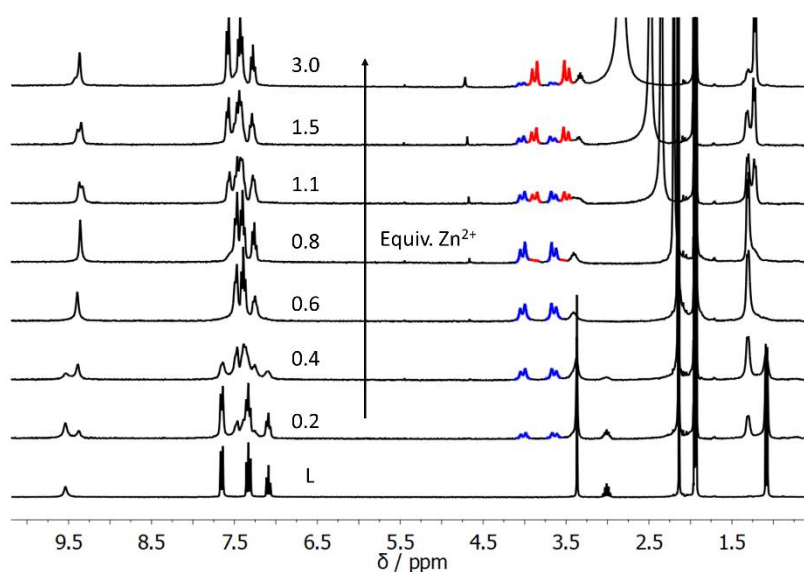
ⁱ atom povezan centrom simetrije; kod **A1_{Zn}**–**A5_{Ni}** atomi su povezani kristalografskim centrom simetrije smještenim u atomu metala, a kod **A6_{Zn}(1)**–**A6_{Zn}(3)** povezani su približnim centrom simetrije smještenim u atomu metala.

4.1.3. Karakterizacija kompleksa u otopini

Istražena su svojstva metalnih kompleksa u otopini. Za dijamagnetske Zn(II) komplekse snimljeni su ^1H , ^{13}C i 2D NMR spektri, od izoliranih kompleksa ili od *in situ* pripremljenih uzoraka s različitim omjerima liganda **L** i Zn(II) soli otopljenih u deuteriranom acetonitrilu. Snimljeni su i ^1H NMR spektri paramagnetskih Co(II) kompleksa. Za sve komplekse snimljeni su UV-Vis spektri, kao i UV-Vis titracije Cu(II) s ligandima **AL1**, **AL4** i **AL7**.

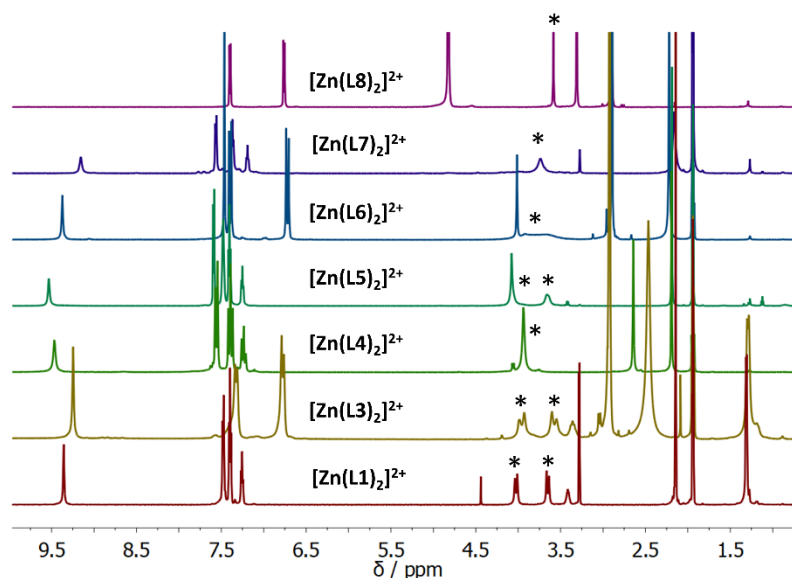
U ^1H NMR (CD_3CN) spektru slobodnog liganda, $\alpha\text{-CH}_2$ protoni su ekvivalentni i pokazuju singlet (3,37 ppm za **AL1**, **slika 32**). Kada je ligand koordiniran na metal, dva $\alpha\text{-CH}_2$ protona više nisu ekvivalentna, i pokazuju dva dubleta s velikim geminalnim sprežanjem (17 Hz za $[\text{Zn}(\text{AL1})_2]^{2+}$). Dva dubleta $\alpha\text{-CH}_2$ protona karakteristična su za *trans-fac* izomer u otopini, za razliku od *cis-fac* izomera, za koji se očekuju četiri dubleta (dva za aksijalne i dva za ekvatorijalne $\alpha\text{-CH}_2$ skupine).^{118,126}

NMR titracija **AL1** sa $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ provedena je radi proučavanja stehiometrije dobivenih kompleksa, **slika 32**. Dodavanjem Zn(II) u otopinu **AL1**, osim prvobitno prisutnog singleta $\alpha\text{-CH}_2$ protona slobodnog liganda, javljaju se dva nova dubleta (4,02 i 3,65 ppm) koji ukazuju na stvaranje kompleksnog kationa $[\text{Zn}(\text{AL1})_2]^{2+}$. Daljnjim dodatkom Zn(II), pojavljuju se još dva dubleta na nižim kemijskim pomacima (3,88 i 3,49 ppm) koji odgovaraju kompleksnom kationu $[\text{Zn}(\text{AL1})]^{2+}$. Kada je Zn(II) u suvišku, **ML** kompleksni kation $[\text{Zn}(\text{AL1})]^{2+}$ je najzastupljenija vrsta u otopini. U NMR spektrima vide se odvojeni signali za **AL1**, $[\text{Zn}(\text{AL1})_2]^{2+}$ i $[\text{Zn}(\text{AL1})]^{2+}$, što ukazuje na stvaranje stabilnih kompleksa i sporu izmjenu u usporedbi s vremenskom skalom NMR mjerenja.¹²⁷



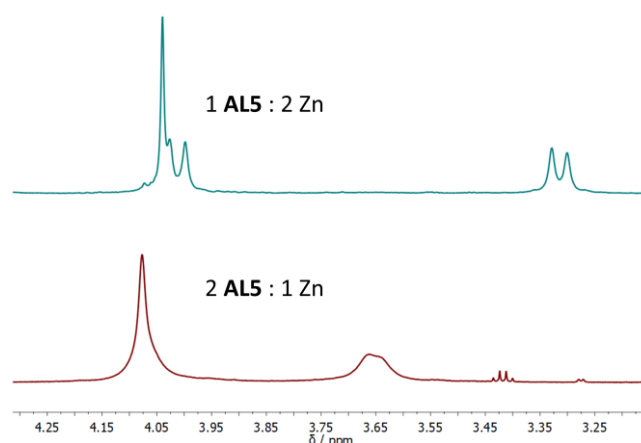
Slika 32. ^1H NMR (CD_3CN) titracija **AL1** sa $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$.

Za ligande s različitim supstituentima, proučavan je utjecaj skupine R' na središnjem dušiku na jakost $\text{Zn}-\text{N}$ veze te inverziju dušika. ^1H NMR spektri snimljeni su za ML_2 komplekse liganada **AL1**, **AL3-AL8** (slika 33). Kod $[\text{Zn}(\text{AL1})_2]^{2+}$ i $[\text{Zn}(\text{AL3})_2]^{2+}$ uočena su dva oštra dubleta za $\alpha\text{-CH}_2$ protone, kod $[\text{Zn}(\text{AL4})_2]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{AL7})_2]^{2+}$ i $[\text{Zn}(\text{AL8})_2]^{2+}$ vidljiv je jedan singlet, dok su široki pikovi uočeni za $[\text{Zn}(\text{AL5})_2]^{2+}$ i $[\text{Zn}(\text{AL6})_2]^{2+}$.



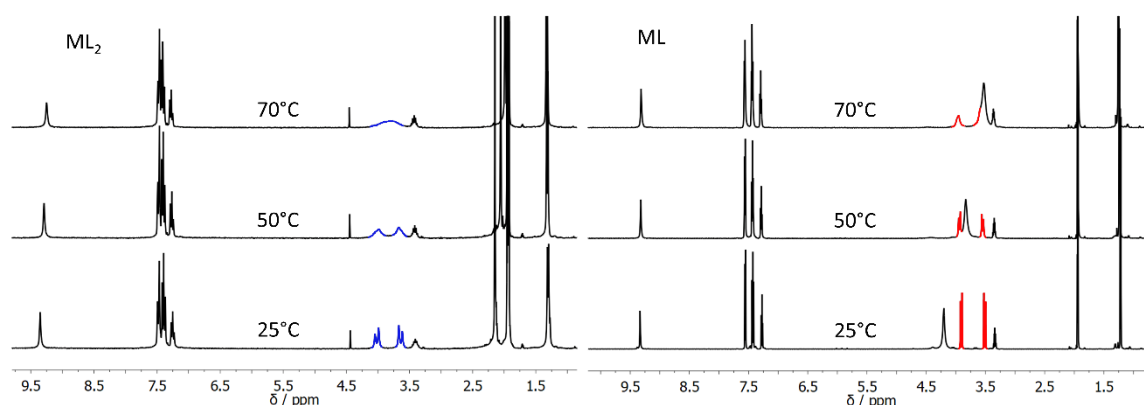
Slika 33. ^1H NMR (CD_3CN) liganada **AL1** i **AL3-AL8** i $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ u omjeru 2:1 pri sobnoj temperaturi. Označeni su signali $\alpha\text{-CH}_2$ protona (*). **AL2** je izostavljen zbog slabe topljivosti.

Snimljeni su i ^1H NMR spektri za različite stehiometrije pri sobnoj temperaturi (**slika 34**). Oštri dubleti $\alpha\text{-CH}_2$ protona u **ML** kompleksima $[\text{Zn}(\text{AL5})]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{AL6})]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{AL7})]^{2+}$, ukazuju na jaku Zn-N vezu, dok široki signali odgovarajućih **ML**₂ kompleksa pokazuju slabiju Zn-N vezu i cijepanje Zn-N veze ili koordinacijsku kinetiku bržu od vremenske skale NMR snimanja.^{8,118} Kako Zn-N veza slabi, inverzija dušika postaje moguća te $\alpha\text{-CH}_2$ protoni postaju ekvivalentni. Za daljnju potvrdu ove pretpostavke, snimljen je NMR pri različitim temperaturama za **ML** i **ML**₂ komplekse **AL1** i Zn(II) .



Slika 34. ^1H NMR (CD_3CN) kompleksa liganda **AL5** pri različitim omjerima **AL5** i Zn (prikazano je područje $\alpha\text{-CH}_2$ protona).

U ^1H NMR spektrima pri različitim temperaturama za komplekse $[\text{Zn}(\text{AL1})_2]^{2+}$ i $[\text{Zn}(\text{AL1})]^{2+}$, primijećene su promjene $\alpha\text{-CH}_2$ pikova, dok su svi ostali signali ostali nepromijenjeni, što ukazuje da je promjena ograničena na $\alpha\text{-CH}_2$ skupinu (**slika 35**). Za kompleks $[\text{Zn}(\text{AL1})_2]^{2+}$, širenje $\alpha\text{-CH}_2$ pikova opaženo je na $50\text{ }^\circ\text{C}$, a koalescencija na $70\text{ }^\circ\text{C}$, dok je za $[\text{Zn}(\text{AL1})]^{2+}$ došlo do širenja pikova pri $70\text{ }^\circ\text{C}$ a koalescencija se očekuje na znatno višim temperaturama, što nije moguće snimiti zbog vrelišta CD_3CN ($80,7\text{ }^\circ\text{C}$). Ovi rezultati slažu se s pretpostavkom da je Zn-N veza jača u $[\text{Zn}(\text{AL1})]^{2+}$ nego u $[\text{Zn}(\text{AL1})_2]^{2+}$.

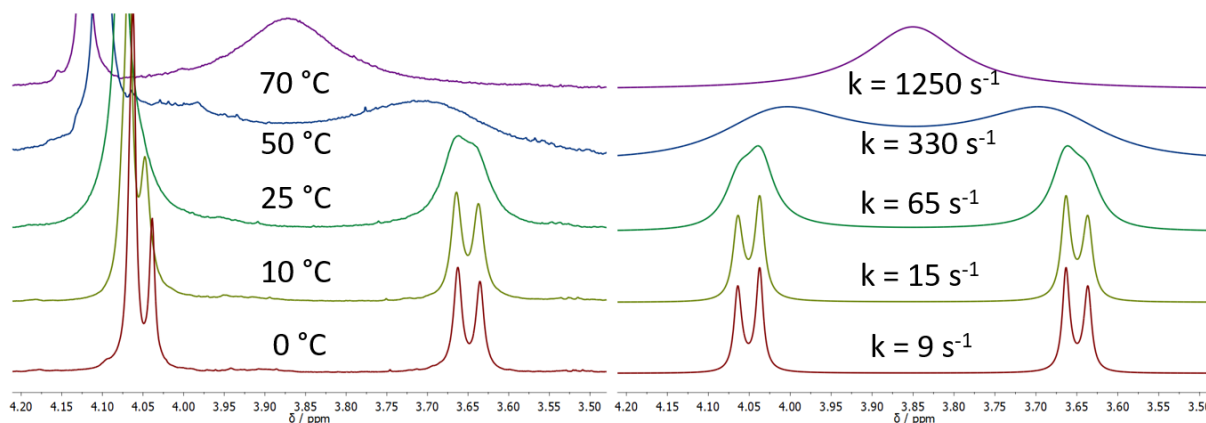


Slika 35. ^1H NMR (CD_3CN) spektri $[\text{Zn}(\text{AL1})_2]^{2+}$ (lijevo, stehiometrija 1:2) i $[\text{Zn}(\text{AL1})]^{2+}$ (desno, stehiometrija 6:1) pri različitim temperaturama.

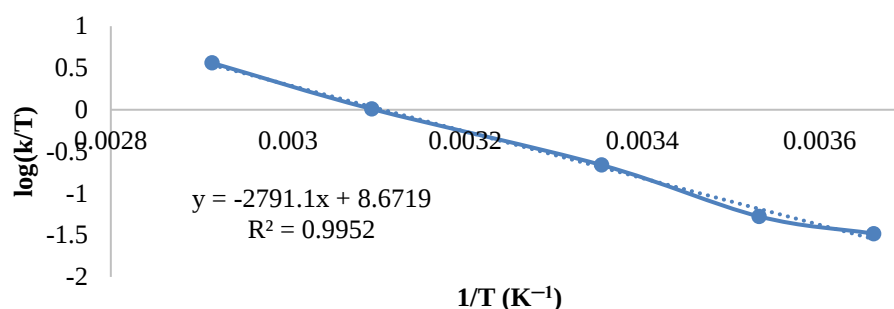
Konstante izmjene za ove procese određene su simulacijom spektara pomoću softvera *Mexico* koji je dio programa *SpinWorks*¹²⁸, a energije aktivacije izračunate su Eyringovom metodom, prema jednadžbi (1).^{129,130}

$$\ln\left(\frac{k_f}{T}\right) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + 23.76 \quad (1)$$

Na **slikama 36 i 37** prikazan je primjer simulacije spektara i određivanja energije aktivacije za kompleks $[\text{Zn}(\text{AL5})_2]^{2+}$.



Slika 36. Eksperimentalni (lijevo) i simulirani (desno) ^1H NMR signali $\alpha\text{-CH}_2$ protona za kompleks $[\text{Zn}(\text{AL5})_2]^{2+}$.



Slika 37. Određivanje energije aktivacije pomoću Eyringove metode za kompleks $[\text{Zn}(\text{AL5})_2]^{2+}$.

Energija aktivacije za kidanje Zn–N veze i inverziju dušika u $[\text{Zn}(\text{AL1})]^{2+}$ ($\Delta G^\ddagger_{298\text{ K}} = 15,3$ kcal mol⁻¹) bila je veća nego za $[\text{Zn}(\text{AL1})_2]^{2+}$ ($\Delta G^\ddagger_{298\text{ K}} = 14,9$ kcal mol⁻¹), (tablica 9), što je u skladu s pretpostavkom o jačoj vezi u kompleksu $[\text{Zn}(\text{AL1})]^{2+}$. Takav rezultat je i očekivan, jer steričko gomilanje liganada u ML_2 kompleksima smanjuje jakost Zn–N veze u odnosu na odgovarajuće ML komplekse. Međutim, ovdje treba uzeti u obzir da bi za preciznije određivanje energije za $[\text{Zn}(\text{AL1})]^{2+}$ bio potreban veći temperaturni raspon.

Tablica 9. Energija aktivacije $\Delta G^\ddagger$, eksperimentalno određena prema jednadžbi (1).
 $\Delta G^\ddagger/\text{kcal mol}^{-1}$

T/°C	$[\text{Zn}(\text{AL1})_2]^{2+}$	$[\text{Zn}(\text{AL1})]^{2+}$	$[\text{Zn}(\text{AL3})_2]^{2+}$	$[\text{Zn}(\text{AL5})_2]^{2+}$
0	-	-	-	13,7
10	-	-	14,3	14,0
25	14,9	15,3	14,8	14,5
40	-	15,7	-	-
50	15,7	16,0	15,7	15,2
60	-	16,3	-	-
70	16,3	16,7	16,3	15,8

Za $[\text{Zn}(\text{AL3})_2]^{2+}$ uočena je slična temperaturna ovisnost $\alpha\text{-CH}_2$ protona kao i za $[\text{Zn}(\text{AL1})_2]^{2+}$. Na sobnoj temperaturi su prisutna dva dubleta, a širenje pikova opaženo je na 70 °C. Za kompleks $[\text{Zn}(\text{AL5})_2]^{2+}$, dva dubleta su prisutna na nižim temperaturama (0 i 10 °C), dok pri sobnoj temperaturi dolazi do širenja pikova, a između 50 i 70 °C dolazi do koalescencije (slika 36), što ukazuje na slabiju Zn–N vezu u kompleksu $[\text{Zn}(\text{AL5})_2]^{2+}$, u odnosu na komplekse $[\text{Zn}(\text{AL1})_2]^{2+}$ i $[\text{Zn}(\text{AL3})_2]^{2+}$.

Utvrđena je različita temperaturna ovisnost signala $\alpha\text{-CH}_2$ protona za ML_2 komplekse liganada AL4, AL5, AL6, AL7 i AL8, a rezultati se mogu grupirati prema supstituentu R' na

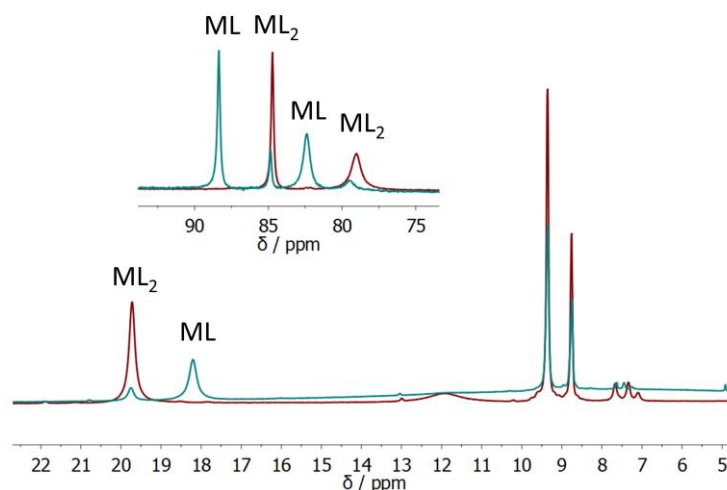
središnjem amino dušiku kako slijedi: za $R' = H$ ($[Zn(AL7)_2]^{2+}$, $[Zn(AL8)_2]^{2+}$), signal α -CH₂ protona je singlet pri sobnoj temperaturi, što ukazuje na slabu Zn–N vezu. ¹H NMR spektar $[Zn(AL8)_2]^{2+}$ na –40 °C pokazuje umjereno širenje α -CH₂ singleta u usporedbi sa spektrom pri sobnoj temperaturi, što ukazuje na nešto jaču vezu, no da bi došlo do razdvajanja signala, spektri bi se trebali snimiti na značajno nižoj temperaturi što zbog tehničkih razloga nije moguće (talište CD₃CN = –46 °C). Kod $[Zn(AL7)_2]^{2+}$ uočeno je širenje α -CH₂ singleta na 0 °C i njegovo razdvajanje na dva pika pri –20 °C. Na –40 °C u otopini je prisutna još jedna vrsta, no pritom treba uzeti u obzir slabu topljivost $[Zn(AL7)_2](BF_4)_2$ na niskoj temperaturi. Kompleks $[Zn(AL4)_2]^{2+}$, $R' = Me$, pokazuje oštar singlet za protone pri sobnoj temperaturi, koji se na –20 °C proširuje, a na –40 °C prisutne su dvije vrste. Dva kompleksa s $R' = Bn$, $[Zn(AL5)_2]^{2+}$ i $[Zn(AL6)_2]^{2+}$ pokazuju sličnu temperaturnu ovisnost. Pri sobnoj temperaturi, α -CH₂ signali su dva odvojena, ali široka pika. Hlađenjem do 0 °C, pikovi postaju dva dubleta, što ukazuje na jaču Zn–N vezu, a daljnjim hlađenjem pikovi se ponovno šire, zbog stvaranja druge, trenutno neidentificirane vrste. Eksperimentalno određena energija aktivacije za $[Zn(AL5)_2]^{2+}$ niža je u usporedbi s $[Zn(AL1)_2]^{2+}$ i $[Zn(AL3)_2]^{2+}$ (tablica 9).

Iz temperaturnih NMR mjerenja utvrđen je utjecaj supstituenta R' na središnjem amino dušiku na jakost Zn–N veze. Dobiveni rezultati sugeriraju da se za ligande s različitim R' jakost veze smanjuje sljedećim redoslijedom: *i*Pr > Bn > Me $\approx$ H, što je vjerojatno povezano s elektron donorskim svojstvima ovih supstituenata u istom redoslijedu.

U ¹³C NMR spektrima svih **ML**₂ kompleksa, pomak pikova kompleksa u usporedbi sa slobodnim ligandom ukazuje na kompleksiranje. Kao što je i očekivano, najveći pomaci uočeni su za skupine vezane na središnji amino dušikov atom: pomaci od 2,7 i 3,4 ppm na niža polja za CH skupine kompleksa izopropilnih derivata **AL1** i **AL3**, pomak na viša polja od 2,0 i 2,3 ppm za CH₂ grupe benzilnih derivata **AL5** i **AL6**. Skupine koje su udaljene od donorskih atoma imaju najmanje pomake, manje od 0,5 ppm za ugljike dimetilamino skupine liganada **AL3**, **AL6** i **AL8**.

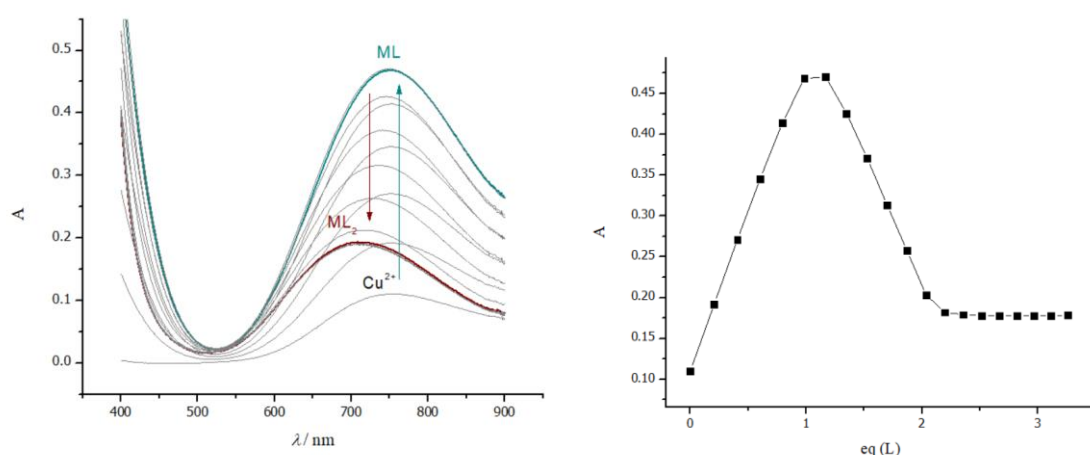
Spektroskopiju NMR uobičajeno je snimati za dijamagnetične spojeve jer nespareni elektroni paramagnetičnih spojeva uzrokuju smanjenje rezolucije NMR spektara. Uz podešavanje parametara mjerenja moguće je snimanje i NMR spaktara paramagnetičnih spojeva, odnosno paramagnetski NMR. Paramagnetski ¹H NMR spektri snimljeni su za Co(II) komplekse liganada **AL1**, **AL3**, **AL4** i **AL7**. U NMR spektrima paramagnetskih spojeva, kemijski pomak je zbroj paramagnetičnog doprinosa i doprinosa izostruktturnog

dijamagnetičnog kompleksa. Paramagnetični doprinos sastoji se od kontaktnog doprinosa koji opisuje utjecaj nesparenih elektrona na jezgre atoma liganda kroz veze, te pseudokontaktnog (dipolarnog) doprinosa koji opisuje interakcije magnetskih momenata nesparenih elektrona i jezgri atoma liganda kroz prostor, na udaljenosti do 60 Å. Kako dipolarni doprinos ovisi o udaljenosti promatrane jezgre od metalnog iona, spektri mogu dati informacije o strukturi kompleksa u otopini.^{131,132} Za kompleks **AL1** i Co(II) u omjeru 2:1, spektar pokazuje nastajanje **ML₂** kompleksa s malom količinom signala slobodnog liganda (**slika 38**). U većem omjeru Co(II), 4:1, uočena je smjesa **ML₂** i **ML** kompleksa, što ukazuje da je višak metalnih iona potreban za nastajanje **ML** kompleksa, a to je također uočeno i u NMR spektrima kompleksa Zn(II) s **AL1**. Isto je opaženo i za **AL3**, međutim, za Co(II) komplekse liganada **AL4** i **AL7** u omjeru 4:1 uočeni su samo kompleksi **ML** stehiometrije, što ukazuje da je ravnoteža pomaknuta prema **ML** već pri nižem omjeru Co(II), vjerojatno zbog slabije M–N veze u kompleksima liganada **AL4** i **AL7**.



Slika 38. Paramagnetski ^1H NMR (CD_3CN) liganada **AL1** i $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ u omjerima 2:1 (crveno) i 1:4 (plavo).

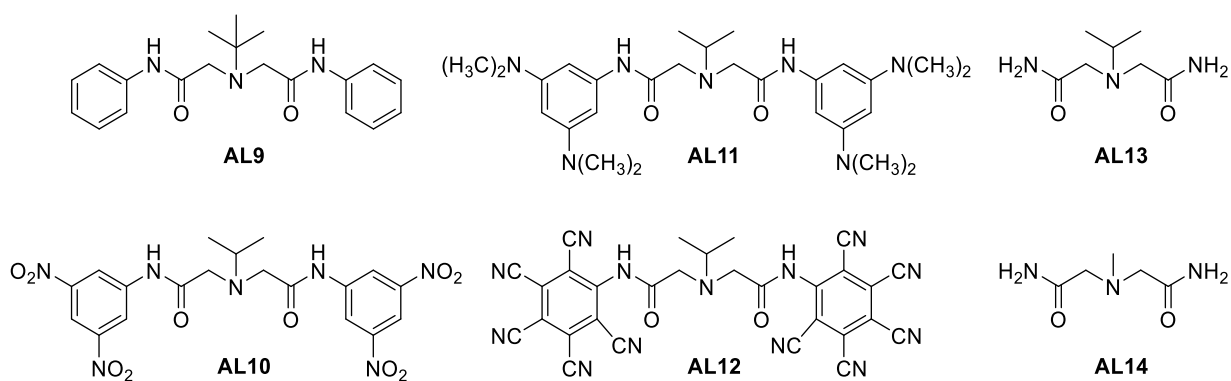
UV-Vis titracije $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ s **AL1**, **AL4** i **AL7** pokazuju nastajanje **ML** kompleksa kada je dodan približno 1 ekvivalent liganada te **ML₂** kompleksa kada su dodana približno 2 ekvivalenta liganada (**slika 39**). Oblik UV-Vis titracijskih krivulja ukazuje na veliku stabilnost **ML₂** kompleksa, te su konstante stabilnosti prevelike da bi se odredile ovom metodom.



Slika 39. UV-Vis titracija Cu(II) s **AL1** (lijevo) i titracijska krivulja na 750 nm (desno).

4.1.4. Karakterizacija kompleksa DFT računima

Relativna stabilnost *mer*, *trans-fac* i *cis-fac* izomera heksakoordiniranih $[\text{Zn}(\text{AL})_2]^{2+}$ kompleksnih kationa s ligandima **AL1-AL8** izračunata je u otopini acetonitrila. Također su uključeni kompleksni kationi nekoliko modelnih liganda **AL9-AL14** (slika 40) koji daju dodatne informacije o strukturnim i elektronskim svojstvima proučavanog sustava. Cilj je bio steći uvid u različite efekte koji utječu na stereokemiju ML_2 kompleksa: utjecaj supstituenta na središnjem N-atomu (i), prisutnost fenilne grupe na amidnim dušicima (ii) te supstituenti na fenilnim skupinama (iii).



Slika 40. Ligandi **AL9-AL14** korišteni u DFT računima.

Četnaest kompleksnih kationa karakterizirano je pomoću DFT M05-2X metodologije, u skladu s prethodnim istraživanjem naše grupe na metalnim kompleksima bis(2-pikolil)aminskih liganada.¹¹⁸ Izračunati su $[\text{Zn}(\text{AL})_2]^{2+}$ kompleksi s ligandima **AL1-AL9**, koji imaju

nesupstituirane ili monosupstitirane fenilne prstenove, kao i s **AL10-AL12**, s 3,5-disupstituiranim ili pentasupstituiranim fenilnim prstenovima. Osim toga, razmatrani su i kompleksi **AL13-AL14** s nesupstituiranim amidnim grupama. Geometrijski parametri izračunatih kompleksa $[\text{Zn}(\text{L1})_2]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{L6})_2]^{2+}$ i $[\text{Zn}(\text{L7})_2]^{2+}$, dobro se podudaraju s eksperimentalno određenim **A1_{Zn}**, **A6_{Zn}** i **A7_{Zn}** (**tablica 10**).

Geometrija eksperimentalnih i izračunatih Zn(II) kompleksa analizirana je pomoću programa FindGeo,¹³³ a rezultati su prikazani u **tablici 10**. Rezultati pokazuju da su izračunate strukture uglavnom nepravilnije od eksperimentalnih struktura, što je posljedica različitih konformacija peteročlanih kelatnih prstenova.

Tablica 10. Odabrane duljine veza i kutovi za eksperimentalne i izračunate komplekse.

Kompleks	M–O1 M–O1 ⁱ (Å)	M–O2 M–O2 ⁱ (Å)	M–N2 M–N2 ⁱ (Å)	O1–M– O2 O1 ⁱ –M–O2 ⁱ (°)	N2–M– N2 ⁱ (°)	Geometrija, RMSD / Å
A1_{Zn}	2,0951(11)	2,0944(11)	2,1822(14)	96,46(4)	180,00	oktaedar (pravilni), 0,360
<i>trans-fac</i> - [Zn(AL1)₂]²⁺^a	2,134	2,100	2,257	95,2	159,7	oktaedar (nepravilni), 0,593
A6_{Zn} (1)	2,133(3) 2,087(3)	2,079(4) 2,112(4)	2,164(4) 2,162(4)	84,17(15) 83,11(14)	173,93(15)	oktaedar (pravilni), 0,292
A6_{Zn} (2)	2,122(3) 2,127(3)	2,116(4) 2,112(4)	2,142(4) 2,136(4)	83,73(15) 83,30(14)	178,92(16)	oktaedar (pravilni), 0,271
A6_{Zn} (3)	2,081(3) 2,147(3)	2,098(4) 2,098(3)	2,161(4) 2,141(4)	83,29(13) 84,97(16)	172,45(14)	oktaedar (pravilni), 0,315
<i>trans-fac</i> - [Zn(AL6)₂]²⁺^a	2,139 2,141	2,105 2,105	2,190 2,191	94,96 95,19	170,43	oktaedar (pravilni), 0,401
A7_{Zn}	2,116(4) 2,099(4)	2,097(4) 2,094(4)	2,140(5) 2,142(5)	98,10(17) 99,54(17)	103,53(19)	oktaedar (pravilni), 0,418
<i>cis-fac</i> - [Zn(AL7)₂]²⁺^a	2,152 2,145	2,098 2,097	2,225 2,219	100,64 103,50	117,18	oktaedar (nepravilni), 0,577

^a izračunata struktura

ⁱ atom povezan centrom simetrije

Za ligand **AL7**, s nesupstituiranim središnjim amino dušikovim atomom i nesupstituiranim fenilnim prstenom, stabilnost sva tri izomera nalazi se u uskom rasponu od 1,1 kcal mol⁻¹, što je najmanji raspon među svim ovdje navedenim sustavima. Računi predviđaju *cis-fac* kao najstabilniji izomer **[Zn(L7)₂]²⁺**, s obzirom da je 0,8 i 1,1 kcal mol⁻¹ stabilniji od analognih *mer* i *trans-fac* izomera (**tablica 11**). Eksperimentalno određena kristalna struktura **A7_{Zn}** također je *cis-fac* izomer, iako je kristalna struktura dodatno stabilizirana vodikovom vezom sa SiF₆²⁻ anionom.

Tablica 11. Izračunata relativna stabilnost **imda** (R'/R) izomera (ΔG_{TOTAL} / kcal mol⁻¹).

Kompleks	Supstituenti	<i>mer</i>	<i>trans-fac</i>	<i>cis-fac</i>
[Zn(AL1)₂]²⁺	<i>i</i> Pr/H	0,5	0,0	1,9
[Zn(AL2)₂]²⁺	<i>i</i> Pr/NO ₂	2,6	0,0	0,5
[Zn(AL3)₂]²⁺	<i>i</i> Pr/NMe ₂	0,0	0,7	3,7
[Zn(AL4)₂]²⁺	Me/H	0,0	5,0	3,8
[Zn(AL5)₂]²⁺	Bn/H	0,0	4,6	2,8
[Zn(AL6)₂]²⁺	Bn/NMe ₂	0,0	3,7	3,3
[Zn(AL7)₂]²⁺	H/H	0,8	1,1	0,0
[Zn(AL8)₂]²⁺	H/NMe ₂	0,3	1,6	0,0
[Zn(AL9)₂]²⁺	<i>t</i> Bu/H	2,0	0,0	1,3
[Zn(AL10)₂]²⁺	<i>i</i> Pr/(NO ₂) ₂	1,4	0,0	0,5
[Zn(AL11)₂]²⁺	<i>i</i> Pr/(NMe ₂) ₂	5,4	0,0	1,1
[Zn(AL12)₂]²⁺	<i>i</i> Pr/(CN) ₅	7,2	2,1	0,0
[Zn(AL13)₂]²⁺	<i>i</i> Pr/amid	1,2	0,0	0,5
[Zn(AL14)₂]²⁺	Me/amid	0,0	5,2	2,8

Dodavanje supstituenata na središnji amino dušik uzrokuje manju stabilnost *cis-fac* izomera. Ako je R' = Me, kao u **AL4**, *mer* postaje najstabilniji izomer, i mnogo je stabilniji od *cis-fac* (3,8 kcal mol⁻¹) i *trans-fac* (5,0 kcal mol⁻¹). Ovaj trend, iako s nešto manjim razlikama u energiji, može se uočiti i u benzilnom derivatu **AL5**. Ipak, vezanjem jačeg elektron donora, kao što je izopropilna grupa u **AL1**, *trans-fac* izomer postaje 0,5 kcal mol⁻¹ stabilniji od *mer*. Ovaj trend je potvrđen u *tert*-butilnom derivatu (**AL9**), gdje je *trans-fac* čak 2,0 kcal mol⁻¹ stabilniji od *mer* i 1,3 kcal mol⁻¹ od *cis-fac*, što ukazuje na to da jači elektron donori stabiliziraju *trans-fac* izomere. Tome idu u prilog Hammettove konstante σ_p koje iznose -0,09, -0,15 i -0,20 za Bn, *i*Pr i *t*Bu skupinu.¹³⁴

Iako su supstituenti na fenilima udaljeni od donorskih atoma, imaju značajan utjecaj na stereokemiju kompleksa. Pritom je uočeno da elektron donorske skupine pridonose stabilnosti *mer* izomera, dok su *trans-fac* izomeri stabilniji kod liganada koji imaju elektron akceptorske skupine. To je uočeno, na primjer, kod *p*-nitro skupina koje odvlače elektrone te povećavaju stabilnost *trans-fac*-a u odnosu na *mer*, s 0,5 kcal mol⁻¹ u **AL1** do 2,6 kcal mol⁻¹ u **AL2**. S druge strane, elektron donorske *p*-dimetilamino skupine čine *mer* 0,7 kcal mol⁻¹ stabilnijim od *trans-fac* u **AL3**. Čak i u **AL8**, *p*-dimetilamino skupina povećava stabilnost *mer* izomera, ali nedovoljno da ga učini stabilnijim od *cis-fac* izomera. Ipak, relativna razlika između *mer* i *trans-fac* izomera smanjena je s 0,8 kcal mol⁻¹ u **AL7** na 0,3 kcal mol⁻¹ u **AL8**.

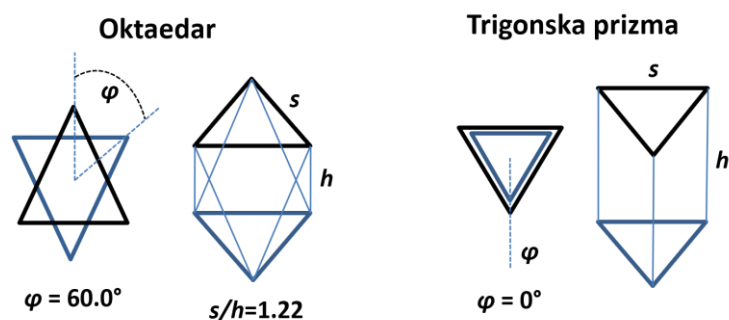
Taj trend nije održan u di- ili penta-supstituiranim ligandima **AL10-AL12**, gdje steričke smetnje počinju prevladavati nad elektronskim utjecajima. Na primjer, bez obzira na njihov elektronski karakter, dinitro- i didimetilamino supstituenti u **AL10** i **AL11**, uzrokuju stabilnost odgovarajućih *trans-fac* izomera. Zanimljivo je da supstitucija s pet cijano skupina u **AL12** značajno promiče stabilnost *cis-fac* izomera, koji je 7,2 i 2,1 kcal mol⁻¹ stabilniji od njegovih *mer* i *trans-fac* analoga.

Konačno, analizom rezultata za nesupstituirane amidne ligande **AL13-AL14**, može se zaključiti da fenilni prstenovi na amidnoj skupini nemaju značajan učinak na preferiranu stereokemiju. Uklanjanje aromatskih fragmenata u **AL1** i **AL4** ostavlja stereokemijsku preferenciju nepromijenjenu, dok njihova prisutnost omogućuje podešavanje stereokemije njihovom supstitucijom sa elektron donorskim ili elektron akceptorskim grupama.

4.1.5. Analiza koordinacijske geometrije

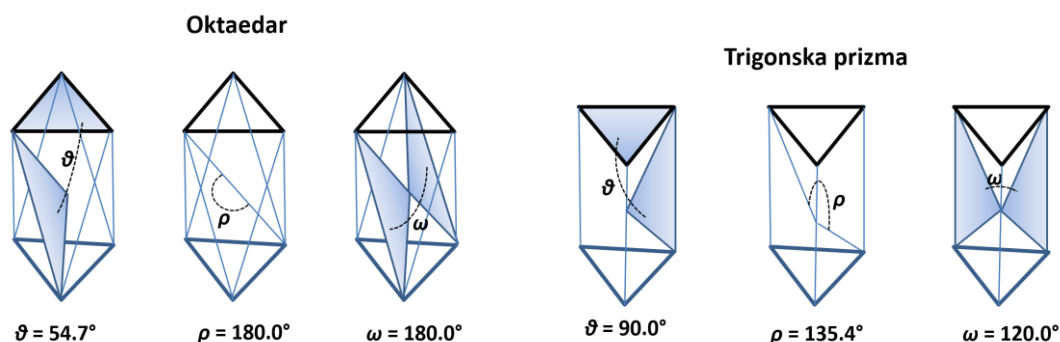
Izračunati *mer*, *trans-fac* i *cis-fac* izomeri kompleksa [Zn(**AL1**)₂]²⁺ i [Zn(**AL7**)₂]²⁺ te eksperimentalno dobiveni kompleksi **A1_{Zn}** i **A7_{Zn}**, dani su kao primjer analize koordinacijske geometrije koristeći tri različite klasifikacijske metode (**tablice 12 i 13**).

Metoda A¹³⁵ ima dva strukturna parametra (**slika 41**): kut zaokreta između dva trokuta (φ) i omjer kompresije s/h , gdje je s = duljina stranice trokuta i h = udaljenost između dva trokuta. Idealne vrijednosti za φ su 60° (pravilan oktaedar) i 0° (trigonska prizma), a idealna vrijednost omjera s/h u slučaju pravilnog oktaedra je 1,22. Trigonska prizma ima omjer kompresije (s/h) blizu 1,00, najčešće u rasponu 0,96-1,04.¹³⁵



Slika 41. Klasifikacijska metoda A.

Metoda B¹³⁶ definira tri geometrijska parametra koji su prikazani na **slici 42**. U ovoj metodi, prilikom određivanja parametra ω , potrebno je unaprijed pretpostaviti vrstu poliedra, što čini ovu metodu djelomično proizvoljnom.



Slika 42. Klasifikacijska metoda B.

Treća metoda C¹³³ predstavlja generalizaciju s obzirom na metode A i B jer je primjenjiva na različite koordinacijske brojeve (od 2 do 9) te njihove odgovarajuće poliedre, dok metode A i B uzimaju u obzir samo dvije mogućnosti: oktaedar i trigonsku prizmu. Osim toga, u metodama A i B, odabir pretpostavljenog poliedra može dovesti do dodatne nepreciznosti u kasnijoj analizi. Metoda C (program FindGeo) uspoređuje poliedar oko metalnog iona s predlošcima iz baze podataka i određuje najbolje podudaranje. Treba napomenuti da algoritam uzima u obzir mogućnost praznog koordinacijskog mjesta.

Tablica 12. Klasifikacija geometrija tri izračunata izomera $[\text{Zn}(\text{AL1})_2]^{2+}$ te eksperimentalno određenog kompleksa A1Zn .

Izomer ^a	Metoda A		Metoda B		Metoda C
	<i>s/h</i>	φ (°)	θ (180- θ) (°)	ρ (180- ρ) (°)	<i>poliedar (RMSD)</i>
<i>mer: O</i>	1.17	78.22	50.67 (129.33)	19.70 (160.30)	Oktaedar (nepravilni) (0.552)
<i>trans: O</i>	1.06	39.71	67.25 (112.75)	16.20 (163.80)	Oktaedar (nepravilni) (0.593)
<i>cis: O</i>	1.44	69.80	47.50 (132.50)	17.16 (162.84)	Oktaedar (nepravilni) (0.558)
A1Zn (<i>trans</i>): <i>O</i>	1.21	60.00	124.20 (55.80)	0.00 (180.00)	Oktaedar (pravilni) (0.361)

Tablica 13. Klasifikacija geometrija tri izračunata izomera $[\text{Zn}(\text{AL7})_2]^{2+}$ te eksperimentalno određenog kompleksa A7Zn .

Izomer ^a	Metoda A		Metoda B		Metoda C
	<i>s/h</i>	φ (°)	θ (180- θ) (°)	ρ (180- ρ) (°)	<i>poliedar (RMSD)</i>
<i>mer: O</i>	1.27	44.85	60.87 (119.13)	21.24 (158.76)	Oktaedar (nepravilni) (0.586)
<i>trans: O</i>	1.06	51.77	61.95 (118.05)	6.64 (173.36)	Oktaedar (pravilni) (0.406)
<i>cis: O</i>	1.42	49.10	123.58 (56.42)	19.42 (160.58)	Oktaedar (nepravilni) (0.577)
A7Zn (<i>cis</i>): <i>O</i>	1.14	48.85	117.86 (62.14)	12.06 (167.94)	Oktaedar (pravilni) (0.417)

^a Skraćenice O (oktaedar) i TP (trigonska prizma) označavaju tip poliedra koji je pretpostavljen prilikom klasifikacije metodama A ili B.

Sve tri klasifikacijske metode pokazuju da su kompleksi iskrivljeni oktaedri. Za oba izračunata kompleksa, $[\text{Zn}(\text{AL1})_2]^{2+}$ i $[\text{Zn}(\text{AL7})_2]^{2+}$, izračunate strukture su iskrivljenije od eksperimentalnih, kao posljedica različitih konformacija peteročlanih kelatnih prstenova.

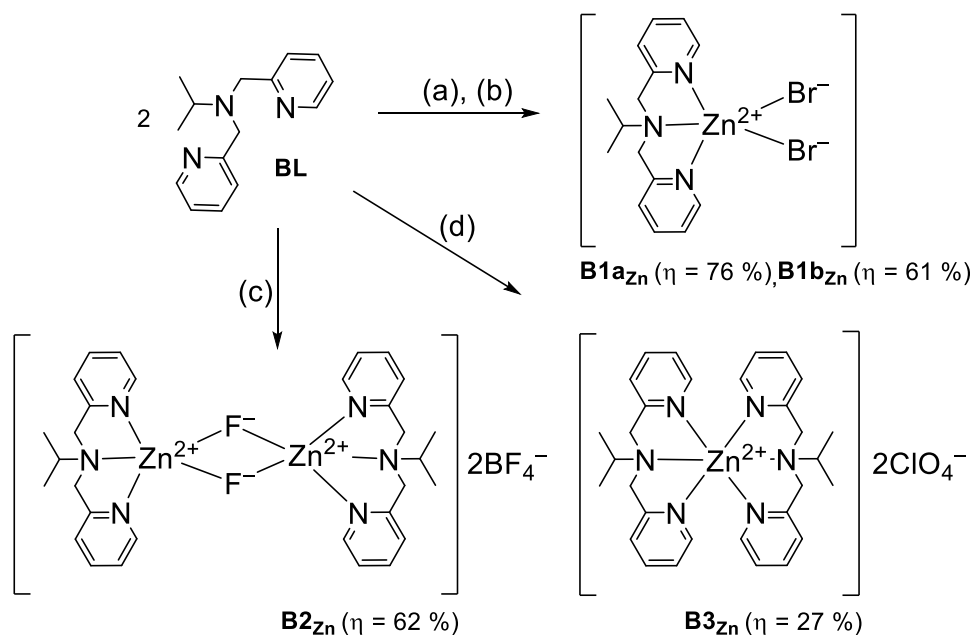
4.2. Strukturna raznolikost kompleksa 2,2'-bis(piridin-2-ilmetil)-izopropilamina (BL)

Kompleksi prijelaznih metala s **bpa** ligandima stehiometrije ML_2 , u CSD bazi pronađeni su kao *trans*- i kao *cis-fac* izomeri, na čiji nastanak utječe koordinacijska sposobnost aniona i supstituent na centralnom amino dušiku. Od objavljenih kristalnih struktura 43 ML_2 kompleksa **R-bpa** ($R \neq H$) ligandada, svi osim jednog su *cis-fac* izomeri. Jedini *trans-fac* izomer s **R-bpa** ligandom je Hg(II) kompleks BELNOX¹³⁷ čija je klasifikacija otežana zbog trigonsko prizmatske geometrije Hg(II) iona. S **H-bpa** ($R = H$) ligandom u CSD bazi je nađeno 30 ML_2 kompleksa. Kada su u sintezi korišteni koordinirajući anioni, nađeno je 8 *trans-fac* i 1 *mer*, a sa slabo koordinirajućim 15 *cis-fac* i 6 *trans-fac* izomera. U CSD bazi također su nađeni razni premošteni **bpa** kompleksi, s premošćujućim skupinama kao što su hidroksidni ili halogenidni ioni.^{138,139} Na primjer, s **H-bpa** ligandom nađeno je 16, a s **R-bpa** ligandom 107 premoštenih dimera.

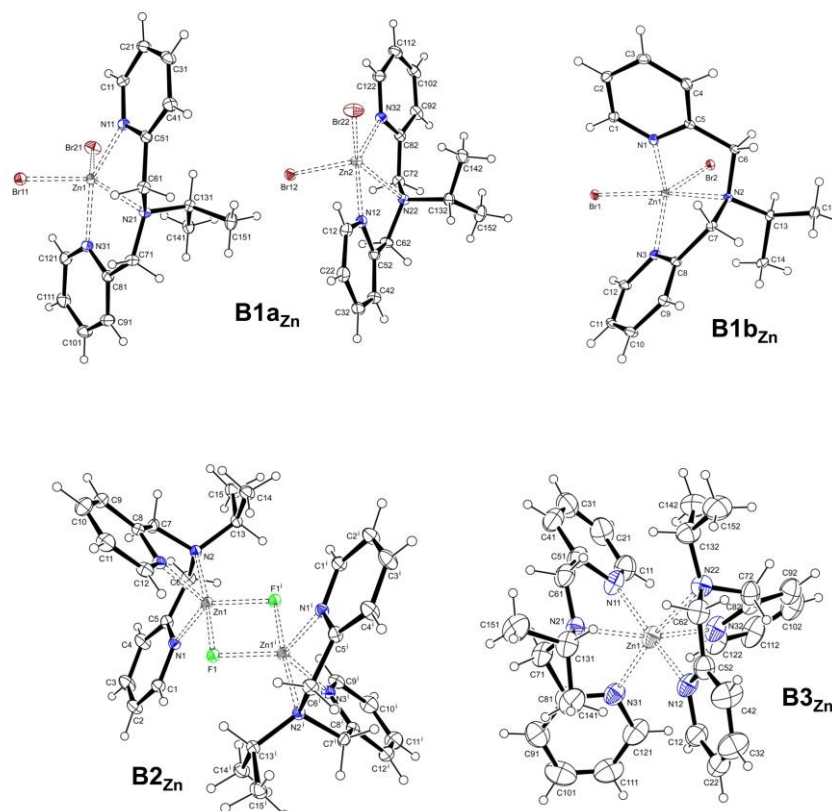
U ovom poglavlju¹⁴⁰ pripremljeni su kompleksi **bpa** liganda (**BL**), s naglaskom na utjecaj koordinacijske sposobnosti protuiona. Kompleksi su pripremljeni koristeći Zn(II) i Cu(II) soli s različitim protuionima (Br^- , Br^-/PF_6^- , BF_4^-/F^- , ClO_4^-). Određene su četiri kristalne strukture Zn(II) kompleksa. Stabilnost dvaju polimorfa proučavana je diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom i DFT računima. Struktura Zn(II) kompleksa u otopini proučavana je spektroskopijom NMR. Također je određeno pet Cu(II) kristalnih struktura te su njihova magnetska svojstva proučena mjerenjem magnetske susceptibilnosti i spektroskopijom ESR.

4.2.1. Sinteza i karakterizacija Zn(II) kompleksa 2,2'-bis(piridin-2-ilmetil)-izopropilamina **BL**

Pripremljena su četiri kompleksa liganda **BL** s različitim Zn(II) solima. Dobivena su dva polimorfa, **B1az_{zn}** i **B1b_{zn}**, premošteni dimer **B2_{zn}** te ML_2 kompleks **B3_{zn}** (slika 43). Njihove kristalne strukture određene difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu su prikazane na slici 44, a odabrani geometrijski parametri prikazani su u tablici 14.



Slika 43. Sinteza Zn(II) kompleksa liganda **BL**. Reakcijski uvjeti: (a) ZnBr_2 , metanol; (b) 2 ZnBr_2 , $4 \text{ NH}_4\text{PF}_6$, metanol, (c) $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$, metanol; (d) $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, metanol, kloroform.

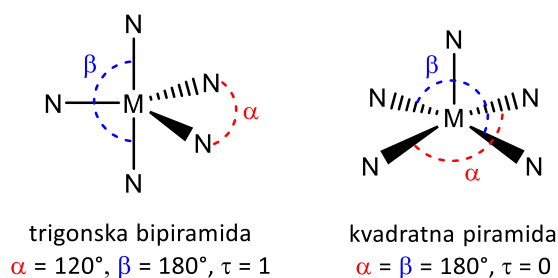


Slika 44. Kristalne strukture kompleksa **B1a_{Zn}** (*mer*- $[\text{Zn}(\text{BL})\text{Br}_2]$), **B1b_{Zn}** (*fac*- $[\text{Zn}(\text{BL})\text{Br}_2]$), **B2_{Zn}** ($[\text{Zn}_2(\mu\text{-F})_2(\text{BL})_2](\text{BF}_4)_2$) i **B3_{Zn}** ($[\text{Zn}(\text{BL})_2](\text{ClO}_4)_2$). Elipsoidi su nacrtani s vjerojatnošću od 30%. Anioni tetrafluoroborat (u **B2_{Zn}**) i perklorat (u **B3_{Zn}**) su izostavljeni radi bolje preglednosti.

Kako bi se dobio kompleks ML_2 stehiometrije, **BL** i ZnBr_2 pomiješani su u omjeru 2:1. Međutim, zbog snažne koordinacijske sposobnosti Br^- aniona,^{53,118} dobiven je kompleks stehiometrije **ML**, **B1az_n**. Kristalna struktura kompleksa **B1az_n** sadrži dvije neovisne molekule u jediničnoj ćeliji. Obje neovisne molekule **B1az_n** imaju geometriju nepravilne kvadratne piramide $[\text{ZnBr}_2\text{N}_3]$ ($\tau_1 = 0,34$ i $\tau_2 = 0,17$),¹⁴¹ pri čemu su ligandi koordinirani kao *mer* izomeri [kut $\text{N1-Zn-N3} = 152,36(10)^\circ$ za Zn1 i $150,34(10)^\circ$ za Zn2 , pripadajući kutovi između ravnina piridina su $12,19(15)^\circ$ i $10,88(15)^\circ$]. Preostala dva koordinacijska mjesta oko Zn(II) iona zauzimaju bromidni anioni. Geometrija pentakoordiniranih kompleksa opisana je parametrom τ izračunatim prema jednadžbi (2):

$$\tau = \frac{\beta - \alpha}{60^\circ} \quad (2)$$

U jednadžbi (1), β i α označavaju dva najveća N-M-N kuta (**slika 45**).



Slika 45. Parametar τ za klasifikaciju geometrije pentakoordiniranih kompleksa.^{141,142}

Tablica 14. Odabrane duljine veze (Å) za Zn(II) komplekse.

Kompleks	Zn–N1 (Å)	Zn–N2 (Å)	Zn–N3 (Å)	Zn–anion (Å)
B1az_n	2,177(2)	2,215(2)	2,162(2)	2,4061(5) (Br11);
	2,142(2)	2,270(2)	2,143(2)	2,4075(5) (Br21)
				2,4188(5) (Br12);
B1bz_n	2,073(4)	2,338(4)	2,101(4)	2,4165(4) (Br22)
				2,5079(7) (Br1);
B2_{Zn}	2,0371(17)	2,1717(16)	2,0269(17)	2,4247(7) (Br2)
				2,0462(12) (F1);
B3_{Zn}	2,229(9)	2,287(7)	2,100(7)	1,9313(11) (F1 ^b)
	2,195(9)	2,417(7)	2,155(8)	–

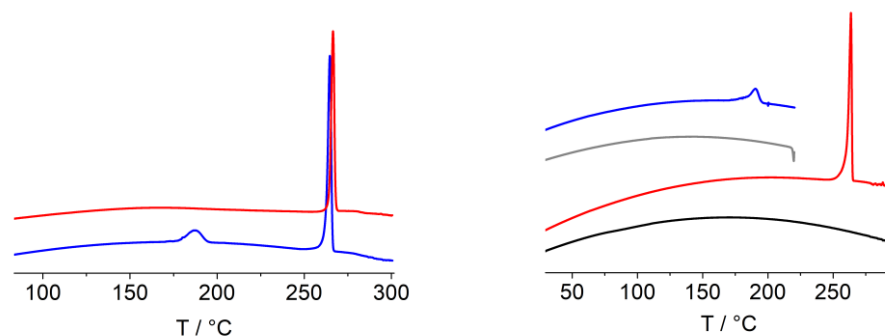
U sintezi u kojoj su korišteni **BL**, ZnBr_2 i NH_4PF_6 u omjeru 1:1:2, dobiven je kompleks **B1bz_n**. U kristalnoj strukturi **B1bz_n**, nije došlo do ugradnje PF_6^- aniona, već je dobiven polimorf **B1az_n**,

pentakoordinirani kompleks stehiometrije **ML**. Za razliku od **B1azn**, u **B1bzn** ligand je koordiniran kao *fac* izomer [kut N1–Zn–N3 = 109,56(15)°, kut između ravnina piridina = 79,1(2)°]. Koordinacijski poliedar **[ZnBr₂N₃]** u **B1bzn** nalazi se na granici između trigonske bipiramide i kvadratne piramide ($\tau = 0,50$).

Pretraga CSD baze pokazala je da postoji samo nekoliko pentakoordiniranih **[Zn(R-bpa)Br₂]** kompleksa u kojima je **bpa** ligand vezan na središnji metal kao *mer*-izomer.^{118,143–146} S druge strane, čak i za značajno širu pretragu, **[M(R-bpa)X₂]**, gdje kompleksi sadrže bilo koji prijelazni metal M ili bilo koji halogenid X, vezanje **bpa** kao *fac* izomera relativno je rijetko, te je samo par slučajeva pronađeno u literaturi.^{147–152}

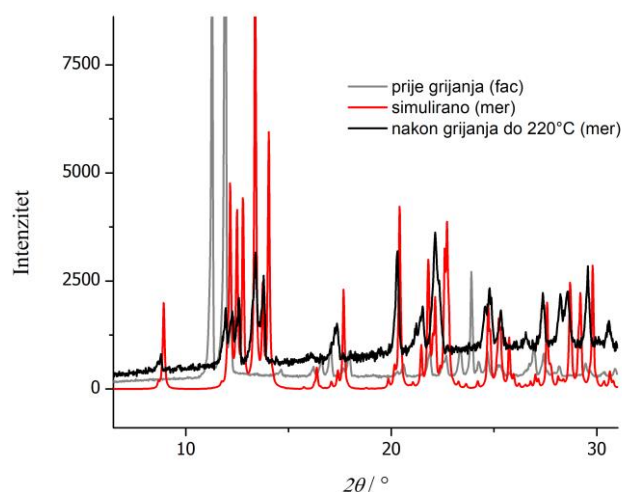
Kako bi se proučili uvjeti pri kojima nastaju različiti polimorfi, **B1azn** (*mer*) i **B1bzn** (*fac*), provedene su sinteze u različitim uvjetima kao što su različita otapala (metanol, acetonitril, aceton, kloroform), različite metode kristalizacije (polagano isparavanje, difuzija etera) te različit omjer liganda i metala i prisutnost nekoordinirajućeg PF₆[–] aniona. Fazna čistoća dobivenih polikristalnih uzoraka analizirana je rentgenskom difrakcijom na praškastom uzorku. Tijekom brojnih ponovljenih sinteza, općenito se češće opaža nastajanje *mer* polimorfa, dok su kristali nastali prilikom difuzije dietil-etera, češće bili *fac* polimorfi.

Stabilnost dva polimorfa proučavana je diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) i *hot-stage* mikroskopijom, koje ukazuju na fazni prijelaz iz polimorfa *fac* u stabilniji polimorf *mer*. DSC krivulja grijanja *mer* polimorfa pokazuje jedan endotermni prijelaz s maksimumom na 266,6 °C i entalpijskom promjenom od $\Delta H = 6,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ (slika 46). DSC termogram *fac* polimorfa pokazao je dva endotermna prijelaza; prvi prijelaz s maksimumom na 186,7 °C i entalpijskom promjenom od $\Delta H = 1,6 \text{ kcal mol}^{-1}$, a drugi pri 264,7 °C i entalpijskom promjenom od $\Delta H = 6,2 \text{ kcal mol}^{-1}$.



Slika 46. DSC termogrami ciklusa grijanja **B1azn** (*mer*, crveni) i **B1bzn** (*fac*, plava), lijevo. Temperaturno kontrolirani prijelaz polimorfa *fac* u *mer*, desno.

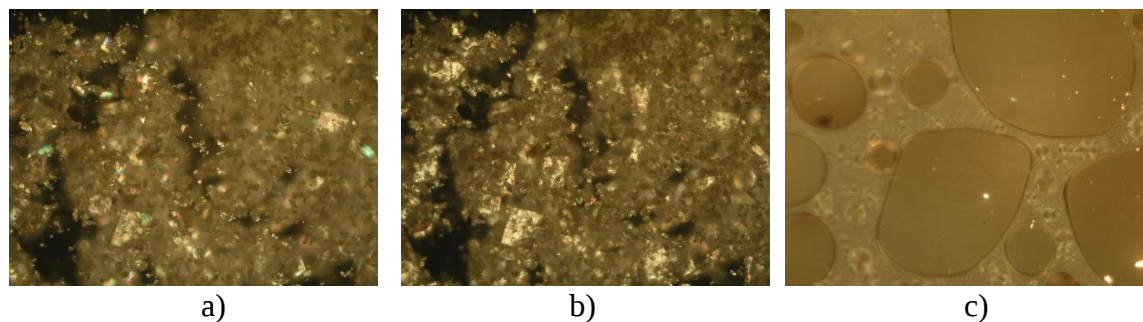
Iz usporedbe DSC termograma dvaju polimorfa može se zaključiti da prvi endotermni prijelaz odgovara procesu pretvorbe *fac* u *mer*. To je potvrđeno rentgenskom difrakcijskom analizom uzorka *fac* polimorfa zagrijanog na 220 °C i ohlađenog do sobne temperature koja pokazuje da se nakon zagrijavanja radi o polimorfu *mer* (slika 47). Entalpijska promjena drugog endotermnog prijelaza na 264 °C odgovara taljenju *mer* polimorfa.



Slika 47. Difraktogram polimorfa *fac* prije i nakon zagrijavanja na 220 °C i hlađenja do sobne temperature.

DFT računi pokazuju da je *mer* **B1az_n** za 1,1 kcal mol⁻¹ na Gibbsovoj skali slobodne energije i za 1,5 kcal mol⁻¹ na entalpijskoj skali energije stabilniji od *fac* **B1bz_n**, što je u skladu s eksperimentima. Osim toga, struktura prijelaznog stanja koja povezuje ova dva polimorfa ima energiju višu za samo 7,4 kcal mol⁻¹ od stabilnijeg **B1az_n**, što potvrđuje lakoću prijelaza između dva polimorfa.

Energije kristalne rešetke dvaju polimorfa vrlo su slične, te su literaturne razlike ΔH za polimorfne prijelaze između 0,05 i 2,4 kcal mol⁻¹.^{153–155} U ovom slučaju, prisutna je velika razlika u energiji i strukturi dva polimorfa zbog različite geometrije kompleksa. Slike s *hot-stage* polarizirajućeg optičkog mikroskopa na **slici 48** jasno pokazuju taljenje kristala na 270 °C i malu promjenu tijekom interkonverzije polimorfa *fac* u polimorf *mer*.



Slika 48. Slike polimorfa *fac* snimljene na *hot-stage* mikroskopu prilikom zagrijavanja na a) 161 °C, b) 201 °C i c) 270 °C.

U idućem pokušaju pripreve kompleksa stehiometrije **ML₂**, **BL** i Zn(BF₄)₂ pomiješani su omjeru 2:1. Tetrafluoroboradni anion odabran je kao slabo koordinirajući anion kako bi se izbjegla njegova koordinacija na metal.⁵³ Međutim, u tim uvjetima dolazi do razgradnje tetrafluoroboradnog aniona, pri čemu nastaju fluoridni anioni $\text{BF}_4^- \rightleftharpoons \text{BF}_3 + \text{F}^-$.^{124,125} Raspad aniona može ubrzati prisutnost liganda **BL** i/ili metala, kisika i vode.^{139,156} Slobodni fluoridni ion, mali ion lokaliziranog naboja, lako se može vezati za metalni centar. Kompleks **B₂Zn** ima stehiometriju **M₂L₂**, gdje su dva Zn(II) premoštena fluoridnim ionima. Struktura kompleksa **B₂Zn** je centrosimetrična s pentakoordiniranim Zn(II) atomima, **[ZnN₃(μ-F)₂ZnN₃]**. Geometrija se može opisati kao dvije trigonske bipiramide ($\tau_1 = 0,86$) koji dijele jedan rub. U **B₂Zn**, ligandi su koordinirani facijalno, s N1–Zn–N3 kutom od 111,44(7)° i kutom između piridinskih ravnina od 79.30(12)°. U literaturi je poznat samo jedan kompleks **bpa** liganda s cinkom koji ima dvostruki fluoridni most, **[(bpa)Zn(μ-F)₂Zn-(bpa)]**,¹⁵⁷ no s drugim metalima, kao što su željezo, kobalt, nikal i bakar, objavljeno je nekoliko sličnih struktura.^{139,158–162}

Da bi se izbjegao raspad aniona, umjesto tetrafluoroborata odabran je perklorat. Perkloratni anion također ima slabu koordinacijsku sposobnost, ali je stabilniji u primijenjenim reakcijskim uvjetima. Kompleks **B₃Zn** pripremljen je miješajući **BL** i Zn(ClO₄)₂ u omjeru 2:1, dajući kompleks stehiometrije **ML₂**, čija je struktura određena difrakcijom rentgenskih zraka na jediničnom kristalu. Dva liganda u **B₃Zn** su koordinirana facijalno, s kutovima N1–Zn–N3 od 91,9(3)° i 93,5(3)°, a kutovi između piridinskih ravnina iznose 81,1(5)° i 82,3(6)°. Kompleks **B₃Zn** ima koordinacijski broj 6 te tvori **[ZnN₆]** nepravilni oktaedar *cis-fac* geometrije [kut N–Zn–N (amin) = 102,9(2)°].

Kako bi se proučili efekti koji upravljaju nastajanjem različitih geometrijskih izomera u **ML₂** kompleksima,^{115,118} relativna stabilnost *cis-fac*, *mer* i *trans-fac* izomera opisana je pomoću DFT računa. Optimizacija molekulskih geometrija provedena je M05-2X/6-31+G(d)/LanL2DZ

+ ECP modelom u vakuumu i acetonitrilu. Geometrije u acetonitrilu modelirane su implicitnim modelom solvatacije (SMD), koji je u skladu s ranijim istraživanjima u našoj grupi.^{115,118} Kvaliteta ove metodologije procijenjena je izvođenjem niza *single point* izračuna koristeći različite DFT funkcionalne. Izračunate relativne energije izomera prikazane su u **tablici 17**; odabrane duljine veze, kutova i koordinacijske geometrije izračunatih geometrijskih izomera $[\text{Zn}(\text{BL})_2]^{2+}$ i $[\text{Zn}(\text{Me-bpa})_2]^{2+}$ prikazane su u **tablicama 15** i **16**, također je napravljena usporedba s eksperimentalno određenim strukturama B3_{Zn} i $[\text{Zn}(\text{bpa-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{Me})_2](\text{BF}_4)_2$ (iz ref.¹¹⁸).

Tablica 15. Odabrane duljine veze (Å) za izračunate izomere $[\text{Zn}(\text{BL})_2]^{2+}$ i eksperimentalno dobiveni kompleks A3_{Zn} .

Kompleks	Izomer		Zn–N1 (Å)	Zn–N2 (Å)	Zn–N3 (Å)	N1–Zn–N3 (°)	< Py1 – Py2 (°)	Koordinacijska geometrija, ¹³³ RMSD
$[\text{Zn}(\text{BL})_2]^{2+}$ (izračunati)	<i>cis-fac</i>	lig. 1	2.230	2.365	2.213	96.13	81.03	Oktaedar (nepravilni), 0.521
		lig. 2	2.230	2.366	2.213	96.15	81.01	
	<i>trans-fac</i>	lig. 1	2.286	2.492	2.253	91.75	78.12	Pentagonska bipiramida (nepravilna), 0.641
		lig. 2	2.245	2.373	2.274	91.45	82.63	
	<i>mer</i>	lig. 1	2.324	2.393	2.308	145.99	19.63	Oktaedar (nepravilni), 0.782
		lig. 2	2.306	2.411	2.334	144.65	23.61	
B3_{Zn}	<i>cis-fac</i>	lig. 1	2.229(9)	2.287(7)	2.100(7)	91.9(3)	81.1(5)	Oktaedar (nepravilni), 0.469
		lig. 2	2.195(9)	2.417(7)	2.155(8)	93.5(3)	82.3(6)	

Tablica 16. Odabrane duljine veza (Å) za izračunate izomere $[\text{Zn}(\text{Me-bpa})_2]^{2+}$ i eksperimentalno dobiveni kompleks $[\text{Zn}(\text{bpa-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{Me})_2](\text{BF}_4)_2$ iz ref.¹¹⁸

Kompleks	Izomer		Zn–N1 (Å)	Zn–N2 (Å)	Zn–N3 (Å)	N1–Zn–N3 (°)	< Py1 – Py2 (°)	Koordinacijska geometrija, ¹³³ RMSD
$[\text{Zn}(\text{Me-bpa})_2]^{2+}$ (calculated)	<i>cis-fac</i>	lig. 1	2.198	2.264	2.265	80.75	46.86	Oktaedar (pravilni), 0.417
		lig. 2	2.199	2.264	2.263	80.75	46.85	
	<i>trans-fac</i>	lig. 1	2.243	2.300	2.300	96.34	70.42	Oktaedar (nepravilni), 0.571
		lig. 2	2.300	2.300	2.243	96.35	70.44	
	<i>mer</i>	lig. 1	2.277	2.295	2.291	145.93	18.46	Oktaedar (nepravilni), 0.754
		lig. 2	2.277	2.295	2.291	145.93	18.46	
$[\text{Zn}(\text{bpa-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{Me})_2](\text{BF}_4)_2$	<i>cis-fac</i>	lig. 1	2.107	2.297	2.213	105.62	60.24	Oktaedar (nepravilni), 0.606
		lig. 2	2.107	2.297	2.213	105.62	60.24	

Tablica 17. Relativna Gibbsova energija različitih geometrijskih izomera kompleksa Zn(II) s ligandima **BL** ili **Me-bpa** u omjeru 1:2.^a

Kompleksni kation	Izomer	Vakuum							
		M05-2X	B3LYP	PBE0	BLYP	M06L	ω-B97XD	B97D3	B3LYP-D3
[Zn(BL)₂]²⁺	<i>cis-fac</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	<i>mer</i>	6,1	4,4	4,9	3,7	3,7	5,1	4,1	4,4
	<i>trans-fac</i>	6,7	4,7	5,0	4,1	5,2	6,3	5,3	5,6
[Zn(Me-bpa)₂]²⁺	<i>cis-fac</i>	0,0	1,5	1,2	1,5	0,0	0,0	0,0	0,0
	<i>mer</i>	0,7	0,0	0,0	0,0	1,4	0,1	0,7	0,6
	<i>trans-fac</i>	3,1	3,7	3,4	3,5	3,7	3,5	3,3	3,5
Kompleksni kation	Izomer	Acetonitril							
		M05-2X	B3LYP	PBE0	BLYP	M06L	ω-B97XD	B97D3	B3LYP-D3
[Zn(BL)₂]²⁺	<i>cis-fac</i>	0,0	0,6	0,0	2,2	0,0	0,0	0,0	0,0
	<i>mer</i>	4,1	0,0	1,3	0,0	1,4	2,3	0,1	1,0
	<i>trans-fac</i>	5,9	4,3	4,2	5,2	3,7	5,3	4,0	4,5
[Zn(Me-bpa)₂]²⁺	<i>cis-fac</i>	0,9	3,3	2,5	3,4	1,3	0,6	0,2	0,4
	<i>mer</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	<i>trans-fac</i>	2,7	3,1	2,7	3,0	2,6	2,5	1,9	2,2

^aSve vrijednosti su dane u kcal mol⁻¹. Gibbsove slobodne energije dobivaju se na geometrijama optimiziranim na teoriji M05-2X / 6-31 + G (d) / LanL2DZ + ECP, s elektronskim energijama koje se postižu kao izračuni u jednoj točki koristeći naznačeni DFT funkcional i istu osnovu setova. Efekti otapala modeliraju se kroz implicitnu solvataciju SMD-a.

Funkcional M05-2X daje slične trendove u svim isprobanim pristupima, osobito s funkcionalima korigiranim za disperziju kao što su ω-B97XD, B97D3, i B3LYP-D3, te su ti trendovi u skladu s eksperimentalnim rezultatima. S druge strane, čisti BLYP funkcional i njegov hibridni analog B3LYP, često daju pogrešne trendove za **[Zn(Me-bpa)₂]²⁺** u vakuumu i **[Zn(BL)₂]²⁺** u acetonitrilu. Stoga su kao relevantni odabrani rezultati dobiveni M05-2X funkcionalom.^{115,118} Iz **tablica 15** i **16** vidi se da izračunati kompleksi derivata **BL** imaju nepravilniju geometriju od kompleksa **Me-bpa**.

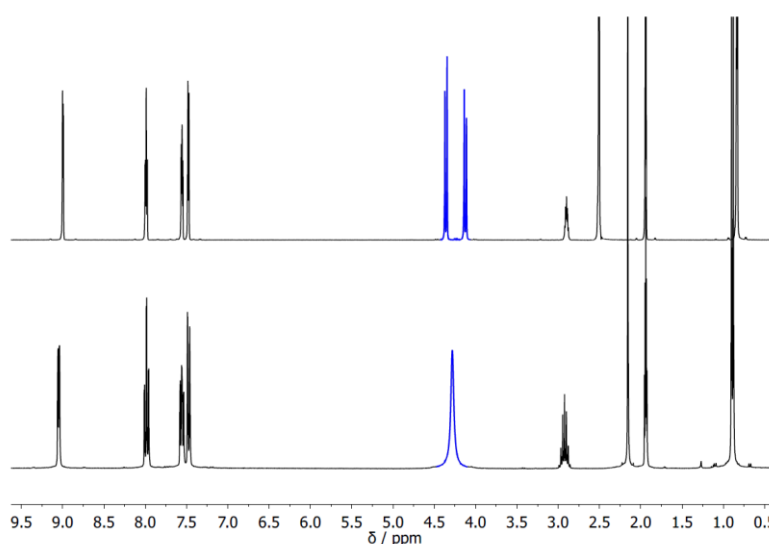
Osim toga, računi pokazuju da je *cis-fac* najstabilniji geometrijski izomer **[Zn(BL)₂]²⁺** i u vakuumu i otopini acetonitrila, što je u skladu s eksperimentalno dobivenom kristalnom

strukturom **B3_{Zn}**. U vakuumu za $[\text{Zn}(\text{Me-bpa})_2]^{2+}$ *cis-fac* izomer ostaje najstabilniji, no u acetonitrilu *mer* postaje najstabilniji, što predviđaju svi navedeni DFT funkcionali. Ipak, za **Me-bpa**, izračunata energetska razlika između izomera bila je prilično mala (**tablica 17**).

U CSD bazi, za $[\text{Zn}(\text{R-bpa})_2]^{2+}$ komplekse, pronađeni su *cis-fac* izomeri čak i za **R-bpa** komplekse s velikim supstituentom R na središnjem amino dušiku, kao što su ftalimid,¹⁶³ antranil¹²⁶ i ferocetil,¹⁶⁴ gdje bi *trans-fac* bio očekivan zbog steričkih razloga.

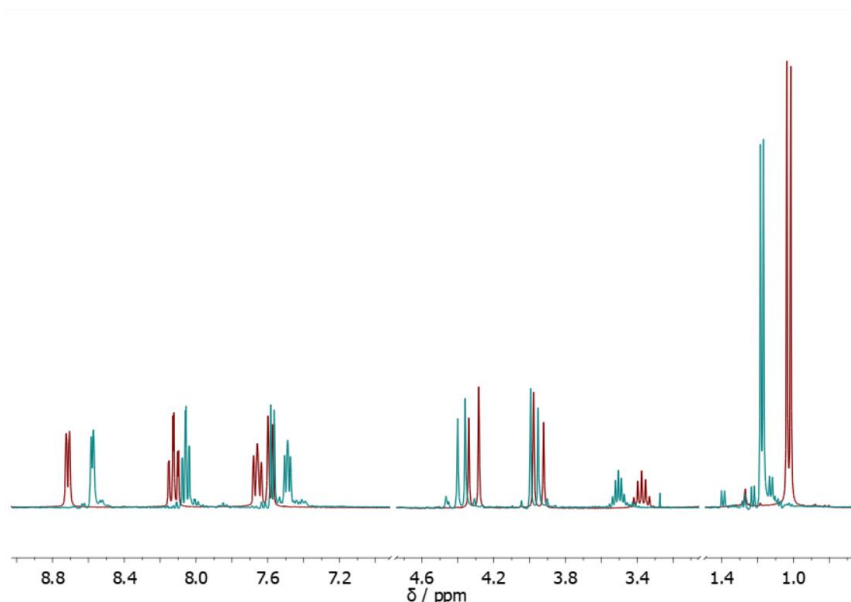
4.2.2. Spektroskopija NMR Zn(II) kompleksa

Kompleksi dijamagnetskog Zn(II) u otopini proučavani su spektroskopijom NMR. NMR spektri snimljeni su od kompleksa pripremljenih *in situ* u deuteriranom otapalu ili od kompleksa prethodno pripremljenih u metanolu, koji su izolirani i otopljeni u deuteriranom otapalu. Kao što se i očekuje, prethodno izolirani polimorfi **B1az_{Zn}** i **B1bz_{Zn}** pokazuju identične ¹H NMR spektre (**B1_{Zn}**). U usporedbi sa slobodnim ligandom, ¹H NMR spektar **ML** kompleksa **B1_{Zn}** u CD₃CN pokazuje pomaknute pikove i širenje signala α-CH₂ protona. Široki pik označava slabu Zn–N vezu pri sobnoj temperaturi, što omogućuje inverziju dušika i ekvivalentnost α-CH₂ protona. Na nižim temperaturama, dolazi do jačanja Zn–N veze i u ¹H NMR spektru snimljenom na –40 °C (**slika 49**) vidi se cijepanje α-CH₂ pika u dva dubleta (4,36 i 4,12 ppm) s geminalnim sprežanjem ($J = 16$ Hz), što ukazuje na jaču vezu i inhibiranu inverziju dušika.^{115,118}



Slika 49. ¹H NMR spektar (CD₃CN) izoliranog kompleksa **B1az_{Zn}** pri sobnoj temperaturi (dolje) i na –40 °C (gore).

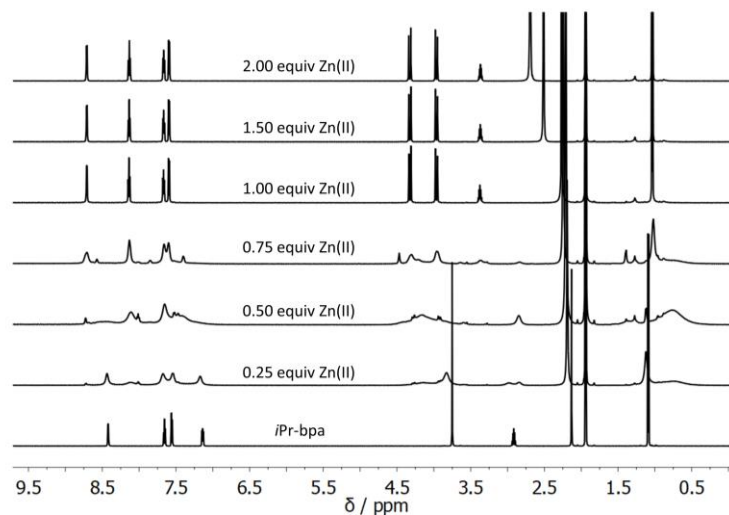
^1H NMR spektar prethodno izoliranog B2_{Zn} pokazuje prisutnost jedne vrste, vjerojatno premoštenog kompleksa koji odgovara kristalnoj strukturi. U ^1H NMR spektru *in situ* pripremljenog kompleksa u omjeru 2 **BL** : 1 $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ vidljivi su široki pikovi, što ukazuje na izmjenu liganada brzine slične vremenskoj skali NMR snimanja, slično kao za kompleks B3_{Zn} u omjeru 2 **BL** : 1 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ prikazan na **slici 51**. Dobiveni rezultati pokazuju da u prethodno izoliranom kompleksu B2_{Zn} ima dovoljno fluoridnog iona da koordinira $\text{Zn}(\text{II})$ i tvori (premošteni) **ML** kompleks, dok u *in situ* eksperimentu, još nije došlo do stvaranja fluorida, te je vidljiva smjesa s izmjenom liganada. Prilikom usporedbe prethodno izoliranog B2_{Zn} sa *in situ* pripremljenim **BL** i $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ u omjeru 1:1, uočeni su različiti kemijski pomaci (**slika 50**). Pretpostavljamo da oba kompleksa imaju **ML** stehiometriju, a preostala koordinacijska mjesta zauzimaju F^- anioni u izoliranom kompleksu i molekule acetonitrila u *in situ* pripremljenom kompleksu.



Slika 50. ^1H NMR spektar (CD_3CN) *in situ* pripremljenog kompleksa **BL** and $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ u omjeru 1:1 (crveno) i prethodno izolirani kompleks B2_{Zn} (plavo).

Kako bi se opisala struktura B3_{Zn} u otopini, snimljena je ^1H NMR titracija (**slika 51**) dodavanjem $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ u otopinu **BL**. Prilikom dodatka 0,5 ekvivalenta $\text{Zn}(\text{II})$, očekuje se nastanak ML_2 kompleksa, što bi odgovaralo kristalnoj strukturi B3_{Zn} . Međutim, NMR spektar pokazuje široke signale, što ukazuje na izmjenu brzine sličnu vremenskoj skali NMR snimanja. Daljnjim dodavanjem $\text{Zn}(\text{II})$, nastaje kompleks **ML** stehiometrije, koji ostaje jedina vrsta u otopini kada je molarni omjer $\text{Zn}(\text{II})$ prema ligandu veći od 1. Oštriji signali **ML** kompleksa ukazuju da je izmjena sporija od vremenske skale NMR snimanja te je **ML** kompleks stabilniji

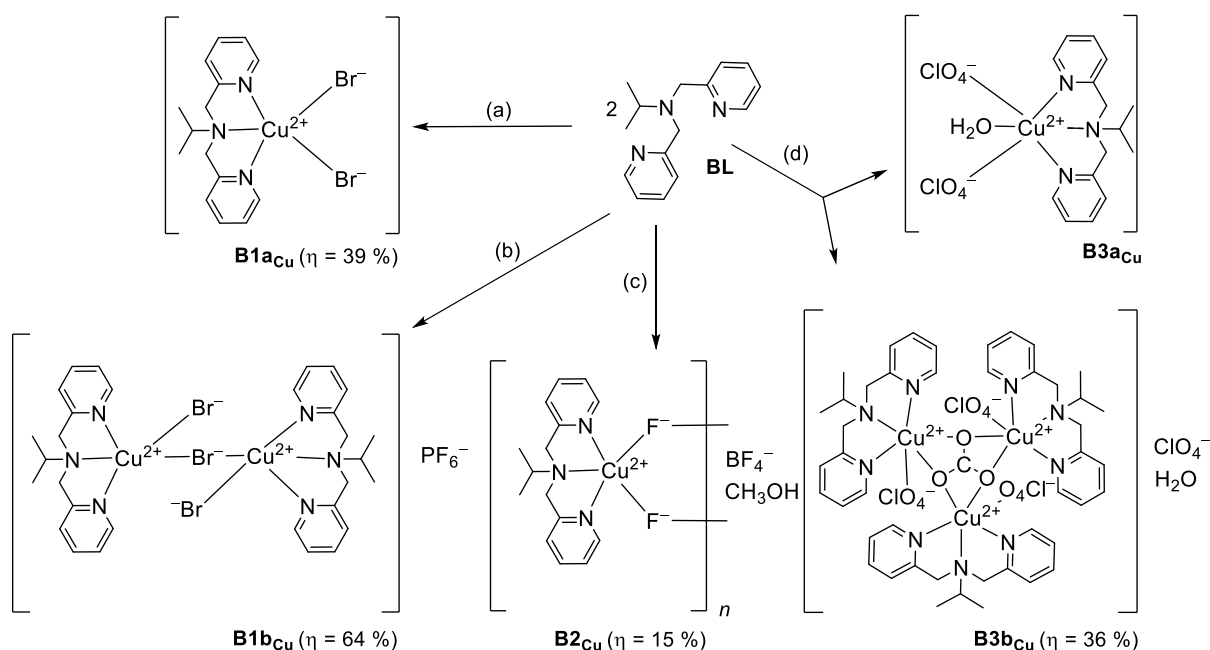
od **ML**₂. Slični slučajevi opisani su u literaturi.^{8,115} Otopina **BL** i Zn(ClO₄)₂ u omjeru 2:1 ohlađena je na –40 °C da se uspori izmjena. Primijećeni su oštrij signal, no velik broj signala sugerira smjesu nekoliko vrsta.



Slika 51. ¹H NMR (CD₃CN) titracija **BL** (**iPr-bpa**) sa Zn(ClO₄)₂.

4.2.3. Sinteza i karakterizacija Cu(II) kompleksa

Sintetizirano je pet kompleksa **BL** i Cu(II) s različitim protuionima (**slika 52**). Određene su kristalne strukture dvaju monomera **B1a_{Cu}** i **B3a_{Cu}**, premoštenog dimera **B1b_{Cu}**, koordinacijskog polimera **B2_{Cu}** i cikličkog trimera **B3b_{Cu}** (**slike 53 i 54**); odabrane duljine veza prikazane su u **tablici 18**.



Slika 52. Sinteza Cu(II) kompleksa. Reakcijski uvjeti: (a) CuBr_2 , metanol; (b) 2 CuBr_2 , 4 NH_4PF_6 , metanol, (c) $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$, metanol; $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, (d) metanol, kloroform.

Kompleks **B1a_{Cu}** pripremljen je miješanjem **BL** i CuBr_2 u omjeru 2:1. Zbog koordinacije bromidnih aniona, dobiven je kompleks **ML** stehiometrije, slično kao kod ranije opisanih **B1a_{Zn}** i **B1b_{Zn}**. **B1a_{Cu}** je pentakoordinirani $[\text{CuBr}_2\text{N}_3]$ kompleks iskrivljene kvadratno piramidalne geometrije ($\tau = 0,33$), gdje je ligand vezan meridijalno [kut N1-Cu-N3 $163,81(12)^\circ$, kut između ravnina piridina = $8,56(18)^\circ$]. Velik broj pentakoordiniranih *mer*- $[\text{CuX}_2(\text{R-bpa})]$ kompleksa poznati su u literaturi.^{165–168}

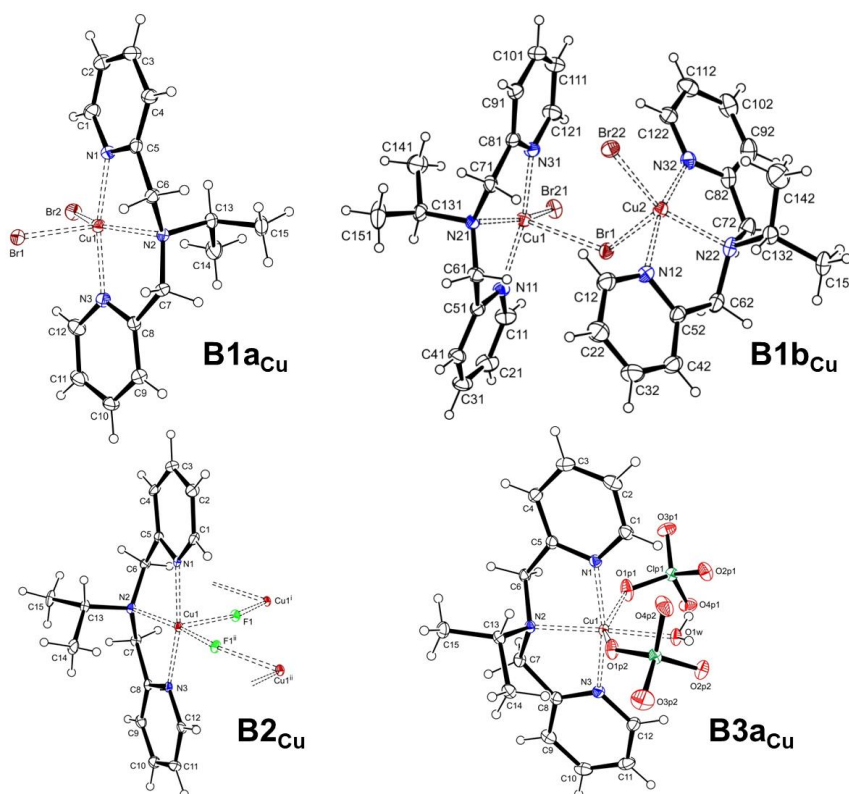
Tablica 18. Odabrane duljine veze (Å) za Cu(II) komplekse.

Kompleks	Cu–N1 (Å)	Cu–N2 (Å)	Cu–N3 (Å)	Cu–anion ili otapalo (Å)
B1a_{Cu}	2,004(3)	2,106(3)	1,979(3)	2,6254(6) (Br1); 2,4261(6) (Br2) 2,7341(7) (Br11);
B1b_{Cu}	2,015(4) 1,992(4)	2,059(4) 2,075(4)	1,996(4) 1,981(4)	2,4037(8) (Br21) 2,7341(7) (Br12); 2,3978(8) (Br22)
B2_{Cu}	1,972(5)	2,043(5)	1,982(5)	2,282(3) (F1); 1,893(3) (F1 ⁱⁱ) 2,5711(16) (O1p1);
B3a_{Cu}	1,9758(17)	2,0429(14)	1,9652(18)	2,6875(14) (O1p2) 1,9777(13) (O1w, H ₂ O)
B3b_{Cu}	1,956(5)	2,040(6)	1,963(5)	1,967(5) (O1, CO ₃ [–]); 2,623(4) (O1 ⁱⁱⁱ , CO ₃ [–]) 2,353(7) (O2, ClO ₄ [–])

U sintezi koristeći **BL**, CuBr₂ i NH₄PF₆ u omjeru 1:1:2, pripremljen je kompleks **B1b_{Cu}**. Za razliku od Zn(II) kompleksa **B1b_{Zn}** pripremljenog na isti način, koji je bio **ML** monomer, kompleks **B1b_{Cu}** je dimer **M₂L₂** stehiometrije, gdje dva pentakoordinirana Cu(II) iona premošćuje jedan bromidni ion, **[CuBrN₃(μ-Br)CuBrN₃]**. Oba Cu(II) iona imaju kvadratnu piramidalnu geometriju ($\tau_1 = 0,08$, $\tau_2 = 0,28$). Ligand je koordiniran meridijalno [kutovi N1–Cu–N3 = 164,17(15)° i 164,56(17)°; kut između ravnina piridina = 8,3(2)°, 8,7(3)°]. Slične premoštene strukture opisane u literaturi dobivene su kombinacijom halogenida i PF₆[–] aniona.¹⁶⁹

U sintezi **B2_{Cu}**, **BL** i Cu(BF₄)₂ su korišteni u omjeru 2:1. Slično kao što je opisano za **B2_{Zn}**, raspadom BF₄[–] aniona stvaraju se fluoridni ioni. U kristalnoj strukturi **B2_{Cu}**, fluoridni ion djeluje kao premošćujući ligand, povezujući Cu(II) ione u koordinacijski polimer (**ML**)_n. U **B2_{Cu}** je atom Cu(II) pentakoordiniran **[Cu(μ-F)₂N₃]_n**, s gotovo idealnom geometrijom kvadratne piramide ($\tau = 0,03$). Ligand u **B2_{Cu}** je vezan meridijalno [kut N1–Cu–N3 = 167.0(2)° i kut između ravnina piridina = 1,1(3)°]. U CSD bazi pronađena su samo tri Cu(II) koordinacijska polimera premoštena halogenidima s ligandima koji su strukturno slični **bpa**.^{170–}

172

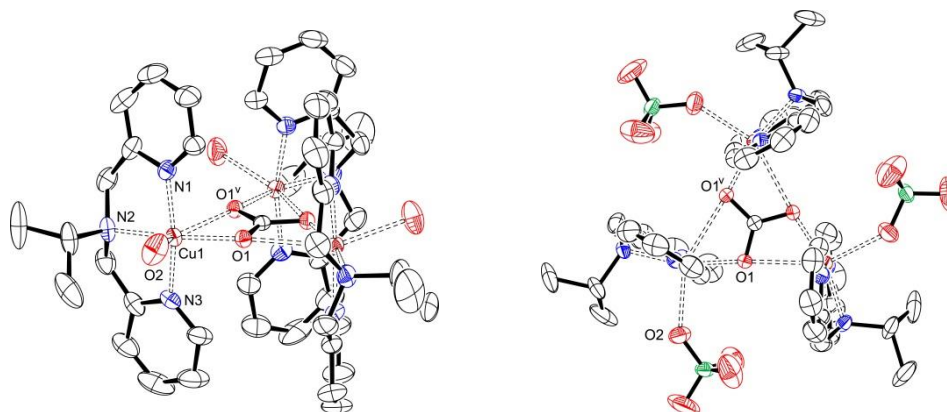


Slika 53. Kristalne strukture kompleksa **B1a_{Cu}** ($[\text{Cu}(\text{BL})\text{Br}_2]$), **B1b_{Cu}** ($[\text{Cu}_2(\mu\text{-Br})(\text{Br})_2(\text{BL})_2](\text{PF}_6)_2$), **B2_{Cu}** ($[\text{Cu}(\mu\text{-F})(\text{BL})]_n(\text{BF}_4)_n \cdot n\text{CH}_3\text{OH}$) i **B3a_{Cu}** ($[\text{Cu}(\text{BL})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$).

U sintezi gdje su korišteni **BL** i $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ u omjeru 2:1, dobivena su dvije vrste kristala s različitim kristalnim habitusom. Glavni produkt bili su heksagonski kristali **B3b_{Cu}**, a dobivena je i mala količina igličastih kristala **B3a_{Cu}**. Kompleks **B3a_{Cu}** je monomer stehiometrije **ML**. Heksakoordinirani koordinacijski poliedar $[\text{CuO}_3\text{N}_3]$ ima nepravilnu oktaedarsku geometriju. Zbog Jahn-Tellerovog efekta, aksijalne veze između $\text{Cu}(\text{II})$ i perkloratnih aniona su izdužene [2.5711(16) i 2.6875(14) Å] u usporedbi s ekvatorijalnim vezama [1.9652(18)–2.0429(14) Å]. Ligand je vezan meridijalno [kut $\text{N1-Cu-N3} = 165,67(7)^\circ$, kut između ravnina piridina = $7,23(10)^\circ$], a preostala tri koordinacijska mjesta zauzimaju dva perkloratna aniona i jedna molekula vode. U literaturi su poznate dvije strukture sa sličnom $[\text{Cu}(\text{R-bpa})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ koordinacijskom sferom, gdje **R-bpa** ligandi imaju $\text{R} = \text{antranil}$ ili gvanidil .¹⁷³

Za kompleks **B3b_{Cu}**, uočeno je da veže CO_2 iz atmosfere. Zbog prisutnosti vode u otapalu kao i u $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ prekursoru te zbog bazičnosti liganda, CO_2 je bio prisutan u obliku CO_3^{2-} iona. U literaturi je opisano nekoliko sličnih sustava.^{174–177} U **B3b_{Cu}**, karbonatni ion povezuje tri $\text{Cu}(\text{II})$ iona, tvoreći ciklički trimer C_3 molekulske simetrije. Sva tri $\text{Cu}(\text{II})$ su

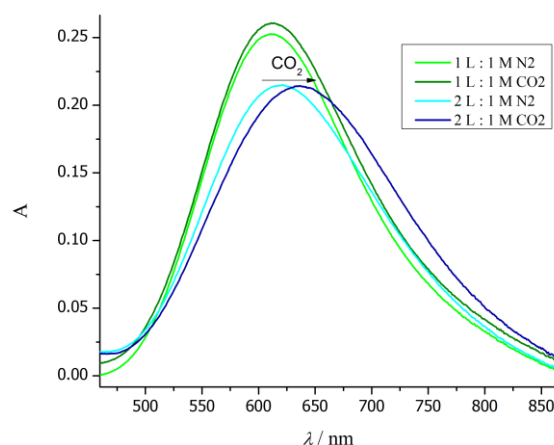
heksakoordinirani, s nepravilnom oktaedarskom geometrijom $[\text{Cu}_3(\text{tri-}\mu\text{-O})\text{O}_3\text{N}_9]$. Tri koordinacijska mjesta u **B3b**_{Cu} zauzima ligand, dva zauzima karbonatni ion i na jedno je vezan perkloratni anion. Ligand je *mer* izomer [kutovi N1–Cu–N3 = 166.4(3)°; kutovi između ravnina piridina = 6,6(5)°].



Slika 54. Kristalna struktura kompleksa **B3b**_{Cu} ($[\text{Cu}_3(\text{tri-}\mu\text{-CO}_3)(\text{ClO}_4)_3(\text{BL})_3](\text{ClO}_4)$) promatrana iz dvije različite perspektive; sa strane (lijevo) i odozgo (desno). Elipsoidi su nacrtani s vjerojatnošću od 30%. Perkloratni anioni vezani na Cu(II) ione (lijevo) nisu prikazani radi bolje preglednosti. U oba prikaza anioni koji nisu vezani za metal su izostavljeni.

Sinteza **B3b**_{Cu} ponovljena je propuhivanjem CO₂ kroz otopinu **BL** i Cu(ClO₄)₂ u omjeru 2:1 u metanolu, a struktura dobivenog produkta potvrđena je rentgenskom difrakcijom na praškastom uzorku. Pokušaji pripreme veće količine **B3a**_{Cu} u inernim uvjetima, isključujući vodu i/ili zrak, nisu bili uspješni.

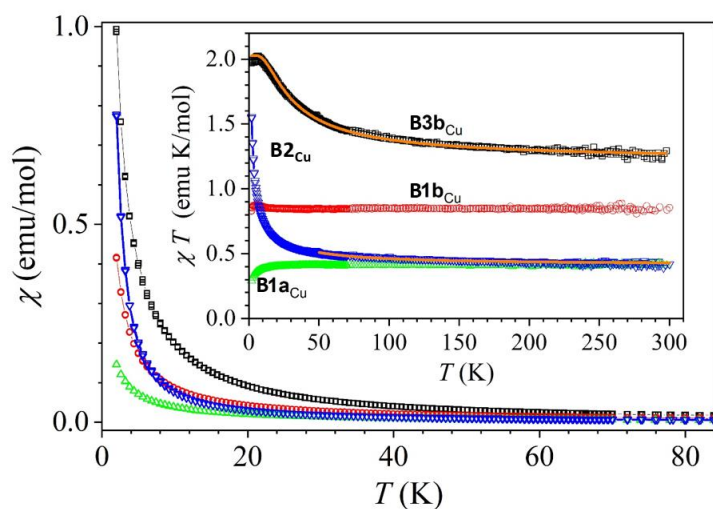
Vezanje CO₂ u sustavu **BL**/Cu(ClO₄)₂ ispitano je UV-Vis spektroskopijom (**slika 55**). U bazičnim otopinama, CO₂ je prisutan u obliku karbonatnog iona, dakle pretpostavka je da suvišak liganda u otopini djeluje kao baza. Otopina **BL** dodana je u otopinu Cu(ClO₄)₂ u acetonitrilu, u atmosferi N₂, a zatim je CO₂ propuhivan kroz otopinu. Kada je omjer liganda i metala 1:1, nisu uočene značajnije promjene, no kada je omjer 2:1, vezanje karbonatnog iona uzrokovalo je batokromni pomak, od 619 do 637 nm, što odgovara sličnom kompleksu iz literature s premošćujućim karbonatnim ionom ($\lambda_{\text{max}} = 639 \text{ nm}$).¹⁷⁶ Ovi rezultati ukazuju da je suvišak liganda potreban za stvaranje karbonatnog iona i premoštenog karbonatnog kompleksa. Zanimljivo je što se u literaturi slični kompleksi Zn(II) proučavaju kao modeli enzima karbonatne anhidraze za vezanje CO₂.^{178–180} U našem slučaju, vezanje CO₂ opaženo je samo za Cu(II) kompleks.



Slika 55. BL i $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ u omjeru 1:1 i 2:1 u degaziranom acetonitrilu pod atmosferom dušika i nakon propuhivanja CO_2 .

4.2.4. Magnetska susceptibilnost $\text{Cu}(\text{II})$ kompleksa

Magnetska susceptibilnost izmjerena je za $\text{Cu}(\text{II})$ komplekse **B1a_{Cu}**, **B1b_{Cu}**, **B2_{Cu}** i **B3b_{Cu}**. Susceptibilnost χ monotono raste sa smanjenjem temperature od 300 do 2 K za sve istraživane komplekse (**slika 56**). Produkt $\chi \cdot T$ pri sobnoj temperaturi iznosi su $1,26 \text{ emu K mol}^{-1}$ za **B3b_{Cu}**, $0,85 \text{ emu K mol}^{-1}$ za **B1b_{Cu}** i $0,42 \text{ emu K mol}^{-1}$ za **B2_{Cu}** i **B1a_{Cu}**. Uzimajući u obzir različit broj bakrovih iona u molekuli (tri u **B3b_{Cu}**, dva u **B1b_{Cu}** i jedan u **B2_{Cu}** i **B1a_{Cu}**), efektivni magnetski moment $p_{\text{eff}} = \sqrt{8 (\chi T)_{(\text{po molu Cu})}}$ je $1,8 \mu_B$ za sva četiri kompleksa,¹⁸¹ gdje je konstanta μ_B Bohrov magneton. Dobiveni rezultati su u skladu s očekivanom vrijednošću za $\text{Cu}(\text{II})$ ion sa spinom $S = 1/2$.¹⁸²



Slika 56. Ovisnost magnetske susceptibilnosti χ o temperaturi te ovisnost produkta $\chi \cdot T$ o temperaturi.

S padom temperature, produkt $\chi \cdot T$ uglavnom ostaje konstantan do najniže temperature za **B1a_{Cu}** i **B1b_{Cu}**, što znači da nema značajne magnetske interakcije između magnetskih momenata u ta dva kompleksa. S druge strane, za **B2_{Cu}** i **B3b_{Cu}**, produkt $\chi \cdot T$ počinje rasti kada je temperatura ispod ~ 100 K, što ukazuje na feromagnetske interakcije između magnetskih momenata. Interakcijski parametar J u kompleksima procijenjen je s obzirom na njihovu strukturu.

U polimernom kompleksu **B2_{Cu}**, za Cu(II) ione sa $S = 1/2$, koji tvore kvazi jednodimenzijsku strukturu, interakcijski Hamiltonijan se može napisati kao zbroj:

$$H = -J \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} \quad (3)$$

Za $J > 0$ (feromagnetska interakcija), ne postoji predložena analitička jednadžba za $\chi(T)$ izračunat iz Hamiltonijana (3).¹⁸³ Proširenje za niz visokih temperatura predloženo je u ref. ^{183,184} Slaganje eksperimentalnih podataka iznad 50 K, s predloženom funkcijom iz ref. ¹⁸³ i g -faktorom 2,1 (prosječna vrijednost dobivena iz ESR-a), dalo je interakcijski parametar $J = 12 \text{ cm}^{-1}$ (puna narančasta linija za **B2_{Cu}** na **slici 56**).

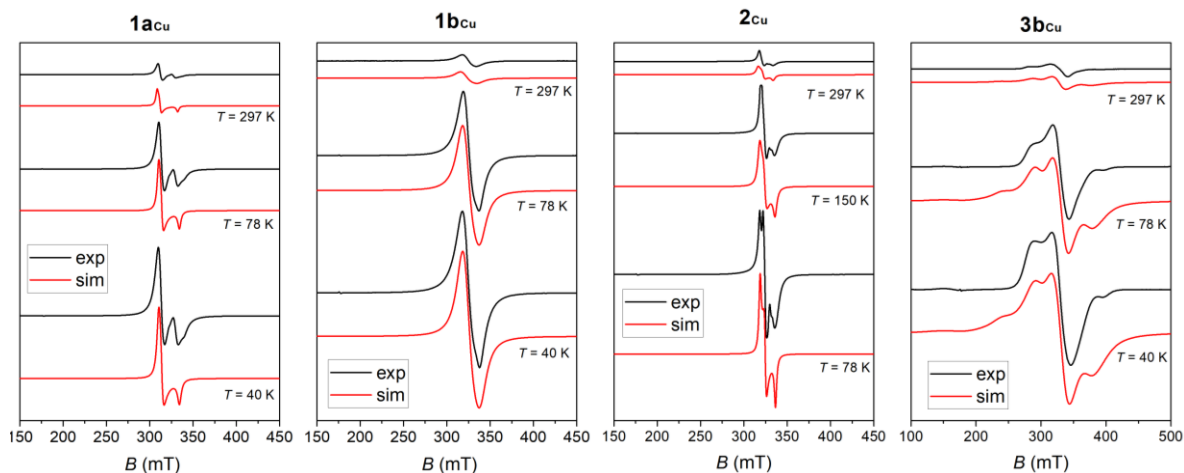
Magnetski momenti u **B3b_{Cu}** čine jednakokranični trokut s $-\text{CO}_3^-$ jedinicom kao premoštenjem u središtu. Zbog velikih udaljenosti između trokuta, pretpostavljene su samo intramolekulske interakcije opisane interakcijskim Hamiltonijanom:

$$H = -J(S_1 \cdot S_2 + S_1 \cdot S_3 + S_2 \cdot S_3) \quad (4)$$

Izvršno slaganje između eksperimentalnih podataka i susceptibilnosti izračunate iz jednadžbe 4 dobiveno je pomoću PHI softvera¹⁸⁵ (puna narančasta linija za **B3b_{Cu}** na **slici 56**). g -faktor je postavljen na 2,1, te je određen interakcijski parametar $J = 19 \text{ cm}^{-1}$.

4.2.5. ESR mjerenja Cu(II) kompleksa

Spektri ESR (elektronske spinske rezonancije) snimljeni za Cu(II) komplekse **B1a_{Cu}**, **B1b_{Cu}**, **B2_{Cu}** i **B3b_{Cu}** pri odabranim temperaturama, prikazani su na **slici 57**. Spektri su simulirani pomoću softvera EasySpin.¹⁸⁶



Slika 57. Eksperimentalni i simulirani ESR spektri Cu(II) kompleksa pri različitim temperaturama.

Uzimajući u obzir rezultate magnetske susceptibilnosti, za simulaciju ESR spektara kompleksa **B1aCu** i **B1bCu**, pretpostavljen je sljedeći reducirani oblik spin-Hamiltonijana:

$$H = \mu_B B g S \quad (5)$$

Za polimerni kompleks **B2Cu**, izraz (3) dodan je u jednadžbu (5). U jednadžbi 3, B je vanjsko magnetsko polje, g je g -tenzor, a S je operator za nespareni bakrov spin ($S = 1/2$). Simulirani spektri prikazani su na **slici 57**, a parametri korišteni za simulacije dani su u **tablici 19**. Spektri su simulirani pomoću istih spin-Hamiltonijan parametara u cijelom temperaturnom rasponu, uzimajući u obzir samo promjenu širine pretpostavljenih Lorentzovih linija. Sve simulacije provedene su bez korištenja parametara naprezanja. Spektri kompleksa **B1aCu**, **B1bCu** i **B2Cu** simulirani su s obzirom na rompski g -tenzor s tri različite g -vrijednosti. Nisu uočene hiperfine linije zbog interakcija između spinova elektrona ($S = 1/2$) i jezgara ($I = 3/2$). Simulacije dobro reproduciraju eksperimentalno dobivene spektre.

Spektri trimera **B3bCu** analizirani su korištenjem spin-Hamiltonijana (5) proširenog za elektron-elektron interakciju:

$$H = -(S_1 J_{tot} \cdot S_2 + S_1 J_{tot} \cdot S_3 + S_2 J_{tot} \cdot S_3) \quad (6)$$

Dok u jednadžbi 2, J opisuje parametar izotropne izmjene, ovdje tenzor J_{tot} predstavlja ukupnu interakciju između tri Cu(II) spina koja uključuje izotropne, antisimetrične (Dzyaloshinskii-Moriya) i simetrične interakcije.¹⁸⁷ Zbog velikog broja parametara koji se u simulacijama mogu mijenjati, korištenje Hamiltonijana (6) nije jednoznačno. Stoga, koristeći rezultate magnetske susceptibilnosti koji pokazuju da su ioni bakra u trokutnoj topologiji feromagnetski povezani s

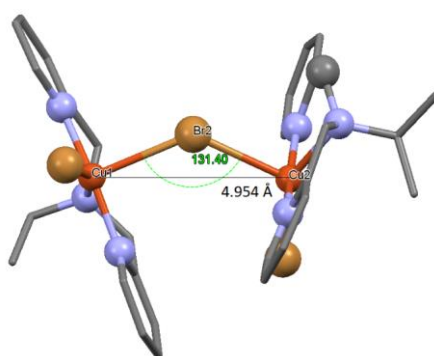
$J = 19 \text{ cm}^{-1}$, simulacije ESR provedene su pretpostavljajući ukupni spin bakrenog trokuta $S = 3/2$ i magnetsku anizotropiju opisanu¹⁸⁸ tenzorom D :

$$H = \mu_B B g S + S D S \quad (7)$$

Iz dobivenih parametara ESR simulacija danih u **tablici 19**, moguće je povezati koordinacijsku geometriju bakra^{133,141} s položajem nesparenog elektrona,¹⁸⁹ pri čemu je koristan parametar $R = (g_2 - g_1) / (g_3 - g_2)$. Za parametar R veći od 1, nespareni elektron u osnovnom stanju nalazi se pretežno u d_z^2 orbitali, dok je za R manji od 1, nespareni elektron pretežno u $d_{x^2-y^2}$ orbitali.¹⁸⁹

Spektri monomernog kompleksa **B1a_{Cu}** imaju tzv. "inverzni" oblik,¹⁸⁹ i mogu se simulirati koristeći g -vrijednosti $g_2 \approx g_3 > g_1$. Ti su oblici karakteristični za trigonsko bipiramidalnu geometriju, što je u skladu s geometrijom eksperimentalno određene strukture **B1a_{Cu}** (**tablica 19**). Vrijednost parametra $R = 5,4$ otkriva da je nespareni elektron pretežno u d_z^2 orbitali. Najbliža udaljenost između dva Cu(II) iona, određena iz kristalne strukture, iznosi $7.321 \text{ \AA}$, što rezultira slabom elektron-elektron interakcijom, te u spektru nisu vidljive hiperfine interakcije.^{168,190}

Kompleks Cu(II) dimera, **B1b_{Cu}**, pokazuje jednu ESR liniju pri svim temperaturama. Kut $\text{Cu1}-\text{Br2}-\text{Cu2}$ prikazan na **slici 58** iznosi $131,40^\circ$, a najkraća udaljenost između Cu(II) iona u dimeru je $4,954 \text{ \AA}$. Takav prostorni raspored Cu(II) iona nije povoljan za snažnu interakciju među dimerima, što je u skladu s rezultatima magnetske susceptibilnosti. Međutim, prisutnost slabih interakcija između Cu(II) iona jasno se vidi u nedostatku dva ESR signala od dva neekvivalentna Cu(II) iona u jediničnoj ćeliji, gdje se vidi samo jedna sužena linija.¹³⁸



Slika 58. Kompleks **B1b_{Cu}** s prikazanom udaljenosti između dva Cu(II) iona.

U kompleksu **B2_{Cu}** bakrovi ioni raspoređeni su jednodimenzijski u cik-cak lanac, gdje najkraći razmak između iona bakra iznosi $4.136 \text{ \AA}$, a kut $\text{Cu}-\text{F}-\text{Cu} = 164,22^\circ$. ESR spektri **B2_{Cu}** slični su spektrima monomernog kompleksa **B1a_{Cu}**. Dodavanje izraza za intralančanu izmjenu (3) u

spin-Hamiltonijan (5) s vrijednošću parametra $J = 12 \text{ cm}^{-1}$, dobivenim iz mjerenja magnetske susceptibilnosti, ne utječe na oblik ESR linije već samo na intenzitet. Spektri su simulirani za različit broj Cu(II) iona u lancu ($N < 10$). Na prisutnost spin-spin interakcije ukazuje nepostojanje hiperfinog uzorka u ESR spektru.¹⁹¹ Dobivena vrijednost $R = 1.875$ pokazuje da je osnovno stanje nesparenog elektrona kombinacija d_z^2 i $d_{x^2-y^2}$ orbitala.¹⁸⁹

Iz simulacije spektra kompleksa **B3b**_{Cu}, može se zaključiti da je upotreba aproksimacije (7) opravdana. ESR rezultati također potvrđuju da sprezanje u trokutu mora biti feromagnetsko, u skladu sa sličnim ispitivanjima magnetskih svojstava trinuklearnih bakrenih kompleksa iz literature.^{176,192,193} Ovdje umjesto da se koriste tri Cu(II) spina sa $S = 1/2$ koja djeluju kroz tri ekvivalentna procesa superizmjene,^{176,193} i Hamiltonijana (6), simulacije su pojednostavljene korištenjem efektivnog ukupnog spina trokuta, $S = 3/2$, s malom magnetskom anizotropijom opisanom parametrima $D = 1,18 \text{ GHz} = 0,04 \text{ cm}^{-1}$. U takvoj gruboj aproksimaciji, slaganje između eksperimentalnog i simuliranog spektra za kompleks **B3b**_{Cu} je zadovoljavajuće.

Tablica 19. Vrijednosti spin-Hamiltonijan parametara određenih iz simulacija. Također su prikazani i parametar R ,¹⁸⁹ Addisonovi strukturni parametri¹⁴¹ τ i geometrija Cu(II) koordinacijskog poliedra.¹³³

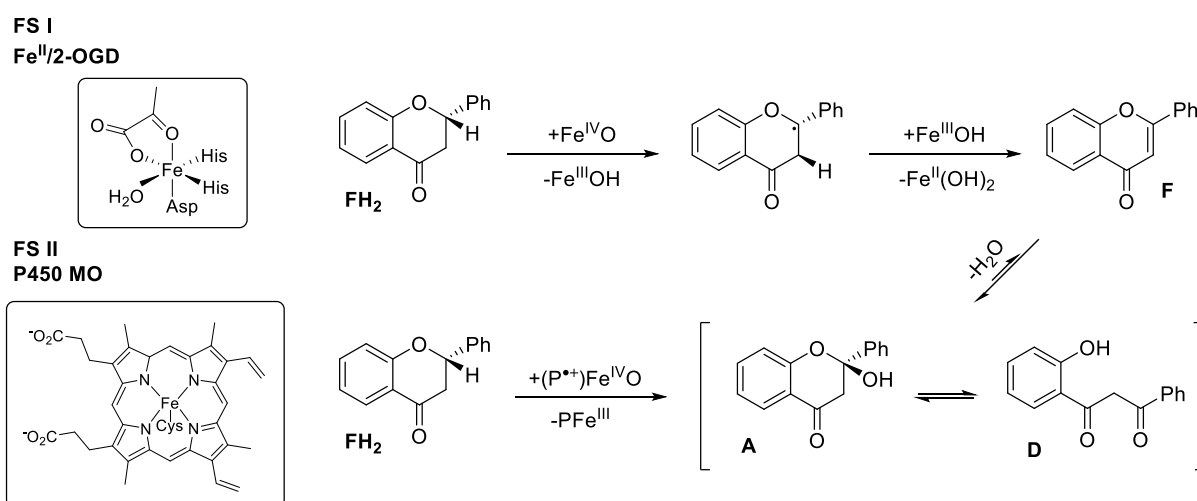
Spoj	S	g_1	g_2	g_3	D	R	τ	Koordinacijska geometrija, RMSD
B1a _{Cu} (monomer)	1/2	2,075	2,210	2,235	-	5,400	0,33	trigonska bipiramida, 0,485
B1b _{Cu} (dimer)	1/2	2,050	2,136	2,174	-	2,263	0,28; 0,08	nepravilna trigonska bipiramida, 0,540 kvadratna piramida, 0,435
B2 _{Cu} (polimer)	1/2	2,060	2,135	2,175	-	1,875	0,03	kvadratna piramida, 0,286
B3b _{Cu} (trimer)	3/2	2,05	2,10	2,19	1,18 GHz	0,556	-	nepravilni oktaedar, 0,635

Kvadratna piramida: $0 < \tau < 0,5$, trigonska bipiramida $0,5 < \tau < 1$.

4.3. Usporedba modela flavon-sintaze koji sadrže željezo i mangan (C)

Flavoni su fitokemikalije koje spadaju u skupinu flavonoida¹⁹⁴ te imaju važnu ulogu u biološkim procesima, pokazujući širok spektar biološke aktivnosti, kao što su antitumorsko, antivirusno, antioksidativno i protuupalno djelovanje.^{195–197} Flavoni se mogu sintetizirati različitim metodama, a jedan od najvažnijih koraka njihove sinteze je oksidacija flavanona enzimima sa i bez hem skupine koja sadrži željezo. I u hem i ne-hem (*engl. non-heme*) enzimima kao ključni oksidansi prepoznati su oksoželjezo(IV) intermedijeri.

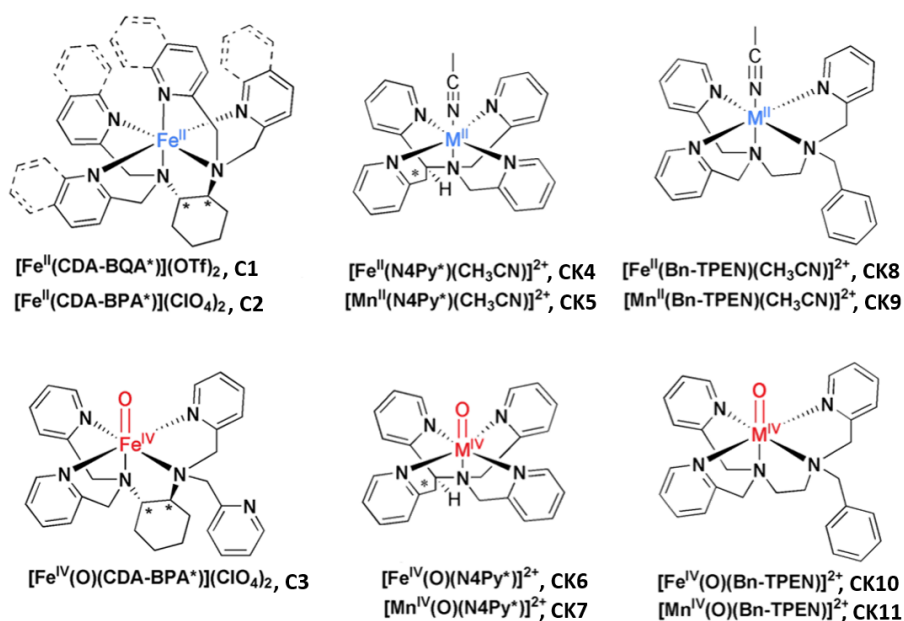
Poznate su dvije glavne klase enzima flavon sintaze, FS I i FS II, koji imaju značajno različita aktivna mjesta i katalitičke mehanizme. Reakcije katalizirane enzimima FS I i FS II prikazane su na **slici 59**. Većina enzima iz skupine FS II sadrže željezo(III)-protoporfirin (PFe^{III}) kao prostetičku skupinu s oksidansom $(\text{P}^+)\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$, dok FS I enzimi imaju ne-hem prostetičku skupinu, mononuklearni željezo(II)-2-oksoglutarat ($\text{Fe}^{\text{II}}/2\text{-OG}$).^{198,199} Flavanon je kiralna molekula, stoga se oksidativna kinetička rezolucija (OKR, *engl. oxidative kinetic resolution*) može provesti kiralnim katalizatorima koji sadrže željezo i oksoželjezo(IV) intermedijere.



Slika 59. Oksidacija flavanona (FH_2), odnosno sinteza flavona (F) enzimima flavon sintaze FS I koji ne sadrži i FS II koji sadrži hem prostetičku skupinu. Kao glavni produkt nastaje flavon (F), te nastaju dva sporedna produkta, 2-hidroksi-2-fenil-kroman-4-on (A) i njegov otvoreni tautomerni oblik 1- (2-hidroksi-fenil)-3-fenil-propan-1,3-dion (D).

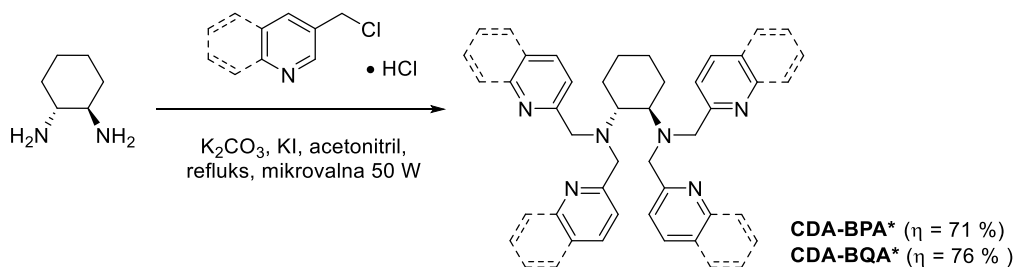
4.3.1. Sinteza i karakterizacija liganada i kompleksa

U ovom poglavlju²⁰⁰ sintetizirani su racemični ($\pm$ CDA-BPA i $\pm$ CDA-BQA) i kiralni (CDA-BPA* i CDA-BQA*) ligandi te njihovi Fe^{II} i $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})$ kompleksi. Pripremljeni kompleksi ispitani su u katalitičkim reakcijama te su rezultati uspoređeni s rezultatima Fe^{II} , Mn^{II} , $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})$ i $\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{O})$ kompleksa strukturno sličnih liganada N4Py* i Bn-TPEN koje istražuju Kaizer i suradnici (slika 60).^{201,202}



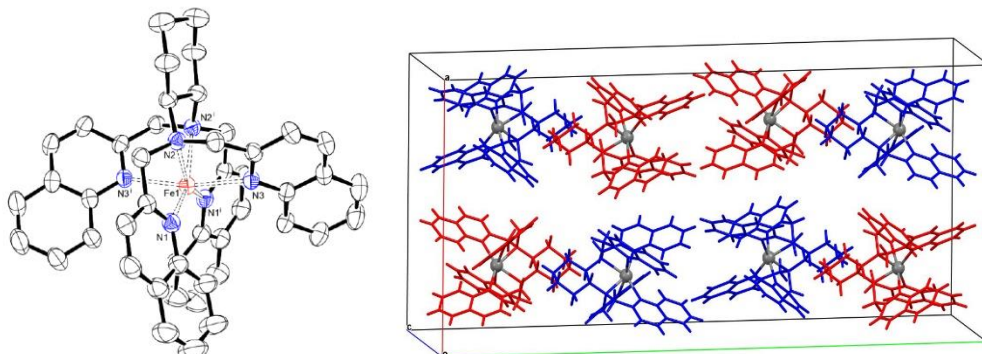
Slika 60. Strukture kompleksa pripremljenih u ovoj disertaciji (C1-C3) i kompleksa pripremljenih u istraživanjima Kaizera i suradnika (CK4-CK11).

Ligandi koji sadrže bis(2-pikolil)amin (BPA) ili bis(2-kvinaldil)amin (BQA) kao kelirajuće skupine te cikloheksandiamin (CDA) kao kiralnu poveznicu, sintetizirani su reakcijom nukleofilne supstitucije u mikrovalnom reaktoru te su dobiveni u iskorištenjima 63-94% (slika 61).



Slika 61. Sinteza liganada CDA-BPA* i CDA-BQA*.

Kompleks **C1** pripravljen je miješanjem otopine racemičnog liganda $\pm$ CDA-BQA i $\text{Fe}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ u suhom acetonitrilu, u atmosferi argona, te je određena kristalna struktura (**slika 62**) jediničnih kristala dobivenih difuzijom suhog dietil-etera.



Slika 62. Kristalna struktura i kristalno pakiranje kompleksa **C1**.

U CSD bazi podataka pronađeno je 29 kristalnih struktura kompleksa $\text{Fe}(\text{II})$ s heksadentatnim ligandima koji sadrže četiri piridilne ili kinolinske skupine povezane etilendiaminskom ili cikloheksandiaminskom poveznicom. Jedina takva struktura koja sadrži cikloheksandiaminsku poveznicu je $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CDA-BPA}^*)](\text{ClO}_4)_2$ (YAMXAL).²⁰³ Usporedba kristalnih struktura **C1** i YAMXAL prikazana je u **tablici 20**.

Tablica 20. Usporedbe duljina veze i geometrije kompleksa **C1** pripravljenog u ovoj disertaciji i literaturnog kompleksa YAMXAL. Geometrija $[\text{FeN}_6]$ poliedra određena je koristeći program FindGeo.¹³³

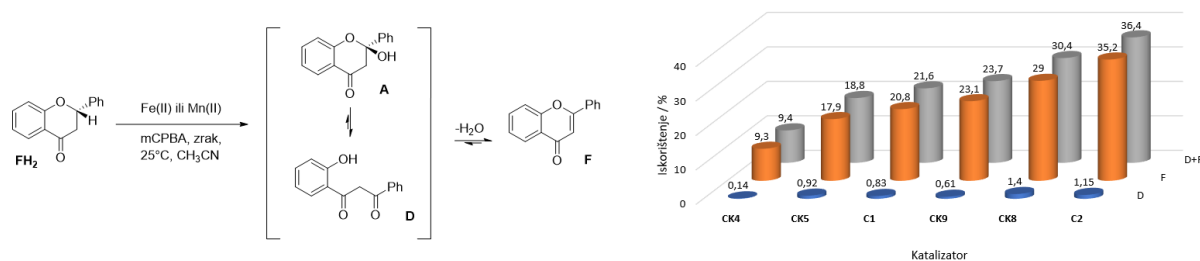
	Fe-N1 (Å)	Fe-N2 (Å)	Fe-N3 (Å)	Geometrija / RMSD (Å)
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\pm\text{CDA-BQA})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (C1)	2,194	2,238	2,252	Pentagonska bipiramida 0,271
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CDA-BPA}^*)](\text{ClO}_4)_2$ (YAMXAL)	1,993 2,003	2,012 2,038	1,994 1,993	Pravilni oktaedar 0,369

Oba kompleksa pripravljeni su s racemičnim ligandima, međutim, kompleks **C1** je kristalizirao kao racemat, dok se kompleks YAMXAL spontano razlučio u svoje optičke izomere te kristalna struktura sadrži samo (*R,R*) enantiomer. Dok kompleks YAMXAL ima pravilnu oktaedarsku

geometriju, u **C1** su Fe-N veze izdužene, formirajući pentagonsku bipiramidu. Uzrok toga su vjerojatno steričke smetnje velikih kinolinskih skupina u **C1**.

4.3.2. Reakcije katalitičke oksidacije

Katalitičke aktivnosti tri kompleksa Fe^{II} (**C1**, **C2**, i **CK8**) i dva kompleksa Mn^{II} (**CK5** i **CK9**) ispitane su u oksidaciji flavanona, koristeći mCPBA (*m*-kloroperoksibenzojevu kiselinu) kao kooksidans. Reakcije oksidacije provedene su u standardnim katalitičkim uvjetima (omjer 5: 100: 500 za katalizator: supstrat: oksidans) u acetonitrilu pri sobnoj temperaturi (**tablica 21** i **slika 63**). U manje od 10 minuta dobivena su iskorištenja 30-36% za reakcije katalizirane željezom(II) i 19-24% za reakcije katalizirane manganom(II). Znatno niža iskorištenja (0,36 i 2,8%) dobivena su za Fe(ClO₄)₂ i Mn(ClO₄)₂ soli kao slijepe probe. U svim slučajevima nastaju flavoni (F) kao glavni produkt, uz nastajanje dva sporedna produkta, 2-hidroksi-2-fenil-kroman-4-on (A) i njegov otvoreni tautomerni oblik 1-(2-hidroksi-fenil)-3-fenil-propan-1,3-dion (D). Katalitičke aktivnosti kompleksa rastu u nizu **CK5** < **C1** < **CK9** < **CK8** < **C2** te razlike u njihovim aktivnostima ukazuju da ligandni okvir i priroda metala imaju značajan utjecaj na katalitičku aktivnost.



Slika 63. Usporedba aktivnosti različitih kompleksa željeza(II) i mangana(II). Uvjeti: [M^{II}] = 5 mmol dm⁻³, [FH₂] = 100 mmol dm⁻³ i [mCPBA] = 500 mmol dm⁻³ u CH₃CN pri 25°C.

Tablica 21. Katalitička oksidacija flavanona (FH₂) provedena spojevima **C1**, **C2**, **CK5**, **CK8**, i **CK9** s mCPBA u acetonitrilu pri 25°C. TON = broj obrtaja (*engl. turnover number*).

Katalizator	[H ₂ O] (mmol dm ⁻³)	[M ^{II}] (mmol dm ⁻³)	[FH ₂] (mmol dm ⁻³)	[mCPBA] (mmol dm ⁻³)	Iskorištenje (F) (%)	Iskorištenje TON	Iskorištenje (D) ^c (%)	Iskorištenje TON	Iskorištenje (ukupno) (%)
C1	44	5	100	500	20,8	4,16	0,83	0,17	21,63
C2	44	5	100	500	35,2	7,04	1,15	0,23	36,35
CK5	44	5	100	500	17,9	3,58	0,92	0,19	18,8
CK8	44	5	100	500	29	5,8	1,4	0,28	30,4
CK9	44	5	100	500	23,1	4,62	0,61	0,12	23,7

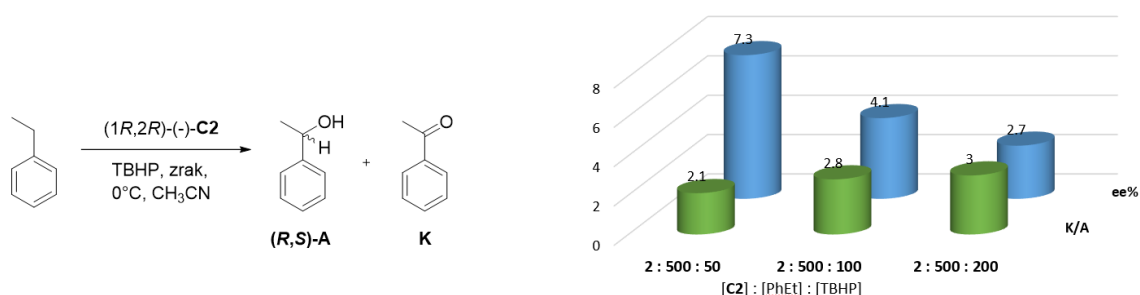
^aUz dodatak 2,6-di-*tert*-butilfenola (2,6-DTBP), [2,6-DTBP] = 25 mmol dm⁻³.

^bUz dodatak 2,6-di-*tert*-butilfenola (2,6-DTBP), [2,6-DTBP] = 60 mmol dm⁻³.

^cIskorištenje A je manje od 0,1 %.

4.3.3. Enantioselektivna oksidacija etilbenzena

Budući da je flavanon kiralna molekula koja ima benzilne C-H veze, etilbenzen se može koristiti kao model flavanona, odnosno oksidacija etilbenzena može se smatrati modelnom reakcijom za oksidativnu kinetičku rezoluciju (OKR) racemičnih flavanona. Takva reakcija se u načelu može katalizirati kiralnim Fe^{II} katalizatorima ili Fe^{IV}(O) intermedijerima. Ispitana je aktivnost kompleksa **C2** i *in situ* generiranog intermedijera **C3** u reakciji asimetrične hidroksilacije etilbenzena koristeći TBHP (*tert*-butil hidroperoksid) i PhIO kao kooksidanse (slika 64 i tablica 22). S obzirom na niske dobivene enantioselektivnosti, daljnja istraživanja oksidativne kinetičke rezolucije racemičnih flavanona nisu provedena.



Slika 64. Ovisnost omjera K/A i enantioselektivnosti (ee %) o koncentraciji oksidansa za reakciju oksidacije etilbenzena kataliziranu spojem **C2** u prisutnosti TBHP u CH₃CN pri 0°C.

Tablica 22. Rezultati katalitičke oksidacije etilbenzena^a provedene spojevima **C2** i **C3**.

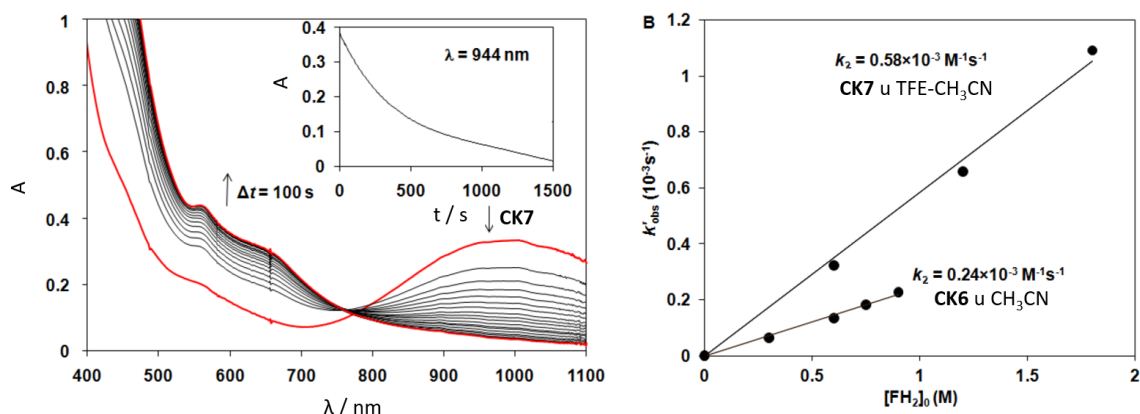
[C2] : [PhEt] : [Kooksidans]	TON (A ^b)	TON (K ^c)	Iskorištenje (%) ^d	K/A	ee (%)
2 : 500 : 50 (TBHP)	1,38	2,83	16,84	2,05	7,25 (R)
2 : 500 : 100 (TBHP)	1,82	5,20	14,04	2,86	4,13 (R)
2 : 500 : 200 (TBHP)	2,06	6,17	8,23	3,00	2,68 (R)
2 : 1500 : 16 (PhIO)	0,96	2,14	38,75	2,23	12,21 (R)
[C3] : [PhEt] : [Kooksidans]	TON (A ^b)	TON (K ^c)	Iskorištenje (%) ^d	K/A	ee (%)
2 : 500 : 100 (TBHP)	-	10,08	20,16	-	-

^aReakcijski uvjeti navedeni su u eksperimentalnom dijelu. ^b1-feniletanol. ^cacetofenon. ^dU odnosu na oksidans.

4.3.4. Stehiometrijske reakcije oksidacije

Spojevi **C3**, **CK7**, **CK10** i **CK11** ispitani su u stehiometrijskim reakcijama oksidacije te su rezultati uspoređeni s prethodno objavljenim rezultatima za spoj **CK6**.²⁰¹ Fe^{IV}(O) kompleksi dobiveni su iz njihovih Fe^{II} prekursora korištenjem 2 ekvivalenta jodozilbenzena (C₆H₅IO, Ph-I=O) tijekom 30-40 min.²⁰² Reakcija spoja **C2** s PhIO u acetonitrilu pri sobnoj temperaturi daje otopinu zelene boje s karakterističnom apsorpcijskom vrpcom na 740 nm ($\epsilon \approx 450 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$), što odgovara d-d prijelazu niskospinskog ($S = 1$) Fe(IV). Dobiveni kompleks **C3** mnogo je manje stabilan ($t_{1/2} \approx 2$ sata na 25°C) nego što je nađeno za spoj **CK10** ($t_{1/2} \approx 6$ sati na 25°C). Njihov raspad može se značajno ubrzati dodavanjem flavanona.

Mjerenja kinetike provedena su u otopinama CH₃CN i CH₃CN / CF₃CH₂OH (TFE) = 1 : 1 pri 10-25°C, a raspad oksoželjezo(IV) kompleksa praćen je kao smanjenje apsorpcije na 740 nm. Brzine reakcije u prisutnosti suviška supstrata (10-50 puta) odgovarale su kinetici pseudo-prvog reda, a konstante brzine reakcije pseudo-prvog reda (k_{obs}) bile su izravno proporcionalne koncentraciji flavanona te su iz tih podataka izračunate konstante brzine reakcija (k_2). Te su vrijednosti bile za tri reda veličine veće od prethodno objavljenih konstanti za slične spojeve.²⁰¹ Reaktivnosti kompleksa oksoželjeza(IV) rastu u nizu **CK6** < **CK10** < **C3** što je u skladu s ranije prikazanim rezultatima katalitičke oksidacije. Također su pripremljeni i Mn^{IV}(O) intermedijeri te je oksidacija flavanona praćena smanjenjem apsorpcije pri 944 nm za **CK7** (slika 65) i 1040 nm za **CK11**.



Slika 65. Promjene u UV-Vis spektru spoja **CK7** (2 mmol dm^{-3} , crvena linija) nakon dodavanja flavanona ($1,8 \text{ mol dm}^{-3}$) u $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TFE}$ pri 25°C . Određivanje konstanti brzine iz ovisnosti k_{obs} o koncentraciji flavanona (FH_2) za komplekse **CK6** i **CK7** u CH_3CN i $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TFE}$ pri 25°C , $[\text{M}]_0 = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$.

Uzimajući u obzir utjecaj otapala, gotovo ista brzina reakcije primijećena je za komplekse **CK6** i **CK7** pri 25°C . Usporedbom reakcija **CK10** i **CK11** pri istim uvjetima, primijećena je 3,5 puta veća brzina za željezo u odnosu na mangan (**tablica 23**). Razlika u brzinama reakcija i iskorištenjima (oko 80% flavona za **CK10** i oko 40% flavona za **CK11**) može se objasniti različitim mehanizmom na temelju podataka iz literature. Dok se u slučaju kompleksa oksoželjeza(IV) reakcije odvijaju uglavnom putem *oxygen rebound* mehanizma,²⁰⁴ u slučaju mangana proces koji uključuje CH aktivaciju uglavnom se može opisati *non-rebound* mehanizmom s manjim brzinama reakcije.²⁰⁵

Tablica 23. Konstante brzine i aktivacijski parametri za reakciju oksidacije flavanona $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})$ i $\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{O})$ kompleksima.

Kompleks	$10^3 k_2$ ($\text{s}^{-1}\text{M}^{-1}$)	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol^{-1})	$\Delta S^\ddagger$ ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)	$\Delta G^\ddagger$ (kJ mol^{-1})	Otapalo (T)
C3	970±40				CH_3CN (10°C)
CK6	0,24±0,01	70±3	-75±9	92,2	CH_3CN (25°C)
CK7	0,58±0,03				$\text{CH}_3\text{CN}/\text{TFE}$ (25°C)
CK10	1340±67	28±2	-150±8	72,7	CH_3CN (25°C)
CK10	680±27				CH_3CN (10°C)
CK10	1520±90				$\text{CH}_3\text{CN}/\text{TFE}$ (10°C)
CK11	420±15	43±3	-114±10	76,7	$\text{CH}_3\text{CN}/\text{TFE}$ (10°C)

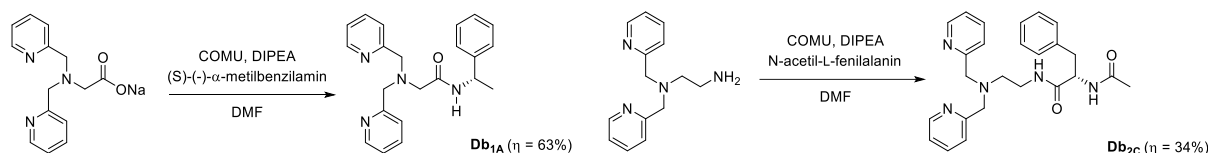
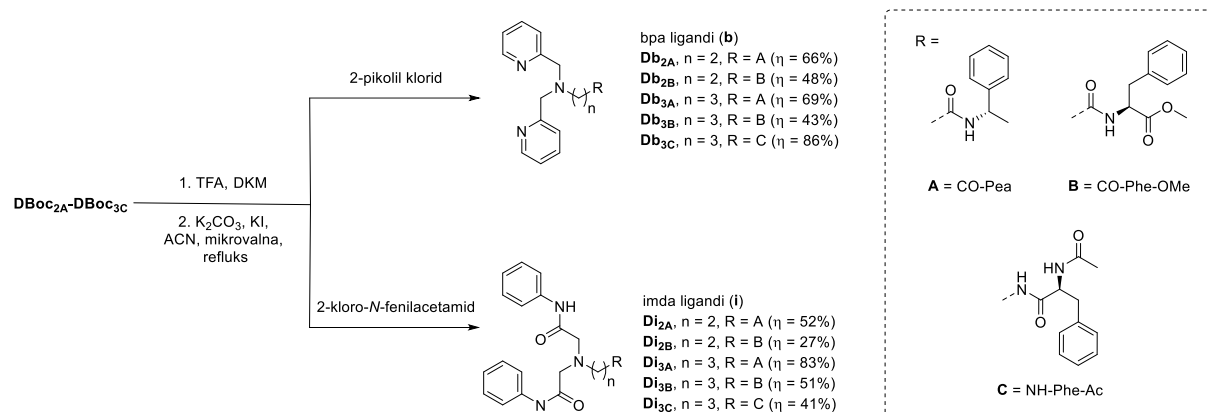
4.4. Koordinacijska svojstva kiralnih bpa i imda liganada (D)

Bpa i imda su dva tipa tridentatnih liganada izrazito različitih koordinacijskih svojstava. Dok imda lako stvaraju komplekse ML_2 stehiometrije koji su uglavnom *trans-fac* izomeri kao što je opisano u poglavlju A, bpa uglavnom tvore *cis-fac* izomere ML_2 kompleksa, no često stvaraju i komplekse različitih stehiometrija, kao što je opisano u poglavlju B. U ovom poglavlju pripremljeno je dvanaest bpa (**Db**) i imda (**Di**) liganada s različitim varijacijama u pokrajnjem lancu, kao što su duljina metilenske poveznice, redoslijed veza amidne skupine (CONH ili NHCO), te vrsta kiralne skupine. Cilj uvođenja različitih varijacija u strukturu liganda ja usporedba koordinacijskih svojstava bpa i imda liganada, te potencijalno stvaranje vodikovih veza između dva pokrajnja lanca u *cis-fac* ML_2 kompleksu. U slučaju stvaranja takvih vodikovih veza došlo bi do nastanka kiralnih sekundarnih struktura i prijenosa kiralnosti na metalni centar, te bi takvi kompleksi imali potencijalnu primjenu u enantioselektivnoj katalizi.

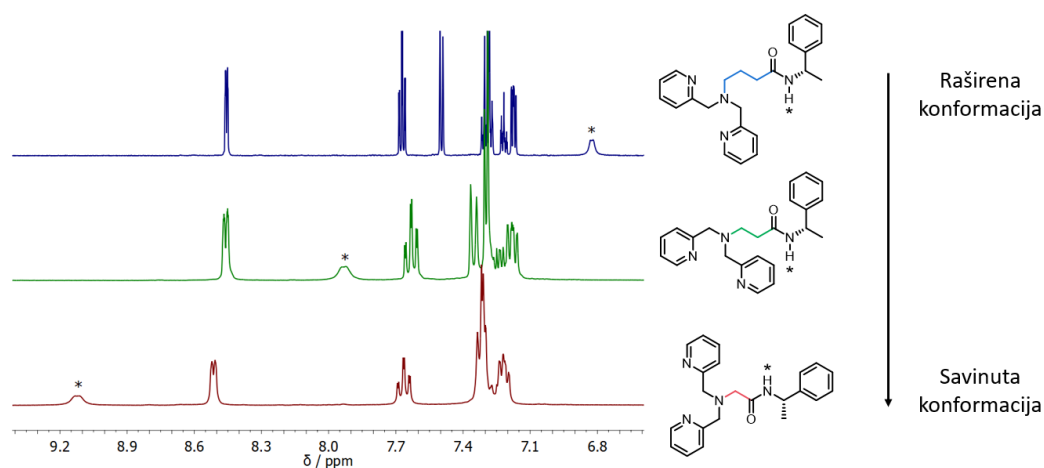
Pripravljeni ligandi i kompleksi karakterizirani su u otopini, spektroskopijom NMR za komplekse Zn(II), te UV-Vis i CD spektroskopijom za komplekse Cu(II). Određena je jedna kristalna struktura ML kompleksa te tri strukture kompleksa ML_2 stehiometrije. Relativna stabilnost različitih izomera ML_2 kompleksa te mogućnost nastanka vodikovih veza u *cis-fac* izomerima dodatno su istražene DFT računima. Za komplekse Cu(II) ispitana je sposobnost cijepanja DNA.

4.4.1. Ligandi

Ligandi **Db_{1A}** i **Db_{2C}** pripravljeni su nastajanjem amida reakcijom natrijeve soli 2-*N,N*-dipikolil-glicina sa (S)-(-)- α -metilbenzilaminom ili *N*-acetil-L-fenilalanina s *N,N*-bis(2-piridilmetil)etandiaminom (**slika 66**). Boc-zaštićeni prekursori **DBoc_{2A}**-**DBoc_{3C}** pripravljeni su nastajanjem amida reakcijom Boc- β -Ala-OH, Boc-GABA-OH ili Boc-etilendiamina sa (S)-(-)- α -metilbenzilaminom, L-Phe-OMe·HCl ili *N*-acetil-L-Phe. Zatim je Boc-zaštitna skupina uklonjena miješanjem u smjesi TFA i diklormetana u omjeru 1:1 pri sobnoj temperaturi, a slobodni amin je u reakcijama nukleofilne supstitucije s 2-pikolil klorid hidrokloridom ili 2-kloro-*N*-fenilacetamidom dao ligande **Db_{2A}**-**Di_{3C}** (**slika 67**). Svi prekursori i ligandi pročišćeni su automatskom *flash* kromatografijom, imda ligandi na silikagelu, a bpa ligandi na neutralnom aluminijevom oksidu zbog bazičnosti piridinskih skupina.

Slika 66. Shema sinteze liganada **Db_{1A}** i **Db_{2C}**.Slika 67. Shema sinteze liganada **Db_{2A}-Di_{3C}**.

Prvi korak bio je proučavanje konformacije slobodnih liganada u otopini, kako bi se pomaci amidnih NH protona u NMR spektrima kasnije mogli usporediti s NH pomacima u metalnim kompleksima. Na **slici 68** prikazani su NMR spektri tri bpa liganada s različitom duljinom CH₂ linkera, te je vidljiva značajna razlika u pomacima amidnih protona, u redoslijedu 1 CH₂ > 2 CH₂ > 3 CH₂, što ukazuje da kod liganada s kraćim CH₂ linkerom dolazi do stvaranja intramolekulske vodikove veze s piridinskim dušikom.

Slika 68. NMR spektri liganada **Db_{1A}**, **Db_{2A}** i **Db_{3A}**.

Kako bi se detaljnije istražilo nastajanje vodikovih veza u slobodnim ligandima, snimljeni su NMR spektri u različitim otapalima (DMSO, kloroform, acetonitril, aceton), koncentracijama i pri različitim temperaturama. Standardna metoda određivanja sudjelovanja amida u vodikovim vezama je usporedba amidnih pomaka u DMSO i kloroformu, što se označava parametrom A.²⁰⁶ Vrijednosti $A > 0,2$, kao i vrijednosti $\delta(\text{CDCl}_3) < 7$ ppm (**tablica 24**) pokazuju da amidni protoni **Db_{3A}**, **Di_{2A}** i **Di_{3A}** nisu vezani u vodikove veze u kloroformu. Zanimljivo je da se u **Db_{2A}** NH nalazi na višim pomacima u kloroformu u usporedbi s DMSO, što ukazuje na konformaciju s jakim intramolekulskom vodikovom vezom u kloroformu.

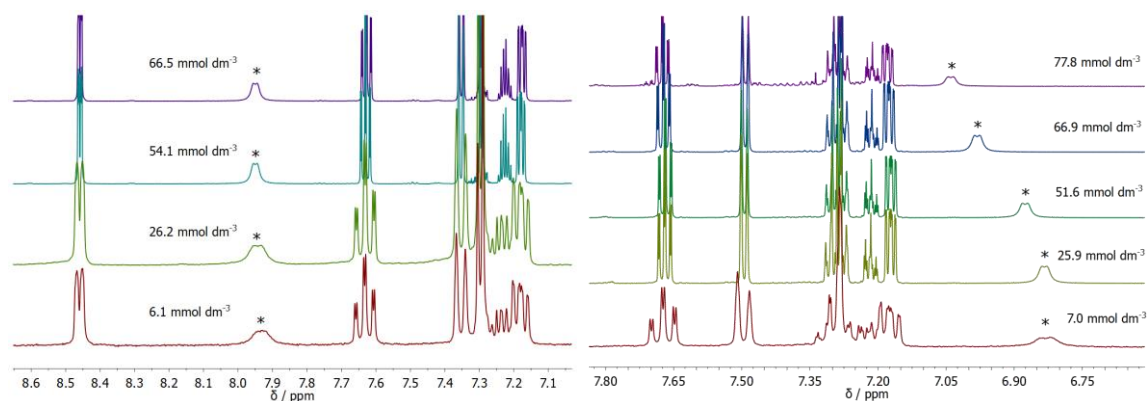
Tablica 24. Razlike u amidnim NH pomacima za amidne protone iz pokrajnjeg lanca

Ligand	$\delta(\text{DMSO})$	$\delta(\text{CDCl}_3)$	$\delta\Delta = \delta(\text{DMSO}) - \delta(\text{CDCl}_3)$	$A (0.0065 + 0.133\delta\Delta)$
Db_{2A}	8,39	8,51	-0,12	-0,00946
Db_{3A}	8,18	6,43	1,75	0,23925
Di_{2A}	8,49	5,92	2,57	0,34831
Di_{3A}	8,22	5,96	2,26	0,30708

Za usporedbu s metalnim kompleksima bitno je opisati nastajanje vodikovih veza u acetonitrilu. NMR spektri u acetonitrilu pokazuju amidne pikove ispod 7 ppm za ligande s 3 CH₂ skupine, dok ligandi s 2 CH₂ imaju amidne NH pikove iznad 7 ppm. Ako se spektri u acetonitrilu usporede s acetonom, uočavaju se znatno veće razlike u NH pomacima za ligande s 3 u odnosu na ligande s 2 CH₂ skupine. Ovi rezultati pokazuju da je za ligande s 2 CH₂ skupine ravnoteža u otopini značajno pomaknuta prema savijenoj konformaciji, gdje amidni NH sudjeluje u intramolekulskoj vodikovoj vezi s piridinskim dušikovim atomom. Za ligande s 3 CH₂ skupine razlika u NH pomaku znatno je veća, što ukazuje na to da je ravnoteža pomaknuta prema raširenoj konformaciji bez vodikovih veza.

Snimljeni su NMR spektri u acetonitrilu-*d*₃ pri različitim koncentracijama (**slika 69**). Ligandi s 2 CH₂ skupine (**Db_{2A}** i **Di_{2A}**) nisu pokazali značajniji pomak NH u širokom rasponu koncentracija ($\approx 6\text{--}70$ mmol dm⁻³), dok su ligandi s 3 CH₂ skupine (**Db_{3A}** i **Di_{3A}**) počeli pokazivati značajnu koncentracijsku ovisnost NH pika za koncentracije iznad 50 mmol dm⁻³. Ovi se rezultati slažu s objašnjenjem savijenih i raširenih konformacija, gdje bi povećanje koncentracije omogućilo slobodnim amidnim skupinama liganada koji se nalaze u raširenoj

konformaciji da sudjeluju u intermolekulskim vodikovim vezama, što pri većim koncentracijama dovodi do agregacije. U ligandima koji se nalaze u savijenoj konformaciji, NH skupine tvore intramolekulske vodikove veze i nisu dostupne za agregaciju.

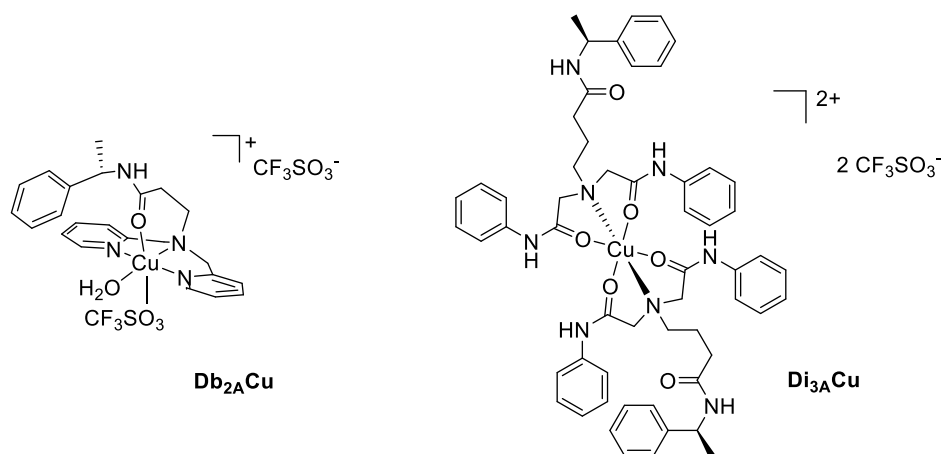


Slika 69. NMR spektri u acetonitrilu- d_3 snimljeni pri različitim koncentracijama liganda **Db₂A** (lijevo) i **Db₃A** (desno).

NMR spektri pri različitim temperaturama snimljeni su za ligande **Db₂A**, **Db₃A**, **Di₂A** i **Di₃A**, pri nižoj ($\approx 7 \text{ mmol dm}^{-3}$) i višoj ($\approx 60 \text{ mmol dm}^{-3}$) koncentraciji. U svim su slučajevima pikovi NH pokazali temperaturnu ovisnost, što ukazuje na slabljenje vodikovih veza pri višim temperaturama.

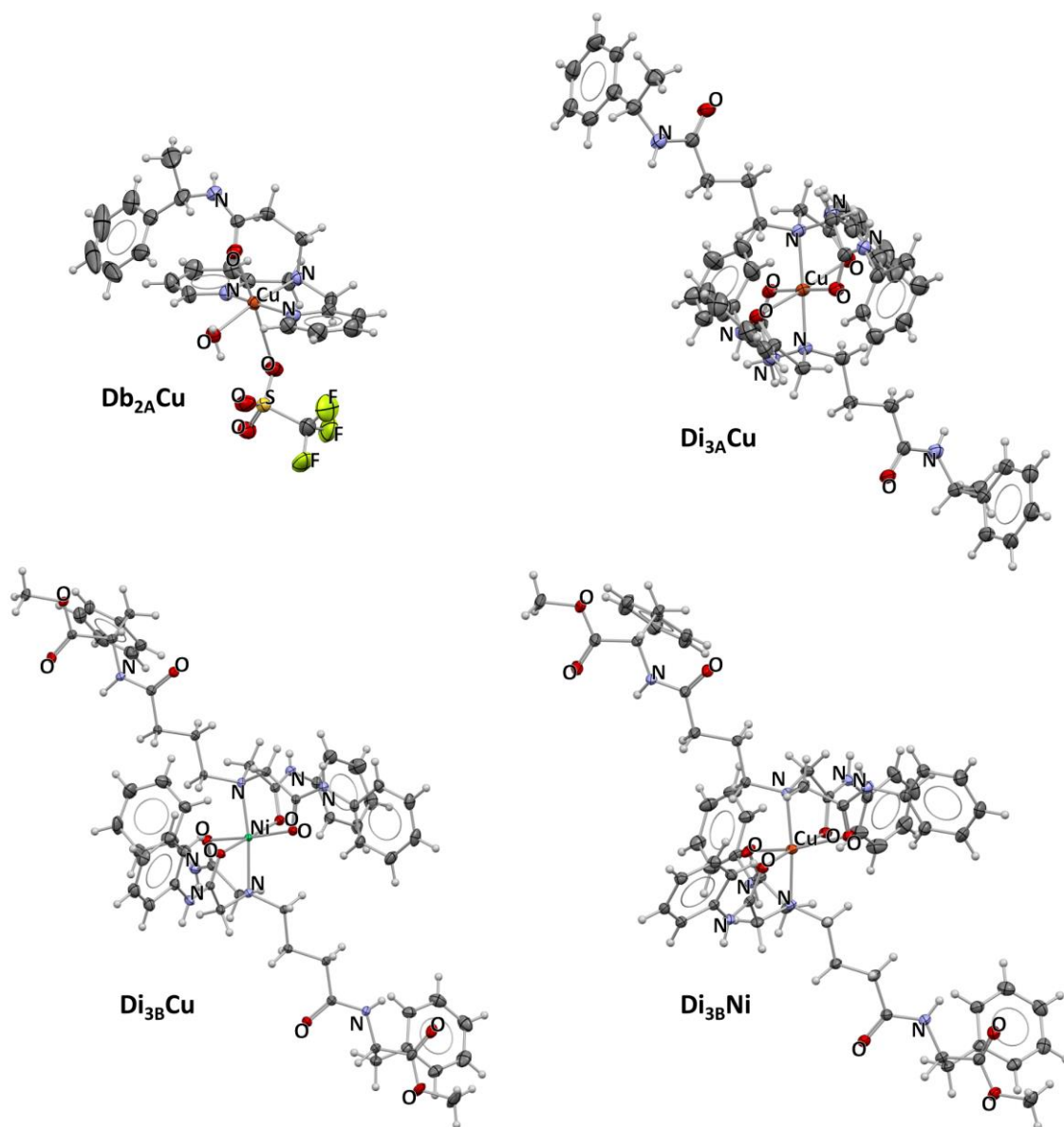
4.4.2. Kristalne strukture metalnih kompleksa

Metalni kompleksi pripremljeni su s Cu(II), Zn(II) i Ni(II) te su određene četiri kristalne strukture. U otopini su Cu(II) kompleksi karakterizirani UV-Vis i CD spektroskopijom, a Zn(II) kompleksi spektroskopijom NMR. Kompleksi za spektroskopska mjerenja pripremljeni su *in situ* miješanjem liganada i metalnih soli u različitim omjerima. Triflatne soli Cu(II) i Zn(II) odabrane su za spektroskopska mjerenja zbog njihove manje higroskopske prirode u odnosu na ostale metalne soli, poput perklorata i tetrafluoroborata, koje su korištene samo u pokusima kristalizacije.



Slika 70. Metalni kompleksi **Db₂ACu** i **Di₃ACu**.

Određene su četiri kristalne strukture metalnih kompleksa (**slike 70 i 71**): jedan bpa ML (**Db₂ACu**) i tri imda ML₂ kompleksa (**Di₃ACu**, **Di₃BCu**, **Di₃BNi**). Monokristali kompleksa **Db₂ACu** dobiveni su polaganim isparavanjem otopine kompleksa u diklormetanu, a jedinični kristali kompleksa **Di₃ACu**, **Di₃BCu** i **Di₃BNi** dobiveni su iz otopina kompleksa u nitrometanu ili acetonitrilu, nakon dužeg stajanja na -20°C. Kristali dobiveni na nižim temperaturama nisu bili stabilni na sobnoj temperaturi, te daljnja karakterizacija kompleksa u čvrstom stanju nije bila moguća.



Slika 71. Kristalne strukture kompleksa **Db_{2A}Cu** ($[\text{Cu}(\text{Db}_{2A})(\text{H}_2\text{O})(\text{CF}_3\text{SO}_3)](\text{CF}_3\text{SO}_3)$), **Di_{3A}Cu** ($[\text{Cu}(\text{Di}_{3A})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$), **Di_{3B}Cu** ($[\text{Cu}(\text{Di}_{3B})_2](\text{ClO}_4)_2$), i **Di_{3B}Ni** ($[\text{Ni}(\text{Di}_{3B})_2](\text{ClO}_4)_2$).

Db_{2A}Cu je Cu(II) kompleks ML stehiometrije, s tetradentatnom koordinacijom liganda. Dva preostala koordinacijska mjesta zauzimaju molekula H₂O i triflatni anion. Kompleks ima izduženu oktaedarsku geometriju s Jahn-Tellerovom deformacijom; izdužene su veze prema karbonilnoj skupini bočnog lanca (2,185 Å) i triflatnom anionu (2,778 Å). Ligand je koordiniran meridijalno, s Py-Cu-Py kutem od 164,31°.

Tri ML₂ kompleksa, **Di_{3A}Cu**, **Di_{3B}Cu** i **Di_{3B}Ni** su strukturno slični *trans-fac* izomeri, gdje dva tridentatna liganda zauzimaju šest koordinacijskih mjesta Cu(II) i Ni(II). Odabrani geometrijski parametri *trans-fac* izomera navedeni su u **tablici 25**. Geometrija Cu(II)

kompleksa manje je pravilna nego u Ni(II) kompleksu, s izduženim vezama prema dvije imda karbonilne skupine (2,396 i 2,409 Å u **Di_{3A}Cu** i 2,431 i 2,420 Å u **Di_{3B}Cu**).

Tablica 25. Odabrani geometrijski parametri ML₂ kompleksa.

Kompleks	karbonil-M-karbonil / °	N2-M-N2 / °	Geometrija (FindGeo)
Di_{3A}Cu	97,85; 98,25	177,67	Oktaedar (pravilan), RMSD = 0,422
Di_{3B}Cu	80,86; 105,45	173,26	Oktaedar (nepravilan), RMSD = 0,481
Di_{3B}Ni	86,10; 96,78	172,12	Oktaedar (pravilan), RMSD = 0,296

4.4.3. UV-Vis i CD spektroskopija Cu(II) kompleksa

Ravnoteža Cu(II) kompleksa u otopini proučavana je UV-Vis titracijama. Titracijske krivulje matematički su modelirane na ML i ML₂ model pomoću HypSpec2014 programa.²⁰⁷ Za sve ligande, titracije u acetonitrilu odgovaraju modelu nastajanja kompleksa ML i ML₂ stehiometrije. Dobivene konstante stabilnosti prikazane su u **tablici 26**.

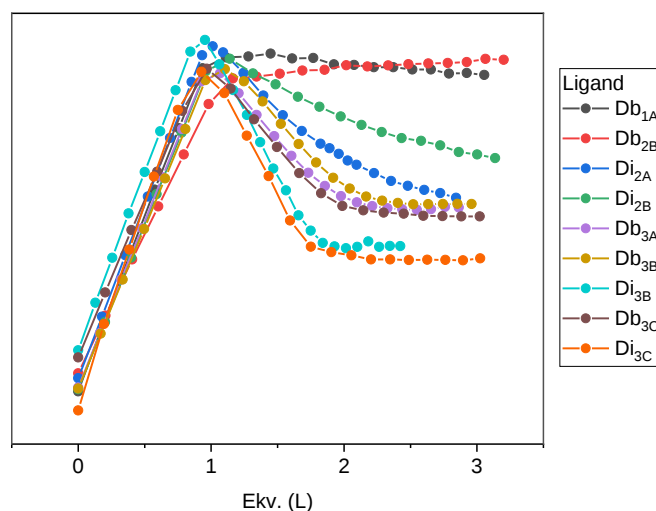
Tablica 26. Konstante stabilnosti određene za komplekse s Cu(II). nd = konstante prevelike da bi se odredile ovom metodom.

Ligand	Db_{1A}	Db_{2A}	Db_{2B}	Db_{2C}	Db_{3A}	Db_{3B}	Db_{3C}	Di_{2A}	Di_{2B}	Di_{3A}	Di_{3B}	Di_{3C}
logβ(ML)	4,95	7,70	5,40	5,13	nd	6,67	nd	6,31	5,70	5,85	nd	nd
logβ(ML ₂)	7,28	10,74	8,08	8,50	nd	10,95	nd	9,50	8,12	9,88	nd	nd

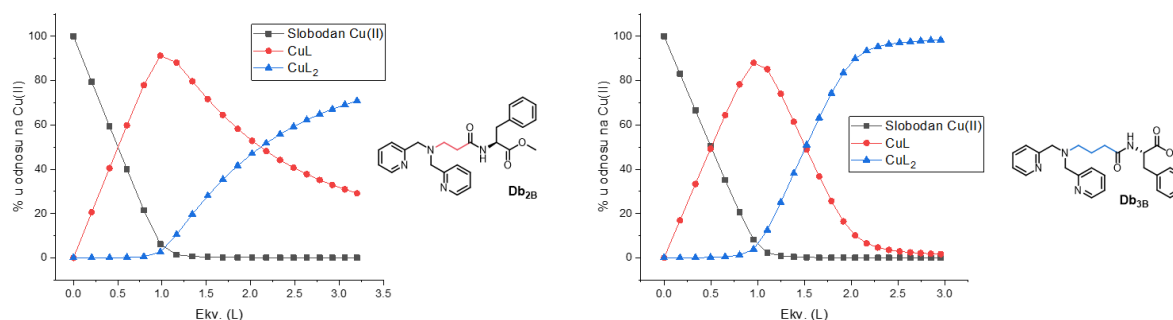
Rezultati dobiveni UV-Vis titracijama pokazuju da broj CH₂ skupina i redosljed veza amidne skupine imaju značajan utjecaj na ravnotežu Cu(II) kompleksa u otopini. Povećanje broja CH₂ skupina, kao i promjena redosljeda veza amidne skupine iz CONH u NHCO, povećava stabilnost ML₂ kompleksa. Takav trend je i očekivan, jer CONH ligandi s 1 ili 2 CH₂ skupine prilikom koordinacije karbonilne skupine iz pokrajnjeg lanca tvore stabilne 5- ili 6-člane kelatne prstenove. Ti ligandi su tetradentatno koordinirani i kao takvi ometaju koordinaciju drugog liganda. Ligandi s CONH redosljedom veza (R = A ili B) i 3 CH₂ skupine ili NHCO redosljedom veza (R = C) i 2 ili 3 CH₂ skupine bi prilikom koordinacije pokrajnjeg lanca tvorili manje stabilne 7- ili 8-člane kelatne prstenove. Stoga bi njihovi ML kompleksi s koordiniranim pokrajnjim lancem bili manje stabilni, što omogućuje lakšu koordinaciju drugog liganda i stvaranje kompleksa ML₂ stehiometrije. To se može uočiti iz oblika titracijskih krivulja (**slika**

72), gdje stvaranje ML_2 kompleksa pokazuje veliku promjenu apsorbancije kod liganada s 3 CH_2 skupine.

Raspodjela vrsta u otopini izračunata iz konstanti stabilnosti pokazuje da je za sve ligande, u omjeru 1 L: 1 Cu, ML dominantna vrsta u otopini. U omjeru 2 L: 1 Cu, ML_2 je dominantna vrsta za ligande s 3 CH_2 skupine, dok je za ligande s 1 ili 2 CH_2 skupine i CONH redoslijedom veza u amidnoj skupini prisutna smjesa ML i ML_2 vrsta (slika 73).



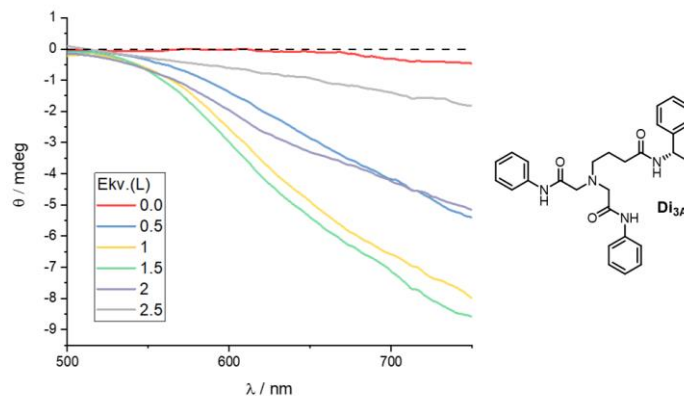
Slika 72. Titracijske krivulje za titraciju Cu(II) s ligandima **Db_{1A}-Di_{3C}** u acetonitrilu.



Slika 73. Raspodjele vrsta u otopini Cu(II) kompleksa liganada **Db_{2B}** i **Db_{3B}** u acetonitrilu.

Prijenos kiralnosti na Cu(II) metalni centar proučavan je CD spektroskopijom. Izmjereni CD spektri općenito su pokazivali pikove slabih intenziteta, s iznimkom Cu(II) kompleksa liganada **Di_{2A}** i **Di_{3A}** koji su pokazali pikove većeg intenziteta, što ukazuje da su strukture tih kompleksa u otopini stabilnije/bolje definirane, što omogućuje uspješniji prijenos kiralnosti iz pokrajnjeg lanca kiralnog liganada na Cu(II) metalni centar. CD signali **Di_{2A}** i **Di_{3A}** kompleksa s Cu(II) jači su za ML i smanjuju se daljnjim dodatkom liganada i stvaranjem ML_2 kompleksa (slika 74), što

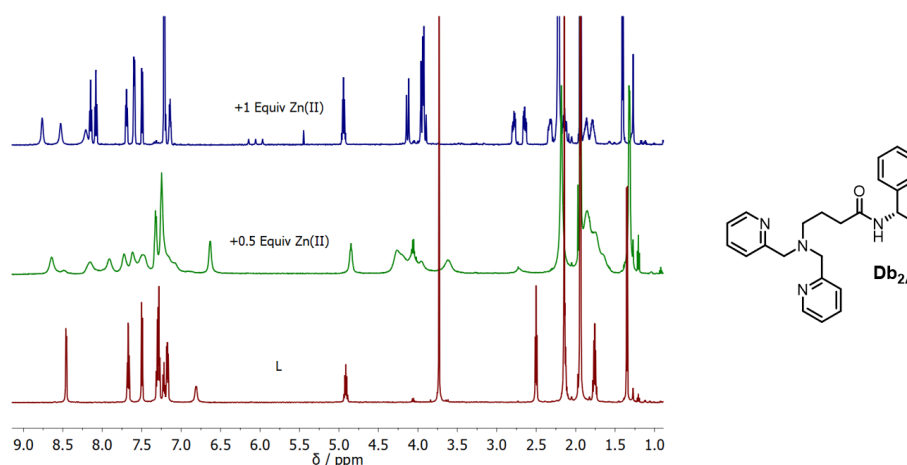
ukazuje na koordinaciju pokrajnjeg lanca u ML kompleksu, čime se kiralni centar približava Cu(II) ionu. Smanjenje intenziteta signala daljnjim dodavanjem liganda i nastajanjem ML_2 kompleksa (ML_2 ili smjesa $ML + ML_2$) ukazuje da nije došlo do nastajanja stabilnih sekundarnih struktura s vodikovom vezom između dva pokrajnja lanca. CD signali Cu(II) kompleksa s imda ligandima nalaze se na visokim valnim duljinama, te cjeloviti pikovi nisu mogli biti snimljeni zbog ograničenja instrumenta.



Slika 74. CD spektri u Cu(II) s različitim ekvivalentima liganda **Di**₃A acetonitrilu.

4.4.4. Spektroskopija NMR Zn(II) kompleksa

Spektroskopijom NMR istražena je struktura Zn(II) kompleksa u otopini. Za sve ligande, snimljeni su NMR spektri s dodatkom 0,5 i 1 ekvivalenta Zn(II). Prilikom dodatka 1 ekvivalenta Zn(II), u otopini je uočena vrsta niže simetrije s duplim setom pikova što u kombinaciji s velikim pomakom amidnog NH pika ukazuje na tetradentatnu koordinaciju liganda u ML kompleksu (**slika 75**). To je uočeno za sve ligande s pokrajnjim lancem A, dok je kod nekih liganada s pokrajnjim lancem B uočen samo jedan set pikova, što ukazuje da nije došlo do koordinacije pokrajnjeg lanca.



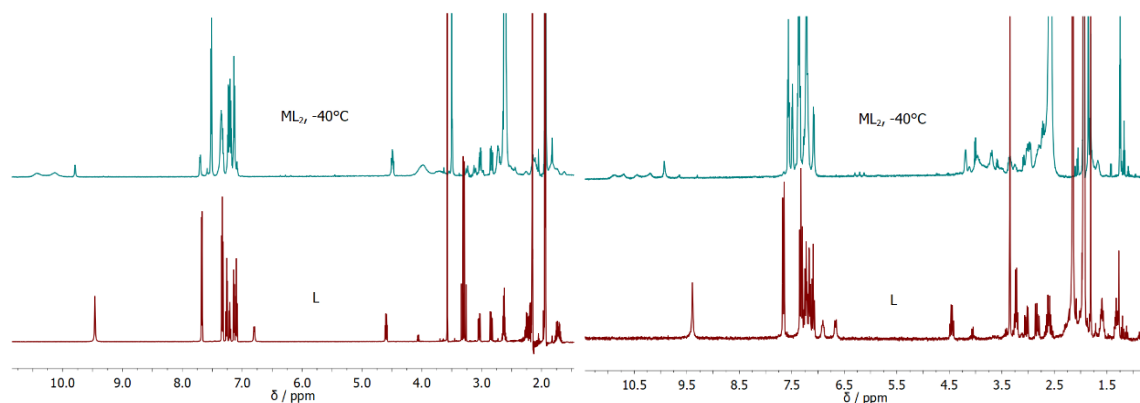
Slika 75. ^1H NMR (CD_3CN) spektri liganda **Db₂A** s dodatkom Zn(II).

U našim prethodnim istraživanjima imda liganda (poglavlje **A**), uočen je utjecaj pokrajnjeg lanca (supstituenta na središnjem dušiku) na jakost N2-Zn veze i mogućnost inverzije dušika. Kako bi se taj utjecaj istražio na ovim ligandima, snimljeni su ^1H NMR spektri ML kompleksa pri višim temperaturama. Spektri kompleksa ML stehiometrije s ligandima **Db₂A**, **Db₂B**, **Di₂A** i **Db₃A** nisu pokazali značajne promjene u izgledu $\alpha\text{-CH}_2$ pikova. To ukazuje da nije došlo do inverzije dušika i dodatno potvrđuje da je bočni lanac koordiniran i ostaje koordiniran tijekom zagrijavanja. Primijećeno je blago širenje $\alpha\text{-CH}_2$ pika za **Db₃C**, a značajno širenje za **Di₃A**, **Di₃B** i **Di₃C**, što ukazuje na manju vjerojatnost koordinacije bočnog lanca u ovim imda ML kompleksima pri višim temperaturama.

Za većinu liganada su pri molarnom omjeru 2 L : 1 Zn(II) uočeni široki pikovi, što ukazuje na izmjenu liganada slične brzine vremenskoj skali NMR snimanja. Kako bi se izmjena liganada usporila, NMR spektri su snimljeni pri nižim temperaturama. Spektri kompleksa

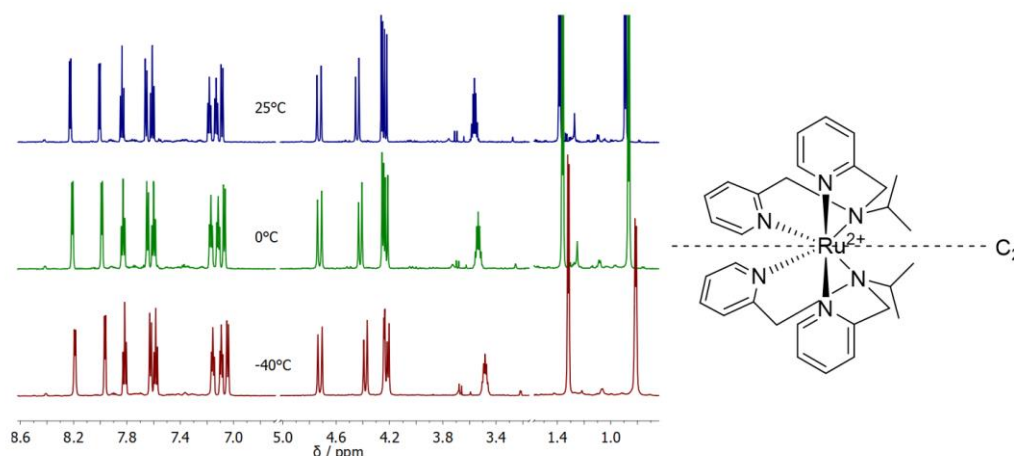
liganada s 2 CH₂ skupine su pri nižim temperaturama dali oštrije pikove, no velik broj pikova ukazivao je na smjesu različitih vrsta u otopini, vjerojatno kompleksa ML i ML₂ stehiometrije.

Na temelju ranije opisanih rezultata UV-Vis titracija, za ligande s 3 CH₂ skupine je pri omjeru liganda i metala 2:1 očekivano da je ML₂ kompleks dominantna vrsta u otopini. Spektri ML₂ kompleksa liganada s 3 CH₂ skupine na -40°C uspoređeni su sa spektrima slobodnih liganada (**slika 76**), pokazujući uglavnom dva seta pikova za kompleks pri nižoj temperaturi, što ukazuje na strukture C₂ simetrije za ML₂ komplekse liganada **Db**_{3A}, **Db**_{3B}, **Di**_{3A} i **Di**_{3B}, dok je za derivate **Db**_{3C} i **Di**_{3C} uočen veći broj pikova, što bi moglo ukazivati na strukturu C₁ simetrije.



Slika 76. ¹H NMR (CD₃CN) slobodnih liganada i [ZnL₂]²⁺ kompleksa na -40°C za ligande **Di**_{3B} (lijevo) i **Di**_{3C} (desno).

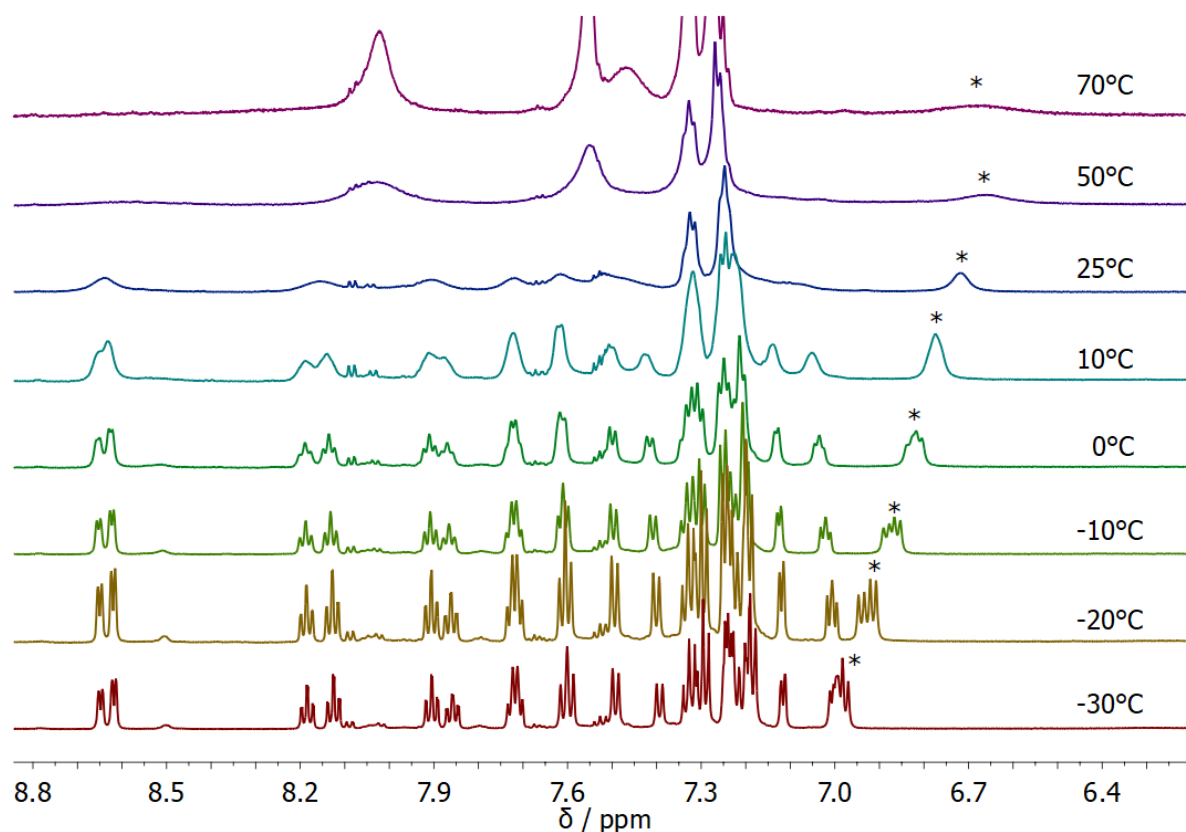
Niža simetrija uočena u spektrima ML₂ kompleksa može značiti da se radi o izomeru C₂ simetrije (*mer* ili *cis-fac*) ili da se radi izomeru više simetrije (*trans-fac*, C_{2h}) kojem se snizila simetrija zbog ograničenog termičkog gibanja pri niskoj temperaturi. Kako bi se to razjasnilo, za usporedbu je snimljen ¹H NMR spektar pri -40°C za inertni kompleks *cis-fac*-[Ru(BL)₂]²⁺, BL = *i*Pr-bpa, u kojem bi se potencijalno snižavanje simetrije moglo pripisati uglavnom ograničenom termičkom gibanju. Spektar kompleksa *cis-fac*-[Ru(BL)₂]²⁺ se hlađenjem nije promijenio (**slika 77**), što ukazuje da smanjenje termičkog gibanja vjerojatno nije razlog smanjenja simetrije ML₂ kompleksa.



Slika 77. ^1H NMR (CD_3CN) kompleksa $[\text{Ru}(\text{BL})_2]^{2+}$ pri niskim temperaturama.

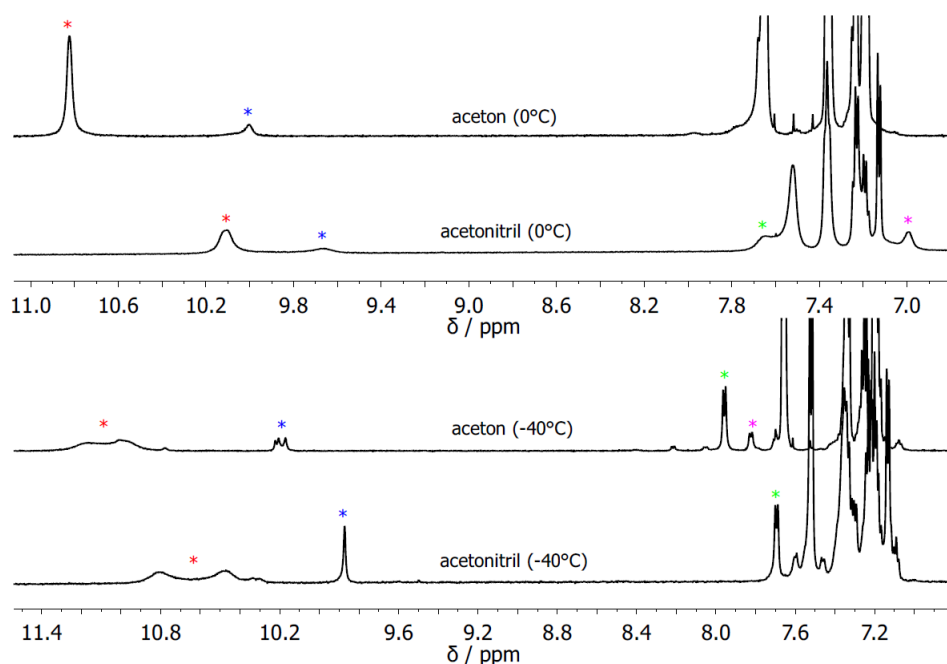
Kako bi se istražio nastanak vodikovih veza između pokrajnjih lanaca liganada, proučena je ovisnost pomaka amidnog NH pika o temperaturi i otapalu. Spektri s dodatkom D_2O snimljeni su za ML_2 komplekse pri nekoliko temperatura kako bi se potvrdila asignacija NH pika. Poznata metoda za proučavanje intramolekulskih vodikovih veza je usporedba amidnih NH pomaka u DMSO i kloroformu, kao što je prikazano kod slobodnih liganada. Takav eksperiment nije mogao biti proveden za komplekse jer $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ nije topljiv u kloroformu, a za DMSO je velika vjerojatnost da će koordinirati metal umjesto liganada. Stoga je napravljena usporedba pomaka amidnih NH pikova u acetonitrilu kao otapalu koje ne sudjeluje i acetonu kao otapalu koje sudjeluje u vodikovim vezama.

Spektri ML_2 kompleksa snimljeni su rasponu temperatura od 70 do -40°C . Pri višim temperaturama vidljivi su široki pikovi zbog izmjene liganada, a na nižim temperaturama vidljivi su dobro razlučeni pikovi. Kod kompleksa $[\text{Zn}(\text{Db}_{3\text{A}})_2]^{2+}$ i $[\text{Zn}(\text{Db}_{3\text{B}})_2]^{2+}$ se snižavanjem temperature NH pik pomiče na više pomake (**slika 78**), no taj pomak nije dovoljno značajan da bi ukazivao na nastanak vodikovih veza između dva pokrajnja lanca. Razlika NH pomaka u acetonitrilu i acetonu je značajna što također ukazuje da u acetonitrilu ne sudjeluju u vodikovoj vezi.



Slika 78. ^1H NMR (CD_3CN) spektri (aromatski dio) kompleksa $[\text{Zn}(\text{Db}_3\text{A})_2]^{2+}$ u rasponu temperatura od 70 do -30°C . Pikovi amida iz pokrajnjeg lanca označeni su (*).

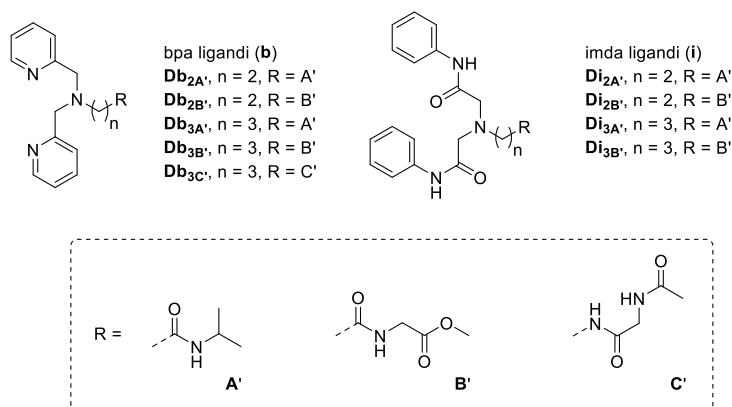
Kod $[\text{Zn}(\text{Di}_3\text{A})_2]^{2+}$ i $[\text{Zn}(\text{Di}_3\text{B})_2]^{2+}$ se prilikom hlađenja NH pik imda skupine cijepa u dva pika zbog C_2 simetrije kompleksa (**slika 79**, crvena oznaka), a također se pojavljuje i treći NH pik imda skupine (**slika 79**, plava oznaka). Istovremeno s pojavom trećeg NH pika, javlja se i dodatan signal NH pika amidne skupine iz pokrajnjeg lanca (**slika 79**, zelena oznaka). Ti dodatni pikovi vjerojatno pripadaju kompleksu u kojem je došlo do stvaranja vodikovih veza te se u otopini nalazi smjesa kompleksa sa i bez vodikovih veza. U acetonu se također vidi smjesa, odnosno dva amidna pika različitih pomaka (**slika 79**).



Slika 79. ^1H NMR spektri (aromatski dio) kompleksa $[\text{Zn}(\text{Di}_{3\text{B}})_2]^{2+}$. Pikovi amidnih skupina koje pripadaju imda skupini označeni su crveno i plavo, a pikovi amidnih skupina iz pokrajnjeg lanca označeni su zeleno i ljubičasto.

4.4.5. DFT računi

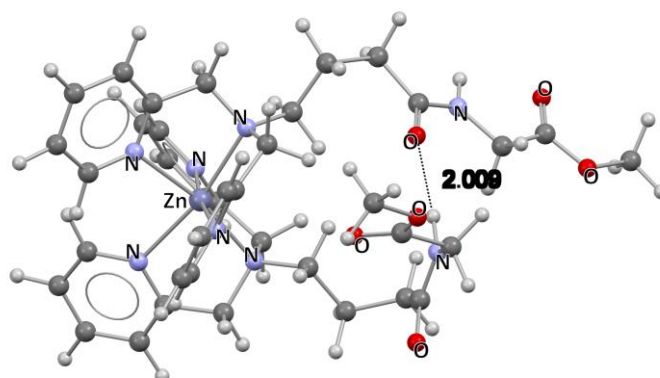
DFT računima određena je relativna stabilnost $[\text{ZnL}_2]^{2+}$ izomera, te je za *cis-fac* izomer određena vjerojatnost nastanka vodikovih veza između dva pokrajnja lanca (**tablica 27, slika 81**). Strukture liganada korištenih u računima prikazane su na **slici 80**. Za sve komplekse imda liganada se *trans-fac* pokazao kao najstabilniji izomer, te su razlike u stabilnosti tri izomera bile značajno manje kod derivata DB' nego DA'. Za bpa kompleks $[\text{Zn}(\text{Db}_{2\text{A}})_2]^{2+}$ najstabilniji je *trans-fac*, a za $[\text{Zn}(\text{Db}_{3\text{C}})_2]^{2+}$ je najstabilniji *mer*. Za sve ostale bpa najstabilniji je *cis-fac*, no kod tih kompleksa su relativno male vjerojatnosti nastanka vodikovih veza (0-17,9%). Zanimljivo je što iako *cis-fac* nije najstabilniji kod imda, kod njih su značajno veće vjerojatnosti nastanka vodikovih veza u *cis-fac* kompleksima nego kod bpa liganada i najveća vjerojatnost (91%) uočena je za $[\text{Zn}(\text{Di}_{2\text{A}})_2]^{2+}$.



Slika 80. Strukture liganada korištene u DFT računima. Strukture liganada su skraćene u odnosu na eksperimentalne ligande kako bi se smanjilo trajanje računa.

Tablica 27. Izračunata relativna stabilnost $[\text{ZnL}_2]^{2+}$ izomera ($\Delta G_{\text{TOTAL}} / \text{kcal mol}^{-1}$).

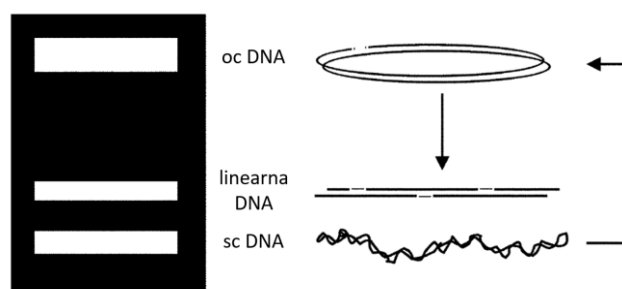
Kompleks	vjerojatnost nastajanja			
	<i>mer</i>	<i>trans-fac</i>	<i>cis-fac</i>	vodikovih veza u <i>cis-fac</i> kompleksu / %
$[\text{Zn}(\text{Db}_{2\text{A}'})_2]^{2+}$	2,4	0	1,44	0%
$[\text{Zn}(\text{Db}_{2\text{B}'})_2]^{2+}$	0,68	5,24	0	0%
$[\text{Zn}(\text{Di}_{2\text{A}'})_2]^{2+}$	16,20	0	6,00	91%
$[\text{Zn}(\text{Di}_{2\text{B}'})_2]^{2+}$	1,06	0	1,92	0%
$[\text{Zn}(\text{Db}_{3\text{A}'})_2]^{2+}$	7,58	6,28	0	5,8%
$[\text{Zn}(\text{Db}_{3\text{B}'})_2]^{2+}$	1,51	2,43	0	17,90%
$[\text{Zn}(\text{Di}_{3\text{A}'})_2]^{2+}$	7,71	0	7,61	79%
$[\text{Zn}(\text{Di}_{3\text{B}'})_2]^{2+}$	3,70	0	2,20	76%
$[\text{Zn}(\text{Db}_{3\text{C}'})_2]^{2+}$	0	3,74	0,12	42%



Slika 81. Primjer izračunatog $[\text{Zn}(\text{Db}_{3\text{B}'})_2]^{2+}$ kompleksa s jednom vodikovom vezom.

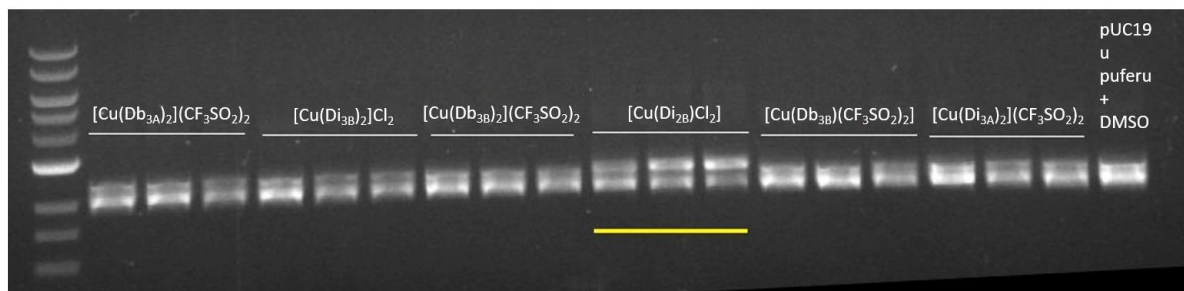
4.4.6. DNA cijepanje

U eksperimentima DNA cijepanja, sc DNA (*engl. supercoiled*) se otvara u oc DNA (*engl. open circular*) koja nakon daljnjeg cijepanja prelazi u linearnu DNA, te se dobiveni fragmenti odvajaju gel elektroforezom (**slika 82**).²⁰⁸ Cijepanje je ispitano na plazmidu pUC19 koji se sastoji od 2686 parova baza.



Slika 82. Shematski prikaz cijepanja DNA analiziranog gel elektroforezom.²⁰⁸

Cijepanje DNA ispitano je za Cu(II) komplekse liganada **Db_{1A}-Di_{3C}**. Ispitane su različite kombinacije liganada i metalnih soli, s različitim protuionima i različitim stehiometrijama (ML i ML₂), kako bi se istražio utjecaj strukture liganda i posljedično strukture kompleksa na sposobnost cijepanja DNA (**slika 83**). U preliminarnim mjerenjima su najbolju aktivnost pokazali kompleksi ML stehiometrije s CuCl₂ kao metalnom soli, te je ta kombinacija odabrana za daljnja ispitivanja. Najbolje rezultate pokazali su kompleksi **[Cu(Di_{2A})Cl₂]**, **[Cu(Di_{2B})Cl₂]** i **[Cu(Db_{2B})Cl₂]**, koji pokazuju značajnu aktivnost u koncentracijama 2,5 i 5 mmol dm⁻³ usporedivo s aktivnosti sličnih spojeva opisanih u literaturi.²⁰⁸



Slika 83. Određivanje aktivnosti DNA cijepanja gel elektroforezom.

§ 5. ZAKLJUČAK

U ovoj disertaciji istražen je utjecaj elektronskih i steričkih svojstava liganda te utjecaj protuiona na stereokemiju kompleksa **imda** i **bpa** liganada koji su odabrani kao karakterističan primjer liganda s *trans-fac*, odnosno *cis-fac* preferencijom. Priređeno je ukupno 8 prekursora, 23 liganada i 27 metalnih kompleksa. Rentgenskom strukturnom analizom određene su 24 kristalne strukture. Ligandi i metalni kompleksi karakterizirani su spektroskopijom NMR, UV-Vis, CD, IR i EPR, ESI i HRMS masenom spektrometrijom, te termogravimetrijom, diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom i rentgenskom difrakcijom na polikristalnom uzorku. Relativne stabilnosti izomera određene su DFT računima.

Sintetizirano je osam **imda** liganada (**AL1-AL8**), te su pripremljeni njihovi metalni kompleksi sa Zn(II), Cu(II), Ni(II) i Co(II) ionima. Dobivene su kristalne strukture jednog liganda (**AL2**) i devet metalnih kompleksa. Dobivene kristalne strukture ML₂ kompleksa su *trans-fac* izomeri, s izuzetkom *cis-fac* izomera **A7_{Zn}** dobivenog s H-supstituiranim ligandom. Struktura kompleksa u otopini istražena je spektroskopijom NMR u acetonitrilu za *in situ* pripremljene Zn(II) i Co(II) komplekse različitih stehiometrija. Na temelju oblika α -CH₂ pika u ¹H NMR spektru, pokazano je da se jakost Zn-N veze smanjuje za ligande s različitim supstituentima na središnjem N atomu, u nizu *iPr* > *Bn* > *Me* $\approx$ *H*. DFT računi pokazali su da prisutnost *N*-fenilne skupine nema značajan utjecaj na stereokemiju, no supstituenti na *N*-fenilnoj skupini mogu imati utjecaj, na način da elektron donorske skupine favoriziraju *mer*, dok elektron odvlačeći supstituenti favoriziraju nastajanje *trans-fac* izomera.

S ligandom *iPr*-bpa (**BL**) pripremljeni su kompleksi koristeći Cu(II) i Zn(II) soli s anionima različitih koordinacijskih svojstava te su dobiveni kompleksi različitih stehiometrija. Dobiveno je devet kristalnih struktura metalnih kompleksa. Monomerni kompleksi ML stehiometrije, **B1a_{Zn}**, **B1b_{Zn}** i **B1a_{Cu}** dobiveni su u reakciji **BL** s ZnBr₂ ili CuBr₂. Pokušaj ugradnje PF₆⁻ umjesto Br⁻ aniona dao je kompleks **B1b_{Cu}**, premošteni dimer M₂L₂ stehiometrije koji sadrži i Br⁻ i PF₆⁻ anione. Zatim je u sintezi korišten BF₄⁻ anion, te su nastali fluoridni ioni koordinirali metal. Nadalje, koristeći perkloratni anion dobiven je *cis-fac*-ML₂ kompleks **B3_{Zn}**, mala količina ML monomera **B3a_{Cu}** te ciklički trimer **B3b_{Cu}** koji veže CO₂ iz zraka u obliku karbonata. Stabilnost polimorfa **B1a_{Zn}** i **B1b_{Zn}** istražena je diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom, a njihove strukture potvrđene su rentgenskom difrakcijom na prahu.

Dijamagnetski kompleksi Zn(II) proučavani su u otopini spektroskopijom NMR, a magnetska svojstva Cu(II) kompleksa opisana su spektroskopijom ESR te mjerenjem magnetske susceptibilnosti.

Fe^{II} i Fe^{IV}(O) kompleksi kiralnih CDA-BPA* i CDA-BQA* liganada, **C1**, **C2** i **C3** pokazali su katalitičku aktivnost oksidacije flavanona, te su kompleksi željeza uspoređeni s analognim manganovim spojevima. Katalitičke aktivnosti kompleksa rasle su u nizu **CK5** < **C1** < **CK9** < **CK8** < **C2** te se pokazalo da promjene u strukturi liganda i priroda metala imaju značajan utjecaj na katalitičku aktivnost. Mjerenja kinetike raspada oksoželjezo(IV) kompleksa pokazala su da reaktivnosti kompleksa rastu u nizu **CK6** < **CK10** < **C3** što je u skladu s rezultatima katalitičke oksidacije.

Ligandi **Db_{1A}**-**Di_{3C}** pripremljeni su s različitim brojem CH₂ skupina koje povezuju ligandnu **bpa** ili **imda** skupinu s kiralnim aminom ili aminokiselinom. Dobivene su kristalne strukture jednog **bpa** kompleksa ML stehiometrije te tri **imda** kompleksa koji su *trans-fac* izomeri ML₂ stehiometrije. Kompleksi pripremljeni *in situ* karakterizirani su u otopini, spektroskopijom NMR za Zn(II) komplekse te UV-Vis i CD spektroskopijom za Cu(II) komplekse. Pokazano je da ligandi s dvije CH₂ skupine i CONH redoslijedom veza amidne grupe preferiraju tetradentatnu koordinaciju i nastajanje ML kompleksa, te su takvi ML kompleksi pokazali sposobnost cijepanja DNA. Veća duljina CH₂ poveznice, te NHCO redoslijed veza amidne skupine pogoduju nastajanju ML₂ kompleksa. DFT računi pokazuju veću stabilnost *trans-fac* izomera za komplekse imda liganada i veću stabilnost *cis-fac* za većinu bpa kompleksa, a izračunata vjerojatnost nastanka vodikovih veza u *cis-fac* izomeru veća je za komplekse s imda ligandima. Sudjelovanje amidnih skupina pokrajnjih lanaca u vodikovim vezama proučavano je NMR spektroskopijom, te je pri niskim temperaturama za ML₂ komplekse imda liganada uočen nastanak vodikovih veza.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

Å – angstrom (10^{-10} m)

Bpa – bis(piridin-2-ilmetil)amin

Bph – bisfenil

Bta – bis-1,2,3-triazol

Bqa – bis(kvinaldil-2-ilmetil)amin

Bza – bis-benzimidazol

CD – cirkularni dikroizam

CSD – engl. *Cambridge Structural Database*

DFT – engl. *Density functional theory*, Teorija funkcionala gustoće

Dea – dietanoltriamin

Dgm – diglikol metil eter

Dien – dietilentriamin

DIPEA – diizopropiletilamin

DMF – dimetilformamid

DMSO – dimetilsulfoksid

DSC – engl. *Differential scanning calorimetry*, diferencijalna pretražna kalorimetrija

ESI-MS – engl. *Electrospray ionization mass spectrometry*

ESR – elektronska spinska rezonanca

EtOAc – etil-acetat

IR – engl. *Infrared spectroscopy*, infracrvena spektroskopija

HOBT – 1-hidroksibenzotriazol

Ida – iminodiacetat

Imda – iminodiacetamid

MALDI-MS – engl. *Matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry*

NMR – nuklearna magnetska rezonanca

TBTU – O-(benzotriazol-1-il)-N,N,N',N'-tetrametiluronij tetrafluoroborate

TFA – trifluoroctena kiselina

TLC – engl. *Thin layer chromatography*, tankoslojna kromatografija

UV-Vis – ultra ljubičasto-vidljivo

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. E. L. Eliel, and S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds* (Wiley India Pvt. Limited, 2008).
2. A. von Zelewsky, *Stereochemistry of Coordination Compounds* (John Wiley & Sons, Ltd, 1996).
3. H. Amouri, and M. Gruselle, *Chirality in Transition Metal Chemistry* (John Wiley & Sons, Ltd, 2008).
4. F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* (1934) 466–474.
5. F. R. Keene, and G. H. Searle, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 2173–2180.
6. F. R. Keene, G. H. Searle, Y. Yoshikawa, A. Imai, and K. Yamasaki, *J. Chem. Soc. D Chem. Commun.* (1970) 784–786.
7. Y. Yoshikawa, and K. Yamasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45** (1972) 179–184.
8. J. T. Simmons, J. R. Allen, D. R. Morris, R. J. Clark, C. W. Levenson, M. W. Davidson, and L. Zhu, *Inorg. Chem.* **52** (2013) 5838–5850.
9. S. Anjana, S. Donring, P. Sanjib, B. Varghese, and N. N. Murthy, *Dalton Trans.* **46** (2017) 10830–10836.
10. W. Liu, D. Zhong, C.-L. Yu, Y. Zhang, D. Wu, Y.-L. Feng, H. Cong, X. Lu, and W.-B. Liu, *Org. Lett.* **21** (2019) 2673–2678.
11. D. Schweinfurth, S. Demeshko, S. Hohloch, M. Steinmetz, J. G. Brandenburg, S. Dechert, F. Meyer, S. Grimme, and B. Sarkar, *Inorg. Chem.* **53** (2014) 8203–8212.
12. C. Tang, F. Wang, W. Jiang, Y. Zhang, and D. Jia, *Inorg. Chem.* **52** (2013) 10860–10868.
13. S. Opačak, Z. Kokan, Z. Glasovac, B. Perić, and S. I. Kirin, *Eur. J. Org. Chem.* **2019** (2019) 2115–2128.
14. Z. Kokan, Z. Glasovac, M. Majerić Elenkov, M. Gredičak, I. Jerić, and S. I. Kirin, *Organometallics* **33** (2014) 4005–4015.
15. A. C. Laungani, and B. Breit, *Chem. Commun.* (2008) 844–846.
16. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, and S. C. Ward, *Acta Crystallogr. Sect. B* **72** (2016) 171–179.
17. N. Pantalon Juraj, and S. I. Kirin, *Coord. Chem. Rev.* **445** (2021) 214051.
18. G. L. Miessler, P. J. Fischer, and D. A. Tarr, *Inorganic Chemistry* (Pearson Education,

- 2013).
19. V. Rodríguez, J. M. Gutiérrez-Zorrilla, P. Vitoria, A. Luque, P. Román, and M. Martínez-Ripoll, *Inorganica Chim. Acta* **290** (1999) 57–63.
 20. E. Cremades, J. Echeverría, and S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **16** (2010) 10380–10396.
 21. D. L. Kepert, *Inorganic Stereochemistry* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1982).
 22. J. Cipressi, and S. N. Brown, *Chem. Commun.* **50** (2014) 7956–7959.
 23. F. R. Keene, and G. H. Searle, *Inorg. Chem.* **11** (1972) 148–156.
 24. R. Meier, M. Molinier, C. Anson, A. K. Powell, B. Kallies, and R. van Eldik, *Dalton Trans.* (2006) 5506–5514.
 25. K. Harada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **66** (1993) 2889–2899.
 26. A. A. Diamantis, M. Manikas, M. A. Salam, M. R. Snow, and E. R. T. Tiekink, *Aust. J. Chem.* **41** (1988) 453–468.
 27. D. del Río, A. Galindo, R. Vicente, C. Mealli, A. Ienco, and D. Masi, *Dalton Trans.* (2003) 1813–1820.
 28. M. C. Favas, and D. L. Kepert, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* (1978) 793–797.
 29. E. Bouwman, B. Douziech, L. Gutierrez-Soto, M. Beretta, W. L. Driessen, J. Reedijk, and G. Mendoza-Díaz, *Inorganica Chim. Acta* **304** (2000) 250–259.
 30. C.-Y. Yue, X.-W. Lei, L.-J. Feng, C. Wang, Y.-P. Gong, and X.-Y. Liu, *Dalton Trans.* **44** (2015) 2416–2424.
 31. Y. Xu, D.-R. Zhu, Z.-J. Guo, Y.-J. Shi, K.-L. Zhang, and X.-Z. You, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* (2001) 772–773.
 32. D. Sun, D.-F. Wang, F.-J. Liu, H.-J. Hao, N. Zhang, R.-B. Huang, and L.-S. Zheng, *CrystEngComm* **13** (2011) 2833–2836.
 33. R. Stähler, C. Näther, and W. Bensch, *J. Solid State Chem.* **174** (2003) 264–275.
 34. H.-X. Zhang, J. Zhang, S.-T. Zheng, and G.-Y. Yang, *Inorg. Chem.* **42** (2003) 6595–6597.
 35. A. M. Bond, F. R. Keene, N. W. Rumble, G. H. Searle, and M. R. Snow, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 2847–2853.
 36. R. Yamaguchi, and H. Sakiyama, *Polyhedron* **175** (2020) 114228.
 37. T. A. Fernandes, M. V Kirillova, V. André, and A. M. Kirillov, *Dalton Trans.* **47** (2018) 16674–16683.
 38. T. Wombacher, R. Goddard, C. W. Lehmann, and J. J. Schneider, *Dalton Trans.* **46** (2017)

- 14122–14129.
39. A. Y. Rogachev, M. Alkan, J. Li, S. Liu, S. N. Spisak, A. S. Filatov, and M. A. Petrukhina, *Chem. Eur. J.* **25** (2019) 14140–14147.
40. J. Luo, Y. Bi, L. Zhang, X. Zhang, and T. L. Liu, *Angew. Chemie Int. Ed.* **58** (2019) 6967–6971.
41. O. Tutusaus, R. Mohtadi, T. S. Arthur, F. Mizuno, E. G. Nelson, and Y. V. Sevryugina, *Angew. Chemie Int. Ed.* **54** (2015) 7900–7904.
42. P. van Leeuwen, P. Kamer, and J. Reek, *Pure Appl. Chem.* **71** (1999) 1443–1452.
43. M. Bazargan, M. Mirzaei, A. Franconetti, and A. Frontera, *Dalton Trans.* **48** (2019) 5476–5490.
44. A. V. Davis, T. K. Firman, B. P. Hay, and K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 9484–9496.
45. S. Merkel, D. Stern, J. Henn, and D. Stalke, *Angew. Chemie Int. Ed.* **48** (2009) 6350–6353.
46. L. E. Lemmerz, R. McLellan, N. R. Judge, A. R. Kennedy, S. A. Orr, M. Uzelac, E. Hevia, S. D. Robertson, J. Okuda, and R. E. Mulvey, *Chem. Eur. J.* **24** (2018) 9940–9948.
47. P. M. Forster, and A. K. Cheetham, *Microporous Mesoporous Mater.* **73** (2004) 57–64.
48. P. Cancino, L. Santibañez, C. Stevens, P. Fuentealba, N. Audebrand, D. Aravena, J. Torres, S. Martinez, C. Kremer, and E. Spodine, *New J. Chem.* **43** (2019) 11057–11064.
49. N. Smrečki, O. Jović, K. Molčanov, B.-M. Kukovec, I. Kekez, D. Matković-Čalogović, and Z. Popović, *Polyhedron* **130** (2017) 115–126.
50. N. Smrečki, O. Jović, B.-M. Kukovec, E. Šimunić, S. Vuk, A. Skuhala, M. Babić, T. Rončević, N. Ilić, I. Kekez, D. Matković-Čalogović, and Z. Popović, *Inorganica Chim. Acta* **471** (2018) 521–529.
51. M. Sekizaki, *Acta Cryst.* **B32** (1976) 1568–1570.
52. Y. Mikata, Y. Sato, S. Takeuchi, Y. Kuroda, H. Konno, and S. Iwatsuki, *Dalton Trans.* **42** (2013) 9688–9698.
53. R. Diaz-Torres, and S. Alvarez, *Dalton Trans.* **40** (2011) 10742–10750.
54. G. H. Eom, J. H. Kim, Y. D. Jo, E. Y. Kim, J. M. Bae, C. Kim, S.-J. Kim, and Y. Kim, *Inorganica Chim. Acta* **387** (2012) 106–116.
55. R. Bala, A. Kaur, and G. Amalija, *J. Coord. Chem.* **69** (2016) 1–25.
56. S. J. Pike, J. J. Hutchinson, and C. A. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **139** (2017) 6700–6706.
57. H. Wu, Z. Yang, F. Wang, H. Peng, H. Zhang, C. Wang, and K. Wang, *J. Photochem.*

- Photobiol. B Biol.* **148** (2015) 252–261.
58. F. Weisser, H. Stevens, J. Klein, M. van der Meer, S. Hohloch, and B. Sarkar, *Chem. Eur. J.* **21** (2015) 8926–8938.
59. D. Schweinfurth, L. Hettmanczyk, L. Suntrup, and B. Sarkar, *Z. Anorg. Allg. Chem* **643** (2017) 554–584.
60. D. Schweinfurth, F. Weisser, D. Bubrin, L. Bogani, and B. Sarkar, *Inorg. Chem.* **50** (2011) 6114–6121.
61. T. K. Paine, T. Weyhermüller, L. D. Slep, F. Neese, E. Bill, E. Bothe, K. Wieghardt, and P. Chaudhuri, *Inorg. Chem.* **43** (2004) 7324–7338.
62. F. Thomas, G. Gellon, I. Gautier-Luneau, E. Saint-Aman, and J.-L. Pierre, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **41** (2002) 3047–3050.
63. B. A. Frazier, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, and T. R. Cundari, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 3428–3429.
64. C. J. Whiteoak, J. D. Nobbs, E. Kiryushchenkov, S. Pagano, A. J. P. White, and G. J. P. Britovsek, *Inorg. Chem.* **52** (2013) 7000–7009.
65. V. Brune, C. Hegemann, and S. Mathur, *Inorg. Chem.* **58** (2019) 9922–9934.
66. Y. D. Boyko, A. Y. Sukhorukov, A. N. Semakin, Y. V. Nelyubina, I. V. Ananyev, K. S. Rangappa, and S. L. Ioffe, *Polyhedron* **71** (2014) 24–33.
67. K. Uemura, and R. Miyake, *Inorg. Chem.* **59** (2020) 1692–1701.
68. K. Uemura, and M. Ebihara, *Inorg. Chem.* **52** (2013) 5535–5550.
69. W. Chen, and K. Matsumoto, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002** (2002) 2664–2670.
70. H. H. Murray, D. A. Briggs, G. Garzon, R. G. Raptis, L. C. Porter, and J. P. Fackler, *Organometallics* **6** (1987) 1992–1995.
71. H. Schmidbaur, C. Hartmann, G. Reber, and G. Müller, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **26** (1987) 1146–1148.
72. C. King, D. D. Heinrich, J. C. Wang, J. P. Fackler, and G. Garzon, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 2300–2302.
73. R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 3533–3539.
74. C. Förster, T. E. Gorelik, U. Kolb, V. Ksenofontov, and K. Heinze, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015** (2015) 920–924.
75. A. Tatehata, S. Yamada, and A. Muraida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **73** (2000) 1135–1142.
76. S. E. Howson, N. P. Chmel, G. J. Clarkson, R. J. Deeth, D. H. Simpson, and P. Scott,

- Dalton Trans.* **41** (2012) 4477–4483.
77. M. Melník, *Coord. Chem. Rev.* **47** (1982) 239–261.
78. L. R. Gahan, T. W. Hambley, G. H. Searle, M. J. Bjerrum, and E. Larsen, *Inorganica Chim. Acta* **147** (1988) 17–26.
79. J. C. A. Boeyens, S. M. Dobson, and R. D. Hancock, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 3073–3076.
80. J. Echeverría, E. Cremades, A. J. Amoroso, and S. Alvarez, *Chem. Commun.* (2009) 4242–4244.
81. C. J. Carrano, B. S. Chohan, B. S. Hammes, B. W. Kail, V. N. Nemykin, and P. Basu, *Inorg. Chem.* **42** (2003) 5999–6007.
82. R. G. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* **100** (1990) 403–425.
83. R. Hoffmann, J. M. Howell, and A. R. Rossi, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 2484–2492.
84. T. Pandiyan, J. G. Hernández, N. T. Medina, and S. Bernés, *Inorganica Chim. Acta* **357** (2004) 2570–2578.
85. T. Kojima, and Y. Matsuda, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* (2001) 958–960.
86. J. Bjernemose, A. Hazell, C. J. McKenzie, M. F. Mahon, L. P. Nielsen, P. R. Raithby, O. Simonsen, H. Toftlund, and J. A. Wolny, *Polyhedron* **22** (2003) 875–885.
87. I. Romero, M. Rodríguez, A. Llobet, M.-N. Collomb-Dunand-Sauthier, A. Deronzier, T. Parella, and H. Stoeckli-Evans, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* (2000) 1689–1694.
88. A. Grirrane, A. Pastor, E. Alvarez, C. Mealli, A. Ienco, P. Rosa, and A. Galindo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007** (2007) 3543–3552.
89. A. Hammershoi, E. Larsen, S. Larsen, E. Näsäkkälä, O. Bastiansen, L. Fernholt, G. Gundersen, C. Nielsen, B. Cyvin, and S. Cyvin, *Acta Chem. Scand.* **32a** (1978) 501–507.
90. G. H. Searle, M. Petkovic, and F. R. Keene, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 399–408.
91. K. Sakakibara, Y. Yoshikawa, and H. Yamatera, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52** (1979) 2725–2726.
92. M. Zhao, H.-B. Wang, L.-N. Ji, and Z.-W. Mao, *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 8360–8375.
93. R. McGuire Jr., D. K. Dogutan, T. S. Teets, J. Suntivich, Y. Shao-Horn, and D. G. Nocera, *Chem. Sci.* **1** (2010) 411–414.
94. G. Feng, D. Natale, R. Prabakaran, J. C. Mareque-Rivas, and N. H. Williams, *Angew. Chemie Int. Ed.* **45** (2006) 7056–7059.
95. R. Bonomi, G. Saielli, U. Tonellato, P. Scrimin, and F. Mancin, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 11278–11279.

-
96. R. F. Brissos, A. Caubet, and P. Gamez, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015** (2015) 2633–2645.
97. G. K. Schroeder, C. Lad, P. Wyman, N. H. Williams, and R. Wolfenden, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **103** (2006) 4052–4055.
98. X. Dong, X. Wang, M. Lin, H. Sun, X. Yang, and Z. Guo, *Inorg. Chem.* **49** (2010) 2541–2549.
99. T. A. Shell, and D. L. Mohler, *Curr. Org. Chem.* **11** (2007) 1525–1542.
100. F. Mancin, and P. Tecilla, *Met. Complex–DNA Interact.* (2009) 369–394.
101. G. Gasser, A. M. Sosniak, and N. Metzler-Nolte, *Dalton Trans.* **40** (2011) 7061–7076.
102. F. H. Zelder, A. A. Mokhir, and R. Krämer, *Inorg. Chem.* **42** (2003) 8618–8620.
103. D. C. Crans, L. Yang, E. Gaidamauskas, R. Khan, W. Jin, and U. Simonis, in: *Paramagn. Reson. Met.*: (American Chemical Society, 2003), pp. 17–304.
104. L. Yang, D. C. Crans, S. M. Miller, A. la Cour, O. P. Anderson, P. M. Kaszynski, M. E. 3rd Godzala, L. D. Austin, and G. R. Willsky, *Inorg. Chem.* **41** (2002) 4859–4871.
105. M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, M. Mallamo, A. Mazzone, G. Polidori, and R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **45** (2012) 357–361.
106. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A.* **64** (2008) 112–122.
107. Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennu (n.d.).
108. E. A. Amin, and D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **4** (2008) 75–85.
109. C. J. Cramer, and D. G. Truhlar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** (2009) 10757–10816.
110. A. Späth, C. Koch, and B. König, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010** (2010) 2926–2935.
111. M. E. Knott, M. Manzi, N. Zabalegui, M. O. Salazar, L. I. Puricelli, and M. E. Monge, *J. Proteome Res.* **17** (2018) 3877–3888.
112. Y.-H. Chiu, and J. W. Canary, *Inorg. Chem.* **42** (2003) 5107–5116.
113. H. Narita, R. M. Nicolson, R. Motokawa, F. Ito, K. Morisaku, M. Goto, M. Tanaka, W. T. Heller, H. Shiwaku, T. Yaita, R. J. Gordon, J. B. Love, P. A. Tasker, E. R. Schofield, M. R. Antonio, and C. A. Morrison, *Inorg. Chem.* **58** (2019) 8720–8734.
114. D. Kang, K.-M. Park, S. Y. Lee, S. S. Lee, and K. S. Choi, *Bull. Korean Chem. Soc.* **28** (2007) 2546–2548.
115. N. Pantalon Juraj, G. Miletić, B. Perić, Z. Popović, N. Smrečki, R. Vianello, and S. I.

- Kirin, *Inorg. Chem.* **58** (2019) 16445–16457.
116. E. Müller, O. Bayer, H. Meerwein, and K. Ziegler, in: *Methoden Der Org. Chemie* (Houben Weyl), Band XI/2 – Stickstoffverbindungen II Und III: (Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1958).
117. Y. Wen, X. Chen, H. Wen, and X. Tang, *Lett. Org. Chem.* (2011) 732–736.
118. Đ. Škalamera, E. Sanders, R. Vianello, A. Maršavelski, A. Pevec, I. Turel, and S. I. Kirin, *Dalton Trans.* **45** (2016) 2845–2858.
119. N. Smrečki, B. M. Kukovec, M. Đaković, and Z. Popović, *Polyhedron* **93** (2015) 106–117.
120. I. M. Riddlestone, A. Kraft, J. Schaefer, and I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **57** (2018) 13982–14024.
121. J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, and N.-L. Chang, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **34** (1995) 1555–1573.
122. L. Rajput, P. Sanphui, and K. Biradha, *Cryst. Growth Des.* **7** (2007) 1872–1880.
123. N. P. Juraj, J. Le Pennec, B. Perić, and S. I. Kirin, *Croat. Chem. Acta* **90** (2018) 613–623.
124. K. Saihara, Y. Yoshimura, H. Fujimoto, and A. Shimizu, *J. Mol. Liq.* **219** (2016) 493–496.
125. H. Casellas, A. Pevec, B. Kozlevčar, P. Gamez, and J. Reedijk, *Polyhedron* **24** (2005) 1549–1554.
126. J. T. Simmons, Z. Yuan, K. L. Daykin, B. T. Nguyen, R. J. Clark, M. Shatruk, and L. Zhu, *Supramol. Chem.* **26** (2014) 214–222.
127. A. D. Bain, and G. J. Duns, in: *Anal. Spectrosc. Libr.:* (1997), pp. 227–263.
128. K. Marat, SpinWorks 4 Software, University of Manitoba, Available from: <https://Home.Cc.Umanitoba.ca/~wolowiec/Spinworks/Index.Html> (n.d.).
129. J. Sandstöm, *Dynamic NMR Spectroscopy* (Academic Press, 1982).
130. K. D. Zimmer, R. Shoemaker, and R. R. Ruminski, *Inorganica Chim. Acta* **359** (2006) 1478–1484.
131. D. M. Dawson, Z. Ke, F. M. Mack, R. A. Doyle, G. P. M. Bignami, I. A. Smellie, M. Bühl, and S. E. Ashbrook, *Chem. Commun.* **53** (2017) 10512–10515.
132. M. Kruck, D. C. Sauer, M. Enders, H. Wadepohl, and L. H. Gade, *Dalton Trans.* **40** (2011) 10406–10415.
133. C. Andreini, G. Cavallaro, and S. Lorenzini, *Bioinformatics* **28** (2012) 1658–1660.
134. C. Hansch, A. Leo, and R. W. Taft, *Chem. Rev.* **91** (1991) 165–195.

135. E. I. Stiefel, and G. F. Brown, *Inorg. Chem.* **11** (1972) 434–436.
136. S. Banerjee, A. Ghosh, B. Wu, P.-G. Lassahn, and C. Janiak, *Polyhedron* **24** (2005) 593–599.
137. K. Seubert, D. Böhme, J. Kösters, W.-Z. Shen, E. Freisinger, and J. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem* **638** (2012) 1761–1767.
138. D. Žilić, B. Rakvin, D. Milić, D. Pajić, I. Đilović, M. Cametti, Z. Džolić, I. Liliović, M. Cametti, and Z. Džolić, *Dalton Trans.* **43** (2014) 11877–11887.
139. J. Manzur, A. Vega, A. M. García, C. Acuña, M. Sieger, B. Sarkar, M. Niemeyer, F. Lissner, T. Schleid, and W. Kaim, *Eur. J. Inorg. Chem.* **9** (2007) 5500–5510.
140. N. Pantalon Juraj, S. Muratović, B. Perić, N. Šijaković Vujičić, R. Vianello, D. Žilić, Z. Jagličić, and S. I. Kirin, *Cryst. Growth Des.* **20** (2020) 2440–2453.
141. A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, and G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* (1984) 1349–1356.
142. D. C. Crans, M. L. Tarlton, and C. C. McLauchlan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014** (n.d.) 4450–4468.
143. Y.-P. Zhang, Z.-Y. Ma, C.-Y. Gao, X. Qiao, J.-L. Tian, W. Gu, X. Liu, J.-Y. Xu, J.-Z. Zhao, and S.-P. Yan, *New J. Chem.* **40** (2016) 7513–7521.
144. C.-Y. Gao, X. Qiao, Z.-Y. Ma, Z.-G. Wang, J. Lu, J.-L. Tian, J.-Y. Xu, and S.-P. Yan, *Dalton Trans.* **41** (2012) 12220–12232.
145. H. Plenio, and D. Burth, *Organometallics* **15** (1996) 4054–4062.
146. A. Abufarag, and H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **34** (1995) 2207–2216.
147. D. N. Barsoum, L. Kyeremeh-Mensah, Q. J. Meisner, R. J. Clark, E. Masson, and L. Zhu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016** (2016) 5477–5484.
148. B. Štefane, F. Perdih, A. Višnjevac, and F. Požgan, *New J. Chem.* **39** (2015) 566–575.
149. L. Theodora Mphure, H. Visser, A. Roodt, and A. Brink, *Z. Krist. NCS* **230** (2015) 156–158.
150. I. Carreira-Barral, T. Rodríguez-Blas, C. Platas-Iglesias, A. Blas, and D. Esteban-Gómez, *Inorg. Chem.* **53** (2014) 2554–2568.
151. Y. Song, D. Kim, H.-J. Lee, and H. Lee, *Inorg. Chem. Commun.* **45** (2014) 66–70.
152. Y. Mikata, T. Fujimoto, T. Fujiwara, and S. Kondo, *Inorganica Chim. Acta* **370** (2011) 420–426.
153. A. Gavezzotti, and G. Filippini, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 12299–12305.

154. M. L. P. Leitão, J. Canotilho, M. S. C. Cruz, J. C. Pereira, A. T. Sousa, and J. S. Redinha, *J. Therm. Anal. Calorim.* **68** (2002) 397–412.
155. J. A. van den Ende, B. Ensing, and H. M. Cuppen, *CrystEngComm* **18** (2016) 4420–4430.
156. S. C. Lee, and R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **32** (1993) 4745–4753.
157. W. A. Gobeze, V. A. Milway, B. Moubaraki, K. S. Murray, and S. Brooker, *Dalton Trans.* **41** (2012) 9708–9721.
158. S. Dammers, T. P. Zimmermann, S. Walleck, A. Stammeler, H. Bögge, E. Bill, and T. Glaser, *Inorg. Chem.* **56** (2017) 1779–1782.
159. M. Inomata, and Y. Suenaga, *Acta Crystallogr. Sect. E. Struct. Rep. Online* **70** (2014) m359–m360.
160. J. Olguín, M. Kalisz, R. Clérac, and S. Brooker, *Inorg. Chem.* **51** (2012) 5058–5069.
161. Yan Zang, H. G. Jang, Y.-M. Chiou, M. P. Hendrich, and L. Que, *Inorganica Chim. Acta* **213** (1993) 41–48.
162. R. R. Jacobson, Z. Tyeklar, K. D. Karlin, and J. Zubietta, *Inorg. Chem.* **30** (1991) 2035–2040.
163. S. Banthia, and A. Samanta, *Eur. J. Org. Chem.* (2005) 4967–4970.
164. B. Maity, S. Gadadhar, T. K. Goswami, A. A. Karande, and A. R. Chakravarty, *Dalton Trans.* **40** (2011) 11904–11913.
165. W. Ye, X. Xiao, L. Wang, S. Hou, and C. Hu, *Organometallics* **36** (2017) 2116–2125.
166. A. Nielsen, S. Veltzé, A. D. Bond, and C. J. McKenzie, *Polyhedron* **26** (2007) 1649–1657.
167. C. Colomban, V. Martin-Diaconescu, T. Parella, S. Goeb, C. García-Simón, J. Lloret-Fillol, M. Costas, and X. Ribas, *Inorg. Chem.* **57** (2018) 3529–3539.
168. A. J. Evans, S. E. Watkins, D. C. Craig, and S. B. Colbran, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* (2002) 983–994.
169. B. Antonioli, B. Buchner, J. K. Clegg, K. K. Gloe, K. K. Gloe, L. Gotzke, A. Heine, A. Jäger, K. A. Jolliffe, O. Kataeva, V. Kataev, R. R. Klingeler, T. Krause, L. F. Lindoy, A. Popa, W. Seichter, M. Wenzel, B. Büchner, J. K. Clegg, K. K. Gloe, K. K. Gloe, L. Götzke, A. Heine, A. Jäger, K. A. Jolliffe, O. Kataeva, V. Kataev, R. R. Klingeler, T. Krause, L. F. Lindoy, A. Popa, W. Seichter, and M. Wenzel, *Dalton Trans.* (2009) 4795–4805.
170. K. Abdi, H. Hadadzadeh, M. Weil, and H. A. Rudbari, *Inorganica Chim. Acta* **416** (2014) 109–121.
171. M.-L. Cao, *Acta Crystallogr. Sect. E. Struct. Rep. Online* **67** (2011) m739–m739.

172. J. V Folgado, E. Coronado, D. Beltrán-Porter, R. Burriel, A. Fuertes, and C. Miravittles, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* (1988) 3041–3045.
173. M. J. Belousoff, L. Tjioe, B. Graham, and L. Spiccia, *Inorg. Chem.* **47** (2008) 8641–8651.
174. S. Muthuramalingam, T. Khamrang, M. Velusamy, and R. Mayilmurugan, *Dalton Trans.* **46** (2017) 16065–16076.
175. H.-X. Liu, X. Zhang, X.-J. Gao, C. Chen, and D. Huang, *Inorg. Chem. Commun.* **68** (2016) 63–67.
176. S. S. Massoud, F. R. Louka, M. A. Al-Hasan, R. Vicente, and F. A. Mautner, *New J. Chem.* **39** (2015) 5944–5952.
177. G. Kolks, S. J. Lippard, and J. V Waszczak, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 4832–4833.
178. B. Arstad, R. Blom, T. Didriksen, M. Frøseth, R. H. Heyn, and S. Øien-Ødegaard, *J. CO2 Util.* **19** (2017) 58–67.
179. X. Liu, P. Du, and R. Cao, *Nat. Commun.* **4** (2013) 2375.
180. N. N. Murthy, and K. D. Karlin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1993) 1236–1238.
181. F. E. Mabbs, and D. J. Machin, *Magnetism and Transition Metal Complexes* (Dover Publications, Inc. Mineola, New York, 1973).
182. N. W. Ashcroft, and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College Publishing, USA, 1976).
183. O. Kahn, *Molecular Magnetism* (VCH Publishing, 1993).
184. G. Baker, G. Rushbrooke, and H. Gilbert, *Phys. Rev.* **135** (1964) 1272–1277.
185. N. F. Chilton, R. P. Anderson, L. D. Turner, A. Soncini, and K. S. Murray, *J. Comput. Chem.* **34** (2013) 1164–1175.
186. S. Stoll, and A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **178** (2006) 42–55.
187. S. Ferrer, F. Lloret, E. Pardo, J. M. Clemente-Juan, M. Liu-González, and S. García-Granda, *Inorg. Chem.* **51** (2012) 985–1001.
188. S. V. Yurtaeva, I. F. Gilmutdinov, A. A. Rodionov, R. B. Zaripov, M. P. Kuttyreva, O. V. Bondar, O. V. Nedopekin, N. R. Khafizov, and O. N. Kadkin, *ACS Omega* **4** (2019) 16450–16461.
189. E. Garribba, and G. Micera, *J. Chem. Educ.* **83** (2006) 1229.
190. S. I. Kirin, P. Dübon, T. Weyhermüller, E. Bill, and N. Metzler-Nolte, *Inorg. Chem.* **44** (2005) 5405–5415.
191. L. Androš, M. Jurić, P. Planinić, D. Žilić, B. Rakvin, and K. Molčanov, *Polyhedron* **29**

- (2010) 1291–1298.
192. A. De, A. Sengupta, F. Lloret, and R. Mukherjee, *Z. Anorg. Allg. Chem* **644** (2018) 801–811.
193. E. A. Malinina, I. K. Kochneva, I. N. Polyakova, V. V Avdeeva, G. A. Buzanov, N. N. Efimov, E. A. Ugolkova, V. V Minin, and N. T. Kuznetsov, *Inorganica Chim. Acta* **479** (2018) 249–253.
194. A. N. Panche, A. D. Diwan, and S. R. Chandra, *J. Nutr. Sci.* **5** (2016) e47–e47.
195. M. Singh, M. Kaur, and O. Silakari, *Eur. J. Med. Chem.* **84** (2014) 206–239.
196. E. J. Middleton, C. Kandaswami, and T. C. Theoharides, *Pharmacol. Rev.* **52** (2000) 673–751.
197. B. H. Havsteen, *Pharmacol. Ther.* **96** (2002) 67–202.
198. J. Fliegmann, K. Furtwängler, G. Malterer, C. Cantarello, G. Schüler, J. Ebel, and A. Mithöfer, *Phytochemistry* **71** (2010) 508–514.
199. S. Martens, G. Forkmann, L. Britsch, F. Wellmann, U. Matern, and R. Lukacin, *FEBS Lett.* **544** (2003) 93–98.
200. D. Lakk-Bogáth, N. Pantalon Juraj, B. I. Meena, B. Perić, S. I. Kirin, and J. Kaizer, *Molecules* **26** (2021).
201. R. Turcas, B. Kripli, A. A. A. Attia, D. Lakk-Bogáth, G. Speier, M. Giorgi, R. Silaghi-Dumitrescu, and J. Kaizer, *Dalton Trans.* **47** (2018) 14416–14420.
202. J. Kaizer, E. J. Klinker, N. Y. Oh, J.-U. Rohde, W. J. Song, A. Stubna, J. Kim, E. Münck, W. Nam, and L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 472–473.
203. J. K. McCusker, H. Toftlund, A. L. Rheingold, and D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 1797–1804.
204. K.-B. Cho, H. Hirao, S. Shaik, and W. Nam, *Chem. Soc. Rev.* **45** (2016) 1197–1210.
205. X. Wu, M. S. Seo, K. M. Davis, Y.-M. Lee, J. Chen, K.-B. Cho, Y. N. Pushkar, and W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 20088–20091.
206. M. H. Abraham, and R. J. Abraham, *New J. Chem.* **41** (2017) 6064–6066.
207. P. Gans, A. Sabatini, and A. Vacca, *Talanta* **43** (1996) 1739–1753.
208. S. I. Kirin, C. M. Happel, S. Hrubanova, T. Weyhermuller, C. Klein, and N. Metzler-Nolte, *Dalton Trans.* (2004) 1201–1207.

§ 8. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci

Ime i prezime	Natalija Pantalon Juraj
Titula	mag.appl.chem.
Ustanova zaposlenja	Zavod za kemiju materijala, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, HR-10000 Zagreb
E-pošta	Natalija.Pantalon.Juraj@irb.hr, natalija.juraj@gmail.com
Osobna mrežna stranica	https://www.irb.hr/O-IRB-u/Ljudi/Natalija-Pantalon-Juraj

Obrazovanje

07/2016	Diplomski rad: <i>Preparation and Characterization of Composite Nanomaterials for Radionuclide Delivery</i> , Laboratory of Radiopharmaceutical Chemistry, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Czech Technical University, Prag (Češka); voditelji: dr. sc. Jan Kozempel (CTU) i doc. dr. sc. Ivana Steinberg (FKIT)
09/2011-07/2016	Studij Primjenjene kemije, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Radno iskustvo

12/2016-danas	Asistent, Institut Ruđer Bošković Tema disertacije: <i>Stereokemija kompleksa 2,2'-iminodiacetamida i bis(piridin-2-ilmetil)amina te njihova primjena u enantioselektivnoj katalizi</i> voditelj: dr.sc. Srećko Kirin
---------------	---

Kraći studijski boravci u inozemstvu

11/2018	Julius-Maximilians-Universität (JMU), Würzburg, Njemačka, 7 dana, Suradnja na bilateralnom projektu: <i>Jednostavan put do kiralnih katalizatora korištenjem</i>
---------	--

bioortogonalnih "click" - reakcija na (organo)-metalnim predlošcima

voditelj: prof. dr. sc. Ulrich Schatzschneider

11/2019

Centro de Instrumentación Científica (CIC), University of Granada, Španjolska, 5 dana, COST Training School: "Instrumental techniques for characterization of solids"

Nastava i voditeljstvo

Neposredni voditelj, studentski istraživački rad

6. Silvio Jakopec, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2020
5. Dominik Moreth, DAAD-MZO bilateralni projekt, JMU, Würzburg, 2019
4. Franka Folo, studentska praksa, Kemijsko tehnološki fakultet, Split, 2019
3. Marko Krklec, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2019
2. Tiana Benko, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2018
1. Jeremy Le Pennec, Erasmus stipendija, ENSI Caen, Francuska, 2017

Asistent

Praktikum iz opće kemije, studenti 1. godine, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu (2 x 60 sati), 2017/18

Voditelj mini-projekta

Kovalentni i supramolekulski kompleksi dušikovih biokonjugata kao modelni sustavi enantioselektivnih katalizatora, HAZU, 2020/21

Nagrade i priznanja

Godišnja nagrada Instituta Ruđer Bošković za znanstveni rad: Stereochemistry of Hexacoordinated Zn(II), Cu(II), Ni(II), and Co(II) Complexes with Iminodiacetamide ligands, 2020

Dekanova nagrada za rad: Dizajn, sinteza i imobilizacija novih fluorescentnih 1,2,3-triazolnih derivata kumarina za primjenu u (bio)kemijskim senzorskim materijalima, 2015

Stipendija Sveučilišta u Zagrebu, 2013/14, 2014/15, 2015/16

Državna stipendija 2012/13

Znanstveni radovi

7. **N. Pantalon Juraj**, S. I. Kirin, "Inorganic Stereochemistry: Geometric Isomerism in Bis-Tridentate Ligand Complexes", *Coord. Chem. Rev.* 445 (2021) 214051.
6. D. Lakk-Bogáth, **N. Pantalon Juraj**, B. I. Meena, B. Perić, S. I. Kirin, J. Kaizer, "Comparison of Nonheme Manganese- and Iron-containing Flavone Synthase Mimics", *Molecules* 26(11), (2021) 3220.
5. B. Perić, **N. Pantalon Juraj**, G. Szalontai, S. Veličković, F. M. Veljković, D. Vikić-Topić, S. I. Kirin, "A crystallographic and solid-state NMR study of 1,4-disubstituted 2,5-diketopiperazines", *J. Mol. Struct.*, 1234 (2021) 130157.
4. **N. Pantalon Juraj**, M. Krklec, T. Novosel, B. Perić, R. Vianello, S. Raić-Malić, S. I. Kirin, "Copper(II) and zinc(II) complexes of mono- and bis-(1,2,3-triazole)-substituted heterocyclic ligands", *Dalton Trans.*, 49 (2020) 9002–9015.
3. **N. Pantalon Juraj**, S. Muratović, B. Perić, R. Vianello, D. Žilić, Z. Jagličić, S. I. Kirin, "Structural variety of isopropyl-bis(2-picoly)amine complexes with Zn(II) and Cu(II)", *Cryst. Growth Des.*, 20 (2020) 2440–2453.
2. **N. Pantalon Juraj**, G. I. Miletić, B. Perić, Z. Popović, N. Smrečki, R. Vianello, S. I. Kirin, "Stereochemistry of Hexacoordinated Zn(II), Cu(II), Ni(II), and Co(II) Complexes with Iminodiacetamide Ligands", *Inorg. Chem.*, 58 (2019), 16445–16457.
1. **N. Pantalon Juraj**, J. Le Pennec, B. Perić, S. I. Kirin, "A case study of supramolecular organization: One ferrocene substituted iminodiacetamide and its chloroform solvate", *Croat. Chem. Acta*, 90 (2017) 613–623. Pozvani rad za posebni broj časopisa posvećen profesoru Mladenu Žiniću povodom njegovog 70-tog rođendana.

Sudjelovanje na skupovima

14. **N. Pantalon Juraj**, S. I. Kirin, "Stereochemistry of tridentate ligand complexes with copper(II) and zinc(II)", 5. Simpozij studenata doktorskih studija PMF-a, 24.04.–25.04.2021, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, Hrvatska; Book of Abstracts, p. 101–102, usmena prezentacija.
13. **N. Pantalon Juraj**, D. Moreth, R. Vianello, U. Schatzchneider, S. I. Kirin, "Effect of the linker length and amide group orientation on chiral bpa complexes of Zn(II) and Cu(II)", XIII. susret mladih kemijskih inženjera, 20.02.–21.02.2020, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu; Book of Abstracts, p.176; posterska prezentacija.
12. F. Folo, **N. Pantalon Juraj**, S. I. Kirin, "Zn(II) and Cu(II) complexes of chiral iminodiacetamide ligands", XIII. susret mladih kemijskih inženjera, 20.02.–21.02.2020, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu; Book of Abstracts, p.159; posterska prezentacija.

11. S. Muratović, D. Žilić, **N. Pantalon Juraj**, B. Perić, S. I. Kirin, "*Magneto-structural correlation in Cu(II) complexes with iPr-bpa studied by ESR spectroscopy*", Solid-State Science & Research, 27.06.–29.06.2019.; Zagreb, Hrvatska; Book of Abstracts, p. 104, posterska prezentacija.
10. **N. Pantalon Juraj**, B. Perić, S. Muratović, D. Žilić, R. Vianello, S. I. Kirin, "*Counterion effects on the formation of isopropyl-bis(2-picolyl)amine (iPr-bpa) complexes with Zn(II) and Cu(II)*", 5th EuChemS Inorganic Chemistry Conference, 24.06.–28.06.2019.; Moskva, Rusija; Book of Abstracts, p. 170, posterska i kratka usmena prezentacija.
9. **N. Pantalon Juraj**, R. Vianello, G. I. Miletić, B. Perić, S. I. Kirin, "*Substituent Influence on the Solution State Structure of Iminodiacetamide Complexes with Late Transition Metals*", XXVII. International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry, 02.06.–07.06.2019.; Smolenice, Slovačka; Book of Abstracts, p. 79, usmena prezentacija.
8. **N. Pantalon Juraj**, T. Novosel, M. Krklec, B. Perić, R. Vianello, S. R. Malić, S. I. Kirin, "*Synthesis and Characterization of 1,2,3-Triazole Ligands and their Transition Metal Complexes*", 26th Croatian Meeting of Chemists and Chemical Engineers, 09.04.–12.04.2019.; Šibenik, Hrvatska; Book of Abstracts, p. 134, posterska prezentacija.
7. **N. Pantalon Juraj**, S. I. Kirin, "*Tridentate Nitrogen Ligands and the Stereochemistry of their Hexacoordinated Transition Metal Complexes*", Simpozij studenata doktorskih studija PMF-a, 22.02.2019.; Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, Hrvatska; Book of Abstracts, p. 36, posterska prezentacija.
6. **N. Pantalon Juraj**, B. Perić, G. I. Miletić, S. I. Kirin, "*Late Transition Metal Complexes of Iminodiacetamide Ligands: Steric, Electronic and Counterion Effects on Stereochemistry*", 7th EuChemS Conference on Nitrogen Ligands, Lisabon, Portugal, 04.09.–07.09.2018.; Book of Abstracts, p. 107, posterska i kratka usmena prezentacija.
5. **N. Pantalon Juraj**, J. Le Pennec, B. Perić, S. I. Kirin, "*Noncovalent interactions of a ferrocene substituted iminodiacetamide*", XII. susret mladih kemijskih inženjera, 22.02.–23.02.2018., Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu; Book of Abstracts, str. 179; posterska prezentacija.
4. **N. Pantalon Juraj**, G. Miletić, R. Vianello, B. Perić, S. I. Kirin, "*Hexacoordinated Transition Metal Bpa and Imda Complexes: X-Ray Single Crystal and Computational Studies*", Solid-State Science & Research, 28.06.–30.06.2017., Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu; Book of Abstracts, str. 85, posterska prezentacija.
3. **N. Pantalon Juraj**, N. Smrečki, Z. Popović, B. Perić, S. I. Kirin, "*Stereochemistry of Hexacoordinated Transition Metal Complexes with Iminodiacetamide Ligands*", 25. Hrvatski sastanak kemičara i kemijskih inženjera, Poreč, 19.04.–22.04.2017., Book of Abstracts, str. 144; posterska prezentacija.
2. E. Horak, K. Bobanović, M. Sigurnjak, M. Marinović, **N. Pantalon Juraj**, I. Steinberg, S. Krištafor, "*Design, Synthesis and Immobilization of Novel Click-Derived Triazoles for*

the Application in (Bio)Chemical Sensor Materials", XIII Conference on Optical Chemical Sensors and Biosensors EUROPT(R)ODE 2016, Graz, Austrija, 20.03.–23.03.2016., Book of Abstracts, str. 140; posterska prezentacija.

1. M. Marinović, **N. Pantalon Juraj**, "*Design, Synthesis and Immobilization of Novel Fluorescent 1,2,3-Triazole Coumarin Derivatives, for use in (Bio)Chemical Sensor Materials*", 2. Simpozij studenata kemičara, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 24.10.2015.; usmena prezentacija.